



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Depósito de Películas de Bismuto por Evaporación
Térmica**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**F Í S I C A
P R E S E N T A:**

SAÚL HIDAR SÁNCHEZ ESPINOSA



**DIRECTOR DE TESIS:
DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
2012**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

1. Datos del alumno
Apellido paterno
Apellido materno
Nombre(s)
Teléfono
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Carrera
Número de cuenta

2. Datos del tutor
Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

3. Datos del sinodal 1
Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

4. Datos del sinodal 2
Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

5. Datos del sinodal 3
Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

6. Datos del sinodal 4
Grado
Nombre(s)
Apellido paterno
Apellido materno

7. Datos del trabajo escrito.
Título
Número de páginas
Año

1. Datos del alumno
Sánchez
Espinosa
Saúl Hidar
55 37 03 06 84
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
303064262

2. Datos del tutor
Dra.
Sandra Elizabeth
Rodil
Posada

3. Datos del sinodal 1
M. en C.
Raúl Wayne
Gómez
González

4. Datos del sinodal 2
Dra.
Margarita
Rivera
Hernández

5. Datos del sinodal 3
Dra.
Montserrat
Bizarro
Sordo

6. Datos del sinodal 4
Dr.
Lauro
Bucio
Galindo

7. Datos del trabajo escrito
Depósito de Películas de Bismuto por
Evaporación Térmica.
81 p
2013

*Dedicada a mi madre y a la memoria de
mis abuelos.*

Agradecimientos:

- *A mi madre por ser mi mayor inspiración y darme la oportunidad de estudiar una carrera.*
- *A mis tíos por considerarme como un hermano menor y apoyarme todos los días.*
- *Lucina y Ricardo por su apoyo, cariño y por ser una inspiración en mi vida.*
- *Idalia por brindarme cariño y amistad incondicional.*
- *Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada por su apoyo y confianza.*
- *A mis primos por su amistad*
- *A mis amigos que me apoyaron y brindaron su amistad incondicional.*
- *Luis Flores Morales por su amistad y por ayudarme para caracterizar las muestras por AFM.*
- *Hermilo Zarco por apoyo técnico en la revisión y reparación del sistema eléctrico de la evaporadora.*
- *Técnicos académicos del Instituto de Investigaciones en Materiales: Omar Novelo por imágenes de SEM y Adriana Tejeda por mediciones de difracción de Rayos-X.*
- *Proyecto BisNano, CONACYT (125141)-EU(263878)*

INDICE

1	Introducción.....	7
1	Material Fuente y Objetivos.....	9
1.1	Bismuto	9
1.2	Propiedades de Bismuto.	9
1.3	Aplicaciones del Bismuto.	10
1.4	Objetivos.	10
1.4.1	Objetivos Secundarios:.....	11
2	Crecimiento de películas	12
2.1	Películas delgadas.	12
2.2	Producción de átomos, moléculas o especies iónicas.	13
2.2.1	Evaporación térmica.....	13
2.2.2	Efecto Joule.	14
2.2.3	Distribución de partículas evaporadas.....	15
2.3	Transporte de la especie al sustrato a través de un medio.	17
2.3.1	Principios de vacío.....	17
2.3.2	Tipos de vacío.....	17
2.3.3	Bombas de vacío.	19
2.3.4	Camino libre medio.	20
2.4	Condensación en el sustrato.....	21
2.4.1	Formación y crecimiento de una película delgada.....	21
2.5	Tipos de crecimiento.....	23
2.6	Teoría de límite de grano.	25
2.7	Micro-estructura.	26
3	Caracterización.....	28
3.1	Microscopia de Fuerza Atómica	28
3.2	Difracción de Rayos X.	30
3.3	Microscopio Electrónico de Barrido/Espectroscopía de dispersión de Rayos-X.....	32
4	Procedimiento Experimental.....	34
4.1	Sistema de vacío.....	34
4.2	Sistema de enfriamiento y salida de gases.	37

4.3	Sistema eléctrico.....	38
4.4	Sistema de depósito.....	39
4.5	Limpieza de los sustratos.....	41
4.6	Depósitos.....	42
5	Resultados.....	43
5.1	Técnicos.....	43
5.1.1	Sistema de bombeo.....	43
5.1.2	Sistema eléctrico.....	43
5.1.3	Sistema de depósito.....	43
5.2	Investigación: Películas de Bismuto.....	45
5.2.1	Caracterización XRD.....	45
5.2.2	Caracterización AFM.....	60
5.3	Caracterización SEM/EDS.....	66
6	Análisis.....	73
7	Conclusiones.....	79
8	Bibliografía.....	80

1 *Introducción.*

Este trabajo involucró la reparación de una evaporadora térmica EDWARDS E306A y su puesta en funcionamiento así como el depósito de películas delgadas de Bismuto utilizando la evaporadora reparada, para estudiar sus propiedades de crecimiento. Una vez reparada la evaporadora, se depositaron películas sobre sustratos de vidrio, variando el tiempo de depósito. Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos-X (XRD), microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS). Se obtuvieron películas de Bismuto poli cristalinas orientadas preferencialmente al plano (003), obteniendo un aumento en el tamaño de grano conforme aumenta el tiempo de depósito, hasta llegar a un punto de saturación. La tesis se ha organizado de la siguiente forma:

Capítulo 1: En este se mencionan las propiedades generales del Bismuto y los objetivos del trabajo.

Capítulo 2: Dentro de este capítulo se desarrolla el marco teórico de la tesis, en donde se explica el proceso de obtención de una película delgada paso a paso, asimismo se mencionan conceptos básicos de vacío y tipos de crecimiento de películas.

Capítulo 3: Este capítulo explica los métodos de caracterización que se utilizaron para conocer las propiedades que poseen las películas.

Capítulo 4: El contenido de este capítulo está dirigido al desarrollo experimental de la tesis; en este se encuentran los detalles de reparación de la evaporadora y el procedimiento a seguir para la obtención de las películas delgadas.

Capítulo 5: En este capítulo se presentan los resultados obtenidos tras la caracterización de las muestras.

Capítulo 6: Los resultados que se obtuvieron en el capítulo anterior son analizados, de manera que en este capítulo se discuten las propiedades físicas de las películas.

Capítulo 7: Una vez presentados y analizados los resultados en el trabajo, en este capítulo se enlistan las conclusiones a esa discusión donde se revisa si se cumplieron los objetivos planteados al principio.

Capítulo 1

1 *Material Fuente y Objetivos.*

1.1 *Bismuto*

El Bismuto es un metal perteneciente al quinto grupo principal de la tabla periódica de los elementos químicos, donde se encuentra el nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto. El bismuto cuenta con una estructura cristalina de tipo Rombohedral, ($\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ C), como se ilustra en la figura 1.

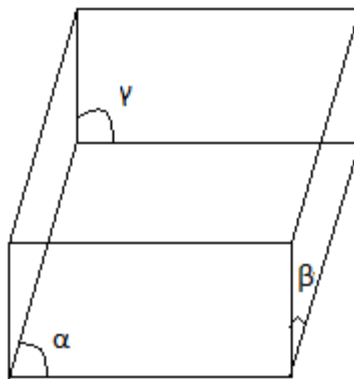


Figura 1: Celda unidad rombohedral.

El bismuto se encuentra rara vez en la naturaleza en su forma elemental, y solo hay 0.008 ppm de Bi en la corteza terrestre.

1.2 *Propiedades de Bismuto.*

El Bi se funde a 271° C y su punto de ebullición es a 1560° C. Al solidificarse sufre una expansión de un 3.32% lo que lo hace apropiado para aleaciones que se emplean en fabricación de objetos a altas temperaturas. Su conductividad térmica es una de las más bajas de todos los metales, siendo superado solo por el mercurio, mientras que su conductividad eléctrica es mayor en estado sólido que en estado líquido; además posee una baja densidad de electrones libres, lo que da lugar a que posean un camino libre medio mucho mayor que el resto de los metales.

De las propiedades interesantes cabe mencionar la que comparte con el agua, que cuando se solidifica en lugar de contraerse como otros materiales este se expande; esto junto con el hecho de ser el metal más diamagnético, da lugar a muchas aplicaciones en el campo electrónico (1).

1.3 Aplicaciones del Bismuto.

Una ventaja del bismuto sobre otros metales pesados, es que éste es considerado como un metal no tóxico, lo que ha hecho que sea un elemento muy utilizado en la industria médica y farmacéutica, así como también ha sido utilizado en varios ámbitos industriales, como en aleaciones de bajo punto de fusión, fusibles de seguridad, detectores, sistemas de riego y como catalizador en la producción de fibras acrílicas.

Por otro lado, el bismuto mono-cristalino posee una magneto-resistencia muy alta dando lugar a la posibilidad de desarrollar sensores (2); estas formas de bismuto metálico muestran típicamente una resistencia que disminuye dos órdenes de magnitud cuando se enfría con helio líquido a temperaturas de ~5 K.

1.4 Objetivos.

La tesis contempla dos objetivos principales; uno técnico y otro de investigación. El técnico se refiere a poner en funcionamiento una evaporadora marca Edwards E306A que se encontraba fuera de funcionamiento y básicamente había sido desechada.

El segundo objetivo se refiere a estudiar el crecimiento, principalmente la estructura y la tasa de depósito de películas de bismuto por la técnica de evaporación.

1.4.1 Objetivos Secundarios:

Técnico:

- Obtener el diagrama de los circuitos eléctricos que controlan los diferentes sistemas de la evaporadora, revisarlos y reparar sus fallas.
- Realizar las modificaciones y reparaciones necesarias.
- Producir un manual de operación del equipo.

Investigación:

- Depositar películas de bismuto variando el tiempo de depósito y manteniendo las otras variables del proceso constantes.
- Medir el espesor de las películas (microscopio de fuerza atómica, AFM) y determinar la velocidad de crecimiento; tasa de depósito.
- Analizar la estructura cristalina (difracción de rayos-X, XRD) y comparar con las tablas de referencia para el bismuto.
- Determinar la morfología de las películas (Microscopía electrónica de barrido, SEM) y observar si hay cambios significativos con el espesor y la estructura.
- Corroborar la composición de las películas (Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X, EDS)

Capítulo 2

2 Crecimiento de películas

2.1 Películas delgadas.

Una película delgada es una estructura sólida extendida en superficie, con un espesor no mayor a $1\mu\text{m}$. Generalmente, esta se crece sobre la superficie de algún material en bulto, al cual se le denomina sustrato. Las películas delgadas se pueden obtener por distintos métodos, como los de evaporación física (PVD, siglas en inglés physical vapor deposition) o los de evaporación química (CVD, chemical vapor deposition), como se indica en la figura 2.

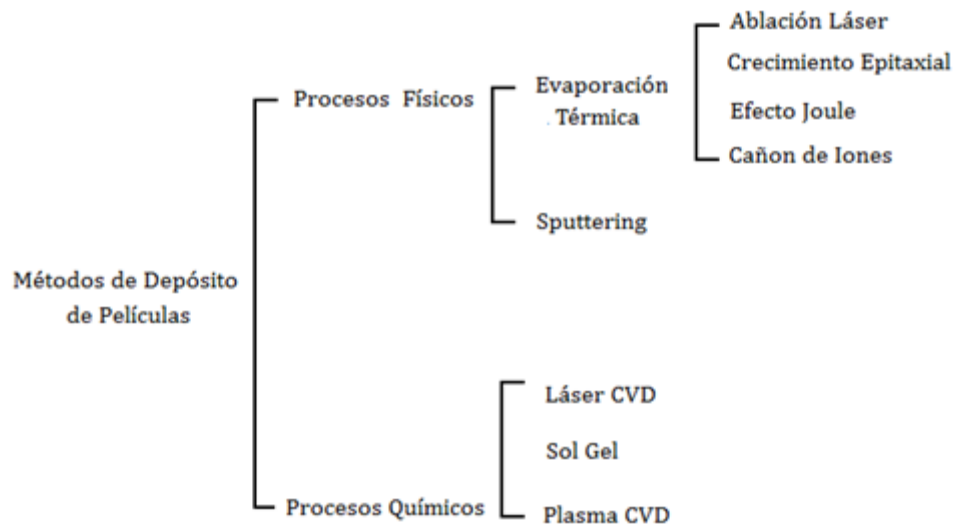


Figura 2. Métodos de depósito (PVD) y (CVD).

En este trabajo, el método utilizado fue PVD, con especial énfasis en la Evaporación Térmica por efecto Joule, por lo que en un capítulo adelante se hablara en detalle del tema.

En general cualquier proceso de crecimiento de película delgada involucra tres pasos fundamentales (3):

1. Generación o producción de las especies; átomos o moléculas
2. Transporte de dichas especies hacia el sustrato.
3. Condensación de las especies sobre el sustrato.

A continuación se describen cada uno de estos procesos, haciendo énfasis en los conceptos relevantes para el presente trabajo.

2.2 Producción de átomos, moléculas o especies iónicas.

2.2.1 Evaporación térmica.

Existen distintas técnicas de crecimiento de películas, así como distintas técnicas de evaporación, como son: efecto Joule, celdas Knudsen, ablación laser y cañón de electrones. La evaporación térmica en general consiste en evaporar un material sólido dentro de una cámara que se mantiene a una presión total menor a $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ ($1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$); así las partículas en la fase de vapor se mueven a través de un medio de baja densidad molecular para finalmente condensarse sobre la superficie del sustrato.

Una de las ventajas del uso de esta técnica es que es sencillo controlar los parámetros para evaporar distintos materiales; el proceso es rápido por lo que el crecimiento de una película ocurre en cuestión de segundos. El costo de un sistema de evaporación es más reducido en comparación con otros métodos y no requiere de un diseño muy sofisticado; lo más importante al momento de evaporar es cuidar el lugar

donde se colocan la fuente y el sustrato, dado que de esto dependerá la distribución angular de las partículas que alcanzan dicho sustrato y, por lo tanto, los gradientes en espesor.

Cabe mencionar que la adherencia de las películas producidas por el método de evaporación térmica tiende a ser muy pobre, ya que las especies emitidas (átomos) son poco energéticas.

2.2.2 Efecto Joule.

Con esta técnica el vapor se produce con una resistencia eléctrica, a la que se le denomina filamento, sobre este filamento se coloca el material que se va a evaporar, Figura 2.1.

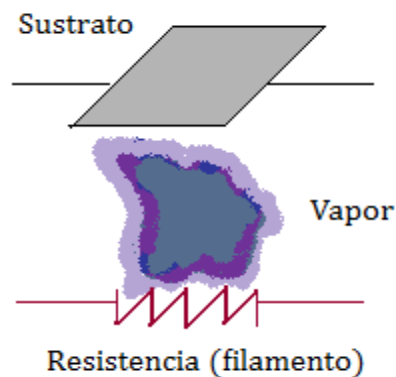


Figura 2.1. Diagrama de evaporación por efecto Joule.

Al introducir una diferencia de potencial al filamento, se genera un flujo continuo de electrones (corriente), por lo que tenemos lo siguiente:

$$V = IR \quad (1)$$

Al moverse los electrones dentro de un material, estos colisionan entre sí (4), suministrando energía; esta energía se expresa como un aumento en la temperatura del filamento.

la temperatura final del filamento depende directamente de la corriente y del voltaje aplicado, por lo que al diseñar un sistema de evaporación por efecto Joule es importante tomar en cuenta que el material del filamento o crisol, debe tener una temperatura de fusión mayor que la que se desea alcanzar para evaporar el material (5).

2.2.3 Distribución de partículas evaporadas.

La distribución de las partículas evaporadas esta descrita por la ley de cosenos. Tomando un punto de la fuente (dA_e) la cantidad de material depositado (dM_r) por unidad de área (dA_r) en el sustrato está dada por:

$$\frac{dM_r}{dA_r} = \frac{M_e}{\pi r^2} \cos\Phi \cos\theta \quad (6)$$

Donde (M_e) es la masa total evaporada. En la figura 2.2. se muestra gráficamente los parámetros geométricos usados en esta ecuación.

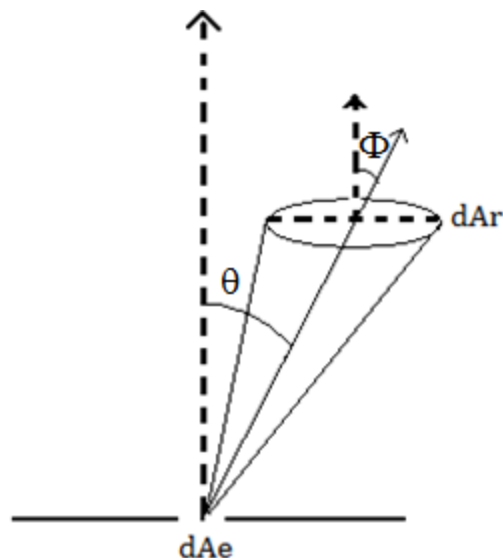


Figura 2.2. Elemento diferencial de área recibiendo material de una fuente diferencial. (6)

Cuando se tiene una fuente puntual, la dependencia de (θ) es eliminada, por lo que solo depende de (ϕ). Esto produce una distribución esférica de las partículas evaporadas, figura 2.3.

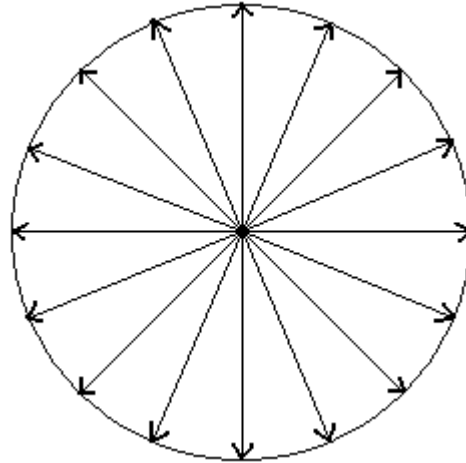


Figura 2.3. Distribución de las partículas con una fuente puntual.

Para lograr un depósito uniforme es necesario que la fuente se encuentre justo en el centro del sustrato, de manera que $\cos\phi = 1$ y el radio sea constante.

Debido a este comportamiento en las fuentes de evaporación se ha encontrado que es muy difícil lograr una distribución uniforme de las películas sobre sustratos planos. Para resolver este problema se han implementado métodos como colocar distintas fuentes o el uso de fuentes con formas diversas, como se esquematiza en la figura 2.4.

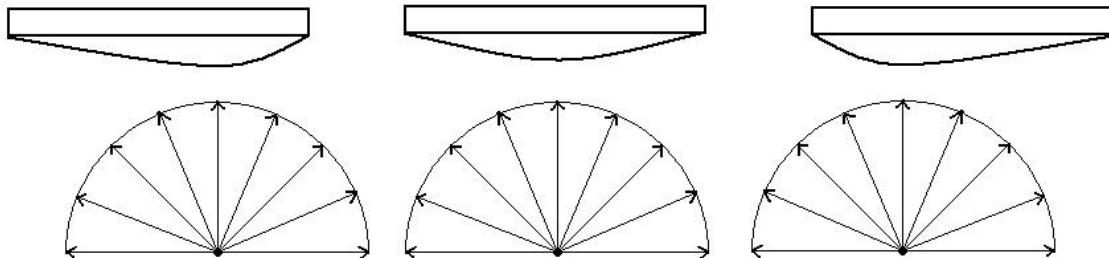


Figura 2.4. Distribución de una película producida sobre un sustrato plano con fuentes en distintas posiciones.

2.3 Transporte de la especie al sustrato a través de un medio.

Como se mencionó anteriormente, el depósito de películas por métodos de evaporación regularmente se realiza en vacío, esto con la principal finalidad de evitar la contaminación del material a depositar con especies del medio ambiente; nitrógeno, oxígeno, vapor de agua, etc.

2.3.1 Principios de vacío.

Se le llama vacío a un volumen de gas contenido y que tiene una presión más baja que la presión atmosférica. El vacío, dependiendo de su magnitud, se divide en tres tipos que veremos más adelante.

Como consecuencia de la baja de presión se obtendrá una baja densidad molecular, baja viscosidad, baja difusión y baja conductividad térmica. Aprovechando éstas condiciones, las técnicas de formación de películas delgadas, como la evaporación, utilizan condiciones de vacío.

2.3.2 Tipos de vacío

Dependiendo de la presión del sistema se pueden distinguir distintos intervalos de vacío. Aun cuando se habla de tres intervalos (bajo vacío, alto vacío y ultra-alto vacío), físicamente solo podemos diferenciar dos por el comportamiento del gas, como son el bajo vacío y el alto vacío

Bajo vacío.

El intervalo en el que se considera que se tiene bajo vacío abarca presiones entre 760[Torr] y 1×10^{-3} [Torr]. Dentro de este intervalo, se considera al gas dentro de la cámara como un fluido viscoso, y se puede decir que se rige bajo las leyes de los gases ideales. En este intervalo todavía hay choques entre moléculas y el comportamiento del fluido es totalmente predecible utilizando modelos de gas ideal.

Alto vacío.

En este intervalo se abarcan presiones menores a 1×10^{-3} [Torr], en este caso el gas residual en la cámara del sistema deja de comportarse como un fluido viscoso, para comportarse como partícula libre. Por lo que se debe modificar el concepto de presión por el de densidad molecular (n).

La densidad molecular depende de la presión y la temperatura a la que se encuentre el vapor o gas; dada por:

$$n = \frac{P}{KT} \quad (2)$$

Donde K es la constante de Boltzmann. Las unidades de (n) están en $\frac{\text{Moléculas}}{\text{cm}^3}$.

Ultra alto vacío.

La presión frontera entre el alto y ultra-alto vacío depende de la aplicación a realizar, ya que esta separación se ha modificado con el tiempo y los avances tecnológicos, aunque en la actualidad podemos decir que el ultra alto vacío comienza a partir de 1×10^{-9} [Torr] (7), alcanzándose en la actualidad vacíos de hasta alrededor de 1×10^{-15} [Torr].

2.3.3 Bombas de vacío.

Existen diferentes tipos de bombas para generar vacío. Cada una de ellas, tiene un funcionamiento diferente y alcanzan diferentes presiones mínimas. Por ejemplo las bombas mecánicas pueden ser bombas de pistón, bombas de anillo de agua, bombas de paleta rotatoria, estas son utilizadas para generar un vacío primario (típicamente no menor a 1×10^{-3} [Torr]).

Para alcanzar vacíos mayores, es necesario el uso de otro tipo de bombas, entre las que se encuentra la bomba de difusión o las bombas turbo-moleculares, las cuales, en un sistema típico de alto vacío, se colocan entre la bomba mecánica y la cámara a evacuar. Existen muchos otros tipos de bombas de vacío como se muestra en la figura 2.5, pero para la presente tesis se utilizó un sistema compuesto por una bomba mecánica y una de difusión.

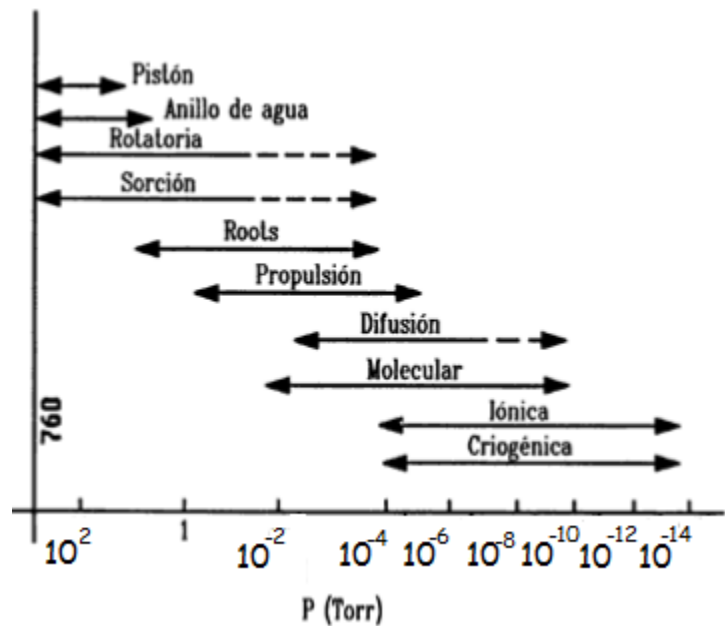


Figura 2.5. Presión alcanzada dependiendo del tipo de bomba.

2.3.4 Camino libre medio.

Un concepto importante para el transporte de las especies de la fuente al sustrato, es el camino libre medio, ya que este determina en gran parte la distancia fuente-sustrato que debe utilizarse para los depósitos. El camino libre medio ($\bar{\lambda}$) de una partícula es la distancia media que recorre, en estado gaseoso, entre dos colisiones. En unidades del sistema internacional está dado en metros. La relación matemática a partir de la cual se determina su valor está dada por:

$$\bar{\lambda} = \frac{KT}{1,114P\sigma} \quad (3)$$

En donde K es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta (del entorno), P la presión y σ la sección transversal de la partícula.

Como se observa en la ecuación (3), ($\bar{\lambda}$) es inversamente proporcional a la presión, P, por lo que mientras menor sea la presión, mayor será el camino libre medio.

Mientras mayor sea el camino libre medio de las partículas, es más probable que todo el material en fase de vapor llegue al sustrato. De acuerdo con lo anterior, la presión máxima a la que se debe hacer un depósito es aquella que garantiza que el camino libre medio de las partículas es mayor que la distancia entre la fuente y el sustrato.

El hecho de que sea poco probable que una partícula de material evaporado colisione con una partícula de aire, garantiza una baja probabilidad de que:

- Exista pérdida de energía por colisiones.
- La partícula de material se encuentre con una partícula reactiva de aire (nitrógeno, oxígeno, agua) y reaccione químicamente.

2.4 Condensación en el sustrato.

La etapa final del crecimiento de las películas es la condensación de las especies sobre el sustrato, la cual ocurre de forma natural debido a que el sustrato se encuentra a menor temperatura que la fuente de evaporación.

2.4.1 Formación y crecimiento de una película delgada.

En general para poder crecer una película delgada por métodos físicos (PVD), se parte de tener un material sólido, el cual se vaporiza por algún método físico, como puede ser la sublimación, ablación o erosión a nivel atómico por bombardeo iónico. Una vez formado el vapor del material, los átomos evaporados son condensados sobre la superficie del sustrato, en este lapso de tiempo en el que se lleva a cabo la formación de la película, ocurren ciertos fenómenos físicos de transporte así como de superficie.

Se ha observado durante el crecimiento de una película por evaporación, que esta pasa por varias etapas de formación antes de ser una película homogénea (8).

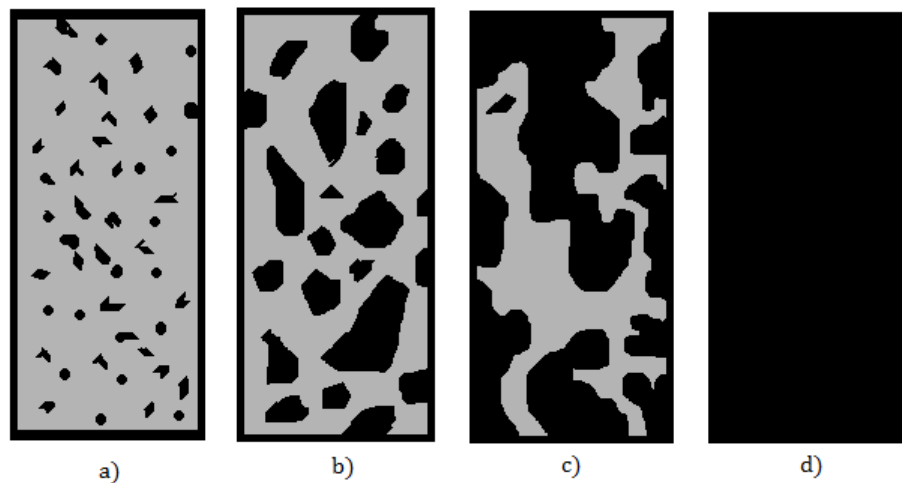


Figura 2.6. Etapas de formación de una película por evaporación.

En la figura 2.6 se puede observar el proceso esquemático de crecimiento de las películas. Donde se puede decir que la formación de una película delgada toma lugar

por un proceso de nucleación y crecimiento, cuyos detalles se describen a continuación.

1. Las especies se impactan con el sustrato perdiendo su componente de velocidad normal al sustrato (siempre que la energía incidente no sea muy alta) y son físicamente adsorbidas en la superficie del sustrato, figura 2.7a.

2. Las especies adsorbidas no se encuentran en equilibrio térmico con el sustrato y se mueven sobre la superficie del mismo. En este proceso interactúan entre ellas mismas formando cúmulos (figura 2.7b).

3. Los cúmulos o núcleos, como son también llamados, son inestables termodinámicamente y tienden a ser de-sorbidos o bien crecer en tamaño de acuerdo a los parámetros del depósito con el tiempo. Después de alcanzar un cierto tamaño crítico, los cúmulos se vuelven termodinámicamente estables y la barrera energética para la nucleación es superada. Éste paso, en el que se forma un núcleo estable, quimi-sorbido y de tamaño crítico, se conoce como etapa de nucleación (figura 2.7c).

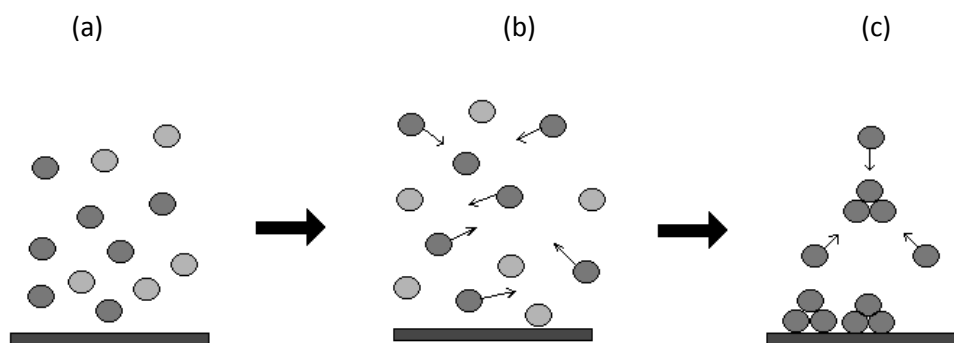


Figura 2.7. Proceso de migración, re-evaporación, colisión y combinación de átomos y moléculas al llegar al sustrato.

4. Los núcleos de tamaño crítico crecen en número así como en tamaño hasta que se alcanza la densidad de saturación de nucleación. La densidad de nucleación y el tamaño promedio del núcleo dependen de una gran variedad de parámetros tales: como la energía de incidencia de las especies, la tasa de incidencia, la energía de

activación de adsorción, desorción, difusión térmica y la temperatura, topografía, y naturaleza química del sustrato. Un núcleo puede crecer paralelamente al sustrato por la difusión superficial de las especies adsorbidas, o de manera perpendicular a él por la incidencia directa de las especies. Sin embargo, en general, la tasa de crecimiento lateral en esta etapa es mayor que la tasa de crecimiento perpendicular. A estos núcleos crecidos, se les llama islas.

5. El siguiente paso en la formación de una película es la etapa de coalescencia, en el cual pequeñas islas empiezan a unirse entre sí, en un intento de reducir el área superficial del sustrato. Esta tendencia a formar grandes islas se conoce como aglomeración y se mejora incrementando la movilidad superficial de las especies adsorbidas, por ejemplo con el incremento de la temperatura en el sustrato. En algunos casos, pueden ocurrir formaciones de nuevos núcleos sobre las áreas recientemente expuestas a la etapa de coalescencia.

Se han realizado una gran cantidad de estudios acerca de los efectos de la temperatura del sustrato en el proceso de crecimiento de las películas delgadas. Se ha probado que cuando un sustrato se encuentra a altas temperaturas, los núcleos migran sobre la superficie con mucha mayor facilidad. Asimismo durante el proceso de coalescencia cuando dos islas se juntan, los átomos se acomodan, a esto se le conoce como efecto de acomodamiento.

6. Las islas se hacen cada vez más grandes, dejando canales y hoyos descubiertos en el sustrato. La estructura de la película cambia de una etapa de islas discontinuas a una red de tipo porosa. Al llenarse los canales y hoyos, se obtiene una película continua (3).

2.5 Tipos de crecimiento.

Cuando se lleva a cabo un crecimiento de una película delgada, en la etapa de nucleación las películas pueden crecer de tres maneras distintas: tridimensional, laminar y mixtas.

Tridimensional: este se lleva a cabo cuando la energía de desorción del átomo con el sustrato es menor que la energía de desorción entre el átomo y el blanco. En este caso se tiene un radio crítico; si los núcleos tienen un radio mayor al radio crítico, entonces es estable y por lo tanto crecen. Por otro lado, si el radio es menor entonces el núcleo es inestable, por lo que se deshace y los átomos son re-evaporados o bien migran para adherirse a un núcleo estable, figura 2.8.

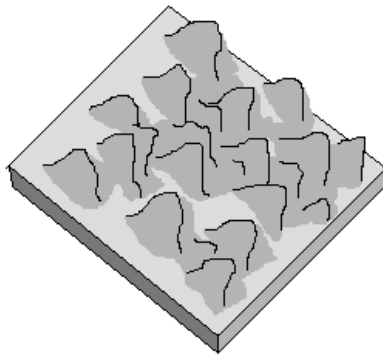


Figura 2.8. Película con un crecimiento 3D.

Laminar: el crecimiento laminar o también llamado de dos dimensiones se lleva a cabo cuando la energía de desorción entre el blanco y el sustrato es mayor que la energía de desorción del átomo con la película ya formada. Por lo tanto se tiene un crecimiento laminar, es decir formación de capas, figura 2.9.

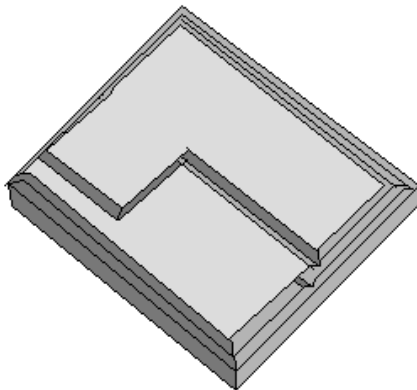


Figura 2.9. Película con crecimiento laminar o 2D.

Mixto: en este tipo de crecimiento lo que tenemos es un crecimiento laminar y tridimensional, es decir que empieza con un crecimiento por capas y después por alguna razón cambia el tipo de crecimiento a una forma tridimensional (5), figura 2.10.

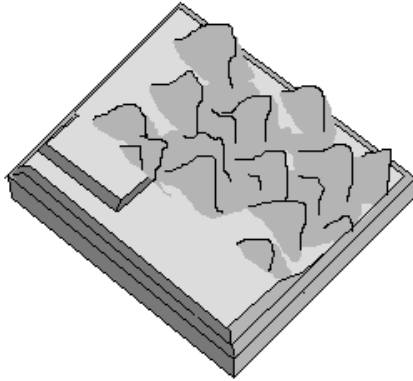


Figura 2.10. Película con crecimiento mixto.

2.6 Teoría de límite de grano.

Cuando se habla de las propiedades eléctricas de las películas delgadas, tenemos que estas propiedades se ven afectadas por cambios en la estructura interna de la película, los cambios en la estructura interna de una estructura poli-cristalina se deben a la mecánica de crecimiento del grano.

Cuando se forma un sólido a partir de un líquido lo hace por nucleación y por crecimiento de pequeños cristales orientados de manera aleatoria en todo el sistema de solidificación y estas islas crecen a medida que avanza la solidificación. Desde el proceso de nucleación y crecimiento de islas, el ordenamiento del sistema tiene como fuerza motriz, el alcanzar un estado de mínima energía. Esto es muy similar a lo que sucede en el crecimiento de películas por evaporación térmica, solo que al crecer la película sobre un sustrato, las propiedades de éste también afectan el crecimiento. También la temperatura del sustrato es muy importante en este proceso; un sustrato caliente promueve la movilidad de los átomos para buscar el estado de mínima

energía, produciendo así una mejor distribución del material. La tendencia a alcanzar el estado de menor energía en un sistema resulta en diferentes estructuras, de acuerdo a la naturaleza del sólido. Incluso, en el mismo material también pueden presentarse diferentes estructuras dependiendo de las condiciones de crecimiento (9). Debido a la continua agregación de átomos, los agregados siguen creciendo hasta que alcanzan al colindante, y en general los arreglos no tendrán ni orientación ni alineación preferencial. La frontera donde se encuentra el llamado límite de grano se convierte en una superficie y la falta de coincidencia en la orientación es acomodada por la distorsión y las lagunas del ordenamiento atómico. Para un sistema ideal, la forma del grano, el tamaño y la distribución tienen como objetivo reducir al mínimo la energía de superficie. (10)

2.7 Micro-estructura.

En general en un sistema de solidificación a partir de estado líquido, los cristales crecen con orientaciones aleatorias. Sin embargo en películas delgadas, que tienen una clara restricción de crecimiento en la dirección perpendicular al sustrato, es muy probable encontrar orientaciones preferenciales de los cristales (textura). Las orientaciones cristalográficas de cada isla o pequeño cristalito creciendo están determinadas por el costo energético de producir una nueva superficie, de la competencia entre las energías interfaciales entre el sustrato, el cristal y el medio y finalmente los esfuerzos internos en el cristal. Finalmente cuando las islas empiezan a coalescer durante el crecimiento dicho equilibrio puede modificarse, y en muchas ocasiones se forman granos orientados al azar. La unión entre las islas puede dar lugar a límites de granos claramente definidos, así como defectos puntuales y de línea (dislocaciones) debido al desajuste en el arreglo geométrico y orientación cristalográfica. O Bien puede darse el fenómeno de maduración tipo Ostwald (Ostwald Ripening) en el que las islas más grandes crecen a expensas de las más pequeñas.

Además, se espera que el tamaño de grano lateral aumente conforme la supersaturación disminuye y con el aumento de la movilidad superficial de las

especies adsorbidas. En general, los depósitos con granos grandes y bien definidos son formados a altas temperaturas del sustrato y la fuente, ya que en ambos casos se obtiene una alta movilidad superficial. Sin embargo, como se muestra en la figura 2.11, se tiende a observar una saturación en el tamaño del grano a medida que el espesor de la película crece, debido a que la movilidad superficial es limitada, causando que el grano no crezca indefinidamente (3).

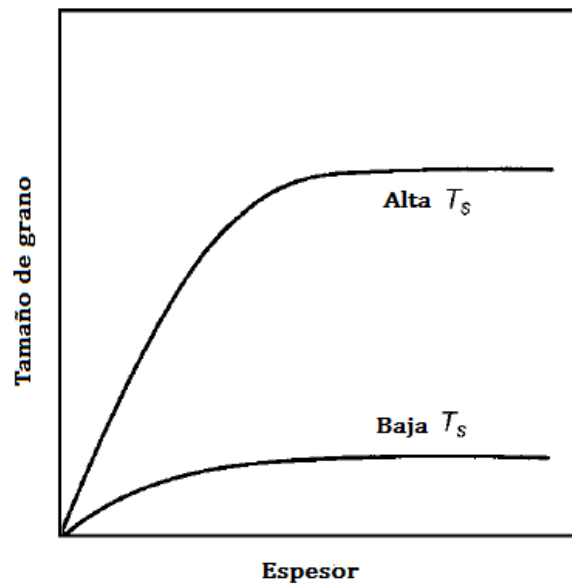


Figura 2.11. Gráfica Espesor vs Tamaño de grano a distinta temperatura de sustrato (T_s) para un caso general.

Capítulo 3

3 Caracterización.

En este capítulo se describen las técnicas de caracterización utilizadas a lo largo de la tesis

3.1 Microscopia de Fuerza Atómica.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es parte de una familia de técnicas conocidas como microscopia de barrido por sonda (Scanning Probe Microscopy, SPM) que son utilizadas para estudiar propiedades superficiales de los materiales.

Esta técnica es una herramienta de imagen con un amplio rango, que abarca las magnificaciones típicas de los microscopios ópticos y electrónicos. También se considera como un perfilómetro con resolución 3-D.

La microscopía AFM barre la superficie de una muestra con una punta muy aguda normalmente en forma de pirámide y cuya altura es de unas cuantas micras y cuyo ápice mide alrededor de 100 Å de diámetro. Ésta punta se localiza al final de un brazo de nombre cantilever que mide alrededor de 100 a 200 micras de largo. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra provoca que el cantilever se flexione. Un detector mide la flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico de la muestra.

Dado que la microscopia AFM se basa en las interacciones atractivas y repulsivas entre los átomos de la superficie de la muestra y los átomos de la punta de la sonda, entonces la respuesta de flexión del cantilever dependerá de varias fuerzas, siendo la más común la fuerza de Van der Waals, cuya dependencia varia con la distancia, por lo que hay dos formas básicas de trabajar en la microscopia de fuerza atómica y una tercera que es una variante entre estas dos.

- AFM de contacto.
- AFM de no contacto (NC - AFM).
- AFM de contacto intermítete (Tapping Mode).

AFM de contacto, la punta mantiene un contacto físico suave con la muestra, con una baja constante de resorte, menor que la constante de resorte efectiva que mantienen los átomos de la muestra. Conforme la punta barre la superficie, la fuerza de contacto origina la flexión del cantilever de modo que éste se adapta a la superficie topográfica de la muestra.

Como resultado, en el modo de AFM de contacto, las fuerzas de van der Waals se equilibran con cualquier otra fuerza que intente mantener juntos a los átomos. Por lo tanto, cuando el cantilever empuja a la punta contra la muestra, este se flexiona forzando a los átomos de la punta y muestra a permanecer juntos.

Se deben considerar también otras fuerzas en el AFM de contacto, como son la fuerza de capilaridad ejercida sobre una delgada lámina de agua que a menudo está presente en el medio ambiente y la fuerza ejercida por el mismo cantilever. Entonces la fuerza total que ejerce la punta sobre la muestra es la suma de las fuerzas de capilaridad y del cantilever, y debe equilibrar a la fuerza repulsiva de van der Waals. La magnitud de la fuerza total que se ejerce sobre la muestra varía entre 10^{-6} N y 10^{-10} N.

Para obtener una imagen gráfica de la superficie, se detecta la posición del cantilever mediante el empleo de técnicas ópticas. Para ello se hace incidir un láser sobre el dorso especular del cantilever, el cual refleje sobre un foto-detector sensible a la posición.

AFM de no contacto. Consta de excitar el cantilever cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra, a una distancia comprendida alrededor de 10 a 100 Å.

La NC-AFM se utiliza cuando no se quiere deteriorar la superficie a medir. La fuerza que ejerce la punta sobre la muestra es muy baja, alrededor de 10^{-12} N.

La sensibilidad de la técnica proviene de la frecuencia de resonancia del cantilever, el cual vibra a frecuencias de 100 a 400 kHz y amplitudes de 10 a 100 Å, y conforme se acerca la punta a la superficie se detectan cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud, con una resolución vertical menor a 1 Å.

AFM de contacto intermitente (Tapping Mode), la punta está en contacto intermitente con la superficie de la muestra a la vez que hace el barrido, la variación de la amplitud de oscilación de la punta, debido a la amortiguación sobre la superficie, es lo que se utiliza como señal de control, lo que la hace la técnica más común (II).

3.2 Difracción de Rayos X.

La difracción es un fenómeno que consiste en la dispersión de las ondas cuando interactúan con un objeto ordenado que posteriormente interfieren entre sí para dar un patrón con máximos de difracción. Los Rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la difracción de Rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular, como es la orientación cristalográfica (textura cristalina), tamaño de grano y micro deformaciones.

Esta técnica se basa en la ley de Bragg, la cual explica que los Rayos X incidentes sobre una muestra cristalina, producirá difracción de estos al cumplirse la siguiente relación.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (10)$$

Donde λ es la longitud de onda de los Rayos X, θ es el ángulo de difracción (medidos respecto a los planos de difracción), d es la separación entre planos y n es el orden de reflexión, Figura 3.1.

Los resultados obtenidos se visualizan elaborando una gráfica de ángulo de incidencia contra intensidad. El difractograma obtenido muestra picos de diferentes intensidades en ciertos ángulos particulares que son específicos del material o fase, información que después se compara con una base de datos para poder así identificar el material o fase que se está estudiando. Las bases de datos de Rayos-X presentan los espectros de muestras obtenidas en polvo, donde se espera tener orientaciones cristalográficas aleatorias, de modo que al hacer el barrido cuando la muestra se encuentra girando se obtienen difracciones de todas las familias de planos y cuya variación en intensidad está determinada por los “factores de estructura”. El factor de estructura está relacionado con los diferentes factores de dispersión de cada átomo (factor de forma), con las estructuras cristalinas (planos y distancias) y otros factores (escala, polarización, corrección de Lorentz).

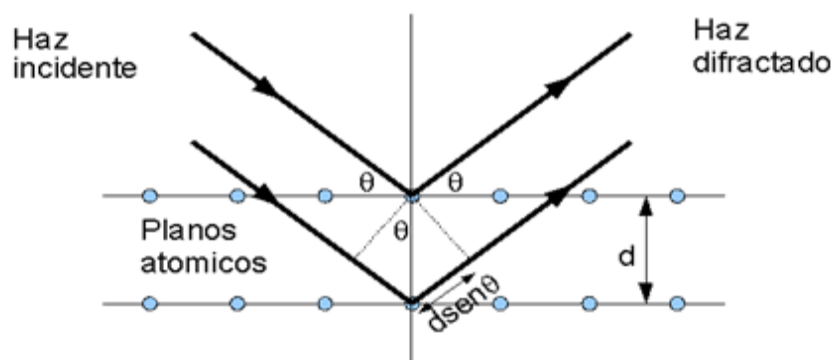


Figura 3.1. Representación esquemática de la difracción de Rayos X.

Como se mencionó anteriormente, en películas delgadas es común observar que los cristales tienen a orientarse en ciertas direcciones cristalográficas de manera preferencial, lo que suele llamarse “textura cristalográfica”. Un cálculo cuidadoso de la textura involucra mediciones de Rayos-X a diferentes orientaciones de las muestras, lo que implica tener un dispositivo adecuado. Sin embargo como una primera aproximación utilizando solo el espectro θ - 2θ de XRD, el cual es muy común en el área de películas delgadas, se puede utilizar el cálculo de la orientación preferencial. Para

calcular la orientación preferencial de una muestra, se toman las intensidades de los picos y se determina el coeficiente de textura definido como:

$$f = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} \quad (11)$$

Donde I_{hkl} es la intensidad del plano al que se le quiere calcular el coeficiente de textura y la $\sum I_{hkl}$ es la suma de las intensidades de todos los picos presentes en el difractograma.

La determinación del tamaño de grano cristalino se realiza utilizando la fórmula de Scherrer, la cual es definida como:

$$tg = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} 57.3 \quad (12)$$

Donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X emitido por el tubo de Rayos X, θ es el ángulo de difracción en la máxima altura del pico y $B = \sqrt{B_M^2 - B_R^2}$ donde B_M es el ancho del pico de difracción, medido a la mitad del máximo valor de intensidad y B_R es el ancho de un pico producido por la difracción de una muestra estándar (como LaB₆) libre de microesfuerzos y de efectos de tamaño de cristal o resolución del aparato usado. El factor 57.3 es usado para convertir B de grados a radianes (12).

3.3 Microscopio Electrónico de Barrido/Espectroscopía de dispersión de Rayos-X.

La microscopía de barrido electrónico (SEM) es una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. El SEM utiliza electrones para la obtención de imágenes de igual forma que el microscopio óptico utiliza a la luz visible. Las ventajas del SEM frente a la microscopía óptica son, entre otras, una mayor capacidad de magnificación (hasta 300,000x) en equipos termoiónicos y 1,000,000 en SEM de nueva generación en donde se mejora, además la profundidad de campo.

Un haz de electrones barre la superficie de la muestra, y los electrones que provienen de la muestra se analizan para generar como resultado la imagen de la superficie. Para obtener la imagen se utilizan principalmente los electrones secundarios, que permiten trabajar con mayor resolución en el estudio topográfico de superficies. Por otra parte, el contraste en las imágenes que se forman mediante la detección de electrones retro-dispersados, está basado en el número atómico, resolviendo de este modo las variaciones de composición a nivel microscópico a la vez que proporciona información topográfica.

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS) es una técnica analítica utilizada en conjunto con el SEM. El EDS está basado en la detección de los rayos-X emitidos por la muestra como consecuencia de la excitación de electrones internos a capas energéticas de mayor energía debido al bombardeo de los electrones incidentes del haz. Estos electrones excitados decaen a un nivel de menor energía emitiendo radiación electromagnética en el intervalo energético conocido como rayos-X. Debido a la cuantización de las capas atómicas, la energía de los rayos-X es característica de los átomos involucrados y se utiliza para identificación, mientras que la cantidad de éstos (intensidad de la señal) es proporcional a la cantidad de átomos presentes. Es muy útil para la caracterización de materiales ya que puede realizar microanálisis cualitativos y semi-cuantitativos de un espécimen en forma de mapeos o gráficas de elementos identificados, respectivamente.

Capítulo 4

4 Procedimiento Experimental.

4.1 Sistema de vacío.

El primer objetivo de este trabajo de tesis fue la reparación de una evaporadora EDWARDS E306a, la cual había sido desechada por otro grupo de investigación debido a que no funcionaba. Por lo que en el presente capítulo se explica el proceso para reparar y poner en funcionamiento el sistema de depósito con el que se realizaron las películas de bismuto.

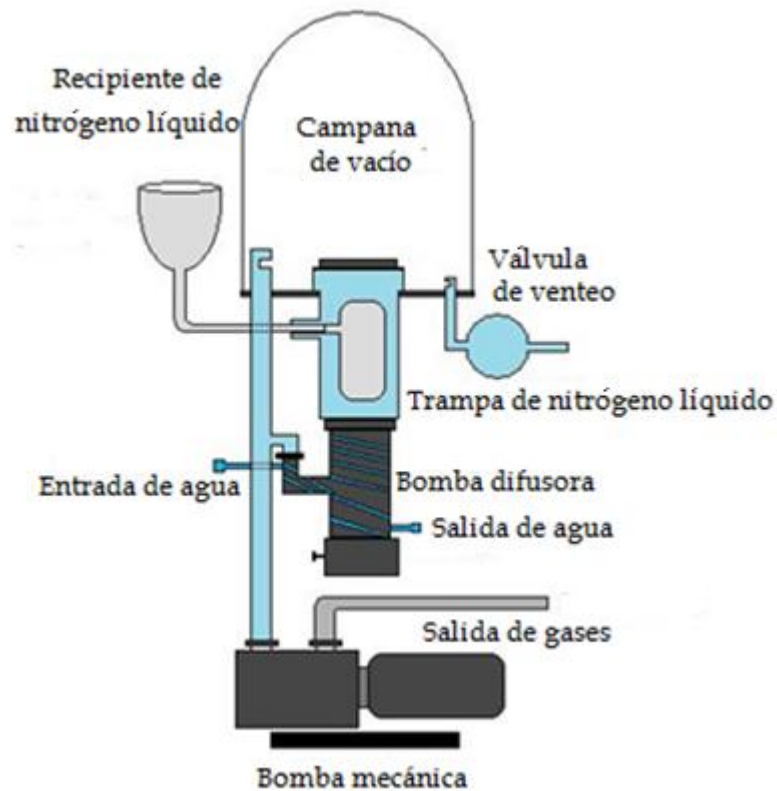


Figura 4.1. Dibujo de sistema de bombeo de la evaporadora Edwards E306a.

El sistema EDWARDS E306a está constituido principalmente por un sistema de bombeo, figura 4.1, consistente en una bomba mecánica rotatoria, la cual se emplea para el vacío primario o bajo vacío, y una bomba difusora de 30 Lt, la cual genera el vacío secundario, (en este caso alto vacío.)

El sistema de evaporación cuenta con dos medidores de vacío, uno de tipo PIRANI 10 para la medición de bajo vacío y otro de tipo PENNING 8 para la medición de alto vacío, figura 4.2. Ambos fueron revisados para verificar su correcto funcionamiento.

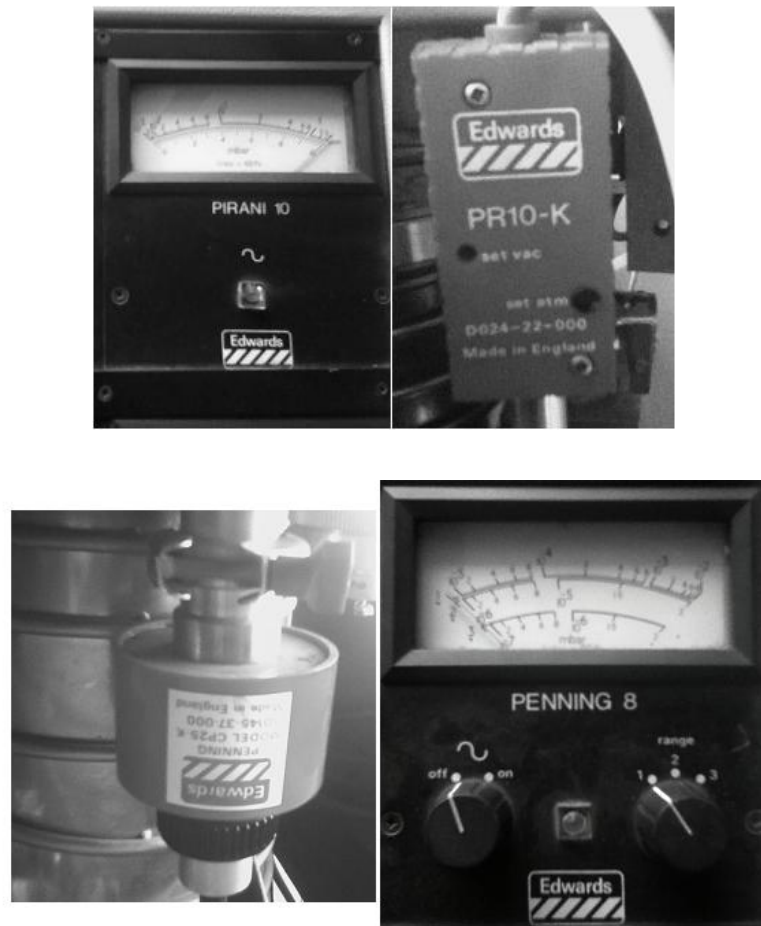


Figura 4.2. Imágenes de los medidores de vacío PIRANI 10 y PENNING 8.

Se desmontaron todos los sellos (o-ring) tanto de las conexiones del sistema de vacío, así como de la cámara de procesos, se revisó su estado y se lubricaron con grasa de vacío figura 4.3. Se colocaron atravesadores para el paso de corriente, se limpió la zona interna de la cámara de procesos. También se diseñó y construyó un depósito

para nitrógeno líquido, el cual es necesario durante el depósito para evitar contaminación de la muestra con los vapores de la bomba difusora.



Figura 4.3. Atravesadores, bridas y o-rings de la cámara de procesos.

Dado que el equipo tenía mucho tiempo sin uso, se realizó una limpieza detallada del mismo, es por esto que se desmontó la bomba difusora, con el propósito de ver su estado y verificar su funcionamiento. Así mismo se revisó el correcto funcionamiento de su calentador, se dio limpieza a su interior de cobre y se le adecuó un tapón para aceite el cual no se encontró en la revisión.



Figura 4.4. Mantenimiento a la bomba difusora.

Una vez instalada la difusora se dispuso a conseguir una bomba mecánica, la cual se adaptó a este sistema de manera que toda la evaporadora funcionara de manera automática. A la bomba mecánica se le hizo un cambio para que trabajara a 220v en lugar de 120v, para que de esta manera se pudiese conectar directamente al sistema.

4.2 Sistema de enfriamiento y salida de gases.

La bomba difusora es enfriada constantemente con un flujo de agua durante su funcionamiento gracias a un serpentín que rodea el cuerpo de la bomba, para este caso se conectó la entrada a la toma de agua y la salida al desagüe. También se cuenta

con otro sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido, el cual solo se utiliza durante el momento del depósito

Finalmente se hicieron las conexiones entre la bomba mecánica y la difusora, así como la salida de los gases de la bomba mecánica, la cual se adecuo para llevar los gases residuales a un sistema ventilado.



Figura 4.5. Imagen de las conexiones de enfriamiento y salida de gases, así como recipiente de nitrógeno líquido.

4.3 Sistema eléctrico.

La evaporadora está diseñada para funcionar de manera automática utilizando un módulo de controles, tanto de vacío, como de sistema de control de depósito, figura 4.6. Se desconectaron todos los sistemas eléctricos para revisar cada conexión, y verificar el correcto funcionamiento del mismo, se reparó el “VARIAC” de la fuente LT/HT, el cual no funcionaba debido a varios cables trozados. Adicionalmente, se dio mantenimiento a los botones de la fuente y del sistema de vacío. Durante este proceso se revisaron las conexiones eléctricas y se pudieron obtener los diagramas electrónicos de funcionamiento de la evaporadora.



Figura 4.6 módulos de control de vacío, corriente y medidores de vacío.

Una vez obtenidos dichos diagramas, se conectó todo el sistema, se colocaron los cables de corriente al transformador y posteriormente a los atravesadores en la cámara de procesos figura 4.7.



Figura 4.7. Conexiones al transformador.

4.4 Sistema de depósito.

Una de las partes que no se encontraron en la evaporadora fue el interior de la cámara de procesos, es decir, el soporte para colocar substratos, así como los sistemas eléctricos para para calentar el material fuente por efecto Joule. El sistema necesario para llevar a cabo dicho método es relativamente sencillo, por lo que se decidió adecuar la cámara de procesos de la siguiente manera figura 4.8.

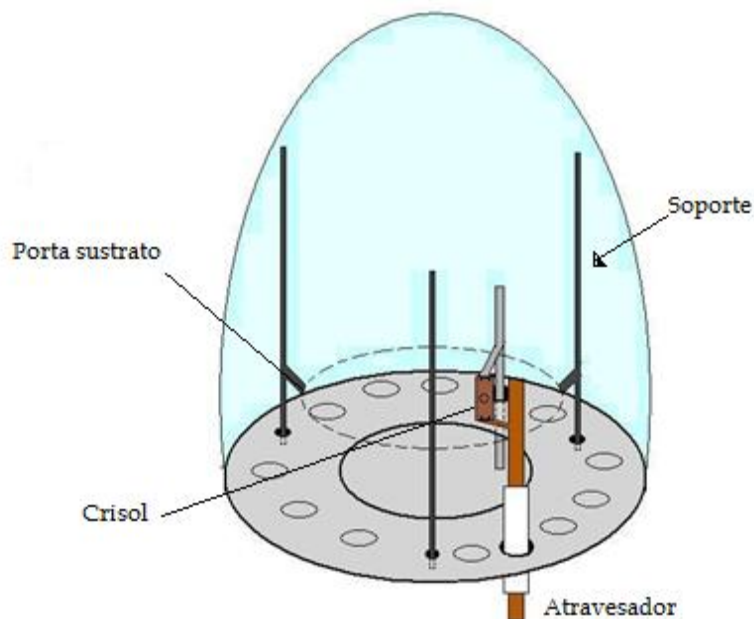


Figura 4.8. Diseño del sistema de depósito por efecto Joule.

Como se observa en la figura 4.8, se colocaron tres postes principales sobre los cuales se puede observar las líneas puntuadas que indican el área porta sustratos. Por otro lado, se adaptaron a los atravesadores eléctricos placas de cobre para colocar el crisol con el material a evaporar.

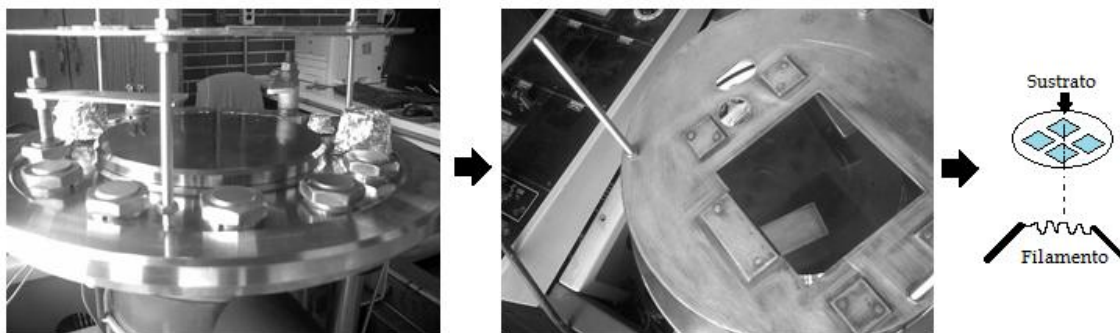


Figura 4.9. Porta sustratos y placas de cobre para el crisol.

En la figura 4.9 se puede observar cómo quedó armado el sistema, se puede ver el área donde se colocaran los sustratos, así como el espacio para el crisol.

Con base en el diseño seleccionado para el depósito, se puede tener control sobre la distancia del blanco al sustrato. Para colocar el crisol, se utilizaron dos placas de cobre las cuales fueron adaptadas para sujetarse por medio de tuercas a los atravesadores de corriente. Para la correcta sujeción del sustrato se colocaron placas pequeñas con tornillos torx, para sujetar las orillas del crisol o filamento, figura 4.10.

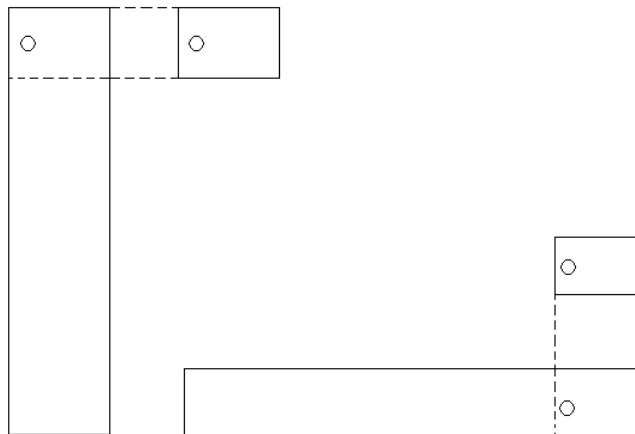


Figura 4.10. Diseño de las placas sujetadoras del crisol.

Una vez probada la evaporadora, tanto en el sistema de vacío, como en la aplicación de la corriente fue posible iniciar el proceso de producción de las películas.

4.5 Limpieza de los sustratos.

Una de las partes más importantes en el crecimiento de una película delgada es la limpieza del sustrato a utilizar, ya que la presencia de contaminantes en él no solo afecta la capacidad de generar vacío, también afecta de manera directa la morfología de la película así como su adherencia.

Se utilizaron como sustratos porta muestras de vidrio (genéricos), se cortaron en pequeños recuadros y se limpiaron con “jabón liquinox” para quitar grasa, después se les aplicó acetona para remover otro tipo de impurezas.

4.6 Depósitos.

El siguiente objetivo de la tesis, después de reparar y poner en funcionamiento la evaporadora, era la formación de películas de Bismuto con el fin de estudiar su crecimiento, para lo cual se dispuso de agujas de Bi de alta pureza (99.999%) proporcionadas por FARMAQUIMIA SA de CV. Con dicho material fuente se crecieron películas variando el tiempo de depósito y dejando constante la distancia del blanco al sustrato, así como el voltaje y la corriente para cada depósito.

Primero se colocó el sustrato por encima del blanco a 3 cm, con la finalidad de tener un crecimiento rápido sin desperdiciar mucho material. Inicialmente se probó un crisol de molibdeno (Mo), sin embargo debido a alta resistencia que tiene este material y las limitaciones en corriente (max 30 A) de la evaporadora, no funcionó, por lo que se recurrió a un filamento de hierro (Fe), el cual presenta una resistencia más baja, suficiente para un buen funcionamiento de la fuente.

Una vez colocado el sustrato y el blanco dentro de la cámara de procesos, se hizo vacío, alcanzándose alrededor de 10^{-5} torr. Una vez en alto vacío, se aplicó un voltaje de 2.8 Volts y se incrementó la corriente paulatinamente hasta llegar a 20 Amperes. En estas condiciones, se logró la evaporación del Bismuto y el crecimiento de las películas.

En la tabla 1 se muestran los parámetros que se utilizaron en cada depósito.

Voltaje (V)	Corriente (A)	Presión (torr)	Temperatura del laboratorio (°C)	Distancia (fuente-sustrato) (cm)
2.8	20	10^{-5}	18	3

Tabla 1. Parámetros constantes durante el depósito de las películas.

Capítulo 5

5 Resultados

5.1 Técnicos.

5.1.1 Sistema de bombeo.

El servicio realizado al sistema de evaporación térmica Edwards E306A permitió que este alcanzara una presión del orden de 10^{-5} torr, a una temperatura ambiente de 18°C con una presión de 585 (mmHg) y tomando un radio atómico de 3 \AA para bismuto, se obtuvo un camino libre medio de 7.59 m, lo cual propicia un buen depósito.

5.1.2 Sistema eléctrico.

La revisión al sistema eléctrico, permitió conocer el funcionamiento específico de cada componente, para una adecuada automatización, se realizaron diagramas de los circuitos de bombeo y de corriente, figura 5.1. , 5.2.

5.1.3 Sistema de depósito.

La implementación del sistema de depósito, permitió tener un buen contacto de corriente con el filamento, y el porta sustrato permitió tener a la superficie justo por encima del blanco, para un mejor depósito.

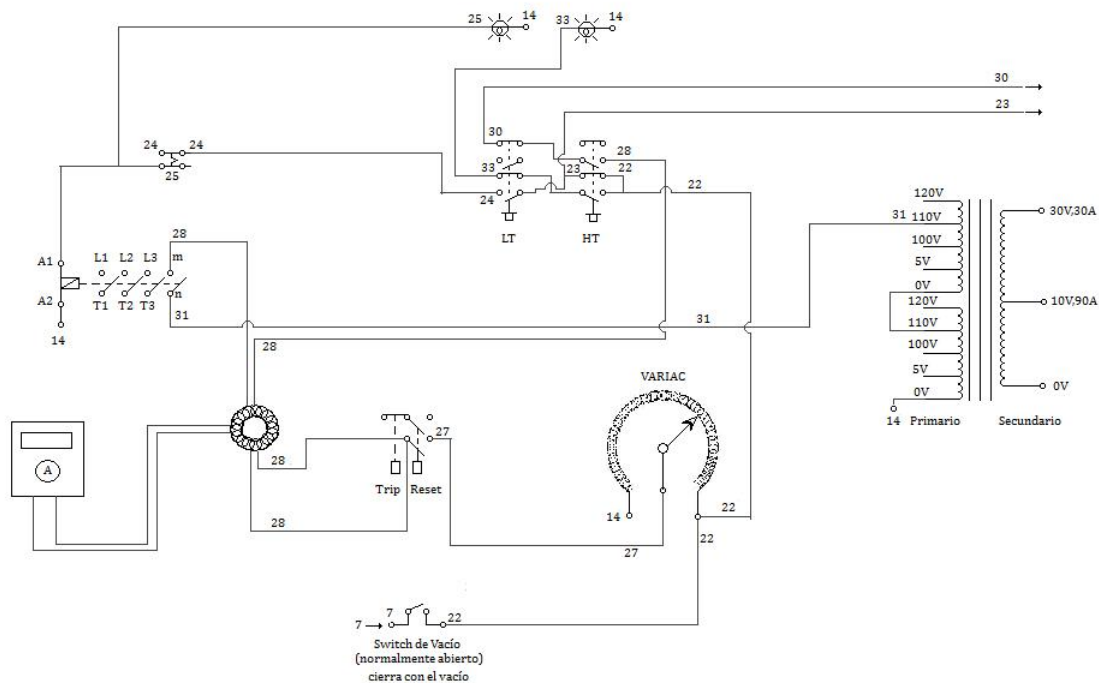


Figura 5.1. Diagrama de funcionamiento de fuente de corriente LT/HT

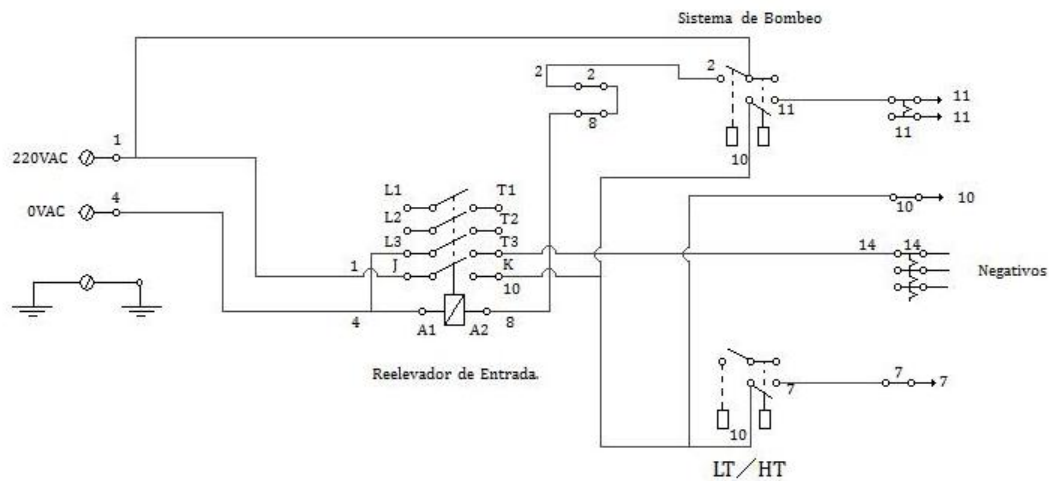


Figura 5.2. Diagrama de funcionamiento de control maestro de corriente para fuente LT/HT y sistema de bombeo.

5.2 Investigación: Películas de Bismuto

5.2.1 Caracterización XRD.

Las películas de Bi se analizaron utilizando un equipo de XRD (Bruker D8 Advance) con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha_1$ y teniendo un funcionamiento bajo condiciones de operación de 30 KV y 40 mA barriendo un intervalo de 5° a 148° en 2θ .

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos para cada una de las películas, así como el resultado del análisis realizado a los difractogramas para obtener los coeficientes de textura u orientación preferencial (ecuación. 11) y tamaño de grano (ecuación. 12). Es importante mencionar que todas las películas muestran una alta cristalinidad en la fase romboedral del bismuto (ficha de identificación JCPDS 85-1331).

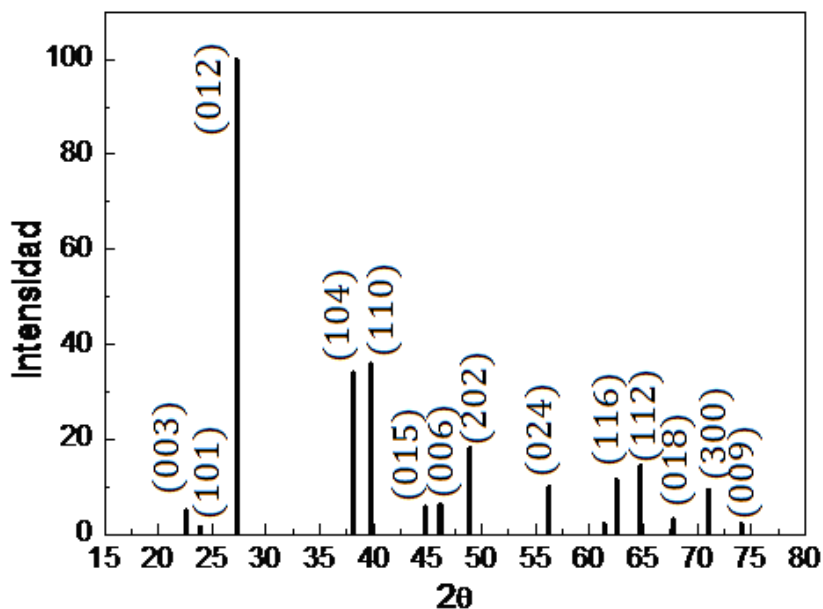


Figura 5.3. Difractograma de bismuto (Bi) en polvos.

En el primer depósito con tiempo de 5 segundos se observa una orientación preferencial al plano (003) así como a planos de la misma familia como son los planos (006) y (009), figura 5.4.

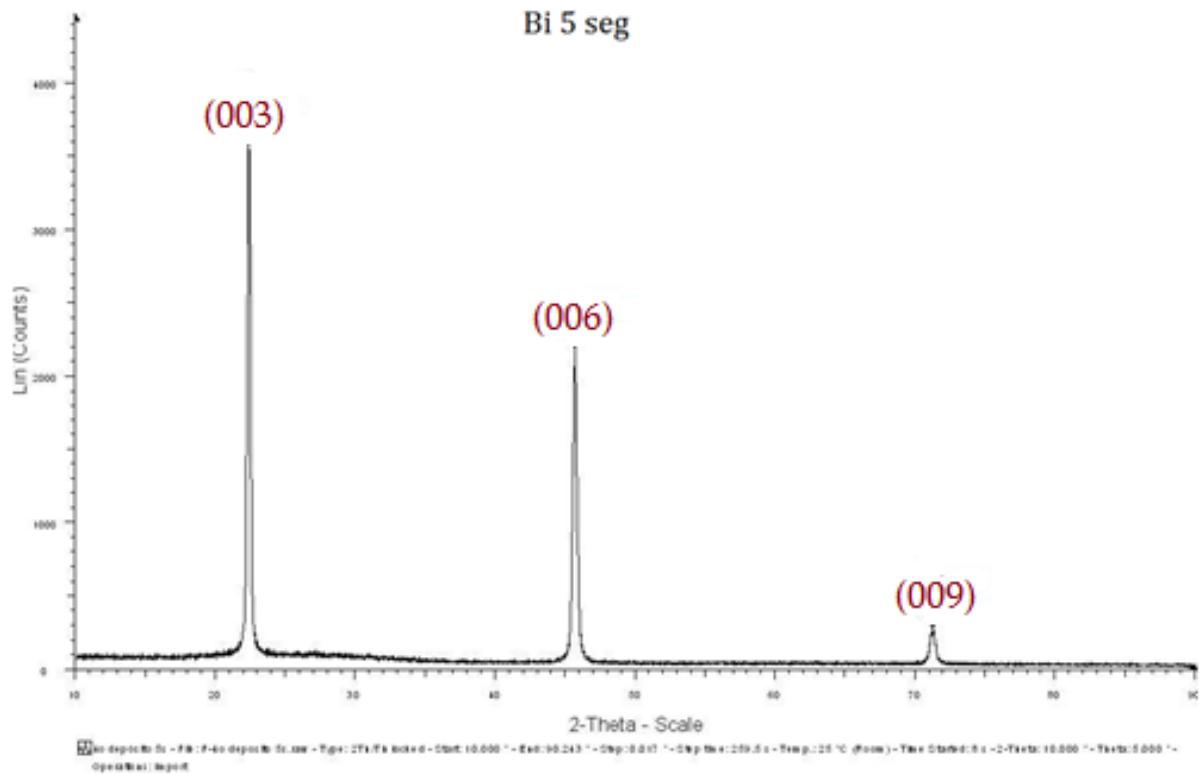


Figura 5.4. Patrón XRD en película de Bi con 5 segundos de depósito.

Plano	Tc
(003)	0.5933
(006)	0.3621
(009)	0.0444
(012)	0.0138

Tabla 3. Coeficiente de textura (Tc) de los planos preferenciales de la película de Bi con 5 segundos de tiempo de depósito.

Plano	Tg (nm)
(003)	28
(006)	25
(009)	21

Tabla 4. Tamaño de grano (Tg) para los planos preferenciales en la película de 5 segundos de tiempo de depósito.

En la película de Bismuto con tiempo de depósito de 15 segundos, notamos que se mantiene la orientación preferencial sobre el plano (003), los otros picos intensos pertenecen de igual manera que en el depósito anterior en los planos (006) y (009). En este depósito se puede visualizar que existe cierta intensidad en el plano (012), el cual es el plano de mayor intensidad para una muestra de Bismuto en polvos, es decir con orientación cristalina aleatoria. En estos casos la intensidad está definida por el factor de forma y la cantidad de planos que difracten, figura 5.5.

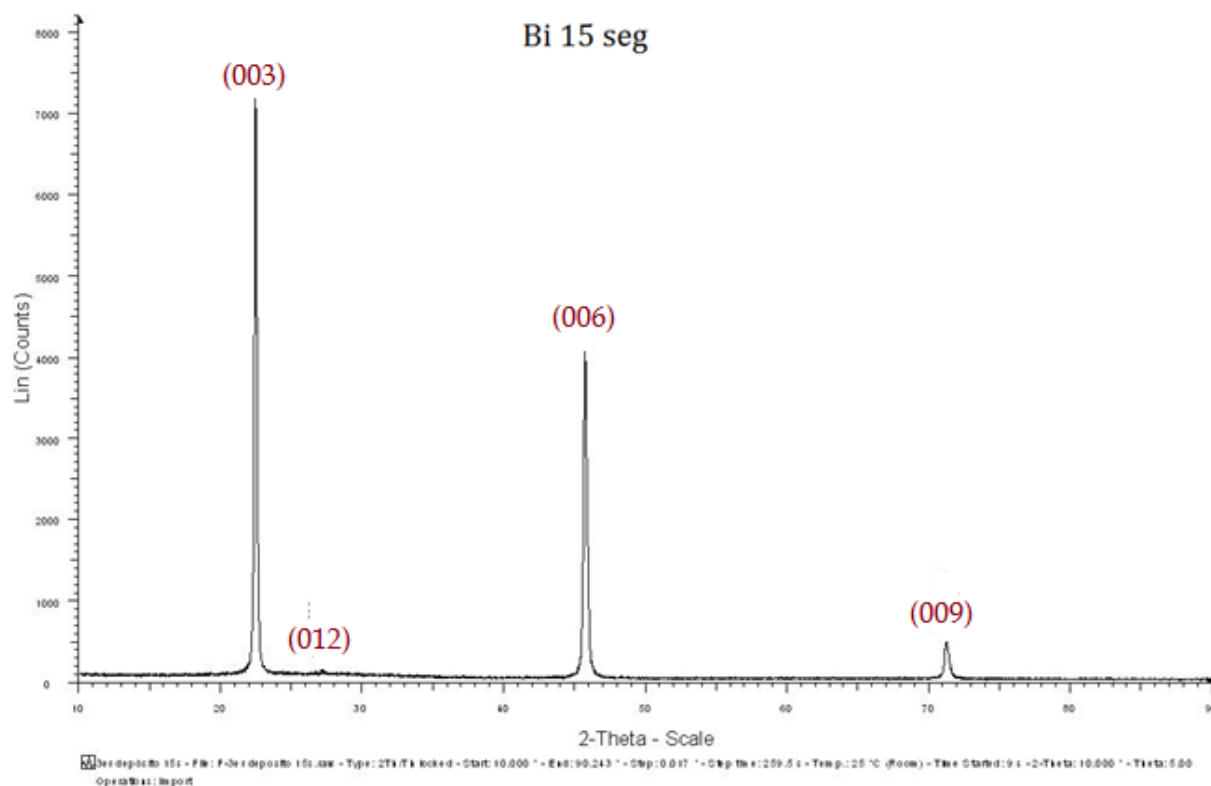


Figura 5.5. Patrón XRD en película de Bi con 15 segundos de depósito.

Plano	Tc
(003)	0.6104
(006)	0.3492
(009)	0.0403
(012)	0.0107

Tabla 5. Coeficiente de textura (Tc) de los planos preferenciales de la película de Bi con 15 segundos de tiempo de depósito.

Plano	Tg (nm)
(003)	35.782
(006)	30.001
(009)	28.808

Tabla 6. Tamaño de grano (Tg) para los planos preferenciales en la película de 15 segundos de tiempo de depósito.

La Película de Bismuto depositada con un tiempo de 26 segundos muestra en el patrón de difracción la misma orientación preferencial en el plano (003), como se observó en los depósitos anteriores, los planos (006) y (009) también aparecen con intensidades considerables, sin embargo aparecen nuevos planos como el (012) que se apreciaba mínimamente en el depósito anterior, el (104) con intensidad muy baja y el (202), con una intensidad considerable respecto a los 3 picos preferenciales, figura 5.6.

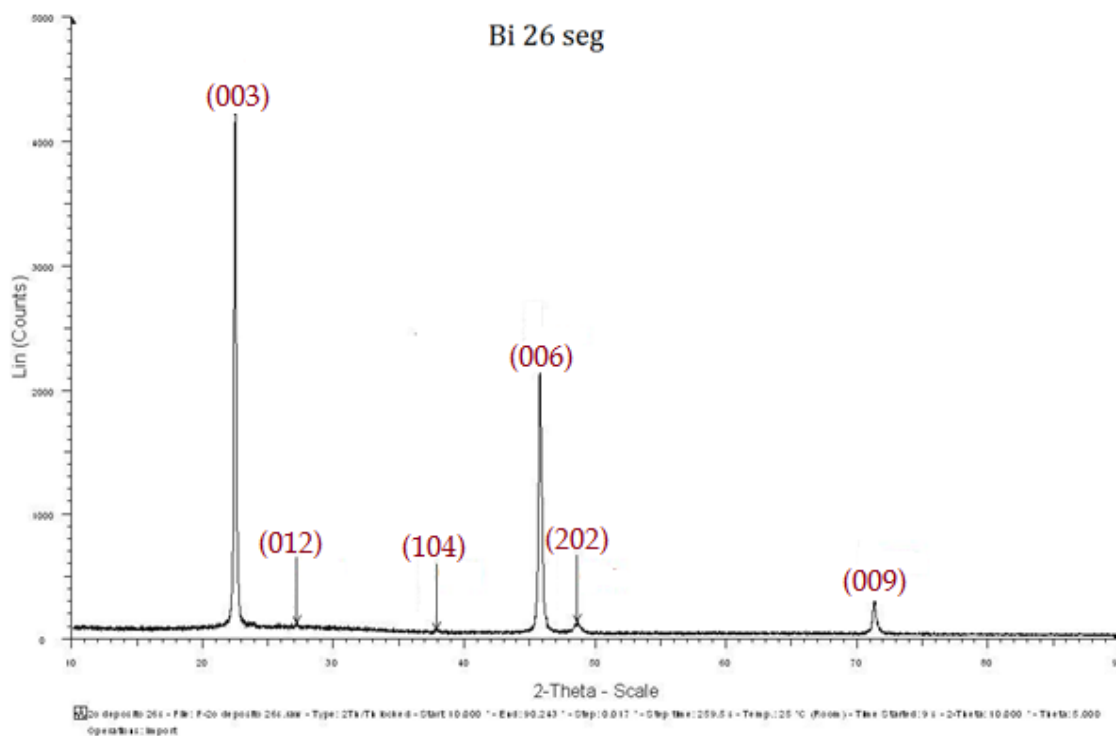


Figura 5.6. Patrón XRD en película de Bi con 26 segundos de depósito.

Plano	Tc
(003)	0.6241
(006)	0.3167
(009)	0.0204
(202)	0.0386
(012)	0.0168

Tabla 7. Coeficiente de textura (Tc) de los planos preferenciales de la película de Bi con 26 segundos de tiempo de depósito.

Plano	Tg (nm)
(003)	38.008
(006)	30.877
(009)	25.390

Tabla 8. Tamaño de grano (Tg) para los planos preferenciales en la película de 26 segundos de tiempo de depósito.

La película de Bismuto con tiempo de depósito de 40 segundos, analizando el patrón de difracción, observamos mayor número de planos característicos como son el (012), (202), (110), (101), (114), (018), (024), sin embargo los planos (003), (006) y (009) siguen siendo los de mayor intensidad, siendo el plano (003) el plano preferencial, figura 5.7.

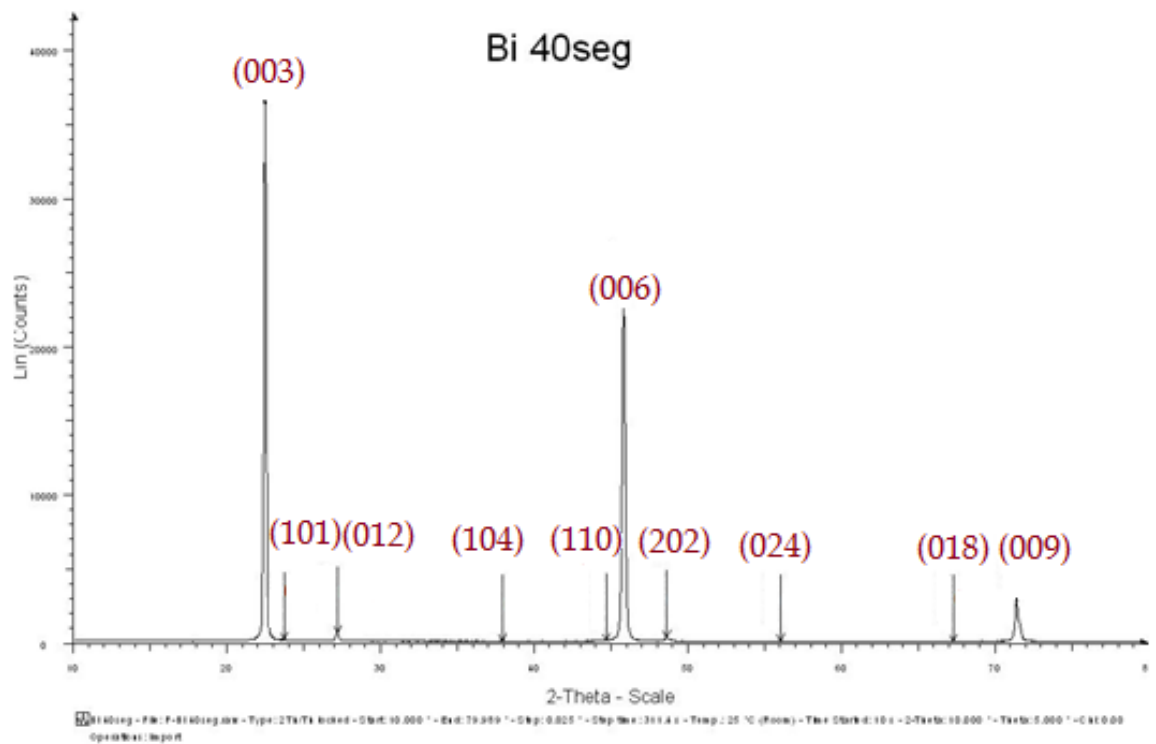


Figura 5.7. Patrón XRD, en película de Bi con 40 segundos de depósito.

Plano	Tc
(003)	0.5864
(006)	0.3650
(009)	0.0432
(202)	0.0052
(012)	0.0093

Tabla 9. Coeficiente de textura (Tc) de los planos preferenciales de la película de Bi con 40 segundos de tiempo de depósito.

Plano	Tg (nm)
(003)	45.126
(006)	37.251
(009)	34.628

Tabla 10. Tamaño de grano (Tg) para los planos preferenciales en la película de 40 segundos de tiempo de depósito.

La película de Bismuto con un tiempo de depósito de 80 segundos, al analizar el patrón de difracción podemos observar que es muy similar al patrón de la película de 40 segundos, la única variación es que el plano (018) ya no es apreciable, sin embargo los planos más intensos siguen siendo los (003), (006), (009), (202), aunque se puede observar que el plano (006) empieza a acercarse al preferencial (003), figura 5.8.

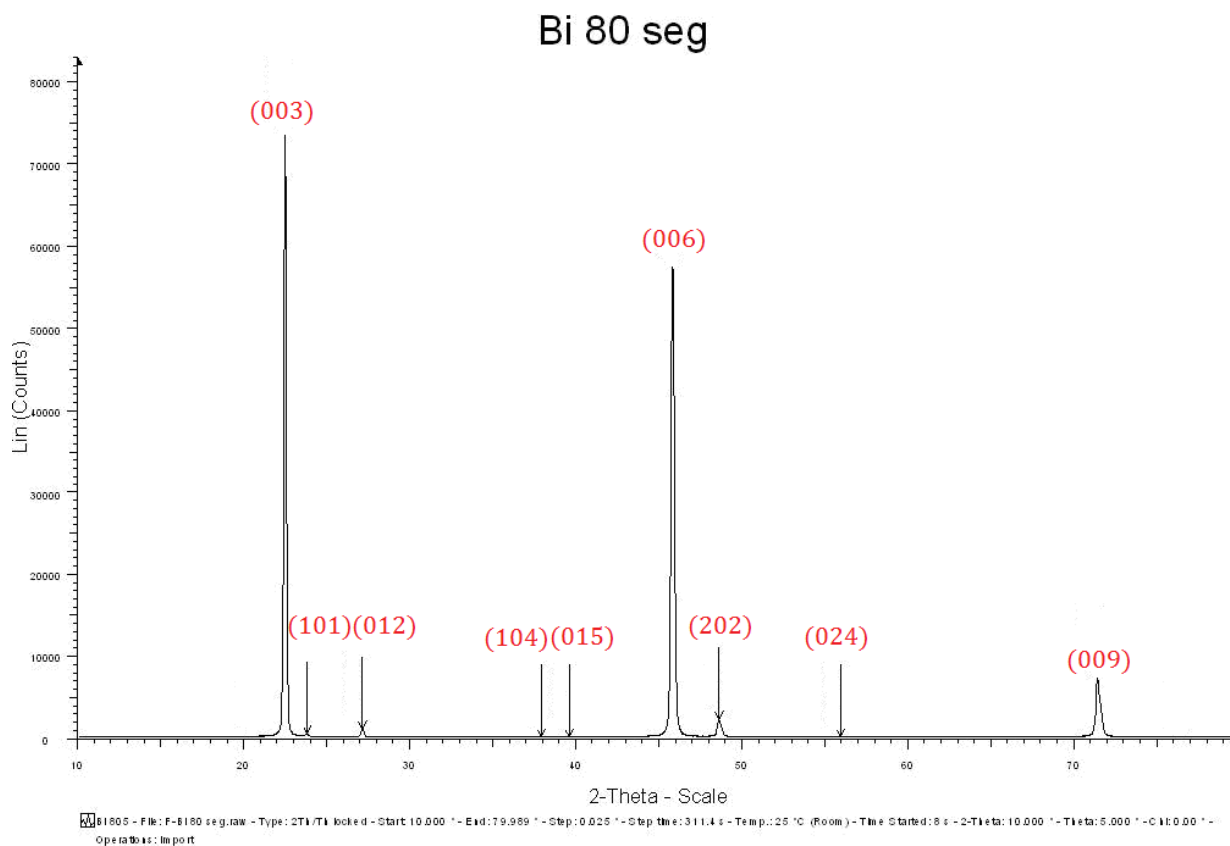


Figura 5.8. Patrón XRD, en película de Bi con 80 segundos de depósito.

Plano	Tc
(003)	0.5236
(006)	0.4095
(009)	0.0511
(202)	0.0157
(012)	0.0072

Tabla 11. Coeficiente de textura (Tc) de los planos preferenciales de la película de Bi con 80 segundos de tiempo de depósito.

Plano	Tg (nm)
(003)	46.713
(006)	37.754
(009)	27.937

Tabla 12. Tamaño de grano (Tg) para los planos preferenciales en la película de 80 segundos de tiempo de depósito.

En la película de bismuto con un tiempo de depósito de 130 segundos, al estudiar el patrón de difracción, podemos observar que se muestran diferentes planos preferenciales que en los depósitos anteriores, los planos como son los (003), (006), (009) y (202) mantienen sus intensidades, sin embargo ahora el plano preferencial es el plano (202); también se puede ver que el plano (101) ahora tiene una intensidad considerable e incluso mayor al plano (009) que anteriormente era el tercer plano más intenso. Planos como él (012), (104), (015), (107) y (303) aparecen con muy poca intensidad, figura 5.9.

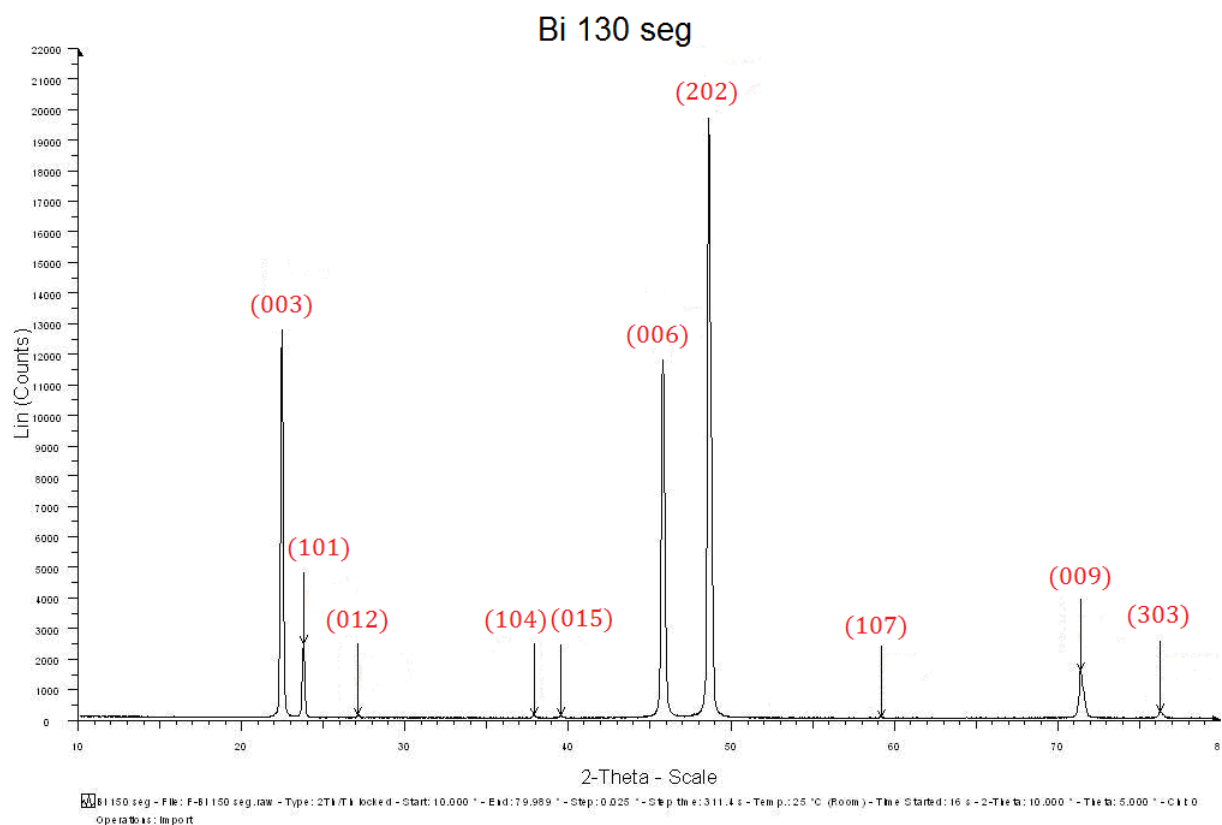


Figura 5.9. Patrón XRD, en película de Bi con 130 segundos de depósito.

Plano	TC
(202)	0.4080
(003)	0.2637
(006)	0.2444
(101)	0.0510
(009)	0.0326
(012)	0.0027

Tabla 13. Coeficiente de textura (Tc) de los planos preferenciales de la película de Bi con 130 segundos de tiempo de depósito.

Plano	Tg (nm)
(202)	48.571
(003)	34.982
(006)	36.766

Tabla 14. Tamaño de grano (Tg) para los planos preferenciales en la película de 130 segundos de tiempo de depósito.

En la película de Bismuto con un tiempo de depósito de 180 segundos, analizando el patrón de difracción observamos que nuevamente tenemos un cambio en los planos preferenciales, el plano (006) es ahora el preferencial mientras que el plano (202) que en el pasado depósito había sido el preferencial, aquí se reduce hasta el cuarto pico más intenso. El plano (003) sigue siendo el segundo plano más intenso. Es importante notar que en este depósito el plano (012) que es el plano característico del Bismuto, presenta buena intensidad a comparación de los pasados depósitos donde su intensidad era muy baja. El plano (009) se mantiene y en los depósitos realizados no ha sufrido cambios de intensidades considerables. Por último podemos ver que en el patrón aparecen aunque poco perceptibles más planos característicos del Bismuto, lo que nos da un total de 19 de los 26 planos que posee Bismuto, figura 5.10.

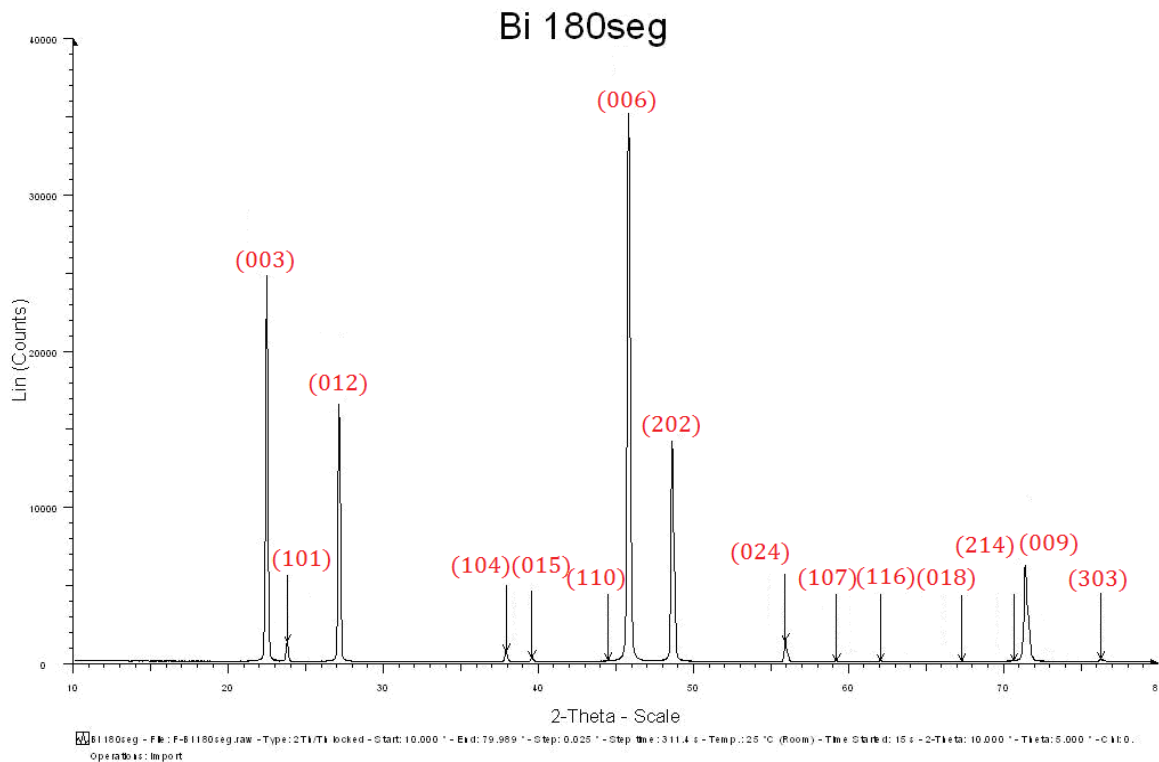


Figura 5.10. Patrón XRD, en película de Bi con 180 segundos de depósito.

Plano	Tc
(006)	0.3584
(003)	0.2525
(012)	0.1680
(202)	0.1441
(009)	0.0634
(101)	0.0133

Tabla 15. Coeficiente de textura (Tc) de los planos preferenciales de la película de Bi con 180 segundos de tiempo de depósito.

Planos	Tg (nm)
(003)	49.326
(012)	48.576
(006)	40.850
(202)	41.716
(009)	36.904

Tabla 16. Tamaño de grano (Tg) para los planos preferenciales en la película de 180 segundos de tiempo de depósito.

5.2.2 Caracterización AFM.

Una de las partes importantes en este trabajo, es obtener la velocidad de crecimiento de las películas de Bismuto. El barrido por AFM nos muestra el espesor de la película así como la rugosidad de la muestra debido a su crecimiento. Al realizar la medida del espesor, figura 5.10 y figura 5.11, se puede observar la zona de barrido, el cual se realizó con una punta de 10 (nm) y una fuerza de 30 nano-Newton en un área de $80\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$. Los datos obtenidos de dicha medición se encuentran en la tabla (17), donde se observa la diferencia de espesores entre muestras a causa de la variación del tiempo de depósito; en la tabla también se puede ver que en los primeros 2 depósitos no hay mucha diferencia de espesor, sin embargo esto puede deberse a que en todos los casos el barrido se realizó sobre la zona más homogénea de la película. En este caso en particular puede ser que la zona de barrido más homogénea en la película de 5 segundos fuese la zona de mayor depósito, contraria de la película con 15 segundos que la zona más homogénea fuese la zona de menor depósito. A partir de esta muestra, las muestras siguientes como son las películas con tiempo de depósito de 26 s, 40 s, 80 s, 130 s y 180 s, presentan una notable diferencia de espesor.

En los primeros depósitos se colocaron 2 sustratos, uno justo por encima del blanco “posición 1” que corresponde justo encima del filamento y otro a una distancia un poco mayor “posición 2”, a un cierto ángulo con respecto al filamento. Los depósitos en la posición 1 fueron bastante uniformes, pero no en la posición 2, donde resultaron ser muy dispares. Al analizar estas muestras por AFM, figura 5.13, se puede observar que las películas son mucho más delgadas y poco homogéneas. Los resultados cuantitativos se presentan en la tabla (18), mostrando que estas películas tienen una diferencia de espesor más notable que las películas en la “posición 1”, lo que puede corroborar que la diferencia tan pequeña entre espesores en las películas de 5 y 15 segundos, sea el área que se tomó para realizar el barrido.

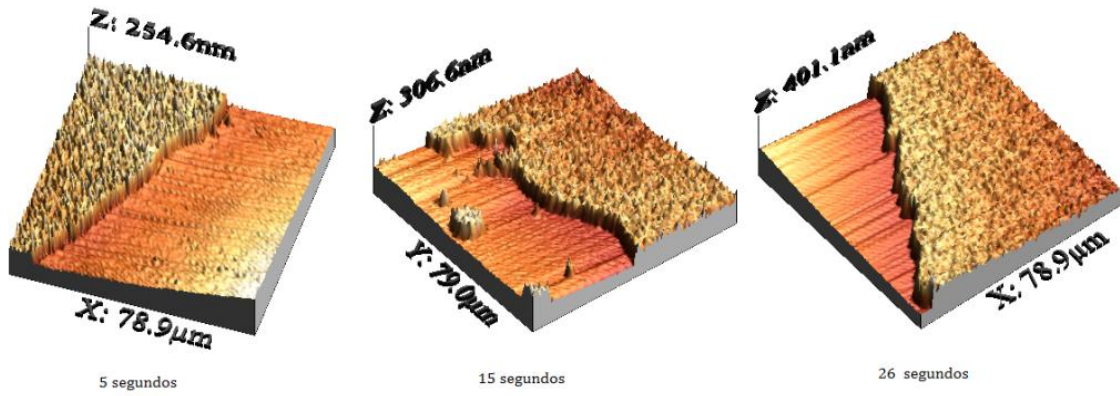


Figura 5.11. Imágenes 3D AFM, películas de Bi a con 5, 15 y 26 segundos de depósito.

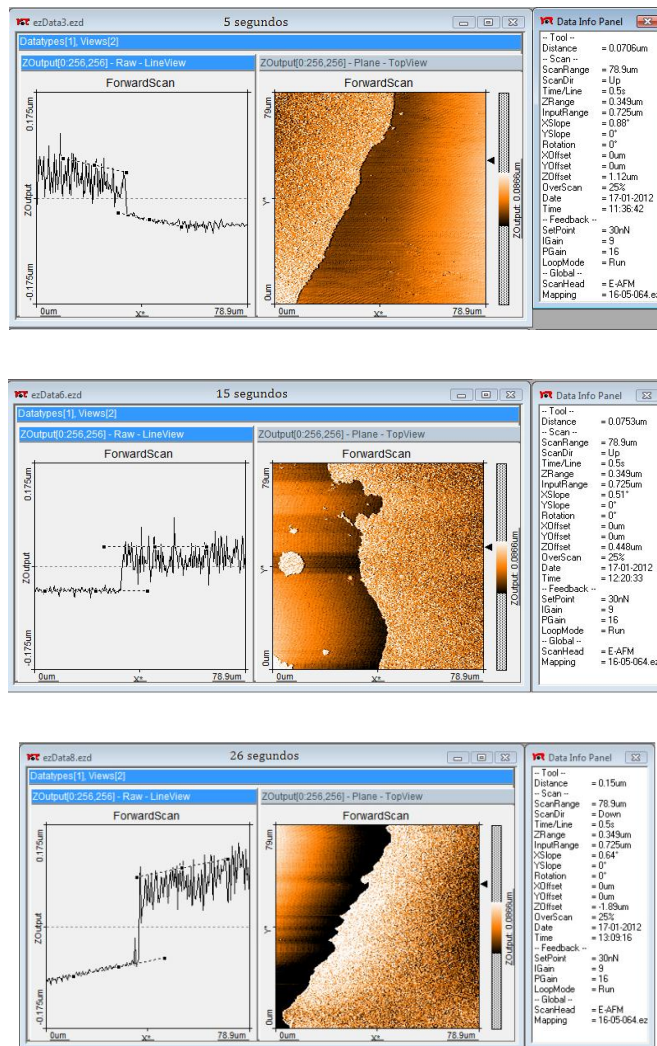


Figura 5.12. Imagen AFM, escaneo de espesor en películas de 5, 15 y 26 segundos de depósito, "Posición 1".

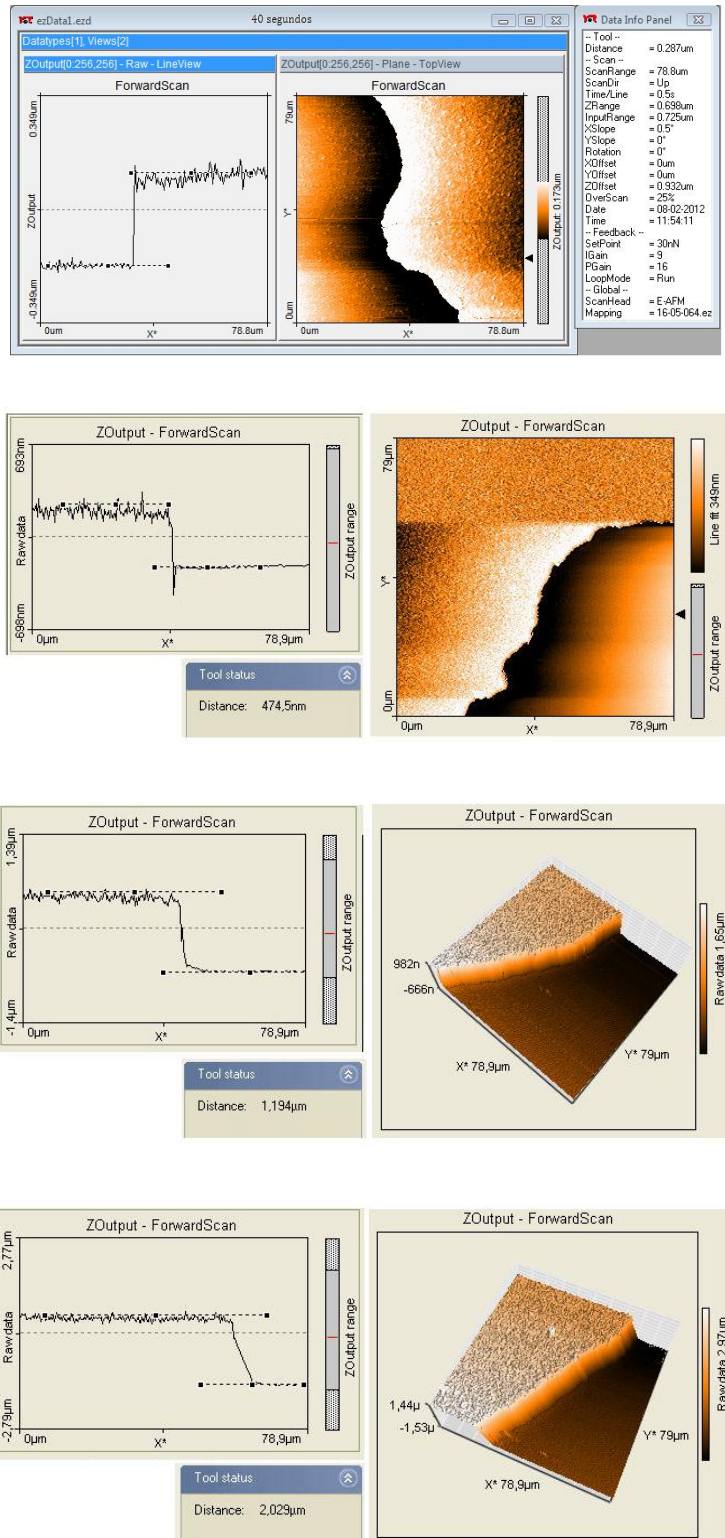


Figura 5.13. Imagen AFM, escaneo de espesor en películas de 40, 80, 130 y 180 segundos de depósito, "Posición 1".

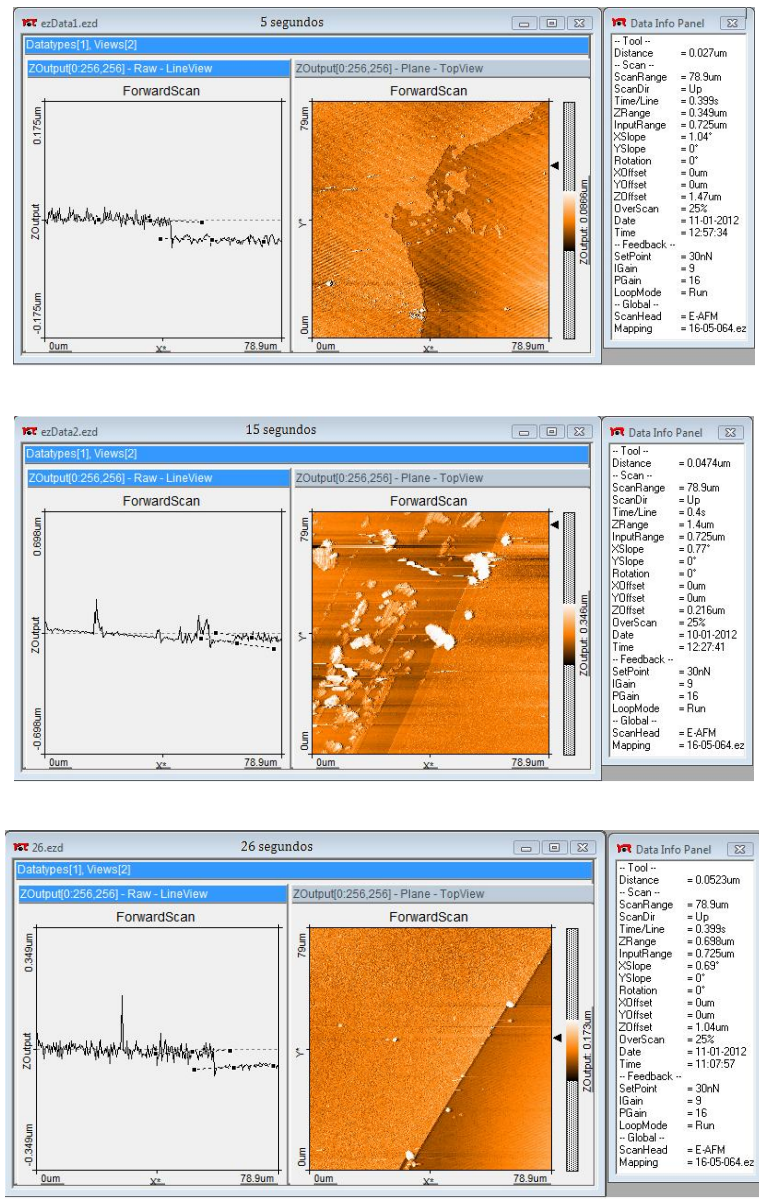


Figura 5.14. Imagen AFM escaneo de espesor en películas de 5, 15 y 26 segundos de depósito en posición 2.

Tiempo (s)	Espesor (nm)
0	0.0
5	70.6
15	75.3
26	150.0
40	287.0
80	473.5
130	1194.0
180	2029.0

Tabla 17. Espesor de la película con tiempo variante.

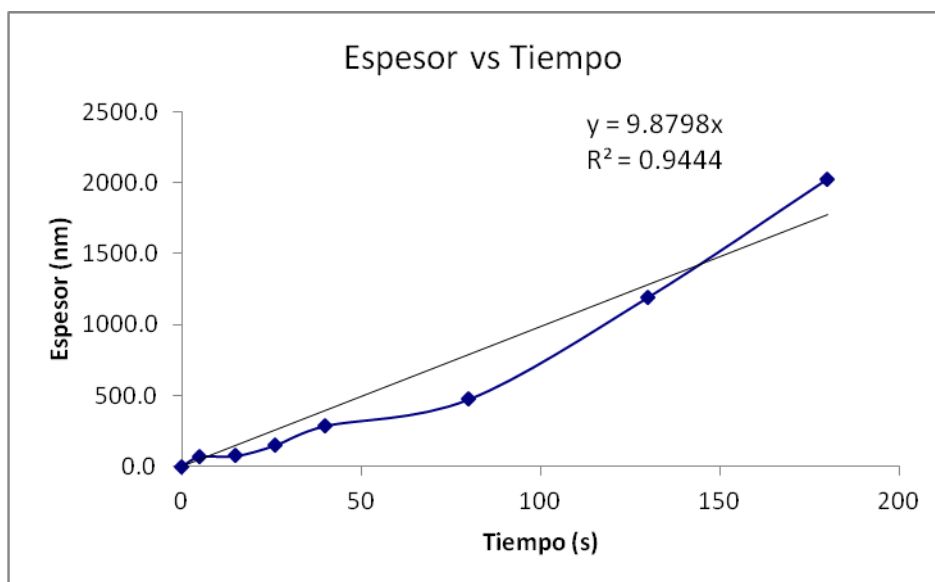


Figura 5.15. Comportamiento del Espesor de la película de Bi en posición 1, respecto al tiempo de depósito.

Tiempo (s)	Espesor (nm)
0	0.0
5	27.0
15	47.4
26	52.3

Tabla 18. Espesor de la película con tiempo variante, en posición 2.

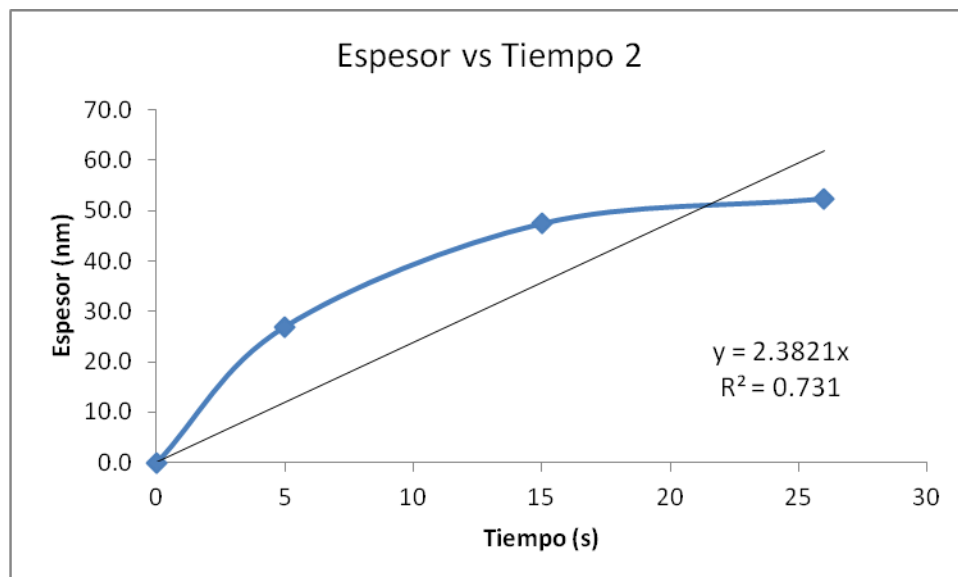


Figura 5.16. Comportamiento del Espesor de la película de Bi en posición 2, respecto al tiempo de depósito.

Las figuras 5.15 y 5.16 muestran las tasas de depósito estimadas para las películas colocadas en ambas posiciones, Puede verse que en la posición 1, se obtiene una correlación bastante lineal con un R2 de 0.9444. Sin embargo en la posición 2, más lejana a la fuente, hay demasiada variabilidad.

5.3 Caracterización SEM/EDS

Para determinar la topografía de las películas, se decidió hacerle un escaneo topográfico a algunas muestras con la finalidad de conocer mejor su formación y composición.

En las imágenes obtenidas se pueden observar la forma de los granos, así como de qué manera están acoplados para formar la estructura obtenida, como se muestra en las figuras (5.12 – 5.23) podemos ver que conforme el grosor de la película aumenta, aparentemente el tamaño de grano aumenta también. La morfología es característica de muestras cristalinas, lo que está en acuerdo con los resultados de XRD.

El resultado de EDS se presenta en las figuras 5.17-5.25 para algunas muestras, puede observarse que los elementos de mayor concentración son el Silicio (Si) y el bismuto (Bi), seguidos de Sodio (Na) y Oxígeno (O), así como otros elementos menor concentración, como son (Ca), (Mg), (Al), todo estos últimos elementos son característicos de la composición del vidrio, que en este caso es el material que se utilizó como sustrato.

En la película con tiempo de depósito de 15 segundos, el patrón nos muestra los mismos elementos que en el depósito anterior, sin embargo al analizar el depósito con un tiempo de 40 segundos, observamos que el pico de Bismuto es mucho mas intenso que los picos de los demás elementos, esto debido a que conforme la película se hace más gruesa, observamos más material depositado.

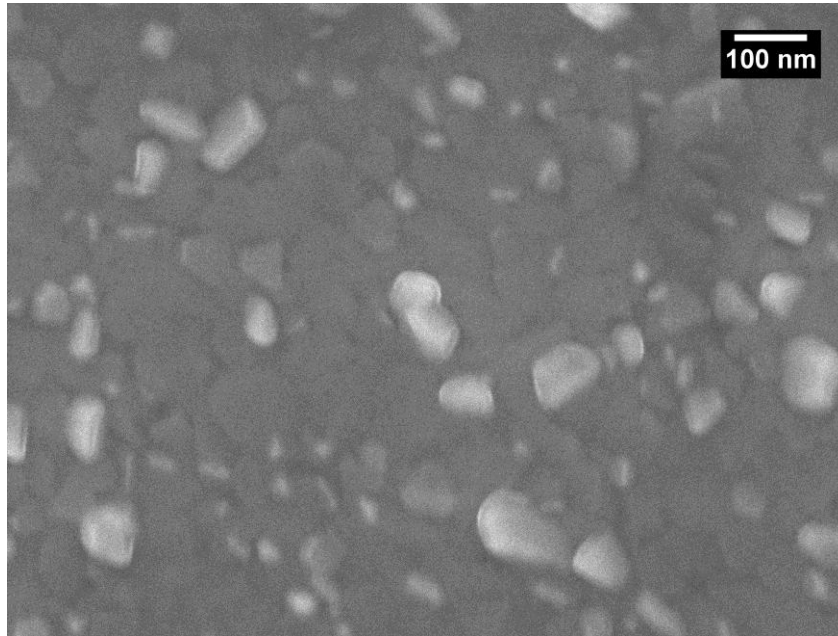


Figura 5.17. Imagen SEM tomada con amplificación de 100,000 X a 5.0 kV. Película de Bismuto con 5 segundos de tiempo de depósito.

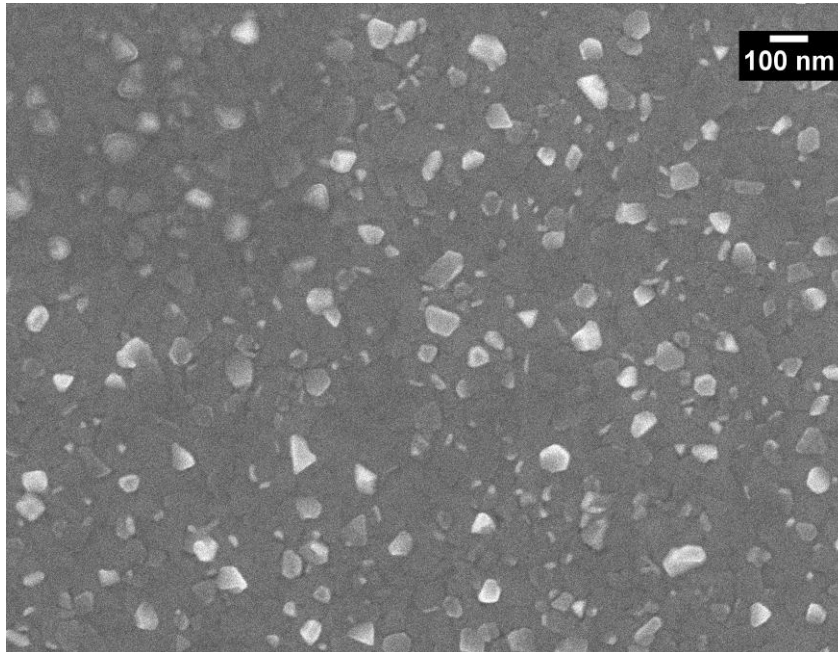


Figura 5.18. Imagen SEM tomada con amplificación de 50,000 X a 5.0 kV. Película de Bismuto con 5 segundos de tiempo de depósito.

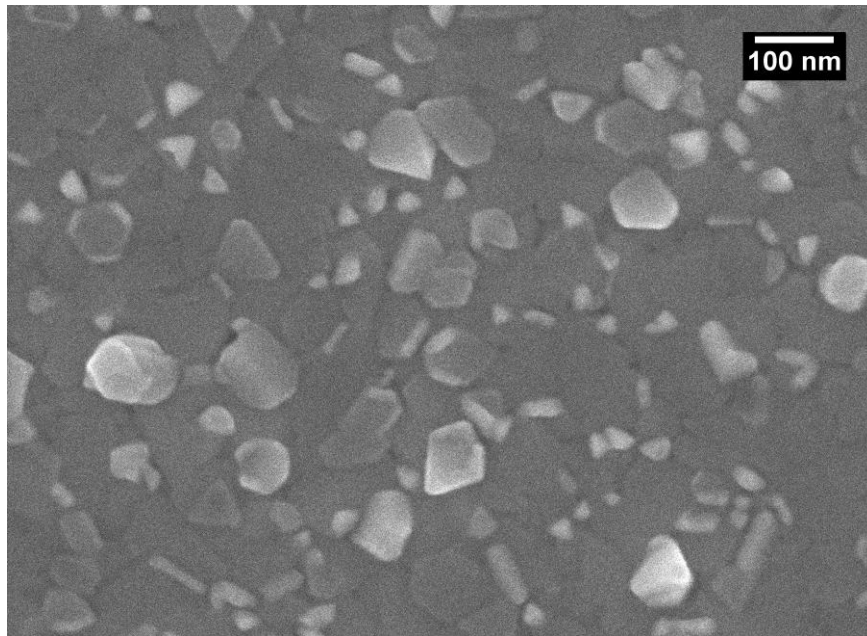


Figura 5.19. Imagen SEM tomada con amplificación de 110,000 X a 5.0 kV. Película de Bismuto con 15 segundos de tiempo de depósito.

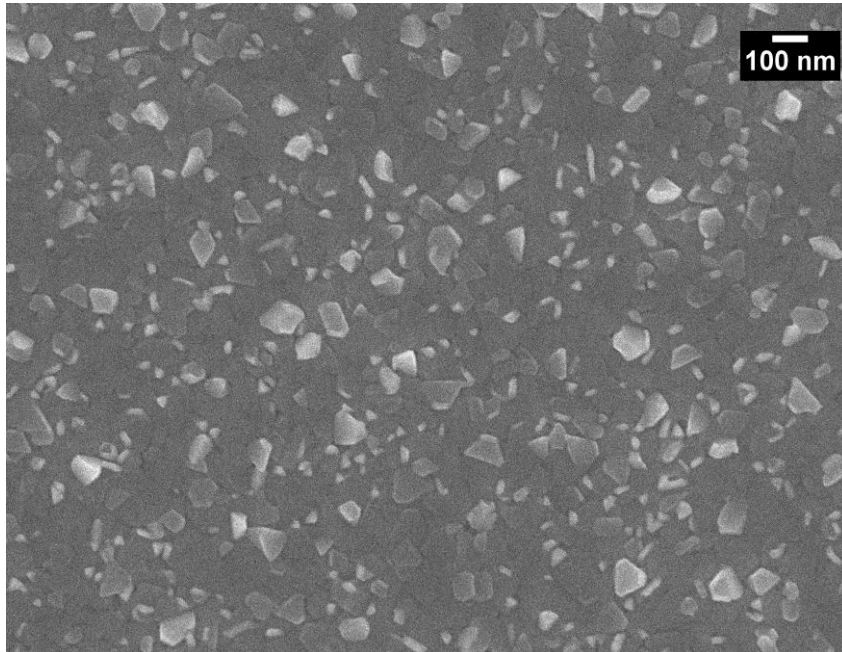


Figura 5.20. Imagen SEM tomada con amplificación de 50,000 X a 5.0 kV. Película de Bismuto con 15 segundos de tiempo de depósito.

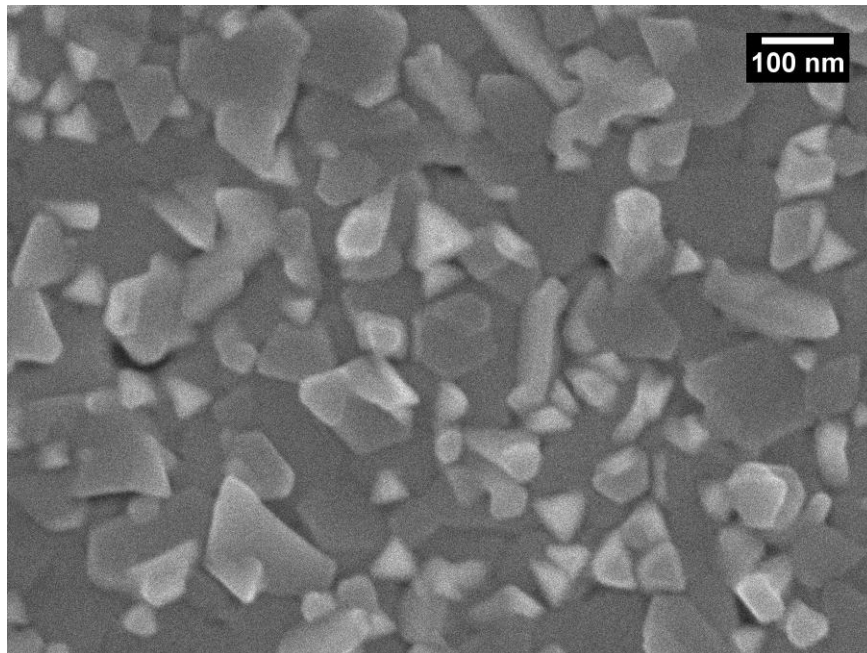


Figura 5.21. Imagen SEM tomada con amplificación de 100,000 X a 5.0 kV. Película de Bismuto con 40 segundos de tiempo de depósito.

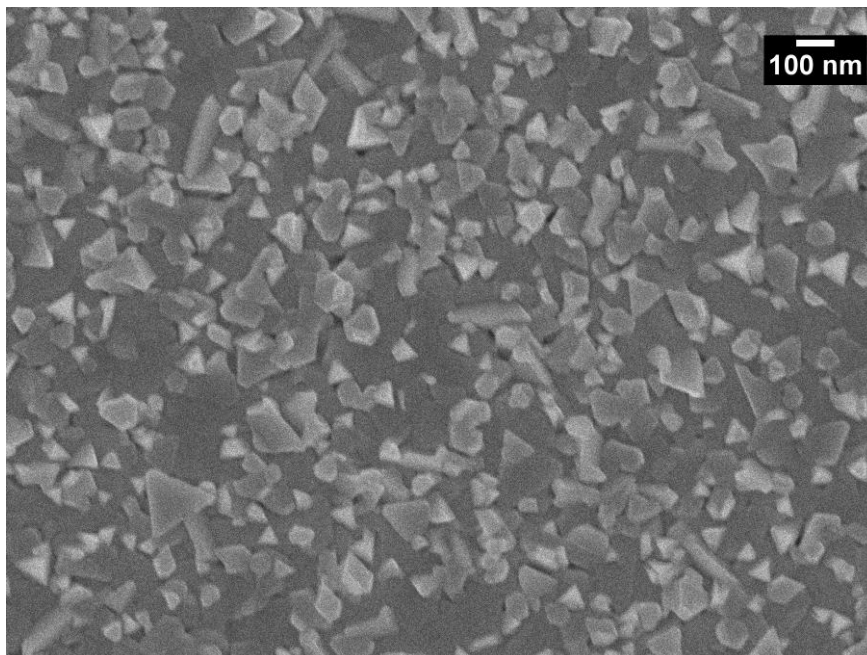


Figura 5.22. Imagen SEM tomada con amplificación de 50,000 X a 5.0 kV. Película de Bismuto con 40 segundos de tiempo de depósito.

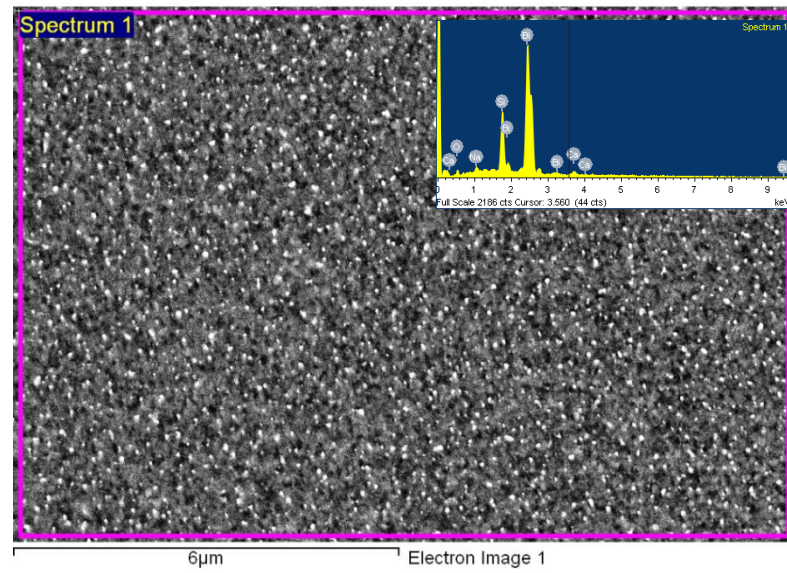
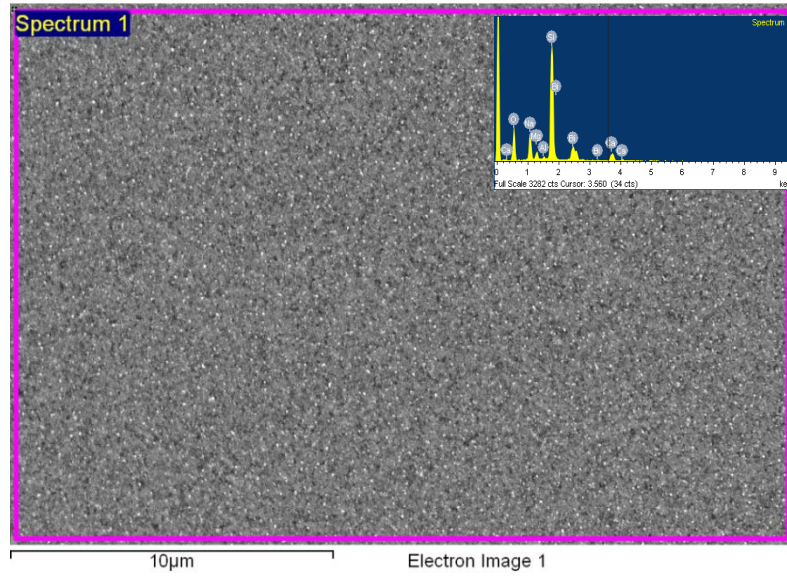


Figura 5.23. Imágenes EDS para muestra de Bismuto con 5 segundos de depósito.

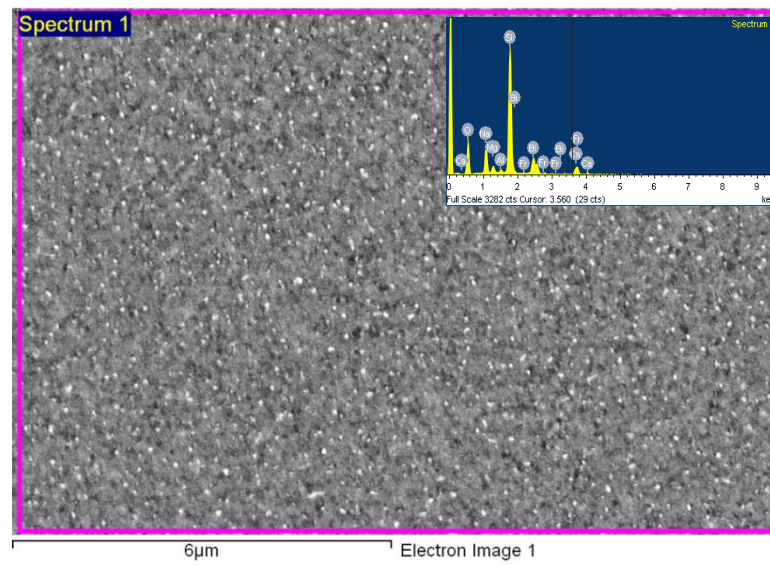
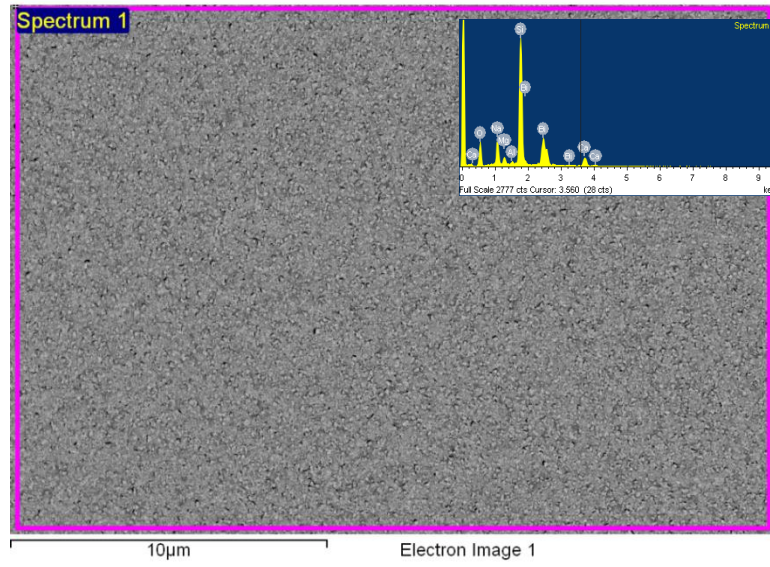


Figura 5.24. Imágenes EDS para muestra de Bismuto con 15 segundos de depósito.

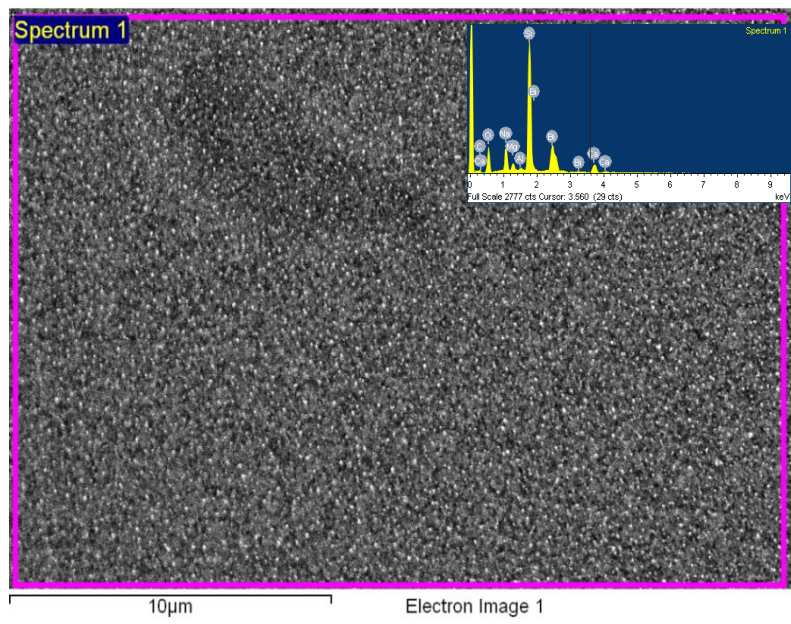
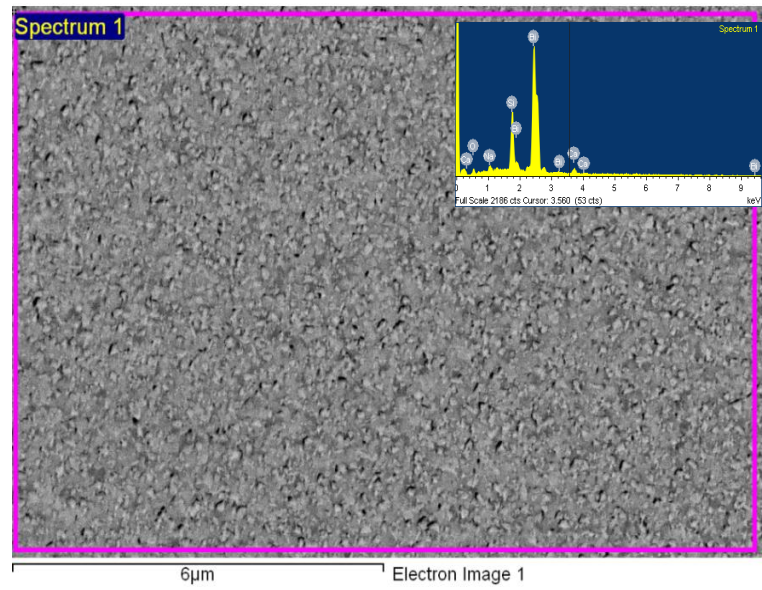


Figura 5.25. Imágenes EDS para muestra de Bismuto con 40 segundos de depósito.

Capítulo 6

6 *Análisis.*

Con base en los resultados anteriores podemos hacer el siguiente análisis. En el caso del funcionamiento del sistema, nos damos cuenta de que el vacío obtenido puede ser mejorado, para que de esta manera tengamos un camino libre medio mayor, lo que beneficiará al sistema con mejores depósitos. Asimismo la optimización de un sistema “shutter” dentro de la cámara nos garantizaría un depósito más limpio con mejor cálculo de tiempo de depósito.

Por el barrido hecho en AFM notamos que el crecimiento de la película es de forma 3D (tridimensional), también se puede observar la relación entre el espesor de la película con el tiempo de depósito.

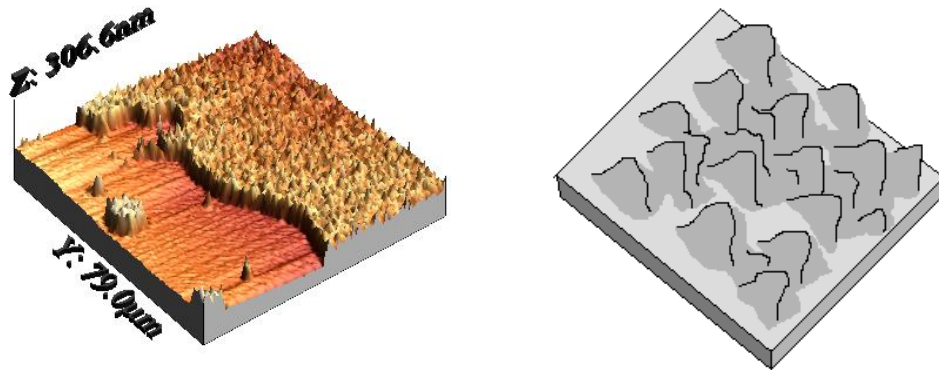


Figura 6.1. Barrido topográfico AFM sobre muestra de Bi, dibujo de un crecimiento 3D.

Los resultados del estudio SEM, nos permitieron ver a detalle la forma de los granos de las películas, corroborando la idea dada por AFM sobre la forma tridimensional del crecimiento.

La prueba EDS ayudó a verificar que el material depositado sobre los sustratos es Bismuto, revisando la figura 6.2 podemos observar una concentración de Bismuto en las muestras conforme se aumenta el tiempo de depósito, esto nos permite decir que el filamento utilizado no forma parte de la estructura que conforma la película, lo cual desmiente cualquier contaminante desprendido por este.

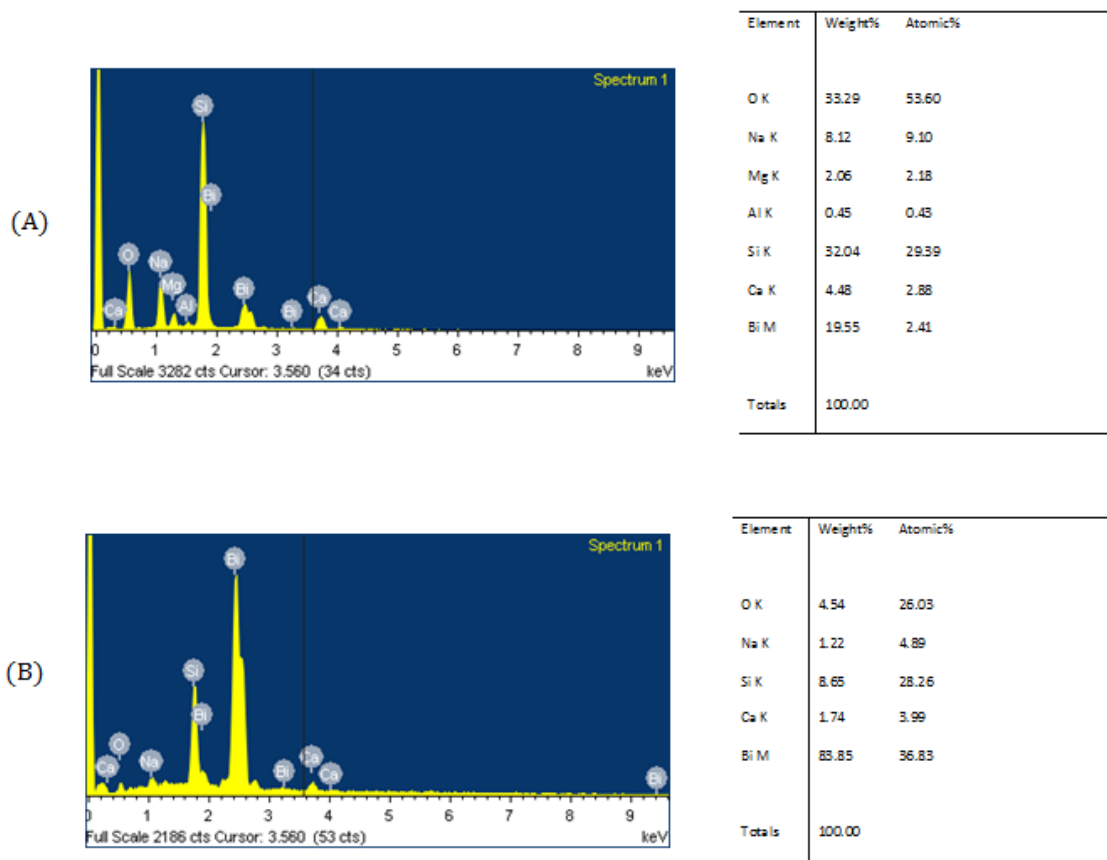


Figura 6.2. Comparación EDS, entre la muestra de 5 segundos (A), y la muestra de 40 segundos (B).

Los datos obtenidos de XRD, permiten analizar el cambio en el tamaño de grano de cada muestra para distintos tiempos de depósito, como se muestra en la figura 6.3, en la que podemos observar una diferencia de crecimiento de 21.2 nm entre el grano en 5 segundos y el grano de 180 segundos, medidos en el mismo plano cristalográfico (003). También se observa que conforme el tiempo de depósito aumenta, el tamaño de grano deja de crecer, esto implica que el tamaño de grano sufre una saturación, esto concuerda con lo encontrado en la literatura.

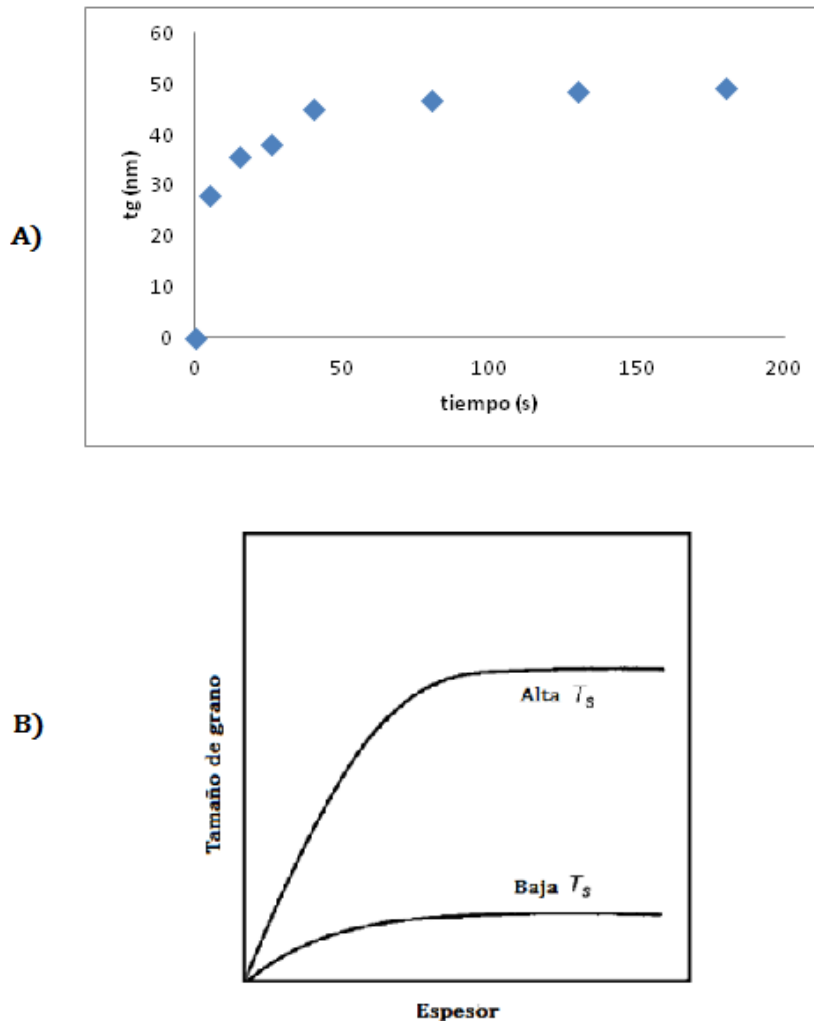


Figura 6.3. A) Variación de tamaño de grano de película de Bi, respecto al tiempo de depósito. B) Gráfica teórica de la variación de tamaño de grano respecto al espesor.

Asimismo, estos datos permiten observar que existe un cambio en la orientación preferencial de los cristales en las muestras conforme se varía el tiempo de depósito, es decir con el aumento de espesor de la muestra.

Podemos ver que en los primeros depósitos los cristales se encuentran fuertemente orientados a un plano, sin embargo conforme el tiempo de depósito se aumenta los cristales tienden a desorientarse y a seguir un comportamiento mas parecido a la orientación en polvos, es decir totalmente aleatoria.

Tiempo (s)	T_c⁽⁰¹²⁾	T_c⁽⁰⁰³⁾
5	.0138	.5933
15	.0107	.6104
26	.0168	.6241
40	.0093	.5864
80	.0072	.5236
130	.0027	.2637
180	.1680	.2525

Tabla 17. Comparación de coeficientes de textura en los planos (012) y (003) para distintos tiempos de depósito.

En la tabla 17, se observa como al aumentar el tiempo de depósito sobre la muestra, la orientación preferencial de los cristales en el plano (003) comienza a decrecer, asimismo esto genera que los cristales se presenten con orientaciones aleatorias en distintos planos, hecho que se ilustra en la figura 6.4. Aunque cabe mencionar que en comparación con el valor de textura esperado para la orientación

(003) sigue siendo aún muy alto en comparación con una muestra en polvo, valores que se presentan en la Tabla 18.

Plano	Tc (polvos)
(012)	.4608
(003)	.0276

Tabla 18. Valor teórico de coeficiente de textura (Tc) para el plano preferencial en polvos (012) y el plano preferencial en película (003)

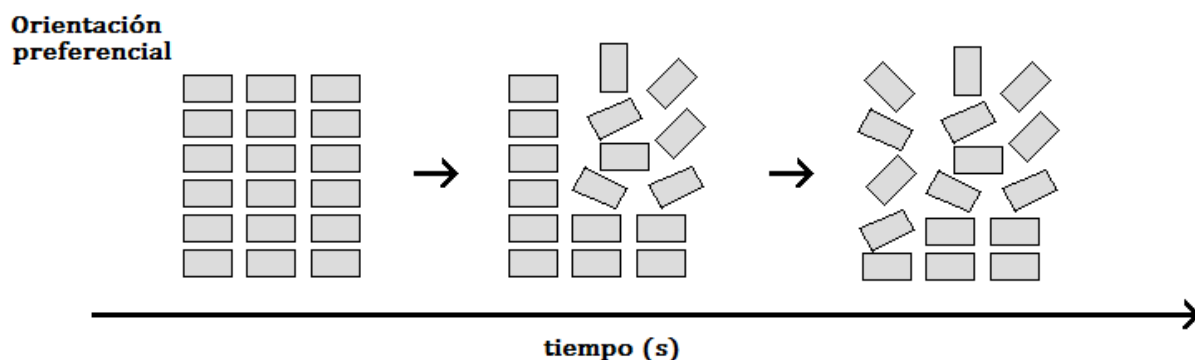


Figura 6.4. Simulación de cambio en la orientación preferencial de la muestra, con base en el aumento de tiempo de depósito.

En este trabajo, la orientación preferencial de los cristales, así como la saturación en el tamaño de grano de las muestras, está relacionado con el tiempo de depósito, es decir con el espesor de la película: para películas muy delgadas hay una tendencia a que todos los cristales crezcan con su eje C orientado paralelo al sustrato, es decir el plano basal paralelo a la superficie de la película. Este crecimiento preferencial da lugar a nanocristales con facetas triangulares, como puede observarse en la figura 6.5, que muestra una proyección de la estructura del Bismuto con su eje C perpendicular al plano del papel.

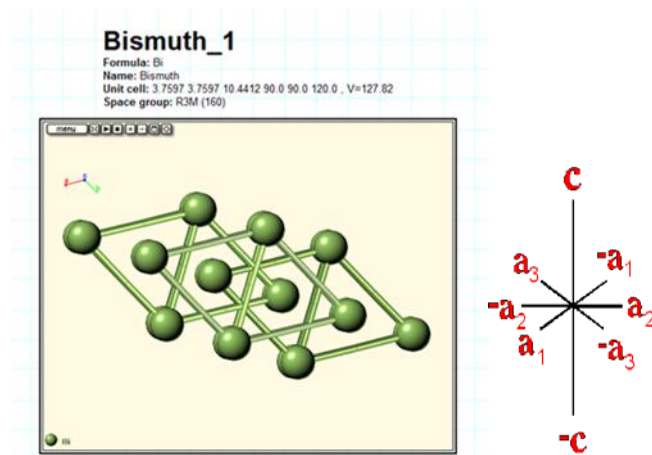


Figura 6.5 Proyección de la estructura del Bismuto con su eje C perpendicular al plano (<http://webmineral.com/data/Bismuth.shtml>)

El cambio en la orientación de la (003) hacia (012) se obtiene como consecuencia del aumento en el espesor, ya que las otras condiciones de depósito se mantienen constantes.

El crecimiento preferencial en la dirección (003) junto con la topografía triangular fue observado por AFM (13), en películas de alrededor 300 nm producidas por evaporación térmica, pero elevando la temperatura del sustrato y realizando tratamientos térmicos posteriores. En el caso de depósito a bajas temperaturas o bien crecimientos en sustratos amorfos (vidrio), no se observó un crecimiento cristalino con orientaciones preferenciales. Estos resultados obviamente contrastan con lo obtenido en este trabajo, donde se depositaron las películas a bajas temperaturas, sobre sustratos amorfos y se obtuvieron películas cristalinas con una alta orientación (003).

En otros trabajos, se ha estudiado los cambios en propiedades eléctricas o termoeléctricas de películas de bismuto depositadas por evaporación (14), (10), (15) y en general siempre se obtiene para las películas delgadas una fuerte orientación (003), lo cual concuerda con los resultados de esta tesis. Sin embargo en ninguno de estos trabajos se había reportado un cambio en la orientación preferencial como consecuencia del aumento en el espesor, sino más bien como consecuencia del aumento en la temperatura del depósito.

Capítulo 7

7 Conclusiones.

Con base a lo desarrollado en esta tesis, se puede concluir que el sistema EDWARDS E306a, se reparó y se encuentra funcionando satisfactoriamente. Éste equipo permitió la obtención de películas delgadas de Bismuto (Bi) por medio del método de efecto Joule.

Se corroboró por medio de varios métodos de caracterización que el material depositado en nuestras películas fuese bismuto, y se comprobó que no hubo contaminación del filamento utilizado.

Con base a los análisis de las técnicas de caracterización se pudo determinar que el crecimiento por evaporación térmica (efecto Joule) genera un depósito significativo de bismuto. Así mismo se obtuvo que las películas presentan un crecimiento de la forma tridimensional (3D).

Por otra parte, este análisis también demostró que las películas depositadas por evaporación térmica (efecto Joule), presentan una enorme orientación preferencial por el plano cristalográfico (003); sin embargo el estudio demostró que conforme el tiempo de depósito se ve aumentado, la orientación preferencial es afectada, lo que nos lleva a concluir que la orientación preferencial de una película delgada depende del tiempo de depósito, y dado que el tiempo de depósito varía el espesor de una película, entonces se puede decir que la orientación preferencial depende del espesor de la muestra.

Asimismo, en este trabajo se pudo observar que existe una saturación del tamaño de grano después de un espesor dado, congruente con lo reportado en la literatura.

8 Bibliografía.

1. Li, L., Zhang, Y., Li, G., Zhang, L., "A Route to fabricate single crystalline bismuth nanowire arrays with different diameter", *Chemical Physics Letters*, 378 (2003) 244-249, Elsevier.
2. Yang, F. Y., Liu K., Hong K., Reich, D. H., Searson P. C., Chien, C. L., "Large Magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films", *Science*, 1999 Mayo 21; 284 (5418): 1335-7.
3. Wasa, K., Kitabatake, M., Adachi, H., "Thin Films Materials Technology: Sputtering of Compound Materials", Springer, 1a ed., 2004.
4. Jackson, J. D., "Classical Electrodynamics", John Wiley and Sons, 1962.
5. Leyva Urdapilleta, O., "Preparación de Películas Delgadas de Indio por un método combinado de Evaporación - efusión", Tesis, UNAM, 2007.
6. Sree Harsha, K. S., "Principles of Physical Vapor Deposition on Thin Films", Elsevier, California, pág. 91.
7. Venables, J. A., "Introduction to Surface and Thin Film Processes", Cambridge University Press, 2000.
8. Eckertová, L., "Physics of Thin Films", Plenum Press, 1977.
9. Flewitt, P. E. J., Wild, R. K., "Physical Methods for Materials Characterization", Taylor & Francis Ltd Institute of Physics Publishing, 2a ed. rev., 1994.
10. Durkaya, G., "Electrical and Structural Characterization of Bismuth Thin Films", Tesis, Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University", 2005.
11. Reséndiz González, M. C, Castellón-Urbe, J., "Microscopio de Fuerza Atómica", CIICAp, UAEM, Encuentro de Investigación en Ingeniería eléctrica, Zac. Méx, 2005.

12. Olaya, J. J., "*Recubrimientos de Nitruros Metálicos depositados por la técnica de espurreo asistido con campos magnéticos variables*", Tesis, UNAM, 2005.
13. Grabov, V. M., Demidov, E. V., Komarov, V. A., "*Atomic-Force Microscopy of Bismuth Films*", *Physics of the Solid State*, Jul, 2008, Vol. 50, issue 7, p. 1365.
14. Buxo, J., Saleh, M., Sarrabayrouse, G., Dorville, G., Berty, J., Brieu, M., "*Structural Study of Bismuth Films and its consequences on their electrical properties*", *Rev. Phys. Appl. (Paris)*15, 961-972 (1980).
15. El-Sayed, N. Z., "*Physical characteristics of thermally evaporated Bismuth Thin Films*", *Rev. Vacuum*, 2006, Vol. 80, nº8, pp. 860-863, Elsevier.