



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA**

ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LA PULVERIZACIÓN CATÓDICA PARA LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS METÁLICAS Y BIMETÁLICAS

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
M. EN C. JULIO CÉSAR CRUZ CÁRDENAS

TUTORES PRINCIPALES

DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. EDUARDO ANDRADE IBARRA
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. ÓSCAR GENARO DE LUCIO MORALES
INSTITUTO DE FÍSICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. JULIO DE 2017



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.

***A mis padres
Mis hermanos
Mi familia
Y a los que siempre se recuerdan***

Agradecimientos

En primer lugar al Dr. Stephen Muhl por todo su apoyo, tiempo y dedicación a este trabajo, a Eduardo Andrade por todas enseñanzas y apoyo.

A los miembros de mi comité tutor por su asesoría y apoyo durante mis estudios de Doctorado. Dra. Sandra Rodil y Óscar G. de Lucio.

A los miembros del jurado que con sus comentarios, correcciones, sugerencias y regaños enriquecieron este trabajo.

Institucionalmente me gustaría agradecer a:

CONACyT por la beca otorgada en mis estudios de Doctorado.

DGAPA-UNAM por los apoyos otorgados, al proyecto PAPIIT, IN 112111, IN-102015.

A los técnicos académicos:

Del Instituto de Física: Carlos Valencia, Gerardo Rayo, Juan Carlos Pineda.

Del Instituto de Investigaciones en Materiales: Hermilo Zarco, Lázaro Huerta, Omar Novelo, Josué Romero, Adriana Tejeda

A los grandes amigos del grupo PLASNAMAT

A los grandes amigos que siempre están ahí cuando se necesitan.

Gracias totales!!!

Índice

Introducción	1
Hipótesis.....	4
Objetivos	5
Capítulo 1: Marco teórico	6
1.1 Interacción ion-sólido.....	6
1.2 Pulverización catódica con magnetrón.....	9
1.3 Rendimiento de la pulverización catódica total.....	11
1.4 Rendimiento de pulverización catódica según Sigmund.....	13
1.5 Rendimiento de la pulverización catódica según Yamamura.....	15
1.6 Rendimiento de la pulverización catódica según Mahan	16
1.7 Mediciones experimentales del rendimiento de la pulverización catódica	17
1.8 Análisis de la distribución angular de los átomos expulsados de los blancos.....	18
1.9 Aceleradores de partículas para el análisis de materiales y la técnica RBS.....	19
1.9.1 El código SIMNRA para el análisis de espectros RBS.	20
1.10 Espectroscopia de fotoelectrones emitida por rayos X, XPS.	21
1.10.1 Perfil de profundidad por pulverización catódica con un gas noble y tasa de erosión (<i>etch rate</i>).....	22
1.11 Pruebas mecánicas de rayado (<i>Scratch</i>)	22
1.11.1 Fallas en las películas con la prueba de rayado.....	24
1.12 Perfilómetro DEKTAK 150	25
1.12.1 Gráfica de una medición de espesor con el programa Veeco.....	26
Capítulo 2: Desarrollo Experimental.....	28
2.1 Experimentos de pulverización catódica con magnetrón DC.....	28
2.1.1 Parámetros de los experimentos de pulverización catódica:	30
2.2 Experimentos con el acelerador Van de Graaff de 5.5 MeV.....	30
2.2.1 Parámetros del experimento:	32

2.3	Análisis de espesor con el perfilómetro DEKTAK 150.....	32
2.3.1	Parámetros del análisis:.....	33
2.4	El código CO-SS	33
2.5	Medición de la variación en el rendimiento de la pulverización catódica mediante el código CO-SS.....	34
2.5.1	Parámetros del Código CO-SS para la simulación de una película de C:.....	37
2.5.2	Parámetros del Código CO-SS para la simulación de una película de W:.....	38
2.6	Resumen de los depósitos por la técnica pulverización catódica realizados.....	42
2.7	Análisis para determinar la presencia de átomos de W sobre el surco de los blancos con la técnica RBS y XPS.....	43
2.7.2	Análisis con la técnica RBS	44
2.7.3	Análisis con la técnica XPS.....	45
2.8	Análisis para determinar que el porcentaje atómico de W sobre el surco permanece constante.....	45
2.9	Pruebas mecánicas de rayado para las películas de Si y Si con W.....	46
2.9.1	Parámetros usados en las pruebas de rayado.....	46
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....		47
3.1	Espesor de películas de C, Si y Ge con W.	47
3.2	Determinación de la concentración de C, Si y Ge en las películas depositadas.....	49
3.3	Distribución angular de los átomos de C, Si, Ge y W.....	52
3.4	Variación en el rendimiento de pulverización catódica de C, Si y Ge.	55
3.5	Comparación entre las simulaciones y las mediciones de composición para las películas de C, Si y Ge con W	59
3.6	Presencia de átomos de W sobre el surco de los blancos; Análisis con las técnicas RBS y XPS. 65	
3.6.1	Resultado de la técnica RBS	66
3.6.2	Resultado de la técnica XPS.....	67
3.7	Análisis del aumento en el rendimiento de pulverización catódica.	69
3.8	El porcentaje atómico de W sobre el surco permanece constante.....	75
3.9	Volumen efectivo de pulverización catódica.	76
3.10	Análisis teórico del rendimiento de la pulverización catódica.....	77
3.11	Emisión de electrones secundarios en co-pulverización catódica.....	78

3.12 Aumento en el rendimiento de pulverización catódica de W en películas de Si con piezas de W. 80

3.13 Resultados de las pruebas mecánicas de rayado realizado en las películas de Si y Si con W. 82

Conclusiones 97

Referencias..... 99

Introducción

El rendimiento de la pulverización catódica, RPC, es definido como el número átomos expulsados de un blanco por ion incidente. Actualmente este valor es considerado como un número fijo, únicamente depende de la energía del ion, su masa y ángulo de incidencia, así como de la masa del blanco y la energía de enlace superficial. Sin embargo, S. Berg *et al* en 1991 [1], descubrió un fenómeno al cual llamó *Sputtering Yield Amplification* o Aumento en el Rendimiento de la Pulverización Catódica, ARPC (de ahora en adelante se utilizará esa traducción al español). En el experimento dónde observó el fenómeno irradió con átomos de Pt a un blanco de C, al mismo tiempo que incidían iones de Ar sobre el blanco, dando como resultado un aumento significativo en el rendimiento de la pulverización catódica del C. Sin embargo, actualmente no hay una explicación teórica adecuada de este fenómeno.

La principal idea detrás del fenómeno está relacionada con la inclusión de átomos pesados en el blanco, lo cual provoca un cambio en la profundidad y en la dirección de la cascada de colisiones, debido a colisiones con los átomos que componen el blanco con los átomos pesados.

En otro artículo S. Berg [2], menciona que para poder observar el fenómeno debe mantenerse la siguiente relación entre las masas de los átomos involucrados:

$$M_A < M_I < M_B$$

Donde M_A , M_I y M_B , son las masas del blanco, ion y del átomo pesado. Además realizó simulaciones con el programa TRIM (con este programa se pueden simular los efectos de la pulverización catódica en blancos compuestos de capas de diferentes elementos y observar cómo cambia dinámicamente la superficie) para poder predecir el aumento en la pulverización catódica para blancos de Al dopados con 30% de impurezas de otros elementos de la tabla periódica (desde $Z=1$ hasta 100). En dicho estudio reportó oscilaciones en el ARPC cuando aumenta Z de la impureza debido a la diferente densidad atómica de los elementos usados en bulto.

Otros autores argumentan que el fenómeno está relacionado solamente con la diferencia en Z entre los átomos del blanco y los átomos pesados. Con base en esta idea se han diseñado especialmente blancos con dos materiales variando el porcentaje de la impureza en el blanco [3]. Empero, el aumento es diferente si se deposita C agregando átomos de Mo, W o Bi, ya que el ARPC del C se observa con Mo pero es más significativo con W y es mucho menor con Bi, con la misma cantidad de impureza. [4]. El último

resultado, que no presenta un aumento significativo en el rendimiento de C, es relacionado con otro parámetro; la energía de enlace superficial de las impurezas, siendo ésta diferente para Mo, W y Bi. El Bi tiene la menor energía de enlace superficial, por lo tanto, es removido rápidamente de la superficie del blanco y no afecta la cascada de colisiones [5].

En estos experimentos los blancos tienen una configuración especial ya que el elemento de mayor Z siempre será el implantado o agregado, provocando que el elemento más ligero aumente su rendimiento. Así, los blancos pueden ser formados agregando pequeñas piezas del elemento más pesado a un blanco con un elemento más ligero para realizar co-pulverización catódica, siempre y cuando éstos estén en contacto físico, o el blanco puede formarse a semejanza de rebanadas de pastel, o agregar secciones en el blanco perforándolo, o bien que el blanco sea especialmente diseñado como una mezcla homogénea de los elementos, conservando la diferencia en Z [1 y 6].

El estudio del ARPC también ha llevado al diseño de cámaras de depósito especiales compuestas de dos sistemas de depósito, en las cuales el cátodo primario en sí es un sistema de rotación donde al blanco se le agregan las impurezas dentro de la cámara de depósito por un sistema secundario, y el depósito primario es realizado en una sección aparte [4, 5].

En los artículos comentados los blancos deben de tener átomos pesados en la superficie, ya sea diseñando especialmente blancos para que los contengan o le sean irradiados, para poder observar ARPC. Sin embargo, pese a la importancia de este fenómeno existen pocas publicaciones en la literatura científica.

Una de las técnicas más usadas en la industria, junto con arco catódico, para la producción de películas de composites es la pulverización catódica con magnetrón de corriente directa. En esta técnica se puede usar uno o varios cátodos dependiendo de los componentes del composito deseado, así como usar o no atmósfera reactiva. Sin embargo, la técnica tiene limitantes, por ejemplo: la escasa cantidad de material usado del blanco, la energía disipada en forma de calor, el rendimiento de pulverización catódica, que para algunos elementos es muy bajo, o el área a recubrir del sustrato. Una forma de mejorar el desempeño de la técnica es tratar de aumentar el RPC para elementos tan importantes en la industria como lo son C, Si y Ge (no metal, semimetal y semimetal, respectivamente, y miembros del grupo IVB, de la tabla periódica), agregando W como impureza a los experimentos para realizar co-pulverización catódica, además de estudiar si la diferencia en Z es argumento o no suficiente para generar ARPC. Por lo tanto, estudiar el origen del fenómeno representaría una mejor comprensión teórica de la técnica e implicaría su mejor aprovechamiento.

En este trabajo se utiliza el código semi-analítico CO-SS [7] para calcular el RPC y, a la vez, estimar valores de la distribución angular de los átomos expulsados del blanco

resolviendo la relación $\cos^{n+1} \beta$. El código calcula la forma teórica de la distribución de espesor de las películas así como su composición, considerando la distancia blanco-substrato, el tamaño del surco erosionado, la aportación de cada elemento al surco, la distribución angular de los átomos expulsados del blanco y los rendimientos de pulverización catódica de los elementos usados. Al final se hace una comparación de los valores teóricos del código con los resultados experimentales para observar si cambió el RPC.

El Capítulo 1 aborda los principios teóricos y prácticos de la técnica pulverización catódica con magnetron de corriente directa para el depósito de películas, haciendo énfasis en lo que representa el RPC. En el Capítulo 2 presenta el desarrollo experimental con las bases geométricas que utiliza el código y se describen las técnicas de caracterización de las muestras. El Capítulo 3 muestra los resultados y la discusión. Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo.

Hipótesis

La hipótesis reportada relativa al origen del ARPC tiene que ver con el depósito y distribución de átomos pesados sobre la superficie de un blanco, compuesto de átomos más ligeros. Es sabido que la presencia de estos átomos pesados en la superficie alteraría la cascada de colisiones lineales, cambiando su profundidad y su dirección hacia la superficie del blanco, todo esto debido a las colisiones que tendrían los átomos que componen el blanco con los átomos pesados agregados. Así se incrementa la cantidad de átomos ligeros erosionados, es decir, un ARPC [1, 2 y 5].

La hipótesis del párrafo anterior no ha sido demostrada, además sugiere que en nuestro caso, al realizar depósitos con la técnica de pulverización catódica con magnetron con un blanco compuesto de dos elementos diferentes, deberá haber átomos de W en el surco de los blancos de C, Si y Ge, para provocar un ARPC.

Objetivos

Las ideas para explicar el ARPC tiene que ver con agregar átomos sobre el blanco, bajo la condición de que los átomos agregados deben de tener una Z mayor que los átomos que componen el blanco, contemplando que entre mayor es la diferencia en Z mayor será el incremento, y/o conservar la relación en masa de los iones o átomos involucrados en el proceso; $M_A < M_I < M_B$. Por lo tanto, proponemos co-depósitos usando la técnica de pulverización catódica de C, Si y Ge con W, para realizar un estudio sistémico relativo al grupo en el que se encuentran estos elementos y observar si la relación entre la diferencia de masas entre los elementos es condición suficiente para explicar cambios en la tasa de pulverización catódica. Con base en lo anterior el presente trabajo plantea el siguiente objetivo:

1. Medir, si existe, el ARPC para C, Si y Ge; El fenómeno ARPC se ve reflejado en un aumento del material expulsado del blanco, que posteriormente es depositado sobre un sustrato. En caso de existir observaríamos un aumento en el espesor de las películas depositadas en comparación con el de aquellas depositadas sin la pieza adicional, todo ello manteniendo las mismas condiciones experimentales. Es decir, presión del gas de trabajo, flujo de argón, distancia blanco-sustrato, potencia, corriente, voltaje y tiempo de depósito.

Objetivos particulares:

- Realizar co-pulverización catódica usando blancos de C, Si y Ge, con piezas de W sobre el surco.
- Analizar la distribución de la composición de las películas depositadas, por la técnica RBS, y su espesor, con un perfilómetro DEKTAK 150.
- Analizar el depósito superficial de átomos de W sobre los surcos de los blancos de C, Si y Ge.
- Realizar simulaciones con código CO-SS para calcular el rendimiento de sputtering y estimar valores para la distribución angular de los átomos expulsados del blanco.

Capítulo 1: Marco teórico

1.1 Interacción ion-sólido

La Figura 1 ilustra los procesos predominantes en la interacción ion-sólido, estos procesos pueden dividirse en dos categorías colisiones elásticas e inelásticas. Por ejemplo, las colisiones pueden provocar la emisión de radiación y reacciones químicas en el sólido, sin embargo, las colisiones elásticas pueden provocar la emisión de átomos del sólido. La emisión de átomos dependerá de la masa del ion, su energía y ángulo de incidencia, además de las características del blanco como es su masa atómica, energía de enlace entre átomos, densidad, dirección cristalográfica, etc. Cuando el ion incidente golpea a un sólido, puede ser retrodispersado o puede penetrar en él, si penetra, pierde su energía de dos maneras; 1) por colisiones con electrones; las cuales generan la emisión de electrones secundarios, rayos-x característicos del átomo y fotones ópticos, y 2) por colisiones con núcleos; son las que contribuyen a la producción de átomos en retroceso pero no son tan frecuentes, esto hace que puedan considerarse dentro del marco de colisiones entre dos cuerpos satisfaciendo las leyes de conservación de energía y momento. A energías muy altas (≥ 10 KeV) la dispersión se puede describir con la ecuación de dispersión de Rutherford, a energías intermedias con la dispersión de apantallamiento de Coulomb y a energías bajas (< 500 eV) es difícil de describir con una sola función analítica, pero el potencial Thomas-Fermi funciona aceptablemente. Por lo tanto, para determinar la cantidad de desorden total que ocurre en un material en eventos de colisiones con iones energéticos es necesario realizar particiones de energía entre procesos electrónicos y nucleares [8, 9].

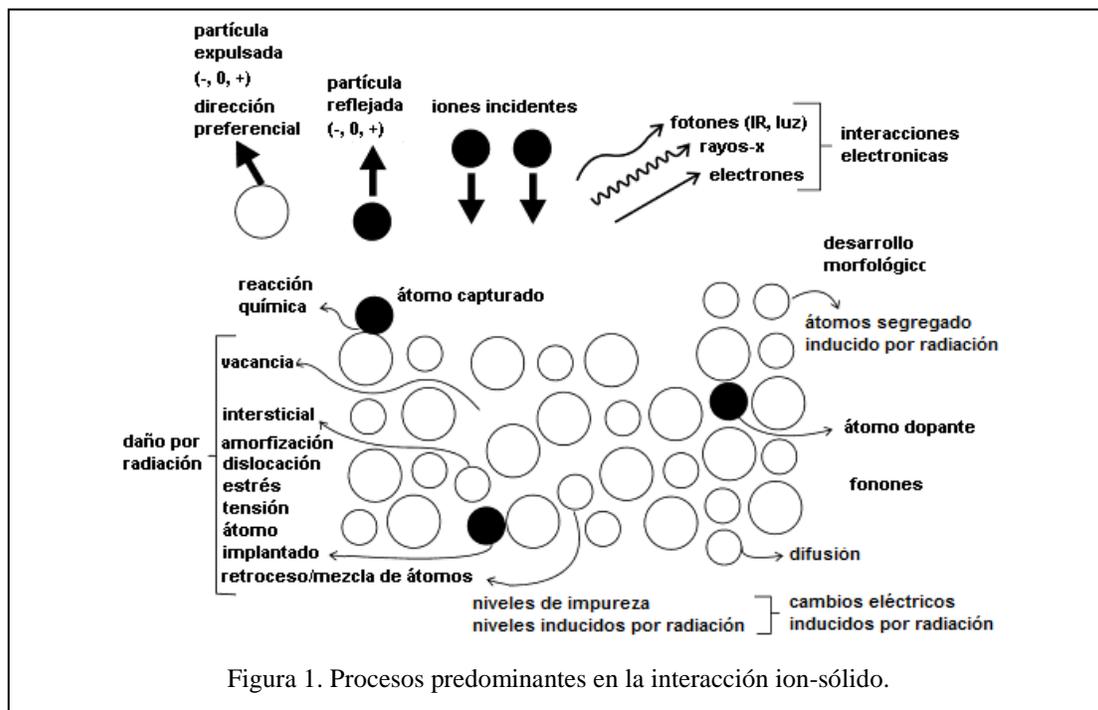
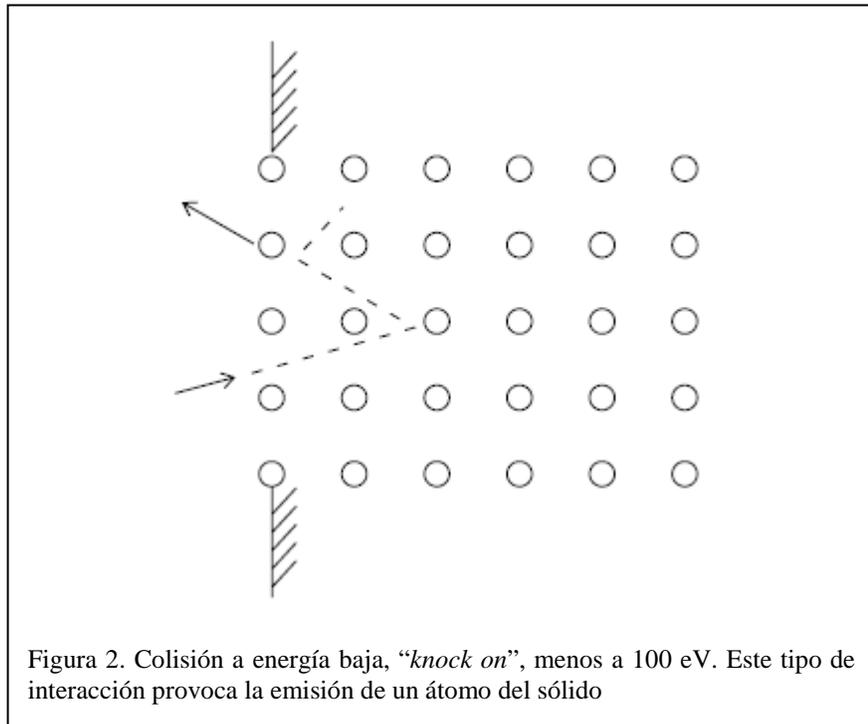
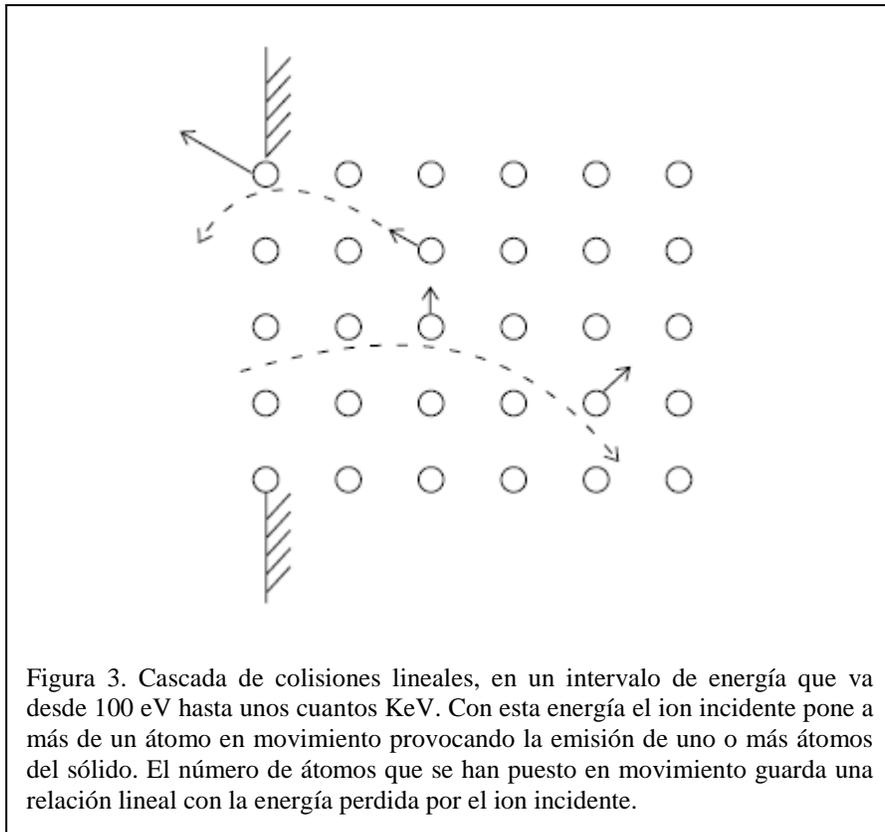


Figura 1. Procesos predominantes en la interacción ion-sólido.

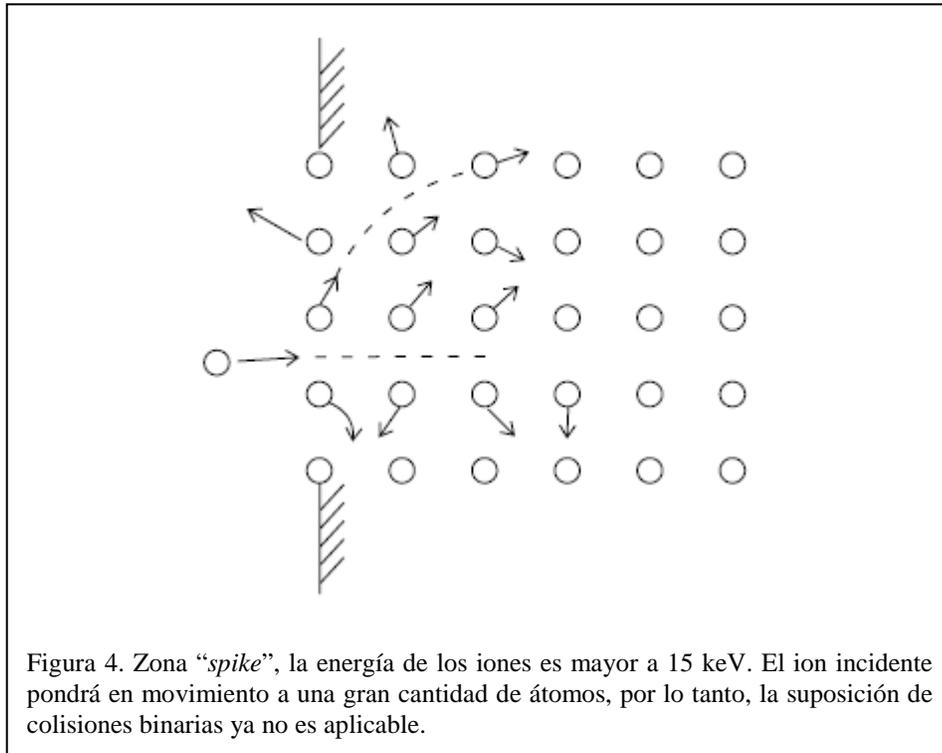
A energías bajas, menores a 100 eV, el primer átomo que encuentra el proyectil recibe la mayor parte de su energía y responde individualmente, provocando la expulsión de otro átomo; a esta interacción se le conoce como “*knock-on*”, ver Figura 2. La condición para que un átomo logre escapar del sólido por pulverización catódica es que su energía debe exceder la del enlace superficial de los átomos (2-10 eV).



En el intervalo entre 100 eV y unos cuantos keV, el ion incidente colisiona más de una vez transfiriendo parte de su energía en cada colisión, lo cual produce una cascada de átomos en retroceso a lo largo de su camino. En muchas de estas colisiones se transfiere suficiente energía para desplazar a los átomos de su posición inicial en el sólido. Estos átomos pueden, a su vez, desplazar a otros de su posición provocando la expulsión de uno o más átomos del blanco, ver Figura 3. El número de átomos producidos en retroceso, en cualquier punto dentro del sólido, es linealmente proporcional a la cantidad de energía perdida por el ion incidente. Aunado a esto, el número de átomos en retroceso que alcanzan la superficie con la energía suficiente para superar la energía de enlace superficial y, por lo tanto, salir del sólido, puede ser calculado de la teoría de cascadas lineales [10, 11]. La probabilidad de que el ion incidente quede atrapado en el blanco aumenta con la energía y decrece con la masa del ion.



A energías mayores a 15 keV el ion incidente puede poner en movimiento brusco a un bloque entero de átomos a lo largo de su camino. La suposición de colisiones binarias aisladas ya no es aplicable debido a que se forma una zona caliente, donde hay interacción entre muchos cuerpos, dicha región es conocida como “*spike*”. En esta región se encuentran átomos que ya están en movimiento y que serán encontrados por el siguiente átomo incidente, ver Figura 4 [8, 11].



1.2 Pulverización catódica con magnetrón

La pulverización catódica es definida como la transferencia de momento entre iones energéticos provenientes de un plasma y átomos en un sólido (el blanco), donde el plasma es generado por una descarga eléctrica sobre un gas a presión baja. En el proceso una diferencia de potencial negativa es aplicada entre el blanco, que sirve como cátodo, y la cámara de vacío, provocando que los iones generados en el plasma sean acelerados hacia el blanco. Cuando un ion golpea el blanco transfiere energía y momento a los átomos que lo componen lo cual produce una serie de colisiones consecutivas. Esta cascada de colisiones provoca la emisión de átomos, éstos viajarán a través de la fase gaseosa hasta el substrato [8].

Un sistema típico de pulverización catódica es presentado en la Figura 5. Para iniciar el proceso generalmente la presión dentro de la cámara, de vacío o depósito, se encuentra típicamente a 10^{-4} Pa, después se introduce el gas de trabajo a presiones entre 0.2 y 2 Pa, usualmente Ar. La descarga comienza aplicando un voltaje negativo entre el cátodo y ánodo, los electrones primarios que se encuentran dentro de la cámara debido a la

radiación de fondo son acelerados alejándose del blanco y, cuando el voltaje es lo suficientemente grande, los electrones tendrán energía suficiente para ionizar a los átomos de Ar neutros. Los iones generados de Ar serán atraídos por el blanco para producir pulverización catódica y, subsecuentemente, provocan la emisión de electrones secundarios, γ_{isee} . La emisión de electrones secundarios es un fenómeno muy importante en la técnica ya que son los responsables de que la descarga sea auto sustentable. Estos, al ser emitidos en un magnetron, son acelerados a través de la funda (*sheath*) del plasma en dirección del substrato ionizando más átomos de Ar (la emisión de electrones secundarios será discutida en la sección 3.11 Capítulo 3) [8, 12, 13].

No todas las colisiones entre electrones y átomos de Ar generan iones, también puede excitarlos. Los átomos al regresar a su estado base emiten un fotón. Este fenómeno es el responsable del brillo principal observado en el plasma (lo que en realidad se observa es un promedio de muchos fenómenos que suceden dentro del plasma [14]).

Debido al campo electromagnético la trayectoria de los electrones es gobernada por la fuerza de Lorentz:

$$F = q(E + v \times B) \quad 1$$

Donde q y v son la carga y velocidad de los electrones. La parte magnética de esta fuerza hace que los electrones giren alrededor de la dirección del campo magnético. Sin embargo, se debe tomar en cuenta la variación espacial de B debido a que algunos parámetros se consideran constantes en el proceso, por lo tanto la fuerza que sienten los electrones dependerá de la configuración de B .

La formación del surco en la superficie del blanco depende de la configuración del campo magnético, ya que los electrones serán confinados principalmente donde las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie. Por lo tanto, el campo electromagnético los obligará a seguir trayectorias helicoidales ionizando más átomos de Ar en esta zona, esto provoca la erosión de material en esta área del blanco, aunque esto limita la utilización del blanco. Además, si el proceso continúa más material es expulsado en esta zona que en cualquiera otra, ver Figura 5 [8, 11, 15].

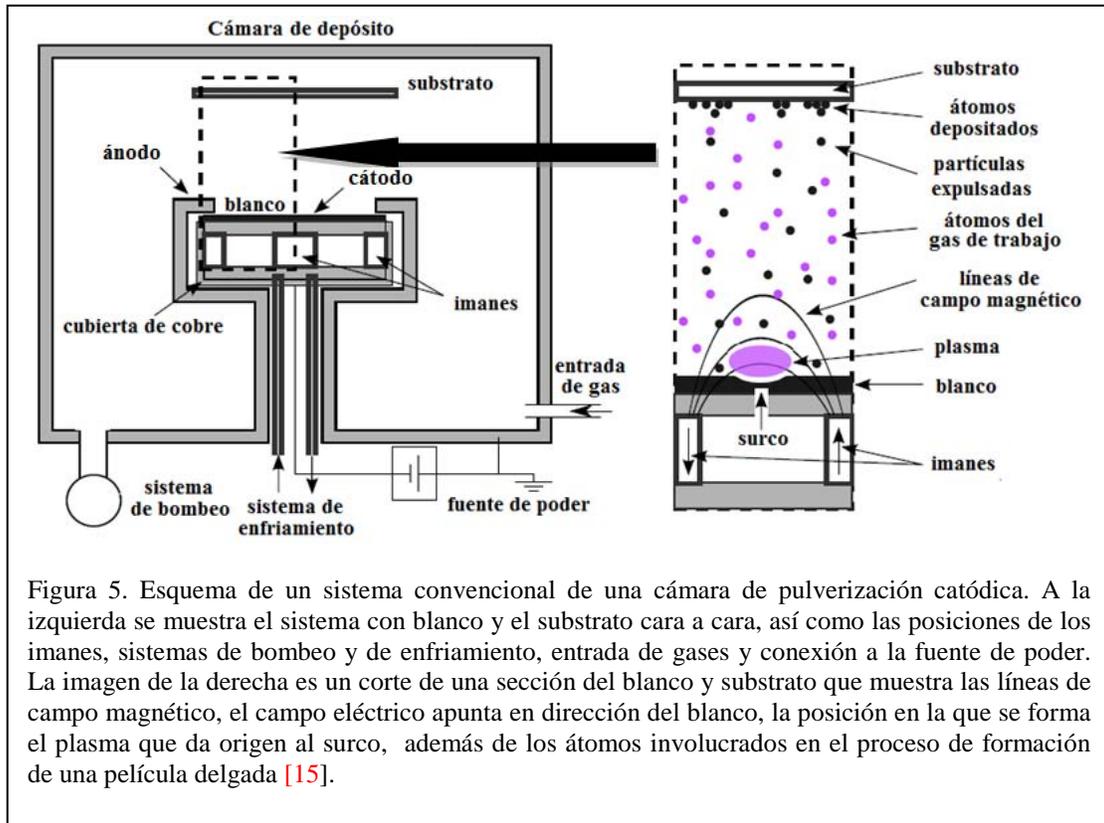


Figura 5. Esquema de un sistema convencional de una cámara de pulverización catódica. A la izquierda se muestra el sistema con blanco y el sustrato cara a cara, así como las posiciones de los imanes, sistemas de bombeo y de enfriamiento, entrada de gases y conexión a la fuente de poder. La imagen de la derecha es un corte de una sección del blanco y sustrato que muestra las líneas de campo magnético, el campo eléctrico apunta en dirección del blanco, la posición en la que se forma el plasma que da origen al surco, además de los átomos involucrados en el proceso de formación de una película delgada [15].

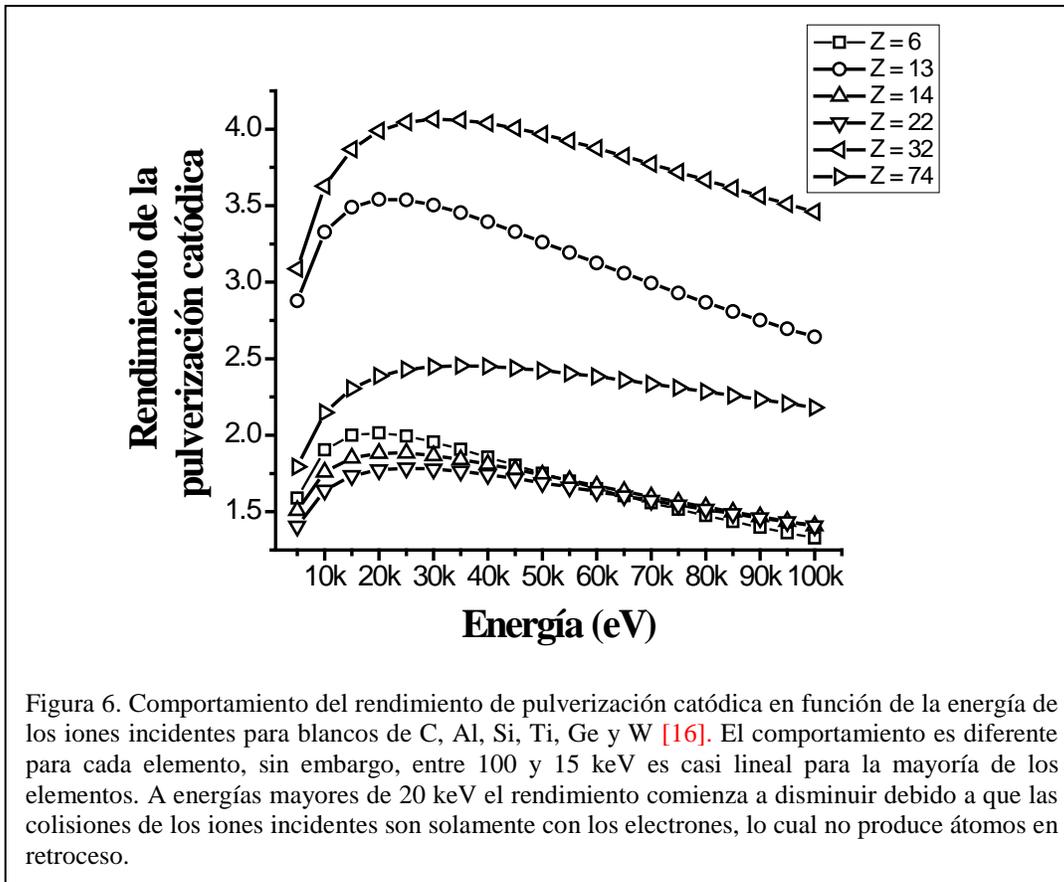
1.3 Rendimiento de la pulverización catódica total

El rendimiento de pulverización catódica Y_{pc} , es el número de átomos expulsados dividido entre el número de iones incidentes.

$$Y_{pc} = \frac{\text{número de átomos expulsados}}{\text{número de átomos incidentes}} \quad 2$$

Este valor depende de la energía, masa y ángulo de incidencia de los iones, así como de la masa, energía de enlace superficial del blanco, etc. La temperatura del blanco tiene una influencia despreciable, siempre y cuando esté por debajo de su temperatura de evaporación.

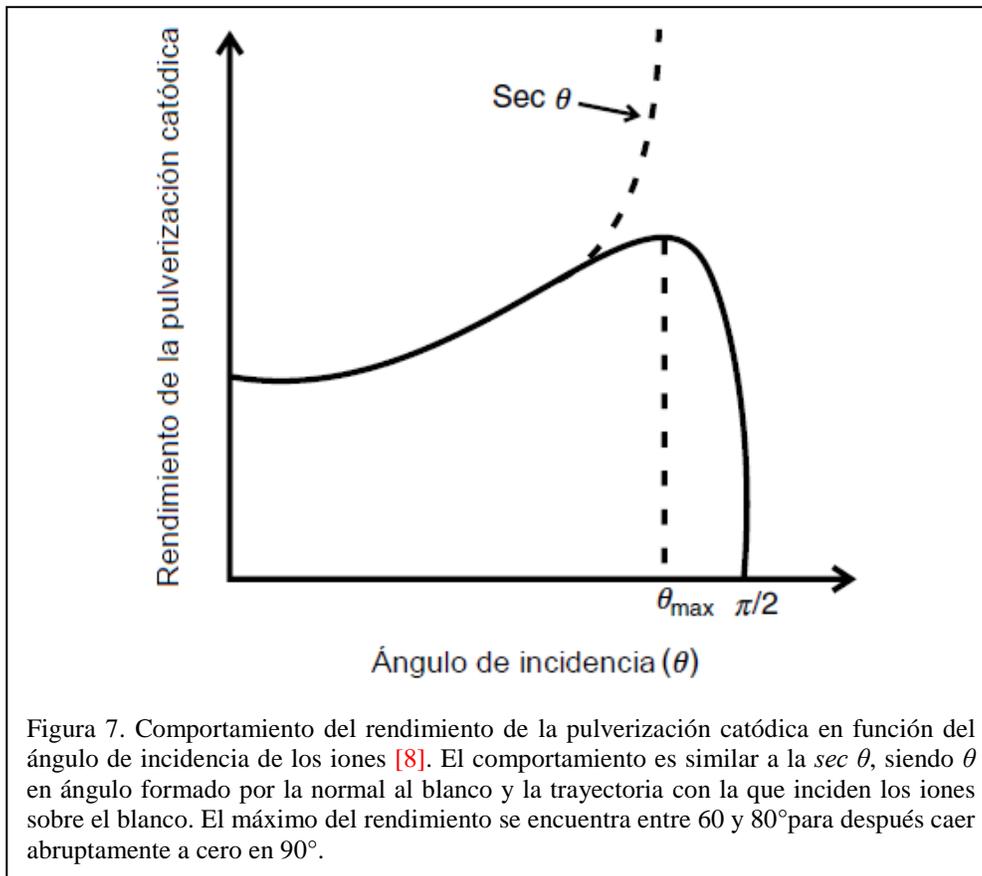
La dependencia del rendimiento con la energía del ion incidente tiene un comportamiento característico para cada elemento usado. La Figura 6 muestra el comportamiento del rendimiento de la pulverización catódica en función de la energía para C, Al, Si, Ti, Ge y W, con iones de Ar incidiendo a 90° sobre el blanco, en un intervalo de energía entre 5 keV y 100 keV [8, 16].



El rendimiento generalmente tiene un máximo y después comienza a disminuir paulatinamente, esto sucede porque el ion penetra muy adentro del sólido y sus efectos no alcanzan a los átomos de la superficie. Además, la probabilidad de una colisión con un núcleo decrece cuando se incrementa la energía del ion, las colisiones son sólo con los electrones que no genera átomos en retroceso. Sin embargo, a energías bajas el rendimiento es sumamente independiente de la especie del ion incidente. Por ejemplo, en el intervalo 0.1-10 keV el comportamiento es aproximadamente lineal, esto puede ayudar a calcular la cantidad de materia expulsada o removida de un blanco y después depositada [8].

La dependencia del rendimiento de la pulverización catódica con el ángulo de incidencia de los iones de Ar provenientes del plasma es una aproximación a un triángulo rectángulo, siendo el cateto adyacente una línea perpendicular a la superficie, la cual representa distancia blanco sustrato, y la hipotenusa, que es la dirección de incidencia de los iones variando entre 0 y 89° con respecto a la normal a la superficie. El resultado de este análisis es la gráfica de la $\sec\theta$, pero experimentalmente el rendimiento de la pulverización catódica no crece asintóticamente al acercarse a 90°, a este ángulo no hay incidencia de iones sobre el blanco, sino que decrece abruptamente hasta llegar a cero [17]. La Figura 7 muestra la dependencia del RPC con el ángulo de incidencia de los iones de Ar,

donde se observa que el rendimiento de la pulverización catódica alcanza su máximo entre 60 y 80°.



1.4 Rendimiento de pulverización catódica según Sigmund

Sigmund [11] propone un modelo analítico para calcular el rendimiento de la pulverización catódica con base en los siguientes pasos; 1) determinar la cantidad de energía depositada por partículas energéticas cerca de la superficie, tanto de iones como átomos en retroceso, 2) convertir esa energía en un número de átomos en retroceso de energía baja, 3) determinar cuántos de esos átomos se encuentran cerca de la superficie y, 4) seleccionar los átomos que tienen la energía suficiente para superar la fuerza de enlace superficial y salir del blanco. Obteniendo la ecuación 3, para calcular el rendimiento de la pulverización catódica:

$$Y = \Lambda F_D(E, \theta, 0) \quad 3$$

Donde Λ es:

$$\Lambda = \frac{\Gamma_m}{2} \int \frac{dE_0}{E_0 |dE_0/dx|} \int d\theta_0 \cos \theta_0 \sin \theta_0 P(E_0, \theta_0) \quad 4$$

La manera de modelar la energía de enlace superficial es suponer una barrera plana definida como U_s , así la probabilidad de que un átomo escape de la superficie será:

$$P(E_0, \theta_0) = \begin{cases} 1 & E_0 \cos^2 \theta_0 > U_s \\ 0 & E_0 \cos^2 \theta_0 < U_s \end{cases} \quad 5$$

Λ es calculada tomando en cuenta el poder de frenado nuclear dE_0/dx , [12] como:

$$\frac{dE_0}{dx} = -N S_n(E_0) = -\frac{1}{1-m} N C_m \gamma^{1-m} E_0^{1-2m} \quad 6$$

Donde N es la densidad del blanco y C_m la razón de masas de los átomos y los iones incidentes. El factor de transferencia de energía debido a colisiones elásticas es, en este caso, igual a 1, por el hecho de que las colisiones son entre los mismos átomos que componen el blanco. Sustituyendo la ecuación 6 y 5, en la 4, se obtiene:

$$\Lambda = \frac{1-m}{2 N C_m} \Gamma_m \int_0^{\pi/2} \cos \theta_0 \sin \theta_0 d\theta_0 \int_{U_s \cos^2 \theta_0}^{\infty} \frac{dE_0}{E_0^{2-2m}} \quad 7$$

Donde los límites de integración para $P = (E_0, \theta_0)$ están basados en la ecuación 5. Para θ_0 tomando en cuenta la geometría cilíndrica del sistema y el eje x normal a la superficie, entonces se obtiene:

$$\Lambda = \frac{\Gamma_m}{8(1-2m)} \frac{1}{N C_m U_s^{1-2m}} \quad 8$$

Para iones con $E_0 < 1$ keV el exponente m puede ajustarse a cero y el perfil de profundidad de la energía depositada es $F_D(E, \theta, 0) = \alpha N S_n(E) = \alpha C_0 \gamma E_0$. Γ_m en el límite $m \rightarrow 0$ se convierte en el inverso de la función trigrama $1/\psi_1(1) = 6/\pi^2$. Sustituyendo la ecuación 8 en la 3, se obtiene una fórmula para calcular el rendimiento de la pulverización catódica:

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{\gamma E}{U_s} \quad 9$$

Donde E es la energía de los iones, γ es un factor de la transferencia de energía para colisiones elásticas, U_s es la energía de enlace superficial y α es una función adimensional de la razón entre la masa del ion incidente y los átomos que forman el blanco.

1.5 Rendimiento de la pulverización catódica según Yamamura

Yamamura [18] propone un método para calcular el rendimiento de la pulverización catódica semi-empírico que aplica para sólidos monoatómicos bombardeados con proyectiles incidiendo normalmente al blanco, ecuación 10:

$$Y(E) = 0.042 \frac{Q(Z_2)\alpha^*(M_1/M_2)}{U_s} \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma k_e \epsilon^{0.3}} \left[1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^s \quad [unidades: \text{\AA}^{-2}] \quad 10$$

Donde E y M_1 son la energía y masa del ion incidente, M_2 es la masa de los átomos que forman el blanco, Γ es de la forma:

$$\Gamma = \frac{W(Z_2)}{1 + (M_1/7)^3} \quad 11$$

El valor de α^* depende del cociente de la masa del ion incidente y la de los átomos del blanco y se define como:

$$\alpha^* = 0.249 (M_2/M_1)^{0.56} + 0.0035(M_2/M_1)^{1.5} \quad \text{con } M_1 \leq M_2 \quad 12$$

E_{th} es el umbral debajo del cual ya no se observa pulverización catódica y es definido como:

$$E_{th} = \frac{(1 + 5.7 M_1/M_2)U_s}{\gamma} \quad \text{con } M_1 \leq M_2 \quad 13$$

Donde γ es un factor de la energía transferida por colisiones inelásticas, definida como:

$$\gamma = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad 14$$

El coeficiente de frenado electrónico [12] k_e está dado por:

$$k_e = 0.079 \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}} \quad 15$$

$S_n(E)$ es la sección transversal de frenado nuclear y se define como:

$$S_n(E) = \frac{84.78 Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})} \frac{M_1}{M_1 + M_2} s_n^{TF}(\epsilon) \quad [\text{unidades: } eV \frac{\text{\AA}^2}{\text{átomo}}] \quad 16$$

$s_n^{TF}(\epsilon)$ es el potencial Thomas-Fermi:

$$s_n^{TF}(\epsilon) = \frac{3.441 \sqrt{\epsilon} \ln(\epsilon + 2.718)}{1 + 6.355 \sqrt{\epsilon} + \epsilon(6.882\sqrt{\epsilon} - 1.708)} \quad 17$$

El cual está en función de la energía reducida ϵ :

$$\epsilon = \frac{0.03255}{Z_1 Z_2 \{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\}^{1/2}} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E(eV) \quad 18$$

Para los demás parámetros de la ecuación 10, las unidades de M_1 y M_2 son u. m. a., los parámetros de $W(Z_2)$, $Q(Z_2)$ y el exponente s se encuentran en tablas de la referencia [16].

1.6 Rendimiento de la pulverización catódica según Mahan

Los cálculos anteriores para obtener el rendimiento en función de la energía del ion y del material a depositar son los más populares, sin embargo, no son lo suficientemente claros en su derivación. Mahan *et al* [19], han propuesto una fórmula para calcular el rendimiento de la pulverización catódica de manera más simple y transparente. En su derivación toma en cuenta; a) el número efectivo de átomos en retroceso del blanco generados por un ion incidente, enseguida toma éste número y lo multiplica por dos probabilidades, 1) de que esos átomos se encuentren lo suficientemente cerca de la superficie para que logren escapar y, 2) que la dirección de dicho retroceso sea hacia la superficie, dando como resultado:

$$Y = \frac{E}{E_{prom}} \frac{R_{pr}}{R_{pp}} \frac{1}{4} \quad 19$$

Donde E es la energía del ion incidente, E_{prom} es la energía promedio de los átomos en retroceso. La razón E/E_{prom} da el número de átomos en retroceso. La razón entre los átomos en retroceso proyectados R_{pr} y los iones proyectados R_{pp} da la probabilidad de que los átomos en retroceso se encuentren cerca de la superficie para poder escapar. El factor $1/4$ es la probabilidad de que la dirección de los átomos en retroceso sea hacia la superficie. El promedio de la energía de los átomos en retroceso en este modelo simplificado es:

$$E_{prom} = U_s \ln \frac{\gamma E}{U_s} \quad 20$$

Donde el umbral de energía $E = E_{Umbral}$ es encontrado substituyendo U_s por E_{prom} , eso implica que $E_{Umbral} = 2.72 U_s/\gamma$.

1.7 Mediciones experimentales del rendimiento de la pulverización catódica

Estimar el rendimiento de la pulverización catódica depende del modelo que se desee utilizar, sin embargo, se debe verificar experimentalmente. Para tal efecto sólo se requieren dos cosas: 1) saber el número de iones que inciden sobre el blanco a caracterizar, en un intervalo de tiempo, y 2) el número de átomos que son expulsados por tal efecto, en ese tiempo. El punto 1) puede ser calculado de la descarga de corriente I_d (C/s), el 2) de la diferencia de masa del mismo blanco antes y después de realizar la pulverización catódica. La descarga de corriente es la suma de la corriente positiva incidiendo sobre el blanco, por los iones, y la corriente negativa debida a los electrones secundarios que salen del blanco, se define como [5, 6]:

$$I_d = I_{ion} + I_{e^-} \quad 21$$

La corriente de electrones y la corriente de iones se relaciona con la emisión de electrones secundarios, $I_{e^-} = \gamma_{isee} I_{ion}$, por lo tanto:

$$I_{ion} = \frac{I_d}{1 + \gamma_{isee}} \quad 22$$

Al dividir por la carga del electrón se obtiene el número de iones incidentes por unidad de tiempo:

$$\frac{dN_{ion}}{dt} = \frac{I_d}{e (1 + \gamma_{isee})} \quad 23$$

Por lo tanto, el número de iones que inciden sobre el blanco en el intervalo de tiempo $[t_0, t_N]$ es:

$$N_{ion} = \frac{\sum_{i=0}^N I_d(t_i) \Delta t}{e (1 + \gamma_{isee})} \quad 24$$

Donde $I_d(t_i)$ es la descarga de corriente al tiempo t_i , el tiempo entre dos mediciones de I_d es Δt , N es el número de veces que $I_d(t_i)$ fue medido.

El número de partículas expulsadas N_{sputt} es calculado de la diferencia de masa del blanco $\Delta m = m(t_0) - m(t_N)$, antes y después de la pulverización catódica, eso implica que:

$$N_{sputt} = \frac{\Delta m N_A}{M} \quad 25$$

Donde N_A es el número de Avogadro y M la masa molar del material que compone el blanco. Con estas relaciones se obtiene una ecuación para calcular experimentalmente el rendimiento de pulverización catódica $Y = N_{sputt} / N_{ion}$, como:

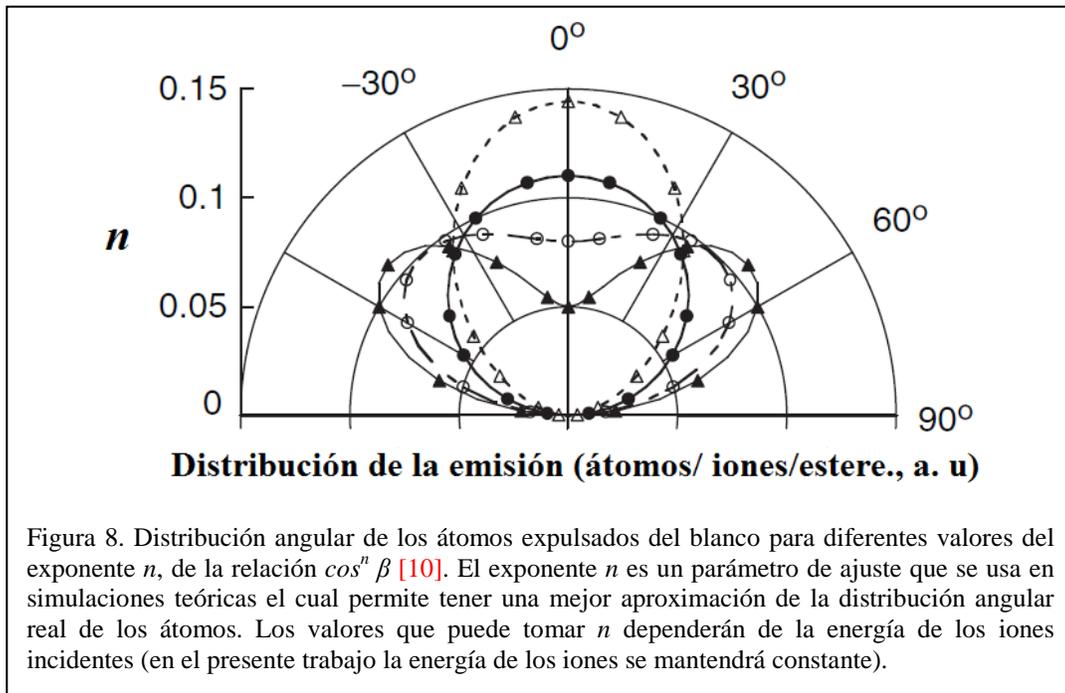
$$Y(E) = \frac{\Delta m N_A}{M} \left(\frac{\sum_{i=0}^N I_d(t_i) \Delta t}{e (1 + \gamma_{isee})} \right)^{-1} \quad 26$$

Donde E es la energía de los iones incidentes. El uso de esta ecuación asume que existe pulverización catódica solamente debido a partículas o átomos cargados que golpean el blanco.

1.8 Análisis de la distribución angular de los átomos expulsados de los blancos

La distribución angular de los átomos expulsados del blanco juega un papel muy importante en la composición de la película que se está formando. La teoría cinética de los gases predice que un flujo de moléculas o átomos que pasa a través de un orificio es distribuido de acuerdo a la relación $\cos^n \beta$, donde β es el ángulo con el que salen expulsados los átomos del blanco, con respecto a su normal, y n relacionará la geometría de la fuente, u orificio, de evaporación con la forma del flujo. La Figura 8 ilustra cómo cambia la distribución angular de los átomos expulsados del blanco en función del número n , para iones que inciden normalmente al blanco. En la gráfica la línea con triángulos sólidos ilustra el tipo forma de corazón para valores de n cercanos a 0.5, este valor representa la distribución para iones de energía baja, sin embargo, al aumentar la energía del ion

incidente el flujo de átomos expulsados del blanco resulta ser más direccionado, provocando un aumento en el valor de n , pasando por las formas bajo coseno con n entre 0.5 y 1, coseno con n igual a 1 y sobre coseno con n mayor a 1 [8, 10].



1.9 Aceleradores de partículas para el análisis de materiales y la técnica RBS

RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) es una técnica analítica usada para determinar la composición elemental de un material a través de la retrodispersión que sufren iones de energía alta al incidir sobre este [20]. La Figura 9 muestra la instrumentación básica necesaria en la técnica RBS, los cuales son: 1) un instrumento que genere un haz de iones energéticos, en este caso el Acelerador, 2) una línea de haz, la cual enfoca a los iones y dirigirlos hacia la muestra, que se encuentra dentro de, 3) una cámara de experimentación o dispersión, junto con, 4) un detector de barrera superficial (que se encuentra a 150° , con respecto a la dirección del haz) y 5) la electrónica adecuada para observar la distribución de energía de los iones retrodispersados, que incluye una computadora con un software adecuado para el análisis [21].

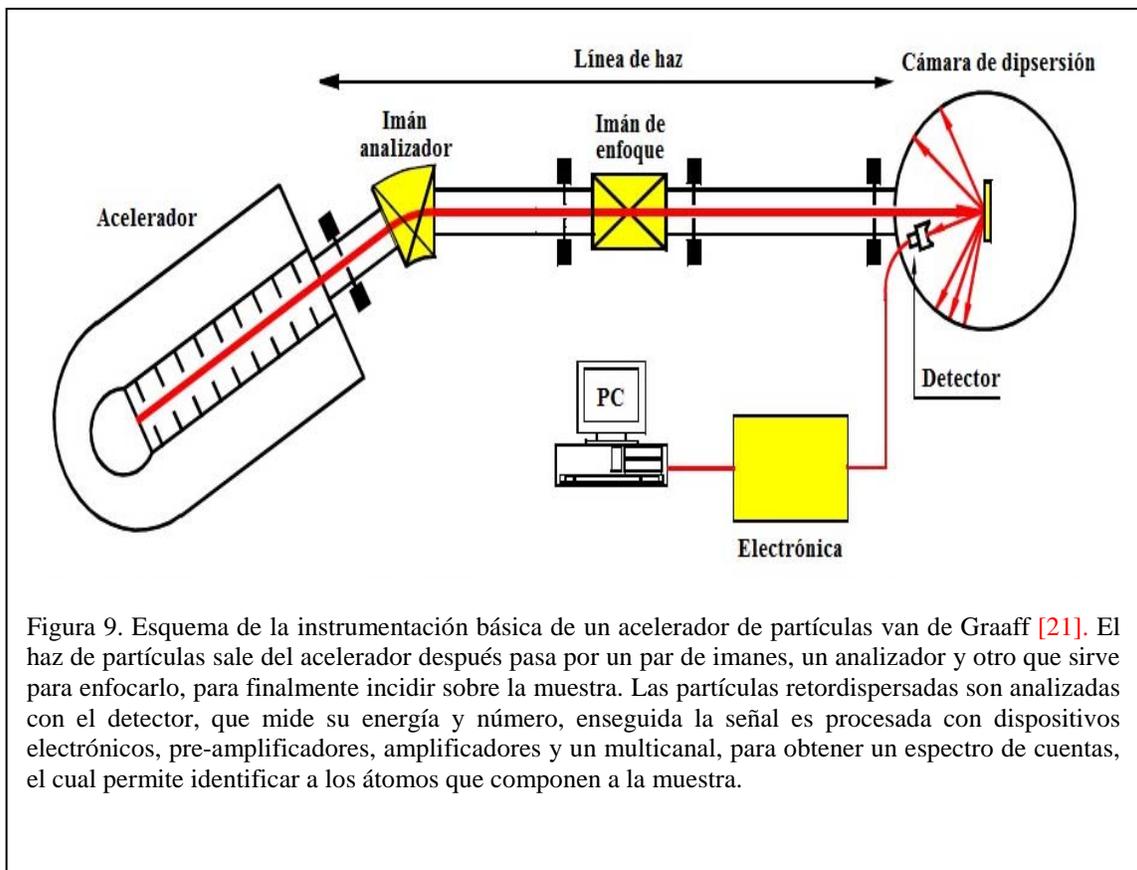
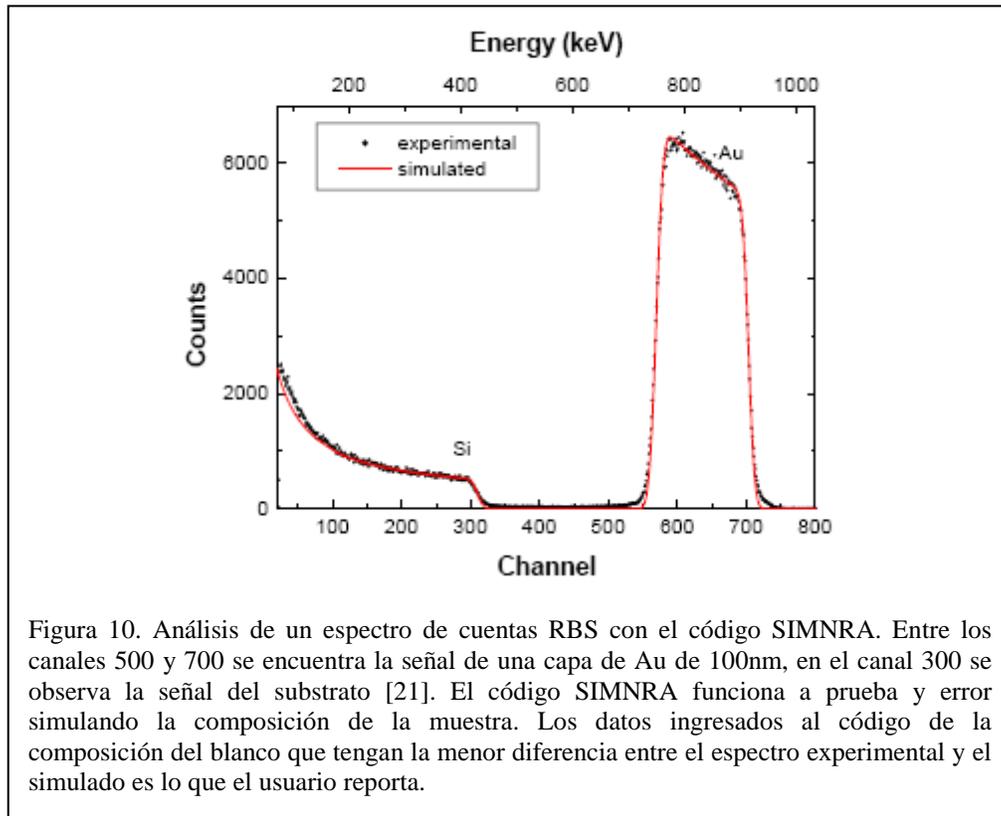


Figura 9. Esquema de la instrumentación básica de un acelerador de partículas van de Graaff [21]. El haz de partículas sale del acelerador después pasa por un par de imanes, un analizador y otro que sirve para enfocarlo, para finalmente incidir sobre la muestra. Las partículas retardispersadas son analizadas con el detector, que mide su energía y número, enseguida la señal es procesada con dispositivos electrónicos, pre-amplificadores, amplificadores y un multicanal, para obtener un espectro de cuentas, el cual permite identificar a los átomos que componen a la muestra.

1.9.1 El código SIMNRA para el análisis de espectros RBS.

SIMNRA [22] es un programa de simulación numérica para analizar espectros RBS, NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) y ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*), y poder determinar la composición elemental de una muestra al analizar el número y energía de las partículas retrodispersadas. En este código el usuario propone el blanco y las condiciones experimentales usadas, como son: el tipo de partícula (p, d, α , etc.), su energía, el número total de partículas por el ángulo sólido, el ángulo de dispersión θ , además de información acerca del detector usado, entre otras cosas. La construcción de un blanco se hace a partir de monocapas especificando la concentración atómica en % de los elementos que constituyen la muestra, la unidad de una monocapa es 10^{15} átomos/cm². Después de proporcionar estos datos, SIMNRA simula un espectro que se superpone al espectro experimental para su comparación. La composición y espesor del blanco que se reporta es cuando existe una buena concordancia entre el espectro experimental y el simulado.

La Figura 10, muestra la comparación del espectro de energía RBS de un experimento (puntos), con una simulación (línea), usando un haz de 4He^+ con energía de 0.5 keV, que incide sobre una lámina de oro, depositada sobre silicio, de 100 nm de espesor, a un ángulo de detección $\theta = 165^\circ$.



1.10 Espectroscopia de fotoelectrones emitida por rayos X, XPS.

XPS es una técnica espectroscópica semi-cuantitativa de baja resolución espacial que sirve para obtener información acerca de la estequiometría, estado químico y estructura electrónica de los elementos que se encuentran en la superficie de un material. En esta técnica la superficie de la muestra es irradiada con rayos X, en un intervalo de energía entre 200 y 2000 eV, provocando la emisión de electrones de los átomos superficiales.

Debido a que existe una energía de enlace característica de los orbitales atómicos internos para cada elemento, en el análisis se mide de la energía cinética de los electrones emitidos de la muestra, esto dará un conjunto de picos característicos que dependerán tanto de la energía de los fotones como de la energía de enlace de los electrones respectiva. La presencia estos picos indican la existencia de un elemento específico en la muestra bajo estudio, donde la intensidad de cada pico es relacionada a la concentración del elemento en

la zona en que la muestra es analizada. XPS es una técnica que es sensible a la superficie ya que la energía cinética de los electrones emitidos de la muestra limita la profundidad de análisis. Por lo general, el espectro obtenido contiene información de la muestra a una profundidad entre 2 y 20 capas atómicas (menos de 100 Å).

1.10.1 Perfil de profundidad por pulverización catódica con un gas noble y tasa de erosión (*etch rate*)

La técnica XPS, como ya se ha dicho, es una técnica que es sensible a la superficie de la muestra, sin embargo para obtener un análisis de la composición a profundidades mayores a 10 nm, es necesario remover material por medio de bombardeo de iones. La idea principal es erosionar átomos de la superficie para exponer las capas atómicas subyacentes (tomando en cuenta que los iones del haz se implantaran en la muestra y aparecerán en los espectros posteriores). La mezcla de la cascada atómica, resultante de la interacción del haz incidente con la muestra, puede llevar a la degradación de la resolución del perfil de profundidad, por ejemplo, se pueden enterrar átomos superficiales dentro de la muestra, puede haber erosión preferencial de un átomo o producirse reacciones químicas.

El proceso comienza con un análisis de la superficie sin erosionar, después la muestra experimenta un periodo de tiempo de erosión, por el bombardeo con iones (por lo general Ar), enseguida se detiene el bombardeo para que la muestra sea analizada otra vez. Este proceso continua hasta llegar a la profundidad deseada.

La tasa de erosión (*etch rate*) en XPS se define como:

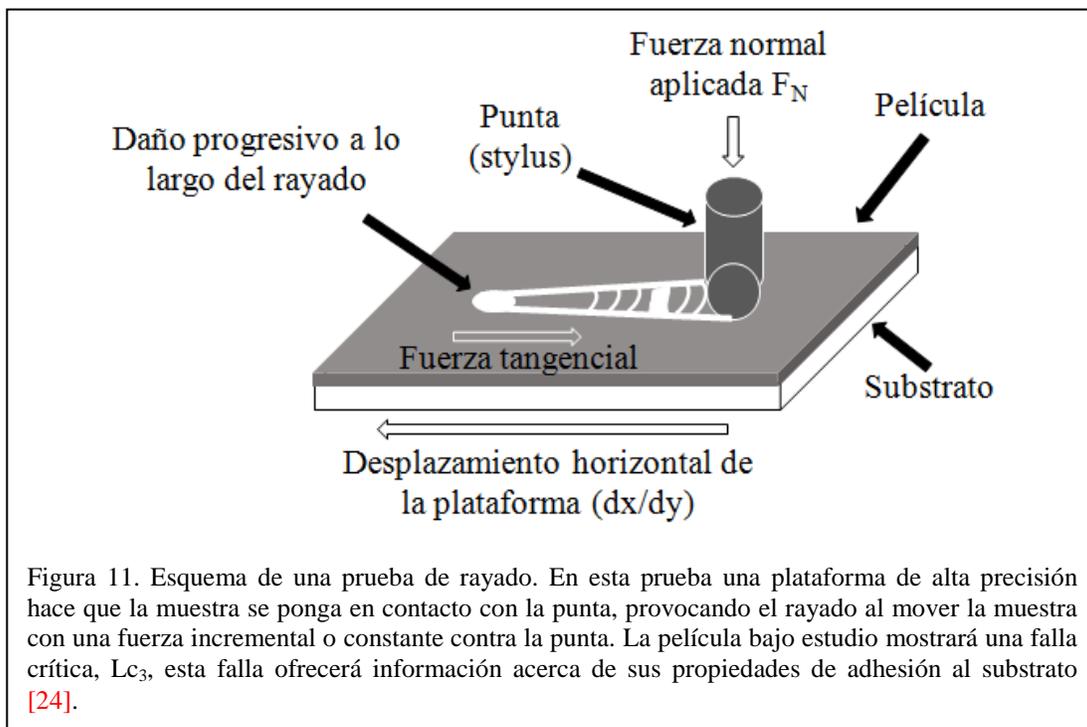
$$\text{tasa de erosión} = 10^{-2} I R_{pc} w / (\rho A) \quad \text{nm} \cdot \text{s}^{-1} \quad 27$$

Donde I es la corriente del haz de iones, R_{pc} es el rendimiento de pulverización catódica del elemento a analizar, w es su peso atómico, ρ es su densidad, A es el área analizada [22].

1.11 Pruebas mecánicas de rayado (*Scratch*)

En esta técnica una punta, contracuerpo (*stylus*), se pone en contacto con una muestra, por lo general una película o recubrimiento. La muestra se coloca sobre una plataforma de alta precisión que la pone en contacto con la punta, moviéndola a una velocidad constante y aplicando una carga incremental o progresiva.

La prueba de rayado está destinada a evaluar la integridad mecánica, modos de falla y la fuerza de adherencia de un recubrimiento, considerado duro, sobre un sustrato de metal o cerámico. El método da una medida de ingeniería cuantitativa de la fuerza de adherencia y la resistencia al daño del sistema de recubrimiento-sustrato en función de la fuerza normal aplicada. La fuerza de adherencia y los modos de falla dependen de la compleja interacción que existe entre las propiedades recubrimiento/sustrato (dureza, resistencia a la fractura, módulo de elasticidad, mecanismos de daño, microestructura, población de fallas, rugosidad superficial, etc.) y de los parámetros de la prueba (propiedades del contracuerpo y geometría, velocidad de carga y de desplazamiento, etc.). En esta prueba el usuario escoge el nivel y las características del daño dependiendo del estudio requerido. Por ejemplo, el criterio más simple para carga crítica en el rayado es el nivel L_{c1} , en el cual la primera falla cohesiva ocurre en el recubrimiento. El segundo nivel está definido por una falla y/o agrietamiento cohesivo, L_{c1} , y por un subsecuente desprendimiento y/o falla adhesiva, L_{c2} , entre el sustrato y la película a fuerzas normales más altas. Para un mapeo más completo del daño en la película (para investigación, análisis de fallas y evaluación de durabilidad) se definen múltiples cargas críticas con L_c mayor a 2 para cada característica de daño. El uso de un microscopio óptico en la prueba de rayado con carga incremental permite determinar los valores de la carga crítica L_c . Las características del daño en el recubrimiento se relacionan con la fuerza normal aplicada. [24]. La Figura 11 muestra un esquema de una prueba de rayado.



1.11.1 Fallas en las películas con la prueba de rayado

Con suficiente estrés, las grietas inician preferencialmente en los sitios donde se encuentran los defectos en las películas y/o en la interfaz película-substrato, la propagación de estas grietas produce la falla en la película.

- Falla cohesiva: se produce por la tensión provocada por el estrés detrás del contracuerpo.
- Falla adhesiva: se produce por esfuerzos normales debidos a estrés y compresión por el contacto del contracuerpo con el substrato, provocando la separación de la película.

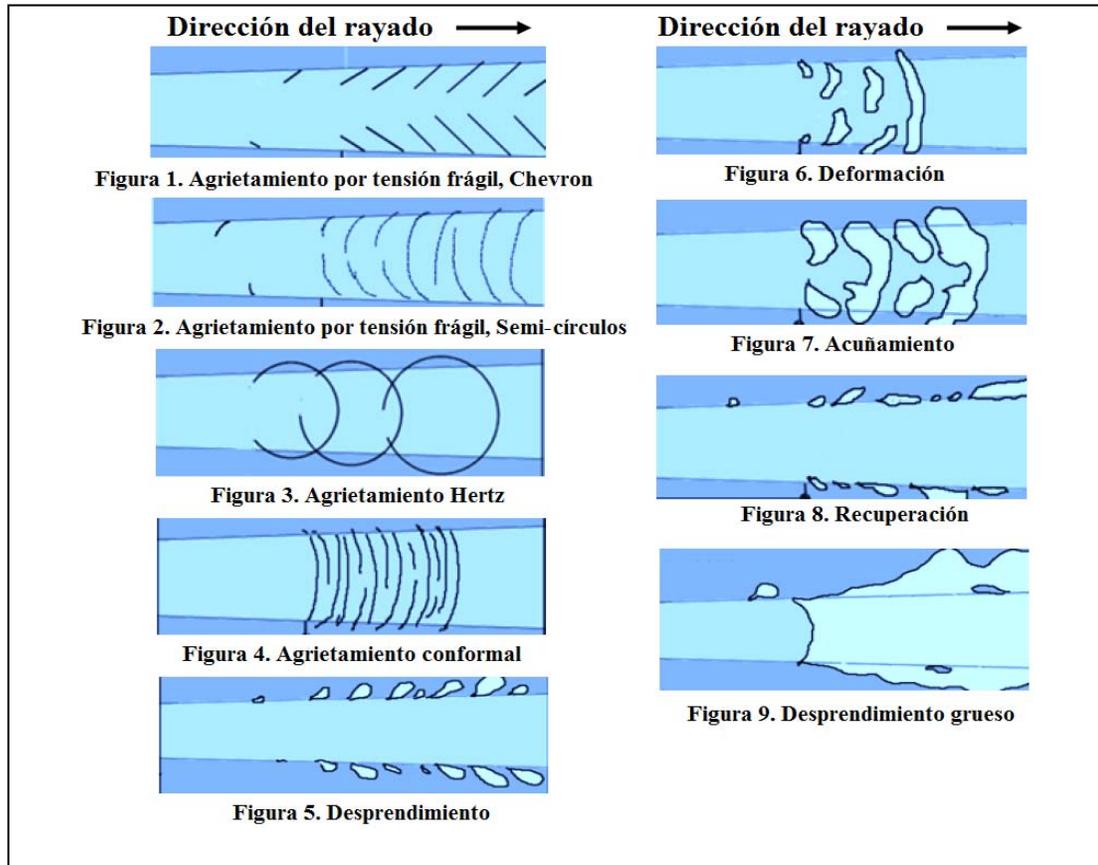
1.11.1.1 Tipos de fallas

Fallas a través del espesor de la película por agrietamiento.

- Agrietamiento por tensión frágil: son microfisuras anidadas las cuales se abren en dirección del rayado, pueden ser rectas o semi-circulares, se forman detrás del contracuerpo, figura 1 y 2.
- Agrietamiento Hertz: son microfisuras circulares dentro de la deformación producida por el rayado, figura 3.
- Agrietamiento conformal: son microgrietas formadas mientras la película trata de ajustarse a la deformación que se produce por el rayado, se abren frente y en la dirección del rayado, figura 4.
- Desprendimiento: son regiones redondeadas de desprendimiento de material que se extienden en las orillas de la deformación del rayado, figura 6[.

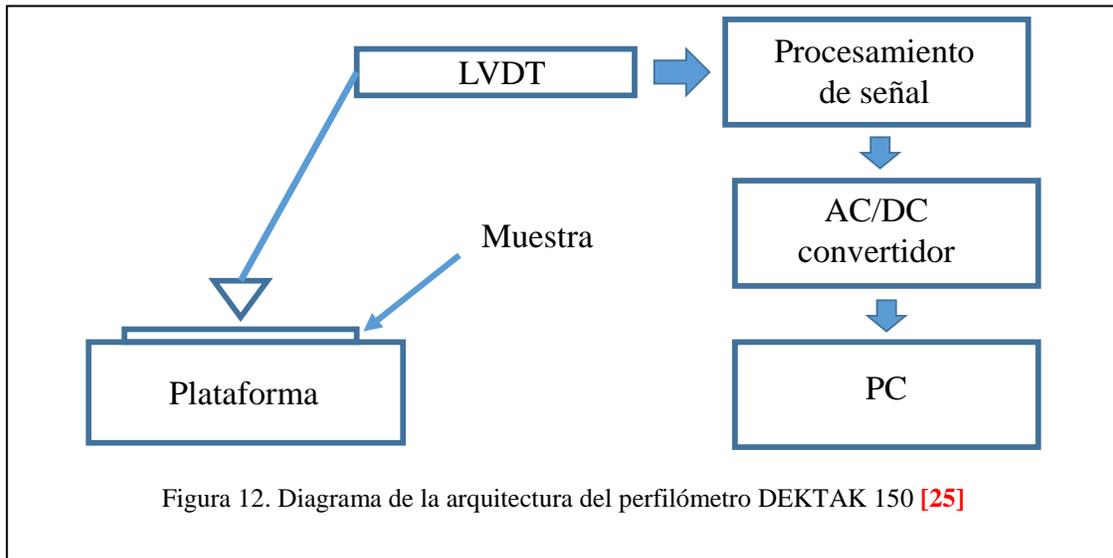
Fallas por fragmentación debidas a estrés.

- Deformación: es el doblamiento de la película delante del contracuerpo, son irregularidades amplias en forma de arco que se han desprendido, en la dirección del rayado, Figura 6.
- Acuñaamiento: son causada por regiones delaminadas delante del contracuerpo que separan la película del substrato, son zonas de desprendimiento de película regularmente espaciadas de forma circular que se extienden en la zona de rayado, figura 7.
- Recuperación: son regiones donde la película se ha separado del substrato a los largo de ambos lados del rayado, producidas por el intento de recuperación elástica de la película detrás del contracuerpo y por deformaciones plásticas del substrato, figura 8.
- Desprendimiento grueso: son regiones de la película que se han separado, comunes en películas con baja adhesión al substrato, figura 9 [24].



1.12 Perfilómetro DEKTAK 150

El Perfilómetro DEKTAK 150 [25] toma mediciones de manera electromecánica moviendo la muestra debajo de una punta tipo diamante (diamond-tipped stylus). Una plataforma de alta precisión mueve la muestra debajo de la punta de acuerdo a la programación que el usuario elija, es decir, longitud de escaneo, velocidad y fuerza que aplica la punta. La punta está acoplada mecánicamente a un transductor diferencial variable lineal, LVTD (linear variable differential transformer). Si la punta detecta un cambio vertical genera una señal eléctrica que es transferida al LVTD. El LVDT escala las señales AC a una de referencia la cual es proporcional al cambio de posición para después ser procesadas y digitalizadas con un convertidor. La Figura 12 muestra la arquitectura del perfilómetro DEKTAK 150 para la adquisición de señales. Las señales digitalizadas en un escaneo simple son almacenadas en una computadora para su manipulación y realizar la medición requerida por el usuario.



1.12.1 Gráfica de una medición de espesor con el programa Vecco

La Figura 13 muestra la ventana que despliega el programa Vecco, asociado al perfilómetro DEKTAK 150, para un escaneo simple. En esta ventana se muestran los parámetros de la rutina programada, los cuales son: la longitud del escaneo, la velocidad, la resolución, la fuerza de la punta, el intervalo de medición y la gráfica del perfil. La grafica muestra en el eje x, la longitud lineal del escaneo y en el eje y, la altura que registra la punta al seguir la superficie de la muestra. La diferencia entre cresta y valles dará la altura del escalón

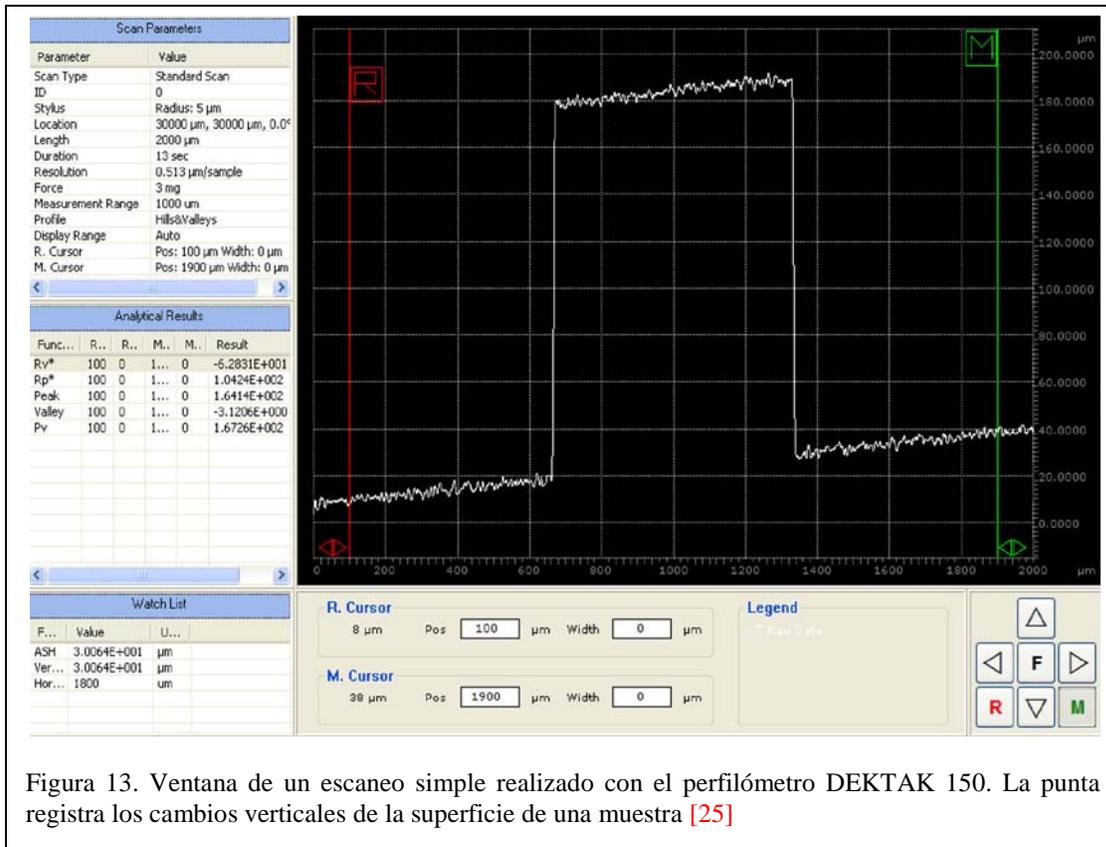


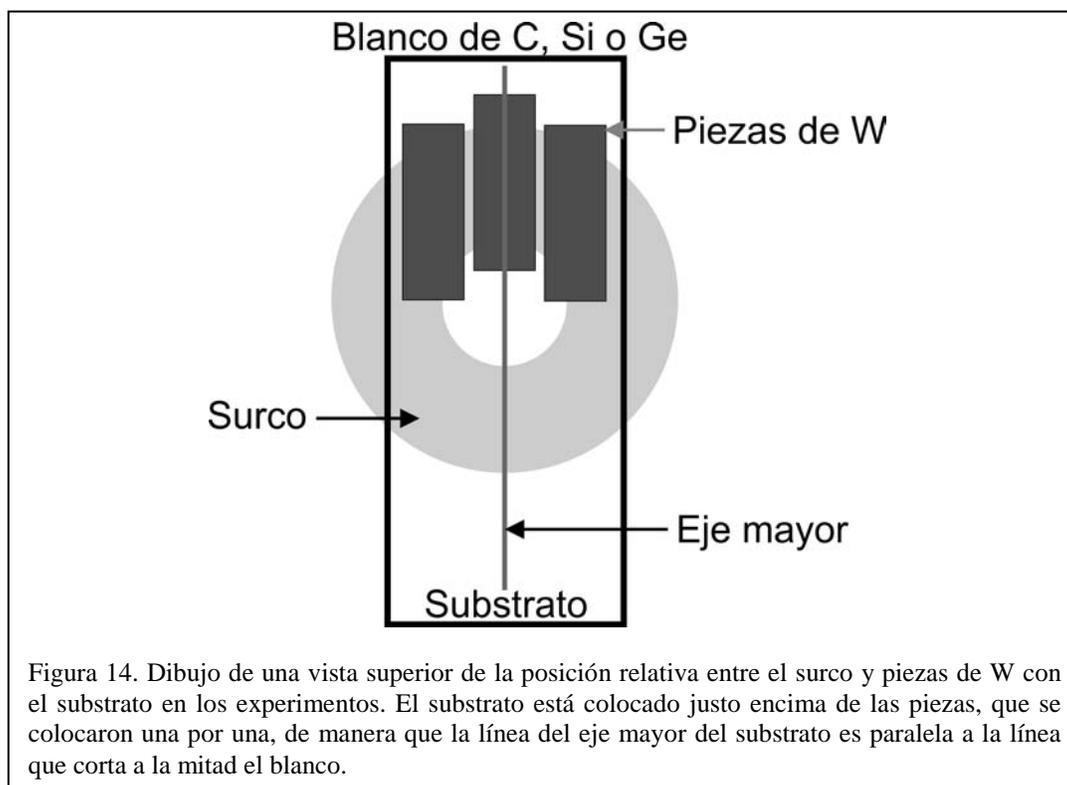
Figura 13. Ventana de un escaneo simple realizado con el perfilómetro DEKTAK 150. La punta registra los cambios verticales de la superficie de una muestra [25]

Capítulo 2: Desarrollo Experimental

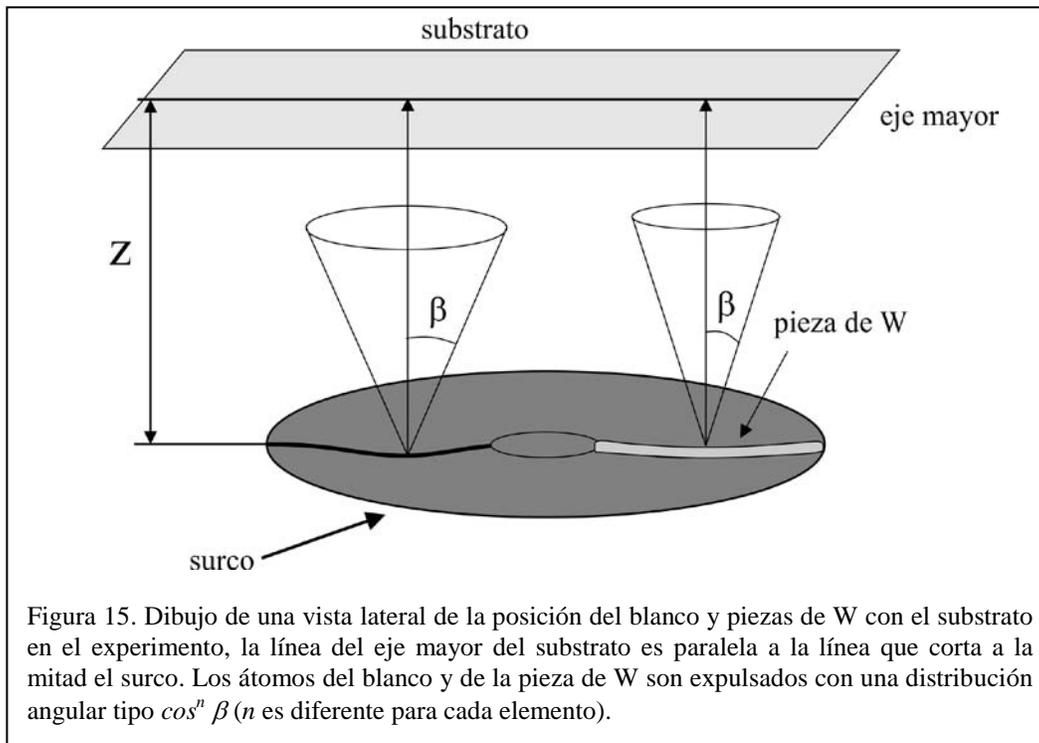
1.13 Experimentos de pulverización catódica con magnetrón DC

Los depósitos se realizaron en el equipo de pulverización catódica con magnetrón de corriente directa del laboratorio de síntesis L-E-006, del grupo PLASNAMAT, que se encuentra en el edificio E del IIM-UNAM. Para formar los blancos compuestos de C con W, Si con W, y Ge con W, se montaron tres piezas rectangulares de W (99.99%), cada una de 0.7 cm (± 0.0025) de ancho, 2.5 cm (± 0.0025) de largo y 0.1 cm (± 0.0025) de espesor, encima del surco de cada blanco. Todos los blancos tenían un diámetro de 4" (99.99%).

El sistema de pulverización catódica usado tiene al blanco y al sustrato cara a cara, de manera que las piezas de W fueron colocadas debajo del área ocupada por el sustrato. El centro del sustrato fue recorrido aproximadamente 1.75 cm (± 0.20) con respecto al centro del surco, en dirección contraria donde se encontraban las piezas, para analizar y cuantificar el material depositado en esa zona del sustrato. La Figura 14 es un dibujo que muestra la posición relativa entre el surco, las piezas de W y el sustrato, una línea indica el eje mayor del sustrato. El análisis de la composición elemental de los depósitos y espesor de las películas se realizara sobre el eje mayor del sustrato.



La Figura 15 es un dibujo que muestra la vista lateral del arreglo experimental que también muestra la posición del surco, las piezas de W y, a una distancia z , el substrato. En este dibujo se ejemplifica como sería la distribución angular de los átomos expulsados del surco del blanco y de la pieza de W, con la relación $\cos^n \beta$, siendo β el ángulo que forma la trayectoria de un átomo con la normal a la superficie, y, con base en esta distribución, que área del substrato sería recubierta por cada elemento.



Los substratos fueron porta-objetos de vidrio aproximadamente 2.5 cm de ancho y 7.5 cm de largo. Estos tuvieron un tratamiento de limpieza ultrasónica, el cual consistió en tres pasos de veinte minutos cada uno; el primero se realizó con jabón industrial, el segundo con acetona y al final con iso-propanol, para ser secados con aire comprimido antes de cada depósito.

1.13.1 Parámetros de los experimentos de pulverización catódica:

- Presión base: $< 10^{-6}$ Torr
- Presión de trabajo: 30 mTorr
- Flujo Ar: 20 sccm
- Distancia blanco-substrato: 5.0 cm (± 0.2).
- Potencia: 20 watts (10 watts sólo para el blanco de W)
- Depósitos de C/W, Si/W y Ge/W.
- Depósitos de C, Si, Ge y W.
- Tiempo de depósito: 15 minutos

1.14 Experimentos con el acelerador Van de Graaff de 5.5 MeV.

Los experimentos para determinar la composición de las muestras fueron realizados en el laboratorio del acelerador Van de Graaff de 5.5 MeV, del IF-UNAM, usando la técnica **RBS**. La Figura 16 indica cómo se realizó el análisis para cada muestra, el haz de partículas α se hizo incidir de manera perpendicular sobre el eje mayor del substrato en cinco puntos, marcados con flechas, separados aproximadamente 1.75 cm (± 0.0025). Un brazo milimétrico permitía mover las muestras de manera normal al haz. Los cinco puntos analizados implican cinco experimentos diferentes e independientes, obteniendo de cada punto un espectro de cuentas. Después de estos experimentos los espectros fueron analizados con el código SIMNRA para determinar la composición de la película. La Figura 17 muestra fotografías del interior de la cámara de experimentación del acelerador van de Graaff de 5.5 MeV donde se observa la configuración de los experimentos señalando la posición de los detectores, la muestra y el *spot* del haz (*spot* es el punto donde incide el haz de partículas α sobre la muestra, el *spot* era circular con un diámetro aproximado de 0.5 cm).

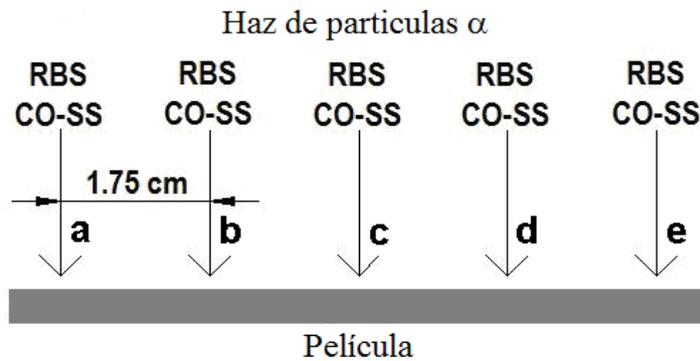


Figura 16.- Experimento con el acelerador Van de Graaff de 5.5 MeV para determinar la composición elemental de las películas. Cada muestra fue analizada en cinco puntos, de cada uno se obtuvo un espectro de cuentas para cuantificar la variación de C, Si, Ge y W en las películas. El presente trabajo requirió de más de 200 experimentos con el Acelerador van de Graff.



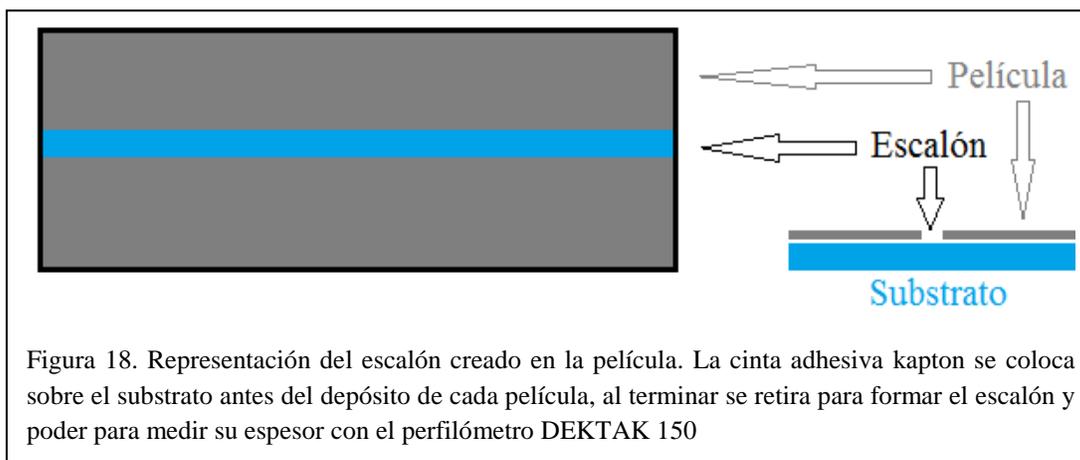
Figura 17. Configuración de los experimentos RBS. La fotografía *a* es la vista superior de la cámara de experimentación indicando la posición de la muestra y los detectores de barrera superficial, BS 1 y 2, colocados a 150° y 30° con respecto a la línea del haz, respectivamente (el detector BS 2 no fue utilizado en el análisis), fotografía *b* indica el lugar donde incidió el haz partículas α en la muestra. La fotografía *c* indica los *spots*, distanciados por 1.75 cm (también se observa una muestra de C a la que se le ha depositado una capa de Au, la cual se usa en la calibración para el código SMNRA).

1.14.1 Parámetros del experimento:

- Haz: ${}^4\text{He}^+$
- Energía: 1.8 MeV ($\pm 1.0 \times 10^{-5}$)
- Ángulo de detección: $150^\circ (\pm 2^\circ)$

1.15 Análisis de espesor con el perfilómetro DEKTAK 150

El análisis de espesor de las muestras fue realizado en el perfilómetro DEKTAK 150 del laboratorio de síntesis L-E-006, del grupo PLASNAMAT, que se encuentra en el edificio E, del IIM-UNAM. Para poder medir el espesor fue necesario crear un escalón con cinta adhesiva de kapton sobre el eje mayor del sustrato. Para cada muestra se realizó un mapeo cada 5 mm, tomando 14 mediciones para obtener un promedio del espesor. La Figura 18 muestra un dibujo de la posición del escalón en el sustrato y la Figura 19 es una fotografía de la medición in situ del análisis con el perfilómetro DEKTAK 150.



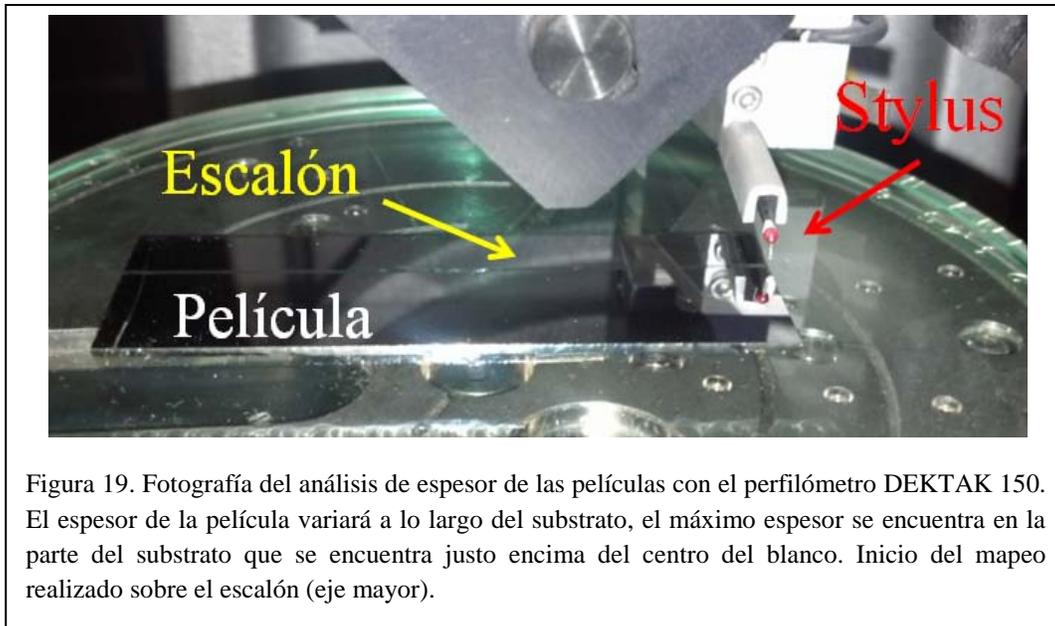


Figura 19. Fotografía del análisis de espesor de las películas con el perfilómetro DEKTAK 150. El espesor de la película variará a lo largo del sustrato, el máximo espesor se encuentra en la parte del sustrato que se encuentra justo encima del centro del blanco. Inicio del mapeo realizado sobre el escalón (eje mayor).

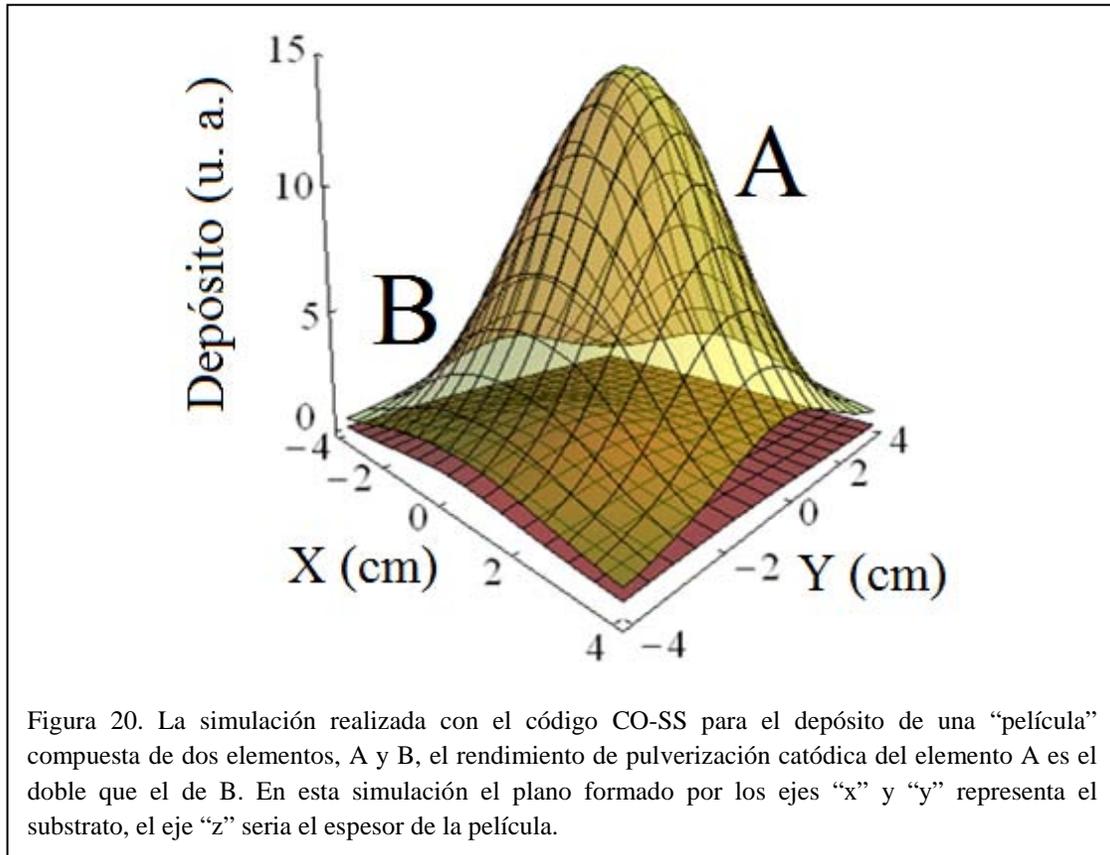
1.15.1 Parámetros del análisis:

- Mediciones: 14 (8 puntos promedio)
- Distancia entre medición: 5.0 mm
- Fuerza stylus: 2 mg
- Diámetro de la punta: 2 μm

1.16 El código CO-SS

CO-SS: co-sputtering simulation [7] es un código semi-analítico que sirve para simular la distribución espacial de los elementos depositados, así como la distribución de espesor de una película depositada por la técnica de pulverización catódica con magnetrón, ya sea para uno o dos elementos. El código CO-SS considera a cada punto sobre el surco como una fuente puntual e integra la relación $\Phi = Y_{pc} \cos^{n+1} \beta$, donde Y_{pc} es el rendimiento de pulverización catódica del elemento depositado. Los límites de integración dependen de la distribución de los elementos en el blanco. Después de realizar todos los cálculos, el programa despliega una gráfica donde observamos la distribución de los elementos y espesor de la película, los ejes “x” y “y” representan el área del sustrato y el eje “z”, el “espesor” en unidades arbitrarias. La Figura 20 muestra la simulación de un “depósito” de dos elementos A, en amarillo, y B, en rojo, en función de la posición sobre el sustrato. En la gráfica existe mayor aportación del elemento A a la “película”, ya que tiene el doble del rendimiento de pulverización catódica (0.6), que el elemento B (0.3), además de tener una mayor área en el surco, aproximadamente 15 cm^2 , el área del surco es de 17 cm^2 , la distancia blanco

substrato es 5 cm. El análisis que se hará en este trabajo será lineal, en la línea donde $x = 0$, que corresponde a la línea del eje mayor del substrato.



Como ya se había dicho, la distribución de espesor y de los elementos en la película dependerá del tamaño del surco, de la distribución angular intrínseca de los átomos de cada elemento y de la distancia blanco- substrato.

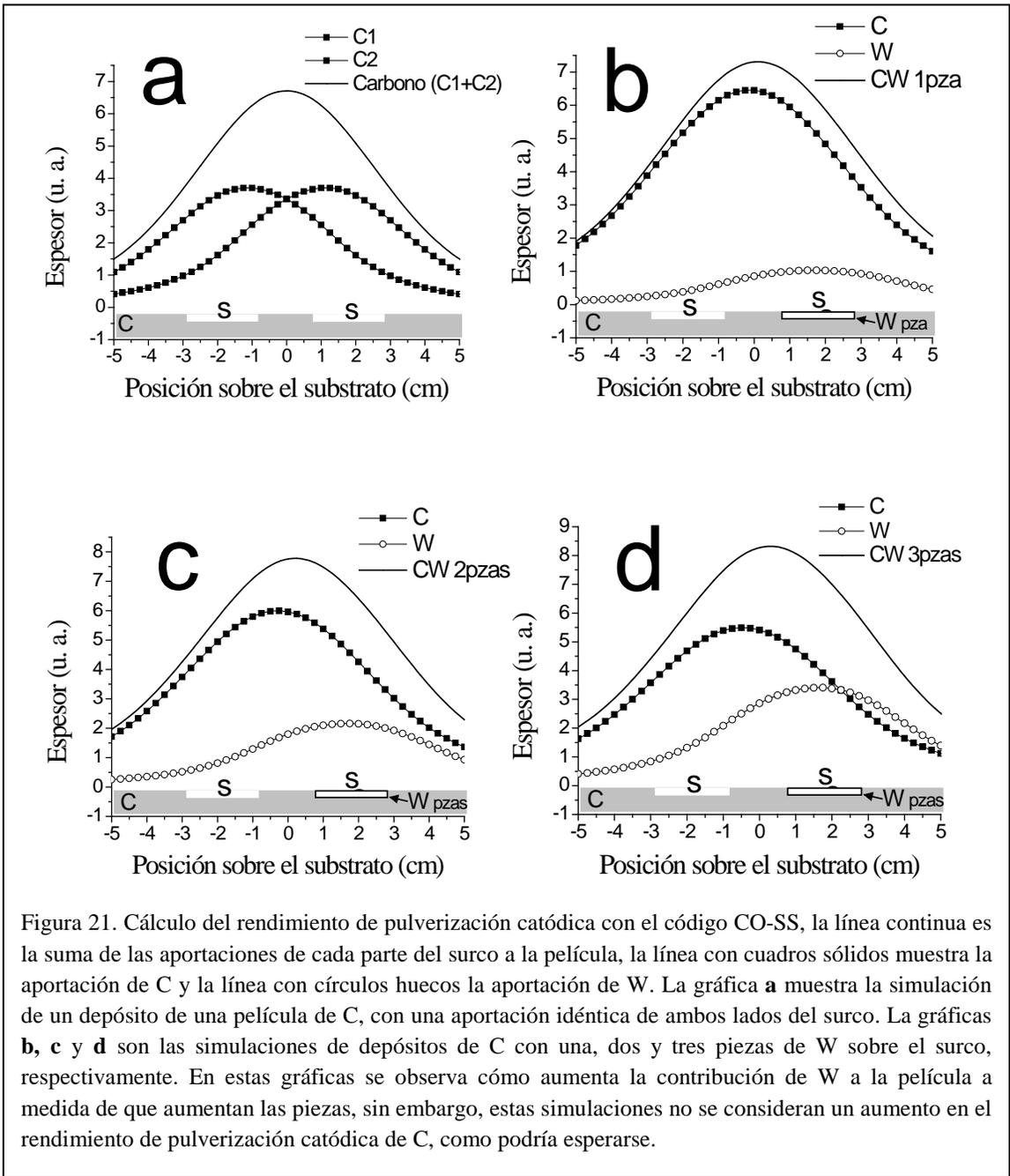
1.17 Medición de la variación en el rendimiento de la pulverización catódica mediante el código CO-SS.

La Figura 21 muestra las gráficas de un ejemplo del cálculo teórico realizado con el código CO-SS para “películas” depositadas por la técnica de pulverización catódica de C, CW con una pieza, CW con dos piezas y CW con tres piezas. La línea continua en las gráficas indica el espesor de la “película” en unidades arbitrarias, la línea con cuadros sólidos y la línea con círculos huecos, indican las “contribuciones” de C y W respectivamente, todo en función de la posición sobre el substrato. Los parámetros experimentales tomados para realizar las simulaciones son: área del surco $23.1 \text{ cm}^2 (\pm 1.1)$, distancia blanco substrato $5.0 \text{ cm} (\pm 0.2)$, la contribución en área de las piezas al surco es: $1.48 \text{ cm}^2 (\pm 0.03)$, $3.11 \text{ cm}^2 (\pm 0.07)$ y $4.97 \text{ cm}^2 (\pm 0.10)$, para una, dos y tres piezas,

respectivamente, n se toma igual 1 para ambos elementos (como una aproximación, ya que este parámetro se determina del ajuste que se hace en la comparación de estas simulaciones con la curva del espesor de la película), el rendimiento de pulverización catódica usado para C y W es de 0.27 y 0.52, respectivamente, estos valores corresponden a iones de Ar con 500 eV de energía [16] (en nuestros experimentos los iones de Ar que inciden sobre el blanco y las piezas de W tendrán la misma energía). En cada gráfica vemos un corte transversal del blanco indicando la posición aproximada del surco (letra “s”) y de las piezas de W, ver Figura 15.

La Figura 21 **a** muestra la simulación para una película compuesta solamente de C, en la gráfica se muestra la contribución de cada parte del surco, C1 y C2, a la película. La suma de las aportaciones C1 y C2 formaría el “deposito” de Carbono final. Las Figura 21 **b**, **c** y **d** muestran las “películas” con el blanco de C pero al que se le han agregado de una a tres piezas de W, respectivamente, de igual forma la suma de la aportación de C y W formaría las “películas”. En estas gráficas se puede observar que al aumentar las piezas de W también incrementan dos parámetros, la cantidad de W en la película y el espesor de la misma (para este ejemplo, el rendimiento de pulverización catódica del W es casi el doble que el del C).

El resultado mostrado en las gráficas **a**, **b**, **c** y **d** es que se esperaría sin un cambio en el rendimiento de pulverización catódica del C.



La medición del rendimiento de pulverización catódica para C tiene como base la normalización de dos curvas, la curva de espesor de la simulación (en las gráficas de la Figura 21 es representada por la línea continua), ya que la simulación toma en cuenta el rendimiento de pulverización catódica para C reportado en la literatura para las condiciones de depósito usadas, además del área de surco, distancia blanco-substrato), y la curva de espesor medida con el perfilómetro. Con esta normalización se compara la forma de las curvas para obtener el valor de n . Es decir, sabremos cómo es la distribución de los átomos que son expulsados de los blanco con la relación $\cos^n \beta$.

Los parámetros experimentales de los depósitos fueron presentados en la sección 2.1.1, los parámetros que se usaron en el código para la simulación se presentan a continuación.

1.17.1 Parámetros del Código CO-SS para la simulación de una película de C:

- Distancia blanco-substrato: 5.0 cm (± 0.2)
- Área del surco: 23.10 cm² (± 0.75)
- Rendimiento de pulverización catódica de C reportado en la literatura [16]: $R_{pc\ C} = 0.27$
- Exponente n : $n_C = 1.20$ (obtenido de esta comparación)

La Figura 22 **a** muestra la normalización de la simulación con la medición del perfilómetro para una película de C en función de la posición del substrato, la línea continua representa la simulación y los cuadros huecos las mediciones de espesor. La línea de la simulación se encuentra dentro de las barras de error* de las mediciones del perfilómetro.

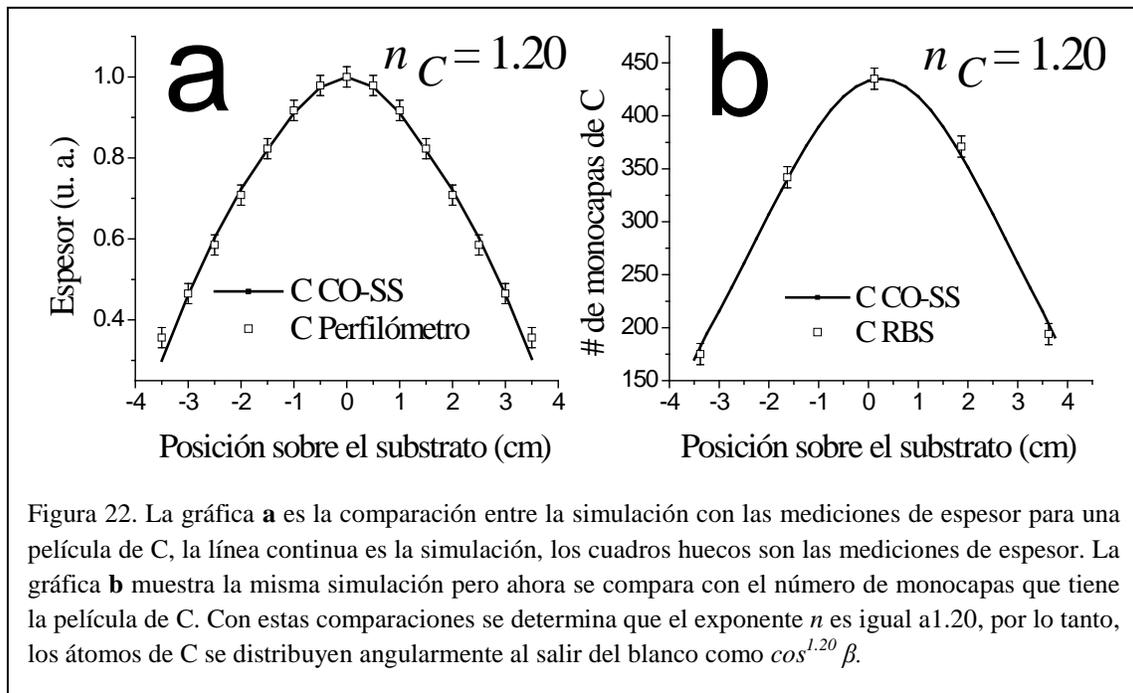


Figura 22. La gráfica **a** es la comparación entre la simulación con las mediciones de espesor para una película de C, la línea continua es la simulación, los cuadros huecos son las mediciones de espesor. La gráfica **b** muestra la misma simulación pero ahora se compara con el número de monocapas que tiene la película de C. Con estas comparaciones se determina que el exponente n es igual a 1.20, por lo tanto, los átomos de C se distribuyen angularmente al salir del blanco como $\cos^{1.20} \beta$.

*La incertidumbre del perfilómetro es ± 10 nm. La incertidumbre de las mediciones de **RBS** para C es del 10%, para Ge es del 1% y para W del 0.1%. [26, 27, 28].

El valor de n encontrado de la comparación se corrobora con la curva de que se obtiene del número de monocapas de C, estimado con la técnica **RBS**, que tienen la película depositada de C. La Figura 22 **b** muestra la comparación de la simulación con el número de monocapas en función de la posición del substrato, la línea continua representa la simulación, los cuadros huecos el número de monocapas de C. En esta gráfica la normalización es diferente, ya que se hace al número máximo

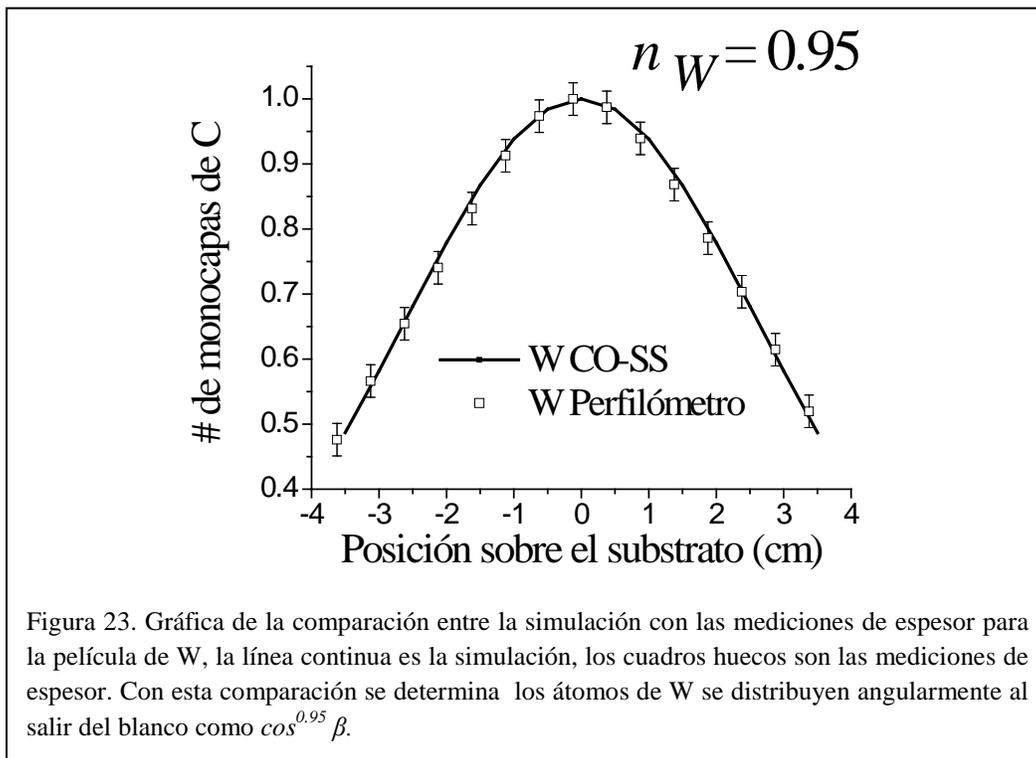
de monocapas (más adelante, en esta sección, se explica el porqué de esta normalización), la línea de la simulación se encuentra en el intervalo de incertidumbre*.

El valor del exponente n para C es 1.20, eso implica una distribución angular para los átomos expulsados del blanco tipo $\cos^{1.20} \beta$.

Ahora, para realizar las simulaciones de C con piezas de W sobre el surco se requiere el valor de n para los átomos expulsados de las piezas de W. La Figura 23 muestra la normalización de la simulación con la medición del perfilómetro para una película de W en función de la posición del sustrato. Los parámetros experimentales de los depósitos fueron presentados en la sección 2.1.1, los parámetros que usó el código para la simulación se presentan a continuación.

1.17.2 Parámetros del Código CO-SS para la simulación de una película de W:

- Distancia blanco-sustrato: 5.0 cm (± 0.2)
- Área del surco: 23.10 cm² (± 0.75)
- Rendimiento de pulverización catódica de W reportado en la literatura [16]: $R_{pc\ W} = 0.52$
- Exponente n : $n_C = 0.95$ (obtenido de la comparación)



El valor del exponente n para W es 0.95, eso implica una distribución angular para los átomos expulsados de las piezas de W tipo $\cos^{0.95} \beta$.

Los valores del exponente n permiten realizar las simulaciones para el “deposito” de una película de C con una pieza de W, tomando en cuenta ahora su área en el surco, siendo esta **1.48 cm² (± 0.03)**. La Figura 24 muestra la comparación de la simulación con las mediciones del número de monocapas para el depósito de C con una pieza de W, en función de la posición del substrato ($n_{C,W}$ y $R_{pc,C,W}$ indican los valores del exponente y el rendimiento para cada elemento). Los valores del rendimiento de pulverización catódica para C y W son, 0.27 y 0.52 respectivamente [16]. Como se puede observar en la gráfica la simulación está por debajo de los puntos que indican el número de monocapas de C que tenía la película de C, esto implica que se debe aumentar el rendimiento de pulverización para C. El número de monocapas nos indicara cuánto debe aumentar el rendimiento de pulverización catódica para tener un buen ajuste.

La Figura 25 muestra un aumento de 0.27 a 0.7, sin embargo la distribución de C sobre la película es más extendida sobre el substrato. Para ajustar la simulación es preciso cambiar el exponente n . La Figura 26 muestra el mejor ajuste, se encontró que la distribución angular de los átomos expulsados del blanco de C cambió al agregar la pieza de W, de ser $\cos^{1.20} \beta$ a $\cos^{0.50} \beta$, además el rendimiento de pulverización catódica de C aumentó 120%. Todos estos ajustes se hacen a prueba y error

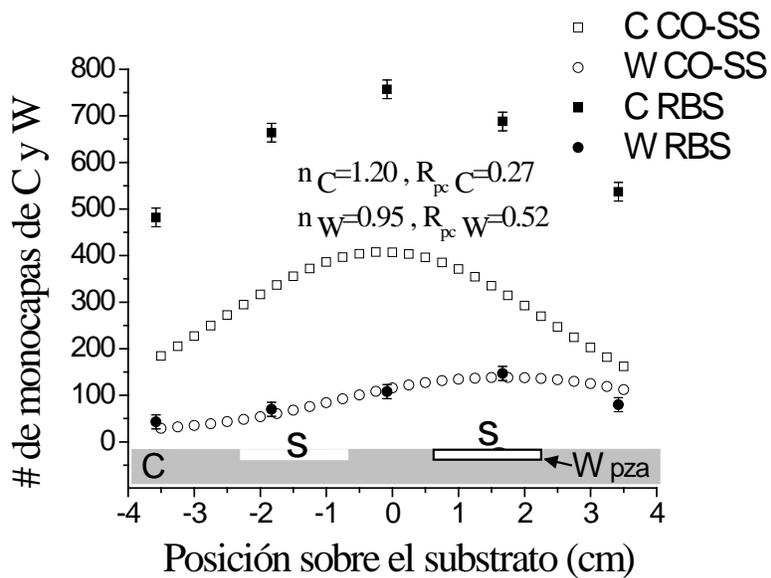


Figura 24. Gráfica de la comparación entre la simulación, cuadros huecos, y el número de monocapas de C y W, cuadros sólidos y círculos huecos, respectivamente, en la película. Esta gráfica indica que el número de monocapas de C que contiene a película es mayor al valor esperado, ya que la simulación utiliza el valor del rendimiento de pulverización catódica es 0.27.

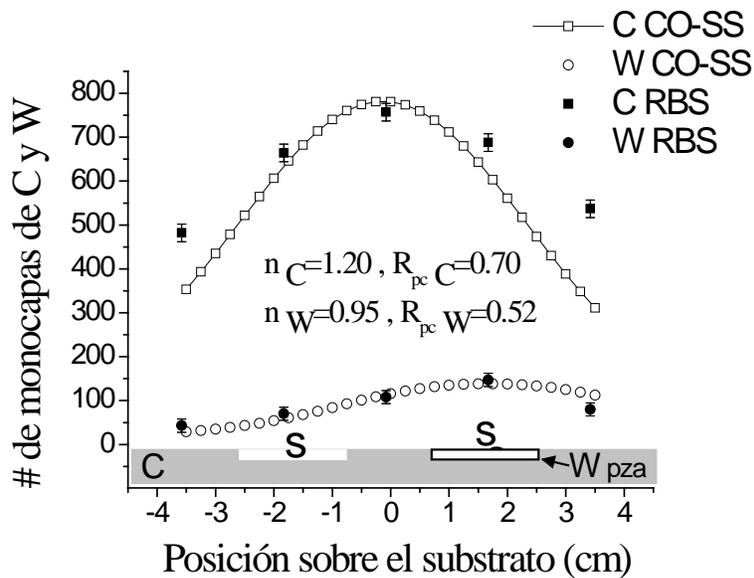
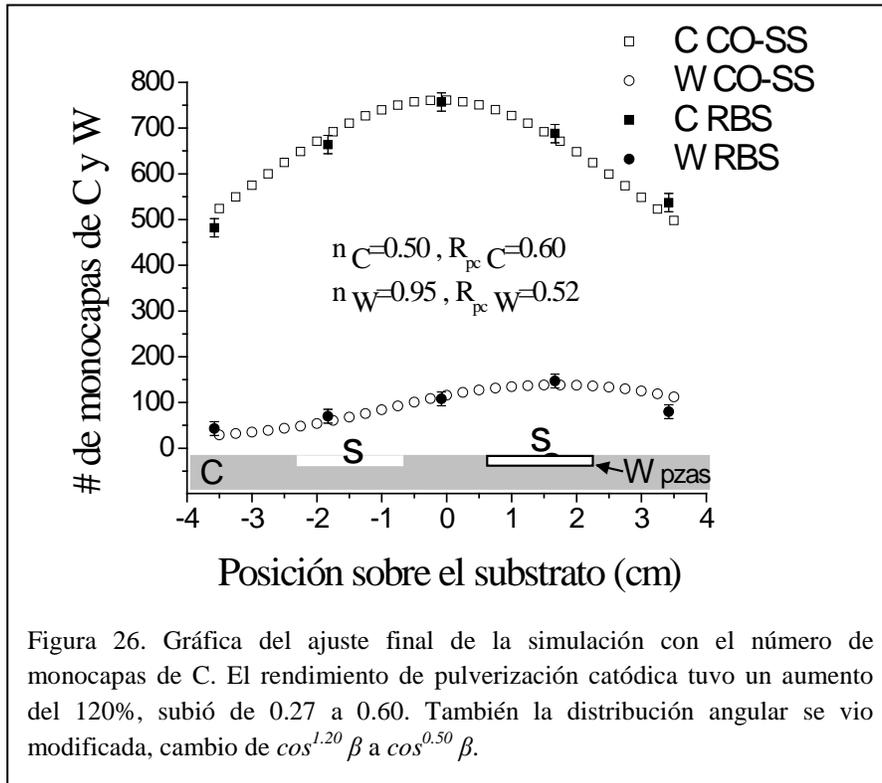


Figura 25. Gráfica de la comparación entre la simulación y el número de monocapas de C y W en la película. En esta simulación se cambia el valor del rendimiento de 0.27 a 0.70 para intentar ajustar las curvas, sin embargo, también la distribución angular de los átomos de C también cambió, el valor es diferente a 1.20.



Del análisis anterior, realizado con el código CO-SS, se concluye que la distribución angular de los átomos de C que son expulsados del blanco cambió al agregar la pieza de W, además de que el rendimiento de pulverización catódica aumentó. Este es un ejemplo del procedimiento que se sigue para cuantificar el rendimiento de pulverización catódica, procedimiento que se repite para dos y tres piezas de W y para cada blanco. Los valores del exponente n y del rendimiento de pulverización catódica para W se mantienen constantes en las simulaciones, a menos de que diga lo contrario.

La Figura 27 muestra la fotografía del surco, formado en el blanco de C, con una pieza de W. El área del surco es la diferencia en área de los círculos definidos por los radios R1 y R2. En la fotografía se observa la aportación en área de la pieza de W al surco, esta área se calcula con los segmentos de arco formados por el ancho de la pieza y los radios.

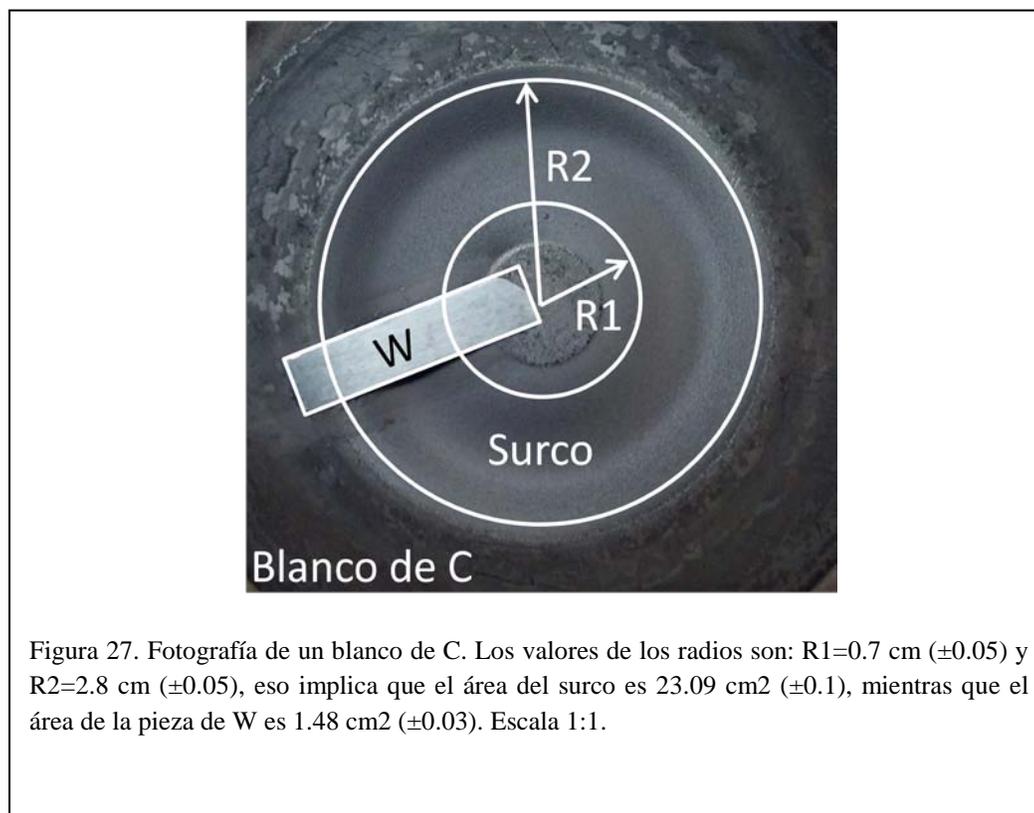


Figura 27. Fotografía de un blanco de C. Los valores de los radios son: $R1=0.7\text{ cm} (\pm 0.05)$ y $R2=2.8\text{ cm} (\pm 0.05)$, eso implica que el área del surco es $23.09\text{ cm}^2 (\pm 0.1)$, mientras que el área de la pieza de W es $1.48\text{ cm}^2 (\pm 0.03)$. Escala 1:1.

1.18 Resumen de los depósitos por la técnica pulverización catódica realizados.

La Tabla 1 muestra todos los depósitos realizados con los blancos de C, Si y Ge y las piezas de W, tres para cada tipo de experimento. Los parámetros de los experimentos se dieron en la sección 2.1.1.

Tabla 1. Depósitos con los blancos de C, Si y Ge, con piezas de W, en total 36.

# piezas de W	# depósitos de C	# depósitos de Si	# depósitos de Ge
0	3	3	3
1	3	3	3
2	3	3	3
3	3	3	3

1.19 Análisis para determinar la presencia de átomos de W sobre el surco de los blancos con la técnica RBS y XPS.

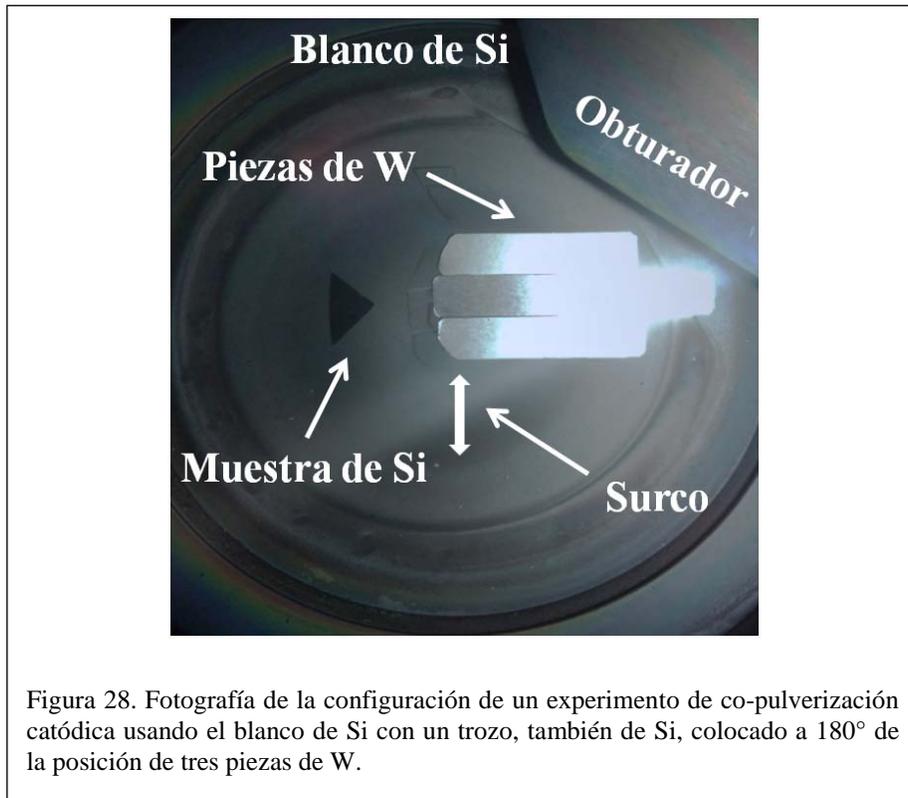
En nuestro nuestros experimentos de co-pulverización catódica, los átomos de W que salen de las piezas de W cambiarían su trayectoria y regresarían a la superficie del blanco, en particular son depositados sobre el surco, para después poder cambiar el RPC.

Por lo tanto, se realizaron experimentos de co-pulverización catódica para cuantificar la cantidad de átomos de W en el surco de un blanco de Si. En estos experimentos se colocaron pequeños trozos de Si sobre el surco a 90° y 180° con respecto a la posición donde se colocaban las piezas de W. Se hicieron dos experimentos diferentes para cada número de piezas de W, cada trozo con un área aproximada de 5 mm^2 . Los parámetros experimentales fueron los mismos que se usaron para el depósito de todas las películas, descritos en la sección 2.1.1. Sin embargo, estos experimentos fueron completamente independientes de ellos, ya que estaban enfocados a comprobar solamente la existencia de átomos de W en los trozos de Si. Se hace un resumen de los parámetros experimentales.

1.19.1.1 Parámetros de los experimentos de pulverización catódica:

- Presión base: $< 10^{-6}$ Torr
- Presión de trabajo: 30.0 mTorr
- Flujo Ar: 20.0 sccm
- Distancia blanco-substrato: 5.0 cm.
- Potencia: 20.0 watts
- Depósitos de C/W, Si/W y Ge/W; con muestras de Si sobre el surco a 90° y 180°
- Tiempo de depósito: 15 minutos

La Figura 28 es una fotografía del experimento diseñado para cuantificar átomos de W sobre el surco del blanco de Si, bajo la hipótesis de que para exista aumento en el rendimiento de pulverización catódica, los átomos que salen expulsados de las piezas de W deben regresar a la pieza de Si, es decir, al surco.



1.19.2 Análisis con la técnica RBS

La técnica RBS, como ya se ha mencionado, es muy sensible a la masa de los átomos de W. El análisis realizado consistió en irradiar cada trozo de Si de manera perpendicular, de uno en uno, con un haz de partículas α , para cuantificar los átomos de W. En seguida se muestran los parámetros.

1.19.2.1 Parámetros de los experimentos para la técnica RBS:

- Haz: ${}^4\text{He}^+$
- Energía: 1.8 MeV ($\pm 1.0 \times 10^{-5}$)
- Ángulo de detección: 150° ($\pm 1^\circ$)
- Spot de haz: 0.5 mm (± 0.0025 mm)

1.19.3 Análisis con la técnica XPS

El análisis realizado con la técnica XPS consistió en obtener un perfil de profundidad erosionando cada trozo de Si. Con esta técnica se analizaron las mismas muestras que se usaron para la técnica RBS (RBS, no es una técnica destructiva).

1.19.3.1 Parámetros de la erosión para el análisis con la técnica XPS:

- Ion: Argón
- Energía: 2.0 kV
- Corriente: 3.0 μA
- Tasa de erosión: 1 nm/min.
- Área erosionada: 2 mm²

1.20 Análisis para determinar que el porcentaje atómico de W sobre el surco permanece constante.

En nuestros experimentos de co-pulverización catódica, como ya se ha mencionado, los átomos de W cambiarían su trayectoria y regresarían a la superficie del surco, Sin embargo, debe existir un equilibrio entre los átomos que arriban al surco y los que son expulsados por el mismo proceso de pulverización catódica.

Por lo tanto, se realizaron experimentos usando un blanco de W al que se le agregó en el surco un trozo de C, para tres diferentes tiempos de depósito. La ventaja de usar este blanco es que el rendimiento de pulverización catódica de W es aproximadamente el doble que el de C, 0.62 para W y 0.36 para C [16], para las condiciones usadas. Los trozos de C se analizaron por la técnica RBS (Estos experimentos son similares a los realizados en la sección 1.1, donde se montaron trozos de Si sobre el surco, la diferencia es que en aquellos experimentos se buscaba demostrar la existencia de átomos de W, en estos se busca calcular su permanencia en él).

1.20.1.1 Parámetros de los experimentos de pulverización catódica:

- Presión de trabajo base: $<10^{-6}$ Torr
- Presión de trabajo: 30.0 mTorr
- Distancia blanco-substrato: 5.0 cm
- Flujo de Argón: 20.0 sccm
- Potencia: 40.0 Watts
- Tiempo de depósito: 30, 45 y 60 min.

1.20.1.2 Parámetros de los experimentos por la técnica RBS:

- Haz: ${}^4\text{He}^+$
- Energía: 1.8 MeV ($\pm 1.0 \times 10^{-5}$ MeV)
Ángulo de detección: $150^\circ (\pm 1^\circ)$

1.21 Pruebas mecánicas de rayado para las películas de Si y Si con W.

El W es un elemento que puede conferir a películas delgadas excelentes propiedades mecánicas, por lo tanto, es utilizado en la industria de recubrimientos para mejorar el rendimiento y eficiencia de herramientas de corte, sólo por mencionar un ejemplo [29, 30, 31]. Debido a estas propiedades y a que en este trabajo se realizaron co-depositos de C, Si y Ge con W, se usaron las películas de Si y Si con W para hacer pruebas mecánicas de rayado (*scratch*), con un contracuerpo de acero o alúmina con una carga incremental, para observar cómo afecta la variación de espesor y de composición la adherencia de las películas al sustrato y los tipos de fallas que presentan.

En las pruebas se obtiene una gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga aplicada y con un microscopio óptico se observa a que carga la película presenta las fallas, L_{c1} , L_{c2} y L_{c3} (la falla L_{c3} es la que principalmente se reporta en la literatura), y de qué tipo son. Cada película fue analizada en tres zonas distintas (promediando tres rayados por zona), distanciadas entre 1.5 y 2.0 cm, ya que se tomó como referencia la posición del sustrato donde la película tenía su máximo espesor y buscando que la película no fuera más delgada de 100 nm.

En el estudio se usaron las películas de Si, SiW1, SiW2 y SiW3. Las pruebas de rayado se realizaron con un Scratch Tester 150, del grupo PLASNAMAT, que se encuentra en el Laboratorio L-006 del edificio E del IIM, el cual cuenta con un microscopio óptico.

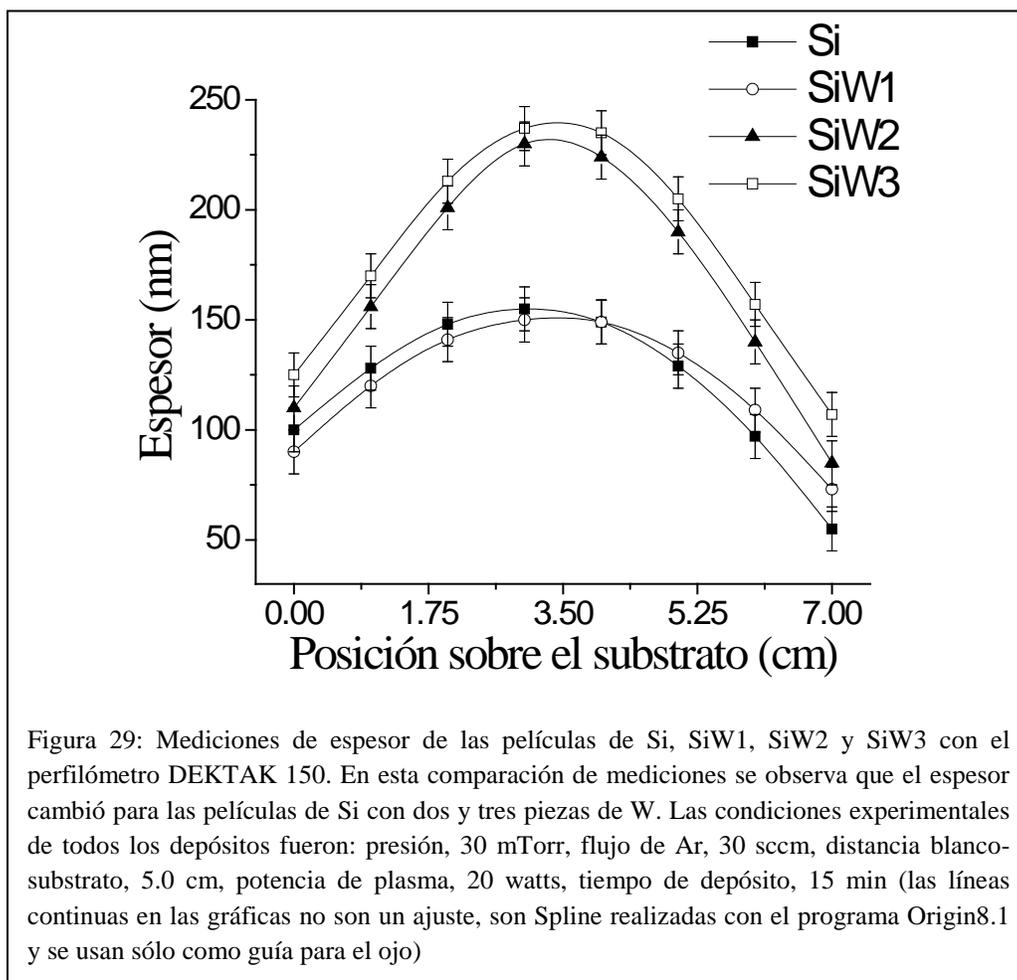
1.21.1 Parámetros usados en las pruebas de rayado.

- Longitud de scratch: 5 mm
- Carga incremental: 0-5 N, 0-10 N y 0-30 N.
- Contracuerpo, bolas de acero AISI 52100 o alúmina, diámetro 1/10"

Capítulo 3. Resultados y Discusión

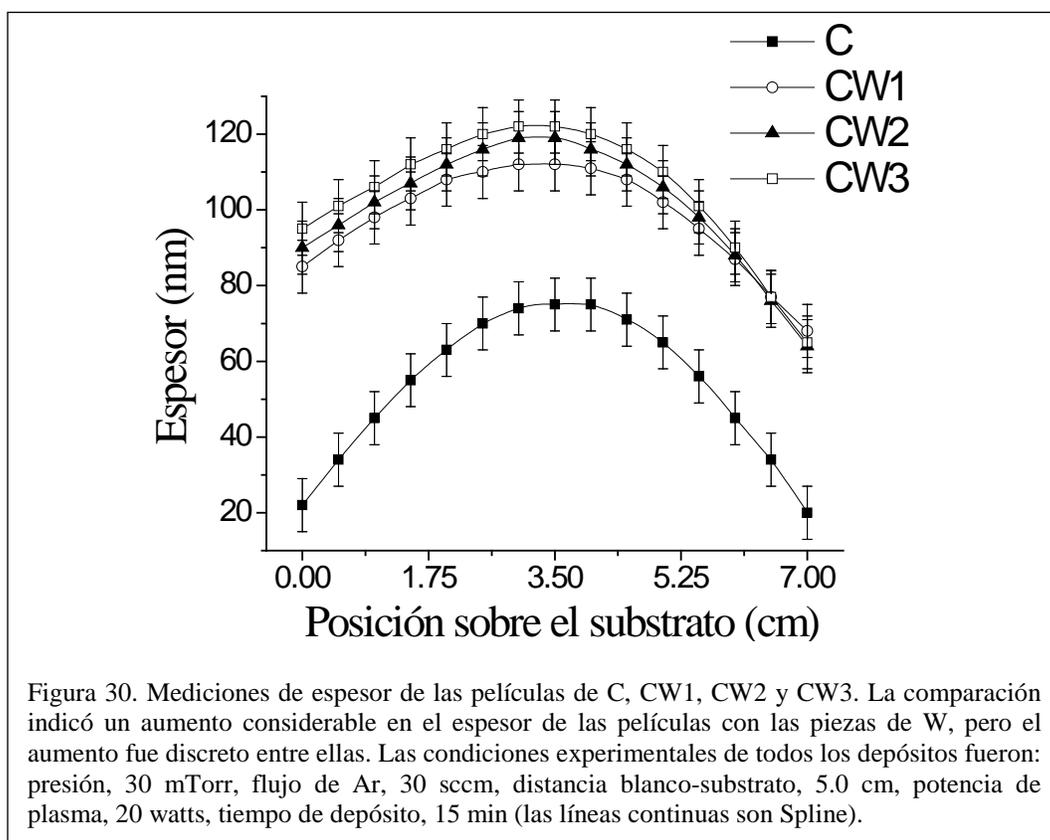
1.22 Espesor de películas de C, Si y Ge con W.

Las mediciones de espesor de las películas se realizaron con un perfilómetro DEKTAK 150. En este análisis se toma como referencia la medición del depósito de Si para observar si existe un aumento en el espesor de las películas debido a las piezas de W. La Figura 29 muestra la comparación las mediciones de espesor entre las películas de Si, SiW1, SiW2 y SiW3, en función de la posición sobre el sustrato. Las condiciones experimentales de estos depósitos fueron descritas en la sección 2.1.1, es decir, se debe de tomar en cuenta que todos los depósitos se realizaron con las mismas condiciones experimentales. En la gráfica se puede apreciar un cambio considerable en el espesor para las películas depositadas con dos y tres piezas de W. Este resultado implica que existe más material depositado sobre los sustratos, sin embargo, las mediciones con el perfilómetro no permiten diferenciar si es más Si o más W.



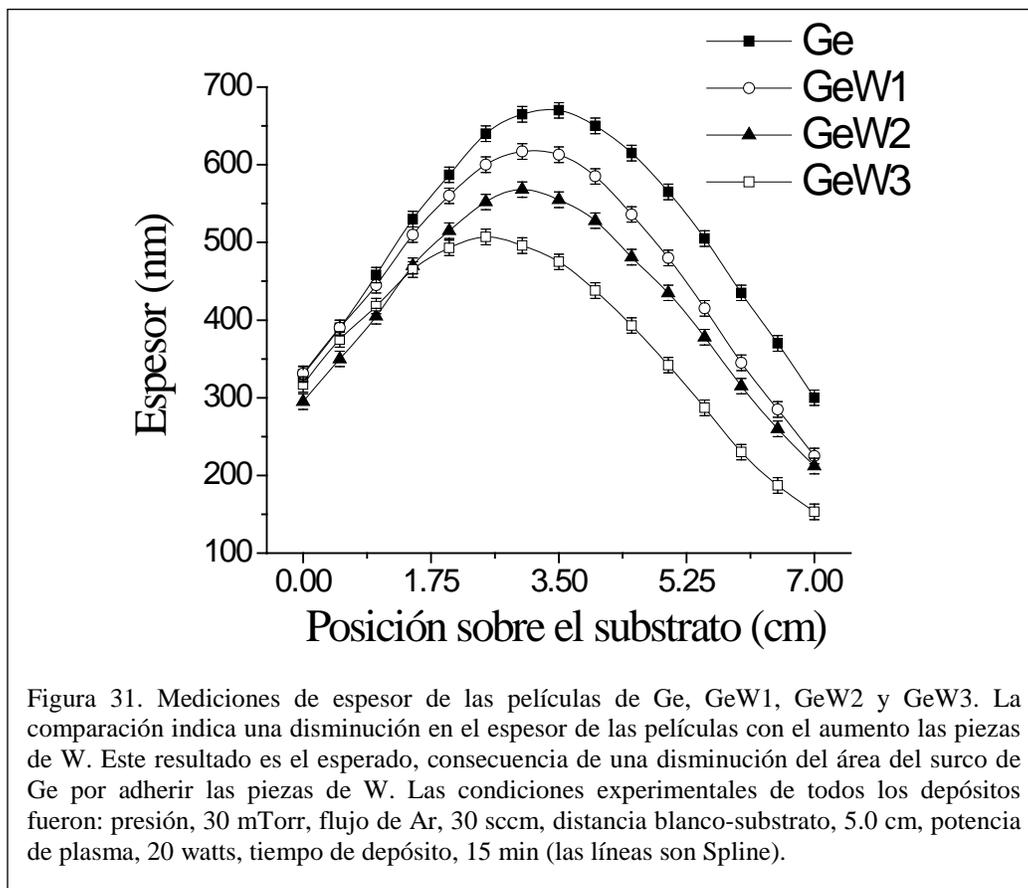
El área del surco de los blancos es **23.10 cm² (0.75)**, el área de las piezas de W agregadas al surco para una, dos y tres fue: **1.48 cm² (0.03)**, **3.11 cm² (0.07)** y **4.97 cm² (0.09)**, respectivamente, esto quiere decir que el área del surco fue dismuida de manera lineal, 6.4 % para una pieza, 13.5% para dos piezas y 21.5% para tres piezas.

La Figura 30 muestra las mediciones de espesor entre las películas de C, CW1, CW2 y CW3, en función de la posición sobre el substrato. En la gráfica se puede apreciar un cambio considerable en el espesor para todas las películas depositadas, sin embargo, el aumento fue discreto al pasar de una a tres piezas de W. En esta gráfica, al igual que en el caso anterior, indica que existe más material depositado sobre los substratos pero las mediciones de espesor no permitieron diferenciar si es C o W.



La Figura 31 muestra las mediciones de espesor entre las películas de Ge, GeW1, GeW2 y GeW3, en función de la posición sobre el substrato. En la gráfica se observa un cambio considerable en el espesor de las películas de Ge con las piezas de W pero en el sentido inverso a lo encontrado en las mediciones de espesor para Si y C, ya que las películas disminuyeron en espesor al aumentar las piezas de W sobre el surco. La situación

que se tiene, como en los demás casos, es que al aumentar la cantidad de piezas de W disminuye el área del surco de Ge.

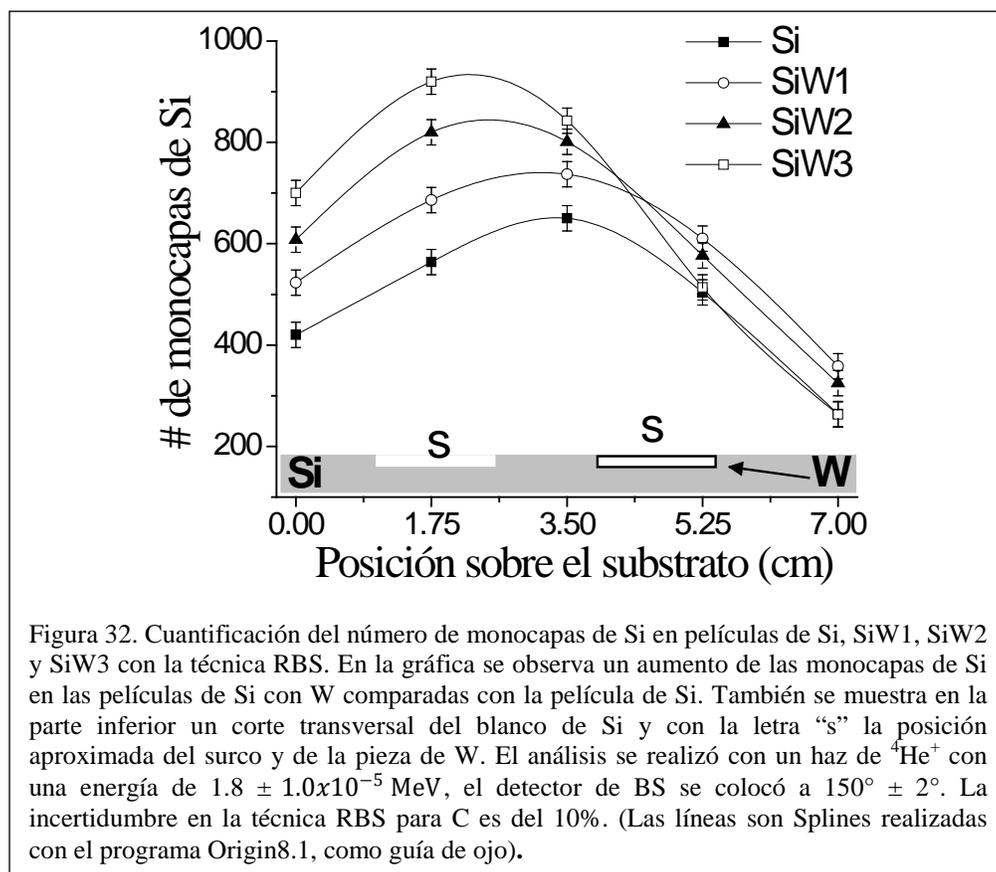


Las Figuras 29, 30 y 31 muestran las mediciones realizadas con el perfilómetro DEKTAK 150 y en todas las películas existe un cambio en el espesor debido a la presencia de las piezas de W, tomando en cuenta que al colocar las piezas de W el área del surco de los blancos se ve reducida, incrementando la de W.

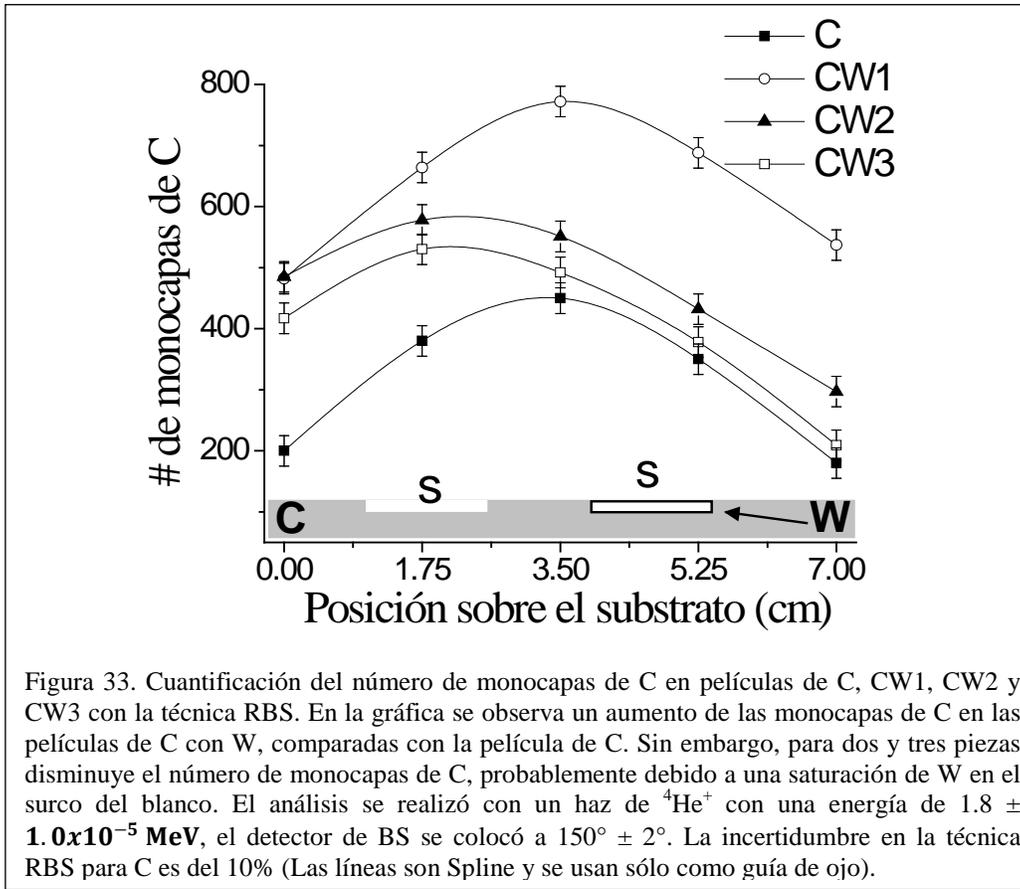
1.23 Determinación de la concentración de C, Si y Ge en las películas depositadas.

El análisis para determinar la composición elemental de los depósitos, como ya se mencionó, se realizó con la técnica RBS con un haz de partículas . Cada muestra fue irradiada en cinco puntos diferentes, espaciados 1.75 cm, para cuantificar la variación de C, Si, Ge y W en las películas. La Figura 32 muestra el número de monocapas de Si estimado

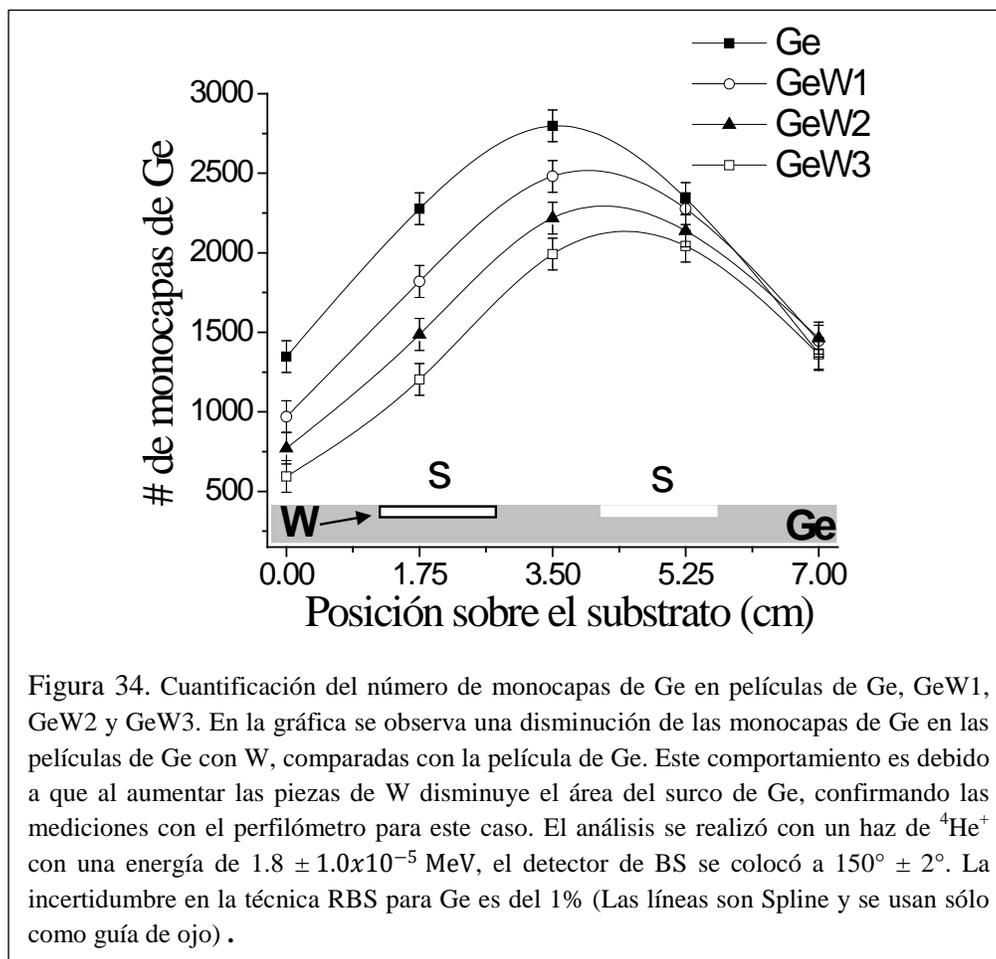
para cada punto analizado en función de la posición sobre el sustrato. En la gráfica se observa que al aumentar las piezas de W aumenta el número de monocapas de Si, si se compara con el número de monocapas de la película compuesta solamente de Si. Además el máximo de espesor se recorre en dirección al surco del blanco de Si, ver Figura 2, sección 2.1.



La Figura 33 muestra el número de monocapas de C en función de la posición sobre el sustrato. En esta gráfica se puede observar que al aumentar las piezas de W también incrementa el número de monocapas de C en la película. Sin embargo, tiene un comportamiento diferente a Si, ya que para una pieza incrementa considerablemente hasta 800 monocapas, pero con dos y tres piezas disminuye este número, implicando una posible saturación de átomos de W sobre la superficie del surco. Además el máximo del espesor se recorre hacia el surco del blanco de C,



La Figura 34 muestra el número de monocapas de Ge en función de la posición sobre el sustrato. Aquí se observa que al aumentar las piezas de W disminuyen palatinamente las monocapas de Ge. El máximo de la contribución se recorre hacia el centro del surco de Ge. Este comportamiento es muy similar al reportado en las mediciones con el perfilómetro confirmando la disminución de Ge al aumentar el W.



1.24 Distribución angular de los átomos de C, Si, Ge y W.

La distribución angular de los átomos que son expulsados del blanco por el proceso de pulverización catódica juega un rol importante en la distribución de espesor de una película, siendo más importante aun cuando se realiza co-pulverización catódica porque la distribución angular influye directamente en la composición. Por lo tanto, se realizaron depósitos de C, Si, Ge y W, con los parámetros experimentales mencionados en la sección 2.1.1 del Capítulo 2, con el fin de poder calcular la distribución angular de los átomos que son expulsados del blanco a través del exponente n , de la relación $\cos^n \beta$.

La medición de dicha distribución angular, como se mencionó en la sección 2.5, se realizó comparando las mediciones de espesor y número de monocapas de las películas con las simulaciones realizadas con el código, solamente ajustando el valor del exponente n para cada elemento. La Figura 35 muestra dos gráficas las cuales son la comparación de la simulación con las mediciones de espesor, gráfica **a**, y con el número de monocapas, gráfica **b**, para una película depositada sólo de C en función de la posición sobre el sustrato, la línea continua representa la simulación y los cuadros huecos son las mediciones experimentales. Con estas comparaciones determinamos que los átomos de C que salen expulsados del blanco son distribuidos angularmente como $\cos^{1.20} \beta$.

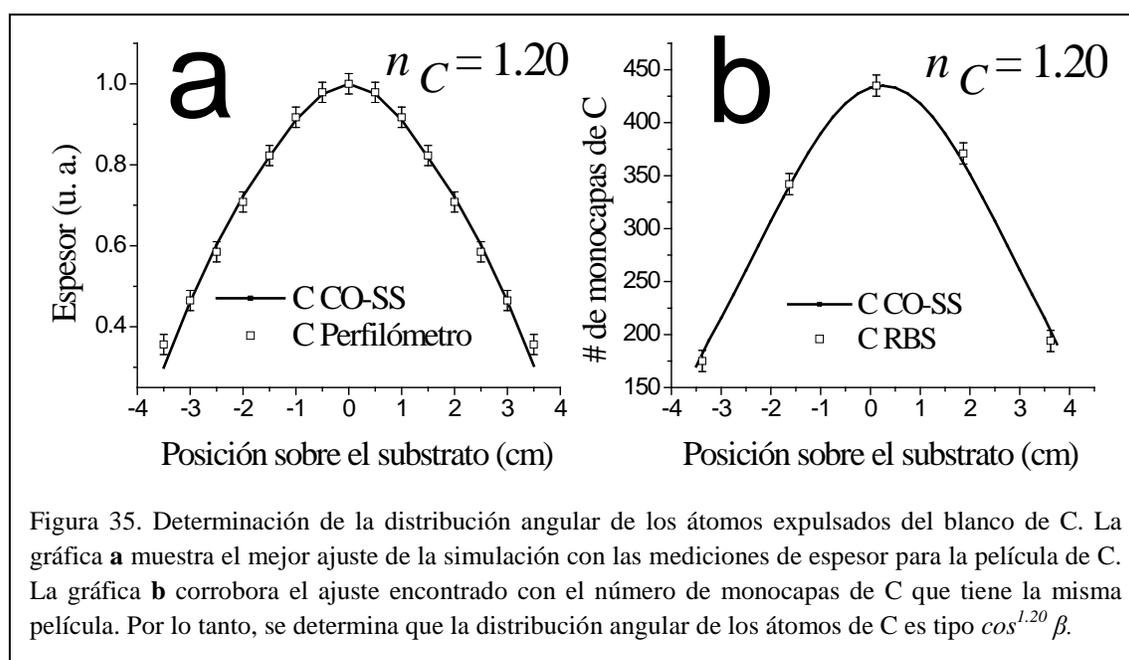


Figura 35. Determinación de la distribución angular de los átomos expulsados del blanco de C. La gráfica **a** muestra el mejor ajuste de la simulación con las mediciones de espesor para la película de C. La gráfica **b** corrobora el ajuste encontrado con el número de monocapas de C que tiene la misma película. Por lo tanto, se determina que la distribución angular de los átomos de C es tipo $\cos^{1.20} \beta$.

La Figura 36 muestra las dos gráficas de la comparación de la simulación con las mediciones de espesor, gráfica **a**, y con el número de monocapas, gráfica **b**, para una película depositada ahora sólo de Si en función de la posición sobre el sustrato. Con estas comparaciones se determina que los átomos de Si son distribuidos angularmente como $\cos^{1.05} \beta$.

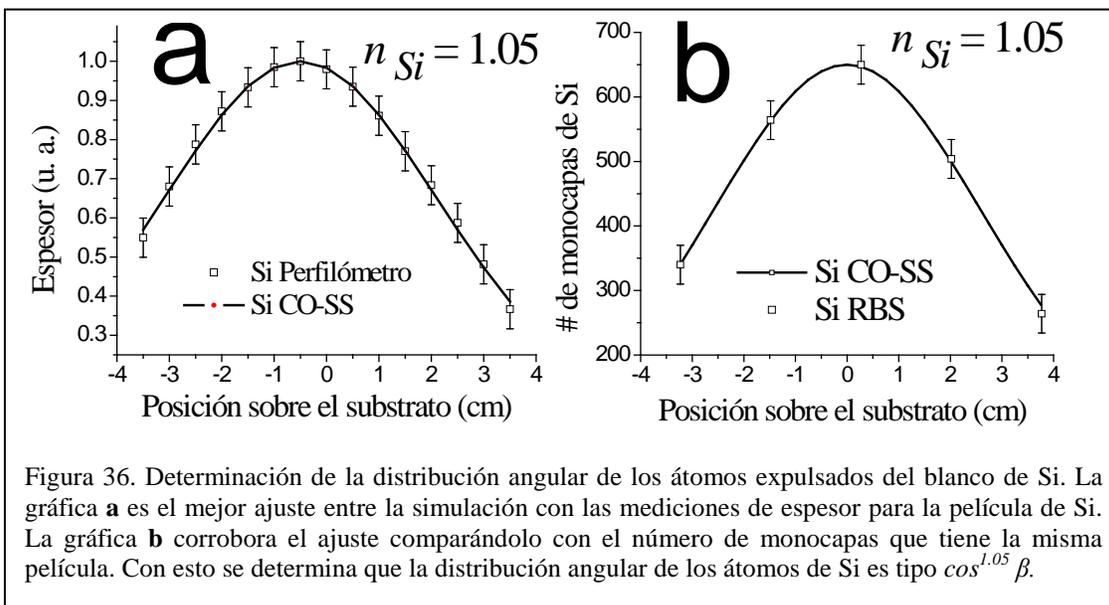


Figura 36. Determinación de la distribución angular de los átomos expulsados del blanco de Si. La gráfica **a** es el mejor ajuste entre la simulación con las mediciones de espesor para la película de Si. La gráfica **b** corrobora el ajuste comparándolo con el número de monocapas que tiene la misma película. Con esto se determina que la distribución angular de los átomos de Si es tipo $\cos^{1.05} \beta$.

La Figura 37 muestra las dos gráficas de la comparación de la simulación con las mediciones de espesor, gráfica **a**, y con el número de monocapas, gráfica **b**, para una película depositada de Ge en función de la posición sobre el sustrato. Con estas comparaciones se determina que los átomos de Ge se distribuyen angularmente como $\cos \beta$.

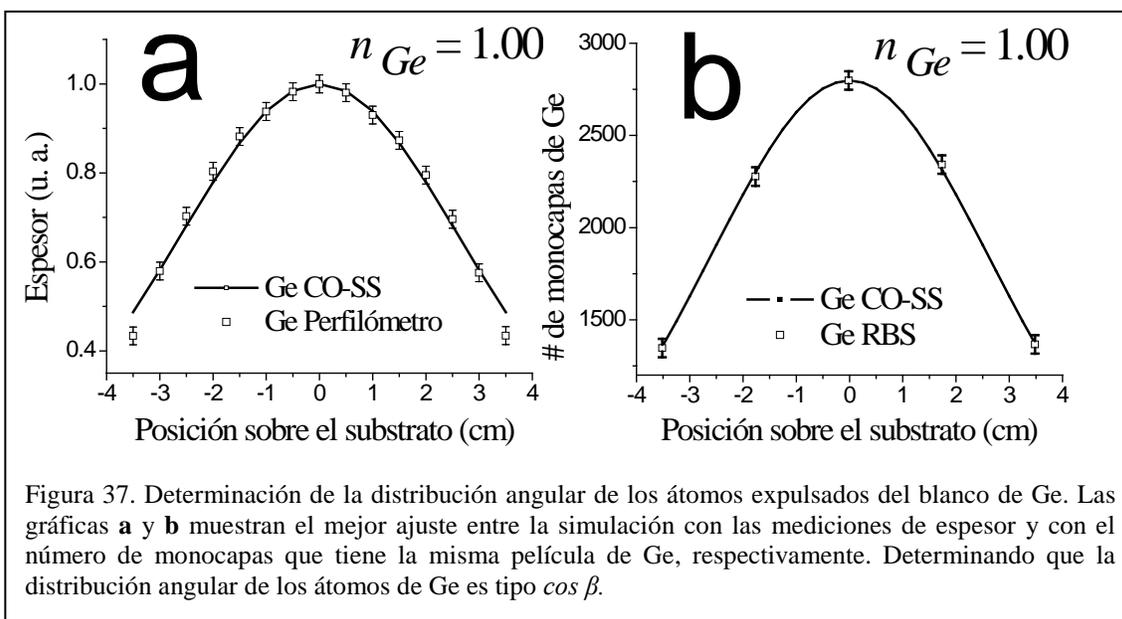
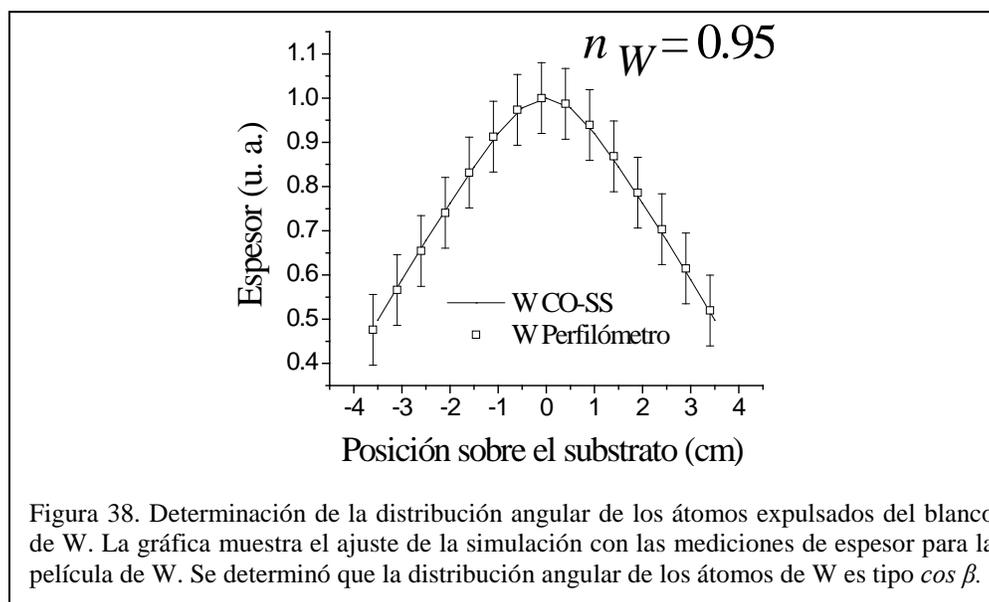


Figura 37. Determinación de la distribución angular de los átomos expulsados del blanco de Ge. Las gráficas **a** y **b** muestran el mejor ajuste entre la simulación con las mediciones de espesor y con el número de monocapas que tiene la misma película de Ge, respectivamente. Determinando que la distribución angular de los átomos de Ge es tipo $\cos \beta$.

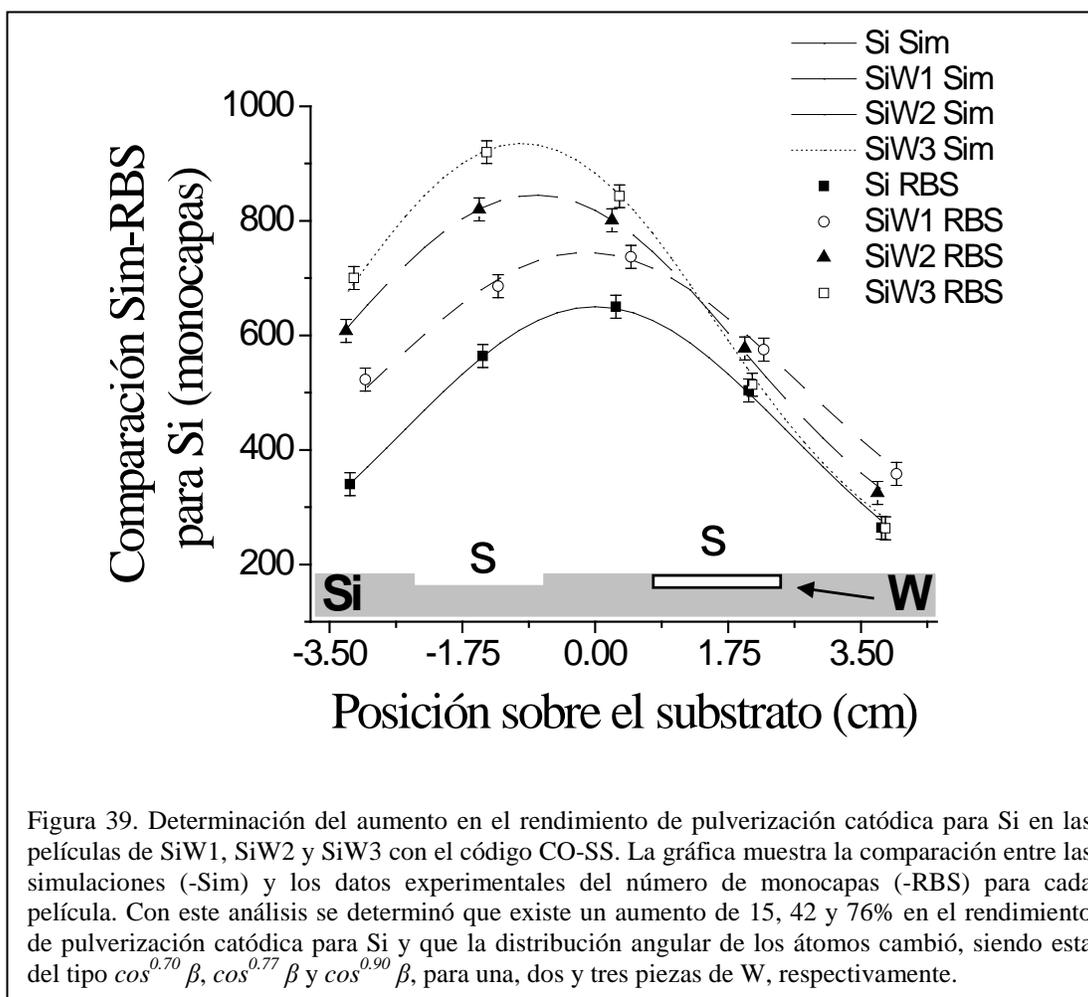
La Figura 38 muestra solamente la comparación de la simulación con las mediciones de espesor para una película depositada de W en función de la posición sobre el substrato. Con esta comparación se determina que los átomos de W son distribuidos angularmente como $\cos^{0.95} \beta$.



1.25 Variación en el rendimiento de pulverización catódica de C, Si y Ge.

En la sección 2.5 del Capítulo 2 se mencionó el procedimiento para estimar el rendimiento de pulverización catódica de C, Si, Ge a través de comparar las curvas de las mediciones del número de monocapas con las simulaciones del código. La Figura 39 muestra la comparación de las simulaciones (-Sim) con los resultados experimentales de la composición elemental en monocapas (-RBS) de las películas de Si y Si con W, en función de la posición sobre el substrato. En la gráfica observamos un incremento en el número de monocapas de Si con el aumento de las piezas de W, comparado con el número de monocapas que tiene la película de Si. El rendimiento de pulverización catódica para Si en estos experimentos fue igual a **0.63**. El incremento en el rendimiento de pulverización catódica para Si calculado con las simulaciones fue del **15, 42 y 76%**, para una, dos y tres piezas de W, respectivamente. Además la distribución angular de los átomos de Si se vio afectada, ya que no conserva el valor del exponente n que se estimó para el depósito sólo de Si, el cual fue de 1.05, indicando una distribución angular tipo $\cos^{1.05} \beta$. La nueva distribución angular estimada en el análisis fue tipo $\cos^{0.70} \beta$, $\cos^{0.77} \beta$ y $\cos^{0.90} \beta$, para una, dos y tres piezas de W, respectivamente. La distribución angular fue más extendida al bajar el exponente a 0.70, para una pieza, y al aumentar las piezas comenzó a ser más direccionada (ver Figura 8 de la sección 1.8, Capítulo 1). Aunado a estos resultados, los

máximos del número de monocapas se recorren hacia el surco del blanco de Si, debido a que hay más átomos expulsados de Si (En la Figura 39 también se muestra un corte transversal del blanco indicando la posición aproximada del surco, indicado con la letra “s”, y la pieza de W).



La Figura 40 muestra la comparación de las simulaciones (-Sim) con los resultados experimentales de la composición elemental en monocapas (-RBS) de las películas de C y C con W, en función de la posición sobre el sustrato. En la gráfica observamos un incremento en el número de monocapas de C con el aumento de las piezas de W, comparado con el número de monocapas que tiene la película de C. El rendimiento de pulverización catódica para C en estos experimentos fue igual a **0.38**. El incremento en el rendimiento de pulverización catódica para C calculado con las simulaciones fue del **64, 35** y **41%**, para una, dos y tres piezas de W, respectivamente. La disminución del rendimiento para dos y tres piezas probablemente se debió a una saturación de átomos de W en el surco de C.

La distribución angular también se vio afectada, ya que no conserva el valor del exponente n para el depósito sólo de C, cuya distribución fue $\cos^{1.20}\beta$. La nueva distribución angular cambió para una, dos y tres piezas, siendo $\cos^{0.50}\beta$, $\cos^{0.50}\beta$ y $\cos^{0.70}\beta$, respectivamente, es decir la distribución angular de los átomos de C es más extendida para una y dos piezas con el valor de n igual a 0.50, pero poco más direccionada con tres piezas, al aumentar n a 0.70. Además, los máximos del número de monocapas se recorren hacia el surco del blanco, aunque el rendimiento cae a 35 y 41%, la expulsión de átomos de C del surco siguió teniendo un valor importante si se compara con el número de monocapas de la película de C.

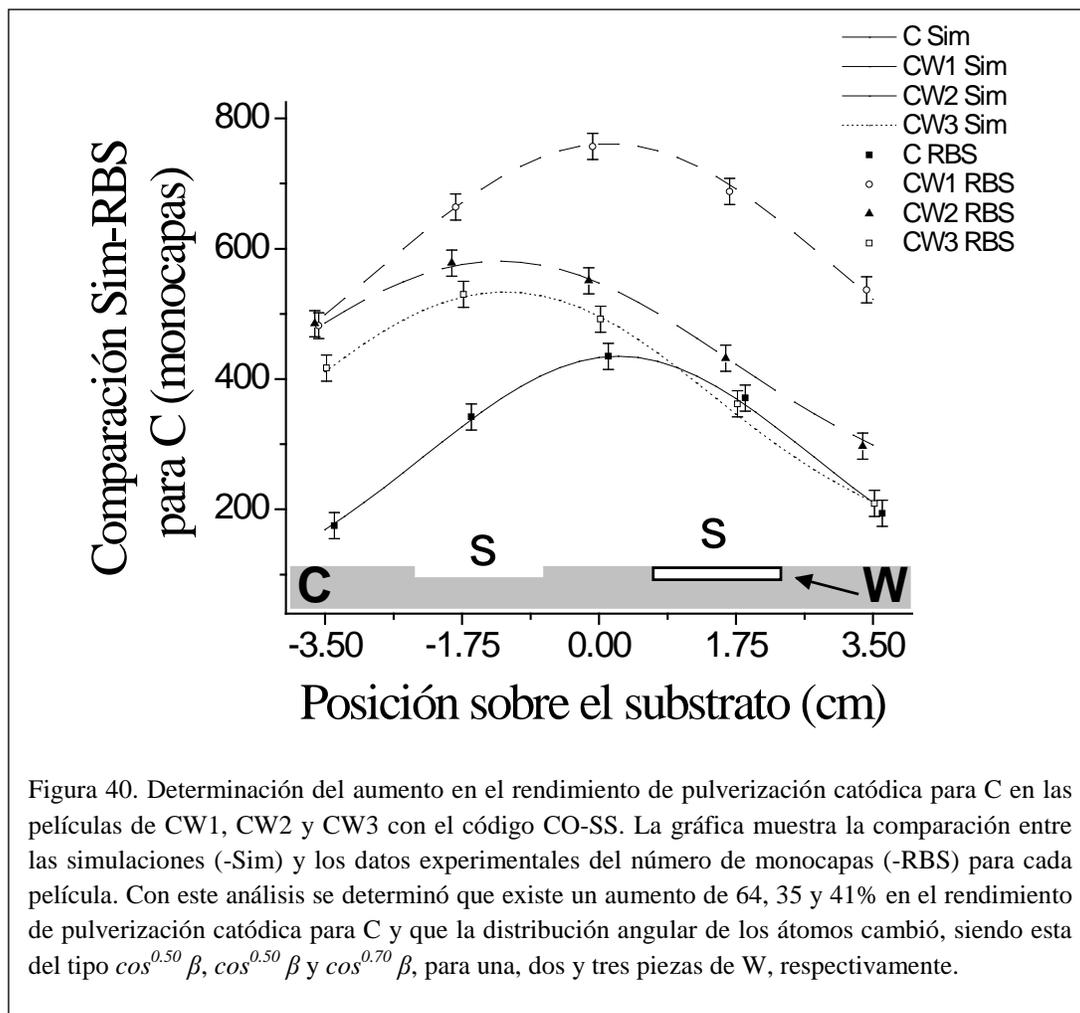


Figura 40. Determinación del aumento en el rendimiento de pulverización catódica para C en las películas de CW1, CW2 y CW3 con el código CO-SS. La gráfica muestra la comparación entre las simulaciones (-Sim) y los datos experimentales del número de monocapas (-RBS) para cada película. Con este análisis se determinó que existe un aumento de 64, 35 y 41% en el rendimiento de pulverización catódica para C y que la distribución angular de los átomos cambió, siendo esta del tipo $\cos^{0.50}\beta$, $\cos^{0.50}\beta$ y $\cos^{0.70}\beta$, para una, dos y tres piezas de W, respectivamente.

La Figura 41 muestra la comparación de las simulaciones (-Sim) con los resultados experimentales de la composición elemental en monocapas (-RBS) de las películas de Ge y Ge con W, en función de la posición sobre el sustrato. En la gráfica observamos un cambio en las monocapas de Ge, sin embargo el resultado de la comparación es diferente a los casos de C y Si. Este resultado no implica un cambio en el rendimiento de pulverización catódica del Ge, porque en este caso para el ajuste se mantuvo constante para todas las simulaciones, siendo este igual a **1.10**, simplemente se debe a la disminución en área del surco de Ge por la adhesión de piezas de W, por este hecho también los máximos del número de monocapas de Ge se recorren hacia el surco del blanco.

La distribución angular de los átomos de Ge tampoco se vio afectada, el valor del exponente n no cambió, siendo este igual a **1.00**, es decir la distribución angular es del tipo $\cos \beta$. Estos resultados, como ya se mencionó, son los esperados sin un cambio en el rendimiento de pulverización catódica ni en la distribución angular, es decir, el Ge no se ve afectado por la presencia de átomos de W en la superficie del surco.

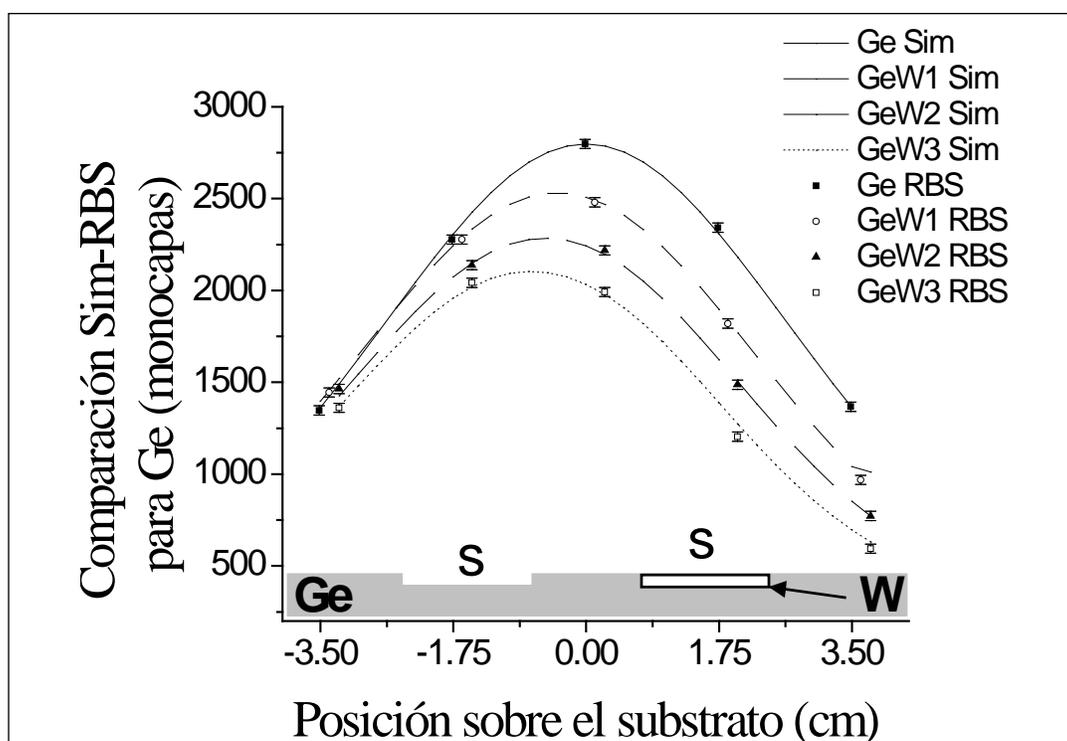


Figura 41. Determinación del rendimiento de pulverización catódica para Ge en las películas de GeW1, GeW2 y GeW3 con el código CO-SS. La gráfica muestra la comparación entre las simulaciones (-Sim) y los datos experimentales del número de monocapas (-RBS) para cada película. La disminución en el número de monocapas de Ge, al aumentar las piezas de W, se debe a la reducción en área del surco de Ge por las piezas de W. El valor del rendimiento usado, el cual fue 1.10, se mantuvo constante en el ajuste de las simulaciones. De igual manera la distribución angular de los átomos expulsados se mantuvo constante, siendo esta del tipo $\cos \beta$ para una, dos y tres piezas de W.

1.26 Comparación entre las simulaciones y las mediciones de composición para las películas de C, Si y Ge con W

La cuantificación de W, con la técnica RBS, nos permite simular la distribución angular de los átomos expulsados de las piezas de W con el código CO-SS, esto es muy útil ya que podemos tener un mejor ajuste con los resultados experimentales y, a la vez, observar si resulta afectado al agregarlo en piezas a los blancos. En esta sección se mostraran los resultados del análisis tomando en cuenta el W en las películas. Las Figuras 42, 43 y 44 muestran la comparación entre el número de monocapas de C y W en las películas y las simulaciones para una, dos y tres piezas de W, respectivamente, en función de la posición del sustrato. La distribución angular de los átomos de C, como ya se demostró, fue afectada por la presencia de W y, debido a esto, la posición de los máximos del número de monocapas se recorria hacia el surco del blanco, además el rendimiento de pulverización catódica para C aumentó. En estas gráficas se hace un resumen de los resultados encontrados para C pero también se presenta la aportación de W a las películas. En las simulaciones se mantuvo constante el rendimiento de pulverización catódica del W, siendo este, para las condiciones experimentales usadas, igual a **0.62**. La distribución angular de los átomos expulsados de las piezas de W encontrada, y que mejor se ajusta a los valores experimentales, fue $\cos^{0.95} \beta$, valor que además concuerda con el presentado en la sección 3.3, tomando en cuenta de que estos dos parámetros no se verían afectados sin importar el blanco usado.

La Figura 42 muestra la comparación entre el número de monocapas de C y W, y las simulaciones para la película de CW1. Las simulaciones para C y W son representadas con una línea continua y una punteada, respectivamente, el número de monocapas para C y W, es representado con cuadros y círculos sólidos, respectivamente. La Figura 43 muestra la comparación entre el número de monocapas de C y W, y las simulaciones para la película de CW2. La Figura 44 muestra la comparación entre el número de monocapas de C y W, y las simulaciones para la película de CW3.

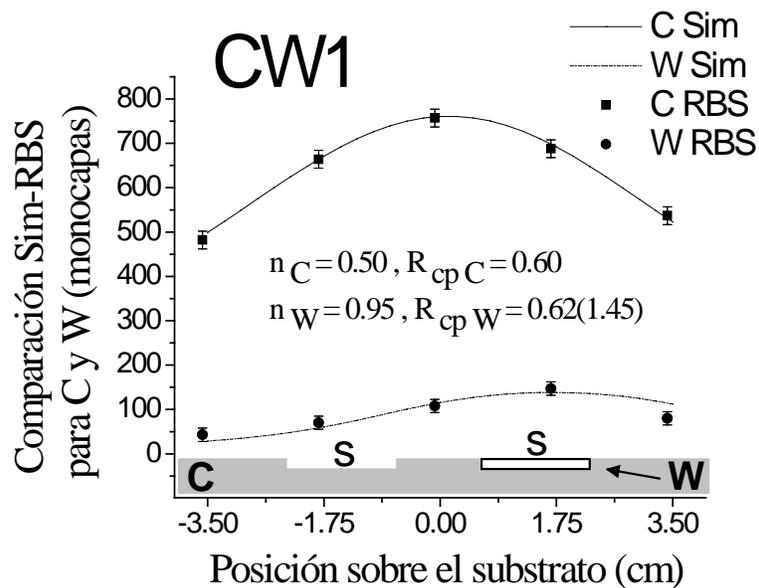


Figura 42. Comparación entre las Simulaciones (-Sim) y el número de monocapas (-RBS) para una película de CW1, analizando al C y W por separado. La gráfica presenta un resumen de los resultados para C y muestra el ajuste realizado con la simulación para W, con un rendimiento de pulverización catódica igual a 0.62 y una distribución angular para los átomos expulsados de las piezas tipo $\cos^{0.95} \beta$.

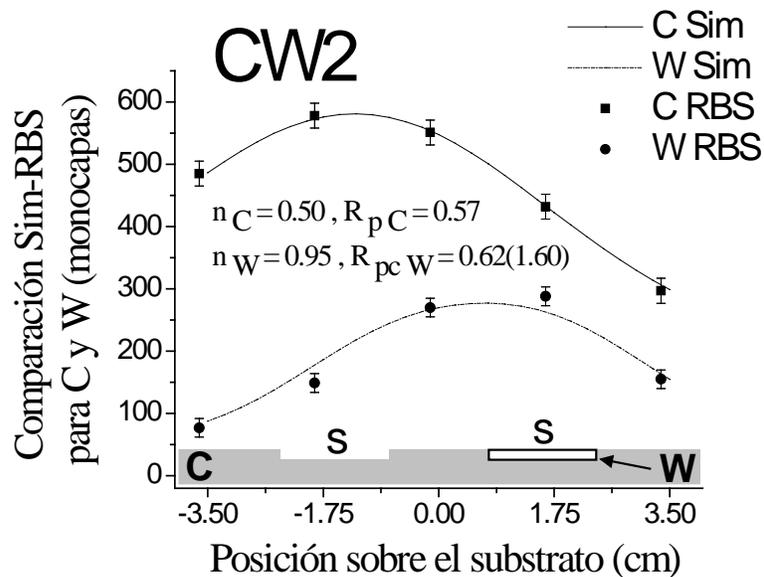
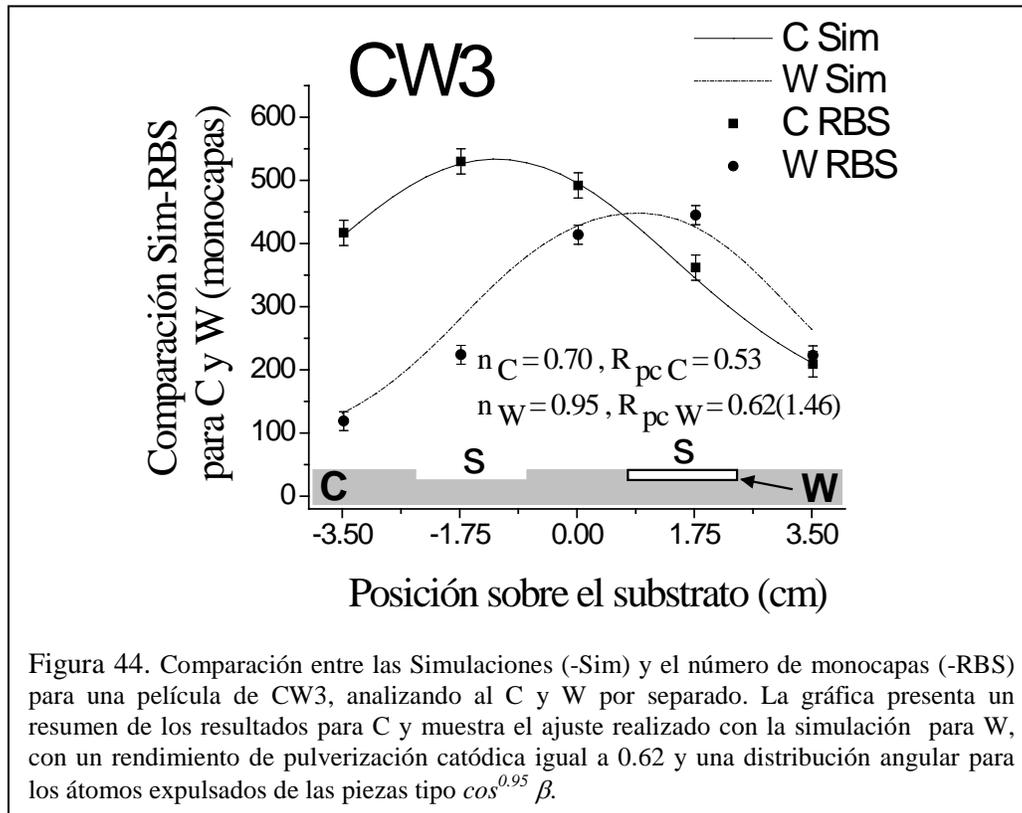


Figura 43 Comparación entre las Simulaciones (-Sim) y el número de monocapas (-RBS) para una película de CW2, analizando al C y W por separado. La gráfica presenta un resumen de los resultados para C y muestra el ajuste realizado con la simulación para W, con un rendimiento de pulverización catódica igual a 0.62 y una distribución angular para los átomos expulsados de las piezas tipo $\cos^{0.95} \beta$.



Las Figura 45, 46 y 47 muestran la comparación entre el número de monocapas de Si y W en las películas y las simulaciones para una, dos y tres piezas de W, respectivamente, en función de la posición del sustrato. De igual manera que para C, la distribución angular de los átomos de Si cambió, la posición de los máximos del número de monocapas se recorría hacia el surco del blanco y el rendimiento de pulverización catódica para Si aumentó con el número de piezas de W. Sin embargo, al realizar las simulación para W no se mantuvo constante el rendimiento de pulverización catódica del W, ya que los análisis con RBS indicaron que al aumentar las piezas de W también aumentaba las monocapas de W, comparado con los casos de C y Si, fenómeno completamente inesperado. El aumento del rendimiento de W, tomando como base (y es lo único que podemos tomar como base ya que se trata sólo de piezas de W sobre el surco, además de comparar con el número de monocapas de W en los depósitos de C y Si) el depósito con una pieza de W, para dos y tres piezas fue de **19 y 40%**, respectivamente. Este fenómeno será discutido a detalle en la sección 3.11. La distribución angular de los átomos expulsados de las piezas de W, que si se conservó, fue $\cos^{0.95} \beta$. La Figura 45 muestra la comparación entre el número de monocapas de Si y W, y las simulaciones para la película de SiW1. Las simulaciones para Si y W son representadas con una línea continua y una punteada, respectivamente, el número de monocapas para Si y W, es representado con cuadros y círculos sólidos, respectivamente. La Figura 46 muestra la comparación entre el número de monocapas de Si y W, y las simulaciones para la película de SiW2. La Figura 47 muestra la

comparación entre el número de monocapas de Si y W, y las simulaciones para la película de SiW3.

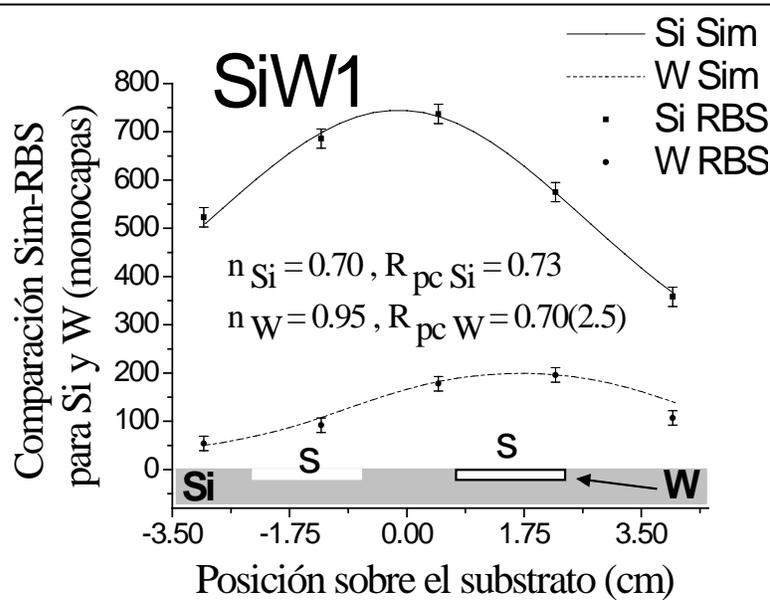


Figura 45. Comparación entre las Simulaciones (-Sim) y el número de monocapas (-RBS) para una película de SiW1, analizando al Si y W por separado. La gráfica presenta un resumen de los resultados para Si, sin embargo, el rendimiento de pulverización catódica de W aumentó. Por lo tanto, esta simulación será la base para cuantificar ese aumento. La distribución angular para los átomos expulsados de la pieza fue tipo $\cos^{0.95} \beta$.

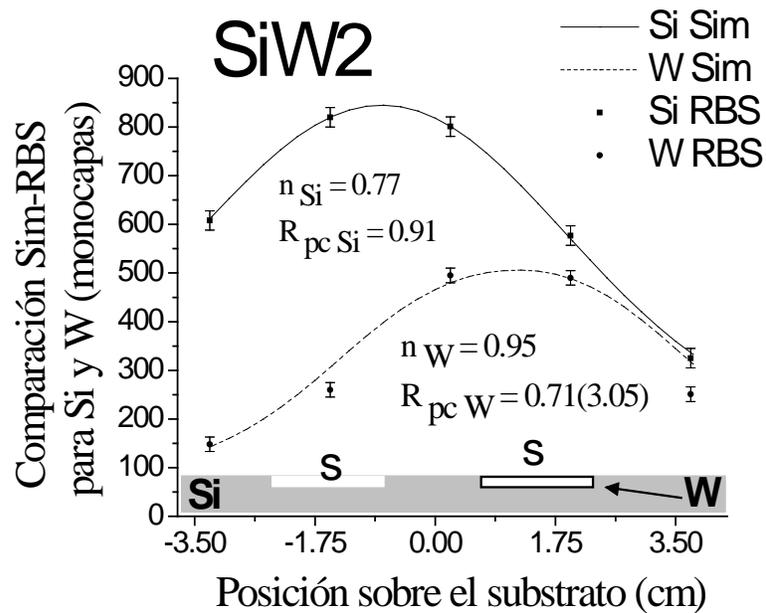
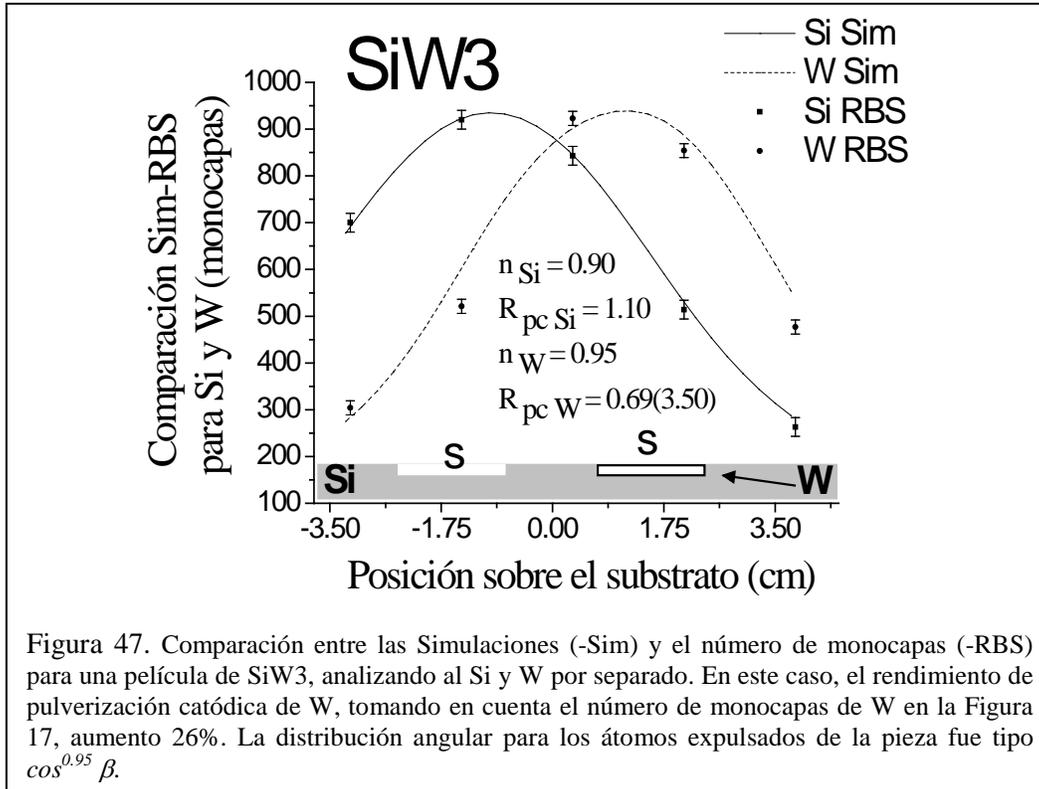


Figura 46. Comparación entre las Simulaciones (-Sim) y el número de monocapas (-RBS) para una película de SiW2, analizando al Si y W por separado. La gráfica presenta un resumen de los resultados para Si, sin embargo, el rendimiento de pulverización catódica de W aumentó. Tomando en cuenta el número de monocapas de W en la Figura 17, implica un incremento de 19%. La distribución angular para los átomos expulsados de la pieza fue tipo $\cos^{0.95} \beta$.



Las Figuras 48, 49 y 50 muestran la comparación entre el número de monocapas de Ge y W en las películas y las simulaciones para una, dos y tres piezas de W, respectivamente, en función de la posición del sustrato. De manera contraria a lo encontrado para C y Si, como ya se había comentado, no hubo aumento en el rendimiento de pulverización catódica para Ge ni la distribución angular de los átomos de Ge cambió, pero sí hubo un corrimiento en los máximos del número de monocapas debido a la reducción en el área de surco del blanco. El valor de los rendimientos de pulverización catódica para W fue **0.50**, y la distribución angular fue $\cos^{0.95} \beta$.

La Figura 48 muestra la comparación entre el número de monocapas de Ge y W, y las simulaciones para la película de GeW1. Las simulaciones para Ge y W son representadas con una línea continua y una punteada, respectivamente, el número de monocapas para Ge y W, es representado con cuadros y círculos sólidos, respectivamente. La Figura 49 muestra la comparación entre el número de monocapas de Ge y W, y las simulaciones para la película de GeW2. La Figura 50 muestra la comparación entre el número de monocapas de Ge y W, y las simulaciones para la película de GeW3.

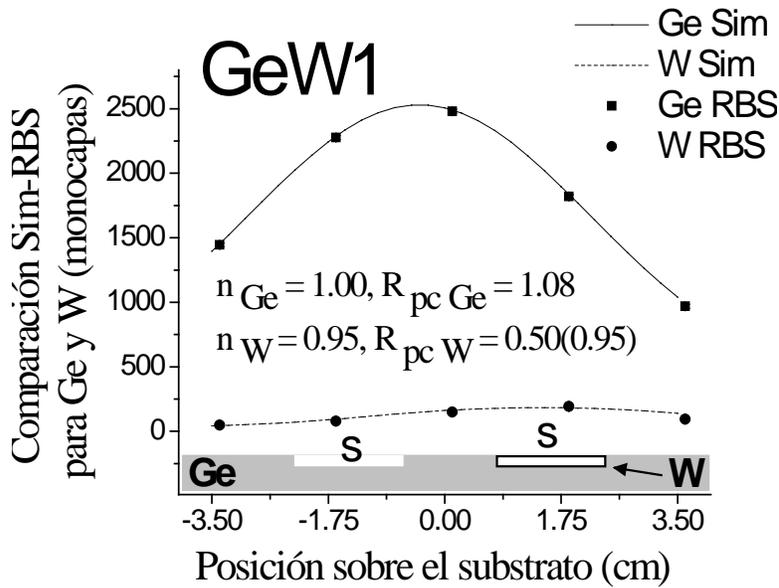


Figura 48. Comparación entre las Simulaciones (-Sim) y el número de monocapas (-RBS) para una película de GeW1, analizando al Ge y W por separado. La gráfica presenta un resumen de los resultados para Ge y muestra el ajuste realizado con la simulación para W, con un rendimiento de pulverización catódica igual a 0.50 y una distribución angular para los átomos expulsados de las piezas tipo $\cos^{0.95} \beta$. (La incertidumbre es mucho menor que el tamaño del símbolo)

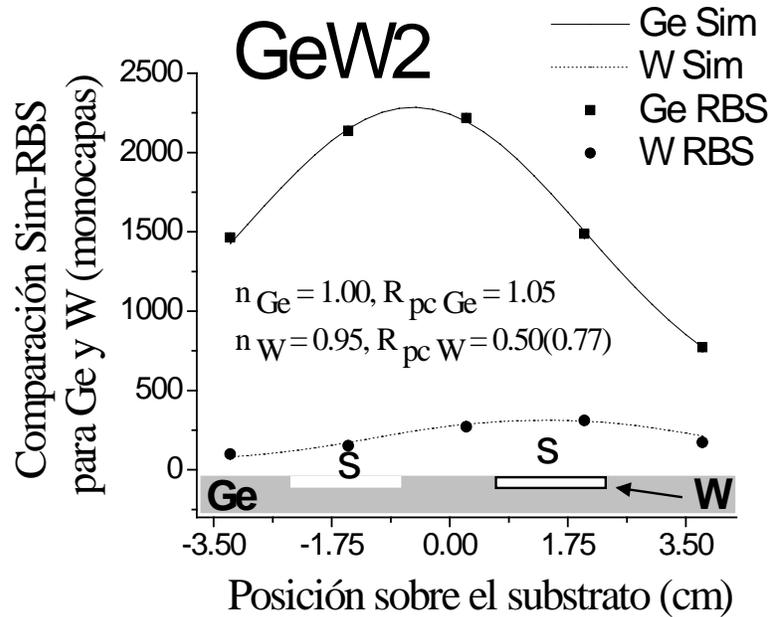
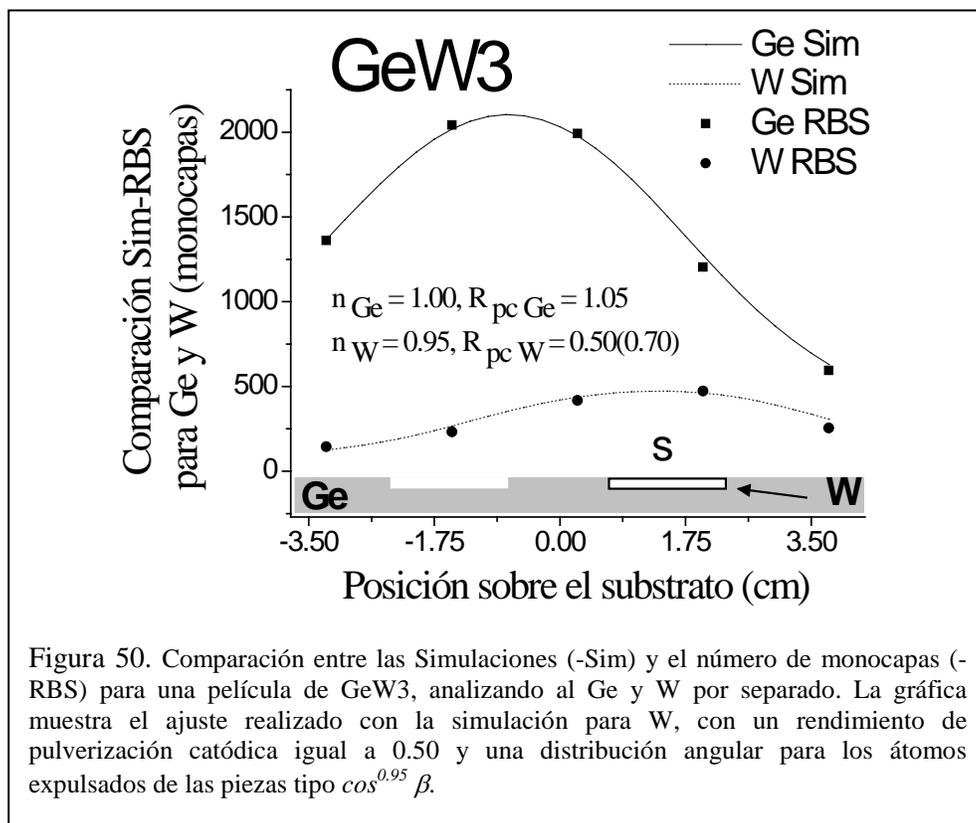


Figura 49. Comparación entre las Simulaciones (-Sim) y el número de monocapas (-RBS) para una película de GeW2, analizando al Ge y W por separado. La gráfica muestra el ajuste realizado con la simulación para W, con un rendimiento de pulverización catódica igual a 0.50 y una distribución angular para los átomos expulsados de las piezas tipo $\cos^{0.95} \beta$



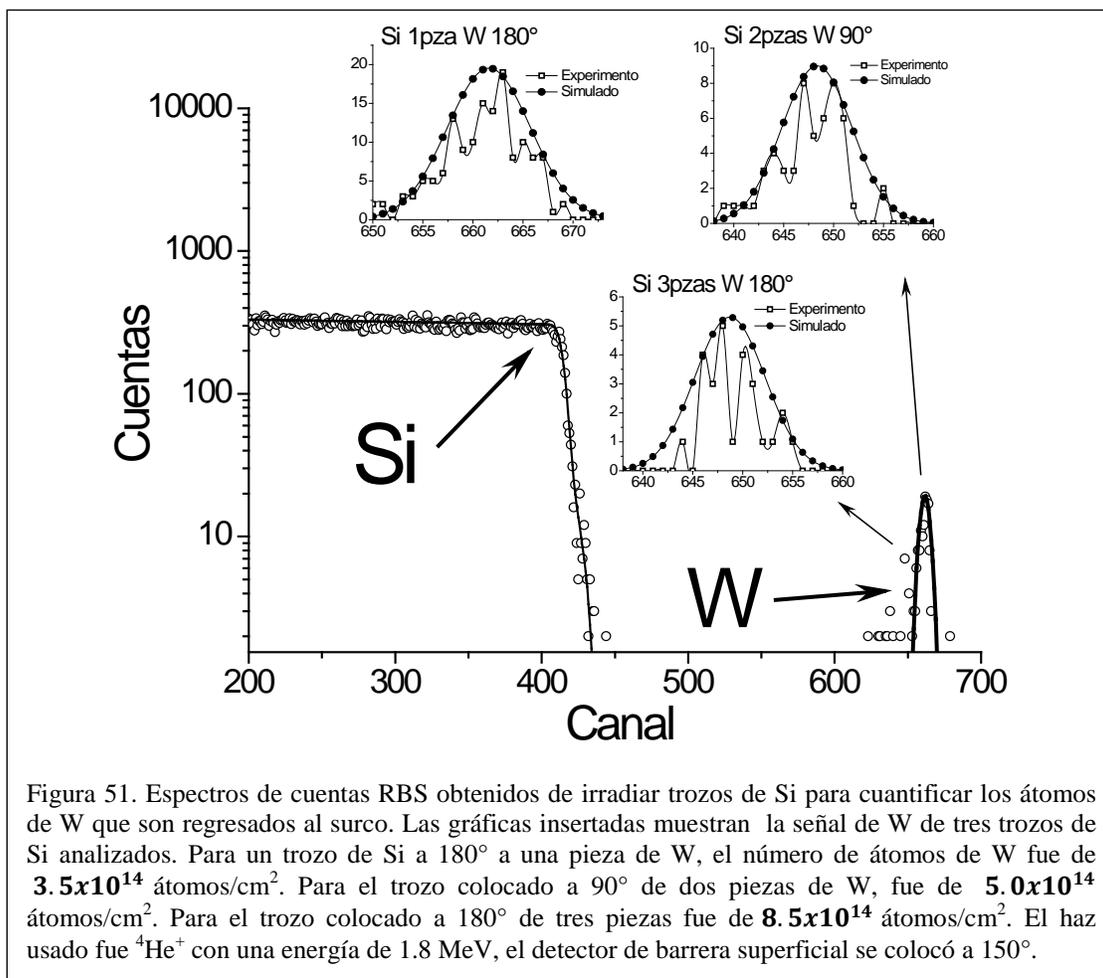
1.27 Presencia de átomos de W sobre el surco de los blancos; Análisis con las técnicas RBS y XPS.

El aumento en el rendimiento de la pulverización catódica reside en la existencia de átomos pesados “agregados” en la superficie del blanco. Una vez formada la cascada de colisiones, por la transferencia de momento, los átomos que componen el blanco pueden colisionar con estos átomos pesados. Esto cambiaría la profundidad y dirección de la cascada de colisiones, hacia la superficie, aumentando la expulsión de los átomos que forman al blanco [1, 3, 5]. Además, los átomos pesados podrían desviar la trayectoria de los iones de Ar incidentes, por colisiones elásticas, a un ángulo donde el rendimiento de pulverización catódica tiene un valor mayor, cercano a 60 °. Entiéndase por superficie las primeras tres monocapas dentro del blanco. [9, 32].

Las técnicas usadas para cuantificar a los átomos de W sobre la superficie de los pequeños trozos de Si, fueron RBS y XPS.

1.27.1 Resultado de la técnica RBS

La Figura 51 corresponde al espectro de cuentas obtenido de irradiar un trozo de Si colocado a 180° , para el experimento donde se colocaron 3 piezas de W sobre el surco del blanco, también de Si. En esta gráfica podemos ver las señales de W y Si alrededor de los canales 660 y 430, respectivamente, con este espectro se deduce que existen átomos de W sobre el trozo de Si estudiado. Las gráficas insertadas en la figura muestran una ampliación de la señal de W de los espectros obtenidos de irradiar trozos de Si en experimentos con una y dos piezas de W, un trozo para cada experimento, y a diferente ángulo. Además de la ampliación para el trozo colocado a 180° de tres piezas. Con estos espectros cuantificamos que, para el trozo de Si colocado a 180° de una pieza de W, el número de átomos de W sobre la superficie del surco fue de 3.5×10^{14} átomos/cm². Para el trozo colocado a 90° de dos piezas de W, el número de átomos de W fue de 5.0×10^{14} átomos/cm². Para el trozo colocado a 180° de tres piezas de W, el número de átomos de W fue de 8.5×10^{14} átomos/cm² (suponiendo una densidad de W en bulto de 19.29 g/cm³ y que cada monocapa de W tiene 1.0×10^{15} átomos/cm²). Sin embargo, estas cantidades se encuentran en el límite de detección de la técnica, por lo tanto, sólo podemos decir que hay átomos de W en los trozos de Si.



1.27.2 Resultado de la técnica XPS

En un intento de tratar de cuantificar los átomos de W en las muestras de Si, además de la técnica RBS, se usaron dos técnicas más, Fluorescencia de Rayos-X (XRF) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Sin embargo, con XRF y SEM fue imposible observar algún tipo de señal de W, sólo XPS dio información. El análisis realizado con la técnica XPS consistió en obtener un perfil de profundidad erosionando las mismas muestras que se usaron para la técnica RBS (RBS, no es una técnica destructiva).

En la Figura 52 se observa el perfil de profundidad de las muestras Si colocadas a 180°, 90° y 180°, de una, dos y tres piezas de W, respectivamente. En la gráfica se puede observar que se incrementó el porcentaje atómico de W, en función de las piezas de W, linealmente (gráfica insertada), ya que para una, dos y tres piezas de W, el porcentaje atómico de W sobre la superficie de los trozos de Si fue de **1.02**, **1.68** y **2.74%**, respectivamente. El decaimiento paulatino, o cola, en la disminución de la concentración de W en función de la profundidad para las tres muestras, probablemente fue generado por el fenómeno *knock-on* (descrito en la sección 1.1), es decir, los átomos de W son enterrados por el mismo proceso de erosión. Este fenómeno no permite separar la zona *knock-on* de la penetración a la que llegarían los átomos de W, por lo tanto, sólo se considera que la penetración para las tres muestras es menor a 3.0 nm [26, 33, 34]. Además, se debe tomar en cuenta que, principalmente, la profundidad de átomos y/o iones incidentes en un blanco está en función de su energía. En este trabajo se considera que la energía de los átomos de W es la misma sin importar el número de piezas de W adheridas al blanco.

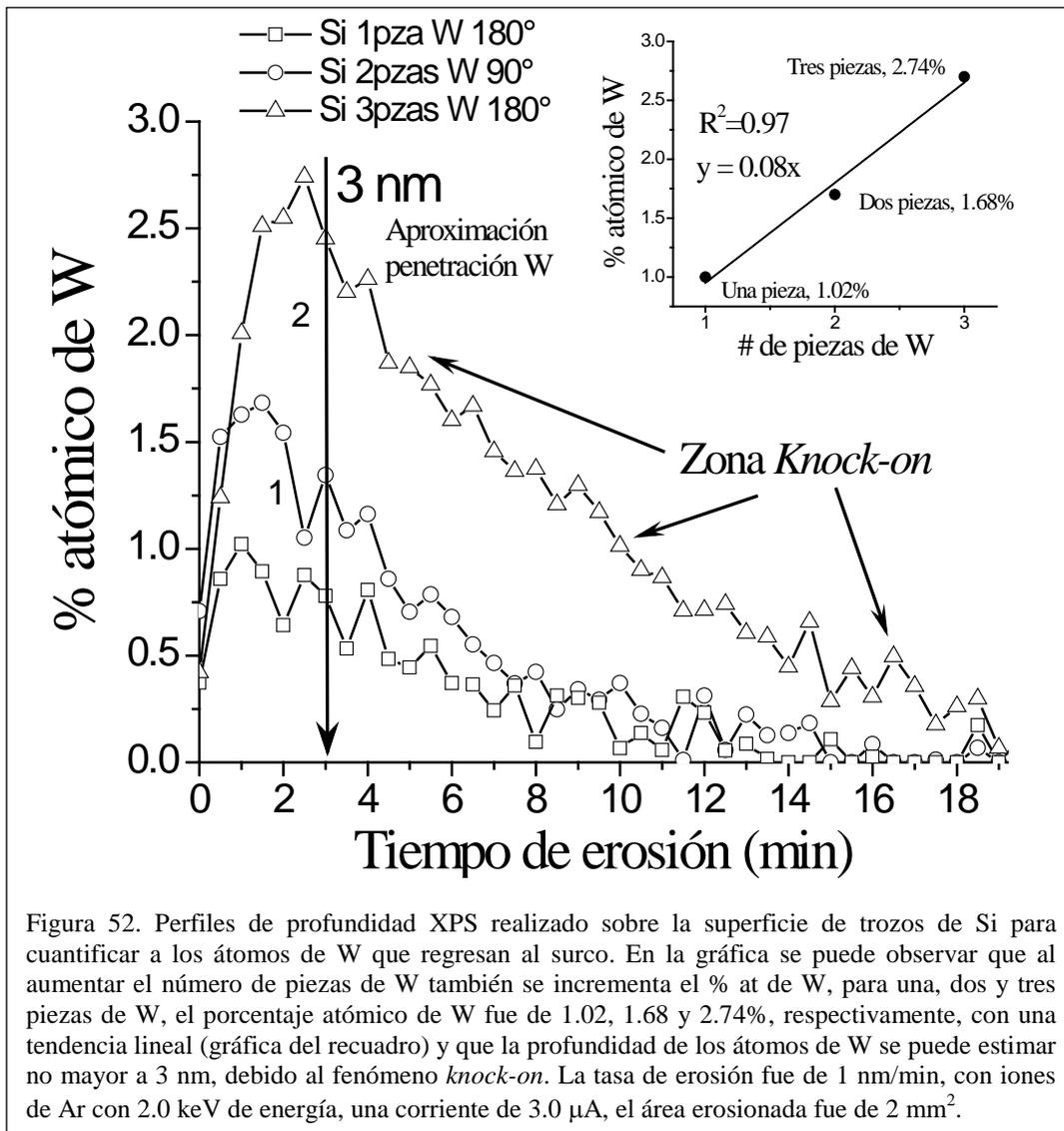
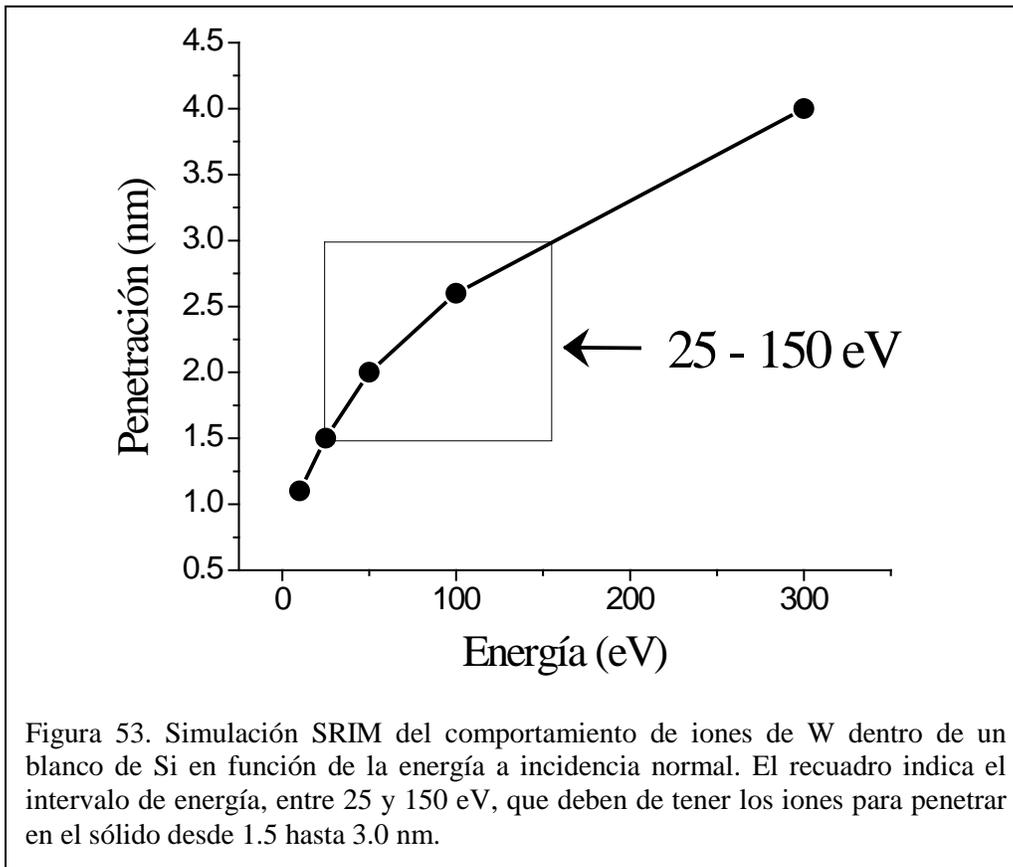


Figura 52. Perfiles de profundidad XPS realizado sobre la superficie de trozos de Si para cuantificar a los átomos de W que regresan al surco. En la gráfica se puede observar que al aumentar el número de piezas de W también se incrementa el % at de W, para una, dos y tres piezas de W, el porcentaje atómico de W fue de 1.02, 1.68 y 2.74%, respectivamente, con una tendencia lineal (gráfica del recuadro) y que la profundidad de los átomos de W se puede estimar no mayor a 3 nm, debido al fenómeno *knock-on*. La tasa de erosión fue de 1 nm/min, con iones de Ar con 2.0 keV de energía, una corriente de 3.0 μA , el área erosionada fue de 2 mm^2 .

Estos resultados son congruentes con simulaciones realizadas con el programa SRIM [35] para átomos de W incidiendo normalmente a un blanco de Si. Los átomos de W deben tener energía alrededor de 150 eV para penetrar hasta 3.0 nm, y para penetrar hasta 4 nm necesitan 300 eV, como se puede ver en la Figura 53. Por lo tanto, considerar una penetración de los átomos de W en el surco de 3 nm es un resultado razonable.

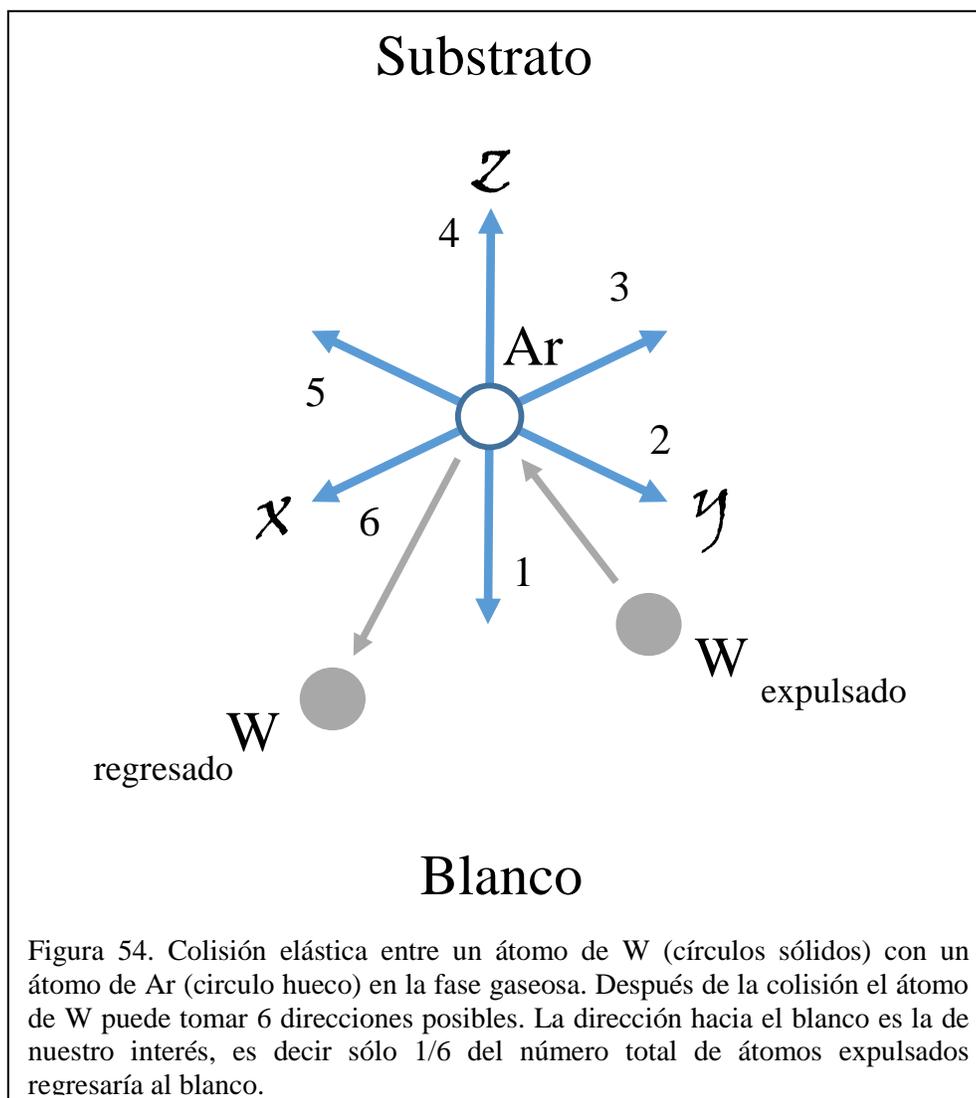


1.28 Análisis del aumento en el rendimiento de pulverización catódica.

El resultado obtenido con la técnica XPS, en la sección anterior, nos ayuda a corroborar dos cosas: 1) que átomos de W, los cuales fueron expulsados de las piezas colocadas sobre una sección del surco, cambian su trayectoria y llegan a ser dispersados sobre toda la superficie del surco y, 2) la cantidad de W aumentó en función del número de piezas de W.

- 1) Los átomos de W que son expulsados de las piezas, como se ha mencionado anteriormente, son distribuidos angularmente como el $\cos^{0.95} \beta$ (como se vio en la sección 3.1), en una dirección, hacia el sustrato, lo cual implica que no deberían regresar a la superficie del blanco, sin embargo, sucede. Por lo tanto, debe haber una interacción entre los átomos de W y los átomos de Ar (Tomando en cuenta que aproximadamente sólo el 1% de los átomos de Ar son ionizados [36]).

Una explicación es que existen colisiones elásticas entre los átomos de W y los átomos de Ar que los hace regresar. En este tipo de colisiones típicamente sólo 1/6 del número total de átomos de W podría regresar a la superficie del blanco, pero serían distribuidos de manera aleatoria y no directamente sobre el surco. La Figura 54 muestra las direcciones posibles, indicadas con números, que puede tomar un átomo de W después de una colisión elástica con un átomo de Ar en la fase gaseosa. (El número de átomos de W que regresan a la superficie del blanco debido a colisiones elásticas se calcula más adelante).



Otra explicación, para que los átomos de W cambien su trayectoria y regresen al blanco, es que algunos de ellos podrían ser ionizados por colisiones inelásticas, ya sea con electrones o con iones de Ar (la energía de ionización del W es 7.86 eV). Christou [37] afirma que aproximadamente el 10% de los átomos expulsados de un blanco por la técnica de pulverización catódica son ionizados en la fase gaseosa [38, 39, 40.].

Haciendo un cálculo podemos estimar el número de átomos de W que regresan al surco, ya sea por colisiones inelásticas o por colisiones elásticas, con los siguientes pasos:

1. Calculamos el número de átomos de W que son expulsados de las piezas por unidad de tiempo, a partir de la cantidad de átomos de W depositados en las películas para cada pieza.
2. Estimamos el camino libre medio de los átomos de W para las condiciones experimentales usadas.
3. Para calcular el número de iones de W que regresan al blanco por colisiones inelásticas, utilizamos el dato de Christou de que el 10% de los átomos expulsados de las piezas de W son ionizados.
4. Para calcular el número de átomos de W que regresan al blanco por colisiones elásticas, utilizamos el dato de que sólo 1/6 de los átomos expulsados de las piezas de W regresarían al blanco por cada colisión.

Por ejemplo, para el experimento donde se depositó una película de Si con una pieza de W, tenemos que el número máximo de monocapas de W es de 178, las cuales se depositaron sobre el sustrato en 15 minutos, y si cada monocapa de W es igual a 1.0×10^{15} átomos/cm² [22], implica que se están depositando 2.0×10^{14} átomos/cm²·s.

Ahora, con la teoría cinética de los gases podemos dar una aproximación del camino libre medio de los átomos de W en la fase gaseosa con la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_A P} \quad 29$$

Donde R es la constante universal de los gases (8.31 J/mol K), T es la temperatura (300 K), d es la suma de los diámetros de los átomos involucrados (1.21 Å), N_A es el número de Avogadro (6.022×10^{23} /mol) y P es la presión (4 Pa). El resultado de este cálculo es que el camino libre

medio de los átomos de W es de 1.6 cm. La distancia blanco-substrato fue de 5 cm, por lo tanto, los átomos de W sufren teóricamente 3 colisiones elásticas antes de llegar al substrato.

Con esto en mente, el número de átomos expulsados de la pieza de W que se depositan en un cm^2 sobre el substrato, fue de 4.86×10^{16} átomos/s. Calculando el porcentaje de átomos ionizados, el cual es del 10%, entonces el número de iones de W que regresan al blanco, para una pieza de W, fue de **4.86×10^{15} iones/s**. Repitiendo el cálculo para dos y tres piezas de W, encontramos que el número de iones de W corresponde a **1.33×10^{16} iones/s** y **2.47×10^{16} iones/s**, respectivamente.

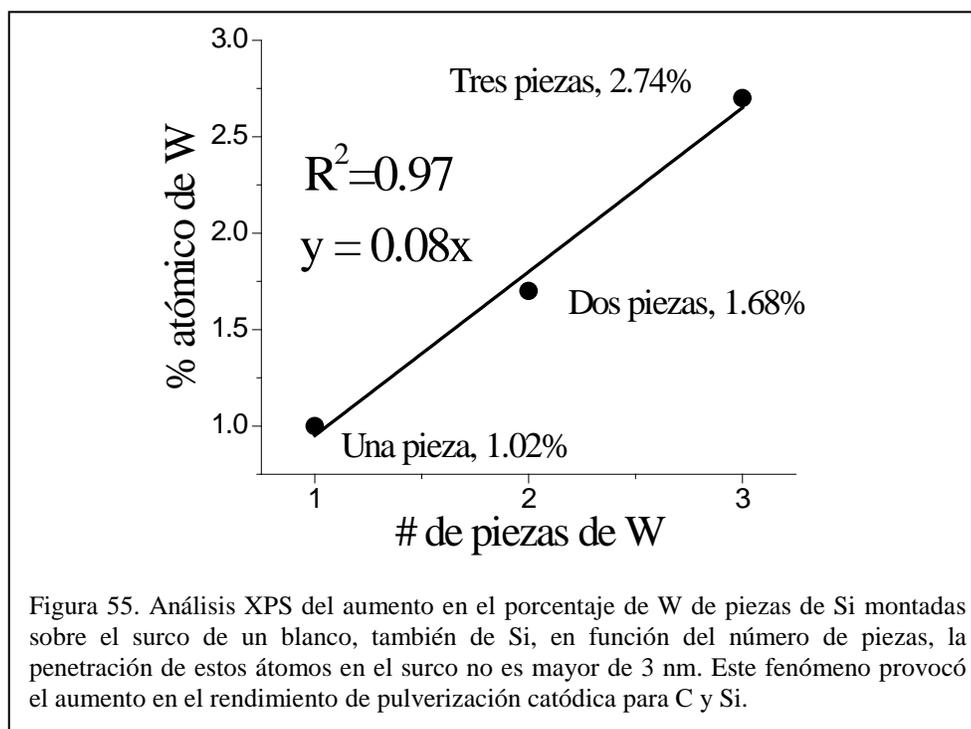
Tomando en cuenta solamente las colisiones elásticas, y que únicamente 1/6 de los átomos de W regresan a la superficie del blanco por colisión, para una, dos y tres piezas de W, el número de átomos es, **9.87×10^{15} átomos/s**, **2.70×10^{16} átomos/s** y **5.02×10^{16} átomos/s**, respectivamente.

La suma de las cantidades calculadas de las colisiones elásticas e inelásticas indicaría el número total, ya sea de iones o átomos de W, que regresan al surco. Para una, dos y tres piezas de W, los números serían **1.47×10^{16} átomos y iones/s**, **4.03×10^{16} átomos y iones/s** y **7.49×10^{16} átomos y iones/s**, respectivamente.

Estos cálculos demuestran que el número de átomos de W en el surco es realmente considerable y se corroboran los resultados obtenidos con la técnica XPS.

Ahora, los átomos de W, ya en el blanco, no se acumulan sobre las muestras de Si como si fuese un depósito ordinario de una película sino que, por el mismo proceso de pulverización catódica, también son removidos paulatinamente del blanco y pasan a formar parte del flujo expulsado, así existe un equilibrio entre la cantidad de los átomos de W que llegan surco y de los que son expulsados [1, 5].

- 2) Al aumentar el número de las piezas de W incrementa linealmente la cantidad de átomos de W que regresan sobre el surco, además estos átomos penetran aproximadamente hasta 3 nm. La Figura 55 muestra el aumento lineal en el porcentaje atómico de W sobre el surco del blanco en función del número de piezas de W.



Este porcentaje de W cambió de manera significativa el rendimiento de pulverización catódica para C y Si. La Figura 56 muestra la tendencia del aumento del rendimiento de pulverización catódica de C, cuantificado a través del número de monocapas con el código CO-SS, en función del número de piezas de W. La gráfica muestra el número de monocapas que tuvo la película compuesta solamente de C y el aumento subsecuente en el número de monocapas en las películas de C con las piezas de W. Para una pieza de W, donde el porcentaje atómico de W sobre el surco fue de 1.02%, un aumento de 64%, para dos piezas, el porcentaje fue 1.68%, el aumento fue de 35%, mientras para tres piezas del porcentaje fue de 2.74% y el aumento del 41%. La Figura 57 muestra el caso del aumento del rendimiento de pulverización catódica para Si con una tendencia casi lineal. Para un porcentaje de atómico de W sobre el surco de 1.02%, 1.68% y 2.74%, el aumento corresponde a 15%, 42% y 76%, respectivamente.

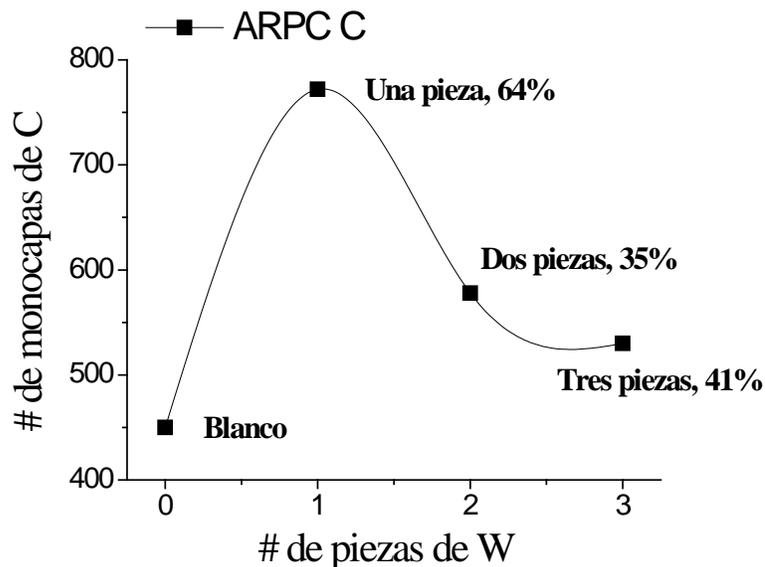


Figura 56. Tendencia del aumento en el rendimiento de pulverización catódica para C, medido con el código CO-SS, en función del número de piezas de W. La gráfica muestra el cambio en el número de monocapas de C al agregar piezas de W comparado con la película compuesta sólo de C. Una, dos y tres de piezas W, implican un porcentaje de atómico de W de 1.02%, 1.68% y 2.74% sobre el surco, esto provocó un aumento del 64%, 35% y 41%, respectivamente.

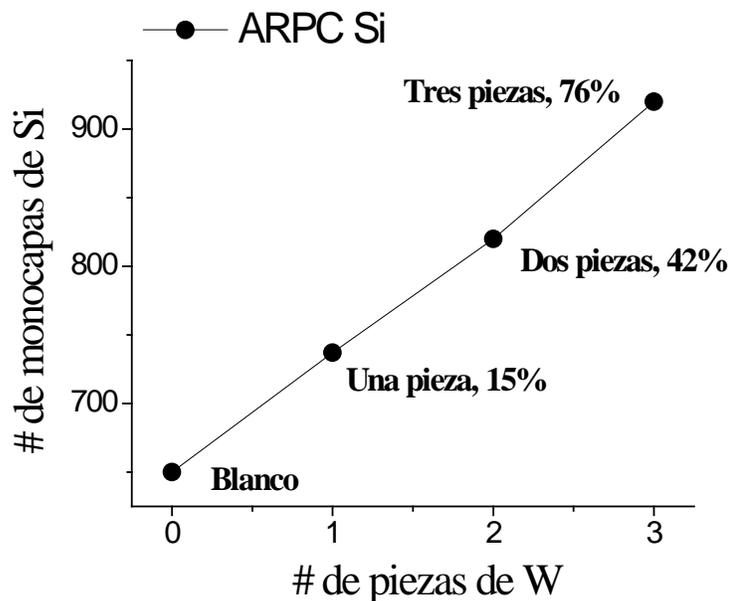
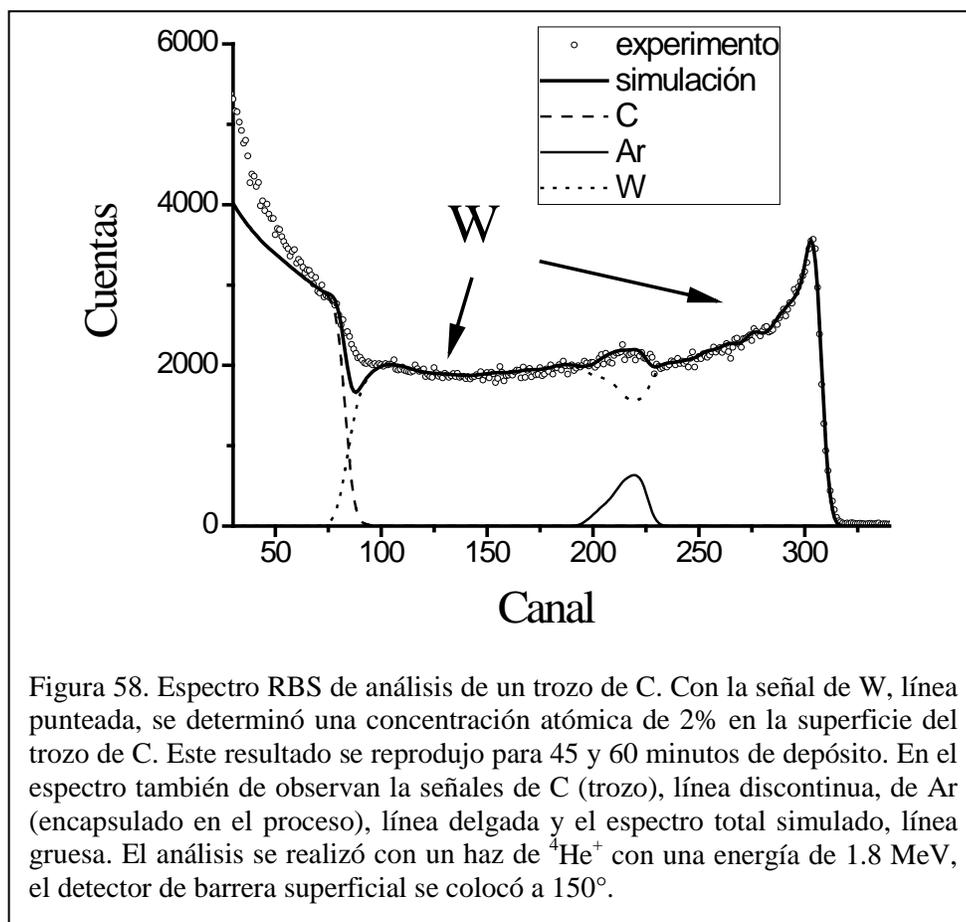


Figura 57. Tendencia del aumento en el rendimiento de pulverización catódica para Si, medido con el código CO-SS, en función del número de piezas de W. Esta gráfica muestra el cambio prácticamente lineal en el número de monocapas de Si al agregar piezas de W comparado con la película compuesta sólo de Si. Una, dos y tres de piezas W, implican un porcentaje atómico de W de 1.02%, 1.68% y 2.74% sobre el surco, esto provocó un aumento del 15%, 42% y 76%, respectivamente.

1.29 El porcentaje atómico de W sobre el surco permanece constante.

Los experimentos de este estudio consistieron en realizar depósitos simples por co-pulverización catódica, donde los átomos de W regresan al blanco por interacciones en la fase gaseosa. Sin embargo, debe haber un equilibrio entre el número de átomos de W que arriban al surco y los que son expulsados por el mismo proceso de pulverización catódica, es decir, el porcentaje de átomos de W sobre el surco debe mantenerse constante. [1]

La Figura 58 muestra el espectro de cuentas de irradiar un trozo de C para el experimento de 30 minutos como tiempo de depósito. Con este análisis se demuestra que existen átomos de W sobre la pieza de C, la señal de W comienza aproximadamente en el canal 330. De los espectros de cuentas para 30, 45 y 60 minutos de depósito, se determinó una concentración atómica en promedio en la superficie de los trozos de C de 2% de W. Este resultado implica que el número de átomos W en el surco en los experimentos de pulverización catódica realizados en este trabajo permaneció constante.



1.30 Volumen efectivo de pulverización catódica.

Andersen [41] afirma que los valores para el rendimiento de pulverización catódica están bien definidos solamente en la región donde la cascada de colisiones lineales es isotrópica. En esta región la última generación de átomos en retroceso tiene poca energía y han “olvidado” la dirección de entrada del ion que los puso en movimiento, sin embargo estos átomos son los que, en su mayoría, constituyen al flujo expulsado y, por lo tanto, se espera que tengan una distribución de velocidades isotrópica dentro del blanco. Esta idea es la que se toma en cuenta para realizar la analogía con un gas rarificado que pasa a través de un hoyo y poder usar una distribución angular para los átomos expulsados del blanco, $\cos^n \beta$.

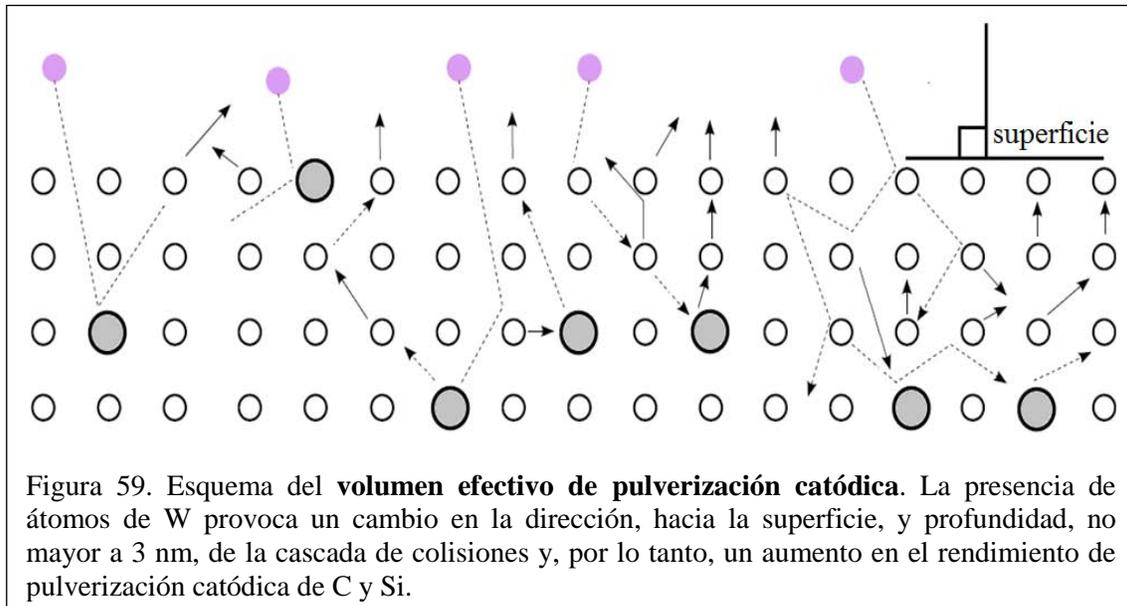
Los experimentos de este trabajo están en el intervalo de energía donde la cascada de colisiones es lineal, o sea, menor a 1 keV (ver Figuras 6 y 7, Capítulo 1), pero al tener átomos de W en la superficie del surco pasamos a una zona spike (descrita en la sección 1.1, Capítulo 1), generada con menos energía, donde muchos átomos están en movimiento. Es decir, al aumentar las piezas de W también incrementan, subsecuentemente, varios eventos superficiales:

1. Aumenta el número de átomos en el surco, esto provoca
2. Más colisiones entre los átomos que componen el blanco y los átomos de W, por lo tanto existen
3. Más átomos que componen al blanco en dirección hacia la superficie, lo cual implica
4. Más energía depositada cerca de la superficie, es se traduce en un
5. Mayor número de átomos expulsados del blanco.

Aunado a estos eventos, la presencia de átomos de W en la superficie del surco puede desviar la trayectoria de los iones incidentes de Ar, por colisiones elásticas, a ángulos mayores a 60° , donde el rendimiento de pulverización catódica tiene un mayor valor, favoreciendo aún más la expulsión de átomos.

La Figura 59 muestra un esquema en dos dimensiones de los eventos generados, ya que se crea **volumen efectivo de pulverización catódica** en el blanco. Una vez generada la cascada de colisiones, por los iones de Ar (círculos sólidos pequeños), las colisiones entre los átomos del blanco (círculos huecos), con los átomos de W (círculos grises grandes), provoca el cambio en la dirección y profundidad de la cascada de colisiones. La redirección es hacia la superficie y la profundidad limitada no más de 3 nm, produciendo una erosión más efectiva del blanco.

Los átomos de W que se encuentren en la superficie afectarían la salida de los átomos que componen al blanco, cambiando su ángulo de emisión (como veremos en la siguiente sección) o simplemente saturaría la superficie. Este fenómeno también explicaría el cambio en la distribución angular de expulsión de átomos para los diferentes blancos usados. Los átomos del blanco que no logren salir continúan sus colisiones con los átomos de W al estilo pin-pon, en un volumen que puede ir desde la superficie hasta una profundidad aproximada de 3 nm.



1.31 Análisis teórico del rendimiento de la pulverización catódica.

Las ecuaciones del rendimiento de la pulverización catódica son ser analíticas, semi-analíticas o empíricas, pero todas dependen de la energía del ion incidente, la energía de sublimación, la relación entre las masas involucradas en el proceso, potenciales de interacción, como el de Thomas-Fermi, el umbral de pulverización catódica y otros valores empíricos. Sin embargo, hay tres factores predominantes en ellas, dado que el fenómeno involucra la colisión de un ion energético con la subsecuente expulsión de átomos de la superficie del blanco, estos son: la energía del ion incidente, la energía de sublimación del blanco y la relación entre las masas de los involucrados. Enseguida se muestran las ecuaciones de los modelos mencionados en el Capítulo 1.

Ecuación de Sigmund:

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{\gamma E}{U_s} \quad 11$$

Ecuación de Yamamura:

$$Y(E) = 0.042 \frac{Q(Z_2) \alpha^*(M_1/M_2)}{U_s} \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma k_e \epsilon^{0.3}} \left[1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^s \quad 12$$

Ecuación de Mahan:

$$Y = \frac{E}{E_{prom}} \frac{R_{pr}}{R_{pp}} \frac{1}{4} \quad 28$$

Relación empírica:

$$Y(E) = \frac{\Delta m N_A}{M} \left(\frac{\sum_{i=0}^N I_d(t_i) \Delta t}{e (1 + \gamma_{isee})} \right)^{-1} \quad 28$$

El presente estudio está enfocado a los blancos de C y Si que resultaron por la presencia de los átomos de W, específicamente, la superficie del blanco se ve afectada por esos átomos. Bajo este panorama, si existe aumento en el rendimiento de pulverización catódica para un elemento se debería tomar en cuenta en las ecuaciones como un factor multiplicativo, con base en resultados empíricos como los aquí presentados, tomando en cuenta además la mezcla de elementos en el co-depósito.

1.32 Emisión de electrones secundarios en co-pulverización catódica.

Cuando un ion incide sobre una superficie puede provocar, como se comentó en la sección 1.1, del Capítulo 1, la emisión de un electrón. Este fenómeno es conocido como emisión de electrones secundarios y es uno de los procesos más importantes en la técnica de pulverización catódica con magnetron (el coeficiente asociado a esta emisión se denota como γ_{ISEE}). Al ser generados estos electrones son acelerados por la funda (*sheath*), eso hace que sean los responsables de que el plasma sea auto sustentable. Sin embargo, esto sólo sucede cuando el voltaje entre el cátodo y ánodo es lo suficientemente alto para que los iones incidentes tengan la energía necesaria para provocar la emisión de un electrón, ya que existe un umbral de energía para la emisión. El electrón emitido debe producir en la fase gaseosa del plasma suficiente iones para mantener un equilibrio entre los iones incidentes y los producidos, es decir la relación entre los iones incidentes y los iones producidos por un

electrón secundario debes ser cercana a la unidad. Sin embargo, la cantidad de electrones secundarios emitidos es muy baja, Por ejemplo, para emitir un solo electrón secundario de una superficie de tungsteno son necesarios diez iones de Ar. Esta limitante está íntimamente relacionada con la función de trabajo para cada material, ya que para que un electrón sea emitido debe cumplir que la suma de la energía cinética, E_K , del ion incidente y su potencial de ionización, E_{ion} , debe ser mayor a dos veces el valor de la función de trabajo, W , del material, es decir:

$$E_k (e^-) \geq E_{ion} - 2W \quad 29$$

Para cada electrón emitido es necesario un segundo para neutralizar el ion incidente. Valores típicos de la producción de electrones secundarios varía entre 0.05 y 0.16, ya que el coeficiente de emisión de electrones secundarios se define como la razón entre el número de electrones secundarios emitidos y el número de iones incidentes sobre el blanco. Por ejemplo, para iones como Ar^- , Kr^- y Xe^- , incidiendo sobre tungsteno, sin embargo, para iones de Ne^- y He^- la producción está en 0.25 (con una energía entre 10 y 1000 eV). Los electrones secundarios que son emitidos tendrán una energía entre 5 y 15 eV. [9, 13].

En experimentos de pulverización catódica cuando se hace en modo reactivo la γ_{EES} se ve afectada por los cambios en la composición química del blanco, esto se debe a la adhesión de O en la superficie del blanco para formar óxidos. Thorton [42] propuso una ecuación para calcular el voltaje mínimo para sostener el plasma en un blanco metálico, esta es:

$$V_{min} = \frac{W_0}{\gamma \varepsilon_i \varepsilon_e} \quad 30$$

Donde W_0 es la energía efectiva de ionización (para Ar^+ es cerca de 15.7 eV), ε_i es la eficiencia para coleccionar iones, ε_e es la fracción del número máximo de iones V_{min}/W_0 que pueden formarse en promedio por un electrón, antes de que escape del sistema, y γ es la producción efectiva de electrones secundarios. Ahora, tanto ε_i como ε_e en pulverización catódica son cercanas a la unidad. Usando la definición de que γ es el producto de la emisión de electrones secundarios, γ_{ISEE} , y la probabilidad efectiva de ionización del gas de trabajo, E , la ecuación 3 se transforma en:

$$V_{min} = \frac{W_0}{E(p)\gamma_{ISEE}\varepsilon_i\varepsilon_e} \text{ o } \frac{1}{V_{min}} = E(p) \frac{\varepsilon_i\varepsilon_e}{W_0} \gamma_{ISEE} \quad 31$$

Asumiendo que el material es independiente de la probabilidad de recaptura y manteniendo la presión constante, el factor E permanecerá constante, esto quiere decir que el inverso del voltaje es inversamente proporcional a la γ_{ISEE} del blanco.

Con los cálculos anteriores y haciendo un ajuste lineal entre la γ_{ISEE} y el inverso de la descarga de voltaje para más de 15 elementos, Depla [13] propusieron una relación para calcular la γ_{ISEE} para blancos con la superficie oxidada:

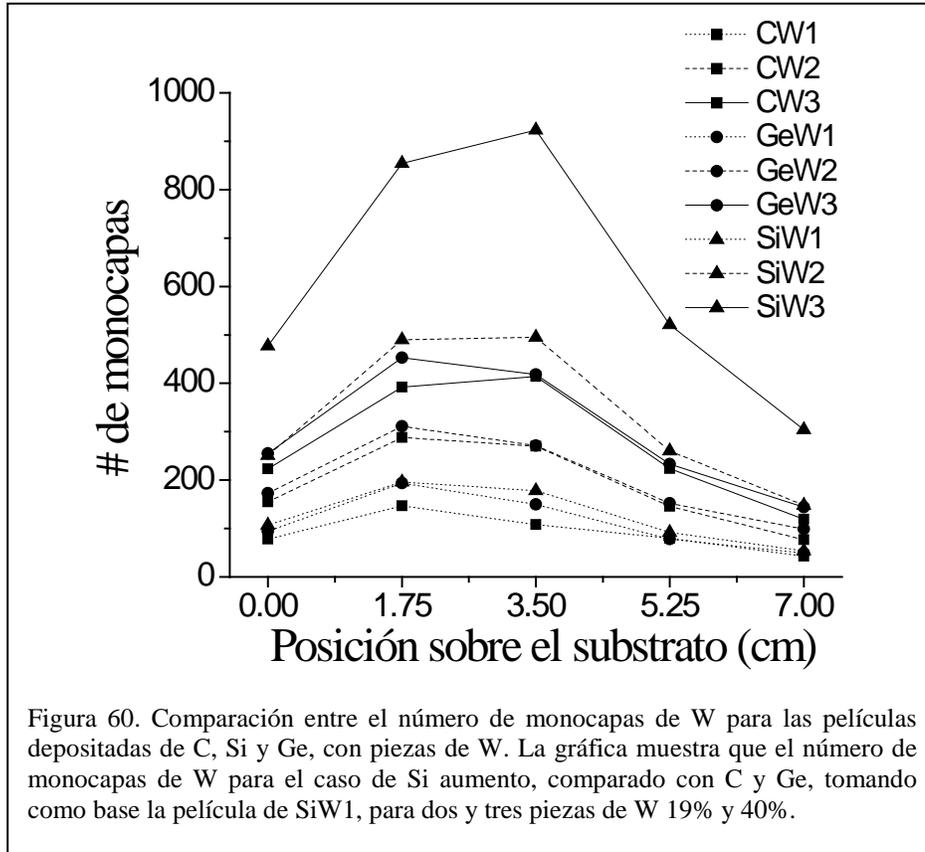
$$ISEE_{ox} = \frac{1}{B} \left(\frac{1}{V_{ox,Ar}} - A \right) \quad 32$$

Tomando en cuenta de que el O llega a la superficie, oxida el blanco y cambia la γ_{ISEE} , de manera significativa. En los experimentos realizados en este trabajo también existe la posibilidad de que la emisión de electrones secundarios también cambie, debido a que hay átomos de W en los blancos. Sin embargo, se debe tomar en cuenta de que no existen reportes de un cambio en la emisión de electrones secundarios para este tipo de configuración usando dos metales (o semi-metales o no metales) sólo existen con atmosferas reactivas con óxidos.

Calcular el cambio en la emisión de electrones secundarios esta fuera de los objetivos de este trabajo pero es posible calcularla tomando en cuenta el cambio en el voltaje al realizar depósitos agregando piezas de W con la ecuación 32, al sustituir de O a W.

1.33 Aumento en el rendimiento de pulverización catódica de W en películas de Si con piezas de W.

La Figura 60 muestra una comparación entre el número de monocapas de W, calculado con la técnica RBS, para las películas de C, Si y Ge con W. En la gráfica se observa un aumento en el número de monocapas de W para las películas de Si, específicamente para dos y tres piezas de W, del 19% y 40%, comparado con el número de monocapas que tiene la película SiW1. Las ligeras variaciones entre el número de monocapas entre las películas con el mismo número de piezas de W corresponde a pequeños cambios que hubo en la diferencia de potencial al momento de hacer los depósitos, estos cambios fueron tomados en cuenta al momento de estimar con el código CO-SS los rendimientos de pulverización catódica para C y Si, por lo tanto, no afectan en ningún momento los resultados del aumento en el rendimiento de pulverización catódica.



La Tabla 2 indica los valores del rendimiento de pulverización catódica R_{pc} para cada depósito con las condiciones experimentales usadas, tomando en cuenta que todos los depósitos se realizaron a una potencia de plasma constante, fue igual a 20 watts ($P = V \cdot I$). Enfocándonos solamente en el caso de los depósitos de Si con W, no hubo variaciones significativas en el voltaje para explicar el aumento en el rendimiento de pulverización catódica de W.

Tabla 2. Rendimiento de la pulverización catódica para C, Si, Ge y/o W [16]. Todos los depósitos se hicieron a una potencia de plasma constante, 20 watts.

Películas	R_{pc} Blanco	R_{pc} W	Voltaje
C	0.32	--	572
C/W(1)	0.36	0.62	626
C/W(2)	0.42	0.67	704
C/W(3)	0.37	0.63	640
Si	0.63	--	745
Si/W(1)	0.63	0.70	752
Si/W(2)	0.64	0.71	758
Si/W(3)	0.63	0.70	732
Ge	1.12	--	510
Ge/W(1)	1.08	0.50	482
Ge/W(2)	1.08	0.50	484
Ge/W(3)	1.07	0.50	474

Este resultado inesperado se deja como un trabajo a futuro.

1.34 Resultados de las pruebas mecánicas de rayado realizado en las películas de Si y Si con W.

La Figura 62 muestra la gráfica de las mediciones realizadas con el perfilómetro de la variación de espesor a lo largo del sustrato de la película de Si. En esta gráfica se indica con cuadros el lugar donde se realizaron las pruebas de rayado, distanciados entre 1.5 y 2.0 cm, tomando como referencia el máximo de espesor en la película y evitando realizar las pruebas en espesores menores a 100 nm. La Figura 61 muestra una fotografía del rayado y la gráfica de la fuerza de fricción (F. F.) en función de la carga incremental en la zona **a**, donde la película tuvo un espesor de 120 nm. Esta prueba se realizó con una carga incremental de 5 N y con un contracuerpo de acero AISI 52100 que tenía diámetro 1/10". En la fotografía se observa el agrietamiento por tensión frágil semicircular, L_{c1} , después desprendimiento, L_{c2} . Con la fotografía y la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga, se deduce que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal de 1.4 N.

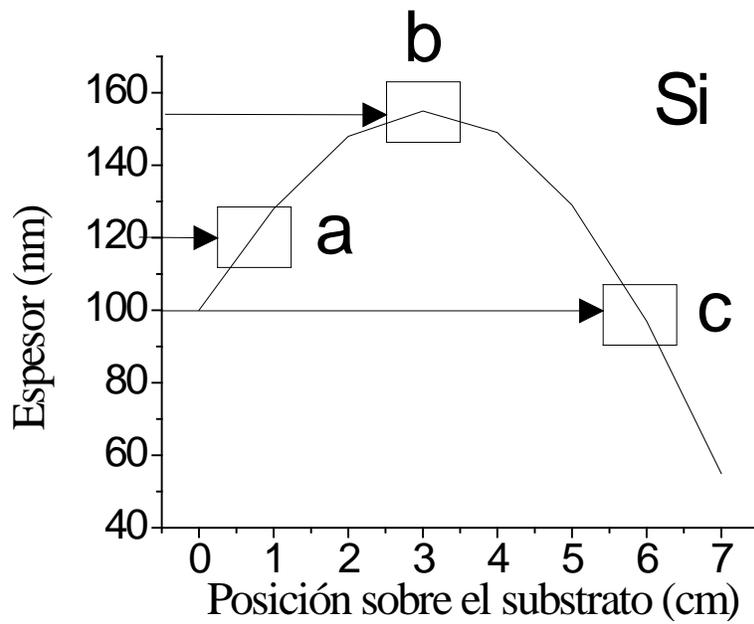
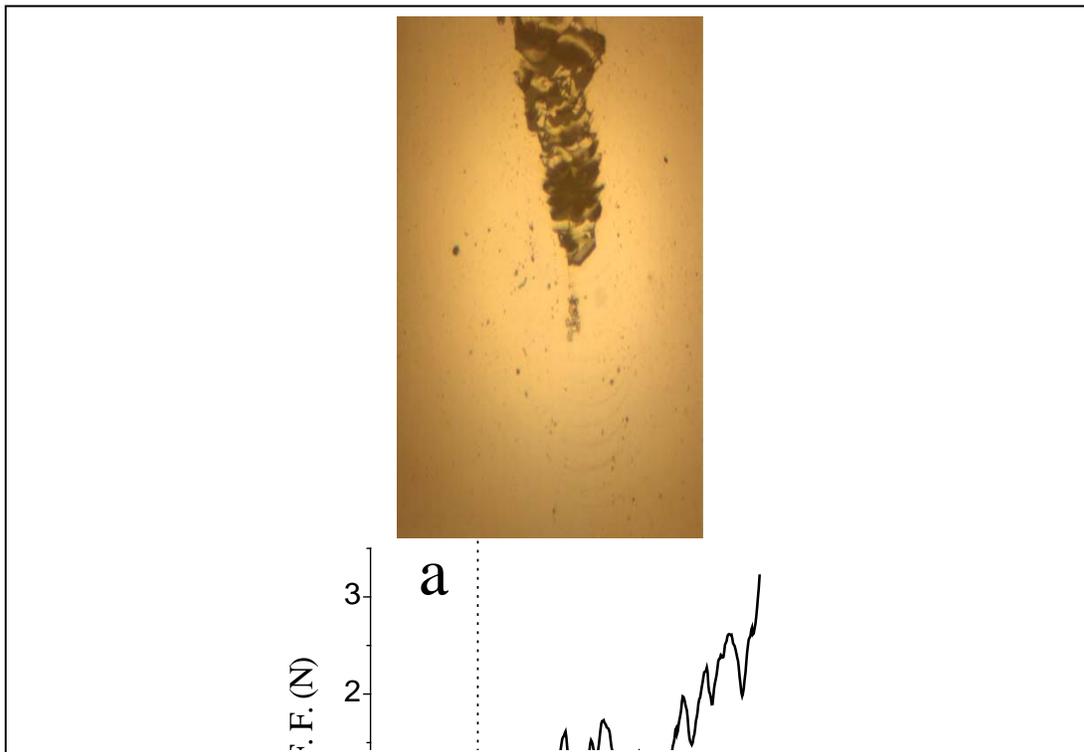
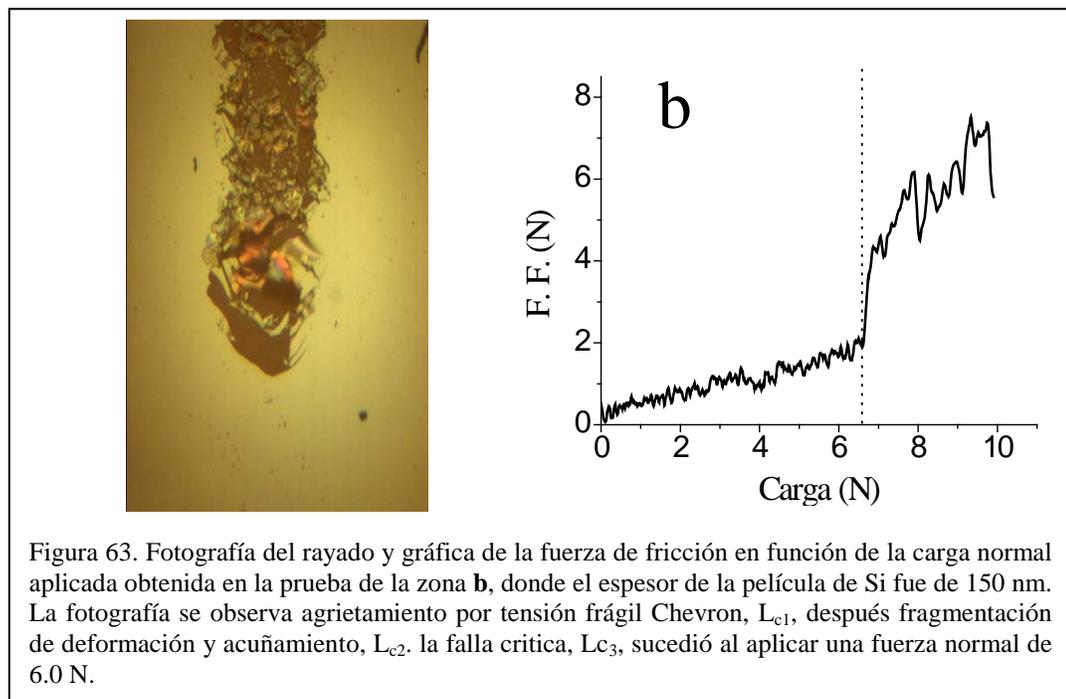


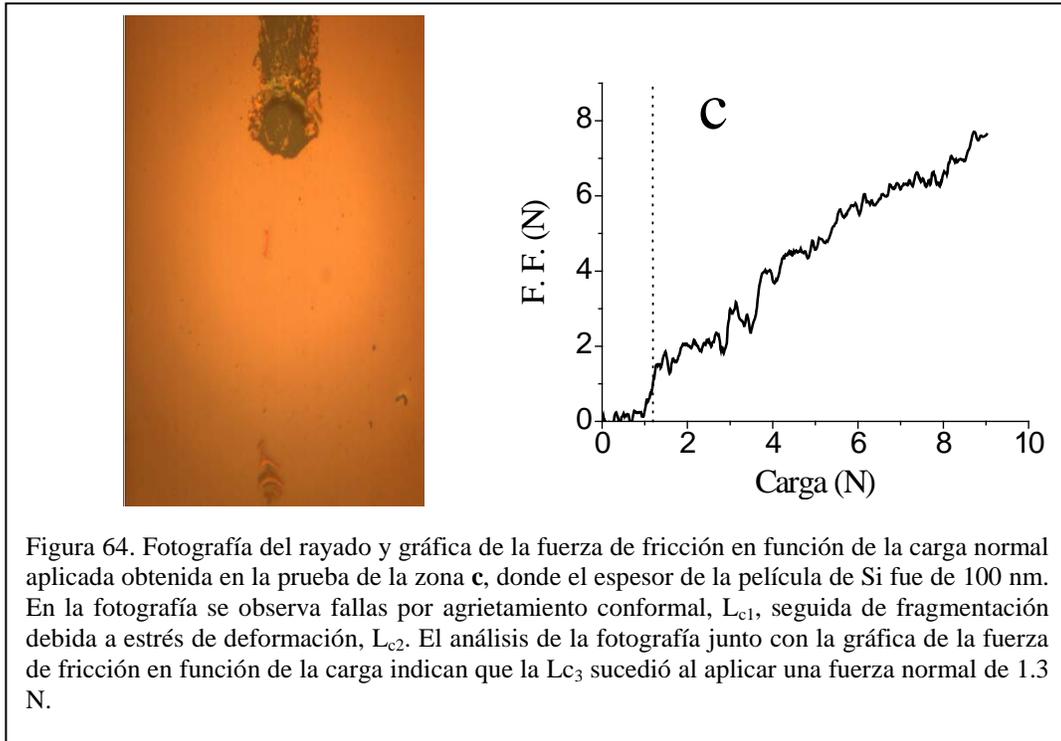
Figura 62. Gráfica de las mediciones de espesor obtenidas con el perfilómetro DEKTAK 150 para la película de Si. Las pruebas de rayado se realizaron en las zonas marcadas con cuadros, distanciadas entre 1.5 y 2.0 cm, tomando como referencia el máximo de espesor en la película y evitando realizar las pruebas en espesores menores a 100 nm. Se tomó un promedio de tres rayados por zona.



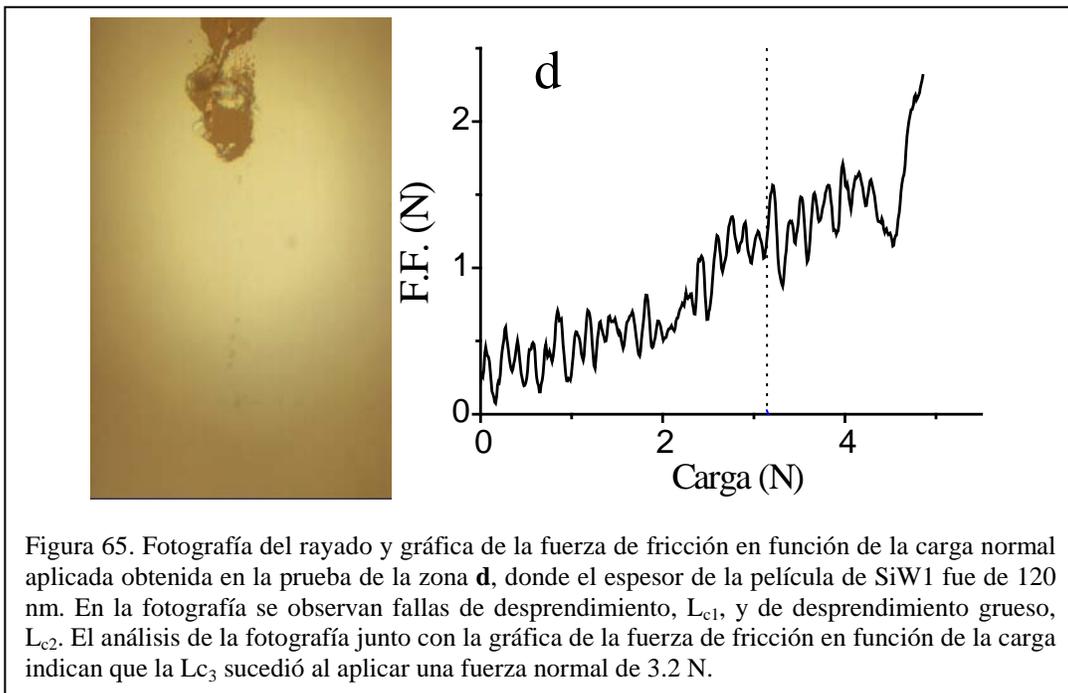
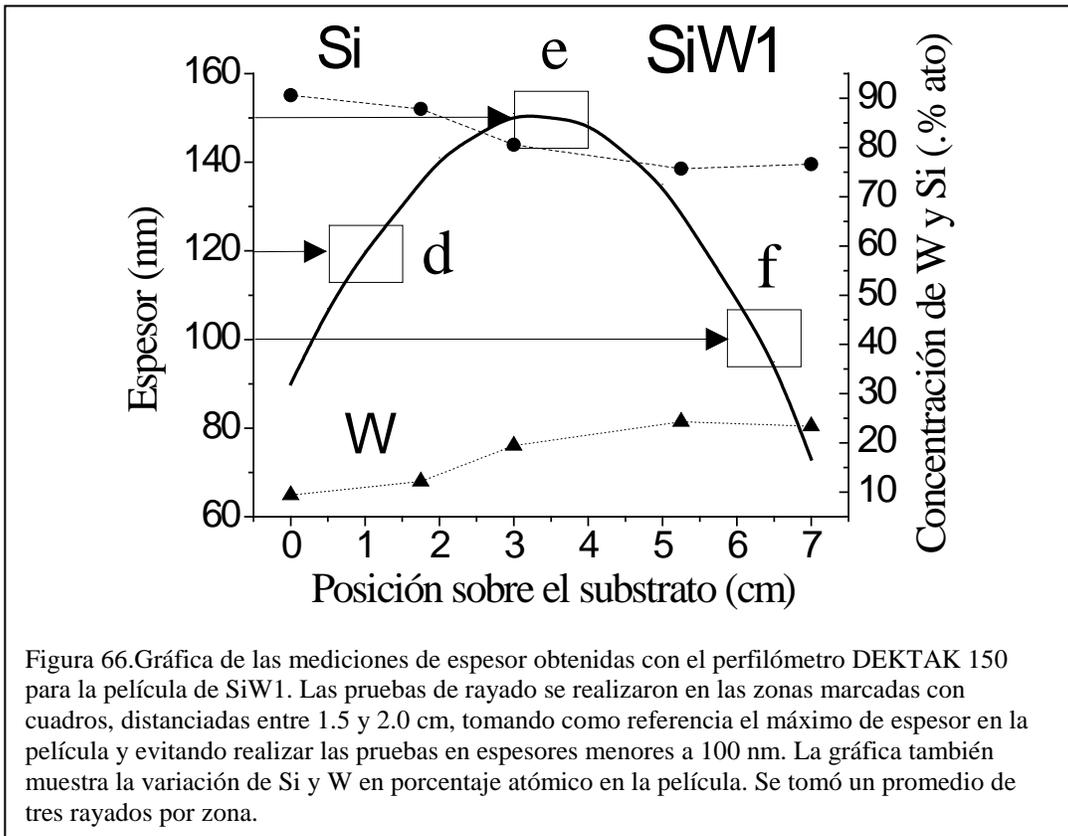
La Figura 63 muestra una fotografía del rayado y la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga, de la prueba realizada en la zona **b**, donde la película tiene su máximo espesor, aproximadamente 150 nm. En esta zona la carga incremental de 5 N no dañó la película, por lo tanto, se aumentó 10 N, de igual forma se utilizó un contracuerpo de acero AISI 52100. En la fotografía se observan fallas por agrietamiento por tensión frágil Chevron, L_{c1} , y fallas por fragmentación debida al estrés de deformación y acuñaamiento, L_{c2} . Con la fotografía y la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga, se deduce que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal de 6.5 N.

La Figura 64 muestra el análisis realizado en la zona **c**, donde el espesor de la película fue de 100 nm, con una carga incremental de 5 N y con un contracuerpo de acero AISI 52100. En la fotografía se observa fallas por agrietamiento conformal, L_{c1} , seguida de fragmentación debida a estrés de deformación, L_{c2} . El análisis de la fotografía junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal 1.3 N.





La Figura 66 muestra la gráfica de las mediciones realizadas con el perfilómetro de la variación de espesor a lo largo del sustrato de la película SiW1, en esta gráfica se indica con cuadros el lugar donde se realizaron las pruebas de rayado, además de la variación de Si y W en porcentaje atómico en la película. La Figura 65 muestra una fotografía del rayado y la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga de la zona **d**, donde la película de SiW1 tuvo un espesor de 120 nm. Esta prueba se realizó con una carga incremental de 5 N y con un contracuerpo de acero AISI 52100. En la fotografía se observan fallas por agrietamiento de desprendimiento, L_{c1} , y fallas por fragmentación debidas a estrés de desprendimiento grueso, L_{c2} . El análisis de la fotografía junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal de 3.2 N.



La Figura 67 muestra el análisis realizado en la zona **e**, donde la película de SiW1 tuvo un espesor de 150 nm, con una carga incremental de 10 N y con un contracuerpo de acero AISI 52100. En la fotografía se observa la falla por fragmentación debidas a estrés de deformación y desprendimiento grueso, L_{c2} . El análisis de la fotografía junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal de 5.2 N.

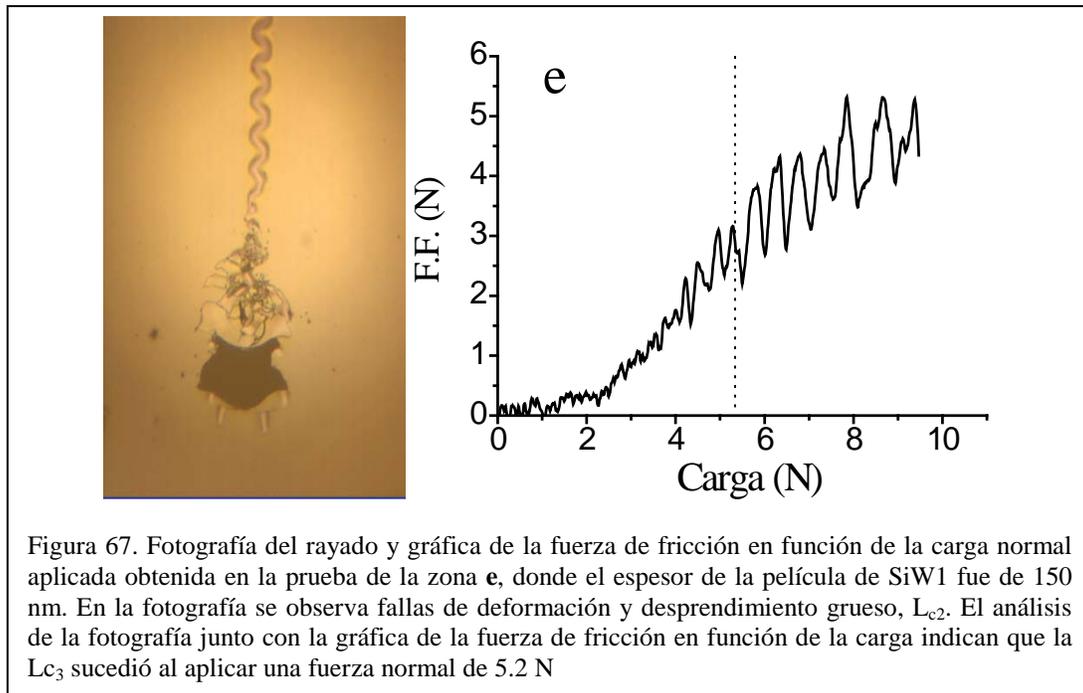
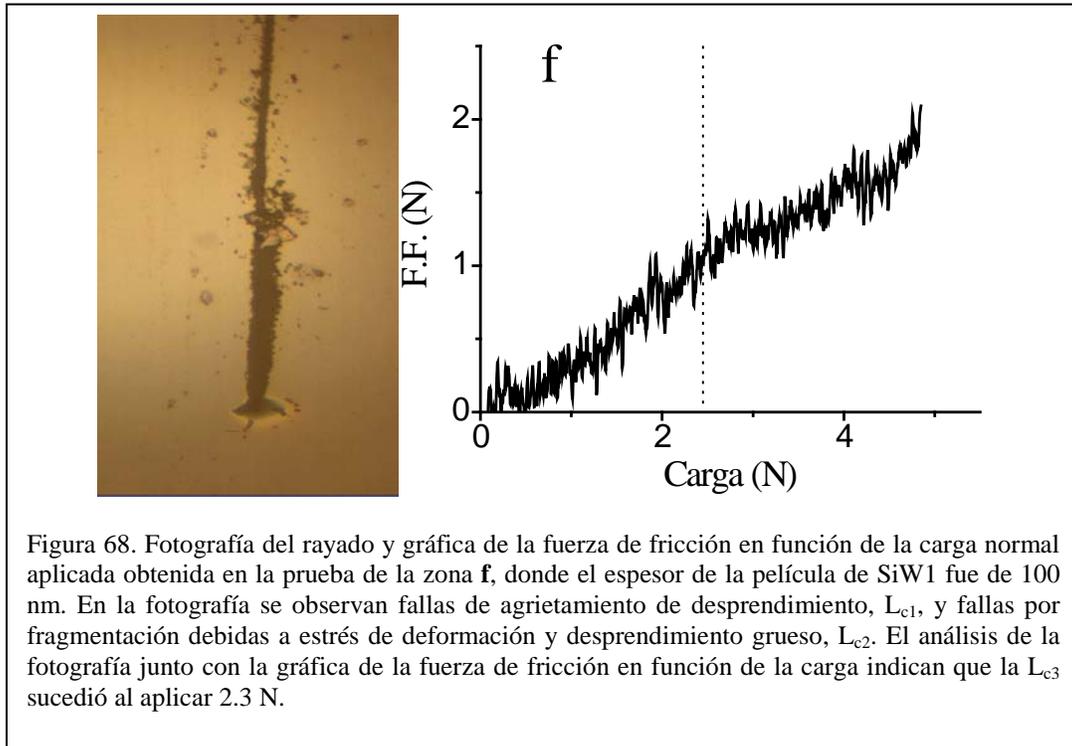
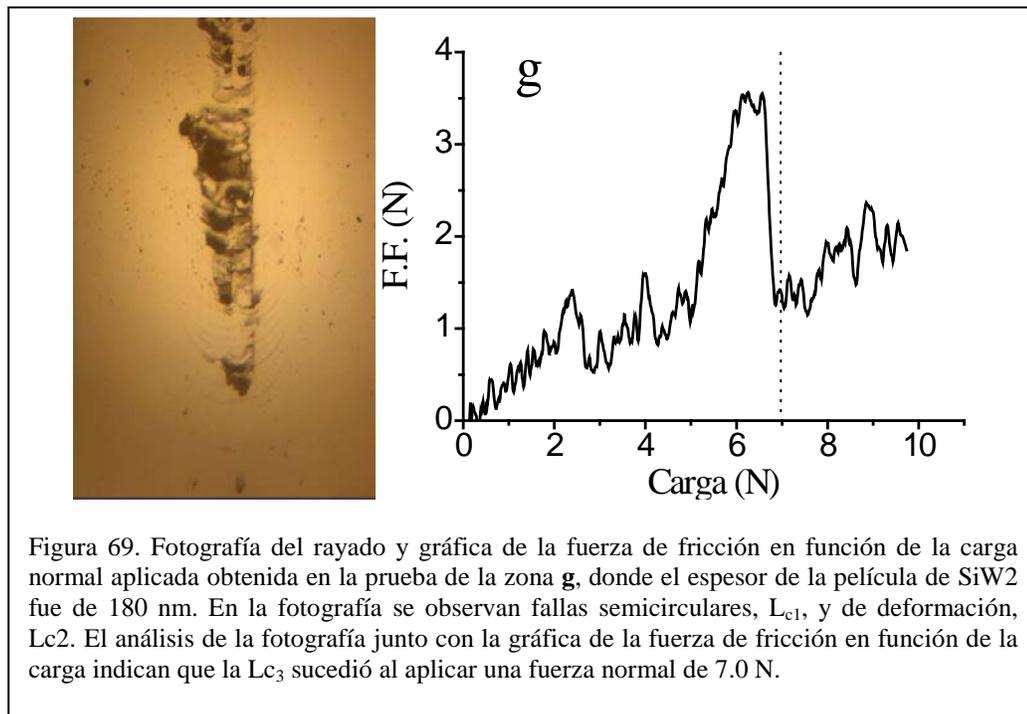
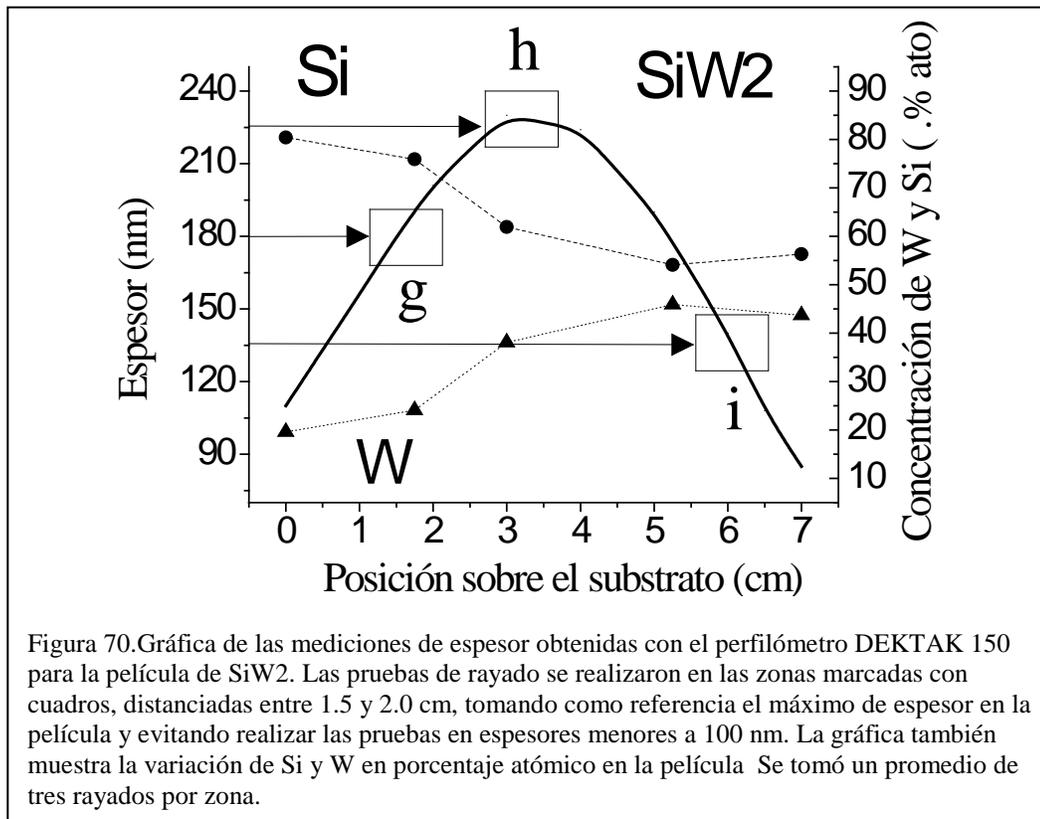


Figura 67. Fotografía del rayado y gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga normal aplicada obtenida en la prueba de la zona **e**, donde el espesor de la película de SiW1 fue de 150 nm. En la fotografía se observa fallas de deformación y desprendimiento grueso, L_{c2} . El análisis de la fotografía junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal de 5.2 N

La Figura 68. muestra el análisis realizado en la zona **f**, donde la película de SiW1 tuvo un espesor de 100 nm, con una carga incremental de 5 N y con un contracuerpo de acero AISI 52100. En la fotografía se observan fallas de agrietamiento de desprendimiento, L_{c1} , y fallas por fragmentación debidas a estrés de deformación y desprendimiento grueso. El análisis de la fotografía junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar 2.3 N.



La Figura 69 muestra la gráfica de las mediciones realizadas con el perfilómetro de la variación de espesor de la película SiW2, con los cuadros del lugar donde se realizaron las pruebas de rayado, además de la variación de Si y W en la película. La Figura 70 muestra una fotografía del rayado y la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga de la zona **g**, donde la película tuvo un espesor de 180 nm. Esta prueba se realizó con una carga incremental de 10 N y con un contracuerpo de acero AISI 52100. En la fotografía se observan fallas por agrietamiento por tensión frágil semicirculares, L_{c1} , y fallas de fragmentación debidas a estrés de deformación, L_{c2} . El análisis de la fotografía junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal de 7.0 N.



La Figura 71 muestra el análisis realizado en la zona **h**, donde la película tuvo un espesor de 225 nm, con una carga incremental de 30 N y con un contracuerpo de acero AISI 52100. En la fotografía se observan fallas por agrietamiento por tensión frágil semicirculares, L_{c1} , y fallas de fragmentación debidas a estrés de deformación y recuperación, L_{c2} . El análisis de la fotografía junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal de 24.0 N.

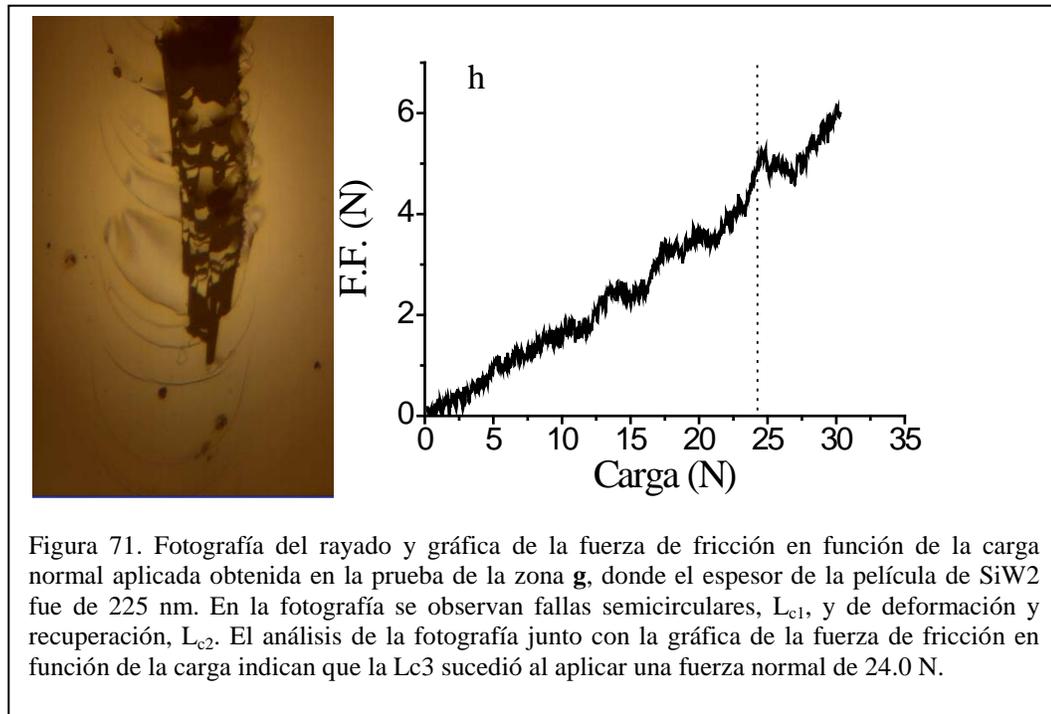
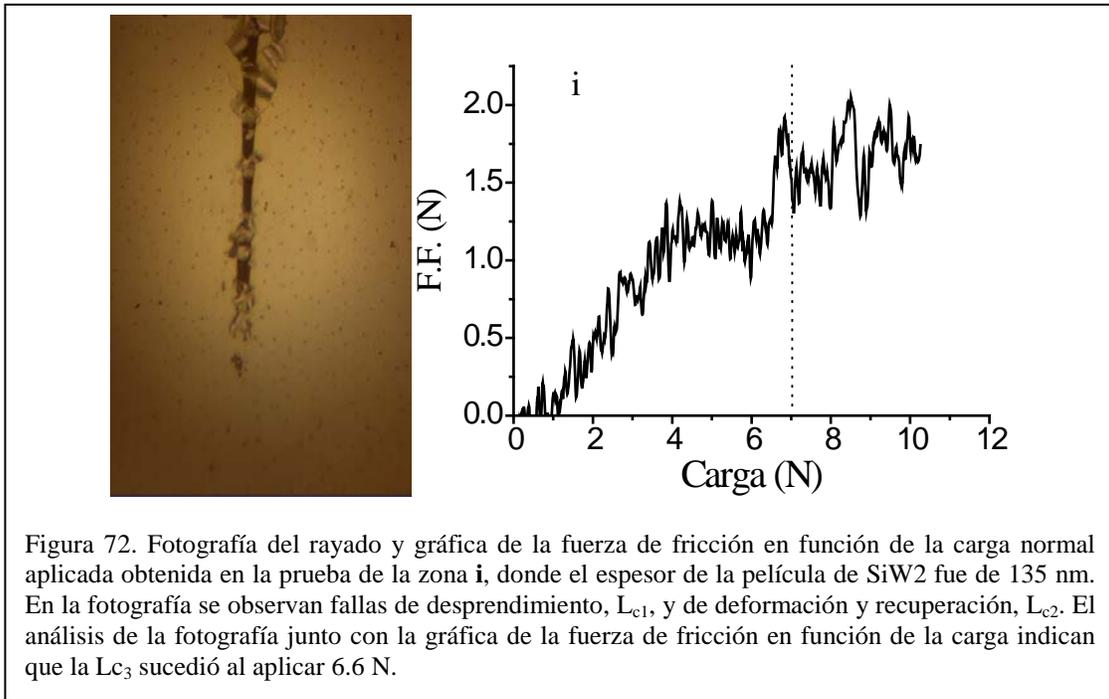
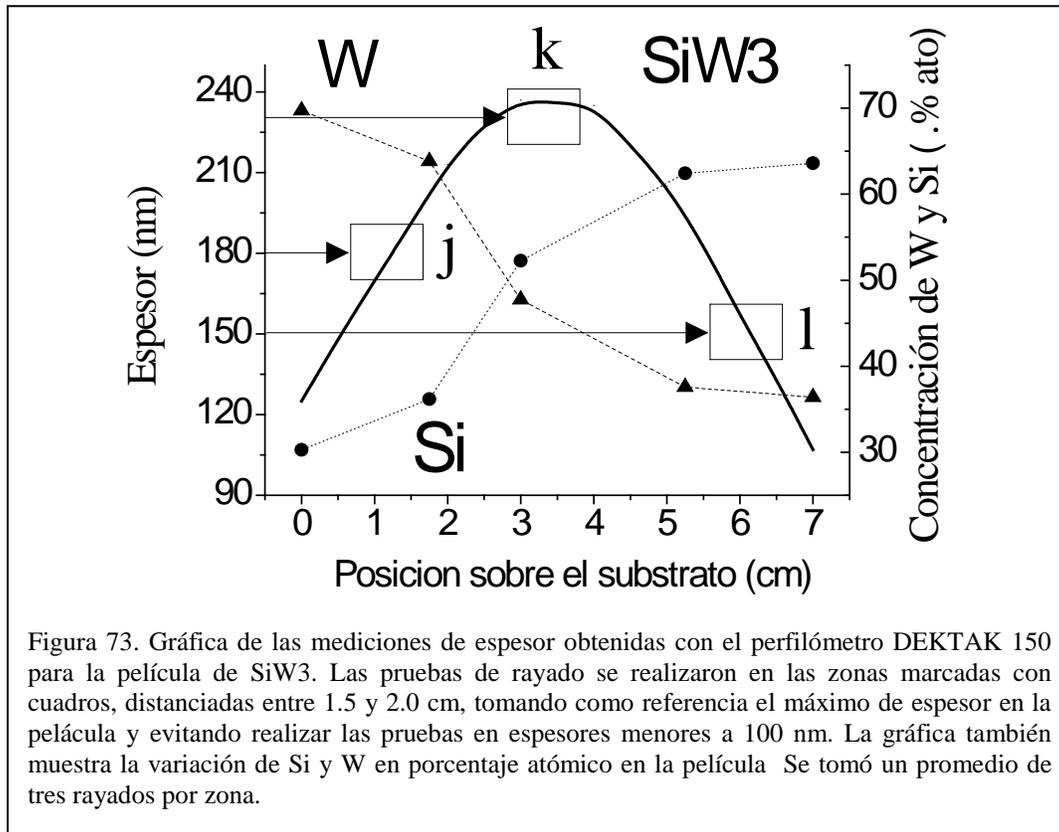


Figura 71. Fotografía del rayado y gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga normal aplicada obtenida en la prueba de la zona **g**, donde el espesor de la película de SiW2 fue de 225 nm. En la fotografía se observan fallas semicirculares, L_{c1} , y de deformación y recuperación, L_{c2} . El análisis de la fotografía junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal de 24.0 N.

La Figura 72 muestra el análisis realizado en la zona **i**, donde la película tuvo un espesor de 135 nm, con una carga incremental de 10 N y con un contracuerpo de acero AISI 52100. En la fotografía se observan fallas de agrietamiento de desprendimiento, L_{c1} , y fallas por fragmentación debidas a estrés de deformación y recuperación, L_{c2} . El análisis de la fotografía junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar 6.6 N.



La Figura 73 muestra la gráfica de las mediciones realizadas con el perfilómetro de la variación de espesor de la película SiW3, en esta gráfica se indica con cuadros el lugar donde se realizaron las pruebas de rayado, además de la variación de Si y W en la película. La Figura 74 muestra micrografías del rayado y la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga, de la zona **j**, donde la película tuvo un espesor de 180 nm. Esta prueba se realizó con una carga incremental de 5 N y con un contracuerpo de alúmina, de diámetro 1/10", debido a que se fracturó la bola de acero AISI 52100 al aplicar una carga incremental de 30 N. Para estos rayados se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido, con el fin de observar los efectos del rayado en el sustrato. En las micrografías se observan fallas por agrietamiento por tensión frágil semicirculares, L_{c1} , y fallas por fragmentación debidas a estrés de acunamiento y deformación, L_{c2} . Aunado a esto, el sustrato, que fue de vidrio, presentó fracturas. El análisis de las micrografías junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar 4.3 N.



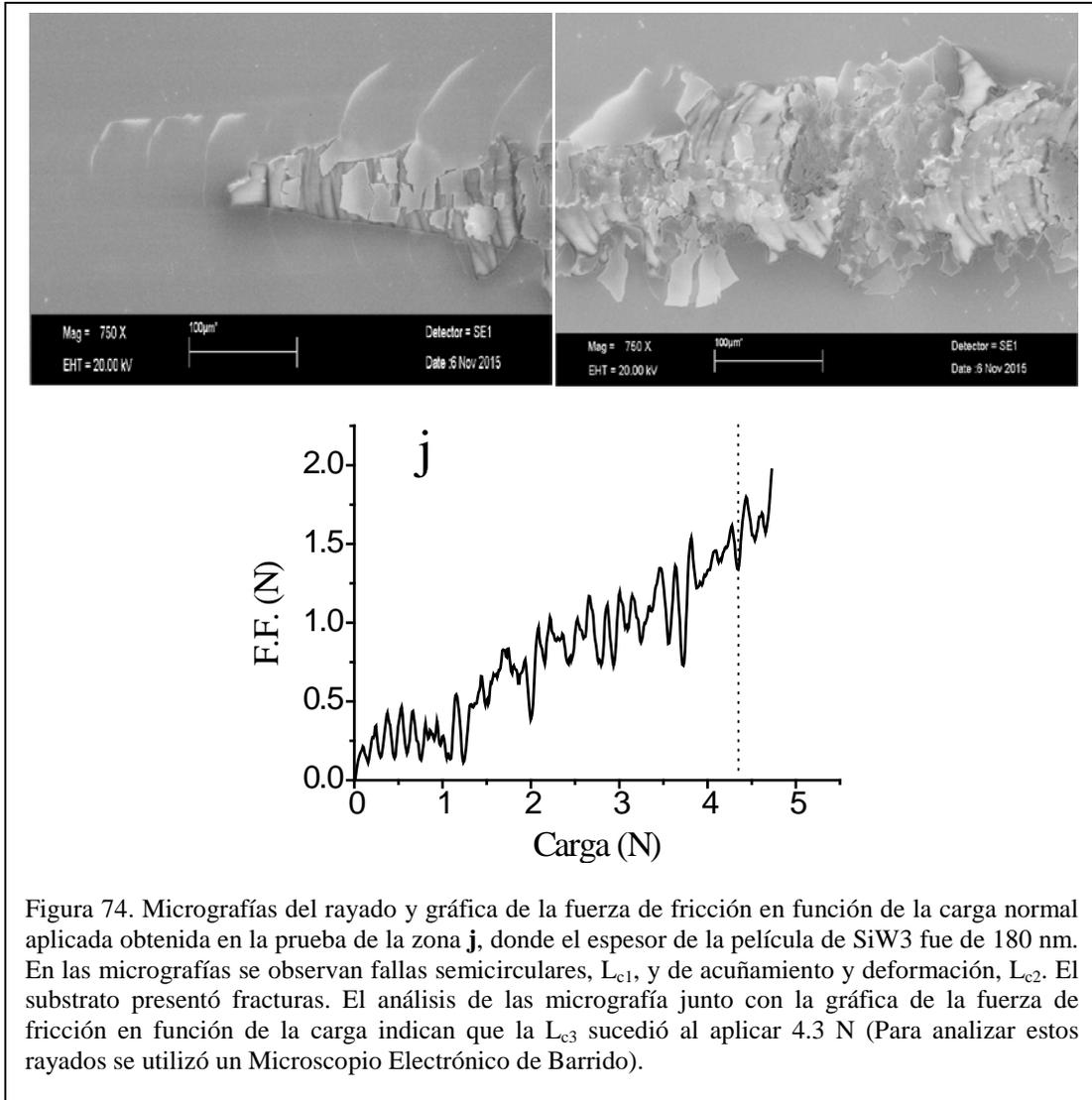


Figura 74. Micrografías del rayado y gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga normal aplicada obtenida en la prueba de la zona **j**, donde el espesor de la película de SiW3 fue de 180 nm. En las micrografías se observan fallas semicirculares, L_{c1} , y de acuñamiento y deformación, L_{c2} . El sustrato presentó fracturas. El análisis de las micrografía junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar 4.3 N (Para analizar estos rayados se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido).

La Figura 75 muestra el análisis realizado en la zona **k**, donde la película tuvo un espesor de 195 nm, con una carga incremental de 10 N y con un contracuerpo de alúmina. En las micrografías se observan fallas de agrietamiento por tensión frágil Chevron, L_{c1} , y fallas por fragmentación debidas a estrés de deformación, L_{c2} , también se observan fracturas del sustrato. El análisis de la micrografías junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal de 4.5 N.

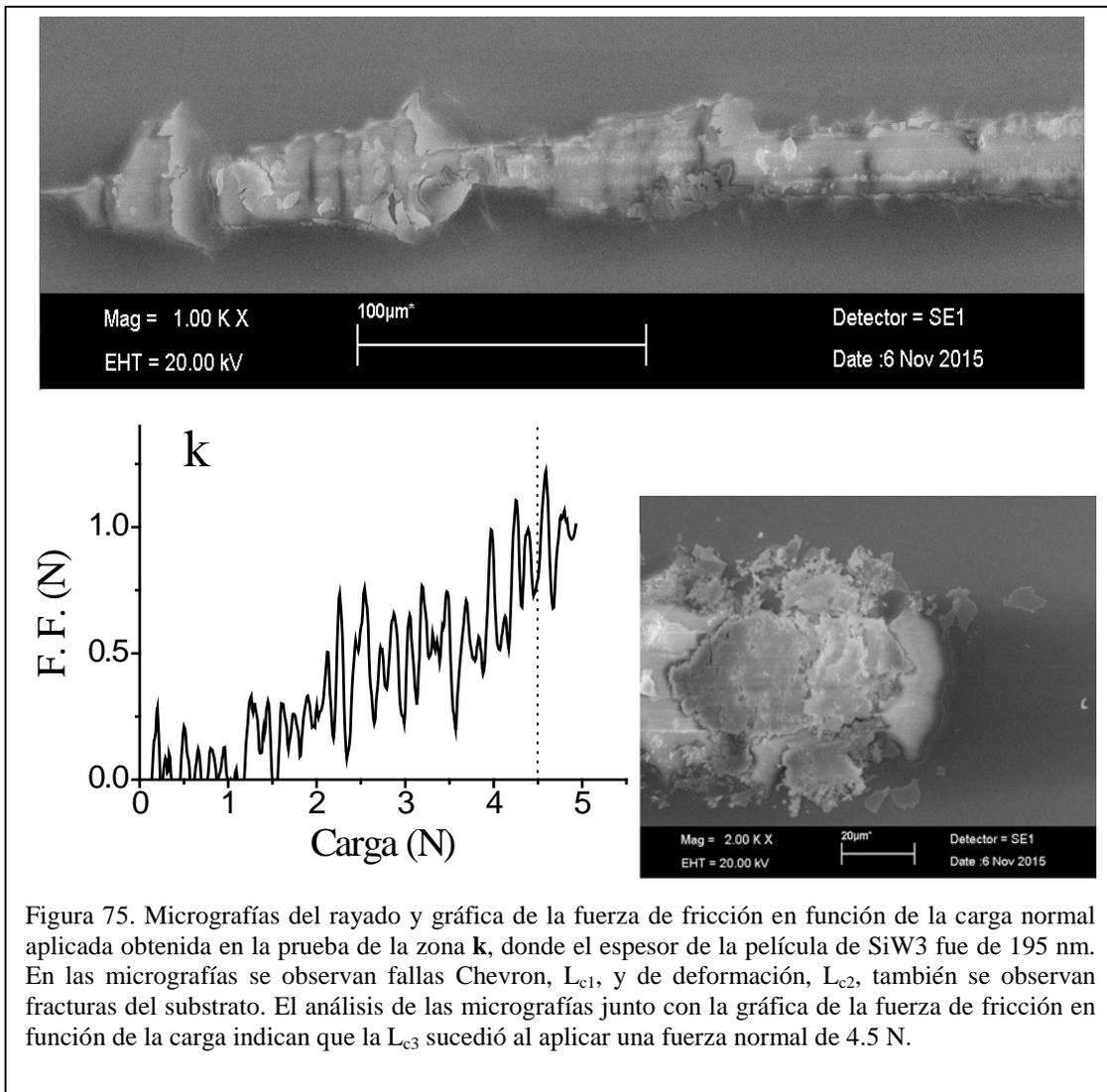


Figura 75. Micrografías del rayado y gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga normal aplicada obtenida en la prueba de la zona **k**, donde el espesor de la película de SiW3 fue de 195 nm. En las micrografías se observan fallas Chevron, L_{c1} , y de deformación, L_{c2} , también se observan fracturas del sustrato. El análisis de las micrografías junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal de 4.5 N.

La Figura 76 muestra el análisis realizado en a zona **l**, donde la película tuvo un espesor de 150 nm, con una carga incremental de 5 N y con un contracuerpo de alúmina. En las micrografías se observan fallas por agrietamiento por tensión frágil Chevron, L_{c1} , y fallas por fragmentación debidas a estrés de deformación, L_{c2} , así como las fracturas del sustrato, que en este rayado son aun más evidentes. El análisis de las micrografías junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal de 4.0 N.

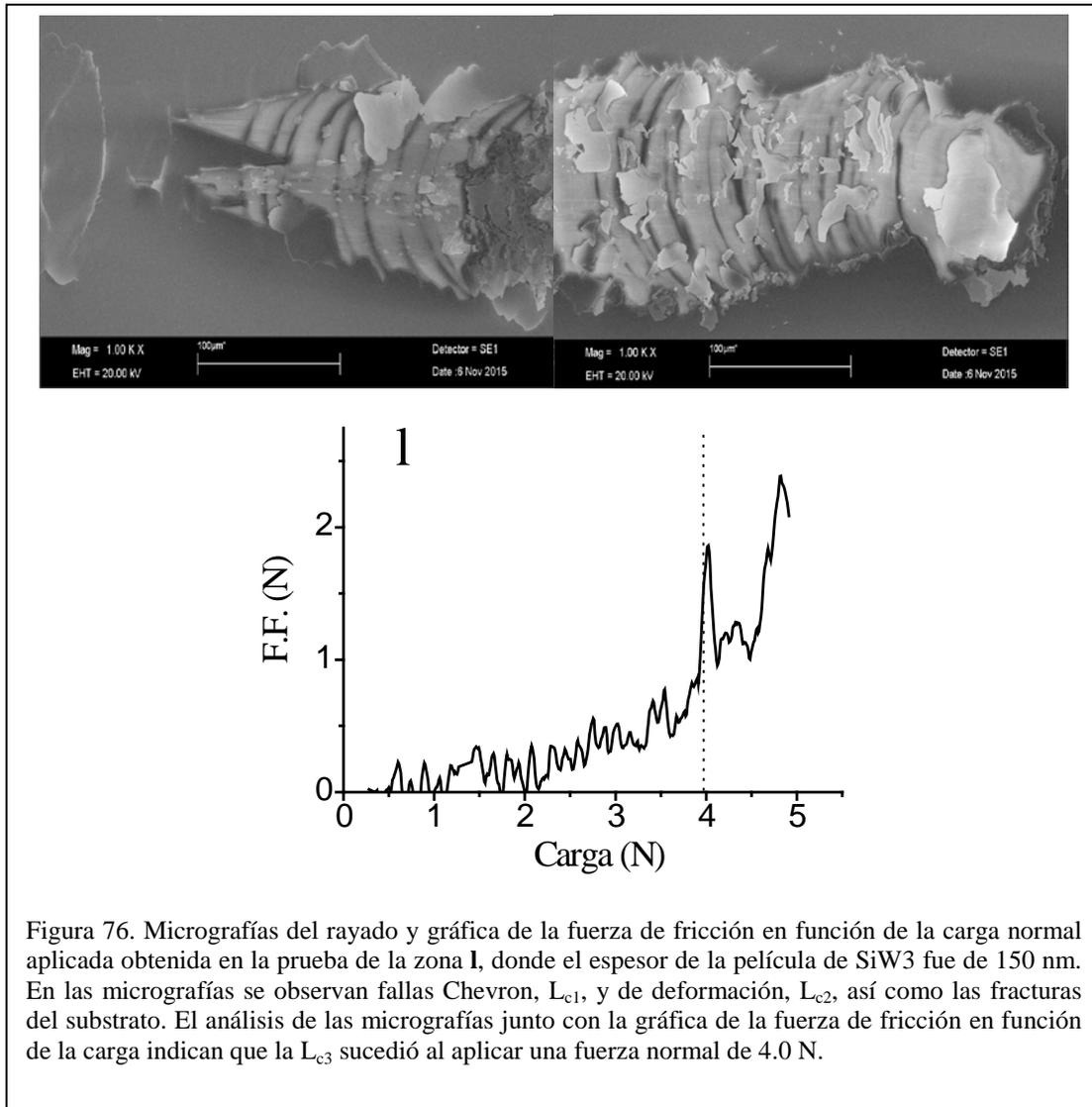


Figura 76. Micrografías del rayado y gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga normal aplicada obtenida en la prueba de la zona I, donde el espesor de la película de SiW3 fue de 150 nm. En las micrografías se observan fallas Chevron, L_{c1} , y de deformación, L_{c2} , así como las fracturas del sustrato. El análisis de las micrografías junto con la gráfica de la fuerza de fricción en función de la carga indican que la L_{c3} sucedió al aplicar una fuerza normal de 4.0 N.

Como se puede observar en las pruebas de rayado al aumentar la cantidad de W la adherencia de la película al sustrato fue mejorando, comportamiento esperado por las propiedades del W. Sin embargo, no se esperaba fracturar contracuerpo de acero AISI 52100 a una carga incremental de 30 N, como fue el caso de la película de SiW3. Tal hecho fue sorprendente, lo cual nos orilló a utilizar el contracuerpo de alúmina, ya que tiene mayor dureza y menos deformación, comparado con acero AISI 52100, tomando en cuenta que el espesor de las películas estuvo entre 150 y 235 nm (ya que los estudios de pruebas mecánicas de rayado en películas, por lo general, son en películas con espesores mayores a una micra). Este estudio continuará para las películas de C y Ge con W, también se debe considerar que hay escasa información en la literatura de pruebas mecánicas en películas de

Si con W. Cabe resaltar que este resultado tiene la característica de que hubo aumento en el rendimiento de pulverización catódica para W, lo cual hace que las películas sean únicas.

Conclusiones

El rendimiento de la pulverización catódica es considerado como un número fijo, imperturbable sin importar las condiciones experimentales en la técnica de pulverización catódica con magnetrón. El objetivo del este trabajo fue demostrar y medir la variación del rendimiento de pulverización catódica cuando se realizan experimentos de co-pulverización catódica.

Hemos demostrado la existencia del ARPC para C y Si, agregando átomos de W en la superficie de su surco. De esta manera, corroboramos el ARPC para C, ya reportado en la literatura y encontramos que existe el fenómeno para Si, para el cual no existen datos experimentales sobre el ARPC.

S. Berg mencionó que para poder observar el fenómeno debe mantenerse la siguiente relación entre las masas de los átomos involucrados:

$$M_A < M_I < M_B$$

Donde M_A , M_I y M_B , son las masas del blanco, ion y del átomo pesado. Al no observar el fenómeno para Ge, se corrobora esta relación.

El Código CO-SS es una herramienta muy útil para medir el rendimiento de pulverización catódica, además de la distribución de los elementos en la película y la distribución angular de los átomos expulsados del blanco. Con CO-SS logramos medir el ARPC para los elementos usados tomando como referencia el depósito de los elementos puros y cuantificar cómo cambiaba al agregar piezas sobre el surco, al comparar las simulaciones con las mediciones del perfilómetro y la técnica RBS.

El sistema usado para los experimentos es convencional y simple, es decir, la co-pulverización catódica realizada se basó en un sistema de depósito con blanco y substrato cara a cara, solamente adhiriendo piezas de W sobre el surco del blanco, y, por el mismo proceso, átomos de W se depositarán sobre el surco, provocando un cambio en la cascada de colisiones lineales, expulsando más átomos del blanco, y afectando, al mismo tiempo, la distribución angular de los átomos expulsados. Con esta configuración no es necesario irradiar los blancos con sistemas secundarios para agregar átomos pesados algo que es costoso a niveles industriales para aumentar el rendimiento de C y Si.

La distribución angular de los átomos expulsados juega un rol muy importante en la película en crecimiento porque de ella dependerá la composición y distribución de espesor de la película. Este tema no está bien estudiado en la literatura a pesar de su importancia. Lo que se encuentra son simulaciones Montecarlo con códigos complicados de usar. En este trabajo se estudió el cambio en la distribución angular de los átomos de C y Si debida a

los átomos de W que se encuentran en el surco. Se encontró que existe una relación entre la cantidad de átomos de W, debido a las piezas agregadas al surco, y la distribución angular en la que salen expulsados los átomos que componen el blanco.

Los experimentos de este trabajo están en el intervalo de energía donde la cascada de colisiones es lineal, o sea, menor a 1 keV, pero al tener átomos de W en la superficie del surco pasamos a una zona *spike*, generada con menos energía, donde muchos átomos están en movimiento. Los átomos que no logren salir por ese canal generarían una zona de *spike* debido a que se encontrarían re botando, tipo pin-pon, con los átomos de W, en una profundidad que puede ir desde la superficie hasta aproximadamente de 3 nm. Al aumentar las piezas de W también incrementan, subsecuentemente, varios eventos superficiales:

6. Aumenta el número de átomos en el surco, esto provoca
7. Más colisiones entre los átomos que componen el blanco y los átomos de W, por lo tanto existen
8. Más átomos que componen al blanco en dirección hacia la superficie, lo cual implica
9. Más energía depositada cerca de la superficie, es se traduce en un
10. Mayor número de átomos expulsados del blanco.

Aunado a estos eventos, la presencia de átomos de W en la superficie del surco puede desviar la trayectoria de los iones incidentes de Ar, por colisiones elásticas, a ángulos mayores a 60°, donde el rendimiento de pulverización catódica tiene un mayor valor, favoreciendo aún más la expulsión de átomos.

Las pruebas de tribología realizadas a las películas de Si y SiW1, 2 y 3, mostraron que la $L_{c1,2,3}$ depende de la composición y espesor de la película depositas. El W es un material con propiedades mecánicas muy especiales, el objetivo de ese estudio fue observar cómo es afectada la adherencia de las películas al sustrato. Este estudio continuará para las películas de C y W. El valor más sorprendente fue la película de SiW3, película que soportó una carga incremental de 10 N, en su parte de mayor espesor, con un contracuerpo de alúmina. Esto requiere mayor estudio debido a que existen pocos trabajos de rayado para este tipo de película. El trabajo futuro a realizar es: depositar las mismas películas con mayor espesor para poder descartar la influencia del sustrato y realizar pruebas de adherencia para evitar deformaciones fracturas del sustrato, además pruebas de microdureza.

Referencias

- [1] *Atom Assisted Sputtering Yield Amplification*. S. Berg *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A 10(4) 1592-1596. 1991.
- [2] *Resputtering effects during ion beam assisted deposition and the sputter yield amplification effect*. S. Berg and I. Katardjiev. Surf. and Coat. Tech. 84(1996) 353-362.
- [3] *Modelling of sputtering yield amplification effect in reactive deposition of oxides*. T. Kubart *et al.* Surf. and Coat. Tech. 204(2010) 3882-3886.
- [4] *Increasing the carbon deposition rate using sputter yield amplification upon serial magnetron co-sputtering*. Rüdiger M. Schmidt, Patrick Ries, Andreas Pflug, Matthias Wuttig, Tomas Kubart. Surface & Coatings Technology 252 (2014) 74–78
- [5] *Reactive Magnetron Sputtering: from fundamentals to high deposition rate processes*. T. Kubart. The Twelfth International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP 2013) 5-9.
- [6] *Reactive sputter deposition of Al doped TiOx thin films using titanium targets with aluminium inserts*. B.R. Braeckman, F. Boydens, D. Depla, D. Poelman. Journal of Alloys and Compounds 578 (2013) 44–49
- [7] *Ion beam analysis and co-sputtering simulation (CO-SS) of bi-metal films produced by magnetron co-sputtering*. J. Cruz, E. Andrade, S. Muhl, C. Canto, O. de Lucio, E. Chávez, M.F. Rocha, E. Garcés-Medina. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 371 (2016) 268–272
- [8] *Materials Science of Thin Films*. M. Ohring. 2nd Edition. Academic Press 2002.
- [9] *Principles of Vapor Deposition of Thin Films*. S. Harsha. Elsevier Science. 2006
- [10] *Reactive Sputter Deposition*. D. Depla, S. Mahieu. Springer. 2008
- [11] Sigmund, P. Physical Review 184(2), 383 (1969)
- [12] *Matematisk-Fysiske Meddelelser Udgivet Af Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*. Lindhard, et al. 36(10), 3 (1968).]
- [13] *Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides*. D. Depla *et al.* Jour. of App. Phys. 101. 013301 (2007).

- [14] *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. D. M. Mattox 2nd. Edition. Elsevier Science 2010.
- [15] *Key aspects of sputtering illustrated by the use of multi-element powder mixtures*. F. Boydens. PhD thesis, Gent University, Belgium, (2013)
- [16] *Energy Dependence of the Ion-induced Sputtering Yields of Monatomic Solids*. N. Matsunami *et al.* Atomic Data and Nuclear Data 31(1984)1-80
- [17] *Síntesis y Simulación de la Preparación de Películas Basadas en Aluminio y Titanio Depositadas por Sputtering con Magnetron*. Julio César Cruz Cárdenas. Tesis Maestría. México, 2012.
- [18] *Contribution of anisotropic velocity distribution of recoil atoms to sputtering yields and angular distributions of sputtered atoms*. Y. Yamamura. Radiation effects 55(1-2):49-55. 1983.
- [19] Mahan, J. E, Vantomme, A. J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1976 (1997)
- [20] *Backscattering Spectrometry*. W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet. Academic Press. 1978.
- [21] *Instrumentation for PIXE and RBS*. IAEA-TECDOC-1190. International Atomic Energy Agency. Austria. (2000).
- [22] SIMNRA. <http://home.rzg.mpg.de/~mam/>
- [23] *An introduction to Surface analysis by XPS and AES*. J. F. Watts and J. Woltstenholme, Atomic and Nuclear Analytical Methods. H. R. Verma. Springer Science. 2003
- [24] *Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus*. ASTM Standard G171 (03).
- [25] *DEKTAK 150*. Surface Profiler. User's Manual
- [26] Atomic and nuclear analytical methods, XRF, Mossbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopy Techniques. H. R. Verma. Springer Science. 2007.
- [27] *High accuracy traceable Rutherford Backscattering spectrometry of ion implanted samples*. J. L. Colaux and C. Jeynes. Anal. Methods, 2014, 6, 120.
- [28] *Elemental thin film depth profiles by ion beam analysis using simulated annealing - a new tool*. C. Jeynes, N. P. Barradas, P.K.Marriott, G.Boudreault, M.Jenkin, E. Wendler, R. P. Webb. J. Phys. D: Appl. Phys. 36 R97. 2003.

- [29] *Influence of composition and process parameters on the internal stress of the carbides of tungsten, chromium, and titanium.* E. Bergmann and J. Vogel. Journal of Vacuum Science & Technology A **5**, 70 (1987).
- [30] *Tungsten and tungsten-carbon thin films deposited by magnetron sputtering.* Ph. Gouy-Pailler and Y. Pauleau. Journal of Vacuum Science & Technology A **11**, 96 (1993);
- [31] *Influence of composition and process parameters on the internal stress of the carbides of tungsten, chromium, and titanium.* E. Bergmann and J. Vogel. Journal of Vacuum Science & Technology A **5**, 70 (1987).
- [32] *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films.* H. Luth. Fifth Edition. Springer Science. 2010.
- [33] *Auger and XPS characterization of a multi layered Ti-Co-Si system for self aligned silicides purposes: a stoichiometry and chemical investigation.* Stefano G. Alberici. Alessandro Giussani. Enrica Ravizza. Materials Science and Engineering: B. Volumes 114-115, Pages 203-208. 2004
- [34] *Concentration microprofiles in iron silicides induced by low energy Ar⁺ ion bombardment.* Zexian Cao, Hans Oechsner. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. Volume 168, Issue 2, June 2000, Pages 192-202
- [35] J. P. Biersack and L. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth., vol. 174, 257, 1980
- [36] *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control.* D. M. Mattox. Noyes Publications, 1998.
- [37] *Ionization of sputtered material in a planar magnetron discharge.* C. Christou and Z. H. Barber. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **18**, 2897 (2000).
- [38] *Formation of atomic secondary ions in sputtering.* A. Wucher. Applied Surf. Sci. **255**. 1194-1200 (2008)
- [39] *Critical distance for secondary ion formation: Experimental SIMS measurements.* Y. Kudriavtsev. S. Gallardo. A. Villegas. G. Ramirez. R. Asomoza. Applied Surface Science. Volume 255, Issue 4, 2008, Pag 877-879.

- [40] *Effect of the local electronic temperatura on secondary-ion spectra.* D. Klushin, Y. Gusev, S. Lysenko, I. Urazgil. Physical review B. Condensed Matter. Vol. 54, No. 10, PP. 7062-7066. 1996.
- [41] Angular distribution of particles sputtered from Cu, Pt and Ge. targets by keV Ar⁺ ion bombardment. H. H: Andersen, B. Stenum, T. Sorensen and H. J. Whitlo. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. 459-465. (1985).
- [42] P. Riccardi, M. Ishimoto, P. Barone, R. A. Baragiola. Surf. Sci. 571 (2007) 1305-L310.