

00323

22



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS CRECIDAS POR EL METODO DE SPUTTERING

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :
LUIS FLORES MORALES

DIRECTOR DE TESIS:
FISICO HECTOR DE JESUS CRUZ -
MANJARREZ-FLORES ALONSO



DIVISION DE ESTUDIOS A DISTANCIA

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



REPÚBLICA DE CHILE
UNIVERSIDAD DE VALDIVIA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Caracterización de Películas Delgadas crecidas por el Método de Sputtering"

realizado por Flores Morales Luis

con número de cuenta 8210500-4, quién cubrió los créditos de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Propietario

Propietario

Suplente

Suplente

Fís. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso

Dr. José Manuel Saniger Blesa

Dra. María Antonieta Mondragón Sosa

M. en C. Octavio Alvarez Fregoso

Dr. Luis Rodríguez Fernández

[Handwritten signatures: Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso, José Manuel Saniger Blesa, María Antonieta Mondragón Sosa, Octavio Alvarez Fregoso, Luis Rodríguez Fernández]

Consejo Departamental de Física

[Handwritten signature: Patricia Goldstein Menache]
DRA. PATRICIA GOLDSTEIN-MENACHE
Coordinadora de Licenciatura

A MIS PADRES

**Aurelia Morales González †
Benito Flores Sosa**

**Por su apoyo constante, comprensión y esfuerzo,
cualidades sin las que este trabajo no hubiera sido posible.**

A mis hermanos

**Gregoria
José Manuel
Lucio Francisco
Nicolás Maurilio**

C

A mi amada esposa

Alicia Lara Álvarez

A mi amado hijo

Uriel

D

AGRADECIMIENTOS

A MI ALMA MATER UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

A mi asesor, Físico Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso, entrañable amigo, por su apoyo, por su dirección y paciencia para la realización y culminación de este trabajo.

A mis sinodales:

Dr. José Manuel Saniger Blesa
Dra. María Antonieta Mondragón Sosa
Dr. Luis Rodríguez Fernández
M en C. Octavio Álvarez Fragosó

Por la revisión de este trabajo y sus sugerencias.

Al Dr. Fernando Alba Andrade por su apoyo y facilidades otorgadas para la realización y culminación de este trabajo, responsable del Laboratorio de Vacío y Películas Delgadas.

Al Físico Juan Carlos Pineda, por su ayuda en el manejo del Acelerador Van de Graaff de 0.7 MeV.

Al M en C. Carlos Magaña por su colaboración en el manejo SEM / EDS de bajo vacío.

Al Físico Roberto Hernández por su ayuda en el manejo del TEM.

A la M en C. Jacqueline Cañetas por su manejo del SEM.

A Don Héctor Cruz Manjares por su incentivo para realizar este trabajo.

Al Sr. Moisés Zurita por la fabricación de las piezas del magnetrón.

Al Ingeniero Marco Antonio Veytia, jefe del Taller Mecánico del IFUNAM.

Al Sr. Juan Caire por la fabricación del portasustratos rotativo.

Al Instituto de Física de la UNAM donde recibí mi formación en el área de investigación y se llevó a cabo este trabajo.

A todos aquellos cuya aportación contribuyó a la realización de este trabajo.

E

Índice

Introducción	1
Capítulo I	3
Sputtering	
1.1 Interacción de iones con superficies	4
1.2 Mecanismo del sputtering	5
1.3 Principio Físico asociado al proceso de depósito por sputtering	6
1.4 Parámetros de sputtering	7
1.4.1 Energía de los iones	7
1.4.2 Material del blanco	9
1.4.3 Ángulo de incidencia de los iones	9
1.4.4 Estructura del material blanco	11
1.5 La producción de sputtering de aleaciones	12
1.6 Técnicas de depósito de películas delgadas y recubrimientos	13
1.6.1 El método de sputtering y la descarga gaseosa con cd	13
1.6.2 Proceso de sputtering con fuente de alimentación de corriente alterna	15
1.7 Fuentes de sputtering tipo magnetrón	17
1.7.1 Movimiento de una partícula cargada en un campo magnético uniforme	18
1.8 La descarga gaseosa	23
1.9 La descarga con RF	24
Capítulo II	26
Películas y recubrimientos	
2.1 Crecimiento de películas y recubrimientos	26
2.2 Caracterización	29
2.2.1 El espesor	31
2.2.1 (a) Interferencia	33

2.2.1 (b) Métodos de medición del coeficiente de absorción de radiación	3
2.2.1 (c) Elipsometría	34
2.2.1 (d) Perfilometría	36
2.2.1 (e) Método del cuarzo vibrante	36
2.2.1 (f) RBS	37
2.2.1 (g) Espectrofotometría	37
2.3 Morfología	38
2.3.1 Microestructura de condensados de PVD	40
2.4 Composición química	42
2.4.1 Defectos en los cristales	42
Capítulo III	46
Metodología experimental	
3.1 El sistema de crecimiento	47
3.1.1 La cámara de crecimiento	48
3.1.2 Instrumentación y control de flujo de gases	50
3.1.3 El dispositivo porta sustratos	51
3.2 Preparación de muestras	52
3.3 Parámetros experimentales	54
3.4 Técnicas de análisis	54
3.4.1 SEM / EDS	54
3.4.2 TEM	55
3.4.3 RBS	56
3.4.4 Espectrofotometría	56
Capítulo IV	58
Resultados	
4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión	58
4.1.1 Micrografías de películas de Titanio	58
4.1.2 Micrografías de películas de Níquel	60

4.2	Microscopía Electrónica de Barrido	62
4.2.1	Micrografías de películas de Titanio	62
4.2.2	Micrografías de películas de Níquel	63
4.3	Microanálisis Químico por SEM / EDS	64
4.3.1	Análisis químico por EDS para el sustrato	64
4.3.2	Análisis químico por EDS para el recubrimiento de Titanio	65
4.3.3	Análisis químico por EDS para el recubrimiento de Níquel	67
4.3.4	Comparación de elementos presentes en sustrato y recubrimientos	69
4.4	Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS)	69
4.5	Espectrofotometría	71
	Capítulo V	76
	Conclusiones	
	Bibliografía	80

PAGINACIÓN DISCONTINUA

Introducción

Desde hace más de dos décadas, se ha logrado un gran avance en la investigación de las propiedades físicas de la materia, más aun, en nuestros días es necesario distinguir áreas específicas de la ciencia, particularmente de la Física, en donde se ha desarrollado la física de películas delgadas y recubrimientos.

Por otro lado, las técnicas de crecimiento actuales permiten preparar casi cualquier tipo de película o recubrimiento para un gran número de aplicaciones; el antiguo método de evaporación térmica al vacío se complementa con el método de sputtering y otro más sofisticados y costosos como la ablación láser, el depósito químico de vapores o el crecimiento epitaxial de películas por haces moleculares. Es claro que la combinación de estos dos factores, dan como resultado los avances tecnológicos de los que disponemos actualmente en campos de la electrónica, la óptica, telecomunicaciones y la generación de energía eléctrica aprovechando la energía solar entre otras muchas.

Este trabajo tiene como objetivo conocer a fondo y aplicar la técnica de sputtering para crecer películas delgadas, así como obtener una caracterización general de un conjunto de muestras generadas en el Laboratorio de Vacío y Películas Delgadas del Departamento de Física Experimental del Instituto de Física, cuyas líneas de Investigación están dirigidas a la preparación de películas delgadas multicapa para aprovechamiento de la energía solar.

Para cumplir con los objetivos de trabajo, se seleccionaron dos materiales, Níquel y Titanio en forma de blancos sólidos circulares que se instalaron en una fuente de sputtering tipo magnetrón del Laboratorio y se prepararon películas delgadas sobre

sustratos de vidrio, posteriormente se caracterizaron para obtener las propiedades más significativas; el trabajo resultante se estructuró en cinco capítulos: en el primero se desarrollan los fundamentos y principios físicos asociados a la técnica de sputtering y se presenta una descripción de los factores principales que influyen en las propiedades finales de una película delgada o recubrimiento, para finalmente concluir con una descripción breve de los dispositivos magnetrón y su relación con las descargas gaseosas.

En el capítulo dos, el punto central es el proceso de crecimiento de las películas y recubrimientos, además, se describen las técnicas de caracterización más usuales y la información que ofrecen del recubrimiento o película, independiente de su última aplicación.

El método experimental se describe ampliamente en el capítulo tres del trabajo y se divide en tres partes: la descripción detallada del sistema de crecimiento de películas instalado en el Laboratorio y sus accesorios; la metodología y condiciones de crecimiento de las películas sobre sustratos de vidrio y finalmente se describen las técnicas de caracterización disponibles que se aplicaron.

Cabe señalar que el presente trabajo cubre sólo una caracterización muy general de las películas que se produjeron, ya que una caracterización completa implica, además de la general, la investigación y evaluación de todas las propiedades físicas y químicas de la película producida, lo que resulta en la mayoría de los casos, una inversión de tiempo y de recursos que no estuvieron disponibles para el presente trabajo.

CAPÍTULO I

SPUTTERING

El fenómeno de sputtering se observó por primera vez en un tubo de descarga gaseosa con corriente directa, Grove (1852)[2,15] encontró que la superficie del cátodo se erosionó por el impacto de los iones energéticos durante el proceso y el material del cátodo se depositó sobre las paredes del tubo. En ese momento, el sputtering fue considerado como un fenómeno indeseado, ya que el cátodo y la rejilla en el tubo de descarga se destruían continuamente. Años después, este fenómeno se aprovechó para producir películas metálicas para la capa reflejante en espejos y posteriormente se aplicó para otros recubrimientos.

El método de sputtering es una técnica vieja, pero con el advenimiento de la tecnología moderna del vacío, hoy en día, el sputtering se usa para limpieza y/o grabado de superficies y depósito de películas delgadas, entre otras.

El proceso de sputtering es la erosión de un material blanco por los impactos de partículas energéticas, que pueden ser: iones, átomos neutros, neutrones, electrones o fotones; el material erosionado en forma de vapor se acumula sobre una superficie o sustrato y forma capas. En la técnica conocida como erosión por magnetrón, el material base del depósito es el electrodo (cátodo) al que se aplica un voltaje negativo.

Cuando se produce un depósito, la cámara se mantiene a una presión baja de gas Argón (Ar), que al ionizarse por la presencia de un campo eléctrico intenso, genera un plasma autosostenido apoyado por un campo de inducción magnética en la región cercana al cátodo y cuya función adicional es confinar al plasma; los electrones en la zona cercana al blanco tienen un recorrido libre medio corto y la ionización se

incrementa. Los iones de Argón se aceleran hacia el cátodo debido al potencial negativo y lo golpean. La energía de los iones es de varios cientos de electron-volts (eV) por lo que la colisión con el sólido erosiona el material superficial que se vaporiza y posteriormente se adhiere a la superficie del sustrato mediante el mecanismo de adsorción.

1.1 Interacciones de iones con superficies

Cuando un ion se aproxima a la superficie de un sólido llamado blanco, figura 1.1, alguno o todos de los fenómenos siguientes pueden suceder:

- El ion puede ser reflejado y probablemente sea neutralizado en el proceso.
- El impacto del ion puede producir la expulsión de un electrón del blanco, este electrón se denomina electrón secundario.
- El ion puede llegar a ocultarse en el blanco, es decir, se presenta el fenómeno de implantación del ion.
- El impacto del ion puede producir algún tipo de reestructuración (vacancias e intersticiales) en el material blanco.
- El impacto del ion puede provocar una serie de colisiones entre átomos del blanco, produciendo la expulsión de uno de esos átomos, el proceso de expulsión es lo que se conoce como sputtering, que es el fenómeno que interesa en este trabajo.

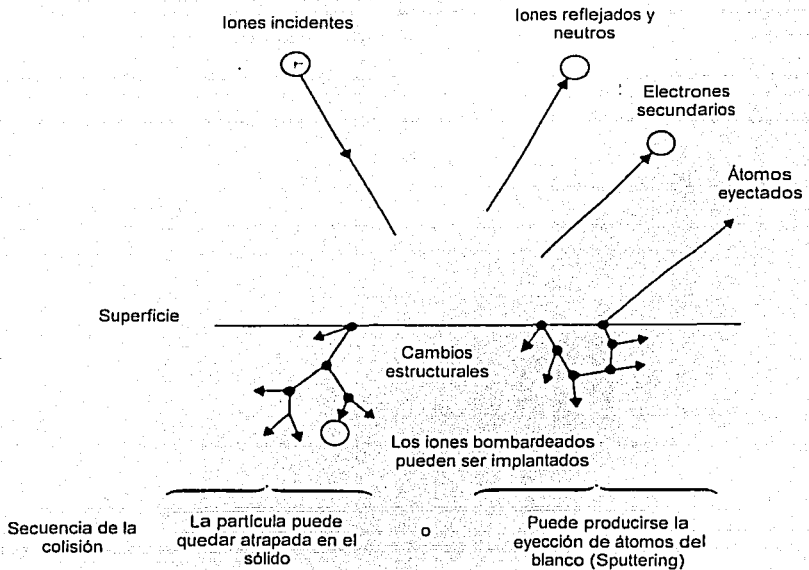


Figura 1.1
Interacción de iones con superficies.

1.2 Mecanismo del sputtering

El sputtering es un proceso estadístico[2] que se presenta como resultado de un intercambio de momento lineal (cantidad de movimiento) en un proceso de colisiones iniciado cerca de la superficie del blanco, debido a la incidencia de un proyectil energético, las interacciones se pueden tratar como una serie de colisiones binarias, en donde hay una transferencia de energía. Considerando la colisión entre dos partículas de masas m y M , suponemos M inicialmente en reposo y que m colisiona con velocidad

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

v , y ángulo θ en la línea de unión de los centros de m y M , en el instante de la colisión y por conservación de momento lineal y conservación de la energía, la fracción de la cantidad de energía cinética transferida en una colisión elástica es:

$$E_c = m v^2 / 2 = f = 4 m M / (m + M)^2$$

Los casos frontera son: cuando la masa de ambas partículas son semejantes y otro cuando una es mucho mayor a la otra. En el caso práctico, este último hecho implica proyectiles (iones) con una masa pequeña comparada con la masa del material del blanco, en donde la transferencia de energía es muy pobre, lo que da como resultado una probabilidad muy baja de eyección, aumentando la probabilidad de choque con el consecuente aumento de temperatura, este hecho permite evaluar a nivel macroscópico la eficiencia de sputtering, aunque se sabe que la transferencia no es el único factor que la determina[2].

1.3 Principio físico asociado al proceso de depósito por sputtering.

La palabra sputtering se aplica al proceso físico en el que los átomos son removidos de la superficie del material debido a la transferencia de momentum entre una partícula energética, generalmente en forma de ion, y los átomos superficiales de un blanco sólido; un gran número de átomos superficiales sufren una desviación que provoca un desplazamiento de su posición normal en la red cristalina produciéndose una estructura desordenada que también contiene algunas de las partículas incidentes que son implantadas; dentro de este proceso se logra que algunos de los átomos del material

blanco sean desplazados de la superficie y si tienen la energía suficiente escapan del blanco como átomos libres. La producción de sputtering (número de átomos libres por ion incidente) se incrementa casi linealmente con la energía del ion y como consecuencia del proceso de transferencia de momentum, la producción depende de las masas relativas del átomo y del ion.

1.4 Parámetros de Sputtering

La proporción o rendimiento de sputtering S , es la proporción de átomos de la superficie eyectados debido al bombardeo de iones y se define como el número de átomos removidos de la superficie de un sólido por ion incidente:

$$S = \text{átomos removidos} / \text{iones incidentes}$$

El rendimiento del sputtering está influenciado por los siguientes factores:

- Energía de los iones
- Material del blanco
- Ángulo de incidencia de los iones
- Estructura del blanco

1.4.1 Energía de los iones

La figura 1.2 muestra la variación típica de la producción de sputtering con la energía del ion incidente.

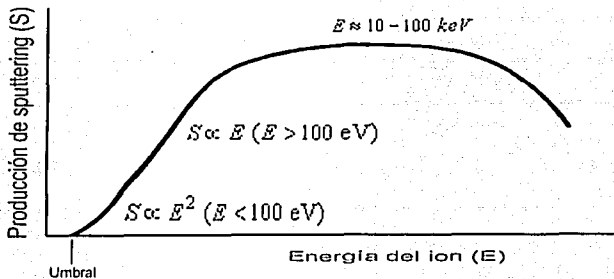


Figura 1.2
Variación de S con la energía del ion incidente.

La curva sugiere:

1. En una región de baja energía, existe una energía umbral para que se presente el sputtering.
2. El rendimiento o eficiencia de sputtering tiene un valor máximo en la región de alta energía

El umbral de energía de sputtering se ha estudiado debido a que se relaciona con el mecanismo del proceso y los valores se encuentran en el intervalo de 50 a 300 eV, estos valores de energía se determinaron[2] midiendo la pérdida de peso del cátodo en el intervalo de 10^{-4} átomos / ion.

La energía umbral es muy sensible a la contaminación de la superficie del cátodo, al ángulo de incidencia de los iones y a la orientación cristalina de los materiales blanco.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4.2 Material del blanco

Experimentalmente[2], la eficiencia del sputtering S se determina por la expresión:

$$S = 10^5 (W / Alt)$$

Donde W denota la pérdida de peso del blanco durante el tiempo t en el proceso de sputtering, I es la corriente y A el número atómico del material blanco.

En la figura 1.3 se muestran algunos resultados típicos de S en función del número atómico.

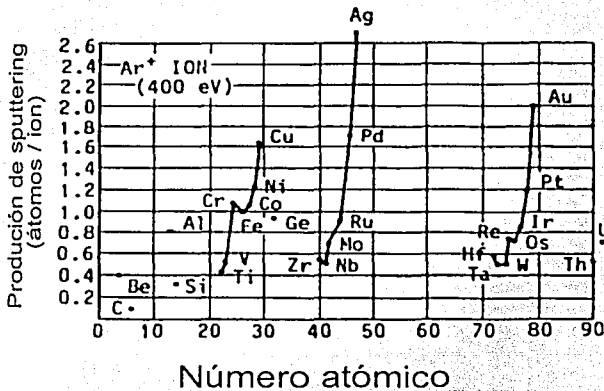


Figura 1.3
Producción de sputtering contra número atómico para algunos materiales.

1.4.3 Ángulo de incidencia de los iones

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Durante el bombardeo del sólido con iones, la dirección de los iones no es controlable, sin embargo, en ciertos arreglos geométricos del campo eléctrico externo, se puede establecer una dirección de incidencia preferente, de tal forma que la producción del sputtering se incrementa con el ángulo de incidencia; experimentalmente[2] se encuentra un máximo para ángulos entre 60° y 80° disminuyendo rápidamente para ángulos mayores; cuando el ángulo de incidencia es normal a la superficie la producción de sputtering se reduce a un valor cercano a cero y los iones de alta energía tienen una probabilidad alta de implantarse.

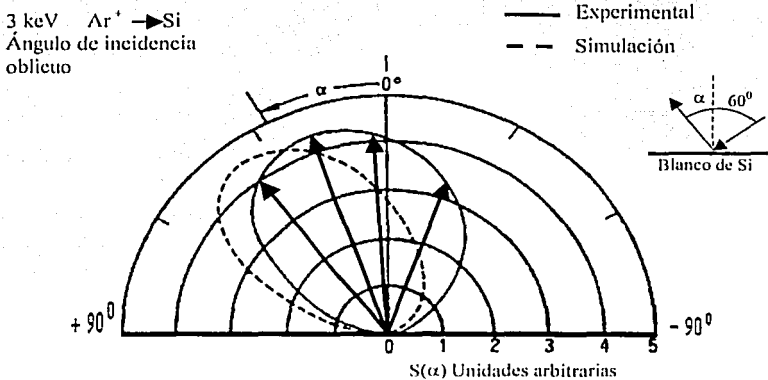


Figura 1.4
 Distribución angular de átomos removidos para un ángulo de incidencia oblicua.

En la Figura 1.4 los iones Ar^+ inciden sobre la superficie de un blanco de Si a 60° , la magnitud de las flechas indica la probabilidad de dirección de la partícula eyectada. Los

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

átomos expulsados del blanco tienen preferencia de viajar hacia el frente; la distribución angular de los átomos removidos se rige por la ley del coseno de Knudsen:

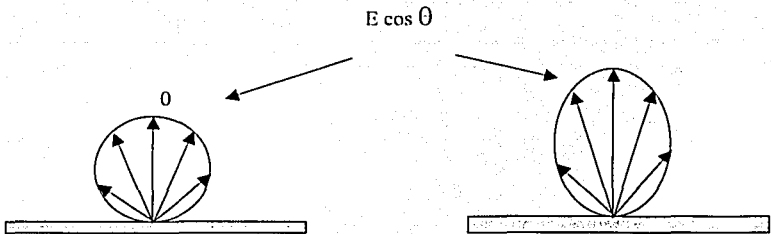


Figura 1.5
Ley del coseno.

Cuando la energía E de los iones eyectados aumenta, la distribución se modifica; es claro que la probabilidad de que los átomos eyectados se muevan en dirección paralela a la superficie erosionada es cero[2].

1.4.4 Estructura del material blanco

La producción de sputtering y la distribución angular de las partículas eyectadas resultan afectadas por la estructura cristalina de la superficie del blanco, por lo que, para blancos compuestos de materiales policristalinos, se obtienen distribuciones que puede ser "bajo cosenoidal", es decir, hay mayor cantidad de material expulsado hacia

TESIS C
FALLA DE C. EN

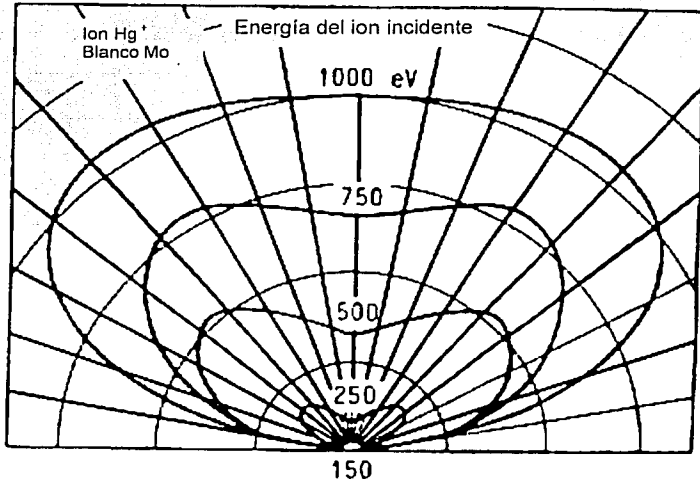


Figura 1.6
Distribución angular de un blanco policristalino

los lados que en la dirección normal de la superficie del blanco, para energías altas se obtiene una distribución cosenoidal y para energías mayores a 10 keV se obtiene una distribución "sobre cosenoidal". En blancos monocristalinos, generalmente no se observa una distribución angular uniforme.

1.5 La producción de sputtering de aleaciones

La composición química de las películas que se depositan a partir de un blanco de una aleación es muy cercana a la composición química de dicho blanco, este hecho sugiere

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

que el proceso de sputtering no está gobernado por procesos térmicos, sino por procesos de transferencia de momento.

Cuando la temperatura del blanco se eleva demasiado la composición química cambia como resultado de la difusión térmica, por lo tanto, la película que se obtiene presenta una composición química diferente, más aún, cuando el sustrato tiene una temperatura alta, la película presenta composición química diferente como resultado de la reevaporación del material depositado.

1.6 Técnicas de depósito de películas delgadas y recubrimientos

En los métodos físicos para depósito, las películas y recubrimientos generados sobre un sustrato tienen la misma naturaleza que el material blanco; las técnicas se dividen en dos grupos: la evaporación térmica y el sputtering, en ambas, el material en fase sólida se lleva a la fase de vapor mediante un aumento de energía, ya sea por un aumento en la temperatura o por el intercambio de momento.

Para los propósitos de este trabajo, sólo se considera el método de sputtering.

1.6.1 El método de sputtering y la descarga gaseosa con cd

El arreglo tipo diodo que se muestra esquemáticamente en la Figura 1.7 es el más simple para aplicaciones de crecimiento de películas y recubrimientos.

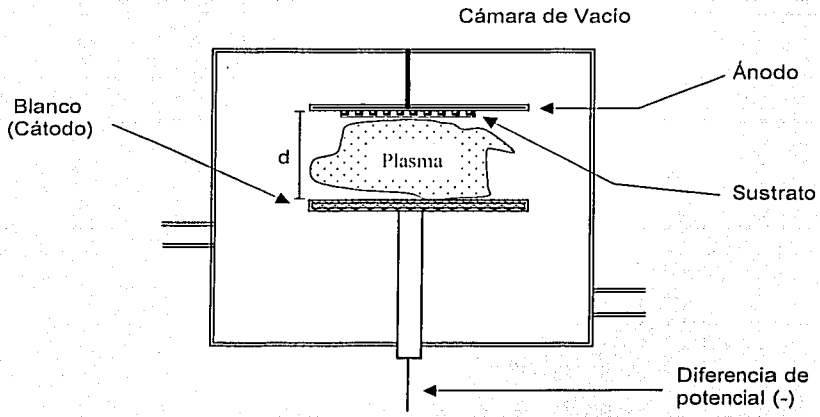


Figura 1.7
Arreglo de diodo cd

En la Figura 1.7 los electrodos circulares se mantienen paralelos y separados una distancia d que puede variar entre 2 y 10 cm; en el espacio entre ellos se produce una descarga gaseosa debido al campo eléctrico intenso que se genera a partir de la diferencia de potencial y un gas noble. Con una fuente de corriente directa se alimenta el sistema, el cátodo tiene una doble función, como blanco y como electrodo negativo, el portasustrato o sustrato aumenta su temperatura considerablemente debido al impacto de núcleos neutros, electrones e iones, por lo que debe refrigerarse mediante un circuito de agua u otro refrigerante.

El arreglo de diodo es un circuito eléctrico, en donde la resistencia depende directamente de la naturaleza del gas y su presión, este hecho hace más complejo el dispositivo, ya que se debe mantener dentro de un espacio con atmósfera controlada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El intervalo de presión para que se lleve a cabo la descarga depende del gas, de la diferencia de potencial y la distancia entre los electrodos, sin embargo, la presión se puede ubicar entre 0.01 Torr y 10 Torr para voltajes menores a 10 000 V.

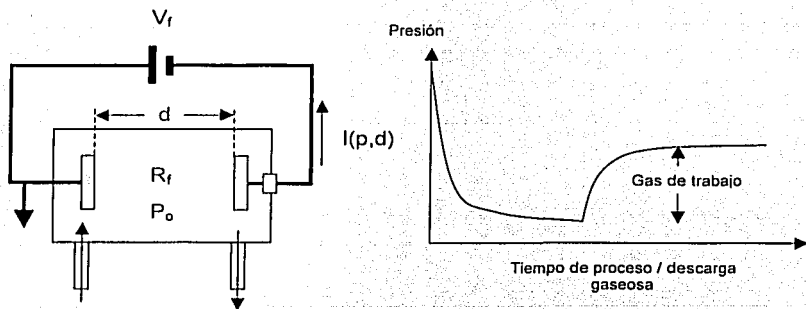


Figura 1.8
Circuito eléctrico y condiciones de presión.

1.6.2 Proceso de sputtering con una fuente de alimentación de corriente alterna (13.56 MHz Radiofrecuencia).

El mismo arreglo se puede alimentar con una fuente de corriente alterna y el resultado es similar, sin embargo, el principio asociado es más complejo en virtud de que la resistencia del sistema involucra una frecuencia, por lo que deben considerarse otros parámetros eléctricos como la reactancia inductiva y la reactancia capacitiva del sistema.

Cabe señalar que el proceso de sputtering se usa desde hace más de 100 años y en este tiempo se han encontrado aplicaciones en donde se depositan películas de

materiales conductores, semiconductores y aislantes, para éstos últimos la única opción es la aplicación de voltajes alternos, debido a que se presenta el problema de neutralización de la carga que llevan los iones del gas al colisionar con la superficie del blanco, lo que dificulta mantener un potencial de aceleración entre la superficie del blanco y el plasma.

Un arreglo de diodo alimentado con una fuente de corriente alterna se muestra en la Figura 1.9 destacando la fuente y circuito RLC, denominado auto entonador:

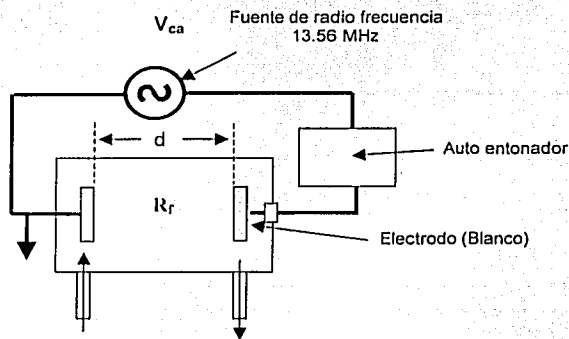


Figura 1.9
Circuito eléctrico con fuente de corriente alterna.

El auto entonador al que se hace referencia en la Figura 1.9 es un dispositivo eléctrico integrado por un circuito RC que permite acoplar la impedancia del sistema de crecimiento a la fuente de alimentación. Los factores que intervienen son la presión del gas de trabajo, la longitud del cable de interconexión y la resistencia del sistema de crecimiento.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.7 Fuentes de sputtering tipo magnetrón

Para que el proceso de sputtering sea eficiente para crecer películas delgadas a nivel comercial o de laboratorio, es necesario mantener la producción de iones durante periodos largos, esto implica una producción de plasma controlado. A mediados de los 70's, se realizaron varios prototipos de fuentes con geometría circular que dieron como resultado un arreglo en donde un campo magnético se agrega al diodo, los campos cruzados dan como resultado un mecanismo de ionización eficiente así como un confinamiento efectivo del plasma en una zona cercana a la superficie del blanco y cercada por un escudo a tierra, los dispositivos para depósito por sputtering con la combinación de un campo eléctrico intenso y un campo magnético se les denomina fuentes tipo magnetrón. El siguiente diagrama muestra el arreglo:

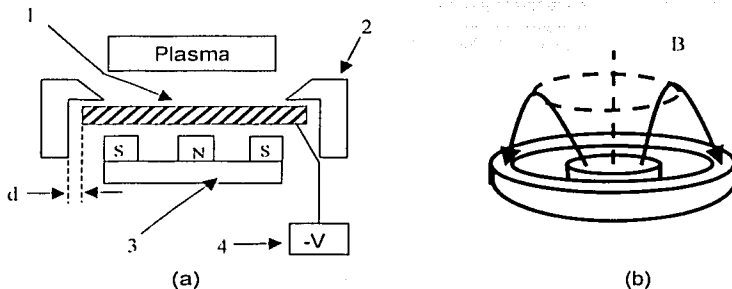


Figura 1.10
Diagrama de una fuente de sputtering tipo magnetrón.

En el diagrama :

(a)1. Es el blanco sólido; la superficie expuesta a la zona del plasma se erosiona por el choque de los iones acelerados por la presencia de un potencial negativo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2. Es el escudo a tierra y el electrodo positivo del diodo, la geometría puede variar, sin embargo tiene que conservarse la distancia d entre el escudo y el electrodo negativo. La distancia d corresponde al "espacio oscuro" de Faraday y se obtiene a partir de la intensidad del campo de inducción magnético, de la intensidad del campo eléctrico y la naturaleza de la especie electrónica, en este caso de los electrones secundarios provenientes del blanco.

3. Es el arreglo (magnético) que se instala detrás del blanco, el arreglo se limita a materiales no magnéticos o bien a blancos magnéticos muy delgados.

(b) La configuración concéntrica de un botón y un anillo magnéticos generan un campo de inducción uniforme, asegurando una distribución iónica constante cercana a la superficie del blanco.

4. Es la fuente que proporciona un voltaje negativo, que es el responsable de la aceleración de los iones.

1.7.1 Movimiento de una partícula cargada en un campo magnético uniforme

La relación fundamental de la fuerza magnética que recibe una carga en movimiento es:

$$F_m = q v \times B$$

y por definición de producto vectorial, la fuerza F no sólo es perpendicular a la velocidad v , sino también al campo magnético B , además la ecuación anterior implica que cuando v es paralela a B , la fuerza es cero.

Si la fuerza magnética es dependiente de la velocidad, significa que no es posible asociar una energía potencial escalar con la interacción magnética, además, la fuerza

magnética no puede dar trabajo; es decir, una partícula al moverse por un campo magnético constante no cambia su energía cinética, así, una partícula sometida a una fuerza magnética cambiará su velocidad, pero sin cambiar su valor: será desviada pero ni ganará ni perderá energía.

Consideremos tres casos especiales

1. v paralela o antiparalela a B
2. v perpendicular a B .
3. Otros ángulos entre v y B

1. Una partícula cargada que se mueve al principio en la dirección del campo magnético, avanza en esa dirección sin cambiar el valor de su velocidad, como se muestra en la figura 1.11(a)

2. Cuando la velocidad de la partícula es perpendicular al campo magnético, se obtiene un movimiento circular uniforme, la fuerza magnética apunta en cada instante hacia el centro de la trayectoria circular en la que se mueve la partícula cargada con un valor constante v de su velocidad; la partícula cargada rodea las líneas del campo magnético en un plano perpendicular a B . Figura 1.11(b).

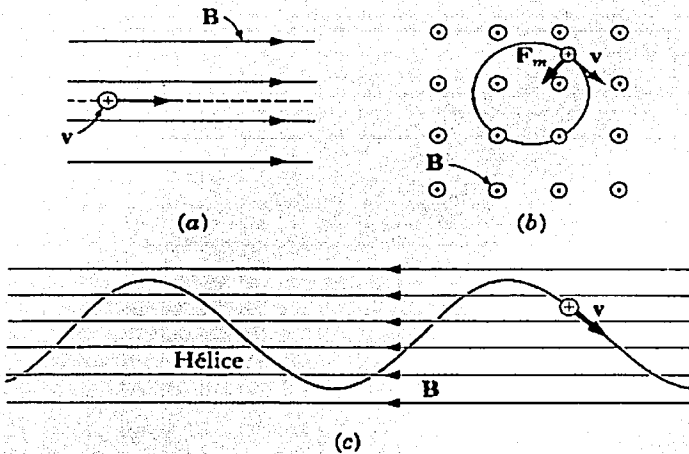


Figura 1.11

Una partícula cargada moviéndose en un campo uniforme (a) con v paralela a B , la trayectoria es una recta; (b) con v perpendicular a B , la trayectoria es un círculo; (c) para otros ángulos entre v y B , la trayectoria es una hélice.

3. De la segunda ley de Newton:

$$F_r = m a_r$$

Donde la fuerza radial resultante F_r es la fuerza magnética

$$F_m = q v_{\perp} B$$

y la aceleración radial (o centripeta) es

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$a_r = v_{\perp}^2 / r = \omega^2 r$$

por lo tanto:

$$q v_{\perp} B = m v_{\perp}^2 / r = m \omega^2 r$$

En esta ecuación r es el radio del círculo y ω es la velocidad angular de la partícula cargada en órbita, finalmente

$$r = m v / q B$$

(cuando la trayectoria de una partícula cargada con velocidad v no es perpendicular a B , existe una componente de la velocidad $v_{\parallel} = v \cos \theta$ a lo largo del campo de inducción B , permaneciendo esta componente sin cambio de dirección o magnitud, además, existe la componente perpendicular a B , $v_{\perp} = v \sin \theta$, siendo esta componente de magnitud constante, pero cuya dirección cambia continuamente; el movimiento resultante, es una superposición de un movimiento con valor constante de la velocidad en línea recta y de un movimiento circular uniforme en un plano perpendicular a dicha recta, es decir, la partícula cargada se mueve con una trayectoria helicoidal cuyo eje de simetría es la dirección del campo magnético en cada instante. Figura 1.11(c). Siempre que es proyectada una partícula con carga en un campo magnético uniforme, se mueve con un valor constante de la velocidad en una hélice enrollada alrededor de las líneas del campo magnético, si las partículas cargadas son electrones, que difieren en su velocidad y energía inicial, inyectados en un campo magnético uniforme, cada partícula se moverá en una trayectoria helicoidal y aunque cada electrón tiene diferente

velocidad entre sí, cada uno mantiene constante su velocidad. Un fenómeno relevante es que todos los electrones, a pesar de la diferencia en sus energías, velocidades y trayectorias, completan una vuelta en el mismo tiempo, por lo que tienen la misma frecuencia y se denomina frecuencia del ciclotrón.

En la ecuación obtenida anteriormente, la velocidad v es desconocida, por lo que hay que determinarla en términos de la diferencia de potencial, entonces supondremos que no hay pérdida de energía y por la Ley de la conservación de la energía, la energía potencial es igual a la energía cinética, por lo que se tiene:

$$v = (2 q \varphi / m)^{1/2}$$

y finalmente se tiene que:

$$r = (2 \varphi m / q)^{1/2} 1 / B = (2 m / e)^{1/2} (\varphi)^{1/2} 1 / B$$

Donde:

m es la masa del electrón secundario en Kg.

e es la carga del electrón en Coulombs

φ la diferencia de potencial en volts

B Campo magnético en Teslas

r es el radio de giro de los electrones cuando están inmersos en un campo magnético B en Teslas; φ es el potencial del blanco. Esta relación permite establecer el ancho del campo oscuro que corresponde a $2r$, es decir dos veces el radio electrónico en función

del voltaje que se aplica al blanco y la intensidad del campo magnético instalado en la fuente de sputtering tipo magnetrón.

La presencia de un campo magnético mejora la ionización debido a que la trayectoria de los electrones se hace helicoidal, lo que incrementa la distancia que viajan y a su vez aumenta la probabilidad de ionización, además de que reduce los desplazamientos laterales de los electrones hacia las paredes de la cámara.

1.8 La descarga gaseosa

Históricamente, la descarga gaseosa se utilizó porque proporcionó un medio simple de dirigir el flujo uniforme de iones a un blanco de metal para producir efectos de sputtering, aún hoy, la descarga gaseosa es la fuente principal de iones. El proceso de formación de la descarga por dc o rf, considera un sistema que inicialmente tiene una presión P_0 de gas, consta de dos electrodos conectados a una fuente dc, con voltaje V_f (voltaje de la fuente) y resistencia R_f (Resistencia de la fuente), figura 1.8.

Inicialmente, la resistencia del gas neutro será mucho mayor que la resistencia R_f , así que el voltaje a través de la descarga será $V = V_f$, por otro lado hay un electrón libre, que tal vez se formó por algún rayo cósmico o algún fotón ultravioleta cerca del cátodo, entonces, el campo eléctrico acelerará al electrón hacia el ánodo. Como resultado de la aceleración por el campo eléctrico el electrón ganará energía y producirá la ionización que provoca una multiplicación en el número de electrones, esto dará origen a una corriente electrónica emitida desde el cátodo:

$$I_d = I_0 \exp(\alpha d)$$

Donde: α es la probabilidad de que ocurra la ionización; d es la distancia de separación de los electrodos.

El campo eléctrico también acelerará los iones y cuando los iones impactan el cátodo serán emitidos los electrones secundarios, que también serán acelerados por el campo eléctrico, generando más ionización y consecuentemente más iones; la corriente $I(p,d)$ se incrementa rápidamente y se le llama la condición de descarga, el voltaje mínimo para iniciar la descarga se conoce como la ley de Paschen (la ley esencialmente afirma que las características de la descarga en un hueco -distancia de separación de los electrodos - son una función, generalmente no lineal, del producto de la presión del gas y la longitud del hueco, normalmente escrito como $V = f(p,d)$, donde p es la presión y d es la distancia del hueco. En realidad, la presión debe reemplazarse por la densidad de gas).

Entonces, la descarga luminosa de dc se obtiene al aplicar un potencial entre los dos electrodos en un gas y en la mayoría del espacio entre los dos electrodos se extiende el resplandor de la descarga luminosa, conocida como descarga negativa, resultado de los procesos de excitación y subsecuente recombinación. Adyacente al cátodo hay una región oscura conocida como espacio oscuro, que corresponde a la región en que se produce una carga espacial por acumulación de electrones o iones, es decir, la región de transición entre el plasma y la superficie sólida en contacto con él.

1.8 La descarga con RF

El proceso de sputtering que emplea una fuente de radio frecuencia (RF) se puede utilizar con blancos no conductores, en este método una superficie es acoplada

capacitivamente con la descarga gaseosa y se produce un voltaje negativo conocido como bias, el acoplamiento antes mencionado requiere que la corriente neta para cada ciclo de RF sea igual a cero, ya que en cada medio ciclo los electrodos se cargan con la misma cantidad de cargas positivas que negativas.

Cuando los electrodos son idénticos, serán erosionados por sputtering, sin embargo, para erosionar un blanco y depositar una película, se debe introducir alguna asimetría en el arreglo, ya sea el electrodo blanco más pequeño comparado con el otro que está a tierra, lo anterior es la configuración típica que normalmente se utiliza en un sistema de sputtering, ya que un electrodo está en contacto con las paredes de la cámara,

El espacio oscuro frente a cada electrodo tiene una capacitancia cuyo valor aumenta con el área y disminuye con la distancia, los dos electrodos dispuestos de dicha manera, forman un divisor de capacitancia y la mayor caída de potencial ocurre en el electrodo más pequeño. Como el área del blanco es menor que el área del electrodo a tierra, el valor de V_{dc} para el blanco será mucho más grande que V_{dc} para el electrodo a tierra y la erosión por sputtering ocurrirá primero en el blanco[14].

CAPÍTULO II

PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS

La investigación de las propiedades físicas y químicas de la materia se ha incrementado durante los últimos años; actualmente, la Física esta dividida en áreas específicas distantes una de otras, una de estas ramas es la Física de Películas Delgadas, que trata con sistemas que tienen una propiedad común: su espesor (menor a $1 \mu\text{m}$), aunque todas las otras propiedades físicas de dichos sistemas pueden ser diferentes, así como la metodología de preparación y caracterización.

En general, se investigan las propiedades físicas de cuerpos tridimensionales porque sus parámetros característicos están relacionados con la unidad de volumen, es decir, se acepta como volumen independiente, sin embargo, esta suposición es válida con tal de que las dimensiones sean normales, esto es, dentro de límites macroscópicos. Pero en cuanto una dimensión es tan pequeña que hay un incremento considerable en proporción de superficie a volumen, la suposición ya no tiene validez. La disminución de una dimensión de un material a un orden de sólo varias capas atómicas, crea un sistema intermedio entre macro sistemas y sistemas moleculares, lo que en consecuencia origina un método de investigación de naturaleza microfísica de varios procesos.

2.1. - Crecimiento de películas y recubrimientos.

Como se mencionó en el primer capítulo, el sputtering permite crecer estructuras sólidas sobre superficies; el proceso de crecimiento involucra fenómenos físicos

conocidos como los denominados fenómenos de transporte y fenómenos superficiales, entre otros. Este hecho se muestra mediante el siguiente diagrama de la figura 2.1.

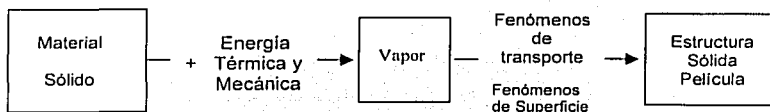


Figura 2.1
Crecimiento de películas y recubrimientos

En el depósito por Sputtering, así como en otro tipo de procesos de depósito al vacío, el material alcanza al sustrato en forma atómica o molecular o como agregados de unos cuantos átomos (clusters); los átomos se difunden superficialmente con un movimiento determinado por su energía térmica y su energía de amarre a la temperatura del sustrato. Energéticamente, la superficie del sustrato es una superficie "porosa", cada una de las depresiones constituye un punto temporal de descanso o un sitio de adsorción para depositar o difundir los átomos, en cada "cresta" el átomo saltará sobre la barrera a un sitio adyacente o podría incluso saltar fuera de la superficie, en cuyo caso, el átomo re-evapora.

El átomo adsorbido superficialmente se evaporará de la superficie después de un cierto tiempo o se unirá a otro átomo para formar un par, que tiene menor movilidad pero es más estable. La probabilidad de formar pares atómicos depende de los átomos libres que inciden, este hecho se asocia a la velocidad de depósito. En el transcurso del tiempo, los pares se unen a otros átomos libres para formar tripletes, cuádrupletes y así

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

sucesivamente, este proceso de crecimiento se conoce como la fase de nucleación, que conduce a la formación de islas cuasi-estables, cada una contiene decenas o cientos de átomos cuya densidad típica es de 10^{10} átomos / cm^2 . La siguiente fase del proceso es el crecimiento de las islas, cuyo tamaño se incrementa en el tiempo hasta tocarse unas con otras; esta fase se conoce como aglomeración o coalescencia[13].

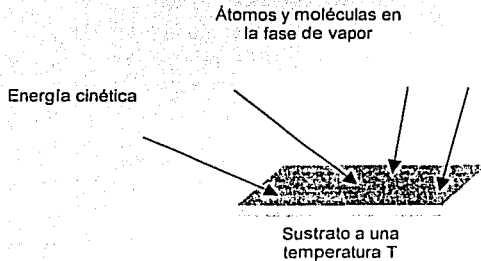
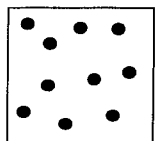
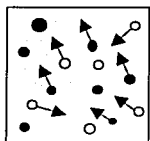


Figura 2.2
Cinética del blanco.

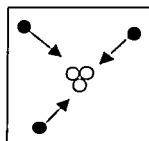
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



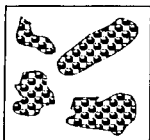
(a) Átomos individuales llegan al sustrato



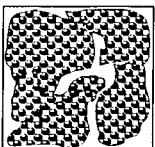
(b) Migración y re-evaporación



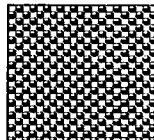
(c) Colisión y combinación



(d) Formación de islas (Nucleación)



(e) Coalescencia



(f) Continuidad

Figura 2.3
Proceso de crecimiento de una película

En observaciones "in situ" se ha notado que las islas en fase de coalescencia tienen un comportamiento semejante al de los líquidos, además se presenta una reorientación cristalográfica. La fase de coalescencia continúa hasta que la película alcanza la continuidad, sin embargo, en algunos casos esto no ocurre hasta que la película tiene varios cientos de Angstrom (\AA) de espesor promedio, figura 2.3.

2.2 Caracterización

Una película o recubrimiento sobre un sustrato, es el resultado de la correcta aplicación de un método de crecimiento ya sea físico o químico, sin embargo, no es posible conocer todas sus propiedades de manera precisa, ya que existen factores ajenos al

método que modifican una o varias de las propiedades teóricas predecibles, este hecho establece la necesidad de evaluar de manera directa las propiedades de interés para la aplicación preestablecida. Al conjunto de pruebas y evaluación directa de las propiedades de interés se le denomina de manera genérica como caracterización, a pesar de que el término es muy amplio.

La caracterización de superficies de películas y recubrimientos de diversos materiales ha recibido una considerable atención a través de los últimos años, lo que ha motivado a mejorar y ampliar las técnicas analíticas con objeto de obtener la mayor cantidad de información de las características estructurales, físico-químicas, morfológicas, entre otras. La información que se obtiene, depende del método de crecimiento, el tipo de sustrato y de la correcta aplicación de la técnica más conveniente, sin embargo, debe considerarse que cada técnica tiene su propia sensibilidad, resolución, límites de detección y que algunas son destructivas.

¿Para qué hacer la caracterización de una película o recubrimiento?

- Para que durante el crecimiento se determine el efecto de las variables del proceso sobre las propiedades y estructura del material.
- Para poder determinar la funcionalidad y establecer los límites de eficiencia para una aplicación específica.
- Para determinar la estabilidad del material base en condiciones de degradación.

Las disciplinas científicas se identifican y distinguen por el equipo experimental y las técnicas de medida que se emplean, lo mismo ocurre con la ciencia y tecnología de

películas delgadas. Inicialmente las películas delgadas solo tenía un uso utilitario de decoración, sin embargo, con el acelerado crecimiento en la utilización de películas delgadas para la industria microelectrónica, además del aumento interdisciplinario de aplicaciones, fue necesario entender la naturaleza intrínseca, que originó nuevas demandas para la caracterización y la evaluación de otras propiedades. Las siguientes tres categorías dan la información esencial, independiente de su última aplicación.

El espesor

La morfología y estructura

La composición química

2.2.1 El espesor

Históricamente, el uso de películas en aplicaciones ópticas estimuló el desarrollo de técnicas para medir el espesor con alta precisión, despreciando otras propiedades importantes como la estructura y composición. La medida del espesor de una película o recubrimiento es fundamental para casi cualquier aplicación o investigación fundamental, sin embargo, existen algunas aplicaciones en las que el espesor de la película no es particularmente crucial para funcionar y como ejemplo de ello se encuentran las películas decorativas y de protección.

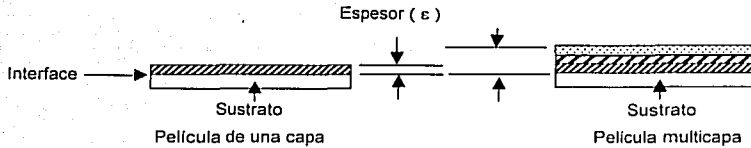


Figura 2.4
Tipos de películas.

La terminología de las películas y recubrimientos es en ocasiones confusa, ya que la denominación de película delgada es aparentemente muy diferente al término recubrimiento, sin embargo, sólo debe optarse por las convenciones establecidas por las diferentes asociaciones:

Película delgada es una estructura sólida cuyo espesor es menor o igual a $1 \mu\text{m}$, es decir, menor a $1/1000 \text{ mm} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$.

Película gruesa es la estructura con un espesor mayor a $1 \mu\text{m}$.

Como recubrimiento debe considerarse a una película gruesa o delgada que modifica substancialmente las propiedades del sustrato, ya sea de manera superficial o bien como una capa difundida en la superficie del material del sustrato.

Las aplicaciones actuales de mayor importancia son en la industria microelectrónica, en donde se requiere de películas multicapa con espesor preciso y un método de

crecimiento reproducible; la medida del espesor se obtiene mediante métodos ópticos y mecánicos y dentro de éstos se clasifican en destructivos y no destructivos.

A continuación se presentan brevemente los principales métodos, su principio físico y la instrumentación necesaria.

Métodos ópticos

Las técnicas ópticas para determinar el espesor de una película se usan ampliamente debido a que se obtienen valores de alta precisión, además de que se hace rápidamente, con frecuencia son no destructivas, el principio básico del que depende la mayoría de las técnicas ópticas es la interferencia de dos o más haces de luz cuya diferencia del camino óptico está relacionado al espesor de la película, los detalles de la instrumentación difieren, dependiendo de la película que se tiene.

2.2.1 (a) Interferencia

Hay un conjunto de métodos ópticos que se basan en el fenómeno de interferencia de luz para poder medir el espesor de una película delgada, en estos métodos, la interacción de dos o más rayos produce la interferencia, la intensidad de la luz se incrementa o se reduce en ciertas direcciones e incluso puede haber una anulación total de las vibraciones u ondas electromagnéticas.

Para películas, una onda plana incide sobre una película de espesor t a un ángulo α . en la interferencia la onda es parcialmente reflejada y parcialmente refractada a un ángulo β , la onda refractada es parcialmente reflejada y refractada sucesivamente, figura 2.5.

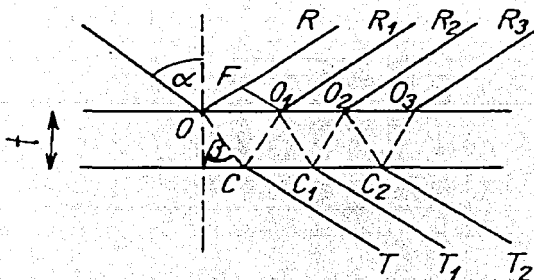


Figura 2.5
Interferencia de luz en una película delgada.

2.2.1 (b) Método de medición del coeficiente de absorción de radiación

En la mayoría de los casos, la radiación se absorbe de acuerdo a la ley exponencial:

$$I = I_0 (1 - R)^2 e^{(-\alpha t)}$$

Donde I_0 es la luz incidente, I la luz transmitida, t el espesor de la película, α el coeficiente de absorción del material para una radiación dada y R la reflectancia de la película

2.2.1 (c) Elipsometría

El método elipsométrico también se conoce como espectroscopia de polarimetría y polarización y con su aplicación directa se obtienen los espesores de películas y recubrimientos, además de sus constantes ópticas.

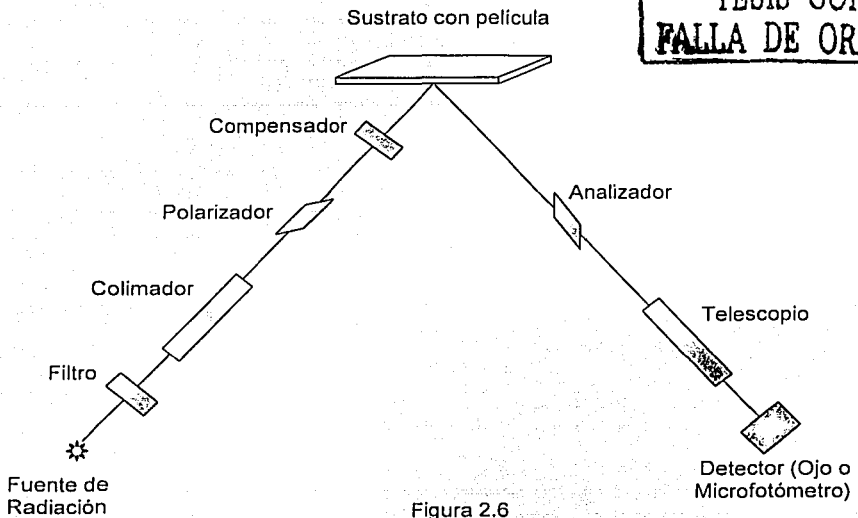


Figura 2.6
Diagrama esquemático de operación de un elipsómetro.

El método consiste en medir e interpretar los cambios en los planos de polarización que ocurren cuando un haz de luz polarizada se refleja sobre la superficie recubierta con un ángulo de incidencia. El diagrama del arreglo de un elipsómetro se muestra en la figura 2.6.

El principio de operación del elipsómetro es como sigue: una fuente de luz monocromática genera un haz colimado y se polariza linealmente, al pasar a través del compensador la luz se polariza circularmente y entonces incide en la superficie de la muestra; después de la reflexión la luz es transmitida a través de un segundo polarizador que sirve como analizador y finalmente la intensidad de luz se mide cuantitativamente por un detector fotomultiplicador. El polarizador y el analizador se

hacen rotar hasta que ocurre la extinción de luz, las lecturas de la extinción permiten determinar la diferencia de fase ($\Delta\epsilon$) y proporción de amplitud ($\tan \psi'$) de los dos componentes de luz reflejada, de éstos se puede obtener el espesor de la película o el índice de refracción (n).

2.2.1 (d) Perfilometría

El instrumento para este método comprende de una punta de diamante de radio 0.7 hasta 2 μm , que ejerce una presión sobre la superficie y se mueve uniformemente; el movimiento vertical de la punta se produce por las irregularidades de la superficie que se transforma en una señal eléctrica que se amplifica y registra.

2.2.1 (e) Método del cuarzo vibrante

Es un método bastante utilizado y la película se crece sobre un electrodo de cuarzo conectado a un circuito oscilador, el cristal de espesor t tiene una frecuencia de resonancia:

$$f = \frac{v_p}{2l} = \frac{N}{t}$$

Donde: v_p es la onda elástica transversal en la dirección del espesor t y N es la constante de la frecuencia.

Si una cierta cantidad de material se deposita sobre el cristal, el espesor se incrementa:

$$dt = (1 / \rho S) dm$$

Donde: dm es la masa depositada, ρ la densidad del cuarzo y S el área de la película, la frecuencia cambia:

$$df = -(f^2 dm) / (N \rho S)$$

En este método es necesario considerar factores adicionales que pueden afectar el cambio de frecuencia y por lo tanto generarían error en la medida del espesor.

2.2.1 (f) RBS

El espesor de las películas delgadas también puede ser determinado por el método nuclear conocido como RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), que se basa en colisiones entre núcleos atómicos, la información involucra mediciones del número y energía de los iones de un haz que retrodispersa después de colisionar con átomos de la superficie de una muestra. Con la información obtenida es posible determinar masa atómica y concentraciones elementales contra profundidad.

2.2.1 (g) Espectrofotometría

La naturaleza de la interacción entre luz y materia depende de la longitud de onda de la radiación y de la estructura de la materia. las longitudes de onda útiles para la espectrofotometría se hallan localizadas en el intervalo que comprende de 200 hasta 780 nm, que es el intervalo UV/Visible, en este, las moléculas absorben energía luminosa que originan transiciones electrónicas que producen movimiento de electrones a un orbital superior, hay que señalar que las moléculas absorben sólo aquellas

longitudes de onda que contienen la cantidad correcta de energía para moverlas a un estado de energía superior, el resultado de esta absorción es una gráfica de absorbancia versus longitud de onda (espectro de absorbancia).

En el espectrofotómetro pasa luz de longitud de onda conocida a través de una muestra y se mide la cantidad de luz que alcanza una fotocelda ubicada al otro lado, los resultados se presentan como un porcentaje de Transmitancia o como Absorbancia, el porcentaje de Transmitancia es simplemente la proporción de radiación incidente que llega a la fotocelda, en otras palabras, la Transmitancia es consecuencia de las interacciones entre los fotones y las partículas absorbentes.

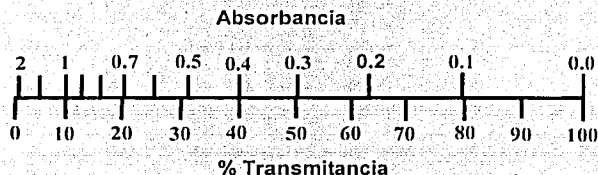


Figura 2.7

Escala que muestra la conversión logarítmica de la absorbancia para diferentes valores de la Transmitancia.

2.3 Morfología y estructura.

La mayoría de las propiedades físicas de las películas delgadas utilizadas en aplicaciones prácticas dependen considerablemente de su estructura final, por consiguiente, es importante conocer que factores pueden influir en la estructura durante el crecimiento de la película e incluso procesos más allá del crecimiento de la misma. Para determinar la estructura atómica de los sólidos se utilizan los métodos de difracción, estos métodos se basan en los principios generales de la difracción de las

ondas o partículas al pasar a través de una sustancia cristalina, que para aquéllas hace las veces de red de difracción peculiar, cuyo parámetro es igual al orden de magnitud a la distancia interatómica media (10^{-10} m); la imagen de difracción se obtiene al dispersarse la radiación en el cristal y se fija en una película o placa fotográfica. Por medio de la imagen de difracción se puede tener una idea en forma inmediata y cualitativa del estado estructural del sólido, si la figura de difracción es un conjunto de reflejos puntuales obtenidos al dispersarse la radiación en determinados sistemas de planos cristalográficos $\{hkl\}$, el sólido exhibe la imagen que corresponde a una estructura monocristalina, figura 2.7 (a), si la figura de difracción es un conjunto de anillos concéntricos (cuando se registra sobre una placa fotográfica plana) el sólido exhibe una imagen que corresponde a una estructura policristalina, figura 2.7 (b) finalmente, si en la figura de difracción hay un halo difuso, o dos como máximo, la imagen pertenece a un sólido amorfo, figura 2.7 (c).

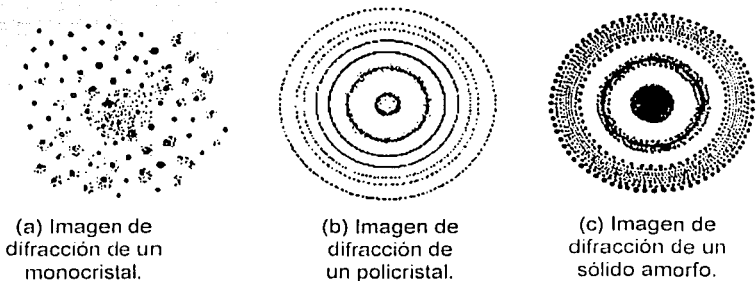


Figura 2.8
Patrón de difracción: (a) Sólido monocristalino, (b) Sólido Policristalino, (c) Sólido amorfo.

2.3.1 Microestructura de condensados de PVD

La condensación de depósitos producidos por el método PVD (Physical Vapor Deposition), en el caso más general, son depósitos policristalinos y las variables principales involucradas son:

- (a) naturaleza del sustrato
- (b) temperatura del sustrato durante el crecimiento del depósito
- (c) velocidad de depósito
- (d) espesor del depósito
- (e) ángulo de incidencia del flujo de vapor
- (f) presión y naturaleza del gas de trabajo

Contrario a lo que podría ser intuitivamente esperado el depósito no inicia como una película continua o una monocapa de espesor que va creciendo, sino que se forman núcleos tridimensionales en sitios favorecidos en el sustrato, estos núcleos crecen lateralmente y en espesor (fase llamada crecimiento de islas), finalmente, al hacer contacto una con otra forman una película continua, figura 2.3.

Las propiedades de la película son el resultado de las condiciones de crecimiento y el efecto de éstas durante el depósito, en el sputtering, los átomos eyectados del blanco llegan al sustrato en diferentes direcciones y con energías de entre 0.03 a 20 eV, además de que átomos energéticos reflejados del gas y iones del sputtering entregarán energía a la película y producirán re-sputtering.

El efecto de los parámetros anteriores sobre la estructura de la película está representado por el diagrama de zonas desarrollado por Movchan y Demchishin y

modificado por Thornton, inicialmente los ejes del diagrama fueron la temperatura T_s (normalizado a la temperatura de fusión del material T_m) y presión de gas Argón. Una vez que se forma la película continua la evolución de la morfología estructural es como sigue: a bajas temperaturas la movilidad superficial de los adátomos es reducida y la estructura crece como cristalitas adelgazadas, la estructura no es completamente densa sino que contiene porosidades entre los cristalitas, también contiene una alta densidad de dislocaciones y un nivel alto de tensión. Figura 2.9, zona I[14].

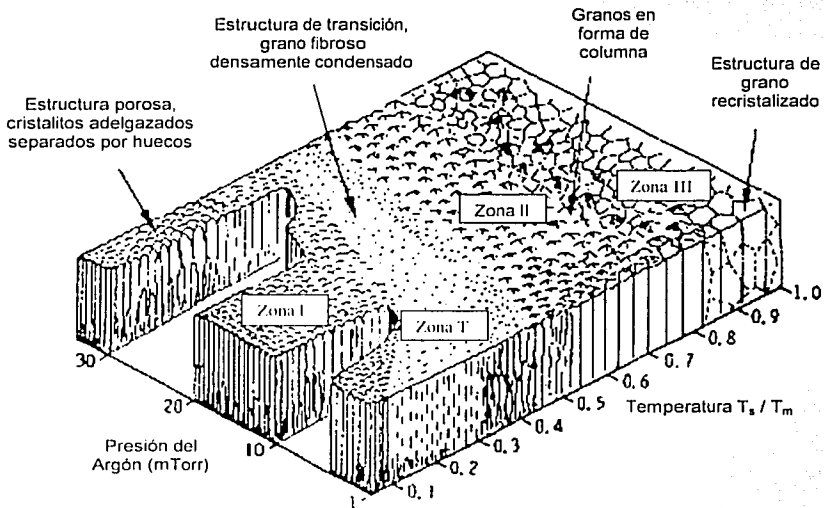


Figura 2.9
Zonas estructurales en condensación (Thornton).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuando la temperatura del sustrato aumenta, la movilidad superficial de los adátomos aumenta y la morfología estructural se transforma primero a aquella de la zona T, es decir, granos fibrosos herméticamente condensados con límites de grano débiles y después a una densidad completa de morfología columnar, figura 2.9 zona II, el tamaño de los granos columnares aumenta cuando la temperatura de condensación aumenta. Finalmente, a temperaturas más altas la estructura muestra una morfología de grano equidimensional, figura 2.9 zona III[14,15].

2.4 Composición química

Las propiedades de las películas delgadas también son determinadas por su composición química, el contenido y tipo de impurezas y por el tipo y densidad de defectos estructurales.

Cuando partimos de la idea de depositar una película delgada de algún material frecuentemente se intenta obtener las mismas propiedades del material usado como blanco, excepto que en forma de película delgada, sin embargo, esto no es lo que generalmente se obtiene ya que el proceso de sputtering por sí mismo afecta la composición de la película, lo que no es de sorprender, al menos para el caso de metales que reaccionan con vapor de agua o sus componentes, además de que existe la continua desgasificación de los componentes del sistema, que son incorporados en el material de la película como impurezas.

2.4.1 Defectos en los cristales

En los cristales reales no se puede observar el orden impecable y la periodicidad rigurosa en la ubicación de los átomos, diversos experimentos indican que en los

cristales se quebranta la regularidad de la colocación de los átomos en una u otra forma a pesar de que los átomos se colocan en la red cristalina en aquellos lugares que corresponden a su equilibrio, esto no significa que se encuentran sin movimiento. Los átomos en el cuerpo sólido, igualmente que en el líquido y el gas, constantemente realizan movimientos térmicos cuya energía determina la temperatura del cuerpo, estos movimientos tienen un carácter de pequeñas oscilaciones alrededor de la posición de equilibrio, que es el nudo de la red, incluso si el cristal tuviese una estructura regular ideal, los movimientos térmicos de los átomos por sí mismos alterarían la periodicidad rigurosa de la red ya que las oscilaciones de los átomos, incluso a temperaturas moderadas, puede conducir a una alteración sensible de la periodicidad de la red[1].

Como se mencionó, con el cambio de la temperatura varía el grado de alteración la periodicidad de la red, estas alteraciones térmicas de la estructura regular de la red siempre existen y son como el fondo en el que se desarrollan todos los fenómenos de los cristales, lo que implica que todas las propiedades de éstos, prácticamente, dependen en una u otra forma de la temperatura. Sólo para el cero absoluto el cristal se encuentra como liberado de estas alteraciones de la periodicidad como si encontrara completamente ordenado y solamente durante el cero absoluto es posible el estado de equilibrio completo, pero sólo en este caso si en el cristal no hay ninguna otra alteración de la estructura o defectos como está admitido llamarlos.

Aquellos defectos que no se refieren a los movimientos térmicos, a pesar de que se originan precisamente debido a ellos, también existen prácticamente siempre y todos ellos tienen una influencia bastante importante en las propiedades de los cristales. Algunas de las formas más importantes de defectos son: del tipo llamado defectos de Schottky que consiste en que cualquier nudo de la red, en donde debería encontrarse

los átomos, resulta estar desocupado, estos "sitios vacantes" (ausencia de átomos en el nudo de la red) originan un desplazamiento de los átomos vecinos con relación a su posición normal, lo que conduce a una alteración considerable de la regularidad en la estructura de la red en la zona del sitio vacante.

Otro tipo de defectos llamados defectos de Frenkel, se origina cuando alguna partícula abandona su lugar en el nudo de la red y se sitúa en cualquier lugar entre los nudos (lugares "internodales"); cerca de los átomos que ocupan su lugar "legal" en la red, en este caso, se forman a la vez dos defectos (par de Frenkel), ya que el nudo vacío y el átomo entre los nudos infringen en la misma medida la regularidad de la red. Los defectos del tipo descrito anteriormente, se conocen como defectos puntuales.

La tercera forma de defectos en el cristal consiste en que algunos lugares de la red están ocupados por átomos extraños que forman impurezas en la sustancia fundamental, los defectos de esta forma en algunos casos ejercen una gran influencia en las propiedades del cristal.

Otra forma de defectos son las llamadas dislocaciones (defectos lineales), que consisten en que en una parte del cristal aparece un plano atómico más que en la otra, el plano atómico "sobrante" es una deformación de la red; las dislocaciones son parte importante en los cristales debido a que la presencia de una dislocación conduce a una disminución en la rigidez, además de influir en el proceso de crecimiento de los mencionados cristales.

En los cristales también existen defectos superficiales (dos dimensiones) que son: primero la superficie del propio cristal; segundo, los límites entre las distintas partes del cristal, orientadas de modos diferentes (bloques de mosaico); tercero, los límites entre los cristalitos en el policristal (límites de los granos). Finalmente, también existen los

defectos volumétricos (tres dimensiones) en forma de poros y grietas que algunas veces se hallan en los cristales[1,7].

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La orientación académica del Laboratorio de Películas Delgadas y Alto Vacío requiere de la preparación y caracterización de películas delgadas aplicadas a la energía solar y películas reflejantes de diferentes materiales. Sin embargo, como se mencionó en el capítulo precedente, la metodología de caracterización, así como las variables asociadas a cada instrumento de medición son de carácter general, por lo que en este trabajo se presentan los procedimientos generales, sin tomar en cuenta los materiales específicos involucrados en las disciplinas que se cultivan en el Laboratorio.

Para crecer las películas, es necesario tener un sustrato sólido que proporcione el soporte mecánico a la estructura, para este trabajo se usaron sustratos de vidrio de 2.5 cm de ancho por 10 cm de longitud que son conocidos como porta objetos de la marca Corning; los porta objetos se recortaron para obtener muestras de 2.5 cm x 1.0 cm y un espesor nominal del fabricante de 0.08 a 0.11 cm. Las dimensiones de los sustratos están sujetas a las dimensiones admisibles para los diferentes instrumentos de caracterización.

Antes del depósito de la película delgada, los sustratos de vidrio se preparan para eliminar al máximo la contaminación superficial, el proceso consiste en lavar los sustratos con diferentes solventes para eliminar impurezas de origen orgánico e inorgánico a nivel superficial. La limpieza es fundamental en la caracterización porque ofrece confianza sobre la integridad de las películas y además hay mejor adherencia de la película delgada o recubrimiento con el sustrato. En la Figura 3.1, se muestra un diagrama de la cámara de crecimiento de películas delgadas por sputtering instalada en

el Laboratorio de Alto Vacío y Películas Delgadas del Departamento de Física Experimental del Instituto de Física.

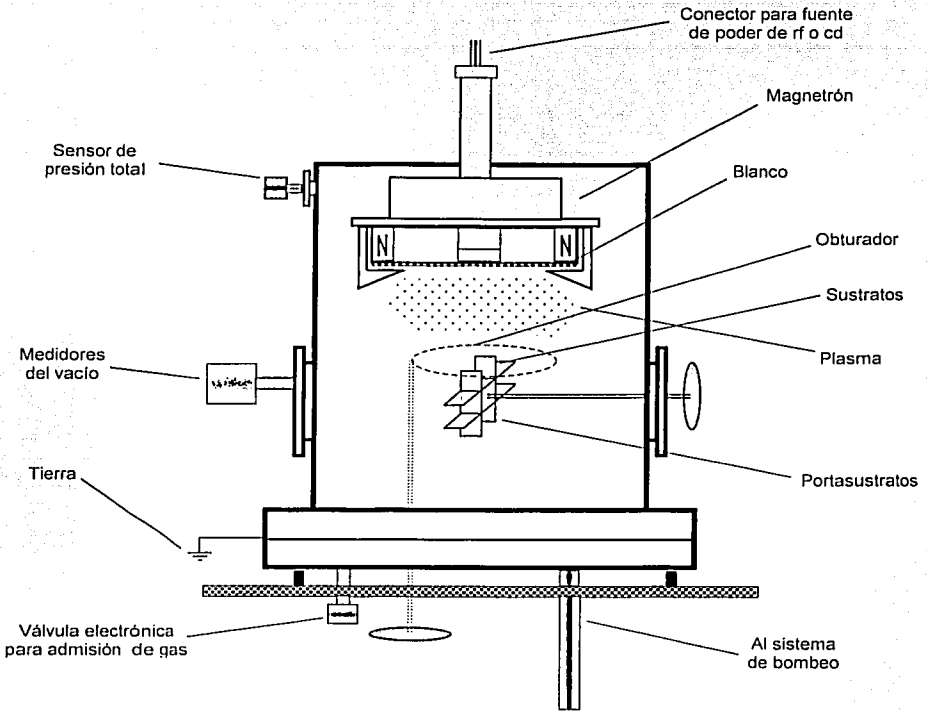


Figura 3.1
Diagrama del Sistema de Crecimiento de Películas Delgadas por el Método de Sputtering

3.1. El Sistema de Crecimiento

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1.1 - La cámara de crecimiento.

La cámara de proceso está fabricada de Acero Inoxidable 304 no magnético con las siguientes dimensiones:

Diámetro = 25 cm

Altura = 30 cm

Volumen = 14720 cm³

Área de la superficie interna = 2356.2 cm²

Presión de vapor del SS304 menor a 10⁻¹⁰ Torr / cm² seg °C

La cámara tiene 13 puertos que incluyen: puertos de alto vacío, pre vacío, un obturador, tres ventanas de vidrio de 7.5 cm de diámetro, un puerto de entrada de gas de trabajo, dos puertos para los medidores de vacío, uno de ellos un sensor de presión total para control de presión, un puerto en la tapa superior donde se acopla la fuente de sputtering tipo magnetrón, un puerto de venteo y un puerto para un porta sustratos con calefactor. La cámara se evacúa con un sistema de bombeo integrado por una bomba de alto vacío de difusión de aceite con velocidad de bombeo nominal de 400 lts / seg, ésta velocidad de bombeo se reduce notablemente por la presencia de una trampa esférica de LN₂ y una válvula de alto vacío de tipo mariposa de 7.5 cm de diámetro. La bomba de difusión de aceite se apoya con una bomba rotativa de paletas cuyo desplazamiento es de 5 m³ / hr; la bomba mecánica tiene una doble función: apoyo a la bomba de difusión y es la responsable del prevacío en la cámara de crecimiento. Con la configuración anterior, la cámara alcanza una presión base (p_b) en el orden de 3 x 10⁻⁶ Torr.

Los métodos físicos en donde se genera vapor de un blanco requieren de condiciones de baja densidad molecular residual para asegurar la calidad de la estructura sólida que se genera; en el sistema del Laboratorio, cuando la presión base es de 3×10^{-6} Torr, la densidad molecular es cercana a 9×10^{10} partículas / cm^3 a 20°C , con esto, la presión parcial de O_2 es menor a 10^{-9} Torr, lo cual evita la oxidación de los vapores así como de la película en proceso de crecimiento. Además, para el método de sputtering, es indispensable que la presión base del sistema sea muy baja para aumentar la relación gas residual al gas de trabajo.

Para generar el vapor del material se usa una fuente de sputtering tipo magnetrón con geometría circular que se construyó en el taller general del IFUNAM, los materiales involucrados son Aluminio 6063 y Acero Inoxidable 304 no magnético; la fuente de sputtering circular permite erosionar blancos de materiales no magnéticos de 75 mm de diámetro y de 0.127 mm hasta 3.0 mm de espesor, para blancos magnéticos las dimensiones son 75 mm de diámetro y 0.127 mm de espesor.

El campo magnético de la fuente de sputtering es un arreglo de imanes permanentes de SmCo con intensidad máxima de 2 KGauss, cabe destacar que el diseño de la fuente de sputtering permite que se alimente con corriente directa por medio de una fuente de 1.5 KWatts o con una fuente de corriente alterna en el intervalo de radiofrecuencia a 13.56 MHz y potencia máxima de 600 Watts. La fuente de corriente directa se usa para depositar materiales conductores y la de radiofrecuencia permite depositar materiales conductores, semiconductores y aislantes.

3.1.2 Instrumentación y control de flujo de gases.

De acuerdo a lo presentado en el capítulo I, el método de sputtering es muy versátil, ya que permite crecer películas y recubrimientos de prácticamente cualquier material y sobre cualquier sustrato sólido que cumpla con los requerimientos para alcanzar un alto vacío en la cámara de crecimiento, estas propiedades únicas del método se aprovechan al máximo en la cámara de crecimiento del Laboratorio, ya que además del sistema de bombeo, la cámara cuenta con un sistema automatizado de control de presión del gas de trabajo, así, una vez que se alcanza la presión base de la cámara de crecimiento, basta seleccionar una presión de trabajo para la preparación de las muestras. Se utilizó gas Argón de alta pureza como gas de trabajo y la línea del sistema de introducción es de Acero Inoxidable 304, lo que asegura que la pureza del gas se conserva desde el tanque hasta la cámara de crecimiento.

En la Figura 3.2 se presenta el diagrama del sistema de control por presión:

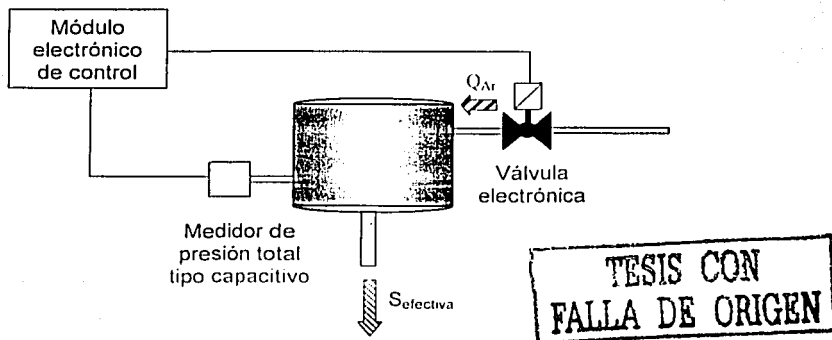


Figura 3.2
Sistema de introducción del gas de trabajo.

De acuerdo al diagrama de la figura 3.2, el gasto de Argón que se admite a la cámara de crecimiento depende de la presión seleccionada por el usuario, el valor de la presión se obtiene con un sensor de tipo capacitivo, así, la apertura de la válvula electrónica depende de la presión real de la cámara de crecimiento. La presión de trabajo es alta, por lo que el flujo de Argón debe ser mayor a la velocidad de bombeo efectiva de la bomba de alto vacío de difusión.

Las condiciones en las que se prepararon las muestras objeto del presente trabajo son:

$$\text{Presión base de la cámara de proceso} = 3 \text{ a } 5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$$

$$\text{Presión de trabajo} = p_{\text{base}} + p_{\text{Argón}} = 8 \times 10^{-4} \text{ a } 2 \times 10^{-3} \text{ Torr}$$

De las anteriores, se deduce una relación aproximada de 1000:1 de Argón respecto de los gases residuales, esta condición asegura una producción alta de iones (proyectiles) durante la descarga gaseosa y como resultado una tasa alta de erosión del blanco.

La presión de la cámara de crecimiento se mide con sensores tipo termopar para el intervalo de presión atmosférica a 1×10^{-3} Torr y para el intervalo de alto vacío se usa un sensor de cátodo frío tipo Pening, los dos sensores están instalados en la cámara de crecimiento.

3.1.3 El dispositivo portasustratos.

Tomando en cuenta el modelo teórico del cos n para la distribución de material sobre un sustrato, se diseñó y construyó un portasustrato que permita crecer películas hasta en cuatro sustratos de vidrio de 1.0 cm x 2.5 cm, la distancia entre el blanco y los sustratos es fija. La Figura 3.3 es un diagrama del arreglo para crecimiento de las muestras; la idea de crear un dispositivo donde se pudieran colocar varios sustratos está

fundamentada en el hecho de que se tienen las mismas condiciones de crecimiento de los recubrimientos, ya que dicho portasustratos permite que con sólo hacer una rotación de 90° se logra un cambio de sustrato.

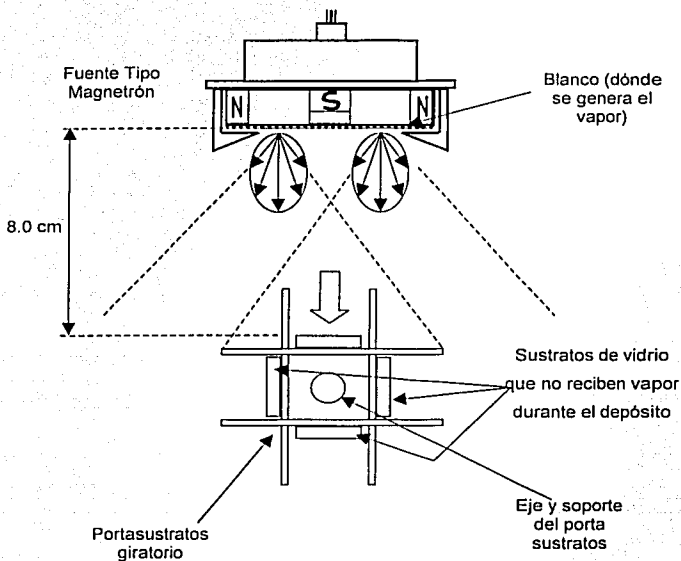


Figura 3.3
Diagrama esquemático del porta sustratos y zona de vapor.

3.2 Preparación de muestras.

Se prepararon ocho películas, cuatro con el blanco de Níquel y cuatro con el blanco de Titanio; los sustratos se colocaron en el portasustratos rotativo y se procedió a iniciar la etapa de prevacío del sistema en conjunto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. Se hace vacío en el sistema hasta una presión base de 3×10^{-6} Torr.
2. Se refrigera la fuente magnetrón con agua a 15° C y un gasto de 1.5 gpm
3. Se fija la presión de trabajo en el controlador automático y se introduce el gas de trabajo hasta una presión en el intervalo de 1 a 3×10^{-3} Torr.
4. Se aplica la diferencia de potencial, programando una potencia de 250 Watts en la fuente de poder de corriente directa. La fuente de alimentación permite controlar el voltaje, la corriente o la potencia; además, alcanza la potencia seleccionada en forma de rampa, este hecho es importante ya que se evita una descarga instantánea o chispazo.
5. La ionización del Argón se inicia y se presenta la descarga gaseosa auto sostenida cuando se alcanza la potencia seleccionada.
6. El plasma confinado a la región cercana al blanco da origen a la erosión del blanco; cabe destacar que la corriente iónica es una función lineal -en un intervalo- de la presión del gas de trabajo.
7. Cuando se inicia el proceso de sputtering, se toma un tiempo de 3 a 5 minutos para que la superficie del blanco se "limpie", es decir, dado que el blanco se ha expuesto a la atmósfera se produce una oxidación superficial, la que debe eliminarse antes de preparar la película.
8. Posteriormente, se abre el obturador y se toma el tiempo de crecimiento.
9. Ya que se tiene la película, sólo se gira el portasustratos 90° , para crecer otra película con las mismas condiciones de presión, temperatura y potencia. El portasustratos permite colocar hasta cuatro sustratos.
10. Terminado el proceso de depósito de las películas, se apaga la fuente de poder y se cierra la válvula del gas de trabajo, lo que termina la descarga gaseosa.

11. Las películas obtenidas se dejan en la cámara para evitar, en lo posible, que se adhieran gases ambientales u otro tipo de impureza, por diferencia de temperatura en el ambiente y el recubrimiento.
12. Se sacan las películas para preparar las muestras de acuerdo a las características propias de cada técnica de análisis.
13. Para el caso en que se utiliza una fuente de radio frecuencia, los pasos se repiten del 4 al 12.

3.3 Parámetros experimentales

Tipo de sustrato: Vidrio Corning (área de 2.5 cm de ancho y 1cm de longitud)

Distancia del blanco al sustrato = 8.0 cm.

Prevacio = 1×10^{-3} Torr.

Alto vacío = 9×10^{-6} Torr.

Presión de trabajo = $1-3 \times 10^{-3}$ Torr.

Gas de trabajo: Argón 99.999

Potencia = 250 Watts con cd y 180 Watts con RF

3.4 Técnicas de análisis

3.4.1 SEM / EDS

La técnica de microscopía electrónica de barrido requiere que la muestra a observar sea colocada en un portamuestras como el de la Figura 3.4 (a), para obtener el análisis químico y la morfología de la superficie; para determinar el espesor del recubrimiento se colocó en forma vertical, Figura 3.4 (b).

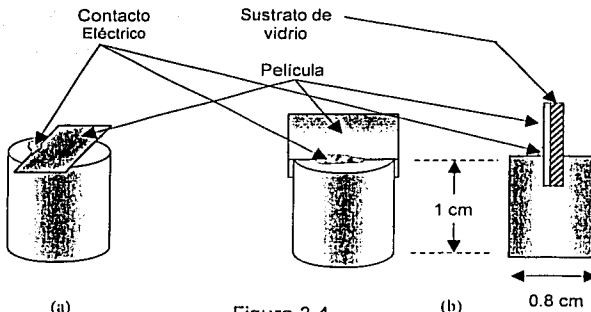


Figura 3.4

Esquema de los portamuestras del SEM/EDS, (a) para análisis químico y morfología; (b) para determinación del espesor del recubrimiento.

3.4.2 TEM

Esta técnica de análisis brinda información de la estructura cristalográfica del recubrimiento, para este caso fue necesario hacer el recubrimiento sobre un sustrato de sal (NaCl) para que posteriormente se retirara la película del sustrato y colocarla en una de las rejillas propias del microscopio. La Figura 3.5 muestra el arreglo.

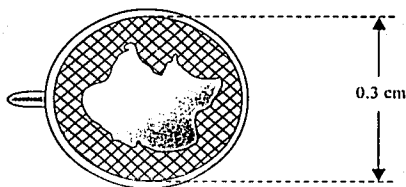


Figura 3.5

Esquema de una rejilla de difracción y una sección del recubrimiento sin sustrato.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.4.3 RBS

La técnica RBS proporciona la medida del espesor del recubrimiento, para este análisis sólo fue necesario aterrizar las muestras, es decir, colocar algún contacto a tierra con la película para evitar que se cargue debido a que el sustrato es un aislante.

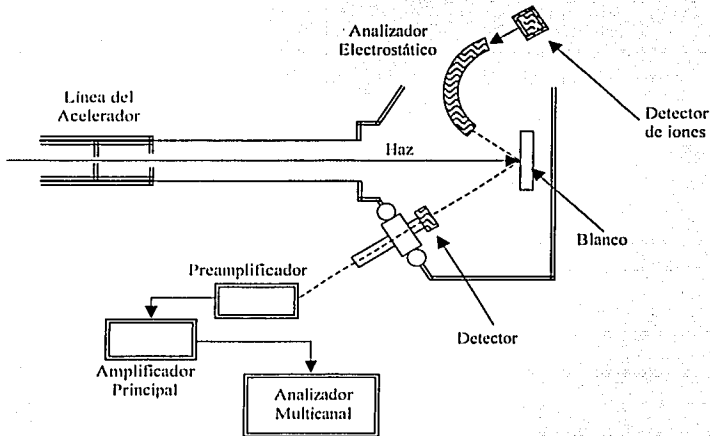


Figura 3.6

Esquema del arreglo de un espectrómetro de Retrodispersión de Rutherford.

3.4.4 Espectrofotometría.

Espectro de Absorbancia.

La disciplina tecnológica del Laboratorio de alto vacío y películas delgadas requiere además de la caracterización estructural, el análisis de composición química y la determinación del espesor de las películas que se producen, asimismo, resulta útil una caracterización óptica específica del espectro de absorción en el intervalo UV-visible, ya

que en arreglos fotovoltaicos es necesario crecer multicapas delgadas semiconductoras de tipo N y P, así como materiales conductores.

La evaluación de la absorbancia de una película resulta importante cuando se busca establecer un parámetro "equivalente" al espesor de una película o recubrimiento, debido a que la absorbancia es linealmente proporcional a la concentración, de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$A_{\lambda} = \log_{10} (P_0 / P) = \epsilon b c$$

Donde:

A_{λ} es la absorbancia total medida a la longitud de onda λ .

P es la potencia del haz luego de atravesar la muestra

P_0 la potencia del haz incidente

ϵ la absorptividad

b el camino óptico

c la concentración del material absorbente (constante)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados y una breve discusión de la caracterización de las películas de Titanio y Níquel crecidas por el método de sputtering; la caracterización se realizó en los equipos disponibles en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

4.1 Microscopia Electrónica de Transmisión.

En el microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL 100CX, un haz de electrones favorablemente enfocado se dirige hacia una muestra delgada (<200 nm). Estos electrones energéticos incidentes interactúan con los átomos de la muestra produciendo radiación característica y partículas que proporcionan información para la caracterización de los materiales. La información se obtiene de los electrones transmitidos, reflectados y retrodispersados, de los electrones secundarios y por la emisión de fotones.

4.1.1 Micrografías del microscopio electrónico de transmisión JEOL 100CX.

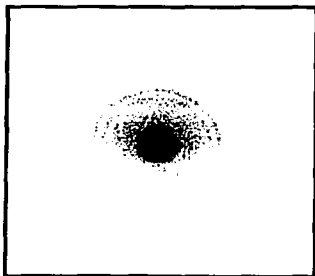


Figura 4.1. Micrografía de transmisión donde se muestra el patrón de difracción para la película de Titanio, su estructura es policristalina.

En la micrografía de la película de Ti se puede observar un patrón de difracción de círculos concéntricos, que de acuerdo a los fundamentos presentados en el capítulo II, permite deducir que la estructura generada es de carácter policristalino.

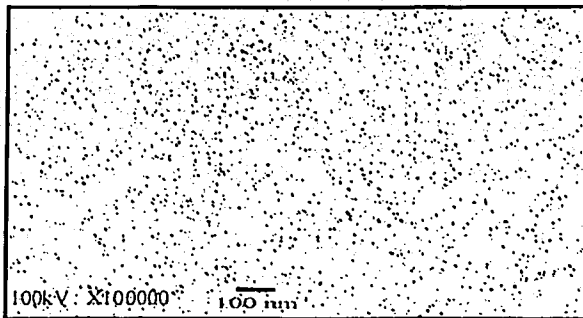


Figura 4.2 Micrografía de transmisión de campo claro de la muestra de Ti, a 100 000 aumentos,

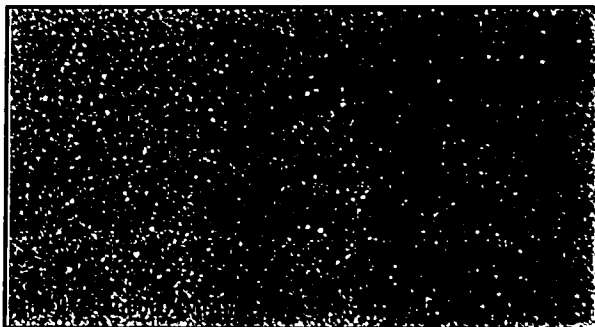


Figura 4.3. Micrografía de transmisión de campo oscuro de la muestra de Ti, a 100 000 aumentos.

De las micrografías superficiales de campo claro y campo oscuro que se muestran, fue posible determinar el tamaño de grano (10 nm) en forma directa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.2 Micrografías obtenidas en el TEM JEOL 100CX para muestras de Níquel.

Al igual que en las muestras de Ti, las siguientes micrografías corresponden a una película delgada (espesor menor a 1×10^{-6} m) de Níquel (Ni).

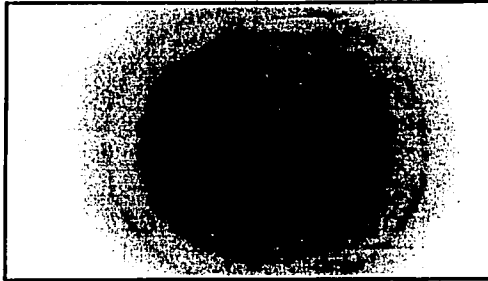


Figura 4.4. Micrografía que muestra el patrón de difracción para la muestra de Ni, su estructura es policristalina.

En las micrografías de una sección de la muestra de Níquel, el patrón de difracción resultante indica claramente que se tiene una estructura policristalina.

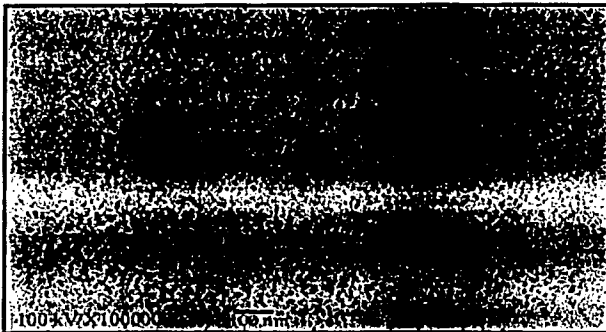


Figura 4.5 Micrografía de campo claro de la muestra de Ni, a 100 000 aumentos.

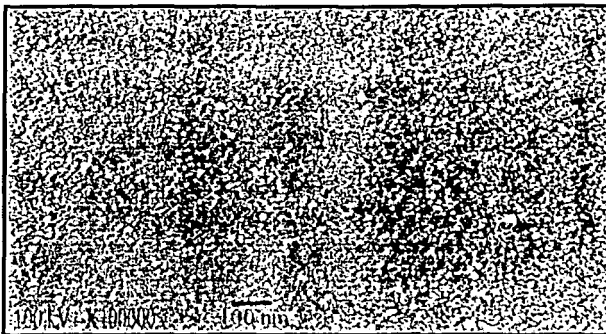


Figura 4.6 Micrografía de campo oscuro de la muestra de Ni, a 100 000 aumentos.

De las micrografías superficiales de Níquel de campo claro y campo oscuro que se muestran, también fue posible determinar el tamaño de grano que fue de entre 5-20 nm.

4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

En el microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL LV-5600 las muestras objeto deben estar libres de agua, solventes u otro material que evapore en el intervalo de presión de operación del equipo; esta condición asegura la integridad del mismo y de la muestra; además, las muestras deben ser conductoras o bien colocarse en un portamuestras conductor. Para este caso, las películas de Titanio y Níquel no representan un problema de contacto eléctrico en virtud de que son conductoras y sólo fue necesario colocar un contacto eléctrico simple como se muestra en la figura 3.4.

Cuando el haz de electrones incide en la muestra produciendo electrones secundarios, son colectados por un detector secundario o un detector de electrones retrodispersados, convirtiéndolos en un voltaje amplificado, que se aplica a la rejilla de un tubo de rayos catódicos (TRC) y produce diferentes intensidades en los puntos de

TESTS CON
FALLA DE ORIGEN

luz, la imagen generada consiste de miles de puntos de intensidad variable en la pantalla del TRC que corresponde a la topografía de la muestra.

4.2.1 Micrografía obtenida con el microscopio electrónico de barrido para determinar el espesor del recubrimiento.

La micrografía de la Figura 4.7 corresponde a una película de Titanio en posición vertical, es decir, el plano superficial es paralelo al haz electrónico; en este caso, los electrones inciden en el borde del arreglo, esta posición permite observar el sustrato y estimar el espesor de la película. Con el microscopio de barrido disponible, fue posible estimar el espesor de la película en un intervalo, además, se observa una interfase definida, esto implica que se trata de un recubrimiento superficial (conocido como over coating), es decir, no existe difusión. Este hecho es normal dadas las condiciones de temperatura del sustrato durante el crecimiento de la película.

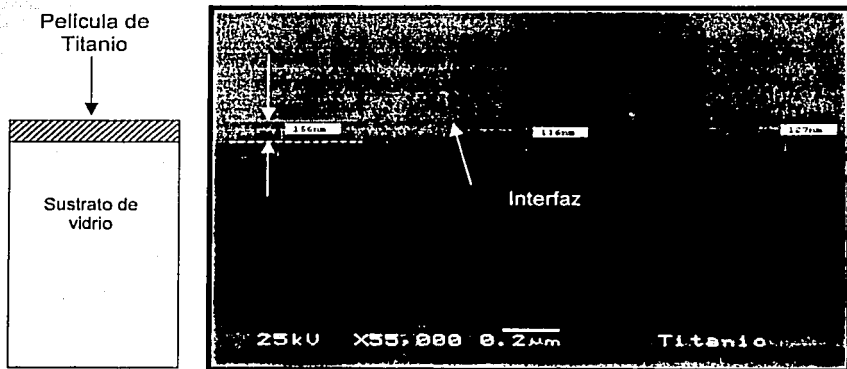


Figura 4.7 Micrografía donde se muestra la aproximación del espesor del recubrimiento, por medio del microscopio electrónico de barrido. El espesor estimado para esta película de Titanio fue de 100 nm (0.1 μm).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2.2 Micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido.

La siguiente micrografía corresponde a una película de Titanio

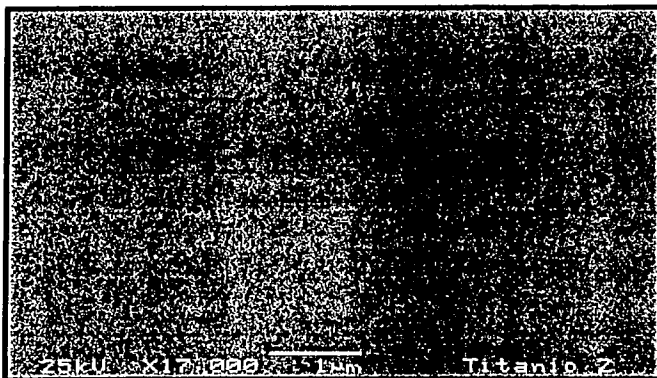


Figura 4.8 Se observa una película uniforme y suave, el tamaño de grano es menor a la resolución de equipo por lo que la información mediante esta técnica en cuanto a la morfología es muy limitada; cabe señalar que en estos casos, puede realizarse una evaluación con microscopio de tunelaje y fuerza atómica.

La siguiente micrografía corresponde a una película de Níquel



Figura 4.9 Al igual que la muestra de Titanio, se observa una superficie suave y en ninguno de los casos es posible determinar el tamaño de grano por la técnica SEM.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3 Microanálisis Químico por SEM / EDS

Microanálisis de Rayos X en microscopía electrónica de barrido.

El uso de técnicas analíticas no destructivas es cada vez más habitual en diversos campos de la ciencia en general y de la Ciencia de Materiales en particular; entre estas técnicas, el microanálisis por energía dispersiva (EDS) como complemento a la microscopía electrónica resulta una herramienta de especial interés en áreas de aplicación tan variadas como el control de calidad durante la fabricación de materiales, o bien estudios de los procesos de difusión, de corrosión, la caracterización de contaminantes ambientales y análisis químico, entre otros. Con esta técnica se obtuvo un análisis químico de los sustratos de vidrio Corning que se usan en el Laboratorio de Alto Vacío y Películas Delgadas; cabe señalar que no se encontró una referencia del fabricante (hoja técnica).

4.3.1 Análisis químico por la técnica EDS para el sustrato.

Los resultados del análisis químico por la técnica EDS se obtienen directamente.

Livetime : 100,0 Sec.			
Technique: Least Squares Fit			
Elements Present:			
C(6), O(8), Na(11), Al(13), Si(14), K(19), Ca(20)			
Possible Additional Elements:			
Mg(12)			
Energy (keV)	Intensity (counts)	Elements Present	Elements Possible
0.272	2517	C Ka	
0.530	89550	O Ka	
1.051	35041	Na Ka	
*1.271	7239		Mg Ka
1.495	3329	Al Ka	
1.751	159490	Si Ka	
3.322	640	K Ka	
3.702	6613	Ca Ka	
4.015	813	Ca Kb1	
* Check peak labels manually, or acquire additional data for better statistics and re-run Automatic Ident.			

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

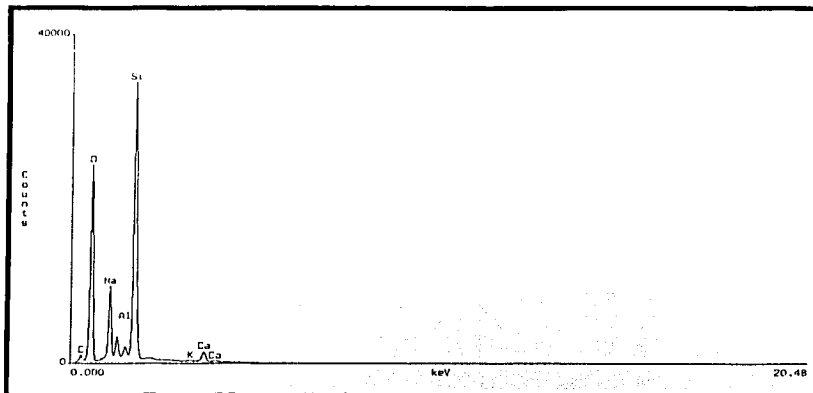


Figura 4.10 Espectro Rayos X, obtenido por SEM / EDS para el sustrato (Vidrio Corning).

4.3.2 Análisis químico por EDS para el recubrimiento de Titanio.

Elements Present:			
O(8), Na(11), Si(14), K(19), Ca(20), Ti(22)			
Possible Additional Elements:			
S(16), Sc(21)			
Energy (keV)	Intensity (counts)	Elements Present	Elements Possible
0.159	853	unidentified	
0.452	---	Ti La1	
0.525	88494	O Ka	
1.046	47039	Na Ka	
1.281	7519	unidentified	
1.751	541465	Si Ka	
*2.314	3272		S Ka
3.319	4247	K Ka	
3.704	34382	Ca Ka	
*4.041	4616	Ca Kb1	
			Sc Ka
4.521	14318	Ti Ka	
4.932	1761	Ti Kb1	

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Como se observa en el reporte del sistema película-sustrato, a los componentes del vidrio se suma el Titanio; sin embargo, no es posible determinar si se trata de Ti, TiO, TiO₂.....

Standardless Analysis				
Element	Relative k-ratio	Error (1-Sigma)	Net Counts	Error (1-Sigma)
Si-K	0,56808	+/- 0,00236	548855	+/- 2279
O -K	0,26284	+/- 0,00215	97546	+/- 799
Ca-K	0,07687	+/- 0,00184	36358	+/- 870
K -K	0,00881	+/- 0,00123	4755	+/- 666
Ti-K	0,04786	+/- 0,00149	17339	+/- 541
Na-K	0,03555	+/- 0,00083	33390	+/- 778

Adjustment Factors	K	L	M
Z-Balance:	0,00000	0,00000	0,00000
Shell:	1,00000	1,00000	1,00000

PROZA Correction Acc.Volt.= 15 kV Take-off Angle=46,58 deg
Number of Iterations = 5

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
Si-K	0,3592	1,174	32,27	Si	42,16 +/- 0,18	13,135
O -K	0,1662	2,641	58,97	O	43,89 +/- 0,36	---
Ca-K	0,0486	1,137	2,97	Ca	5,53 +/- 0,13	1,207
K -K	0,0056	1,178	0,36	K	0,66 +/- 0,09	0,147
Ti-K	0,0303	1,237	1,68	Ti	3,74 +/- 0,12	0,584
Na-K	0,0225	1,769	3,76	Na	4,02 +/- 0,09	1,530
Total			100,00	Total	100,00	16,702

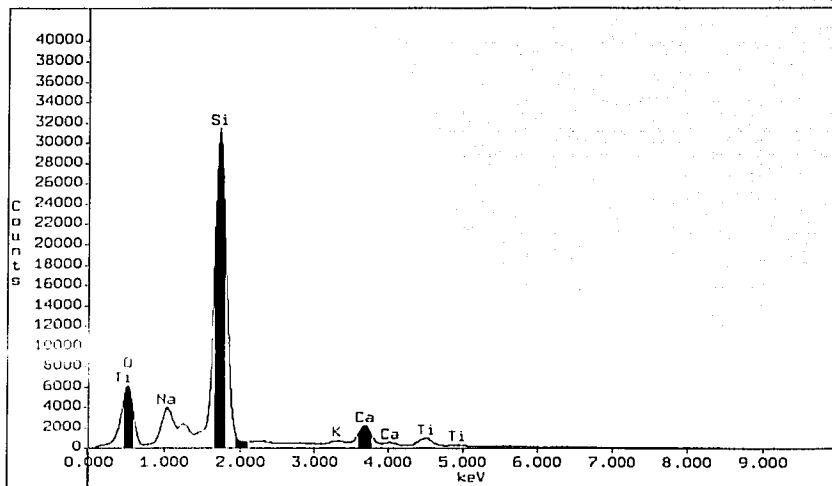


Figura 4.11 Espectro de Rayos X, obtenido por SEM / EDS para el sustrato con recubrimiento de Titanio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3.3 El análisis también se obtuvo para el sistema sustrato de vidrio-película de Níquel, los resultados se muestran a continuación.

Análisis químico por EDS para el recubrimiento de Níquel

Elements Present:			
C(6), O(8), Na(11), Al(13), Si(14), K(19), Ca(20), Ni(28)			
Possible Additional Elements:			
Mg(12)			
Energy (keV)	Intensity (counts)	Elements Present	Elements Possible
0.274	405	C Ka	
0.530	7422	O Ka	
0.866	4111	Ni La1	
1.057	3516	Na Ka	
*1.269	1408		Mg Ka
1.491	608	Al Ka	
1.752	64762	Si Ka	
3.327	1210	K Ka	
3.703	8502	Ca Ka	
4.028	1045	Ca Kb1	
7.476	3003	Ni Ka1	
* Check peak labels manually, or acquire additional data for better statistics and re-run Automatic Ident.			

Al igual que para el Titanio, se encuentra en el análisis del sistema que aparece el Níquel proveniente de la película.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Refit "Na-K" "K-K" "O-K" "O-K"

Filter Fit Method

Chi-sqad = 91.47

Livetime = 100.0 Sec.

Standardless Analysis

Element	Relative k-ratio	Error (1-Sigma)	Net Counts	Error (1-Sigma)
Ni-K	0.08694	+/- 0.00653	3094	+/- 236
Ni-L	----	----	4889	+/- 123
Na-K	0.03014	+/- 0.00081	3242	+/- 87
K-K	0.01501	+/- 0.00072	1375	+/- 56
Ca-K	0.11398	+/- 0.00145	9554	+/- 122
Hg-K	0.00824	+/- 0.00070	980	+/- 83
Si-K	0.50695	+/- 0.00234	64844	+/- 298
O-K	0.21718	+/- 0.00222	7532	+/- 77
Al-K	0.00168	+/- 0.00055	220	+/- 72
C-K	0.01989	+/- 0.00126	459	+/- 29

Adjustment Factors

	K	L	M
Z-Balance:	0.00000	0.00000	0.00000
Shell:	1.00000	1.00000	1.00000

PROZn Correction Acc.Volt. = 25 kV Take-off Angle=46.58 deg

Number of Iterations = 8

Element	k-ratio (calc.)	ZRF	Atom Z	Element Wt X	Z Err. (1-Sigma)	No. of Cations
Ni-K	0.0387	1.184	1.58	4.58	+/- 0.35	0.694
Na-K	0.0134	3.210	3.79	4.30	+/- 0.12	1.667
K-K	0.0067	1.260	0.44	0.84	+/- 0.04	0.192
Ca-K	0.0507	1.193	3.06	6.05	+/- 0.08	1.344
Hg-K	0.0037	2.330	0.71	0.85	+/- 0.07	0.313
Si-K	0.2285	1.467	23.85	33.07	+/- 0.15	10.487
O-K	0.0966	4.463	54.57	43.11	+/- 0.44	----
Al-K	0.0007	1.823	0.10	0.14	+/- 0.04	0.045
C-K	0.0088	7.986	11.91	7.06	+/- 0.45	5.238
Total			100.00	100.00		19.981

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

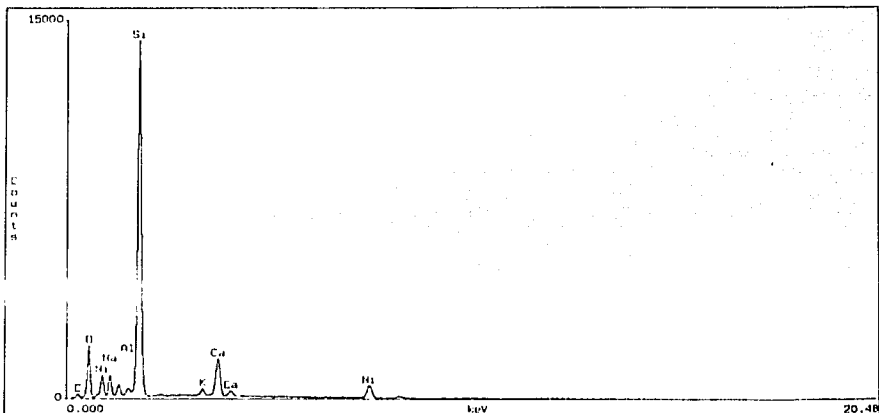


Figura 4.12 Espectro de Rayos X, obtenido por SEM / EDS para el sustrato con recubrimiento de Niquel.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

4.3.4 Comparación de elementos presentes en el sustrato y en sustratos con recubrimiento.

Muestra \ Elemento	C	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Ni
Vidrio Corning	Ç	Ç	Ç	Ç	Ç	Ç	Ç		
Titanio / Vidrio		Ç	Ç		Ç	Ç	Ç	Ç	
Níquel / Vidrio	Ç	Ç	Ç	Ç	Ç	Ç	Ç		Ç

Tabla1. Muestra los elementos presentes en el sustrato y los elementos presentes en sustrato con recubrimiento.

En la tabla 1 se comparan los elementos presentes en el sustrato versus elementos encontrados en sustratos con recubrimientos. La muestra de Titanio presentan algunas pequeñas discrepancias, esto se debe sin duda alguna a algún tipo de contaminante. La muestra de Níquel exhiben los mismos elementos químicos que las constituyen, esto es algo que ya se esperaba debido a que el blanco de Níquel con el que se realizó el recubrimiento tiene una pureza de 99% (según certificado proporcionado por proveedor).

4.4 Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS)

La Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS) se fundamenta en colisiones entre los núcleos atómicos, involucra mediciones del número y energía de iones en un haz que retrodispersa después de chocar con los átomos superficiales de una muestra en la que el haz ha hecho blanco, con esta información es posible determinar el espesor del recubrimiento.

Los espectros que se muestran aquí son las simulaciones para determinar el espesor de los recubrimientos de las muestras de Titanio y Níquel, estas muestras son las mismas que se usaron para determinar su espesor por medio de las micrografías con el

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

microscopio electrónico de barrido. Las diferencias de espesor que se observan entre uno y otro método se debe a la escasa nitidez en las imágenes del microscopio.

Las siguientes Figuras son los espectros RBS de las muestras de Ti y Ni, los cuales se analizaron usando el programa RUMP; la línea continua muestra la simulación y los círculos muestran los espectros experimentales. La simulación hecha para el pico de la muestra de Ti corresponde a una película delgada cuyo espesor es de 170 Å; la simulación hecha para el pico de la muestra de Ni corresponde a una película delgada cuyo espesor es de 370 Å

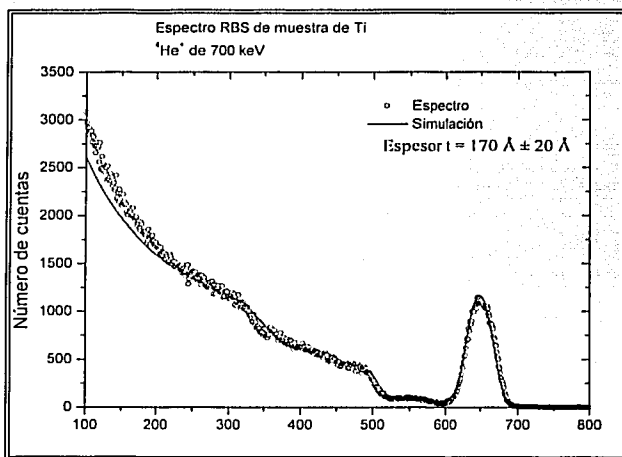


Figura 4.13 Espectro de energía de partículas alfa retrodispersadas por la muestra de Ti, la energía de bombardeo fue de 700 keV, la línea continua corresponde a la simulación y los círculos al espectro experimental.

FALLA DE ORIGEN

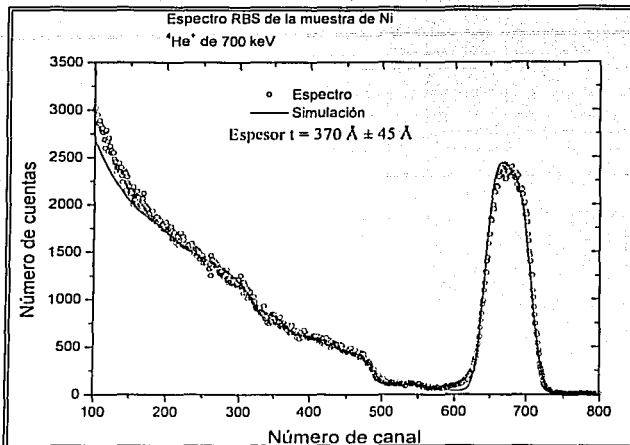


Figura 4.14 Espectro de energía de partículas alfa retrodispersadas por la muestra de Ni, la energía de bombardeo fue de 700 keV, la línea continua corresponde a la simulación y los círculos al espectro experimental.

Los análisis correspondientes se realizaron en el Acelerador de 700 KeV del Departamento de Física Experimental del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

4.5 Espectrofotometría

Para obtener los espectros de absorción de las películas generadas en el Laboratorio, se usó un espectrofotómetro Spectronic Génesis 5 en el intervalo de 200 nm a 1100 nm, cabe señalar que este instrumento tiene el accesorio necesario para evaluar la absorbancia y transmitancia de muestras sólidas con las dimensiones de las producidas.

Las siguientes Figuras son los espectros de absorción de las muestras de Titanio

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

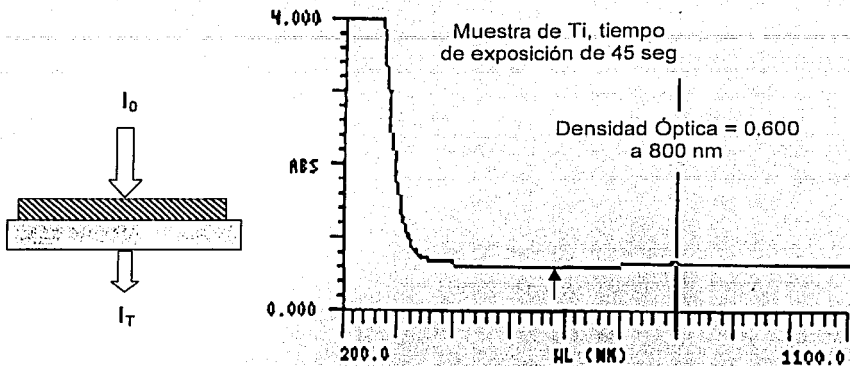


Figura 4.15 El espectro que se encontró para la muestra más delgada del conjunto.

Los siguientes dos espectros de absorción corresponden a dos muestras que se crecieron en las mismas condiciones de potencia eléctrica y presión de trabajo, el tiempo es la variable.

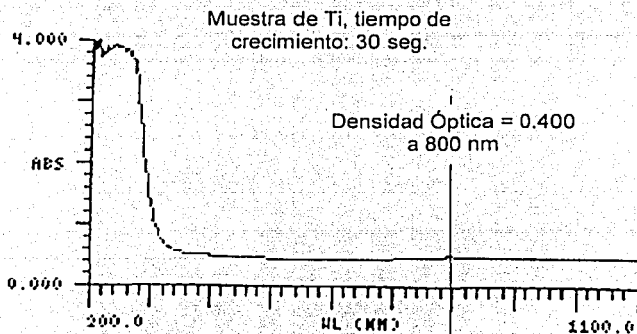


Figura 4.16 Espectro de una película de Titanio, con tiempo de 30 s de crecimiento.

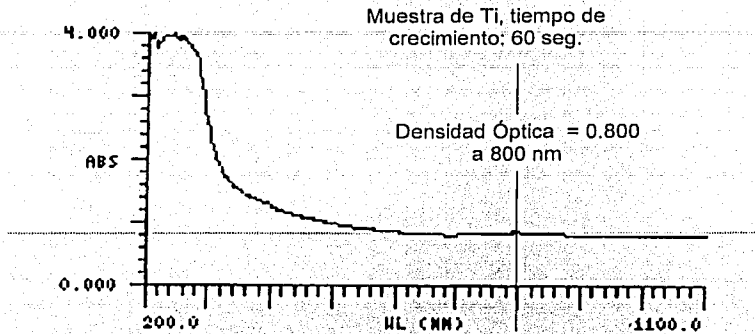


Figura 4.17 Espectro de una película de Titanio, con tiempo de 60 s de crecimiento

De acuerdo al modelo, el espesor de la muestra de 30 segundos de exposición es 0.5 el espesor de la muestra de 60 segundos. Este hecho es significativo ya que confirma la reproducibilidad del método de sputtering.

Para el caso de las películas que se crecen en arreglos multicapa como las que se producen en el Laboratorio de Alto Vacío y Películas Delgadas con un sistema de cuatro blancos, el espesor de cada capa del arreglo se puede controlar con una sola variable: el tiempo de exposición.

Al igual que en el caso de las películas de Ti, se encontró el espectro de absorción de las películas de Níquel, en el intervalo de 200 a 1100 nm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

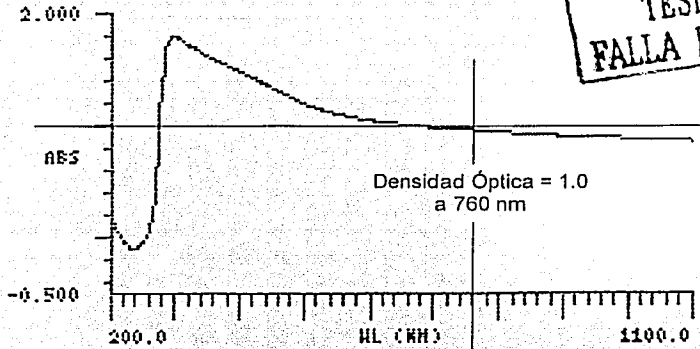


Figura 4.18 Espectro de una película de Níquel, con tiempo de 60 s de crecimiento.

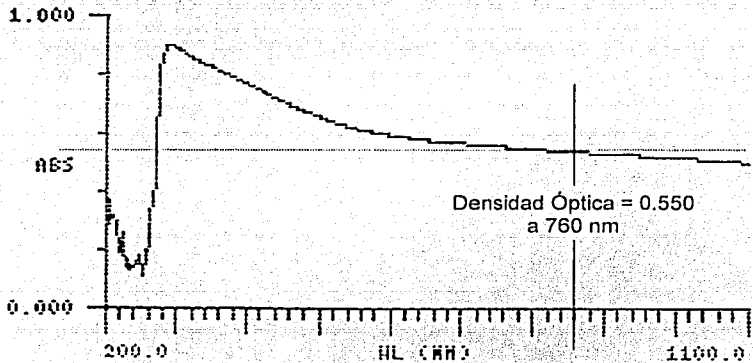


Figura 4.19 Espectro de absorbancia para película de Níquel, con 30 s decrecimiento.

En ambos casos, se usó la densidad óptica o absorbancia para una evaluación cuantitativa del espesor de las películas generadas, es claro que el espesor en

unidades de longitud se puede obtener a partir de la absorbancia o densidad óptica si se conoce la absorptividad del material. Para una gran variedad de aplicaciones, la absorbancia o la transmitancia se usa como parámetro de espesor, tal es el caso de discos ópticos o bien vidrio con funciones especiales.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Para cumplir con los objetivos propuestos al inicio del trabajo, se seleccionaron dos materiales útiles en dispositivos fotovoltaicos y otras aplicaciones metal-mecánicas o bien para generar recubrimientos en vidrio; los materiales seleccionados fueron Níquel y Titanio, los blancos disponibles en el laboratorio se fabricaron a partir de una lamina delgada de 0.127 mm de espesor de Níquel de 99% de pureza y el blanco de Titanio a partir de una placa de 3 mm de espesor con 99% de pureza. Durante el proceso de fabricación de los blancos existió una interacción de los materiales con otros materiales propios del proceso de maquinado y con la atmósfera durante su manejo antes de la preparación de las películas muestra y su caracterización.

La instalación de los blancos en la fuente de sputtering tipo magnetrón no representó un problema, al igual que el proceso de bombeo desde presión atmosférica hasta la presión base del sistema, este hecho indica que los blancos y sustratos se mantenían "limpios" y los gases adsorbidos y el vapor de agua no representan un problema de contaminación al menos a la temperatura ambiente del Laboratorio.

Durante el proceso de crecimiento, el blanco y los sustratos aumentan su temperatura debido al impacto iónico y a la presencia del plasma del gas de trabajo, lo que provoca que al inicio de la descarga, el color característico de la descarga de Argón no se presentó y la presión total en la cámara aumentó, este cambio de presión es resultado de la liberación de especies adsorbidas en las superficies del blanco, del sustrato y de la cámara, que se des-adsorben a una temperatura más alta.

Para el proceso de crecimiento se uso una fuente de potencia de corriente alterna en el intervalo de radio frecuencia, el procedimiento resulta más complejo que cuando se alimenta con una fuente de corriente directa, ya que requiere de condiciones más precisas de presión de trabajo para un acoplamiento del circuito eléctrico de 50 Ohms de impedancia. Sin embargo, una vez que se optimizó la relación potencia-presión-distancia blanco-sustrato, el proceso de crecimiento es mas eficiente que con fuentes de corriente directa, este hecho se comprobó cuando se evalúa la temperatura del blanco y del sustrato.

La caracterización es un término genérico que implica la evaluación de las propiedades particulares de un objeto o como en este caso de algún material, de tal modo que claramente se distinga de los demás; para este caso, una caracterización completa de una película producida en el laboratorio cubriría las propiedades eléctricas, magnéticas, estructurales, químicas y mecánicas entre otras, sin embargo, la disponibilidad de los instrumentos fue una limitante, por lo que la caracterización de las películas delgadas que se crecieron estuvo orientada a las categorías de morfología, composición química, estructura cristalina, espesor y la evaluación de la absorbancia como un parámetro cuantitativo del espesor. Cabe destacar que la caracterización completa no es aplicable en la mayoría de los casos y es pertinente realizar sólo aquellas pruebas relacionadas con la aplicación.

De las micrografías del patrón de difracción que se presentaron en el capítulo IV, se encontró que los recubrimientos de Titanio y los recubrimientos de Níquel tienen una estructura policristalina, es decir, no se encontraron arreglos periódicos a lo largo de la superficie analizada y sólo se observan pequeños cúmulos que forman cristales de diversas dimensiones, este hecho se puede asociar en primer lugar al método de

sputtering, en donde se eyectan átomos moléculas o cúmulos, al tipo de sustrato y a la temperatura, que no es tan alta como para promover la difusión superficial y el reacomodo de los átomos en un red cristalina.

Para las aplicaciones que se busca desarrollar en el Laboratorio de Vacío y Películas Delgadas, la condición de policristalinidad no es una limitante y el método de sputtering resulta adecuado.

Adicionalmente, las micrografías de la superficie de las muestras revelan una superficie tersa y uniforme cuando la amplificación es baja, como en el sem (X17000), sin embargo a una alta resolución, como en el tem (X100000) se perciben y es posible determinar el tamaño de grano, hecho que confirma la condición de policristalinidad que exhibe el patrón de difracción. De lo anterior se deduce que la técnica de sem no tuvo la resolución para determinar el tamaño de grano.

El análisis de la composición química proporcionó resultados que permiten concluir que el método de sputtering es adecuado para obtener películas con la composición química equivalente a la del blanco.

La espectroscopia de retrodispersión (RBS) aportó resultados con respecto al espesor de las películas y la conclusión es que es un método bastante confiable, ya que no depende de algún juicio personal para la obtención de resultados. Por otro lado, si se comparan los valores de espesor obtenidos con la técnica de microscopía electrónica de barrido, estos dependen de la interpretación y definición de las imágenes.

Finalmente, la técnica de espectrofotometría es una técnica sencilla y rápida para obtener un valor estimado del espesor sin unidades, sin embargo, si es necesario un valor preciso se puede obtener mediante otra técnica como las descritas en capítulo IV

y construir una gráfica de absorbancia (o transmitancia) contra el espesor, que será lineal en un intervalo grande, de acuerdo a la longitud de onda seleccionada.

El trabajo que se desarrolló ha permitido evaluar los métodos de caracterización en varias categorías para su aplicación inmediata en el proyecto de producción de películas fotovoltaicas que se desarrolla en el Laboratorio de Vacío y Películas Delgadas del Instituto de Física; a los métodos de caracterización deberán agregarse la caracterización eléctrica, respuesta fotovoltaica y las pruebas de intemperismo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Física del Estado Sólido
P. V. Pávlov, A. F. Jójlov. Editorial Mir, Moscú, 1987.
2. Handbook of Sputter Deposition Technology. Principles, Technology and Applications. Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa; Noyes Publicaciones, Park Ridge, N. J. 1992.
3. Ion implantation, Sputtering and their Applications
P. D. Townsend, J. C. Kelly, N. E. W. Hartley. Academic Press Inc. N. Y. 1976.
4. The Use of the Thin Films in Physical Investigations. J. C. Anderson.
5. The Materials Science of Thin Films. Milton Ohring.
Academic Press Inc, San Diego, California, 1992.
6. Physics of Thin Films
Ludmila Eckertová; Plenum Press, N. Y. 1977.
7. Física Molecular
A.K. Kikoin; I. K. Kikoin; Editorial Mir, Moscú, 1979.
8. Física del Plasma
V. Milántiev, S. Temkó.; Editorial Mir Moscú, 1987.
9. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coating
Rointan F. Bunshah; Noyes Publicaciones, Park Ridge, N. J. 1994.
10. Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering, An Introduction
R. V. Stuart; Academic Press Inc. Orlando, Florida, 1983.
11. Handbook of Thin Film Technology
Maissel, L. I., Reinhard, G. McGraw-Hill; N.Y. 1970.
12. Thin Film Process II
Vossen John L. , Kern Werner; Noyes Publicaciones, Park Ridge, N. J. 1992.
13. Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching
Brian Chapman; John Wiley & Sons Publications.
14. AVS Short Course, Sputter Deposition And Ion Beam Processes.
15. MRS Bulletin, Diciembre 1988.