

RESUM EN CATALÀ

Resum en català

El carboni tipus diamant (DLC) és un al·lòtrop amorf del carboni que ha ocupat bona part de la investigació en materials durs les darreres tres dècades. Rep aquest nom degut a les seves excel·lents propietats mecàniques, molt semblants a les del diamant: alta duresa, baixa fricció i mínim desgast. A més, una bona adhesió al substrat és imprescindible per al seu funcionament com a recobriment dur i protector. Estudiar la síntesi de capes primes basades en DLC, mitjançant tècniques de plasma, i llur posterior caracterització han estat els objectius d'aquesta tesi doctoral.

1. Introducció

- Estat de l'art dels recobriments durs

La realització de materials durs ha estat un dels temes clau en la història de la metal·lúrgia. Actualment, els recobriments protectors han guanyat protagonisme en aquest camp, i han donat lloc al naixement de les capes dures com a disciplina emmarcada en l'enginyeria de materials en capa prima (gruix $< 1 \mu\text{m}$). Entre les propietats bàsiques requerides per als materials protectors, trobem l'alta duresa i bona adhesió al substrat.

La tècnica de dipòsit químic en fase vapor (CVD) permet créixer capes primes a partir de precursors gasosos. Les primeres capes dures dipositades per CVD daten de finals de la dècada de 1960. D'altra banda, la polvorització catòdica i l'evaporació de materials sòlids constitueixen els mètodes bàsics de dipòsit físic en fase vapor (PVD), els quals foren emprats des de 1980 per recobrir peces industrials.

Investigacions recents han aportat un extens llistat de compostos (nitrurs, carburs, borurs) i nanoestructures en capa prima que exhibeixen dureses tipus diamant (80-100 GPa). L'escala característica de les estructures ve donada per la mida de gra (inclusions cristal·lines, nanopartícules), el qual influeix significativament en les propietats mecàniques del material. Aquestes propietats són molt sensibles als paràmetres tecnològics de creixement. Les estructures en multicapa suposen un altre grup de materials amb

propietats especials. Entre elles, destaquen la seva elevada duresa i uns índexs d'esforç mecànic i de desgast molt reduïts gràcies a les interfícies definides entre els constituents de la multicapa.

Tot i l'assoliment de materials cada vegada més durs, manca comprendre els mecanismes que determinen la duresa i tenacitat dels materials, els qual vénen afectats per la interacció entre els components i les condicions de síntesi.

- *Tecnologia de plasmes de baixa pressió*

El plasma és un estat de la matèria caracteritzat per allotjar electrons i ions lliures, els quals conformen una col·lectivitat de partícules carregades que mostra quasi-neutralitat elèctrica per sobre d'una longitud característica (Debye). Els plasmes són molt abundants a la natura, com és el cas dels estels. També són molt emprats en tecnologia, tant en el processat de materials com en fonts de llum.

Es poden classificar els plasmes atenent als valors presos per paràmetres fonamentals, així com la pressió i la temperatura. En el marc d'aquesta tesi, només es consideren plasmes de baixa temperatura (freds) i baixa pressió, els quals conformen el marc adequat per al dipòsit de capes primes per PECVD i polvorització PVD.

La descàrrega luminiscent és un tipus de plasma, el qual es genera a partir d'una ionització inicial d'un gas a baixa pressió mitjançant l'aplicació d'un camp elèctric entre dos elèctrodes. Si es manté el camp que provoca aquesta ignició, es produeixen diferents col·lisions entre les espècies del gas, les quals desemboquen en successives excitacions i ionitzacions en un procés d'avalanxa. Llavors, s'assoleix un règim de descàrrega auto-sostinguda en el que el potencial elèctric és constant en tot el volum excepte en els seus límits, on es generen les beines. Aquestes consisteixen en regions de càrrega espacial on s'acceleren els ions, mentre que els electrons queden confinats dins el plasma.

La polvorització catòdica és una aplicació molt important dels plasmes en el creixement de capes primes. Aquest procés consisteix en l'ejecció de partícules d'un *blanc* col·locat sobre un càtode, per mitjà d'un bombardeig iònic. Les espècies ejectives que impacten sobre un

substrat poden formar centres de nucleació i donar lloc al creixement d'una capa. Les varietats d'aquesta tècnica inclouen la polvorització DC, RF, magnetró, i reactiva.

En els dipòsits per PECVD, el substrats es col·loquen sobre el càtode, abans ocupat pel blanc. Les reaccions químiques que esdevenen en la descàrrega a partir dels precursors produeixen les espècies que bombardegen el substrat, lloc on es condensen i formen les capes.

2. Carboni tipus diamant

- Fonaments i propietats

L'àtom de carboni posseeix una configuració electrònica que el distingeix dels altres elements químics. Degut al desparellament dels quatre electrons del nivell extern i a la facilitat d'hibridació dels orbitals atòmics, el carboni adquireix un elevat grau de coordinació. Els orbitals híbrids formats es denominen sp , sp^2 i sp^3 . El grafit és un agregat cristal·lí de carboni amb hibridació sp^2 . La tendència a estructurar-se en plans fa del grafit un material versàtil a escala nanomètrica, del qual s'obtenen interessants estructures com els *fullerenes* i els nanotubs. D'altra banda, el diamant també és cristal·lí, però els àtoms estan fortament enllaçats mitjançant orbitals sp^3 .

La fase amorfa del carboni conté tant hibridacions sp^2 com sp^3 , la proporció de les quals ve influïda per les condicions de creixement i determina en gran mesura les propietats físiques i químiques del material. Depenent de la relació entre aquestes dues poblacions i el contingut d'hidrogen, el carboni amorf coneix diferents variants, mostrant cadascuna d'elles trets característics. Així, el carboni amorf tetraèdric (ta-C) conté una alta fracció d'enllaços sp^3 . Gràcies a això, es tracta de la varietat amorfa més dura, però l'elevat esforç mecànic residual dificulta una adequada adhesió al substrat. En canvi, el carboni amorf hidrogenat (a-C:H) és menys dur i presenta un esforç residual considerablement menor, degut al major contingut d'hidrogen i inferior relació d' sp^3 . Parlem de carboni tipus diamant (DLC) quan ens referim a carboni amorf amb elevada duresa.

La preparació de capes de DLC amb bones propietats mecàniques i tribològiques exigeix que aquest material superi uns mínims de qualitat. No és suficient comptar amb un material molt dur, sinó que cal cuidar altres factors que determinen el seu bon funcionament: esforç mecànic, propietats de superfície i ritme de dipòsit. A més, el gran ventall d'aplicacions del DLC demana controlar altres aspectes, com les propietats elèctriques i el comportament òptic.

- *Síntesi en capa prima*

Tots els models relatius als mecanismes de creixement del DLC prioritzen l'energia del bombardeig iònic en l'explicació de la seva microestructura i propietats. El model de *subplantació* considera la progressiva densificació del DLC en capes soterrades del dipòsit degut a la penetració d'ions energètics, els quals afavoreixen la formació de llocs tetraèdrics sp^3 . Aquests són els responsables de les propietats mecàniques del DLC, mentre que les regions grafitiques sp^2 , les quals tendeixen a acumular-se en la superfície i voltants, en determinen les propietats elèctriques. El contingut d'hidrogen també juga un paper fonamental en les propietats òptiques.

El DLC només es pot obtenir en condicions fora de l'equilibri, de manera que no es forma espontàniament en la natura. El control dels paràmetres de creixement condiciona la microestructura d'aquest material, i per tant, les seves propietats. Tots els processos de preparació de DLC requereixen condicions de baixa pressió i baixa temperatura (ambient). La tècnica pionera en el dipòsit de capes de DLC fou el mètode de feix iònic, el qual no oferia capes amb bones propietats mecàniques degut principalment a la feble ionització del feix. El dipòsit per polvorització catòdica es realitza a través d'un blanc de grafit i és molt emprat en l'actualitat i un dels utilitzats en aquest treball, tot i que no proporciona les capes més dures. El mètode d'arc catòdic porta associades corrents molt elevades i és apropiat per obtenir capes de DLC molt dures, amb una abundant població d' sp^3 . Problemes relacionats amb el control del procés de dipòsit han conduït a modificacions associades al muntatge experimental, com per exemple l'addició d'un filtre de partícules grosses. Una altra tècnica que proporciona capes riques en llocs sp^3 és el dipòsit amb làser polsat. En aquest cas, el bombardeig del blanc es duu a terme amb un feix emès per un làser, típicament excimer. El PECVD és una tècnica molt popular de preparar DLC. El plasma pot ser format per una llarga llista d'hidrocarburs, per exemple CH_4 , C_2H_2 ó C_6H_6 . La

ressonància per ones ciclotró d'electrons constitueix un altre mètode per dipositar DLC, basant-se ara en l'efecte resultant d'acoblar els modes d'ones electromagnètiques amb les dimensions de la cambra de dipòsit per dotar al plasma de més energia.

- Aplicacions

La gran varietat d'aplicacions del DLC està especialment adreçada a recobriments durs amb propietats tribològiques especials. D'aquí cal esmentar les aplicacions en automoció, en el recobriment de peces i maquinària industrial, i de fulles d'afaitar. Altres usos destacats són el recobriment de dispositius òptics (CD) i magnètics (disc dur de PC). A més, l'alta transparència davant l'IR possibilita que les capes de DLC formin part de sistemes d'òptica en IR. També es contempla la seva utilització com cèl·lula fotovoltaica.

El DLC també està involucrat en la fabricació de dispositius electrònics. La tecnologia actual permet l'ús de DLC en interruptors, emissors de camp per a pantalles, i sistemes micro-electro-mecànics (MEMS).

D'especial interès en medicina és l'aplicació del DLC com material protector biocompatible per a implants ortopèdics (ròtules, espatlles). Avui dia ja es comercialitzen implants amb el seu recobriment de DLC. No obstant, les respostes que presenten algunes d'aquestes capes en assajos *in vivo* discrepen de les corresponents proves realitzades *in vitro*. Donat que els resultats globals no acaben de ser satisfactoris, la recerca està actualment enfocada a minimitzar el rebuig orgànic al DLC. Una altra aportació en aquest camp és la millora en les propietats de superfície d'instruments quirúrgics.

3. Equip experimental de dipòsit

- Carboni amorf dipositat per CVD amb plasma DC-polsat

El sistema de dipòsit consistí en un reactor de plasma dotat d'una pre-cambra de càrrega i una admissió de metà controlada per un controlador de flux màssic. Els dipòsits es realitzaren en el càtode, el qual era refredat tot emprant un circuit refrigerador amb aigua. La cambra de dipòsit era evacuada mitjançant una bomba Roots acoblada a una mecànica. La pressió de base prèvia a cada dipòsit era assolida amb una bomba turbomolecular.

Fonts de potència RF i polsada-DC polaritzaven el càtode. El potencial DC d'auto-polarització degut a l'RF variava entre -200 i -800 V, mentre que la potència polsada-DC fou subministrada a freqüències compreses entre 100 i 200 kHz. Cada pols consistia en un senyal de voltatge asimètric i bipolar, el qual assolía pics energètics (negatius) compresos entre -600 i -1400 V. El senyal revers (positiu) té l'objectiu de compensar la càrrega acumulada en el càtode durant un semicicle. La duració d'aquest voltatge positiu i feble, en relació amb el període del senyal, definia el cicle útil del procés.

- Carboni tipus diamant amb contingut metàl·lic

Les capes de carboni amb contingut uniforme de metall (Me-DLC) foren crescudes mitjançant polvorització reactiva amb magnetró. El reactor era evacuat per una bomba turbomolecular i presentava dues pre-cambres de càrrega, una per al porta-substrats i l'altra destinada a la col·locació de blancs (Mo, Nb, Ti, W). Tant els elèctrodes de polvorització com els dels substrats tenien la funció de càtodes, i ambdós allotjaven un circuit intern refrigerador amb aigua. Una font de potència polsada-DC subministrava energia al càtode amb el blanc, mentre que l'alimentació del porta-substrats procedia d'una font RF. La línia de gasos era controlada per ordinador i permetia l'entrada d'argó i metà en la cambra.

Aquest mateix equip serví per dipositar multicapes (a-C/metall). Els substrats eren col·locats sobre una plataforma giratòria situada entre dos càtodes de polvorització, un de grafit i l'altre del metall a dipositar. D'aquesta manera, era possible modular la composició de les capes tot canviant l'orientació del porta-substrats. La instal·lació d'un motor pas a pas en aquest porta-substrats permeté automatitzar el procés de dipòsit de multicapes.

- Estudi in-situ del plasma amb una sonda de Langmuir

Les propietats elèctriques de les descàrregues foren estudiades a partir de la mesura de les característiques I(V) amb una sonda electrostàtica cilíndrica. L'anàlisi d'aquestes corbes proporcionà, en funció de les diferents condicions de dipòsit, els paràmetres de plasma: potencial de plasma, temperatura electrònica, i densitat iònica i electrònica. Amb l'objectiu de sincronitzar l'adquisició de dades de la sonda amb el senyal polsat del plasma, es va construir un circuit retardador amb un divisor de freqüències. Així, les lectures de la sonda eren registrades a diferents instants del pols de voltatge, amb una resolució temporal d'1 μ s.

-Preparació dels substrats

Les capes foren crescudes sobre oblies de silici monocristal·lí. En alguns casos, es dipositaren sobre vidres i substrats d'or per estudiar les propietats elèctriques i de transmitància òptica, i el comportament òptic en l'IR, respectivament.

4. Tècniques de caracterització de capes primes

- Composició i propietats químiques

El propòsit de les següents tècniques fou mesurar el contingut metàl·lic de les capes de Me-DLC preparades amb diferents relacions Ar/CH₄ en la descàrrega. La composició atòmica en superfície fou mesurada per espectroscòpia de fotoelectrons induïts per raigs X (XPS), mentre que una microsonda electrònica (EPMA) proporcionava dades de composició en volum. L'espectrometria de masses de ions secundaris (SIMS) és una tècnica útil per estudiar la uniformitat de composició química. Tot i així, els perfils en profunditat només ofereixen informació qualitativa. Amb l'espectroscòpia d'IR per transformada de Fourier (FTIR) observem les bandes d'absorció del material analitzat, per tal de conèixer els enllaços que hi estan associats, i per tant estudiar la dependència del contingut d'hidrogen en funció de les condicions de dipòsit. L'anàlisi elemental (EA) proporcionà la relació carboni/hidrogen, la qual fou mesurada per la detecció dels productes d'oxidació en una columna cromatogràfica. Els espectres visibles de Raman mostraren els modes vibracionals D i G característics del carboni desordenat, i foren mesurats amb un espectroscopi macro-Raman amb geometria retro-dispersora. Imatges de mapes de composició foren obtinguts aplicant espectroscòpia de pèrdues d'energies d'electrons que travessen la mostra en secció transversal (EELS).

- Estructura i morfologia

Amb la difracció de raigs X (XRD) hom pot estudiar l'estructura cristal·lina de les mostres. En aquest treball, la distribució de plans cristal·logràfics i la mida dels dominis cristal·lins han estat mesurats aplicant scans θ - 2θ amb un difractòmetre amb geometria de Bragg-Brentano. D'altra banda, la realització d'XRD a angles baixos constitueix la reflectivitat de raigs X (XRR). Amb aquesta tècnica es pogué estudiar la cristal·linitat de

mostres que presentaven pics XRD poc intensos, a més d'esbrinar dades referents a l'estructura de capes primes.

La microscòpia electrònica de transmissió (TEM) és una tècnica habitual per inspeccionar la morfologia de mostres electro-transparents. Les capes foren especialment preparades per ser observades per TEM en secció transversal. Les imatges a camp clar són generades pel feix d'electrons transmès, i les de camp fosc són només formades a partir dels feixos difractats. Aquestes evidencien la distribució de cristalls amb una determinada orientació dels plans. L'estructura cristal·lina local pot ser mesurada per TEM mitjançant difracció d'electrons en àrea seleccionada (SAED). Les imatges de TEM d'alta resolució (HRTEM) mostren l'estructura amb resolució atòmica, de manera que els plans atòmics són distingibles per a l'estudi cristal·lí de les capes.

- Propietats elèctriques

Mesures de la conductivitat elèctrica en DC corresponent a capes de Me-DLC a diferents temperatures foren efectuades per mitjà del mètode de les quatre puntes, per mitjà d'un multímetre i un escalfador amb un cicle de temperatura programat. La microscòpia d'escombrada de potencial electroquímico (SECPM) consisteix en el control i registre del potencial elèctric d'una mostra conductora submergida en un electròlit. Les lectures donen lloc a un mapa de la concentració metàl·lica de la mostra en superfície.

- Propietats òptiques

Els paràmetres òptics de les capes de Me-DLC (índex de refracció, *gap* òptic, coeficient d'absorció) van ser mesurats amb diferents tècniques. Una d'elles consisteix en l'estudi dels espectres de transmissió òptica. El segon mètode, més sofisticat, és el d'el·lipsometria espectroscòpica, en què es mesura la variació l'estat de polarització de la llum reflectida en relació a la incident. Es va recórrer a dos tipus d'el·lipsometria: en l'UV-visible i en l'IR, en funció de en quin rang de longituds d'ona de la llum es fa l'anàlisi.

- Propietats mecàniques, tribològiques i topogràfiques

El gruix de les capes fou mesurat per perfilometria superficial, i d'aquesta manera es calculà llur ritme de dipòsit. Igualment, l'esforç mecànic residual també es va determinar

amb un perfilòmetre, tot mesurant el radi de curvatura del substrat abans i després de fer el dipòsit i aplicant l'equació d'Stoney.

L'estudi de la topografia superficial va ser realitzat per mitjà d'un microscopi de forces atòmiques (AFM). Les imatges obtingudes dels escombrats d'AFM operats en mode de contacte intermitent proporcionaren la rugositat superficial de les mostres. Una altra propietat superficial d'interès és el grau d'interacció del material amb líquids. Les mesures d'angle de contacte amb aigua van ser dutes a terme tant pel mètode dinàmic amb tensiòmetre, com pel mètode de determinació òptica amb gota.

La microduresa de les capes va ser mesurada per la tècnica de nanoindentació amb un diamant amb punta Berkovich. Amb la indentació d'una altra punta, tot recorrent un camí i incrementant gradualment la càrrega, es van determinar el coeficient de fricció i la càrrega crítica. Les propietats tribològiques a escala nanomètrica es van avaluar amb un microscopi de forces laterals (LFM), que és un AFM operant en mode contacte i calibrat per mesurar forces de fricció. Per acabar la caracterització mecànica, el ritme de desgast s'obtingué a partir de la profunditat del cràter generat per una bola abrasiva rodant en el test de Calo-wear.

5. Caracterització d'un plasma amb una sonda de Langmuir ràpida

- Descàrrega luminiscent de metà

El metà és un dels hidrocarburs més habitualment emprats en el dipòsit de DLC en capa prima. De vegades és acompanyat d'altres gasos, com l'hidrogen, amb la finalitat de modular la seva interacció amb el material creixent, però en els dipòsits per PECVD d'aquest treball només s'han emprat plasmes purs de metà. Per tal d'estudiar com influeixen les condicions de creixement sobre les propietats de les mostres, cal analitzar els paràmetres del plasma, que a la vegada són una manifestació dels processos físics i químics experimentats per la col·lectivitat d'espècies que formen la descàrrega. Així, les molècules, ions i radicals interactuen mitjançant diferents processos com per exemple col·lisions i excitacions.

- Estudi d'una descàrrega luminiscent RF de metà

S'ha estudiat l'evolució dels paràmetres de plasmes de metà, a 10 Pa de pressió, en funció de les tensions d'auto-polarització assolides (-200, -400 i -600 V). Per això, es van mesurar les característiques $I(V)$ corresponents a plasmes de metà alimentats amb diferents potències RF per mitjà d'una sonda de Langmuir. Aquestes corbes es van ajustar a un model, del qual s'extreien els paràmetres del plasma. Segons aquest model, l'augment de la potència de la descàrrega ha comportat un increment de la temperatura electrònica (1.03-5.34 eV) i de la densitat electrònica ($1.54 \cdot 10^9$ - $6.05 \cdot 10^9$ cm⁻³) han crescut en augmentar la potència de la descàrrega, mentre que la densitat iònica ha disminuït ($18.7 \cdot 10^9$ - $6.86 \cdot 10^9$ cm⁻³).

- Estudi d'una descàrrega luminiscent polsada-DC de metà

Les corbes $I(V)$ han estat enregistrades en mode d'alta resolució temporal, per tal de monitoritzar dins d'un període (pols) els paràmetres d'un plasma de metà de 10 Pa i estimulat per un senyal a 100 kHz de freqüència i diferents pics de voltatge. Aquests han estat calculats a partir d'un model semblant a l'emprat en cas d'RF, però relaxant la condició d'una temperatura electrònica a dues, i.e. considerant la coexistència de dues poblacions d'electrons a diferent temperatura.

Un cop distingides les dues regions (positiva i negativa) de l'ona que conformen el pols, i aplicat el model de dues temperatures, s'ha trobat una sola població d'electrons amb temperatura al voltant de 0.5 eV en la zona positiva. D'altra banda, es va detectar un desdoblament de la població en la regió de voltatge negatiu, on un grup calent d'aproximadament 10 eV coexistia amb un altre de fred de l'ordre d'1 eV. El sorgiment del grup calent està associat a l'escalfament estocàstic dels electrons del plasma, el qual és promogut per les oscil·lacions de la beina del càtode. En conseqüència, la densitat electrònica també és dividida en dos grups, dels quals el corresponent als electrons freds assoleix $6.5 \cdot 10^{10}$ cm⁻³ i és el més dens. La densitat iònica, que mostra un pic de fins $3.5 \cdot 10^{10}$ cm⁻³ en la regió positiva del pols, i la densitat electrònica presenten uns valors promig del mateix ordre de magnitud. En conseqüència, la quasi-neutralitat del plasma és preservada en tot un període. Els valors més alts de densitats electrònica i iònica revelen

les majors densitats i intensitats en les condicions de bombardeig iònic en descàrregues polsades-DC, en comparació amb els plasmes RF.

La suau variació del potencial de plasma (~ 30 V) al llarg d'un període és indicatiu de que la descàrrega no s'apaga en cap moment i que per tant el plasma és estable. El potencial flotant mostra un comportament diferent del de plasma, ja que segueix una evolució paral·lela amb la temperatura dels electrons calents.

6. Caracterització de DLC preparat amb plasma polsat-DC

- *Cinètica de creixement*

S'ha dipositat una sèrie de capes de DLC per PECVD, en una descàrrega polsada-DC de metà a freqüències entre 100 i 200 kHz. Per l'acció d'una sèrie de mecanismes propis dels plasmes polsats, aquest mostren una major eficiència en el creixement de capes primes, fet que afavoreix el ritme de dipòsit respecte als processos amb RF. En el rang comprès entre -300 i -1400 V de pic de voltatge, es trobà que la velocitat de creixement era aproximadament proporcional a l'energia promig per pols fins un valor de saturació.

- *Espectroscòpia Raman*

Els espectres visibles Raman de les capes foren deconvolucionats en els modes vibracionals G i D del carboni desordenat. El pic G fou ajustat per un perfil de Breit-Wigner-Fano, mentre que el D s'ajustà a una Lorentziana. En totes les mostres, la posició dels pics G i D se situa en els respectius rangs de 1520-1540 i 1240-1320 cm^{-1} , mentre que la relació $I(D)/I(G)$ val entre 0.1 i 0.2, valors que són característics del DLC.

Tant el DLC dipositat per RF com el preparat en mode polsat-DC, s'observa una lleugera tendència a augmentar les posicions dels modes G i D, i la raó $I(D)/I(G)$, amb el ritme de dipòsit. Això suggereix una acumulació de llocs sp^2 en anells ordenats. No obstant, no s'aprecien canvis significants en aquests paràmetres per a capes dipositades en mode polsat-DC a altes velocitats de creixement. La càrrega per pols, com el ritme de dipòsit, és un factor clau en el control de la configuració dels llocs sp^2 .

L'amplada del pic G és una mesura del desordre presentat per l'angle d'enllaç als llocs sp^2 . Aquest paràmetre augmenta amb la potència subministrada a la descàrrega, arriba a un màxim i després decreix. És una dependència observada per a les capes de plasma RF i polsat-DC, i indica unes propietats típiques de diamant per a les capes de la regió del màxim.

- Estructura (XRR)

Una sèrie de paràmetres de les capes de DLC foren determinats mitjançant l'ajust dels difractograms de XRR a les equacions de Fresnel. El gruix de les capes així determinat estava en concordança amb els valors de perfilometria.

La densitat massica fou obtinguda a partir de l'angle crític de reflexió total externa dels raigs X. Dels dos angles observats, el primer correspon a la capa de DLC i el segon al substrat de silici, el que significa que la densitat de les mostres ($1.8-2 \text{ g/cm}^3$) és inferior a la del substrat (2.33 g/cm^3). El fet que la densitat creixia en proporció directa amb el pic de voltatge dels senyals polsats, pot ser atribuït tant a una menor incorporació d'hidrogen com a una major fracció d'enllaços sp^3 a mesura que augmenta aquesta amplitud de voltatge. La concentració d' sp^3 varia entre un 25 i 30%.

- Contingut d'hidrogen

Les capes de DLC són altament transparents a l'IR. Les mostres crescudes amb plasma polsat-DC presenten per FTIR un pic d'absorció centrat aproximadament a 2920 cm^{-1} , el qual és associat a una presència majoritària d'enllaços d'hidrogen en la forma de grups $sp^3\text{-CH}$ i $sp^3\text{-CH}_2$. El coeficient d'absorció en aquest pic decreix en augmentar el pic de voltatge. L'evolució d'aquesta banda d'absorció amb el pic de voltatge indica una reducció de l'hidrogen enllaçat en la xarxa amorfa de DLC.

La relació atòmica C/H ha estat estimada per EA. Els resultats confirmen que la concentració atòmica d'hidrogen varia de 30 a 50% per a les capes preparades a -1400 i -600 V de pic de voltatge, respectivament. Aquest empobriment d'hidrogen en el DLC s'explica per l'activació dels processos de dissociació en plasmes de metà quan augmenta la potència de la descàrrega. Un altre mecanisme de deshidrogenació és la major incidència de ions lleugers sobre la capa, els quals la buiden d'hidrogen degut a la formació de molècules H_2 amb l'hidrogen de la capa.

- Caracterització de superfície: rugositat i mullabilitat

La rugositat superficial del DLC mesurada per AFM mostra uns valors entre 0.1 i 1 nm. Es detecta una tendència a augmentar la rugositat amb la potència del plasma degut probablement a un efecte del bombardeig d'àtoms d'hidrogen a altes energies de la descàrrega. La major ionització del plasma a altes potències dóna lloc a un important atac d'àtoms d'hidrogen sobre la capa, fet que comporta un guany en rugositat superficial.

L'angle de contacte amb aigua adquirí valors entre 82 i 87°, que són superiors als usuals del DLC (55-70°). Això pot venir causat per una disminució de l'afinitat química del DLC amb l'aigua per un efecte d'envelliment de les mostres, el qual es pot manifestar per mitjà d'una passivació de la superfície. La histèresi dels cicles de mullat variava entre 20 i 30°.

- Propietats mecàniques i tribològiques

Un dels efectes d'augmentar el pic de voltatge i el ritme de dipòsit sobre les propietats mecàniques del DLC fou el de reduir l'esforç intern compressiu. Aquest no arribà als 2 GPa i va ser, en general, inferior al presentat per les capes preparades amb RF. Una explicació d'aquesta millora és la relaxació dels àtoms de carboni i els ions adsorbits en les capes durant l'interval de baix voltatge (positiu) en el pols.

Els valors de duresa mesurats amb el nano-indentador variaven entre 17 i 24 GPa per al cas de plasma polsat-DC, mentre que la duresa de les capes de DLC preparat amb RF romanien per sota de 20 GPa. La indentació a diferents profunditats de cada mostra permetia eliminar la influència del substrat en els resultats. El coeficient de fricció del DLC (~0.05) creixia suaument amb el pic de voltatge, efecte que sembla estar connectat amb la dependència de la rugositat amb l'energia del plasma. El punt de fallida del DLC ve determinat per la càrrega crítica en les mesures de fricció, i valia aproximadament 20 N en tots els casos. Aquesta forta adhesió al substrat pot ser una conseqüència de l'intens bombardeig iònic present en les descàrregues polsades-DC.

El ritme de desgast mesurat apuntava a valors típics del DLC ($5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ N}^{-1}$), fet que constata les bones propietats mecàniques d'aquestes capes dures de carboni amorf.

- Nano-tribologia (LFM)

El coeficient de fricció mesurat per AFM en mode de contacte valia entre 0.2 i 0.3. La força lateral detectada a càrrega nul·la en totes les mesures és atribuïda a una força d'adhesió entre la punta i la superfície del DLC. Aquesta contribució és, doncs, descartada en els càlculs del coeficient de fricció. Aquest paràmetre presenta un mínim al voltant del pic de voltatge de -1000 V. A més, les capes dipositades a 100 kHz presentaven una evolució paral·lela en fricció i rugositat.

7. Estructures de DLC dipositades per polvorització RF amb magnetró

- Cinètica de creixement

S'ha estudiat la dependència de la pressió i la potència RF d'una descàrrega d'argó en el ritme de dipòsit de capes de DLC per polvorització catòdica d'un blanc de grafit. Aquest ritme decreixia amb l'augment de pressió, degut a una menor energia en les condicions de dipòsit. Tant en mode continu com en modulació d'ona quadrada, aquest ritme creixia amb la potència, la qual dota al procés d'una major eficiència de polvorització.

Les estructures en multicapa, amb un gruix entre 30 i 240 nm, presentaven capes alternades de W i a-C (W/a-C), i van ser preparades amb diferents valors de pressió i polarització dels substrats. Les mostres presentaven 15 ó 30 bicapes, amb un període de bicapa d'entre 1 i 16 nm. El ritme de dipòsit es va ajustar a un model empíric, d'on s'extreia que el ritme era fortament limitat pel voltatge dels substrats i més suaument dependent de la pressió.

- Espectroscòpia Raman

Els espectres Raman visibles mostraren ambdues bandes G i D corresponents al carboni sp^2 , les quals s'ajustaren a dues Gaussians. En augmentar la pressió, l'evolució de la relació $I(D)/I(G)$, i de la posició del pic G, s'interpretaren com una tendència a la desordenació de la fase sp^2 . Pel que fa a la influència de la potència RF, el seu increment porta primer a una reducció i després a un augment del nombre de grups ordenats sp^2 . Això es pot entendre en termes de dos mecanismes que competeixen: la proliferació de llocs sp^3 tipus diamant a baixes potències degut al bombardeig iònic d'argó, i la grafitització de dominis sp^2 a altes energies degut a l'increment de la temperatura superficial del DLC.

- *Estructura (TEM, XRR)*

Imatges TEM en secció transversal mostraren la disposició en multicapa de les estructures W/a-C. Posteriors anàlisis de XRR evidenciaren aquesta estructura a través dels difractogrames de superxarxa a baix angle (màxims i mínims). Una modulació addicional en els difractogrames XRR (franges de Pendellösung) donà compte de l'extensió finita de l'estructura.

L'aplicació de la llei de Bragg modificada proporcionà el període de bicapa, pel que aquesta constitueix una tècnica precisa i no destructiva d'analitzar multicapes, en comparació amb les micrografies TEM. A més, aquests resultats permeten l'aplicació de multicapes en el disseny de miralls de raigs X tous.

- *Cristal·linitat (XRD)*

El difractograma d'una capa de W mostrà pics corresponents a les fases α i β . No obstant, en la configuració en multicapa W/a-C, només dos pics febles i amples referents al W eren visibles. Es pot concloure que el grau de cristal·linitat d'aquest metall ve limitat pel període de bicapa, pel que inferim l'existència d'un període lliard, sobre el qual és possible una formació més completa dels cristalls de W.

- *Propietats mecàniques*

La reducció de l'esforç mecànic compressiu del DLC en augmentar la pressió d'argó és degut a un efecte del bombardeig. A majors pressions, el flux de partícules energètiques impactant sobre la capa en creixement és menor, fet que afavoreix el dipòsit d'una estructura menys tensionada. Aquest esforç també va decreixer amb la potència RF subministrada. Cal destacar el menor esforç que presentaren les capes de DLC preparades amb energia RF polsada respecte a la RF en mode continu. Tal resultat pot ser un efecte de la relaxació de l'estructura induïda pel bombardeig intermitent d'espècies durant el dipòsit.

El coeficient de fricció d'una multicapa W/a-C fou de 0.05, un valor intermedi entre el presentat pel DLC (0.03) i el W (0.07). En les mesures de fricció, es trobà que la càrrega de fallida de les multicapes augmentava en reduir el període de bicapa, on aquest paràmetre

reflectia en bona mesura el gruix total de la multicapa. Així, foren mesurades càrregues crítiques de fins a 8 N.

La duresa i el mòdul elàstic de les estructures W/a-C variaren entre els corresponents als del W (22.2 i 338 GPa) i el DLC (13.3 i 136 GPa). S'ha comprovat que la duresa varia de forma proporcional inversa amb el període de bicapa de les estructures crescudes amb plasma RF polsat, d'acord com prediu la relació de Hall-Petch en aplicar-se a multicapes.

8. Capes de Me-DLC dipositades per polvorització reactiva polsada-DC amb magnetró

- Paràmetres de dipòsit

Les capes de Me-DLC foren dipositades combinant la polvorització catòdica polsada-DC amb magnetró de blancs metàl·lics (Mo, Nb, Ti, W) amb el mètode de RF-PECVD en atmosfera de metà. Es va realitzar un estudi preliminar del dipòsit de capes de DLC per PECVD per optimitzar les condicions de dipòsit. Les excursions en pressió, auto-polarització dels substrats i dilució de metà amb argó suggerien realitzar les sèries de capes a 5 Pa, -200 V d'auto-polarització i un màxim de 25% de flux relatiu de metà.

- Cinètica de creixement

S'ha estudiat el ritme de dipòsit de capes de Me-DLC en funció del flux relatiu de metà. Partint d'una atmosfera d'argó, una petita addició de metà porta a un creixement en el ritme, i majors concentracions de metà augmentaren generalment aquest paràmetre. La relativament alta velocitat de dipòsit del W-DLC (fins 0.16 nm/s) es pot relacionar amb una major eficiència de polvorització del blanc de W respecte als altres metalls.

- Composició química

La concentració atòmica de metalls en superfície fou mesurada per XPS, i mostrà una evolució inversament proporcional al flux relatiu de metà durant els dipòsits. La variació en la dilució de metà permeté dividir les capes de Me-DLC en dos tipus: en mostres riques en metall i riques en carboni. Com més endavant veurem, el primer cas consistí en una matriu metàl·lica que conté partícules de carburs metàl·lics, mentre que la matriu dominant

del segon cas és de DLC. Mesures addicionals de la composició en volum es van efectuar per EPMA, i mostraven poca discrepància amb les d'XPS. Perfils de composició en profunditat per SIMS van corroborar el fet que, en general, les capes presentaven una concentració metàl·lica uniforme. Tot i així, les mostres crescudes a altes concentracions de metà (25%) havien perdut l'homogeneïtat a causa d'un efecte de contaminació del blanc de polvorització.

- Patrons de creixement (TEM)

La nanoestructura de les capes de Me-DLC ha estat investigada mitjançant l'obtenció de micrografies TEM en secció transversal. En general, totes consistien en nanocristalls de carburs metàl·lics inserits en una matriu amorfa. Les capes de W-DLC mostraren una estructura columnar amb dendrites. Els difractogrames SAED eren constituïts per un sol anell difós, resultats que evidenciaren una fase policristal·lina pobra cristalls de tamany nanomètric. La segregació de components metàl·lics i de carboni, mostrada per anàlisi EELS, podria causar aquesta inhibició en la formació de cristalls. Les capes de W pur també presentaren aquesta configuració columnar, la qual fou heretada pel W-DLC. Quan el contingut de carboni superà el 50%, les columnes deixaren pas a una estructura amorfa, tal com mostraren les imatges SAED.

Els dipòsits de Ti-DLC es van estructurar espontàniament en multicapes. Aquesta estratificació corresponia a una modulació composicional difosa de capes riques en titani i en carboni. La generació d'aquestes interfícies s'aprecià en els mapes EELS de composició. Una imatge de difracció d'electrons mostrà el patró de superxarxa, a partir del qual es calculà el període de bicapa. A l'igual que en el W-DLC, aquesta nanoestructura i els patrons de SAED s'esvaïren a alts continguts de carboni.

Es va trobar que les capes de Mo-DLC creixien segons un patró granular. La presència de taques fosques distribuïdes per la secció transversal de la mostra donaven compte de nanopartícules dins la capa. Els difractogrames SAED també evolucionaren d'una capa policristal·lina a una amorfa a majors concentracions de carboni. Les imatges TEM del Nb-DLC revelaren una estructura columnar similar a l'observada en el W-DLC. L'estructura policristal·lina persistí fins a altes abundàncies de carboni.

Les micrografies HRTEM de les capes de Me-DLC exhibien estructures que combinaven fases policristal·lines i amorfes. Les nanoinclusions foren identificades com cristalls de WC_{1-x} , TiC, MoC i NbC en les capes corresponents. Els difractogrames SAED de totes les mostres de Me-DLC esdevenien més febles a mesura que la concentració de carboni augmentava. Aquest comportament era l'esperat perquè el DLC amorf, sense metalls, constitueix el cas extrem (0% metall).

- *Microestructura (XRD)*

Les mesures d'XRD van corroborar la presència de nanocristalls de carburs metàl·lics dins les capes de Me-DLC, i llurs paràmetres de xarxa inicialment calculat a partir d'imatges SAED. Les capes de W-DLC presentaven un únic pic, amb una intensitat decreixent amb la concentració de carboni. Aquest pic prové de les contribucions de les fases WC_{1-x} (111) i β -W (210). D'altra banda, els pics (111), (200) i (220) corresponents als cristalls de TiC, MoC i NbC foren visibles. En alguns casos, l'elevada relació senyal-soroll observada en difractogrames XRD va fer necessària la realització de mesures més precises amb més estadística i a baix angle.

L'avaluació de l'amplada dels pics XRD constituí, mitjançant l'aplicació de la fórmula d'Scherrer, una aproximació al tamany promig de les nanoinclusions cristal·lines. Contribucions extrínseques a l'eixamplament com per exemple els esforços interns i la incertesa instrumental foren negligits en aquesta anàlisi. La mida dels cristallets va créixer monòtonament amb el contingut metàl·lic des de 0 (DLC) fins aproximadament 6 nm, excepte el cas del W-DLC, que presentà un diàmetre constant de 2 nm. El primer cas correspon a les capes amb baixa concentració metàl·lica, on un augment de la mateixa incrementa el tamany de cristall. Les capes de W-DLC, però, presenten una saturació en aquest diàmetre degut probablement a l'alt punt de fusió del W, el qual determina un tamany crític per a les partícules cristal·lines. En efecte, punts de fusió alts comporten mobilitats més baixes dels àtoms metàl·lics durant el dipòsit, pel que les partícules formades són més petites.

- *Propietats de superfície: rugositat, mullabilitat i SECPM*

Les propietats tribològiques dels recobriments són molt sensibles a la rugositat superficial. Per tant, les capes aptes per a aquestes aplicacions han de ser prou llises. En el cas del

Me-DLC, la composició mostrà una clara influència en la topografia de superfície. Els valors més baixos de RMS foren 0.19 i 0.21 nm, corresponents a les respectives mostres de W-DLC saturada de carboni i DLC. En general, la rugositat de capes riques i pobres en metalls prenen valors similars, mentre que els valors intermedis de composició definien un màxim. Per exemple, el W-DLC tenia un RMS de 5.86 nm a un 50% atòmic de W. Aquest pic podria indicar una promoció d'enllaços sp^2 com a conseqüència de la incorporació de metalls. El Nb- i W-DLC van mostrar els màxims més alts de rugositat, tret relacionat amb la seva tendència a créixer formant columnes. La baixa rugositat trobada en totes les capes riques en metall podria procedir d'un efecte de polit per part del bombardeig d'argó.

L'angle de contacte fou mesurat emprant la tècnica dinàmica de Wilhelmy i el mètode geomètric de la gota. En ambdós procediments, s'observà una tendència generalitzada d'aquest angle a augmentar en disminuir el contingut metàl·lic. Es tracta d'un resultat consistent amb l'alta hidrofobicitat del DLC. Tot i així, algunes capes de Me-DLC mostraren major angle de contacte que el DLC ($\sim 90^\circ$ per al Ti-DLC).

Els mapes superficials del potencial electroquímic corresponents al W-DLC, facilitats per SECPM, mostraren una presència de superfícies equipotencials més grans com major era la concentració metàl·lica. Així, la mida d'agregats rics en metall depèn d'aquest contingut.

- Propietats òptiques

Les mesures d'el·lipsometria espectroscòpica entre 1.5 i 4.1 eV (UV-visible) es van efectuar usant un el·lipsòmetre amb analitzador rotatori multicanal. Diferents espectres de reflectància van ser presos a capes de DLC i Me-DLC. Quan el metàl·lic era incorporat al procés de creixement, les propietats òptiques evolucionaven des dels valors característics dels metalls als corresponents al DLC. La disminució del coeficient d'absorció en l'energia de la banda prohibida indicava un increment de la transparència de les capes a mesura que el contingut de carboni decreixia. D'altra banda, el front d'absorció d'Urbach valgué aproximadament 2 eV per a totes les mostres. El fet que adquirís valors alts a concentracions moderades de carboni podria ser un efecte de la transició d'una xarxa dominant metàl·lica a una altra de carboni. A més, les energies del *gap* eren molt similars en totes les mostres, metàl·liques incloses, el qual és indicatiu d'un comportament òptic fortament lligat al caràcter metàl·lic.

Es va aplicar el model de Drude per a electrons lliures en els espectres enregistrats en el rang IR amb un el·lipsòmetre de fase modulada FTIR entre 900 i 3500 cm^{-1} . Per a les mostres més transparents, es simularen els espectres considerant una síntesi d'una referència rica en metall i un medi transparent.

El *gap* calculat mitjançant la representació de Tauc s'obtingué a partir de mesures d'el·lipsometria i transmitància òptica de les capes. En general, el *gap* òptic del Me-DLC augmentava paral·lelament al contingut de carboni (0-1.4 eV).

- Conductivitat elèctrica en DC

La conductivitat elèctrica d'una capa de W, mesurada pel mètode de quatre puntes, valia 10^5 S/m. El motiu d'aquest valor relativament baix pot estar relacionat amb l'estructura columnar de la capa, o bé estar causat per la presència d'una capa superficial d'òxid. En afegir àtoms de carboni (W-DLC), la conductivitat es reduí, com és esperat perquè el DLC és un semiconductor.

La representació d'Arrhenius de la conductivitat en funció de la temperatura mostrà que el caràcter semiconductor de les capes de W-DLC és tèrmicament activat a concentracions altes de carboni. L'energia d'activació, definida per la fórmula d'Arrhenius, varià entre 5 i 53 meV.

- Propietats mecàniques

Les capes de Me-DLC mostraren una variació de l'esforç mecànic compressiu en modificar llur composició. S'ha comprovat que totes les mostres presenten un mínim d'esforç al voltant del 3% de flux relatiu de metà. L'esforç del DLC valia 3 GPa, i va patir una reducció en incorporar metalls a l'estructura. Les capes de W-DLC foren les menys tensionades, generalment amb un esforç inferior a 1 GPa. Se sap que les capes de W creixen seguint una ordenació columnar dendrítica i poc tensionada. En el W-DLC, la persistència d'aquesta estructura comporta que les capes estiguin relaxades. El reduït tamany de cristall també pot estar relacionat amb aquests baixos valors d'esforç.

La càrrega crítica apuntà a valors superiors a 20 N, resultats indicatius d'una bona adhesió al substrat. D'altra banda, el coeficient de fricció és generalment inferior a 0.1, essent

menor de 0.03 en el cas del W-DLC. La duresa del Me-DLC comprenia valors d'entre 8 i 22 GPa, els quals eren inferiors a la capa de DLC sense metall (24GPa). Com en el cas de la rugositat, aquest resultat podria manifestar una proliferació d'enllaços sp^2 degut a la presència d'àtoms metàl·lics en la matriu de DLC.

Conclusions

- 1) S'ha estudiat una descàrrega luminescent polsada-DC de metà mitjançant una sonda de Langmuir, en el mode d'alta resolució temporal. El muntatge d'un circuit retardador del senyal ha permès fer un seguiment acurat dels paràmetres del plasma dins un pols de 100 kHz de freqüència i part positiva de 2 μ s.
- 2) Les altes energies i elevats graus de ionització assolits en la descàrrega polsada-DC de metà comporten un increment en els paràmetres de plasma, en comparació amb una descàrrega RF de metà. Una inicialment única població d'electrons es divideix durant tota la part de voltatge negatiu del pols, de manera que el grup calent arriba als 10 eV. Hi ha una coincidència en l'ordre de magnitud de les densitats iònica i electrònica ($2\text{-}4\cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$), però els instants en què es maximitzen dins del pols són diferent.
- 3) Capes de a-C:H d'1 μ m de gruix, amb bona adhesió i poc esforç residual, les quals presenten característiques tipus diamant (DLC), han estat dipositades per PECVD amb ritmes de dipòsit de fins 60 nm/min, tot emprant descàrregues polsades-DC de metà a 10 Pa i operades a freqüències compreses entre 100 i 200 kHz. Una altra variable fou l'amplitud del pic de voltatge, la qual varià entre -400 i -1400 V.
- 4) XRR consisteix en una versàtil tècnica de caracterització per a capes de DLC. Les dades relatives a la densitat massica apunten a què un augment en l'energia del bombardeig iònic dona lloc a capes més compactes. Les caracteritzacions morfològica i tribològica de la superfície per AFM posen de manifest l'efecte de plasmes de més alta energia en la modificació de la rugositat i el coeficient de fricció.
- 5) El caràcter tipus diamant de les capes de a-C:H s'ha mostrat pels resultats de les espectroscòpies Raman i FTIR. A més, l'alta duresa (24 GPa), baix esforç intrínsec (1-1.5 GPa), baix coeficient de fricció (~ 0.05), elevada càrrega crítica ($> 20 \text{ N}$) i baix ritme de desgast ($\sim 5\cdot 10^{-16} \text{ m}^3\text{m}^{-1}\text{N}^{-1}$) assolit per aquestes mostres, suposen unes propietats mecàniques adequades per al seu ús com recobriments protectors.

6) Els resultats indiquen que el mètode de dipòsit per plasma polsat-DC amb ona asimètrica bipolar és una tecnologia adequada per al PECVD de capes de DLC, i proporciona una interessant alternativa al convencional RF-PECVD. La dependència de les propietats de les capes amb els paràmetres del senyal polsat permet l'optimització de les característiques del DLC amb previsió a aplicacions mecàniques específiques.

7) Multicapes W/a-C amb una estructura periòdica de bicapes foren dipositades a temperatura ambient per mitjà de la polvorització RF amb magnetró de manera seqüencial emprant blancs de grafit i W, tant amb senyal en mode continu com en mode modulat d'ona quadrada. Gràcies a la instal·lació d'un motor pas a pas controlat per ordinador per orientar el porta-substrats es pogueren dipositar apilaments de fins a 30 bicapes, el període de les quals era inferior a 5 nm.

8) Les anàlisis per TEM i XRR van deixar constància de l'estructuració en multicapa amb interfícies abruptes i un període de bicapa ben definit. La primera tècnica requereix molt de temps degut al llarg i delicat procés de preparació de mostres per observar en secció transversal, mentre que el segon revela igualment la modulació periòdica de fases i proporciona el període de bicapa a partir de l'anàlisi dels difractogrames.

9) La caracterització de les multicapes W/a-C mostra les següents millores en les propietats mecàniques respecte a capes monolítiques de a-C: disminució de l'esforç compressiu residual, millor adhesió al substrat, i un increment en duresa i mòdul elàstic. Aquests resultats obren la possibilitat d'emprar les multicapes W/a-C com recobriments protectors. Les estructures estudiades també es poden utilitzar en aplicacions a sistemes reflectors de raigs X tous degut a llur elevada reflectància d'aquesta radiació.

10) Les capes de DLC amb contingut metàl·lic (Me-DLC) s'han preparat per polvorització reactiva amb magnetró emprant potència polsada-DC aplicada a diferents blancs metàl·lics (Mo, Nb, Ti, W) i auto-polarització RF als substrats, tot emprant una combinació de gasos metà i argó. Les propietats d'aquestes capes canvien d'un comportament metàl·lic a un de propi del DLC, mitjançant la variació del flux relatiu de metà, des de 0 fins a un 25%. Les mostres de Me-DLC presenten generalment una composició uniforme.

11) L'estructura de les capes de Me-DLC canvia amb el metall incorporat i la seva concentració, com s'ha verificat per TEM. Les capes de W- i Nb-DLC presenten típicament un creixement columnar, el Ti-DLC s'ordena espontàniament en multicapes, i el Mo-DLC té un patró granular. Imatges de HRTEM mostren que totes aquestes

estructures són tipus nanocompost, les quals consisteixen en una distribució de nanocristalls inserits dins una matriu amorfa.

12) Anàlisis de SAED i XRD posen de relleu la formació de nanocristalls de carburs metàl·lics (MoC, NbC, TiC, WC_{1-x}). L'ur densitat i mida (fins a 6 nm) mostren tendència a disminuir en les capes riques en carboni, degut al predomini progressiu en elles de l'estructura amorfa del DLC. De les anàlisis d'el·lipsometria espectroscòpica en l'UV-visible i l'IR, es pot comprovar que les propietats òptiques de les capes de Me-DLC són modulades dins un gran rang que abraça els extrems de comportament metàl·lic i tipus DLC. L'energia d'activació de la conductivitat elèctrica DC és una altra mesura del contingut metàl·lic de les mostres.

13) Per a cada metall, els valors RMS de rugositat superficial són de l'ordre del tamany dels nanocristalls, i assoleixen un màxim en les composicions intermèdies. L'angle de contacte ofereix un màxim al voltant de 80° , el qual disminueix suaument en créixer la concentració de metall. Les imatges SECPM revelen la presència d'una distribució metàl·lica en superfície, la qual és funció de la composició.

14) L'adhesió capa-substrat ha estat millorada degut a una reducció en l'esforç compressiu (<0.1 GPa per al W-DLC). El coeficient de fricció (<0.03) és menor que el corresponent al DLC obtingut per PECVD, i la càrrega crítica supera els 20 N. La duresa val entre 8 i 22 GPa, i fou inferior a la pròpia del DLC (24 GPa). Per tant, es pot concloure que les capes de Me-DLC són adients per a llur funcionalitat com recobriments amb baixa rugositat, hidrofobicitat moderada i baix coeficient de fricció.

Apèndix A. Llista de capes dipositades

Les taules d'aquest apèndix són una relació dels dipòsits realitzats en aquesta tesi, en funció dels paràmetres tecnològics. Totes les capes es van preparar en el Departament de Física Aplicada i Òptica, en els reactors de PECVD i de polvorització catòdica.

Apèndix B. Formació espontània de multicapes nanomètriques en capes de Ti-DLC

En aquest apèndix es proposa que la generació espontània de multicapes de Ti-DLC succeeix com a fruit de la *descomposició spinodal*, un mecanisme anti-difusiu en què una concentració termodinàmicament inestable de Ti-C desenvolupa modulacions espacials, les quals provoquen la segregació de fases amorfes riques en titani i carboni. A l'inrevés que la nucleació, les segregacions produïdes per la descomposició spinodal són causades per modulacions de composició amb un període ben definit. En el cas de les capes de Ti-DLC, el pla del substrat introdueix una anisotropia intrínseca al procés que indueix l'estratificació de les fases.

S'han realitzat simulacions numèriques d'aquest procés emprant una versió del model de Cahn-Hilliard per a la separació de fases, pel qual s'han pres la difusivitat de les espècies i l'energia lliure interfacial i en volum com variables bàsiques. S'observen les formacions de patrons periòdics de multicapes tot variant els paràmetres de composició química i velocitat de creixement de la superfície.

Apèndix C. Física de descàrregues luminiscentes

L'objectiu d'aquest apèndix és introduir els conceptes bàsics en la física dels plasmes emprats en el dipòsit i processat de materials. Els paràmetres fonamentals d'un plasma són la densitat de partícules carregades (electrons, ions) i neutres, el grau de ionització, i la seva temperatura. En general, les temperatures de les diferents espècies no coincideixen excepte en condicions d'equilibri termodinàmic.

La descripció microscòpica d'un plasma ve donada per la funció de distribució de partícules en l'espai de fases (6-D), l'evolució temporal de la qual satisfà l'equació de Boltzmann. Els paràmetres definits per aquesta funció compleixen les equacions de conservació de l'energia i el moment. La densitat electrònica està relacionada amb el potencial elèctric mitjançant l'expressió de Poisson-Boltzmann. A partir d'aquesta, i de

l'equació de Poisson deduïda de les relacions de Maxwell de l'Electromagnetisme, es defineix una escala d'apantallament electrostàtic dins el plasma, anomenada longitud de Debye. Aquesta escala està relacionada amb l'extensió de les beines i l'amplitud amb què oscil·len els núvols d'electrons i ions del plasma. El mecanisme de transport de càrregues dins un plasma és difusiu, de forma que els fluxos de ions i electrons s'han d'igualar per mantenir la quasi-neutralitat elèctrica.