

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“CARACTERIZACIÓN DE LOS DEPÓSITOS PRODUCIDOS
POR UN SISTEMA DE DESCARGA DE ARCO CON ÁNODO
REFRACTARIO CALIENTE CILÍNDRICO (CHRAVA).”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA

FÍS. IVÁN CAMPS BALABANOV

TUTOR: DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1.	Introducción.....	5
2.	Descargas Eléctricas y Arcos.....	7
2.1.	Plasma.....	9
2.2.	Ignición del Arco.....	12
2.3.	Arco Catódico y Anódico.....	13
2.4.	HRAVA.....	19
2.5.	CHRAVA.....	20
3.	Control de Macropartículas (MP's).....	21
4.	Técnicas de Caracterización.....	24
4.1.	Plasma.....	24
4.1.1.	Sonda Electrostática.....	24
4.1.2.	Espectroscopía Óptica de Emisión (OES).....	27
4.2.	Depósitos.....	28
4.2.1.	Perfilometría.....	28
4.2.2.	Difracción de Rayos-X (XRD).....	30
4.2.3.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	31
4.2.4.	Espectroscopía de Fotones de Rayos-X (XPS).....	33
4.2.5.	Fenómenos de Luminiscencia.....	34
4.2.5.1.	Termoluminiscencia (TL).....	35
4.2.5.2.	Aplicaciones de TL.....	37
4.3.	Óxido de Aluminio.....	38
5.	Desarrollo Experimental.....	39
6.	Resultados.....	48
6.1.	Plasma.....	48
6.1.1.	Temperatura Electrónica.....	48
6.1.2.	Densidad del Plasma.....	49
6.1.3.	Flujo Iónico.....	51
6.1.4.	Espectroscopía Óptica de Emisión (OES).....	53
6.2.	Sistema CHRAVA.....	57
6.2.1.	Voltaje y Corriente de Arco.....	57
6.2.2.	Temperatura del Ánodo.....	59
6.3.	Depósitos en Vacío.....	60
6.3.1.	Tasas de Depósito y Rugosidades.....	60
6.3.2.	SEM.....	63
6.4.	Depósitos Reactivos.....	66
6.4.1.	Tasas de Depósito.....	66
6.4.2.	XRD.....	67
6.4.3.	SEM.....	68
6.4.4.	Composición.....	70
6.4.5.	Termoluminiscencia.....	71
7.	Conclusiones.....	73
8.	Referencias.....	74

Resumen

En el presente trabajo se muestran las caracterizaciones de un novedoso sistema de depósito de arco con la característica de tener un ánodo refractario caliente. Por medio del análisis del plasma en vacío, llevado a cabo con una sonda electrostática cilíndrica, se encontraron temperaturas electrónicas promedio de 2 eV, densidades de plasma de 0.5 a $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, flujos de iones de 0.6 a 3.5 mA cm^{-2} , los estudios de espectroscopía de emisión óptica (OES) mostraron la presencia de las líneas de emisión de Al I y Al II, únicamente. Las caracterizaciones de los recubrimientos obtenidos mostraron que las tasas de depósito fueron entre 0.8 y 4 nm/s y se lograron rugosidades (Ra) tan bajas como 25 nm, lo cual demuestra que fue posible depositar recubrimientos con una densidad de macropartículas muy baja, ya que esto es una enorme desventaja de los sistemas de arco. Se hicieron mediciones del voltaje y corriente de arco en función del tiempo y de la aplicación de un campo magnético externo. Igualmente se midieron los valores de temperatura del ánodo usando un pirómetro a través de una ventana de ZnS, en función del tiempo y la corriente de arco, obteniendo un valor máximo de 1800 °C y una tasa de calentamiento de 111 °C/s. Además se mostró la capacidad del sistema de producir depósitos reactivos sin afectar la estabilidad del mismo, en particular óxido de aluminio. Los estudios cristalográficos y de composición de estas muestras indicaron la formación de alúmina en fase amorfa. Estos materiales fueron analizados por la técnica de termoluminiscencia, mostrando buenas características que lo hacen buenos candidatos para aplicaciones basadas en este fenómeno.

Abstract

In the present work we present the characterization of a novel vacuum arc system with the characteristic of having a hot refractory anode. The plasma analysis in vacuum was carried out using a cylindrical electrostatic probe; we found that the mean electronic temperature was 2 eV, the plasma density was in the range of 0.5 to $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, the ion flux between 0.6 and 3.5 mA cm^{-2} . The optical emission spectra (OES) measurements found only the emission lines of Al I and Al II. The characterization of the produced coatings showed that the deposition rate was in the range of 0.8 to 4 nm/s and the roughness (Ra) was as low as 25 nm, which demonstrated that it was possible to deposit films with low macroparticle densities. This aspect is the principal disadvantage of the vacuum arc process. Measurements of the arc voltage and current were performed as a function of time and the external magnetic field. We also measured the anode temperature, using a pyrometer through a ZnS window, as function in time and arc current, the maximum value was 1800 °C with heating rates of up to 111 °C/s. We also showed the capability of the system to produce reactive deposits, aluminum oxide, without affecting the process stability. The crystallographic and compositional studies indicated the formation of amorphous alumina. These materials were analyzed by thermoluminescence and showed good characteristics which make them good candidates for applications based on this phenomenon.

1. Introducción.

Los recubrimientos y películas delgadas, principalmente con espesores de unos cuantos micrómetros (10^{-6} m) inclusive de algunas décimas de nanómetro (10^{-9} m), presentan un gran interés de estudio y desarrollo para diversas aplicaciones industriales, médicas, de telecomunicaciones, entre muchas otras. Para su producción existe una amplia gama de técnicas y cada una presenta distintas ventajas e inconvenientes, como pueden ser: las velocidades de producción de los recubrimientos, la homogeneidad de estos depósitos, los costos de los sistemas de operación y control, la habilidad de cada técnica para producir cierto tipo de materiales compuestos, aleaciones, etc. Por mencionar algunas técnicas se encuentran: erosión catódica (Sputtering), ablación láser, evaporación térmica, depósito químico de vapores asistido por plasmas (PECVD), implantación de iones, y las basadas en descargas de arco, que serán de interés para el desarrollo de este trabajo, entre muchas otras (1; 2).

En los sistemas mencionados que involucran plasmas, el estudio de las propiedades de las especies presentes en los diferentes procesos de depósito (temperatura electrónica, densidad de plasma, flujo de iones, etc.), en relación de las condiciones y parámetros experimentales (voltajes y corrientes aplicados en los sistemas, presión de trabajo, distancia entre electrodos, etc.), determinan en gran medida las propiedades y características de los recubrimientos (velocidad de crecimiento, homogeneidad, composición química, dureza, adherencia, resistencia al desgaste, etc.). Donde la composición química además de ser afectada por el plasma también obviamente depende de los precursores utilizados.

La Ciencia e Ingeniería de Materiales estudia principalmente problemas concernientes a materiales con propósitos muy específicos en casi todos los sectores de la educación, industria, medicina, electrónica, entre muchos otros. Estos materiales pueden ser desde aleaciones, soluciones sólidas, cerámicos, hasta materiales orgánicos, y poliméricos. La selección de la técnica adecuada para su producción tiene que ver con sus ventajas, desventajas y limitaciones.

Las técnicas basadas en descargas de arco presentan ciertas propiedades de particular interés, entre algunas de ellas están el que pueden poseer altas tasas de depósito (desde 1 hasta 10 nm/s). Es decir, producir recubrimientos mucho más rápido que otras técnicas, que en el sector de aplicación implica un enorme beneficio. Hoy en día tales técnicas son altamente utilizadas para recubrimientos con fines decorativos o para piezas de corte y confección, que puedan alcanzar altas durezas (por lo general mayores a 15 GPa), buenas adherencias y buenas resistencias al desgaste. La limitación principal de su aplicabilidad es la inhomogeneidad de sus recubrimientos, esto es debido a la incorporación de material fundido no vaporizado en forma de pequeñas gotas conocidas como macropartículas (MP's). Además, las descargas de arco presentan alto grado de ionización de los precursores del recubrimiento debido a la alta emisión de electrones durante el proceso. Esto permite la utilización de campos magnéticos eficientemente para filtrar al plasma y evitar la incorporación de las macropartículas en los recubrimientos (*Filtered Vacuum Arc*, FVA), así como el uso de polarización para recubrir sustratos con formas complejas. Más recientemente se ha desarrollado la técnica HIPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*), la cual es una

combinación de técnicas basadas en descargas de arco y erosión catódica con magnetrón (3), resultando en una técnica que cuenta con los beneficios de ambas.

En el presente trabajo se describirán las principales características de las descargas de arco, así como sus desventajas y limitaciones para ciertas aplicaciones. Así mismo, se mencionarán algunas modificaciones propuestas por diferentes autores con anterioridad para mejorar las propiedades de los recubrimientos producidos por esta técnica, y las modificaciones que se han hecho en el desarrollo de esta tesis optimizando las ideas antes desarrolladas. También se presentarán las modificaciones a un sistema de Descarga por Arco con Ánodo Refractario Caliente Cilíndrico (*Cylindrical Hot Refractory Anode Vacuum Arc*, CHRAVA, por sus siglas en inglés), los sistemas de monitoreo de la descarga, estudios de las propiedades del plasma, así como su efecto en los recubrimientos producidos.

En la Sección 2 se proveerá de un marco teórico de plasmas, sistemas de ignición de arco y algunas modalidades de descargas de arco. En la Sección 3 se tocará una de las principales desventajas de las descargas de arco, las macropartículas y distintos arreglos para disminuir su incorporación en los recubrimientos. En la Sección 4 se describirán brevemente los principios operacionales de las técnicas de caracterización utilizadas en el desarrollo de este trabajo. En la Sección 5 se presentarán los detalles experimentales de los sistemas de operación, monitoreo, adquisición de datos e interpretación de resultados, en los casos que las mediciones no hayan sido directas. En la Sección 6 se mostrarán los resultados de las mediciones de Sonda Electrostática y Espectroscopía Óptica de Emisión, Voltaje y Corriente de Arco, Tasas de Depósito y Homogeneidad de los recubrimientos.

También, fue de amplio interés que el sistema CHRAVA pudiese producir depósitos reactivos de una manera estable y controlada, ya que esto lo podría hacer atractivo para la producción de una mayor variedad de películas y recubrimientos. En la Sección 6.4 se muestran las caracterizaciones realizadas a los depósitos producidos en presencia de una atmósfera reactiva, para el caso del presente trabajo se buscaron diferentes condiciones para depositar óxido de aluminio.

2. Descargas Eléctricas y Arcos.

Una descarga eléctrica es el paso de corriente eléctrica a través de un medio aislante, por ejemplo un relámpago en aire. Cuando se aplica una diferencia de potencial suficientemente grande ocurre una ruptura eléctrica, y el medio cambia de aislante a conductor. Parte de este medio se ioniza formando un plasma y la corriente eléctrica es conducida por el movimiento de iones y electrones (4).

En la mayoría de las descargas eléctricas, la principal parte de la corriente eléctrica es llevada por los electrones. El papel de la región catódica, es el de proveer suficientes electrones para que la corriente eléctrica pueda ser sostenida durante el resto de la descarga. Los dos tipos de descargas más estudiadas son las descargas luminiscentes (*glow discharge*) y las descargas por arco.

Las descargas luminiscentes usan un cátodo frío que tiene un campo eléctrico moderado, así que emisiones tanto termoiónicas y de campo son insignificantes. La mayor componente de emisión de electrones de una superficie es por medio de la emisión secundaria de electrones, producida por el bombardeo de iones, átomos metaestables, y fotones emitidos. Cada electrón primario emitido del cátodo (o extraído del gas de fondo) es acelerado por el campo eléctrico, así colisionando y ionizando los átomos presentes en el medio, generando un nuevo electrón, un electrón secundario. Este nuevo electrón y el anterior son acelerados por acción del campo eléctrico hasta que éstos colisionan ionizando a otros dos átomos, y así sucesivamente, en una reacción en cadena. La caída de voltaje en el cátodo es aproximadamente igual al voltaje mínimo de ruptura para el mismo gas y el material del cátodo, y es típicamente entre 150-450 V. Como consecuencia de esta enorme caída de potencial en el cátodo, los iones son acelerados hacia éste e impactan con altas energías, causando erosión del material del cátodo. Por esta razón es que las descargas luminiscentes sean usualmente utilizadas en depósitos por "*Sputtering*".

Un proceso alternativo para producir electrones, que requiere menos potencia de entrada por electrón, ocurre si la corriente de electrones emitidos es concentrada en un área muy pequeña de la superficie del cátodo, del orden de las micras a los que se denomina puntos catódicos. Si la corriente que fluye por los puntos catódicos es lo suficientemente grande, se producirá localmente una alta temperatura, aunque el cátodo en bulto se encuentre a una menor temperatura. Esta alta temperatura local contribuye significativamente a la emisión termoiónica de electrones, y la alta concentración de corriente produce un plasma local de alta densidad. Debido a las dimensiones pequeñas de los puntos catódicos, inclusive con un pequeño potencial se puede crear un campo eléctrico intenso, el cual puede causar emisión de electrones desde la superficie del cátodo por efecto de campo. El escenario anterior describe las descargas por arco, y la región local del cátodo que provee la emisión de electrones es conocida como punto catódico. La principal diferencia entre descarga luminiscente y descarga por arco, es el potencial entre los electrodos, donde para los arcos es menor a 100V, en contraste a los 0.5-1 kV de las descargas luminiscentes. Los arcos pueden ocurrir a altas presiones, por ejemplo: ambientales, como ocurre en las soldadoras por arco, y a bajas presiones como en las luces fluorescentes. Inclusive a presiones todavía más bajas, los puntos catódicos no sólo son responsables de emitir electrones,

sino también de proveer un plasma de vapores metálicos, el cual en ausencia de gas de fondo sirve como medio conductor para que ocurra la descarga por arco en vacío.

Clasificación de las Descargas.

Por su mecanismo de ionización. (5)

- a) Descargas no espontáneas o no mantenidas: en éste la conductividad del gas se mantiene mediante fuentes exteriores de ionización conocidas como ionizadores; los iones que se forman y los electrones libres por efecto del campo eléctrico adquieren un movimiento dirigido, es decir, surge una corriente eléctrica. Fundamentalmente son conocidos dos métodos para llevar a cabo la ionización en una descarga de este tipo:
 - i. Alta temperatura (termo-ionización): si calentamos un gas, gran parte de sus moléculas adquieren la energía suficiente para la ionización de otras moléculas del gas al hacer que choquen unas con otras, superando el potencial de Coulomb.
 - ii. Radiación externa (foto-ionización): si la longitud de onda de esta radiación es lo suficientemente corta puede producir ionización en el gas. Entre algunos tipos de radiación están los Rayos-X, radiación gamma, luz ultravioleta, entre otros.
- b) Descargas automantenidas (autómatas): para este caso, la ionización del gas se produce principalmente por la propia descarga, es decir, sin fuentes externas. Se caracteriza por una densidad mayor de corriente eléctrica, algunos ejemplos son:
 - i. Descarga por chispa: el ejemplo más sencillo es aquella que se produce entre dos placas metálicas paralelas, se caracteriza por su brevísima duración y gran intensidad de corriente. La creación de una región de presión muy alta y su desplazamiento por el gas de los efectos acústicos que acompañan esta descarga.
 - ii. Descarga por arco: un ejemplo serían dos barras de grafito incandescentes alimentadas por una tensión eléctrica. El cátodo incandescente produce electrones (por medio de emisión termo-iónica). Esta descarga también puede ocurrir entre electrodos metálicos.
 - iii. Descarga luminiscente o de resplandor: una variedad importante de descarga espontánea concierne a este tipo, consta de un alto de voltaje, baja corriente de electrones y ocurre en presencia de algún medio gaseoso.

Por la corriente que producen.

El comportamiento de la descarga en un gas (o en vacío, i.e. d. de arco) está influenciado por las propiedades del circuito del que forman parte. Las descargas pueden clasificarse también en tres tipos, dependiendo de la corriente que puedan producir (6):

- a) Descarga de Townsend u oscura: conduce corrientes de 10^{-6} A.
- b) Descarga luminiscente: conduce corrientes de entre 10^{-6} hasta 10^{-1} A.
- c) Descarga de arco: conduce corrientes a partir de 10^{-1} A.

Los tres tipos de descargas requieren un suministro continuo de partículas portadoras de corriente. En la corriente Townsend el agente externo es proporcionado por la foto-ionización,

foto-emisión desde el cátodo, etc. En una descarga luminiscente, el aporte esencial de electrones se obtiene principalmente por la emisión secundaria de electrones producida por el bombardeo al cátodo mediante iones positivos, o sea por la acción de la corriente misma. En la descarga de arco la alta eficiencia del cátodo de emitir termo-iónicamente y por acción del campo eléctrico sobre la alta densidad de corriente sostiene la descarga misma (con ello ésta puede trabajar aún en ausencia de un gas de fondo).

2.1. Plasma.

El plasma es conocido como el cuarto estado de la materia, debido a un comportamiento colectivo de las partículas que lo constituyen cuando se aumenta la temperatura del sistema (7). Se considera que más del 90% de la materia observable en el universo se encuentra en estado de plasma (sin embargo en la tierra, los estados predominantes son el sólidos, líquido y gaseoso), es por esto que el estudio de las propiedades del plasma es fundamental.

Los constituyentes del plasma son esencialmente partículas cargadas (iones y electrones) y posiblemente partículas neutras (átomos y moléculas). Las propiedades de un gas ionizado cambian cuando las partículas cargadas alcanzan concentraciones donde la carga espacial formada por ellas restringe su movimiento. En la medida que la concentración de partículas cargadas aumenta, la restricción de su movimiento se hace cada vez más importante y en concentraciones suficientemente altas, la interacción de las cargas positivas y negativas resulta en una neutralidad macroscópica persistente (cuasineutralidad del plasma), en otras palabras, presenta un comportamiento colectivo. Un gas ionizado con estas concentraciones se le conoce como plasma (8). Los parámetros que nos permiten determinar cuándo un gas ionizado se considera plasma se obtienen de la siguiente manera:

La longitud dentro de la cual interactúan las cargas positivas y negativas en el plasma se conoce como longitud de Debye y esta longitud es la que caracteriza la profundidad de penetración de una perturbación ocasionada por un potencial electrostático externo. Al efecto de apantallamiento del potencial electrostático se le conoce por el nombre de apantallamiento de Debye. La longitud de Debye indica el radio medio de decaimiento del potencial coulombiano por efecto del apantallamiento ($\varphi \sim \frac{1}{r} \exp(-r/\lambda_D)$) y se define mediante la expresión:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e}{4\pi n e^2}}$$

donde k es la constante de Boltzmann, T_e es la temperatura electrónica, e es la carga del electrón y n es la densidad de electrones en el punto donde el potencial electrostático es cero. De aquí, si la longitud de nuestro sistema L es mucho mayor que λ_D : $L \gg \lambda_D$, entonces cualquier perturbación debida a una concentración local de carga o potencial externo es apantallada en una distancia mucho mayor comparada con L y libera el sistema (desde el punto de vista macroscópico) de

campos o variaciones fuertes de potenciales eléctricos. En el caso particular de electrones si $T_e = 10$ eV y la densidad de electrones es del orden de 10^{10} cm^{-3} , la longitud de Debye es del orden de $\lambda_D \cong 7.4 \times 10^{-3} \text{ cm}$.

La segunda condición consiste en que el número de partículas en una esfera de radio igual a la longitud de Debye (7):

$$N_D = \frac{4}{3} n \pi \lambda_D^3,$$

debe ser grande ($N_D \gg 1$) para que el apantallamiento de Debye sea estadísticamente aceptable.

Finalmente, un tercer punto importante para que un gas ionizado pueda ser clasificado como plasma es el relacionado con la escala de tiempo de separación de carga, en la cual la carga se mantiene separada debido a una concentración local de carga o un potencial externo. Si este tiempo es suficientemente largo, las partículas dejan de presentar un comportamiento colectivo. Con el propósito de establecer el tiempo característico, consideremos que la neutralidad es perturbada en un volumen de plasma y por simplicidad supongamos que esta perturbación es producida por capas de volúmenes de carga. La ecuación de movimiento de capas perturbadas describe un movimiento oscilatorio con frecuencia (9):

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m_e}},$$

que tiene por nombre frecuencia del plasma, donde m_e es la masa del electrón. De aquí el periodo de separación es $t_D \cong 1/\omega_p$. Entonces, la tercera condición debe ser que la escala de tiempo de separación de carga sea mucho menor que el tiempo característico de variación (τ) de los parámetros del plasma (densidad, temperatura, etc.):

$$\tau \gg \frac{1}{\omega_p}.$$

En conclusión, un gas ionizado constituido por electrones, iones y partículas neutras es considerado un plasma si se satisface que la longitud característica del plasma sea mucho mayor que la longitud de Debye,

$$L \gg \lambda_D,$$

que el número de partículas en la esfera de Debye sea mucho mayor a uno,

$$N_D \gg 1,$$

y que el tiempo característico de variación de los parámetros del plasma sea mucho mayor que el tiempo de separación de carga,

$$\tau \gg t_D.$$

Las colisiones entre partículas, y en particular entre electrones, iones y átomos, juegan un papel crucial en las descargas eléctricas, determinando la conductividad eléctrica y el grado de ionización. El modelo más simple para entender estas colisiones es el de las colisiones elásticas entre "esferas duras". Una colisión ocurre si la proyección central del camino pasa a una distancia menor a R_1+R_2 del centro de la partícula blanco, siendo R_1 y R_2 los radios de la partícula blanco y la partícula de prueba, respectivamente. La distancia más corta a la que no existe perturbación en la trayectoria o posición de la partícula blanco se conoce como *parámetro de impacto*, b , Figura 1 (a). En este modelo, si $b > R_1+R_2$ no ocurre una colisión. El área que proyecta la partícula de prueba a la partícula blanco es llamada *sección transversal de colisión*, σ (Fig. 1 (b)), y para este modelo está dada por $\sigma = \pi(R_1+R_2)^2$. En plasmas, generalmente se habla de poblaciones de blancos, con densidades de n partículas por unidad de volumen. Si consideramos una sección delgada de espesor dx y área A , esta sección tendrá $nAdx$ partículas de blancos, entonces proyectando en un área de $\sigma nAdx$, y la probabilidad de que la partícula de prueba sufra una colisión pasando a través de esta zona es la razón del área proyectada y el área de la sección delgada, es σndx . La distancia media que la partícula de prueba viaja entre colisiones se define como *el camino libre medio*, y está dado por $\lambda_c = 1/(\sigma n)$. Si esta partícula de prueba tiene una velocidad media de v , sufrirá v/λ_c colisiones por unidad de tiempo, y entonces la *frecuencia de colisiones* está dada por $\nu_c = v\sigma n$.

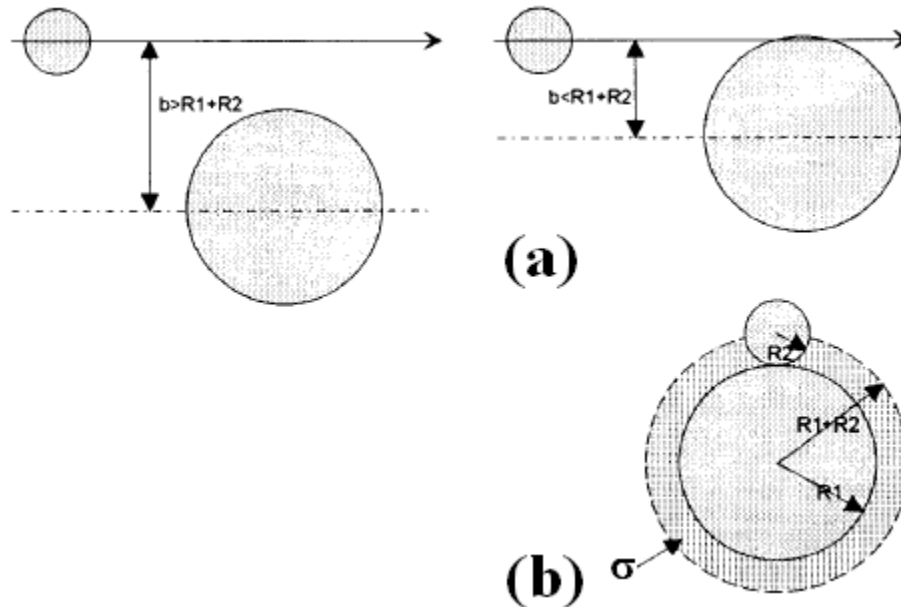


Figura 1. Modelo de "esferas duras". (a) Si el parámetro de impacto b , es más grande que la suma de los radios de las partículas $b > R_1+R_2$, no ocurre una colisión, y ésta ocurre cuando $b < R_1+R_2$. (b) El radio de la partícula blanco R_1 , y el de la partícula prueba R_2 , determinan la sección transversal de colisión, σ . (10)

2.2. Ignición del Arco.

Como se mencionó, los voltajes de operación de los arcos son bajos pero los mecanismos para iniciar el arco pueden llegar a requerirse altos voltajes, únicamente en los primeros instantes de la descarga en la que se provee de algún medio conductor al arco. El arco en vacío, en principio, puede ser iniciado aplicando un voltaje suficientemente alto para generar una ruptura eléctrica en el espacio entre el cátodo y el ánodo. En vacío, este voltaje puede estar dentro del rango de 13-26 kV por milímetro de separación entre los electrodos y es por eso que se requeriría de una fuente de poder de muy altos voltajes y se tendría que tener mucho cuidado de no generar rupturas sobre caminos indeseados y de no dañar equipos electrónicos conectados al sistema.

Más comúnmente son utilizados los electrodos auxiliares, conocidos como disparadores (*trigger*), que pueden estar en el modo de ruptura superficial o de arco extraído, entre otros. Al colocar el *trigger* cerca del cátodo, se disminuye este voltaje de ruptura. Este voltaje puede ser disminuido todavía más cuando se genera un potencial sobre la superficie de un aislante, el cual está en contacto con el *trigger* y el cátodo, así el inicio de la descarga se realiza por una “ruptura superficial” a lo largo de la superficie del aislante, en lugar de tratar de hacer la ruptura en vacío.

La ignición más común es por medio de “arco extraído”, en la cual el *trigger* es puesto en contacto con uno de los electrodos del sistema de descarga y luego es retirado. Una corriente empieza a fluir cuando el disparador es puesto en contacto con el electrodo, y el arco es extraído cuando el contacto se interrumpe. En este caso, para extraer el arco se utilizan bajos voltajes, y así la misma fuente de poder del arco puede ser utilizada para la descarga en el *trigger*. Comúnmente se conecta una resistencia en serie a éste para limitar la corriente que circula por él y así evitar el sobrecalentamiento. Comúnmente el *trigger* está hecho de cables o alambres de W ó Mo, debido a su alto punto de fusión (11; 12).

Otro tipo de igniciones utilizadas son: *trigger* con un fusible de alambre, en la cual se hace pasar la corriente del arco por este alambre hasta que se consume e interrumpe el contacto eléctrico asistiendo al arranque de la descarga, el inconveniente se presenta cuando son necesarias varias igniciones simultáneas, por ejemplo cuando se interrumpe la descarga en modo continuo y se desea reiniciarla; otro método puede ser a través de una breve ablación por láser sobre el cátodo, ésta genera una erosión de material del cátodo que provee suficiente material para que la descarga se inicie, esto también permite simplificar los circuitos eléctricos, las desventajas serían el alto costo del equipo láser y la necesidad de una ventana de acceso a la cámara que reduzca poco la energía del láser hacia el cátodo (12).

Durante el desarrollo de este trabajo, nos topamos con la ventaja de que se formaba un delgado recubrimiento en los últimos instantes de la descarga en los que ésta se interrumpe. Dejando así los electrodos *en corto*, para el siguiente experimento con simplemente encender la fuente de poder una corriente pasa por este recubrimiento, calentándolo lo suficiente para consumirlo e iniciar la descarga. Esto ocurría en la gran mayoría de los experimentos realizados.

2.3. Arco Catódico y Anódico.

Puntos Catódicos.

En los arcos en vacío, hay una concentración de corriente en uno o más puntos diminutos sobre la superficie del cátodo, conocidos como “puntos catódicos”. El número de estos puntos N_{cs} es proporcional al cociente de la corriente del arco, I , $N_{cs} \cong I/I_s$, donde I_s es la corriente característica en el punto catódico y depende del material, pudiendo variar desde ~0.4 A para cátodos volátiles como el Hg, hasta 300 A para materiales refractarios como el W (13). Los puntos catódicos no son estables, más bien tienden a dividirse continuamente, extinguirse espontáneamente y reaparecer en lugares adyacentes, o muy remotos. Este comportamiento de los puntos catódicos se asemeja al movimiento de recorrido aleatorio, como en las partículas brownianas. En presencia de campos magnéticos, se observa un movimiento ordenado “retrogrado”, esto es, en dirección contraria a la fuerza definida por el producto $\mathbf{I} \times \mathbf{B}$, donde \mathbf{I} es el vector de la corriente eléctrica y \mathbf{B} el del campo magnético. El movimiento y confinamiento de los puntos catódicos son de primordial interés en el diseño de los cátodos para el depósito por arco.

La temperatura en los puntos catódicos es extremadamente alta, dentro de un área muy pequeña de aproximadamente unos cuantos micrómetros cuadrados, aunque el cátodo en bulto esté a temperatura ambiente. Como consecuencia, se presenta una intensa evaporación de material del cátodo en dirección, aproximadamente normal a su superficie. Así también, salen expulsadas pequeñas gotas líquidas (*droplets*), conocidos como macropartículas (MPs), éstas salen en direcciones aproximadamente paralelas al plano del cátodo. Casi todo este vapor está ionizado, y la proporción de corriente de iones, I_i , que puede ser extraída de la descarga y la corriente del arco, I , es una fracción fija, $f = I_i/I = (0.08 - 0.15)$ para un amplio rango de materiales. Asimismo, la tasa de erosión de iones que determina el límite superior de la tasa de depósito, está dada por $G_i = m_i f / Ze$, donde m_i es la masa del ión, Z es el estado de ionización promedio y e la carga del electrón. G_i toma valores entre 20 y 220 $\mu\text{g}/\text{C}$. La erosión total incluye la emisión de macropartículas y en este caso los valores se encuentran en el rango de 30 a 600 $\mu\text{g}/\text{C}$. Esta emisión generalmente decrece cuando el material del cátodo alcanza su temperatura de fusión y se incrementa con la temperatura del cátodo.

El plasma emitido en el punto catódico está altamente ionizado, los iones pueden tener energías relativamente altas y velocidad con una dirección preferencial. La fracción de ionización es cercana al 100% y múltiples grados de ionización son comunes, particularmente en materiales catódicos más refractarios. La energía dirigida promedio de los iones está en el rango de 14 a 120 eV. Esto se traduce en que iones de Cu con 50 eV de energía tienen una velocidad alta, de aproximadamente ~12 km/s. La temperatura de los iones, y por lo tanto su componente aleatoria de velocidad, es más moderada, 1-8 eV, haciendo que el flujo del plasma sea hipersónico (11).

Fenomenológicamente, lo que ocurre en áreas diminutas de la superficie del cátodo, es un calentamiento debido al flujo de regreso de iones y electrones, y por calentamiento óhmico. Los

puntos de la superficie del cátodo se enfrían por conducción térmica hacia zonas aledañas, por medio de radiación, evaporación y emisión de electrones. Los electrones emitidos son acelerados por campos eléctricos locales, que colisionan con los iones metálicos evaporados, excitándolos y ionizándolos, formando un plasma muy denso, Figura 2. Los electrones tienen mayor tendencia que los iones masivos a difundirse fuera de esta concentración de plasma, dejando así un espacio con concentración local de carga positiva dentro del plasma, que asiste la emisión de electrones de la superficie del cátodo y su aceleración, así como la aceleración en todas direcciones de los iones. En los chorros de plasma que surgen de los puntos catódicos, a medida que el plasma se expande, este sigue siendo calentado óhmicamente por el paso de los electrones a través de él, proveyendo así una direccionalidad al flujo de plasma (13).

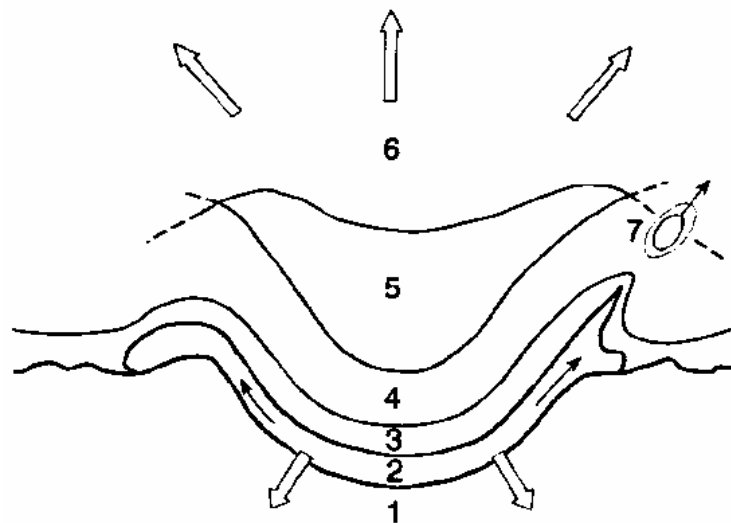


Figura 2. Sección esquemática típica del desarrollo de un punto catódico sobre una superficie limpia, sin escala. 1) Cátodo sólido metálico debajo del punto catódico, las flechas indican el flujo de corriente y calor. 2) Capa de metal fundido. 3) Capa de carga espacial. 4) Capa de ionización y termalización del plasma del punto catódico. 5) Plasma denso central del punto. 6) Región de expansión del plasma. 7) Eyección de Macropartículas (13).

Control de los Puntos Catódicos.

Dada la movilidad de los puntos catódicos, es necesario controlarla para que éstos estén orientados hacia la zona en que se desee el arco, evitando así que se formen arcos indeseados, en zonas como partes de la estructura de soporte, lo que permitiría aumentar la eficiencia del equipo de depósito. Es deseable también, distribuir los puntos catódicos sobre toda la superficie del cátodo, para dispersar el flujo de calor y evitar un sobrecalentamiento local, logrando que la erosión del cátodo sea lo más uniforme posible.

Uno de los métodos más utilizados, es usar un escudo o protección a las zonas donde no se desee que se extiendan los arcos. Estos escudos pueden ser aislantes aplicados directamente a las superficies, llamadas fronteras pasivas. Lo más común es la utilización de tubos y protecciones de vidrio, y materiales cerámicos maquinables. La ventaja de éstos es la facilidad y simplicidad de diseño y uso. Entre sus desventajas, se puede mencionar que durante las descargas se forma una

película conductora proveniente del cátodo, haciendo una “extensión del cátodo” sobre la superficie del aislante. El cátodo tendría que estarse limpiando constantemente, porque se empieza a generar actividad de puntos catódicos contaminando los depósitos y destruyendo el escudo. También es posible utilizar un aislante o un conductor aislado dejando un pequeño espacio entre la protección y la superficie del cátodo. Si un punto catódico se origina dentro de esta separación, el plasma producido se condensará sobre el escudo y la impedancia eléctrica entre el punto catódico y el ánodo se incrementará, y a bajas corrientes este punto se extingue.

Cualquiera de estos escudos o protecciones son frecuentemente utilizados en combinación para lograr mayor eficiencia en el control del movimiento, localización o bloqueo de los puntos catódicos.

Con un campo magnético, se pueden confinar los puntos catódicos sobre la superficie del cátodo. Dos fenómenos ocurren comúnmente al mismo tiempo: i) Movimiento Retrógrado. Los puntos catódicos tendrán un movimiento en la dirección $-\mathbf{I} \times \mathbf{B}$, con una velocidad aproximada proporcional al módulo de $[\mathbf{I} \times \mathbf{B}]$ hasta un valor de saturación del orden de 50 a 150 m/s. El signo negativo debe de ser notado como la dirección opuesta al movimiento que intuitivamente ejercería la fuerza magnética sobre un elemento portador de carga, ii) La “Regla del ángulo agudo”. Si las líneas del campo magnético cortan oblicuamente a la superficie del cátodo, habrá una tendencia de segundo orden de los puntos catódicos a ir en dirección de la abertura del ángulo agudo entre la línea del campo magnético y su proyección sobre la superficie del cátodo (11). Lo anterior se ilustra en la Figura 3.

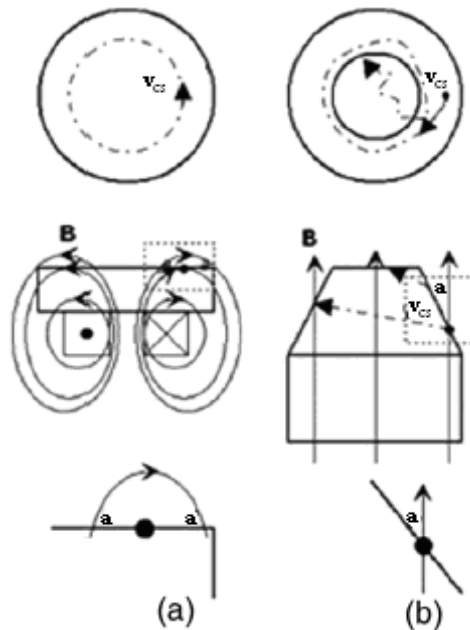


Figura 3. Configuraciones para el control de los puntos catódicos por medio de campos magnéticos. Se muestran las líneas de campo magnético \mathbf{B} , el ángulo agudo α entre las líneas del campo y la superficie del cátodo, y en líneas punteadas, el vector de velocidad V_{cs} del punto catódico. a) "Pista de carreras" b) Cátodo cónico en un campo magnético axial.

Arco Anódico.

Puntos Anódicos.

Una concentración del arco sobre la superficie del ánodo, conocida como punto anódico puede ocurrir bajo ciertas condiciones. El punto anódico difiere en varios aspectos del punto catódico: generalmente no es esencial para la operación del arco y es por ello que sólo ocurre en circunstancias particulares, y usualmente sólo uno, si es que alguno, está presente. El plasma generado por el punto anódico es deseable para ciertas fuentes pulsadas de plasma con ánodos pequeños. Evaporaciones anódicas más controladas, comúnmente sin producción de macropartículas, pueden ser obtenidas en las descargas por arco en vacío con ánodo caliente (*Hot Anode Vacuum Arc, HAVA*), en las cuales la corriente del arco es utilizada para calentar el ánodo que se encuentra térmicamente aislado, a una cierta temperatura donde ocurre una evaporación o sublimación significativa (14; 15). El material emitido puede provenir: *i*) del ánodo mismo, *ii*) de un segundo material puesto sobre o en el ánodo, *iii*) de un material condensado de los chorros de plasma catódico, esta última es la configuración conocida como descarga por arco en vacío con ánodo refractario caliente (*Hot Refractory Anode Vacuum Arc, HRAVA*) (16).

El vapor producido en HAVA y HRAVA es usualmente emitido desde un área mucho más amplia, sólo una fracción del vapor está ionizado cuando pasa a través de la descarga, y la energía de los iones es menor que en el chorro de plasma emitido por los puntos catódicos (17).

Ánodos Pasivos.

En la mayoría de los sistemas de depósito por arco catódico, el ánodo simplemente se necesita para completar el circuito eléctrico. El diseño de éste debe primero que todo satisfacer este papel, y a su vez asegurar una buena transmisión del plasma hacia el sustrato y proveer la disipación de calor, dado que aproximadamente entre 1/2 y 2/3 de la potencia del arco es disipada como calor en el ánodo.

El arreglo más simple es que la pared de la cámara de vacío sea el ánodo. Esto maximiza el ángulo sólido sostenido por el ánodo en cualquier punto hacia la superficie del cátodo, así se minimiza el voltaje del arco y se maximiza la estabilidad del mismo. Sus desventajas son que no hay control de la distribución de corriente, y por ello tampoco del flujo de calor hacia el ánodo. Así mismo, en ocasiones es necesario establecer un voltaje de polarización positivo sobre diferentes partes conectadas a la pared de la cámara.

Más comúnmente se utilizan ánodos aislados de la pared de la cámara de vacío, ya que esto permite establecer un voltaje de polarización sobre el sustrato o evitar el sobrecalentamiento de las paredes de la cámara. A menudo los ánodos tienen forma de anillos o cilindros que envuelven al cátodo. Pero en este tipo de ánodos hay una situación de compromiso entre dos objetivos. En el primero se busca que el ánodo intercepte tanto como sea posible el flujo de plasma proveniente de los puntos catódicos, para así poder minimizar el voltaje del arco y maximizar la estabilidad de la descarga. En segunda instancia se desea minimizar el plasma interceptado para así maximizar el

flujo de plasma hacia el sustrato y con ello aumentar las tasas de depósito y la productividad del sistema de depósito. En otras palabras, incrementar la abertura del ánodo y disminuir su longitud, por un lado aumenta las tasas de depósito pero por otro lado conlleva a un arco inestable.

Usualmente este tipo de ánodos cuando son operados en modos continuos, tienen que contar con un sistema de refrigeración, el más simple es hacerlos de tal forma que se pueda hacer circular agua en su interior (11).

Ánodos Activos.

HAVA.

La descarga por arco en vacío con ánodo caliente (*Hot Anode Vacuum Arc*) tiene la ventaja que el arco es distribuido sobre la superficie del ánodo, evitando así la producción de macropartículas que pueden degradar la calidad del recubrimiento. A escala laboratorio es suficiente poner en contacto con el ánodo refractario un alambre o una lámina del material a depositar (Fig. 4), para que la descarga caliente y funda al material, formando gotas que se aferran al ánodo y que posteriormente se evaporarán. Si el ánodo se hace en forma de crisol que contiene al material a depositar (Fig. 5), y se ponen protecciones térmicas que regresen el calor irradiado nuevamente al ánodo, se provoca el calentamiento del material a depositar, haciendo que éste se evapore. Una desventaja de esto es que cuando el material a depositar se encuentra fundido sobre la superficie del ánodo, se puede disolver y dañar o contaminar el depósito (14; 15; 18).

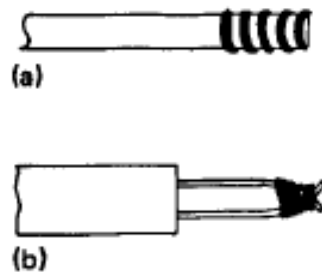


Figura 4. El material a depositar, alambre de Al o Ti, es enrollado sobre el ánodo: (a) una barra de grafito, (b) dos puntas de tungsteno(18).

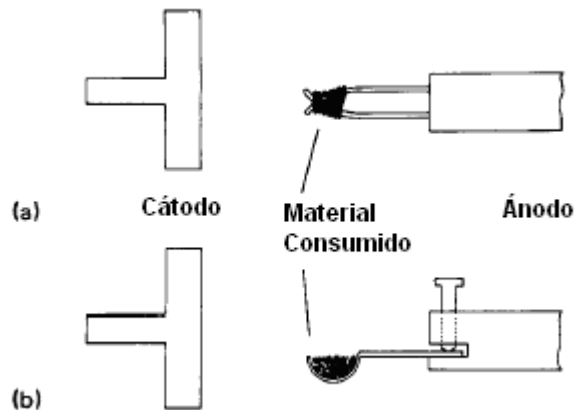


Figura 5. Diseño de electrodos HAVA. El cátodo fue hecho de material refractario, para que la única fuente de material evaporable proviniera: (a) de las puntas del ánodo y (b) ánodo en forma de crisol (15).

Ehrich *et al.* (18) reportaron tasas de depósito de 10 nm/s para Al y 3 nm/s para Ti con corrientes de 35-40 A y distancias de separación entre electrodos de 24 cm.

HRAVA.

En la descarga por arco en vacío con ánodo refractario caliente se combinan algunas de las ventajas del arco catódico y anódico. En este modo de arco, el plasma y material fundido emitido por los puntos catódicos son interceptados por un ánodo refractario formando en primera instancia un recubrimiento en su superficie. Los chorros que provienen del cátodo calientan hasta una alta temperatura al ánodo y cuando está lo suficientemente caliente, el material que ha sido depositado se reevapora y se forma un plasma anódico altamente ionizado que ocupa el espacio entre los electrodos. Este plasma tiende a expandirse y separarse radialmente respecto de la línea de separación de los electrodos. El plasma así formado ha mostrado tener una alta reducción de macropartículas en los depósitos (16; 19). Una forma de visualizar este sistema se presenta en el esquema de la Figura 6.

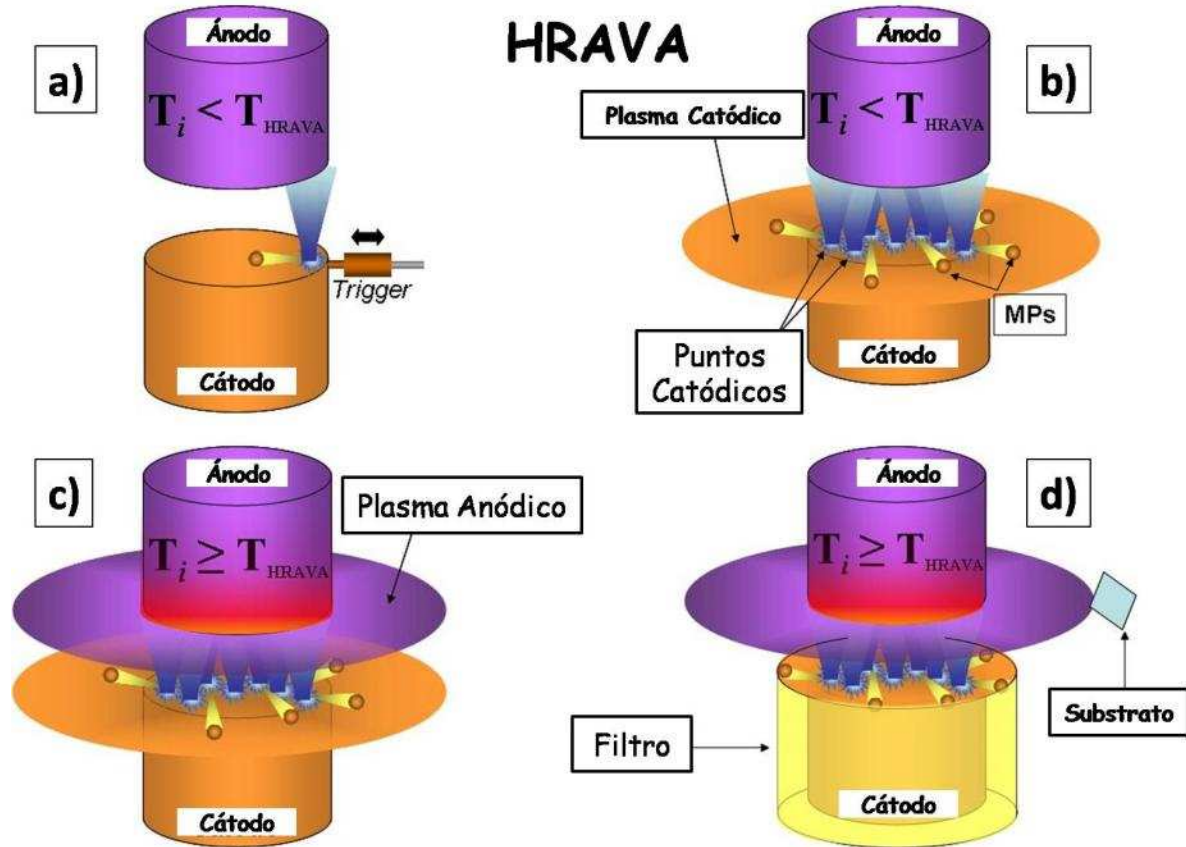


Figura 6. Esquema del proceso HRAVA. a) inicio de la descarga, b) transferencia de material del cátodo al ánodo, c) calentamiento del ánodo y emisión de nuevo plasma anódico, d) filtrado de

Diseño HRAVA de Boxman et al.

El arreglo de electrodos propuesto por el grupo de R. L. Boxman en la Universidad de Tel Aviv (20), consiste en dos discos cilíndricos paralelos, el cátodo es de cobre de 30 mm de diámetro y el ánodo de grafito o Mo, de 32 y 20 mm de diámetro por 30 mm de largo, ambos con un sistema de refrigeración por circulación de agua, como se muestra en la Figura 7. Las corrientes de arco usadas son de 155 a 340 A, la duración del arco es de 120s. Los depósitos se hacen típicamente sobre sustratos de acero inoxidable y vidrio, reportando tasas de depósito de $\sim 1-2 \mu\text{m}/\text{min}$ ($\sim 16-33 \text{ nm}/\text{s}$). Cuando el sistema está en modo HRAVA, las densidades de macropartículas son de $\sim 1 \text{ mm}^{-2}$ con, tamaños de $\sim 3 \mu\text{m}$. Los principales resultados de los experimentos realizados por este grupo serán revisados en la siguiente Sección. El plasma en este arreglo de cátodo y ánodo, se expande radialmente del eje de separación de los electrodos condensándose en los alrededores de la cámara de vacío. El sustrato es colocado en una zona de este plasma, con la posibilidad de variar la distancia. Con un obturador cubriendo el sustrato fue posible variar los tiempos de depósito.

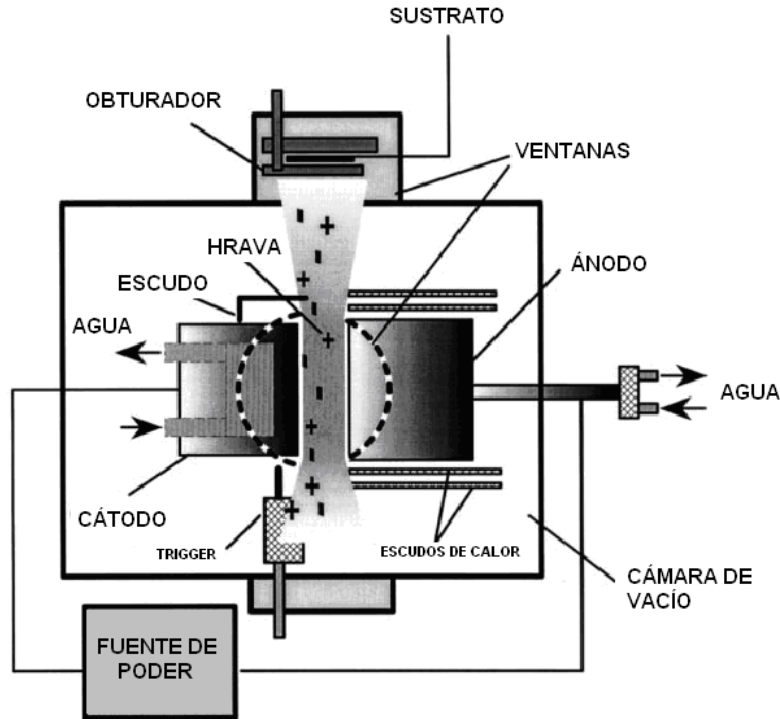


Figura 7. Diseño HRAVA del grupo de Boxman *et al.* (20).

CHRAVA.

Tomando como base los resultados de Boxman para el sistema HRAVA, en el presente trabajo de tesis se propone una geometría cilíndrica concéntrica de los electrodos. El cátodo es un cilindro del material a depositar, en este caso aluminio, y el ánodo una barra cilíndrica de grafito colocada en el centro del cátodo. En este arreglo de electrodos, se confina el plasma en la zona entre los electrodos y así el plasma puede tener solo dos posibles direcciones de salida. Una de ellas, la inferior está totalmente bloqueada con un cerámico para así permitir al plasma expandirse y condensarse sobre un sustrato colocado en la parte superior. En la Sección 5 se mostrará el esquema del sistema modificado durante el presente trabajo.

3 Control de Macropartículas.

Como se ha mencionado en secciones anteriores, una de las mayores desventajas del sistema de depósito por arco, en particular debido a los puntos catódicos, es la producción de partículas o pequeños trozos de material catódico fundido que no están ionizados, conocidos como macropartículas, indicador número 7 de la Figura 2. Las cuales pueden incorporarse en el recubrimiento contaminándolo y causando defectos en el crecimiento de películas delgadas.

Además de las técnicas HAVA y HRAVA, para reducir la presencia de macropartículas en los depósitos se pueden utilizar sistemas de depósito por arco filtrado en vacío (*Filtered Vacuum Arc Deposition, FVAD*). Éstos pueden implementarse con un simple obstáculo colocado entre el cátodo y el sustrato, bloqueando el camino directo de las macropartículas y dejando el paso libre a los iones metálicos y átomos a la región de depósito o más eficientemente, dirigiendo y orientando el plasma directamente al sustrato, por la aplicación de un campo magnético.

En la Figura 8 se ilustran algunos de los filtros magnéticos más usados: (a) Conducto Recto: en este arreglo no se tiene un bloqueo directo de las MP's, pero el campo magnético colima al plasma y lo concentra hacia el sustrato, (b) Conducto Recto con un obstáculo y campo magnético axiales: En éste las líneas de campo guían al plasma rodeando un obstáculo situado en el camino directo entre cátodo y el sustrato, (c) "Rodilla", (d) 1/4 de Toro, (e) 1/4 de Toro abierto dentro de la cámara confinado por una serie de solenoides, (f) Filtro en S: En estos sistemas filtrados el plasma es dirigido y transportado por el campo, sin afectar el movimiento de las macropartículas y así el ducto mismo de la cámara sirve como obstáculo (11).

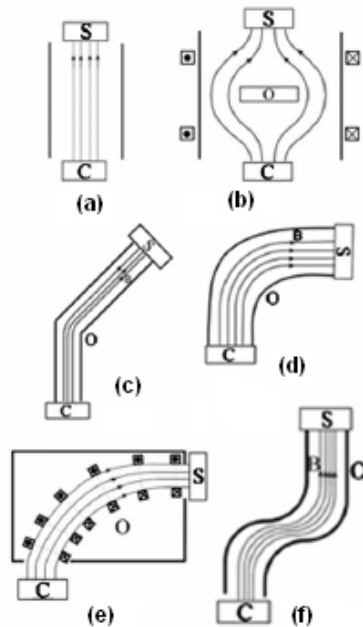
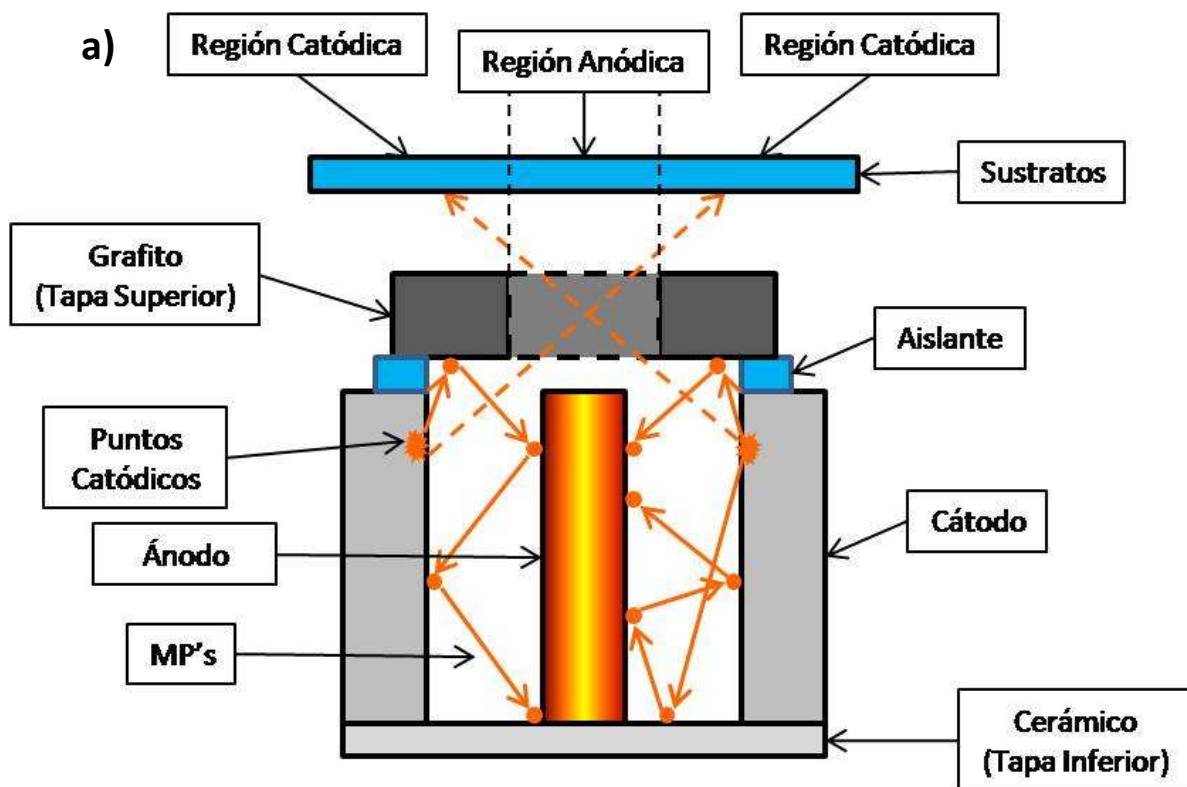


Figura 8. Diferentes configuraciones que muestran, C cátodo, S sustrato, O obstáculo, y en algunos casos las bobinas con las líneas de campo magnético B. (11)

En el presente trabajo, dada la configuración de electrodos se utilizó un bloqueo en forma de tapas, una inferior que no permitía salir ni a la MP's ni al plasma; y una tapa superior con una ranura circular de 1 cm de diámetro. Ésta permite bloquear un gran número de macropartículas y tenerlas dentro del sistema, en muchas ocasiones rebotan en la zona de los electrodos, hasta hacer contacto con el ánodo y fundirse o salir e incorporarse en la región catódica del depósito. En la Figura 9 se esquematiza lo descrito y la zona identificada como Región Anódica, que es la zona de estudio de esta tesis.



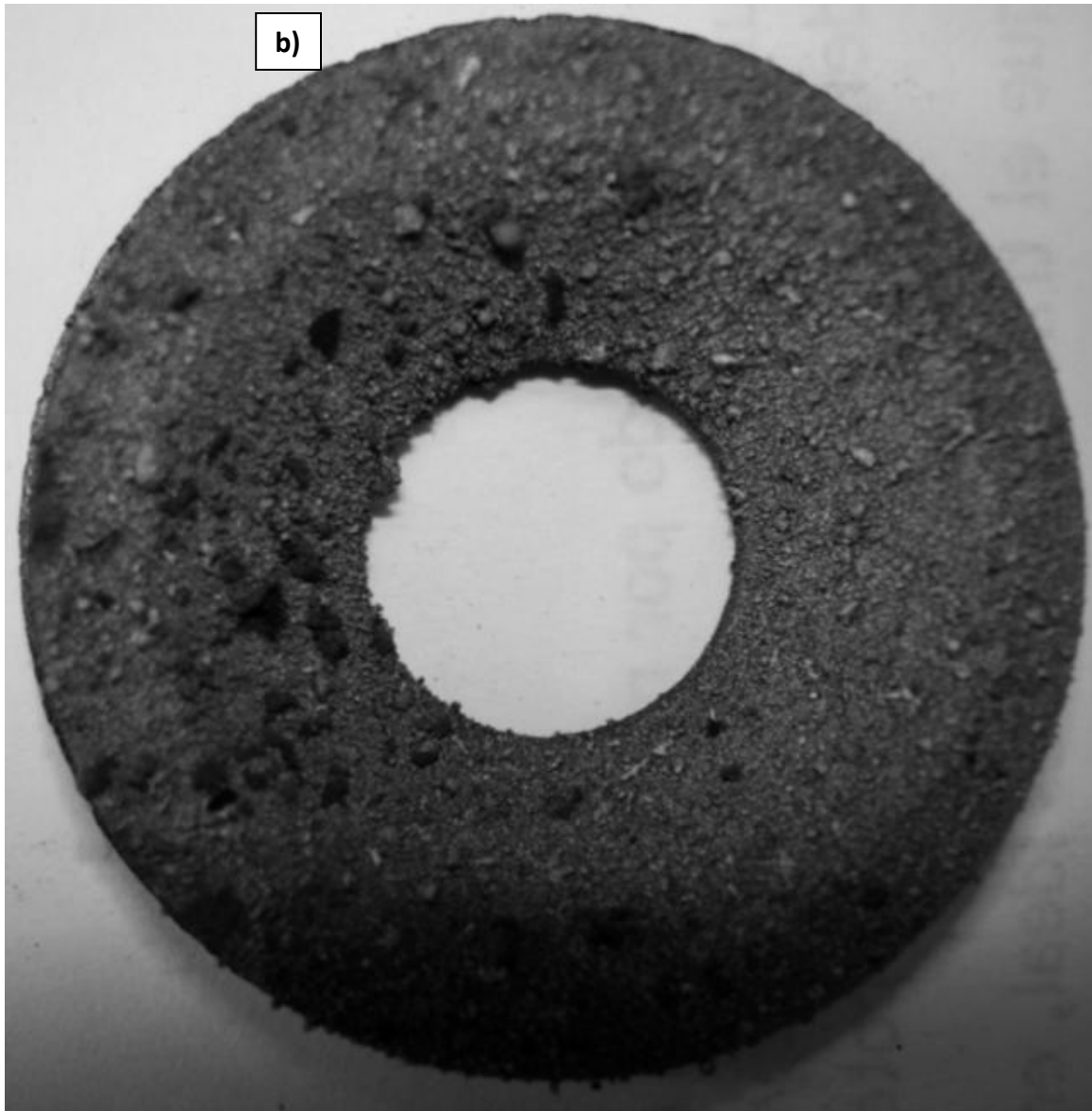


Figura 9. a) Esquema del diseño de Filtros utilizados en el sistema CHRAVA para disminuir la contaminación por MP's. b) Fotografía del filtro después de todos los depósitos.

4 Técnicas de Caracterización.

4.1 Plasmas.

4.1.1 Sondas Electrostáticas.

Una de las técnicas fundamentales para la medición de los parámetros del plasma es el método de las sondas electrostáticas, este método fue propuesto por Langmuir en 1923, por lo que el método de análisis con sondas lleva su nombre.

Experimentalmente las sondas electrostáticas son dispositivos muy simples, básicamente consisten en un pequeño electrodo metálico aislado puesto en contacto con el plasma, mediante una fuente de voltaje directo se le aplica un voltaje positivo o negativo para polarizar la sonda en relación al plasma. Cuando el potencial de la sonda es diferente al potencial del plasma, se produce un campo eléctrico alrededor de ésta acelerando cargas de un signo y repeliendo las del otro, la corriente colectada por la sonda proporciona información acerca de las propiedades del plasma (21).

Este método presenta las ventajas de que permite obtener mediciones locales, experimentalmente es sencillo y su costo de implementación no muy alto. Además, la perturbación causada al plasma por la sonda es localizada bajo un amplio rango de condiciones de tal manera que su presencia no tiene efecto sobre las cantidades que está midiendo.

La característica tensión-corriente (CTC) de la sonda es la dependencia de la corriente total de la sonda respecto del potencial de la misma, su forma general se muestra en la Figura 10, el sentido de la corriente es positiva al flujo de iones y negativa al de electrones. Para calcular los parámetros del plasma (Temperatura electrónica, T_e , densidad de partículas cargadas, n_p , potencial del plasma, V_p , y potencial flotante, V_f) es necesario tener un modelo teórico de la característica y compararlo con el obtenido experimentalmente. La temperatura electrónica (T_e) es una medida de la energía térmica del plasma, es decir, su componente aleatoria de velocidad.

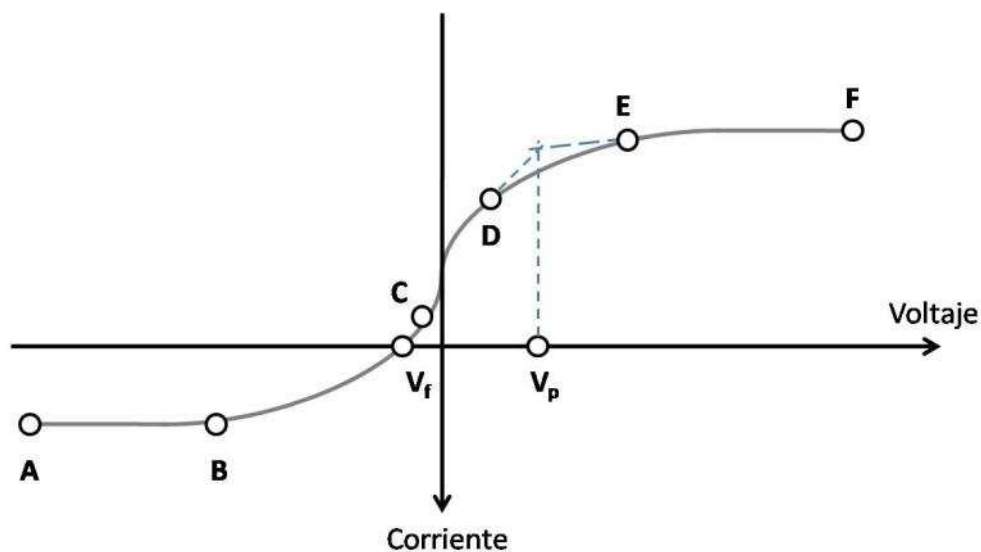


Figura 10. Gráfica de la Curva Característica Tensión-Corriente.

La característica puede ser interpretada cualitativamente de la siguiente manera (21; 22): al aplicar un potencial negativo grande la corriente total colectada por la sonda se debe a los iones positivos (sección AB), cerca de la superficie de la sonda hay un exceso de cargas positivas las cuales se forman hasta que la carga total sea igual a la carga negativa de la sonda, esta capa de cargas es muy delgada y se conoce como “*sheath*”, en esta zona su área es relativamente constante, conforme se incrementa el voltaje de la sonda se obtiene una parte de la característica CTC en la que la corriente colectada permanece casi constante, ésta se conoce como región de saturación iónica. Cuando el potencial negativo disminuye, una corriente electrónica debida a los electrones rápidos que pasan a través del campo retardante de la sonda se sobrepone a la corriente iónica. Esta superposición explica la rápida disminución de la corriente (sección BC) y su subsecuente cambio de signo, este punto es el que se conoce como el potencial flotante V_f , en este punto la sonda es suficientemente negativa para repeler electrones excepto a un flujo igual al flujo de iones, por lo tanto no hay corriente. Disminuyendo el potencial negativo de la sonda, la corriente se incrementa rápidamente, debido a la disminución en el campo retardante de la sonda. Aún en esta región (CD) conocida como región de transición de la característica, la corriente electrónica excede la corriente iónica. Cuando el campo retardante de los electrones desaparece y aparece un campo de aceleración, la ley que gobierna el incremento de la corriente electrónica cambia, los iones son repelidos y la corriente iónica presente en esta región desaparece, cerca de la sonda hay un exceso de cargas negativas y por lo tanto se tiene un “*sheath*” de cargas negativas y una región de saturación electrónica (sección DE). En V_p , la sonda tiene el mismo potencial del plasma, no hay campos eléctricos en este punto y las partículas cargadas migran a la sonda debido a la velocidad de su movimiento térmico, la corriente colectada por la sonda es predominantemente corriente electrónica ya que los electrones se mueven mucho más rápido que los iones debido a su masa.

La parte electrónica se emplea en la mayoría de las investigaciones (región CE), esto se debe a la simplicidad de la teoría en esta parte. Sin embargo, hay muchos casos de importancia práctica en los cuales es imposible o difícil el uso de la parte electrónica; por ejemplo, cuando se trabaja con descargas con grandes densidades de corriente, descargas en campos magnéticos o descargas inducidas. En dichos casos es conveniente emplear la parte iónica de la característica (región AC), lo que permite realizar mediciones con corrientes más pequeñas, además esta parte es posible obtenerla prácticamente en cualquier experimento. Por otro lado, el campo magnético influye menos sobre esta parte, ya que la corriente está determinada por los iones y los electrones rápidos; además, la parte iónica puede seguir siendo utilizada aún en los casos cuando se pueda obtener la parte de saturación electrónica (21; 23).

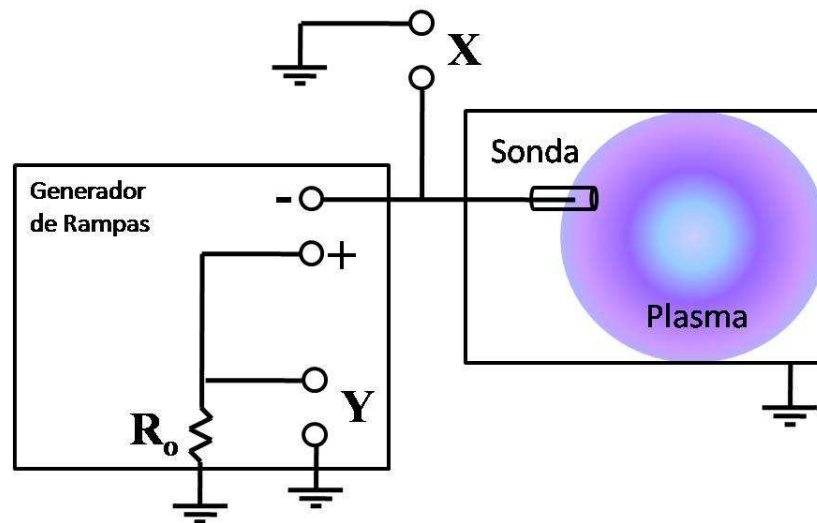


Figura 11. Esquema eléctrico para la obtención de la CTC.

El esquema eléctrico para la obtención de la característica se presenta en la Figura 11 en donde X-Y representan las correspondientes entradas en el graficador, voltaje y corriente respectivamente, la corriente se obtiene midiendo la caída de voltaje sobre la resistencia $R_0 = 1 \text{ k}\Omega$. En la Sección 5 y la Figura 27 se describen la geometría de la sonda cilíndrica, el arreglo experimental y las condiciones de adquisición. Para el cálculo de los parámetros del plasma se utilizó el programa SONDA, el cual se basa para sus cálculos en el modelo reportado en la Ref. (23), en donde se emplea la parte iónica de la característica y modo no colisional del plasma.

Un resultado muy importante que se puede calcular directamente de la curva característica de corriente voltaje que se obtiene de la medición con sondas, es la Densidad de Corriente de Iones y el Flujo de Iones. Tomando de la parte de saturación iónica (voltajes suficientemente negativos para repeler a los electrones y únicamente coleccionar iones), la corriente de iones y conociendo la geometría y dimensiones de la sonda (Sección 5), se puede calcular la Densidad de Corriente de Iones que será entonces los amperes que circulan por unidad de área (mA cm^{-2} en este caso); y el Flujo de Iones, cantidad de iones por unidad de área por unidad de tiempo ($\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

El Flujo de Iones puede brindar una idea del grado de ionización del plasma producido, teniendo este valor, las dimensiones superficiales de la muestra y el tiempo del depósito; haciendo la suposición de que la densidad de la película y el material en bulto son similares, se podría estimar un espesor de depósito debido a los iones. Comparando éste con los espesores medidos por perfilometría tendríamos la contribución al depósito de los iones más los elementos neutros, por ejemplo: suponiendo el caso de 100% de ionización la relación del espesor debería ser el mismo en ambos casos. El análisis de los espesores debido a los iones se hizo partiendo de dos conocidas ecuaciones: densidad $\rho = m/V$ y volumen $V = A \cdot h$, donde $\rho = 2698.4 \text{ kg/m}^3$, m es la masa total depositada, A el área de los sustratos y h el espesor de la película debido a los iones. Aquí se hace la suposición de que la masa del ión de aluminio es aproximadamente la masa del átomo de aluminio: $m_{ion-Al} \cong m_{at-Al} = 26.98 \text{ g/mol} = 4.48 \times 10^{-26} \text{ kg}$. El número total de iones

depositados se obtiene del producto del número de iones colectados por la sonda (Flujo de Iones en $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) por el área de los sustratos y por el tiempo que duró el depósito. La masa total depositada será el producto del número total de iones depositados por la masa del ión de aluminio. Combinando las ecuaciones de densidad y volumen se despeja el espesor a calcular de la siguiente forma: $h = \frac{m}{A \cdot \rho}$. Los resultados de este análisis se muestran en la Sección 6.1.3.

4.1.2 Espectroscopía Óptica de Emisión (OES).

La espectroscopia de Emisión Óptica (Optical Emission Spectroscopy), es una de las primeras técnicas instrumentales que han sido establecidas para realizar análisis elemental. Es un método ampliamente usado para analizar sistemas que emiten luz, además de ser una técnica no invasiva ni destructiva que permite monitorear *in situ* los procesos que ocurren dentro de un plasma.

En esta técnica, se hace un registro de la intensidad de la luz emitida en la parte del espectro electromagnético, usualmente entre 240 y 700 nm, correspondiente a cada longitud de onda. Así este registro será el espectro de emisión, el cual será utilizado para el análisis del plasma.

En el átomo, los electrones se encuentran distribuidos en diferentes niveles energéticos. Estos niveles tienen energías bien definidas y es posible que los electrones se muevan de un nivel energético hacia uno de mayor energía si se les suministra la energía necesaria.

Cuando los electrones regresan a su nivel de energía original, existe una emisión de radiación electromagnética que genera un espectro de líneas de emisión, en el que la longitud de onda (λ) de estas líneas está relacionada con la diferencia de energía (ΔE) que existe entre los niveles involucrados en la transición. La diferencia de energía se puede conocer por medio de:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

en donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz.

El espectro de líneas de emisión es característico del elemento que lo genera, por lo tanto, es posible utilizarlo para determinar la presencia de un elemento por encima de una concentración detectable.

La identificación de las líneas de emisión servirá para realizar un análisis del plasma, con esto, será posible conocer las especies excitadas presentes. La intensidad de las líneas de emisión está relacionada directamente con la concentración de las especies en un estado excitado a través de la siguiente ecuación:

$$I_{nm} = \frac{1}{2\pi} N_p P_{nm} h\nu_{nm}$$

donde I_{nm} es la intensidad de la emisión, N_p es el número de los átomos o iones en estado excitado, P_{nm} es la probabilidad de transición del estado excitado al estado base y ν_{nm} es la frecuencia de emisión correspondiente a la transición.

De esta manera, realizando un análisis de la intensidad de las líneas de emisión en el espectro de emisión óptica se puede saber cuáles son las especies excitadas más abundantes en el plasma.

Un arreglo experimental típico para realizar Espectroscopía consiste básicamente en:

- Sistema de lentes: sirve para recolectar la luz emitida por el plasma, en el extremo de una fibra óptica, reduciendo así la zona de observación a un cilindro de aproximadamente 5 mm de diámetro.
- Fibra óptica: se encarga de conducir la luz recolectada hacia la rendija de entrada del espectrómetro.
- Espectrógrafo (Monocromador): separa las diversas longitudes de onda de la luz colectada.
- Sistema de detección: detecta la señal luminosa, puede consistir de una cámara CCD (con tiempos de apertura de hasta 5 ns) o un tubo fotomultiplicador.
- Una interface gráfica: permite desplegar la intensidad luminosa como función de la longitud de onda.

Estas técnicas que se han revisado se han extendido rápidamente para realizar un diagnóstico del plasma y poder establecer una correlación entre los parámetros del plasma (energía de iones, especies presentes, densidad de plasma) y las propiedades de las películas delgadas que se producen. En la Sección 5 se describirán los componentes y arreglo experimental de estas mediciones.

4.2 Depósitos.

4.2.1 Perfilometría.

Los depósitos por arco fueron realizados por períodos continuos a diferentes tiempos, Tablas 1 a 3 de la Sección 5 se muestran las diferentes series de experimentos y los parámetros variados. Se identificaron 2 zonas de depósito en los sustratos indicadas en la Figura 9 a), una zona de depósito proveniente del ánodo y otra del cátodo, para ello fueron colocados 3 sustratos, dos en zonas catódicas y uno en el centro en la región anódica. Los depósitos fueron estudiados por perfilometría para conocer su espesor y rugosidad, y además por Microscopia Electrónica de Barrido para analizar la contaminación de macropartículas, Sección 6.3.2. Estos estudios permitirán también determinar la influencia de la presencia de un campo magnético en la descarga, sobre las características del arco así como de las películas depositadas.

Para medir los espesores de las películas, se hicieron marcas con una línea de plumón indeleble, la pintura del plumón impide que el material se deposite sobre el sustrato y la grasa de la pintura permite removerla con acetona, formando así una zona sin depósito llamada “escalón”. El perfilómetro consta de una punta metálica (*Stylus*) de 2.5 μm de radio, que se pone en contacto con la superficie a analizar. La base que soporta a la muestra se mueve cierta distancia, que se

puede variar en una dirección. Un sensor detecta cuando la punta sube o baja y genera un perfil como el de la Figura 12.

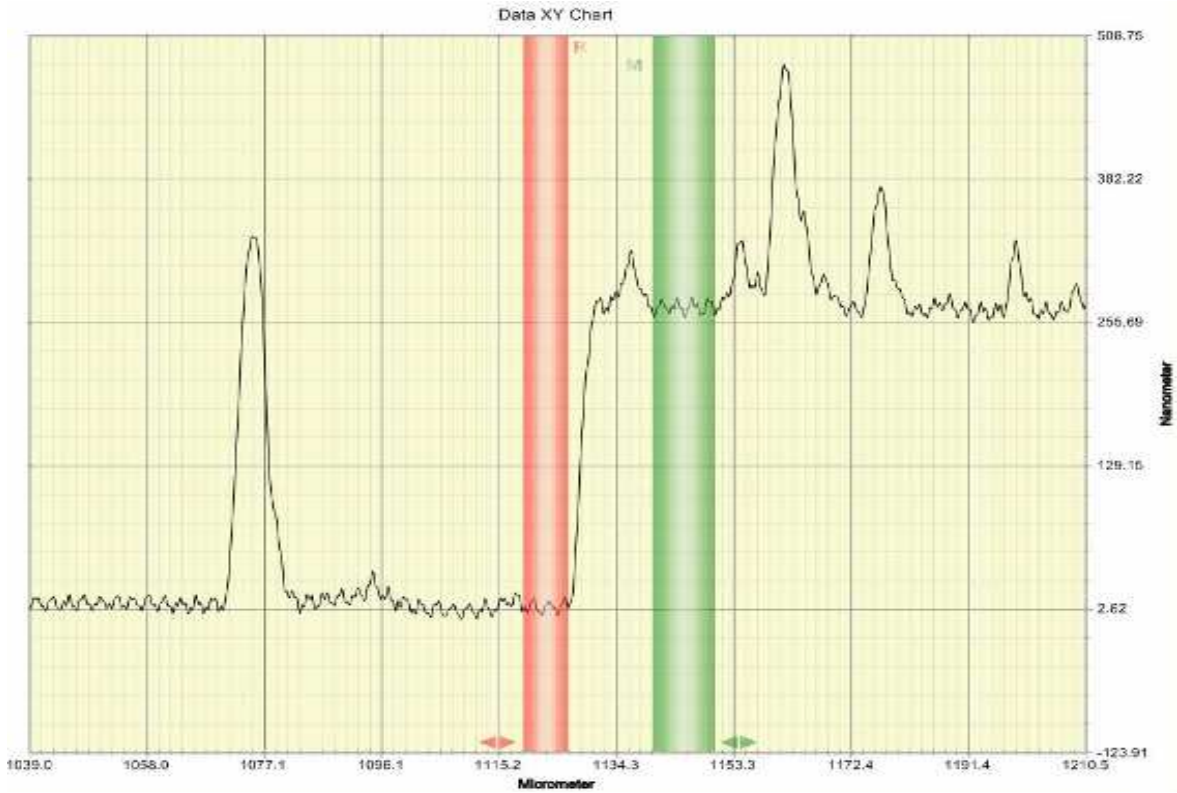


Figura 12. Programa Dektak, que muestra el perfil de una película con su escalón. Los cursores R y M están sobre el sustrato y la película, respectivamente, de esta forma se mide el espesor.

El Software del equipo procesa los datos y permite obtener información de la altura (*Average Step High, ASH*) de algún “valle”, “montaña” o “escalón”, dependiendo del tipo de perfil. Dentro de los parámetros de las mediciones se puede variar la fuerza que aplica la punta sobre la muestra y la velocidad con la que se desplaza la base (que es una combinación del tiempo y la longitud de barrido), de ésta última depende la resolución de la medición, se fijaron las mismas condiciones de adquisición para todas las mediciones de perfilometría: 600 μm de medición longitudinal en la zona de película y sustrato, una resolución de adquisición de 100 nm/s y una fuerza aplicada por el *stylus* de 3 mg. El perfilómetro es un equipo de la marca Veeco modelo Dektak 150.

Existen muchas definiciones de rugosidad superficial, en particular la que nosotros utilizaremos se define como la media aritmética de la desviación de la superficie de los valles y picos presentes (*Average Roughness, Ra*). De la misma forma que se toma un perfil de altura, pero la punta (*Stylus*) se hace pasar en una zona únicamente sobre la película. Aprovechando el tener una mesa automática se programaron 10 barridos de 1000 μm de longitud (analizando así áreas de 1000 x 1000 μm) y los mismos parámetros de adquisición usados por los escalones. El software Vision incorporado con el equipo, hace el análisis y promedio de estas rugosidades de forma automática

y además puede generar una integración en tres dimensiones de estas mediciones, un ejemplo se muestra en la Figura 13.

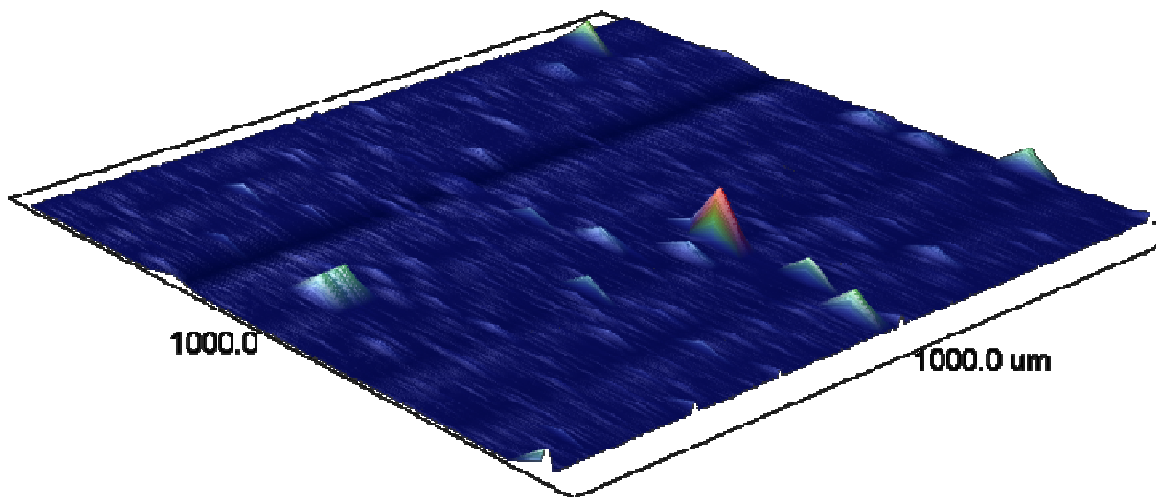


Figura 13. Perfil de Rugosidad. Programa Dektak.

En la Sección 6.3.1 se muestran los resultados de las Tasas de Depósito y las rugosidades.

4.2.2 Difracción de Rayos-X (XRD).

Un haz de Rayos-X que atraviesa un cristal y que es reflejado en cada plano de átomos posible en el cristal produce un haz difractado cuando las ondas provenientes de distintos planos están en fase con otras. Como hay muchos planos distintos de átomos orientados en ángulos diferentes en relación con el haz incidente, sería de esperar que el haz emergente estuviera difundido completamente en todos los ángulos. El hecho es que el haz aparece sólo en ciertos ángulos particulares y produce por tanto, un patrón de Laue, esto se debe a que un plano de átomos no está solo en un cristal, sino que tiene un enorme número de planos paralelos. Como regla general los haces reflejados por estos planos paralelos interfieren de manera destructiva y no hay haz emergente en la mayoría de las direcciones.

La condición para que los haces reflejados por un conjunto de planos paralelos se refuercen entre sí se establece de la siguiente forma: En la Figura 14 se muestra un conjunto de planos en un cristal con una distancia interplanar d . El ángulo entre los planos y la dirección del haz es al ángulo

de reflexión θ . El rayo R1 es reflejado especularmente por el primer plano para generar R'1. De manera similar el rayo R2 es reflejado especularmente por el segundo plano y da lugar al rayo R'2. Para que R'1 y R'2 se refuercen mutuamente deben tener la misma fase, esta condición se cumple si la distancia adicional recorrida por R2R'2 (x) es igual a un múltiplo entero de longitudes de onda del Rayo-X, es decir $2x = n\lambda$, n es un número entero. De dicha figura se puede obtener geoméricamente que $x = d \text{ sen}\theta$. En consecuencia, la condición para una interferencia constructiva queda como

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$$

donde $n = 1,2,3,\dots$; ésta es la ley fundamental de la cristalografía de Rayos-X, mejor conocida como Ley de Bragg.

La radiación que sale del generador de Rayos-X difracta sobre y dentro de la muestra y posteriormente es colectada por un detector, éste registra la intensidad de las señales a cada ángulo. En el modo θ - 2θ : el detector está a 2θ grados con respecto al ángulo formado por los rayos incidentes y la superficie de la muestra; en el modo θ -Fijo (haz rasante): la radiación se conserva a un ángulo fijo bajo ($\theta < 5^\circ$) mientras el detector recorre en θ , pero el software ordena los datos en 2θ . Para mayor calidad en las mediciones, estos equipos suelen contar con supresores de señales K_β , diferentes aperturas para cambiar el área irradiada, etc. El equipo utilizado en este trabajo fue un SIEMENS D500 en el modo haz rasante utilizando la señal CuK_α $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, y parámetros de adquisición: paso 0.02° , tiempo entre pasos de 1 segundo, 2θ de 4 a 85° , $V = 30 \text{ kV}$ y $I = 25 \text{ mA}$.

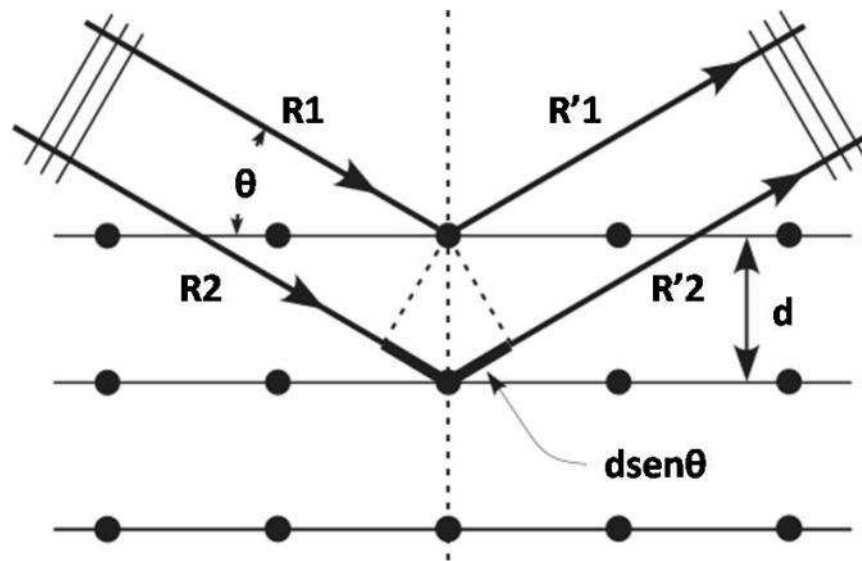


Figura 14. Esquema del experimento de difracción de Rayos-X.

4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El Microscopio Electrónico de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), es un sistema analítico diseñado para la visualización y caracterización de muestras microscópicas o de características

microscópicas. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones, este bombardeo provoca la aparición de diferentes señales que son captadas con los detectores adecuados y proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. En la Figura 15 se esquematizan las principales señales de la interacción de los electrones con la muestra, entre las que fueron utilizadas en el desarrollo de este trabajo están:

- Electrones Retrodispersados: éstos provienen del “rebote” del haz incidente debido a interacciones electrostáticas con las nubes electrónicas del material analizado, generalmente tienen energías superiores a los 50 eV, provienen de una profundidad de alrededor de 0.3 veces la penetración total del haz incidente (ésta depende de la energía de aceleración del haz y del número atómico Z del material analizado, entre mayor sea este número mayor la intensidad de la señal), es decir, la señal retrodispersada no solo procede de la superficie sino de varias capas atómicas por debajo de de ella. Esto permite distinguir diferentes composiciones químicas dentro del material analizado.
- Electrones Secundarios: son aquellos arrancados de la propia muestra, tienen energías inferiores a los 50 eV, provienen en su mayoría de la superficie y de apenas unos cuantos nanómetros por debajo de ella.
- Rayos-X Característicos: éstos aparecen debido a las transiciones de los electrones excitados de la muestra. Cuando un electrón de una capa electrónica interna es arrancado otro de capa más externa ocupa este nivel de menor energía, al hacerlo libera su exceso de energía en forma de fotones de Rayos-X. Este es el principio de la Espectroscopía de Energía Dispersada de Rayos-X (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS*), el espectro se forma por las intensidades de cada energía que corresponde a cada elemento presente en la muestra.

Figura 16

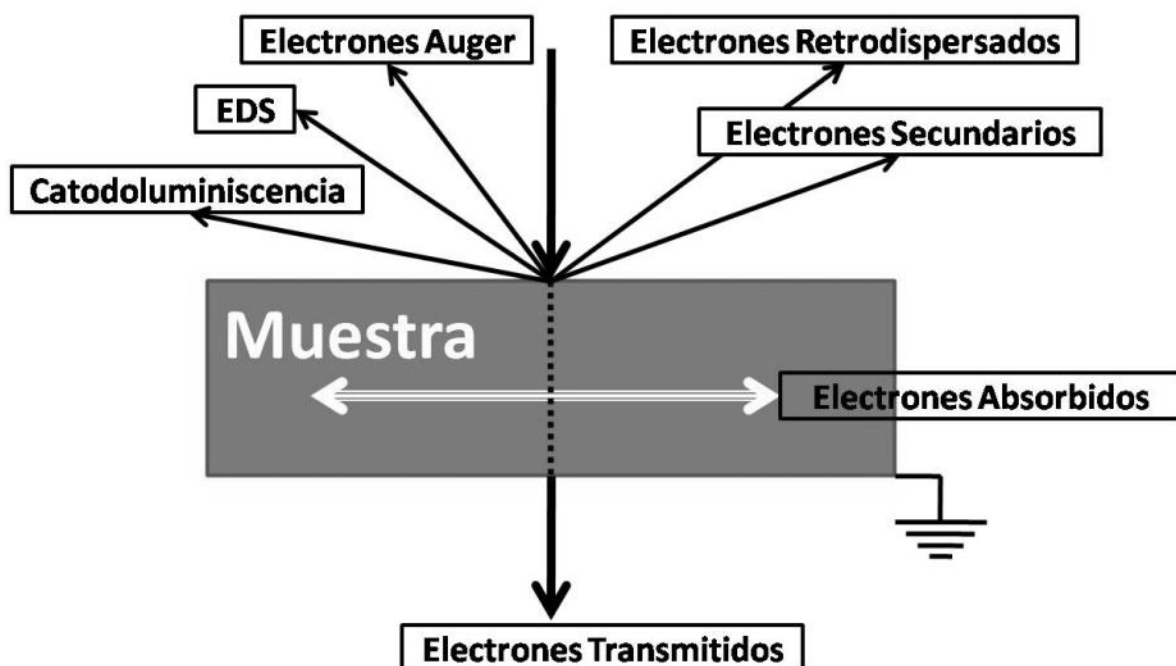


Figura 15. Principales Interacciones entre electrones con la muestra analizada.

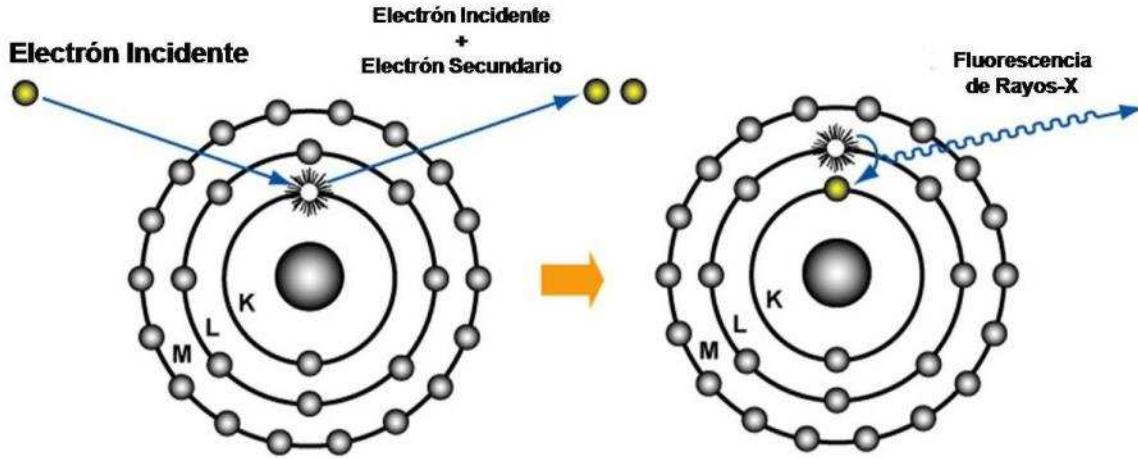


Figura 16. Esquema de formación de electrones secundarios y Rayos-X para EDS.

4.2.4 Espectroscopía de Fotones de Rayos-X (XPS).

XPS es una técnica que se usa para determinar el estado químico de los elementos basada en el efecto fotoeléctrico. Una descripción más detallada de esta técnica puede encontrarse en la referencia (24). La misma consiste en analizar los electrones que emite una muestra sometida a un haz de Rayos-X monocromático. Las fuentes de Rayos-X más utilizadas son $Mg K\alpha$ $h\nu = 1253.6$ eV y $Al K\alpha$ $h\nu = 1486.6$ eV. Estos fotones tienen una longitud de penetración en los sólidos limitada (del orden de 1 a 10 μm), lo que hace que esta sea una técnica por excelencia para el estudio de superficies.

Cuando el fotón es absorbido por un átomo de una molécula o sólido da lugar a la ionización, haciendo que se emita un electrón de capa interna, fotoelectrón. Un electrón de capa externa puede ocupar la posición vacante y liberar energía, fluorescencia de Rayos-X, ésta puede ser absorbida por un electrón de capa más externa y adquirir suficiente energía para liberarse, este electrón es conocido como electrón de Auger (Figura 17).

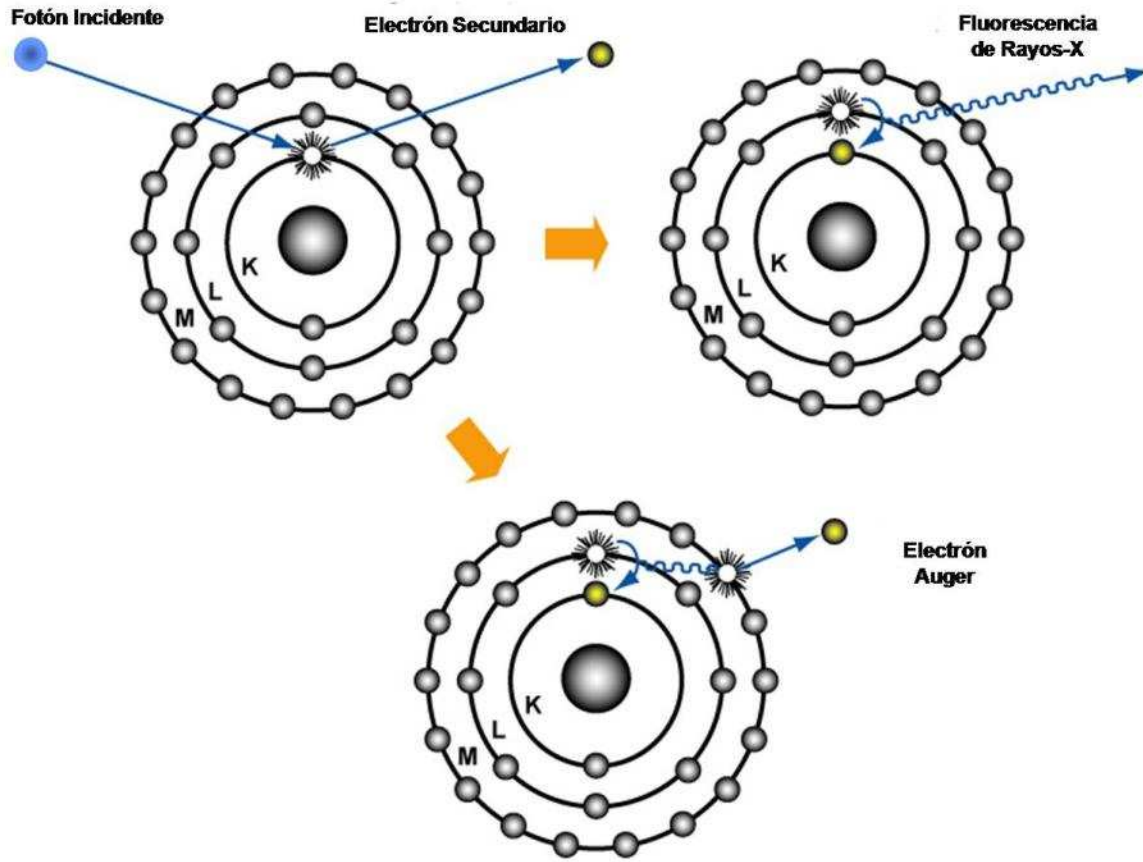


Figura 17. Esquema del sistema XPS y producción de electrones Auger.

4.2.5 Fenómenos de Luminiscencia (25).

La luminiscencia se define como la emisión de luz por un cuerpo, independientemente de la radiación térmica, sin variar la temperatura y de duración considerablemente mayor para los períodos de radiación en la banda óptica del espectro. Esta radiación puede ser debida al bombardeo de la muestra con electrones, Rayos-X, Rayos- γ , o fotones en otras regiones espectrales, infrarrojo, ultra-visible, etc.

La luminiscencia se presenta en una gran variedad de materiales como: cristales inorgánicos, vidrios, cerámicos, compuestos orgánicos (i.e. polietileno y teflón), así como ciertos materiales bioquímicos y biológicos. Los minerales que presentan este fenómeno pueden dividirse en dos grandes grupos: materiales inorgánicos y materiales orgánicos. En los primeros la luminiscencia se debe principalmente a la producción de electrones libres y huecos mientras que en el segundo a la formación de radicales libres. En algunos casos se emite luz mientras se mantiene la excitación, fenómeno que se conoce como fluorescencia y en otros la luz persiste aún cuando se ha eliminado

la excitación, o fosforescencia. Éstos junto con el fenómeno de Termoluminiscencia tienen el mismo origen y sólo difieren en la manera en la que se liberan de la energía que les impartió la radiación, Figura 18.

Fluorescencia.

Una molécula o átomo activados electrónicamente puede permanecer un promedio de 10^{-8} s en su estado excitado, de no presentarse colisiones o interacciones con otras moléculas o átomos, el electrón excitado vuelve a su estado fundamental con la emisión de un fotón con una longitud de onda más grande (ó mejor dicho, menor energía dado que: $E = c / \lambda$) que la de la radiación incidente.

Fosforescencia.

En este proceso se presenta excitación electrónica de la misma forma que en la fluorescencia, solamente que el regreso al estado fundamental no es tan rápido. Este proceso puede llevarse a cabo desde 10^{-2} hasta 100 s, inclusive hasta años. La explicación a este retraso es debida a la existencia de estados excitados metaestables, cuyo regreso al estado base se ve impedido por ciertas causas tales como: la temperatura a la cual el material es examinado, naturaleza del agente excitante y la facilidad de saturación del material. Para que se lleve a cabo la transición de este estado metaestable al fundamental se puede aplicar una excitación complementaria, como por ejemplo térmica.

4.2.5.1 Termoluminiscencia (TL) (25).

El fenómeno de TL es aquel que al calentar un material previamente expuesto a algún tipo de radiación ionizante, tiene la posibilidad de emitir fotones en la región visible si se eleva su temperatura a un valor suficiente por debajo de su temperatura de incandescencia.

Cuando la radiación incidente posee la energía suficiente para excitar a los electrones del material, de tal forma que los lleve de su estado base a algún otro nivel de mayor energía, puede ser que éstos regresen inmediatamente a su estado de mínima energía o permanezcan en las diferentes trampas del cristal hasta que térmicamente se les proporcione la energía necesaria para ser liberados y con la consiguiente emisión de luz.

Posiblemente la primera observación científica reportada de la TL fue hecha en 1663 por Robert Boyle, quien notó una “pequeña luz” emitida por un diamante cuando lo llevó a la cama consigo y sosteniéndolo un largo momento entre las manos. Aunque el fenómeno de TL aún no es conocido a la perfección, el fundamento básico es cualitativamente bien entendido debido a la gran cantidad de modelos y estudios experimentales por medio de los cuales se ha comprobado que existe una gran variedad de defectos estructurales, los cuales influyen de manera notoria en sus propiedades termoluminiscentes.

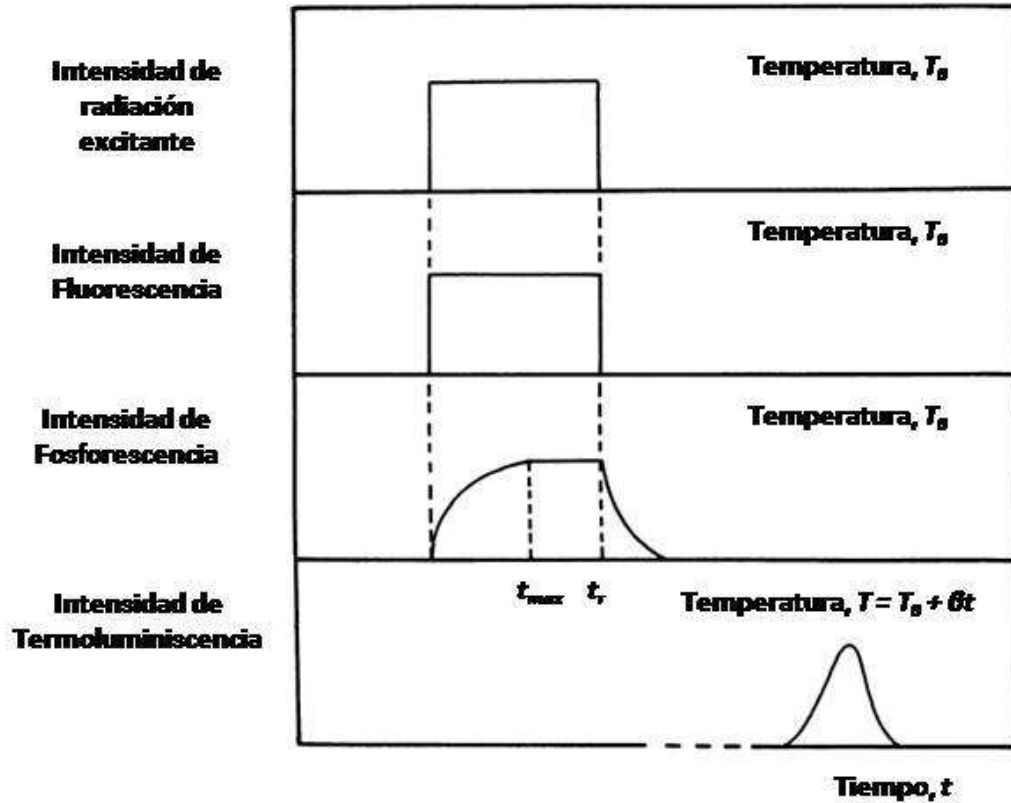


Figura 18. Diferentes Fenómenos de Luminiscencia en función del tiempo. (25)

Una forma de explicar el fenómeno de TL es utilizando un modelo de bandas de un sólido con respecto a sus niveles de energía, Figura 19. Donde se suponen una banda de valencia (BV) donde se encuentran los electrones antes de ser excitados, y una banda de conducción (BC) a donde pasan los electrones una vez excitados hasta que puedan recombinarse o ser capturados en un nivel energético metaestable.

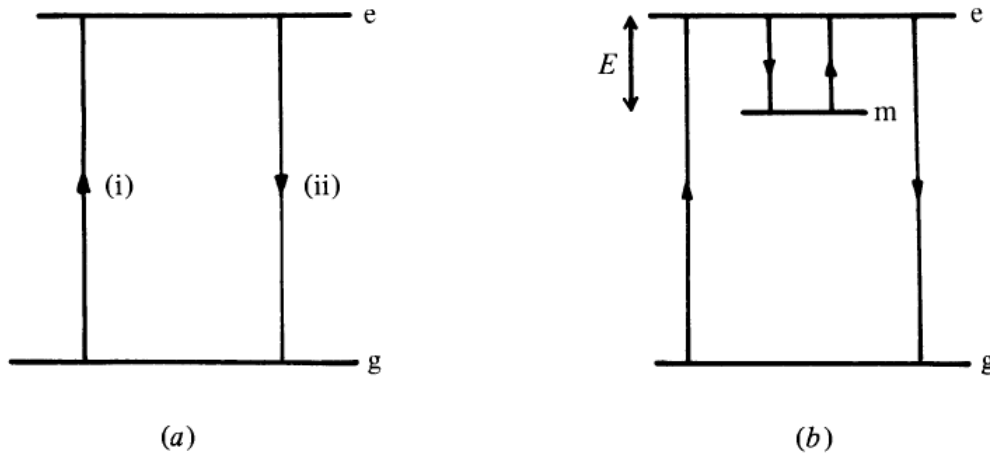


Figura 19. Modelo de bandas a) sólido perfecto, b) sólido con una trampa (estado metaestable). (25)

4.2.5.2 Aplicaciones de TL (25).

Dosimetría de Radiación.

La absorción de radiación incrementa el nivel de termoluminiscencia observada de algún material por medio del llenado de ciertos niveles de energía con electrones atrapados. A una cierta temperatura de irradiación, muchos materiales muestran una intensidad de TL proporcional (o casi) a la cantidad de radiación absorbida. El primer material usado fue el fluoruro de litio (LiF) debido a su alta sensibilidad a la radiación (26). Se ha reportado que el Al_2O_3 podría servir mejor que el LiF (27).

Determinación de Edad.

Una vez establecida la relación entre intensidad TL y dosis absorbida de radiación, Daniels y colaboradores (26) también propusieron la aplicación de esta técnica para el datado de rocas que naturalmente hubiesen sido expuestas a radiación ionizante y nuclear de manera natural, a la que llamaron 'dosis geológica'. Conociendo la tasa de irradiación proveniente de minerales radiactivos, dedujeron que el período de tiempo durante el que la roca fue irradiado ('edad geológica') podría ser determinada de la siguiente forma:

Edad = dosis absorbida / tasa de irradiación

Defectos en Sólidos.

La comprensión de la naturaleza de los defectos cristalinos, así como el desarrollo de nuevas y mejores técnicas de caracterización, ha sido un tema de estudio que ha crecido enormemente en los últimos 50 años. Concentraciones de defectos, entalpías y energías de formación y activación, y otros parámetros relevantes son generalmente determinados por el estudio del movimiento de los iones, tales como conductividad iónica, difusión, reacciones de defectos, etc. Este tipo de mediciones han sido complementadas por muchas otras técnicas incluyendo absorción óptica, resonancia del espín del electrón, difracción de Rayos-X, fotoconductividad, dispersión óptica, coloración de impurezas, por mencionar algunas. En principio, de la termoluminiscencia se puede obtener información útil de las propiedades de varios tipos de defectos presentes en materiales aislantes o semiconductores (28).

El papel preciso que juegan las impurezas todavía es tema de investigación pero en la mayoría de los materiales son imprescindibles para que el fenómeno de TL ocurra. En general, se cree que las impurezas generan niveles de energía localizados dentro de la banda prohibida (Figura 23), éstos funcionan como trampas y que con la aplicación energía térmica los electrones son liberados. Townsend y Kelly (29), estiman que esta técnica es capaz de detectar tan pocos como 10^9 niveles de defectos en el espécimen de estudio.

Sin embargo, a pesar de que la termoluminiscencia es inútil por sí sola para brindar una completa descripción de los defectos de las estructuras sólidas, es una técnica poderosa cuando se combina con otros tipos de caracterización. Es muy raro que la TL no arroje información alguna.

4.3 Óxido de Aluminio.

El óxido de aluminio (Al_2O_3) comúnmente referido como alúmina, es un material cerámico muy versátil, sus propiedades lo hacen especialmente apto para aplicaciones tecnológicas debido a su baja corrosión aún a temperaturas elevadas, alto punto de fusión (1770-2050 °C), extrema dureza (1100-1650 kg/mm²) y excelentes propiedades dieléctricas y ópticas (ancho de banda prohibida de hasta 6 eV). La alúmina junto con la sílice, es el ingrediente más importante en la construcción de cerámicas y barnices, impartiendoles resistencia y aumentando su temperatura de maduración. Su dureza ha permitido su predominante utilización en la industria del abrasivo, que es de las más antiguas y rentables. Además, debido a su grano fino, gran superficie efectiva y la actividad catalítica de la superficie es usada como: adsorbente, soportes de catalizadores, revestimientos, etc. (30; 31) Adicionalmente las aplicaciones tecnológicas actuales han generado la fabricación de películas delgadas para usos como recubrimientos duros contra el desgaste y la corrosión (32), aislantes y semiconductores en microelectrónica (33; 34; 35), por su alto índice de refracción como guías de onda y tecnología óptica integrada (36; 37; 38) y aplicaciones biomédicas como material biocompatible y dental (39).

El óxido de aluminio sin dopar fue propuesto en los años 50 como un material de gran potencial en la dosimetría termoluminiscente (TL). Se mostró que sus propiedades luminiscentes estaban fuertemente influenciadas por la estructura, defectos (i.e. deficiencia de oxígeno) e impurezas contenidas en el cristal (40), esto generó un auge en la fabricación del material dopado con diferentes impurezas que permitieran intensificar sus propiedades de TL.

El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón, de esmeril (corindón con magnetita y otros minerales), y como ciertas piedras preciosas: el rubí, el zafiro, esmeralda oriental, amatista oriental, que son formas de alúmina coloreadas por la presencia de iones metálicos como Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} (31). La alúmina tiene estructura cristalina con una gran variedad de fases (formas α , χ , η , δ , κ , θ , γ , ρ), todas estas surgen durante los tratamientos de calentamiento en su fabricación. La estructura α tiene una forma de octaedro, que puede ser vista como una celda *hcp* (celda unitaria de estructura hexagonal de empaquetamiento cercano). La fase γ es menos compacta y corresponde a un arreglo *fcc* (celda unitaria de estructura cúbica centrada en las caras).

5 Desarrollo Experimental.

El presente trabajo consistió en optimizar un sistema de depósito por arco con ánodo refractorio en una configuración cilíndrica concéntrica de los electrodos. La técnica ya ha demostrado tener altas tasas de depósito, dos zonas características de depósito: una proveniente del cátodo (con alta contaminación de macropartículas) y una proveniente del ánodo (con menor contaminación); y como se mostrará en los últimos capítulos la capacidad de este sistema de producir depósitos reactivos.

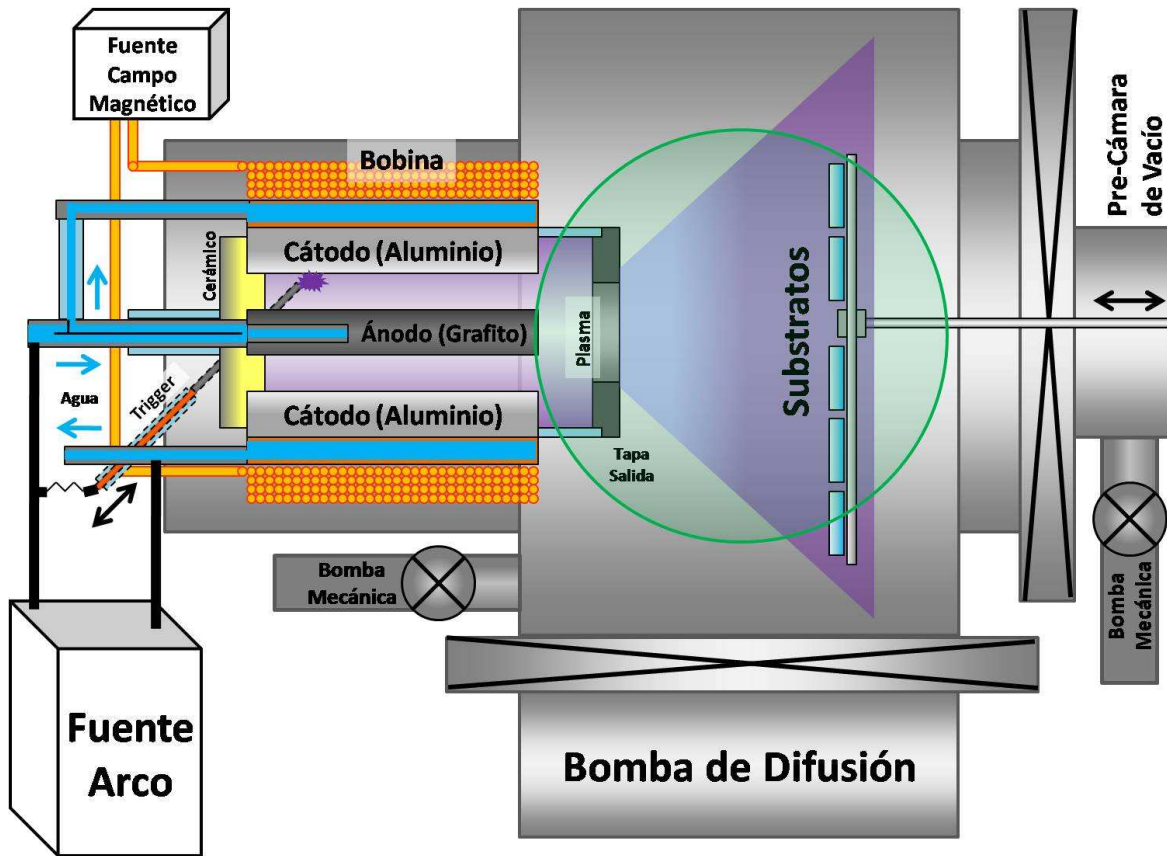


Figura 20. Esquema del sistema de depósito CHRAVA utilizado en el presente trabajo

Los componentes del sistema CHRAVA, Figura 20, son:

- El cátodo, que provee el material a depositar, está hecho de Al.
- El ánodo, que en este caso además de cerrar el circuito eléctrico funge como segundo emisor de material.
- Un cerámico en la parte posterior del sistema, que hace el papel de aislante eléctrico entre los electrodos y bloqueo del plasma y macropartículas en esa dirección.

- Una tapa superior (Figura 10) con una ranura circular de 1 cm de diámetro, que sirve como filtro de macropartículas y permite salir al plasma sólo en esa dirección.
- Sistema de refrigeración de las conexiones eléctricas a base de circulación de agua.
- Una bobina de 50 vueltas y 50 capas, hecha de alambre de cobre de 1 mm de diámetro.
- Las fuentes de poder: planta para soldar marca INFRA modelo MI 3-573 con salida nominal de hasta 600 A para sostener la descarga eléctrica; Variac y sistema de transformación AC-CC para alimentar la bobina.
- Sistema de vacío: bomba difusora marca CVC modelo CS-40 con capacidad de bombeo de 300 litros por segundo y bombas mecánicas marca Alcatel modelo PASCAL 2021SD con capacidad de bombeo de 21 m³ por hora que sirven de soporte a la difusora y bajo vacío en la precámara de inserción de muestras. El vacío que se alcanzó previo a cada depósito fue de 5×10^{-6} mTorr (6.6×10^{-4} Pa).

Para el sistema de arranque o ignición del arco, se probó con un generador de chispa convencional de estufa, uno de los polos conectado a tierra y otro fue colocado dentro de un tubo de vidrio, éste haciendo contacto con una placa de cobre y la placa a tierra, con esto se buscó una ruptura superficial (flujo de corriente por la superficie del material aislante, vidrio en este caso), la Figura 21 a) muestra un esquema de este arreglo. Aún al colocar dicho sistema en vacío el circuito se cerraba con la ruptura superficial, en la Figura 21 b) se muestran los valores del voltaje requerido para generar la ruptura, a tres diferentes distancias de separación entre el alambre y la placa de cobre. Estos experimentos fueron realizados a presión de 5×10^{-6} Torr, ya que a ésta se realizarían los depósitos en vacío.

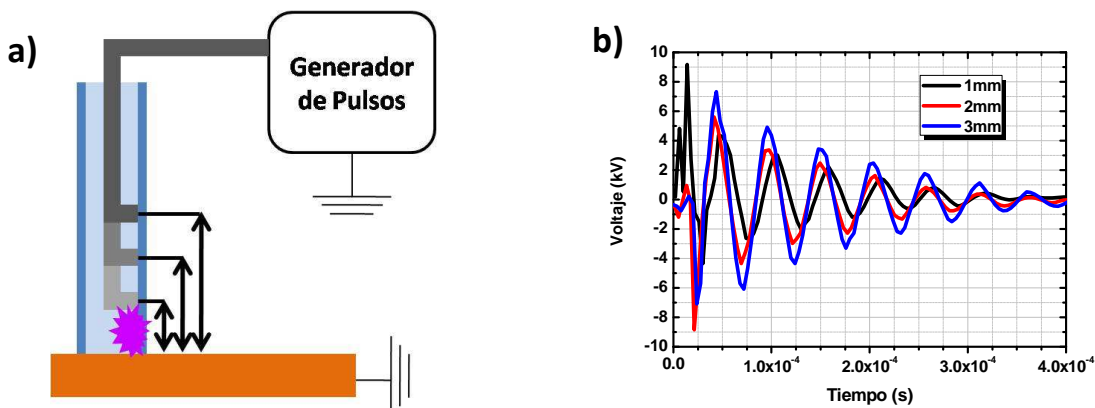


Figura 21. a) Esquema del trigger de alto voltaje. b) Resultados del voltaje medido para diferentes separaciones entre el alambre y la placa de cobre.

Sin embargo, este arreglo no generó suficiente material (vapores, iones y electrones) para que la descarga iniciara. Por ello se optó por un sistema de arco extraído, Figura 22. Este arreglo consta de un alambre de Tungsteno de 2 mm de diámetro colocado a 45° respecto a la brida, atravesando el cerámico del filtro inferior, y haciendo contacto con el cátodo en su base. El esquema eléctrico se basa en poner en contacto el ánodo y cátodo, es por ellos que se colocó una

resistencia de 6Ω para limitar la corriente y no dañar el alambre, cuando el contacto eléctrico se interrumpe se genera una 'chispa' y ésta provee de suficiente material para que la descarga inicie.

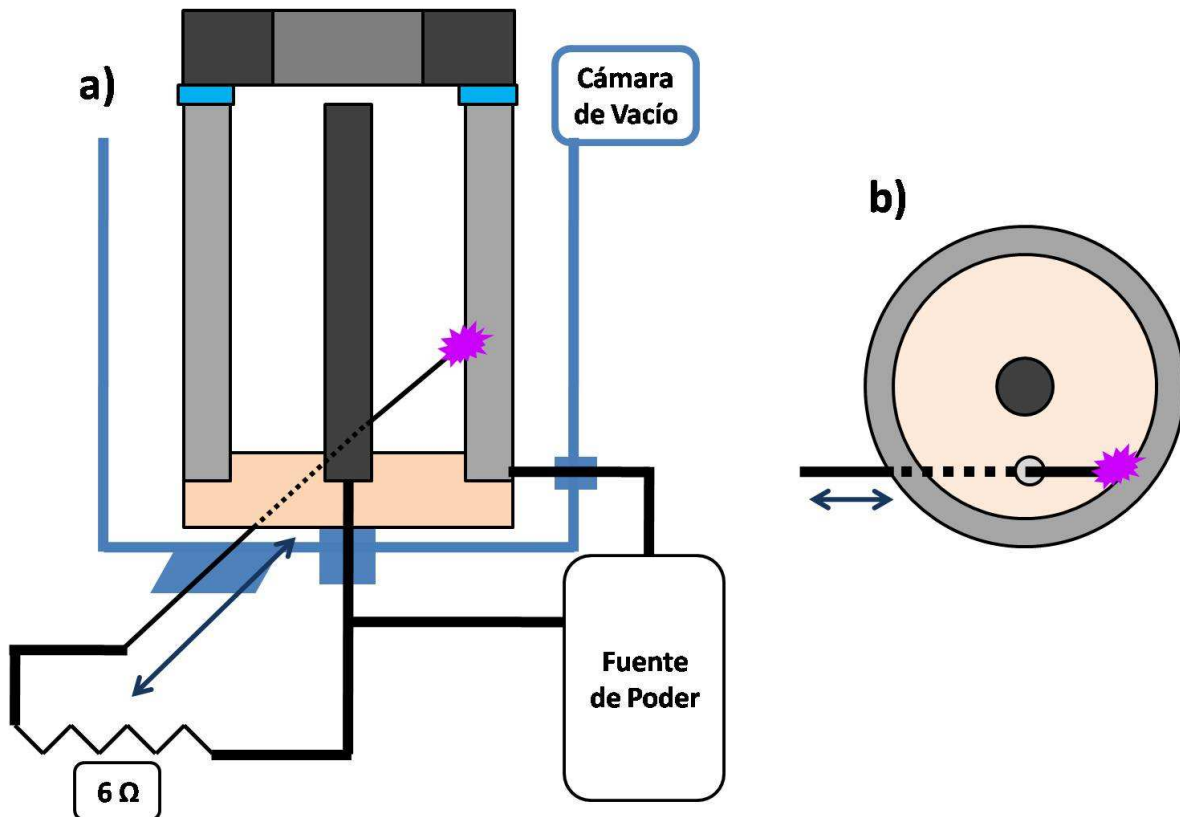


Figura 22. a) Esquema del sistema de inicio de descarga por Arco Extraído. b) Vista Posterior.

Algo que se notó posterior a varios depósitos, fue la formación de una delgada película del material de depósito sobre la tapa inferior, ésta creaba una línea de contacto eléctrico entre los electrodos y en el instante que se prendía la fuente de poder la descarga iniciaba automáticamente, Figura 23. Este tipo de ignición de arco está descrita en la referencia (12).

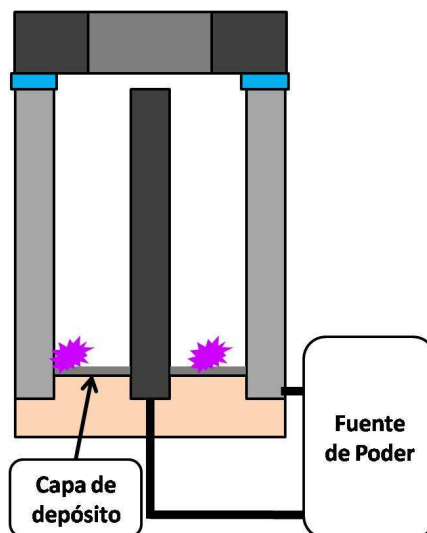


Figura 23. Película formada en la tapa inferior, al prender la fuente ésta se vaporiza y asiste al arranque del sistema.

Uno de los parámetros más importantes del funcionamiento de esta descarga por arco, es la temperatura a la que llega el ánodo y la velocidad con la que lo alcanza. Para ello se utilizó un pirómetro marca Omega modelo OS523E con un rango de medición de -18 a 1370 °C, éste se colocó fuera del sistema y las mediciones fueron hechas a través de una ventana de "Zinc Sulfide Cleartran" marca Edmond Optics (41). Este material se escogió por sus propiedades de transmisión en el infrarrojo, estabilidad química al medio ambiente y resistencia mecánica para soportar la diferencia de presiones entre el vacío del sistema y la presión ambiental del laboratorio. Para calibrar las mediciones y compensar las pérdidas, se diseñó un sistema compuesto por una barra circular de grafito, una fuente y, un termopar tipo K conectado a un multímetro MUL-600. En la Figura 24 a) se esquematiza. El pirómetro se colocó a la misma distancia a la que se midió la temperatura del ánodo, la ventana de Sulfuro de Zinc fue puesta justo enfrente al pirómetro. Cada valor de temperatura de la barra de grafito fue tomado dejando que ésta se estabilizara para cada valor de corriente. La Figura 24 b) es el esquema para las mediciones del ánodo dentro de la cámara de vacío.

Graficando las mediciones del pirómetro contra las del termopar (Figura 25 a)), se encontró una relación lineal y por medio de un ajuste lineal se pudieron corregir los valores medidos con los reales del ánodo: $y = bx + a$, donde y es la temperatura real, $b = 1.9$ la pendiente, x los valores de temperatura medidos con el pirómetro a través de la ventana y $a = -19.7$ °C una constante debida al experimento, Figura 25 b). Idealmente a debería ser cero (tanto para termopar como pirómetro), pero debido al intervalo de temperaturas registradas con el termopar tipo K, éstos tienden a generar una desviación de los valores a partir de 350 °C (Punto de Curie).

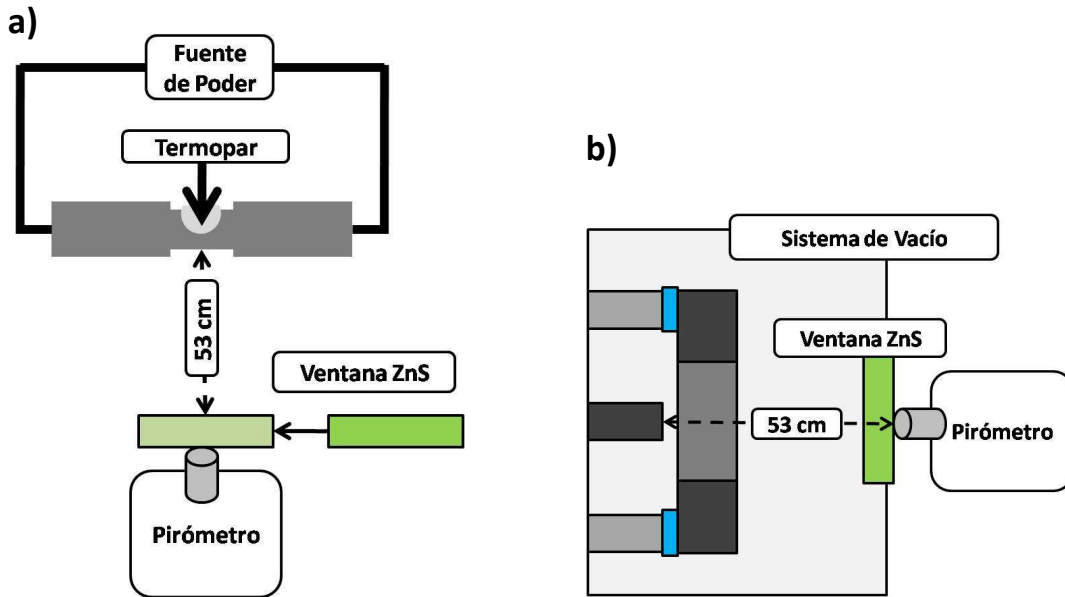
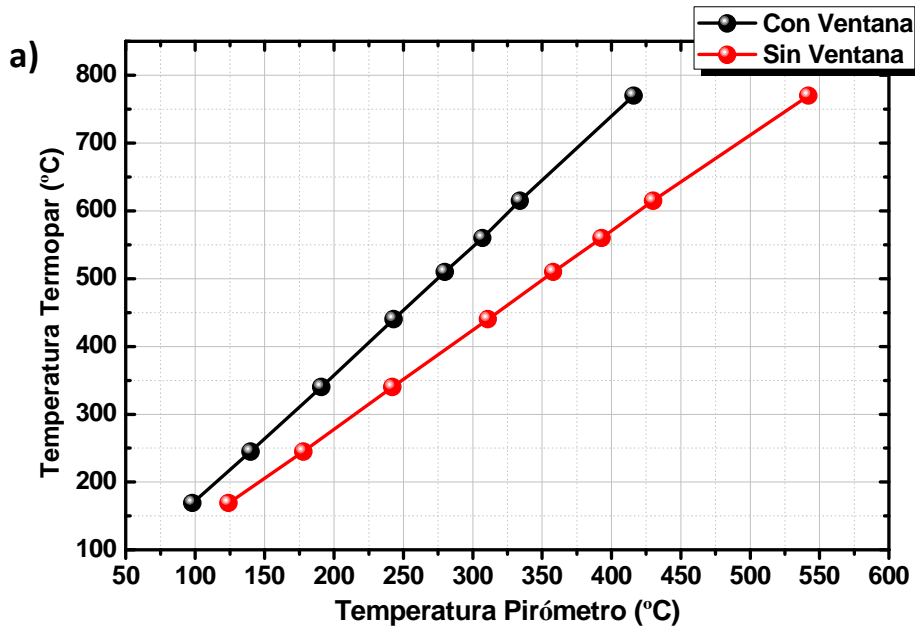


Figura 24. Esquema de las mediciones de temperatura, a) calibración y b) mediciones del sistema de depósito.

Esta calibración se tuvo que llevar a cabo ya que el pirómetro da una lectura que depende de la emisividad del material que se esté analizando, y para considerar la pérdida por absorción de la ventana de ZnS. La Figura 25 a) muestra los valores de las mediciones de la barra de grafito (Figura 24 a)) con y sin la ventana de ZnS, los valores que se utilizan para compensar estas pérdidas son los de la línea negra.



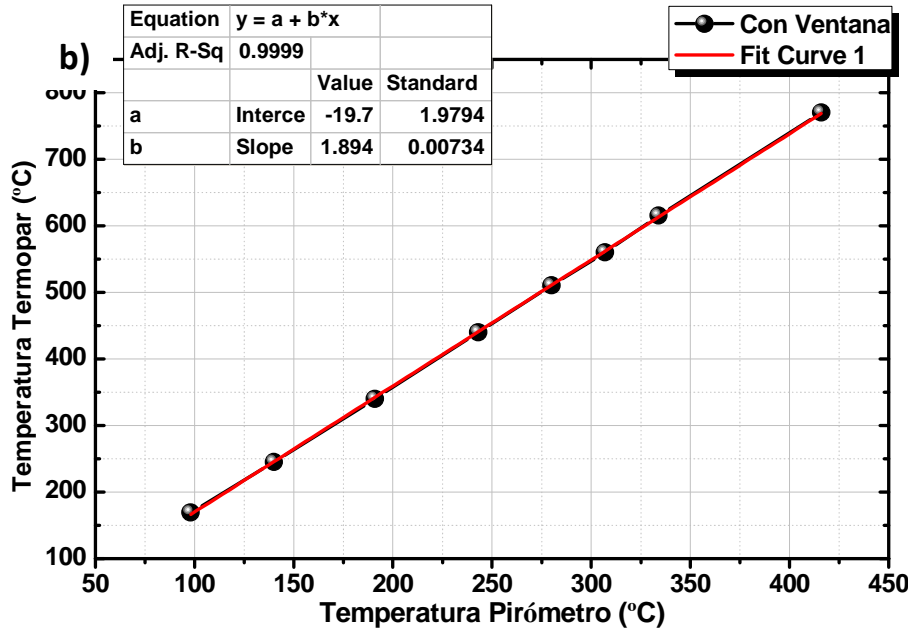


Figura 25. a) Mediciones de Temperatura de la barra de grafito, usando el Pirómetro y el Termopar. b) Ajuste lineal de datos, para la obtención de los parámetros para la corrección de resultados.

Para la ventana de ZnS utilizada se construyó un sistema de acoplado para vacío, que consiste en centradores metálicos y O-Rings de Viton, en la Figura 26 se puede ver un esquema del este sello. Para cada medición de temperatura la ventana se limpió para evitar que los depósitos pudieran influir en las mediciones posteriores.

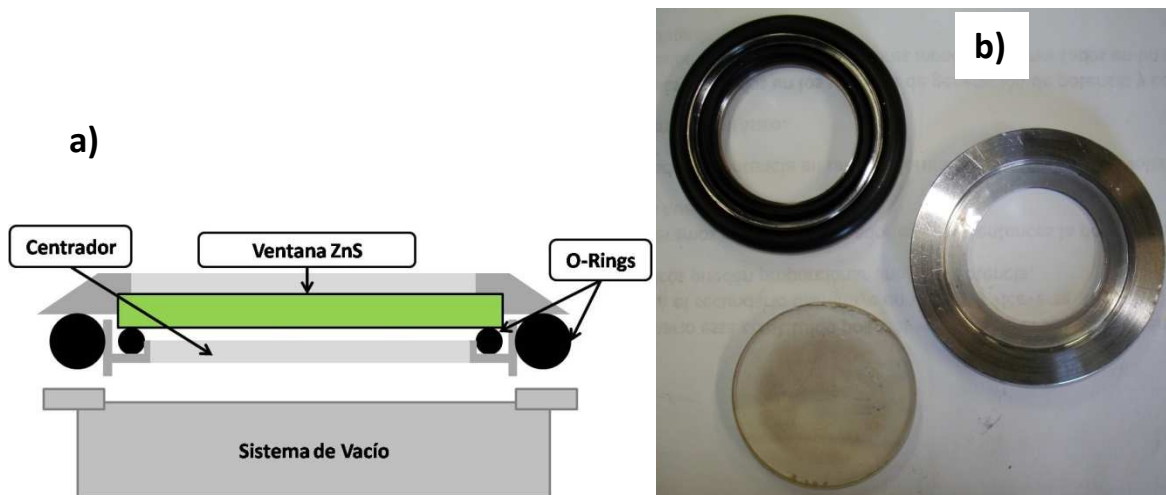


Figura 26. Sello de vacío con la ventana ZnS: a) Esquema no a escala. b) Fotografía de las piezas no ensambladas.

En la Figura 27 se muestra un esquema con los principales componentes de los sistemas de medición y adquisición de datos para los experimentos de sonda electrostática y espectroscopía óptica de emisión. La posición de la sonda fue la misma que la de los substratos al momento del depósito (100 mm de la salida del plasma en la zona de los electrodos, que es a la que se hicieron todos los depósitos). La sonda cilíndrica consta de un alambre de tungsteno de 0.25 mm de diámetro y una longitud de 5 mm expuesto al plasma, envuelto en un tubo de aislante eléctrico y térmico de alúmina hasta un atravesador eléctrico para vacío. Con un generador de pulsos en forma de rampa ajustable se fijó ésta para trabajar de -25 a 5 V. En el circuito eléctrico hay una resistencia de 1 k Ω , midiendo la caída de voltaje sobre ésta se puede conocer la corriente, y así generar la CTC (Figura 10).

Para los experimentos de OES se utilizó un monocromador Spectra Pro 500i, intervalos de adquisición de 1 segundo. En el sistema de depósito se colocó una ventana de Cuarzo para evitar pérdidas de transmisión en la región del UV. Los datos fueron capturados por una cámara ICCD ultra-rápida marca Princeton Instruments modelo 1024E y para la interpretación de éstos se utilizó el programa de cómputo WinSpec32.

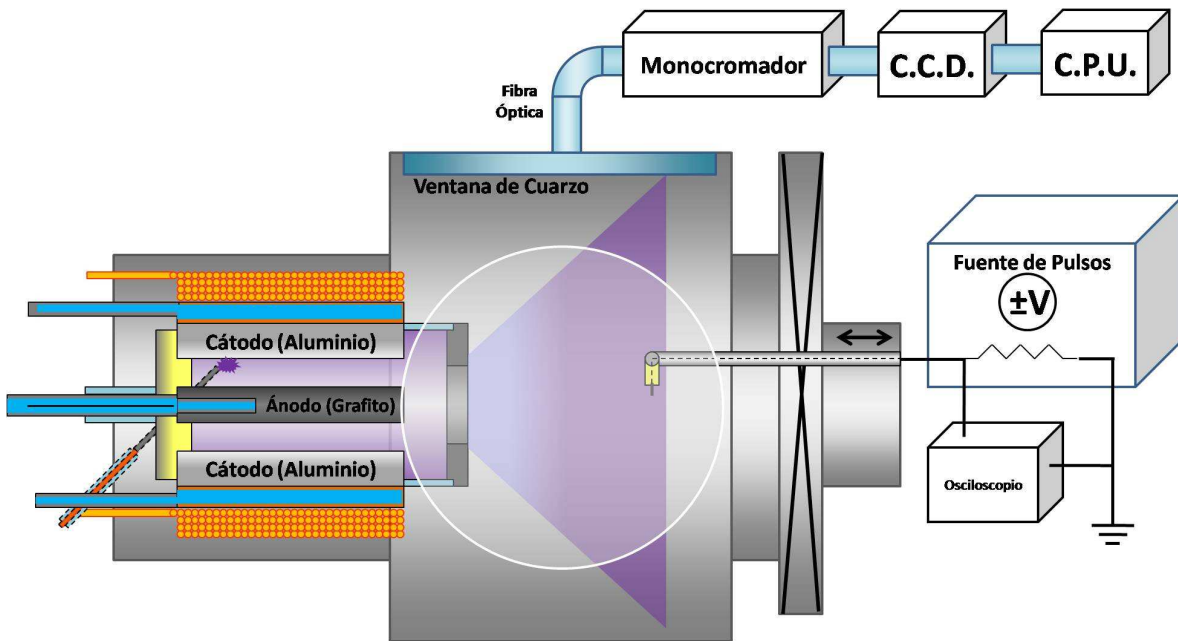


Figura 27. Esquema del sistema de adquisición por sonda electrostática y OES.

Los substratos utilizados en este trabajo fueron vidrios de portamuestras de 1"x1.5" para las mediciones de perfilometría y los estudios de termoluminiscencia, y silicio orientado en (100) para caracterizaciones químicas y estructurales. A todos se les dio la misma limpieza en vibración ultrasónica: 15 minutos en Extrán al 5%, 10 minutos en acetona, 10 minutos en isopropanol y secado con pulsos de aire comprimido, lo anterior con la intención de remover residuos orgánicos y evitar acumulaciones de polvo.

En la Tabla 1, se muestran los valores de intensidad de campo magnético y en la Sección 6.3.1 se analiza su efecto en los depósitos.

Muestra	Filtro Salida	Corriente de Arco (A)	Campo Magnético (Gauss)	Tiempo (s)	
				Previo (Calentamiento Ánodo)	Depósito
SF_90_C0	Sin Filtro	70	0	20	40
SF_90_C1			10		
SF_90_C1i			-10		
SF_90_C2			20		
SF_90_C2i		-20			
SF_160_C0		100	0		
SF_160_C1			10		
SF_160_C1i			-10		
SF_160_C2			20		
SF_160_C2i		-20			
SF_220_C0		200	0		
SF_220_C1			10		
SF_220_C1i	-10				
SF_220_C2	20				
SF_220_C2i	-20				
F1_90_C0	Filtro 1	70	0	20	40
F1_90_C1			10		
F1_90_C1i			-10		
F1_90_C2			20		
F1_90_C2i		-20			
F1_160_C0		100	0		
F1_160_C1			10		
F1_160_C1i			-10		
F1_160_C2			20		
F1_160_C2i		-20			
F1_220_C0		200	0		
F1_220_C1			10		
F1_220_C1i	-10				
F1_220_C2	20				
F1_220_C2i	-20				

Tabla 1. Parámetros de los depósitos en vacío: con y sin filtro, y Campo Magnético.

En la Tabla 2 se muestran los diferentes tiempos de calentamiento del ánodo previos al depósito y en la misma Sección 6.3.1 se analiza el efecto en la homogeneidad de los recubrimientos obtenidos.

Muestra	Filtro Salida	Corriente de Arco (A)	Tiempo (s)	
			Previo (Calentamiento Ánodo)	Depósito
SF_90_T20	Sin Filtro	70	20	25
SF_90_T30			30	
SF_90_T40			40	
SF_90_T50			50	
F1_90_T20	Filtro 1	70	20	25
F1_90_T30			30	
F1_90_T40			40	
F1_90_T50			50	
F1_160_T20	100	20		
F1_160_T30		30		
F1_160_T40		40		
F1_160_T50		50		
F1_220_T20	200	20		
F1_220_T30		30		
F1_220_T40		40		
F1_220_T50		50		

Tabla 2. Parámetros de depósitos en vacío con calentamiento previo del ánodo.

En la Tabla 3 se muestran las condiciones para los depósitos reactivos, usando flujos de 30, 60 y 80 sccm se obtuvieron presiones de 2, 4.5 y 6 mTorr respectivamente, y éstas fueron constantes

durante todo el depósito. Fijando un flujo de 60 sccm y cambiando la velocidad de bombeo de la difusora (esto se logra cambiando la posición de la válvula entre la cámara y la difusora) se mantuvieron presiones de 10 y 20 mTorr ($\pm 10\%$) durante el tiempo que duró la descarga, en la Sección 6.4.2 se muestran los efectos de la corriente de arco y las diferentes presiones sobre las tasas de depósito. En esta serie de experimentos no se utilizó campo magnético.

Muestra	Corriente de Arco (A)	Flujo (sccm)	Presión (mTorr)	Tiempo (s)	
				Previo (Calentamiento Ánodo)	Depósito
RCH_90_P2	70	30	2	30	30
RCH_90_P4		60	4.5		
RCH_90_P6		80	6		
RCH_90_P10		60	10		
RCH_90_P20		60	20		
RCH_160_P2	100	30	2	20	
RCH_160_P4		60	4.5		
RCH_160_P6		80	6		
RCH_160_P10		60	10		
RCH_160_P20		60	20		
RCH_220_P2	200	30	2		
RCH_220_P4		60	4.5		
RCH_220_P6		80	6		

Tabla 3. Parámetros de los depósitos reactivos.

En los depósitos reactivos se utilizó un controlador de flujo marca MKS modelo 647B con regulación máxima de 100 sccm. El gas utilizado fue aire, en la Sección 6.1.4 se mostrarán los espectros de emisión óptica en los cuales se observa la emisión tanto de nitrógeno como de oxígeno, pero en los estudios de composición (Sección 6.4.4) únicamente la formación del óxido de aluminio.

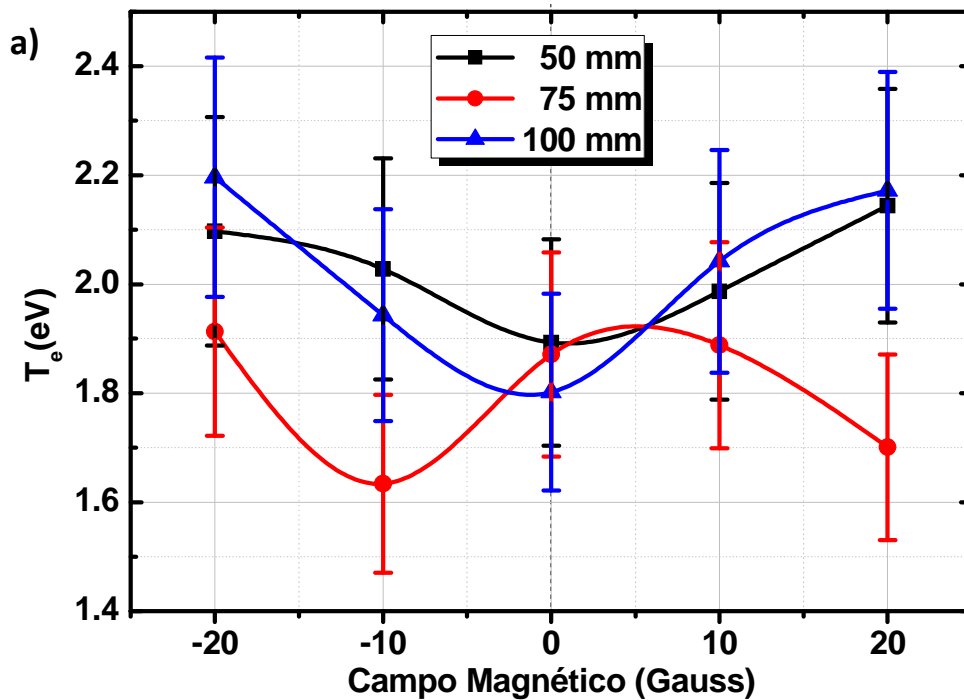
Para las pruebas de TL, se utilizaron las mismas condiciones de irradiación UV, utilizando una lámpara de Hg $\lambda = 253.65$ nm y potencia de 1 mW, las muestras fueron irradiadas a 5 cm de distancia de la lámpara durante 5 minutos. Se utilizó un equipo Harshaw 4000 TL Reader, con una rampa de precalentamiento a 100 °C por 5 s, posteriormente una rampa lineal de calentamiento de 100 a 400 °C con un intervalo de 1.5 °C s⁻¹.

6 Resultados.

6.1 Plasma.

6.1.1 Temperatura Electrónica.

Se realizaron experimentos de sonda electrostática con y sin presencia del campo magnético, en la Figura 28 a) se presentan los resultados para una descarga con una corriente de arco de 100 A, se varió la posición de la sonda desde la zona de depósito (100 mm) hasta la mitad de esa distancia. En la Figura 28 b) se fijó la sonda en la posición del depósito y se cambió la corriente. Para todos los casos, estadísticamente la T_e no tuvo variación en función ni de la distancia ni la corriente y quedó con un promedio de 2 eV, este valor concuerda con lo reportado por Boxman para plasmas producidos por arco con otros materiales. (11)



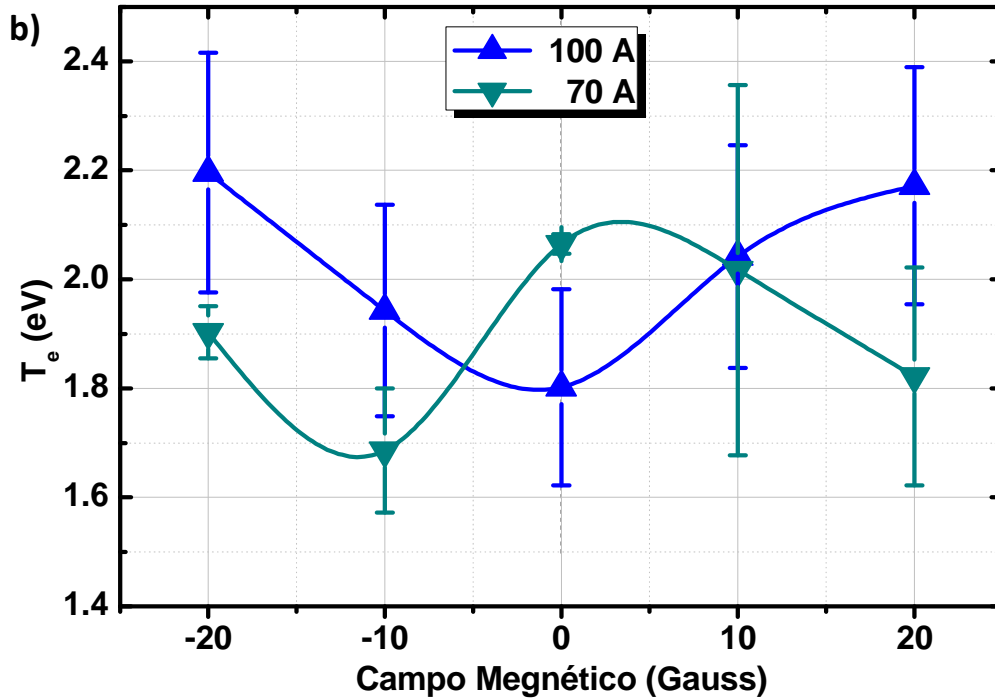


Figura 28. Resultados de T_e en función de a) la distancia y b) la corriente (Las líneas que conectan a los puntos únicamente son guías visuales, las barras de error corresponden a la dispersión de incertidumbre debida a la repetición de mediciones y cálculos mediante el programa SONDA).

6.1.2 Densidad del Plasma.

La densidad de plasma es uno de los parámetros más importantes en la física de plasmas, porque brinda información en referencia a la cantidad de partículas cargadas producidas por el sistema de depósito por unidad de volumen, y explica en muchos casos las altas o bajas tasas de depósito. La densidad del plasma fue calculada utilizando la parte iónica de la característica CTC, mediante el programa SONDA (23) y los detalles teóricos están en la Sección 4.1.1.

En la Figura 29 a) se presentan los resultados del efecto del campo magnético en sus dos orientaciones para una descarga de arco de 100 A en tres posiciones con respecto a la salida del plasma del sistema. Se puede ver que la densidad disminuye a medida que se aleja la sonda del sistema y se incrementa el campo magnético, el efecto sobre la homogeneidad de los depósitos será analizada en secciones posteriores. En la Figura 29 b) se muestran los resultados de las mediciones de densidad del plasma a dos de las corrientes utilizadas en presente trabajo, en donde se puede ver que a mayor corriente se produce un mayor número de partículas cargadas. Como se discutió en secciones anteriores, la existencia de un campo magnético en las cercanías del cátodo tiene un efecto sobre el movimiento de los puntos catódicos, permitiendo así un erosionado más homogéneo y un movimiento sistemático de éstos. También, los electrones del plasma atravesando un campo magnético son atrapados cambiando su dirección alrededor del ánodo debido a las fuerzas de Lorentz producidas por los campos magnético y eléctrico, y éstos por difusión ambipolar arrastran a los iones cambiando las direcciones y retardando la salida del

plasma hasta la sonda; esto podría explicar la disminución de los resultados de densidades. En la Sección 6.3 se analiza éste efecto sobre las propiedades y calidades de los depósitos.

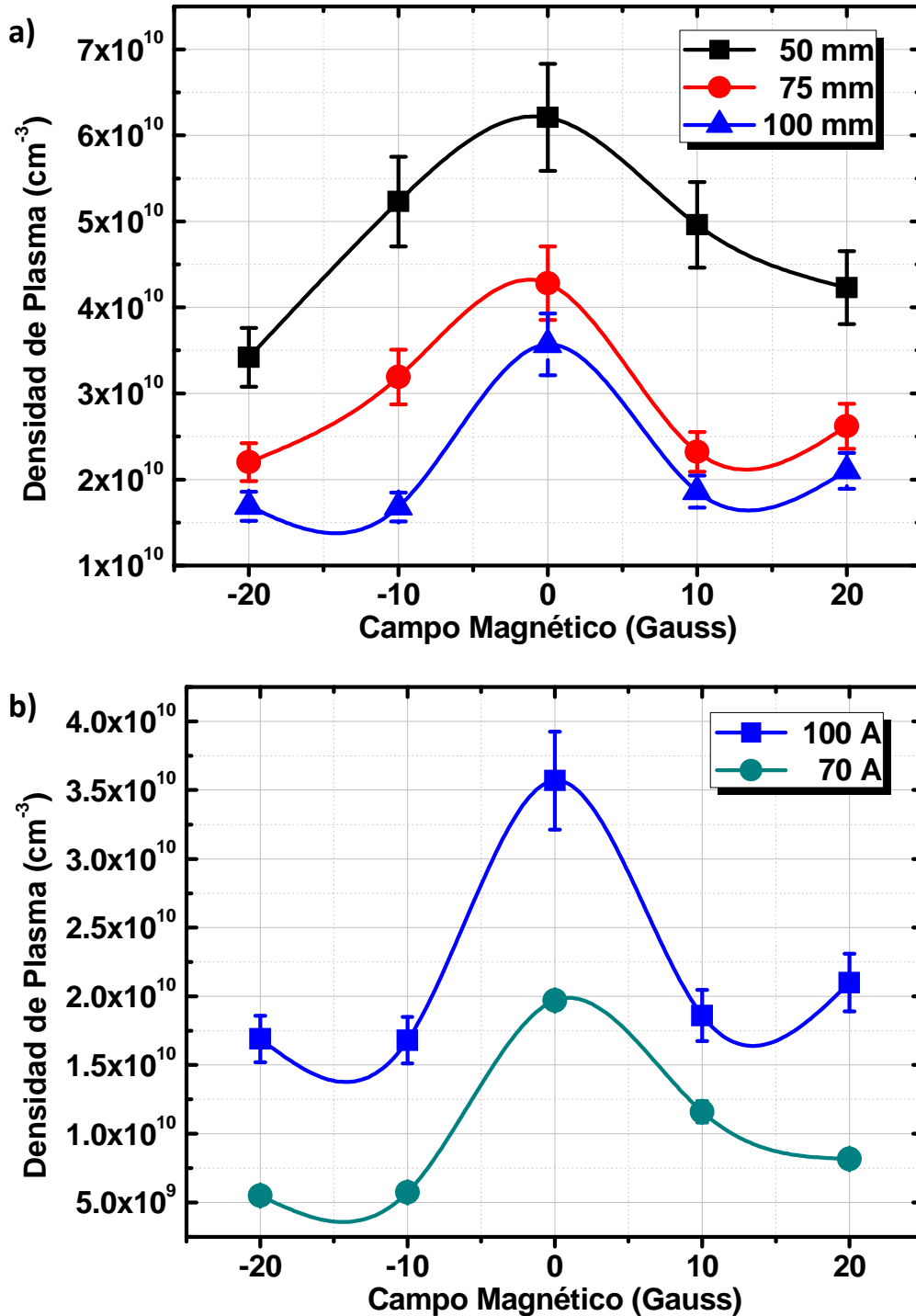
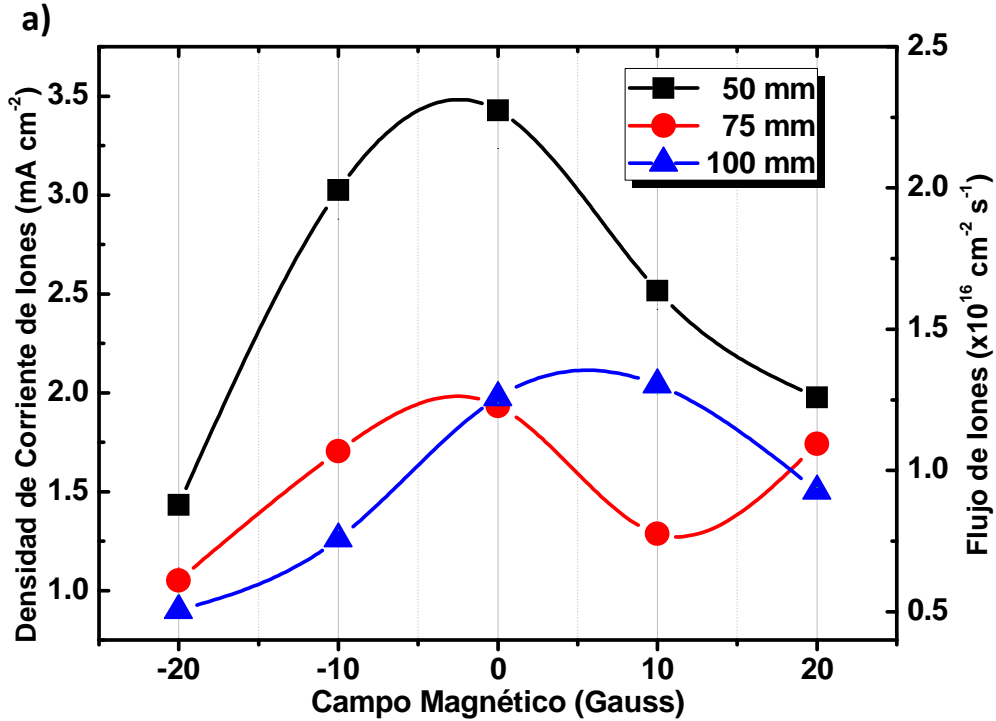


Figura 29. Resultados de Densidad de Plasma, en función de a) la distancia, intensidad y dirección del campo magnético para una descarga de 100 A y, b) la corriente de arco.

6.1.3 Flujo Iónico.

En la Figura 30 se muestran los resultados de a) la densidad de corriente de iones y b) flujo de iones, en función de la distancia y la corriente de arco, respectivamente. El campo magnético, de la misma forma que en el caso de la densidad, tiende a disminuir los flujos a medida que es más intenso. A distancias más próximas a la salida del plasma se pudieron obtener valores de hasta $\sim 3.5 \text{ mA cm}^{-2}$ y $\sim 2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Estos cálculos se describieron en la Sección 4.1.1.



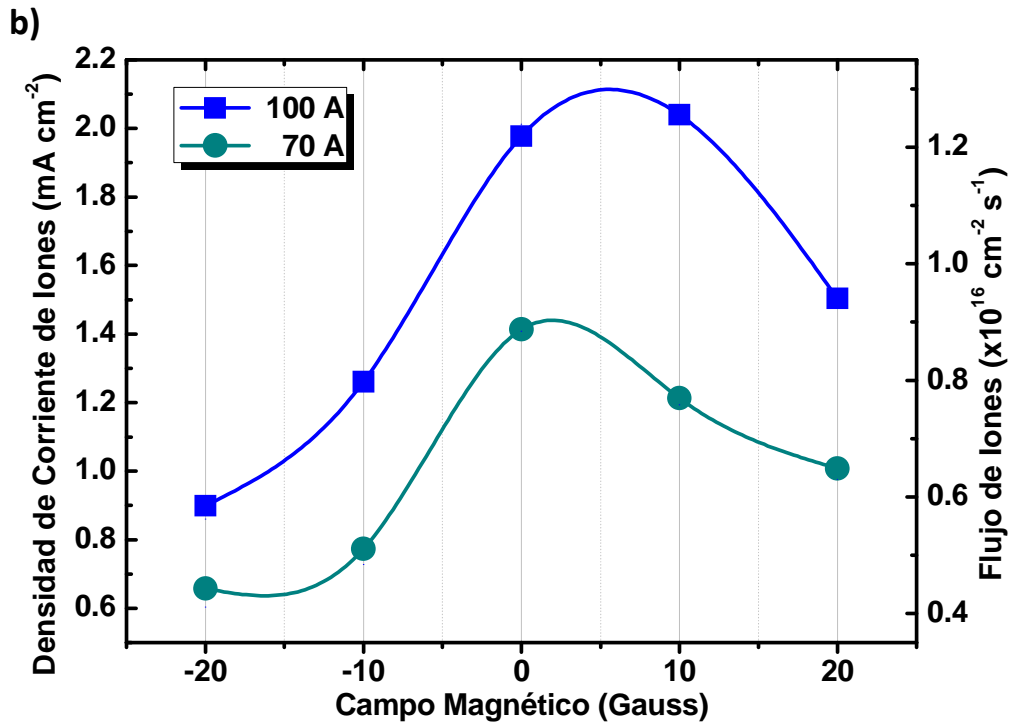


Figura 30. Resultados de Densidad de corriente de iones y flujo de iones en función de a) la distancia y b) la corriente.

En la Figura 31 se presenta la comparación entre los espesores calculados de los iones y los medidos por perfilometría, como se mencionó en la Sección 4.1.1. Los depósitos fueron hechos en vacío con un calentamiento previo del ánodo de 20 segundos y un depósito de 40 segundos, con corrientes de arco de 70 y 100 A, tanto para las mediciones de sonda como para los depósitos fue colocado el filtro de salida en el sistema para disminuir la salida de MP's, la posición de la sonda fue la misma que la de los sustratos, a 10 cm de la salida del plasma.

En la Figura 31 también se muestra el porcentaje de depósito iónico, este resultado es gran importancia porque indica el porcentaje de ionización del plasma que junto con los elementos neutros contribuyen a generar los depósitos, para los casos en los que los espesores calculados fueron mayores que los medidos, se consideró que 100 % del depósito es producto de átomos de aluminio ionizados.

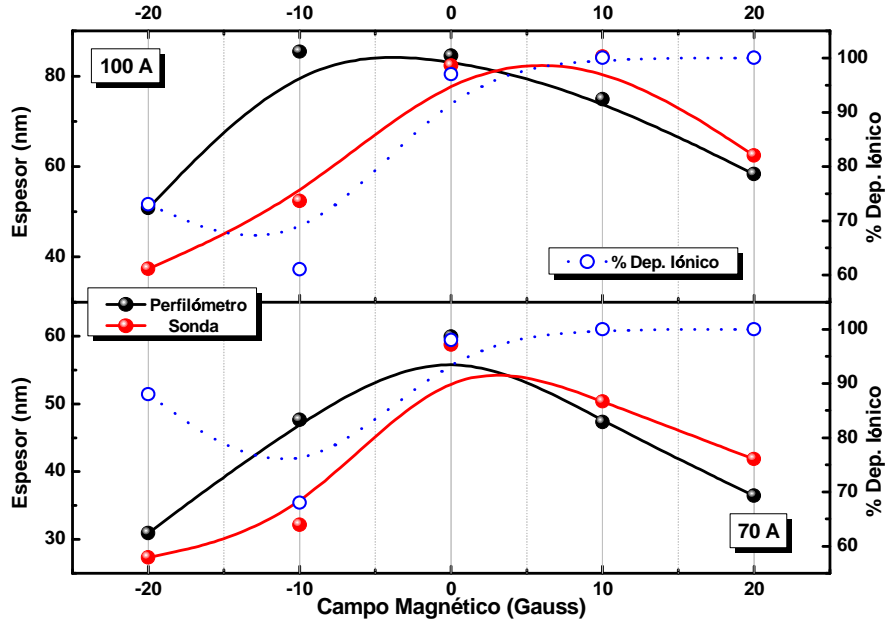


Figura 31. Espesores medidos por perfilometría, calculados por sonda y porcentaje de depósito iónico.

6.1.4 Espectroscopía Óptica de Emisión (OES).

Para esta caracterización se realizaron experimentos a 100 y 200 A de corriente de arco, sin campo magnético, una presión de 3×10^{-6} Torr y adquisiciones a 1 segundo. Las Figuras 32 y 33 muestran los resultados en las dos regiones espectrales de análisis: 270 - 310 nm y 370 - 410 nm. Utilizando la base de datos y notación NIST (42) se identificaron señales características de:

- Al I (aluminio excitado): 305.7, 308.2, 309.3, 344.5, 394.4 y 396.1 nm
- Al II (aluminio 1 vez ionizado): 280.2, 281.6, 288.1, 358.7 y 390.1 nm

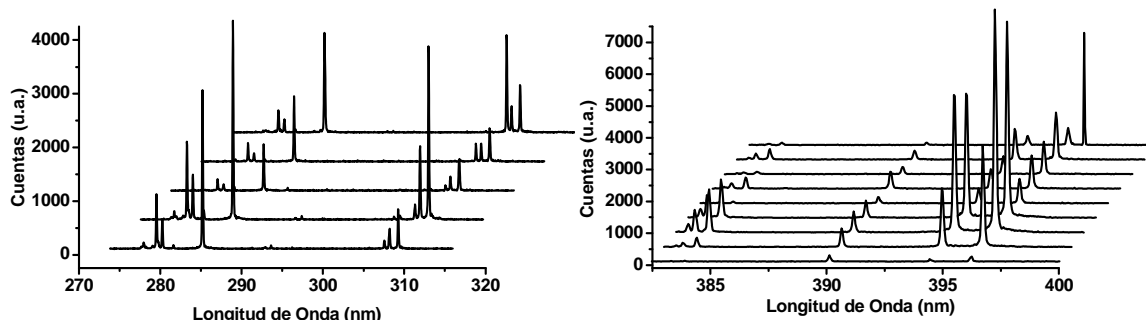


Figura 32. OES de experimentos con Corriente 100 A, adquisiciones a 1 segundo.

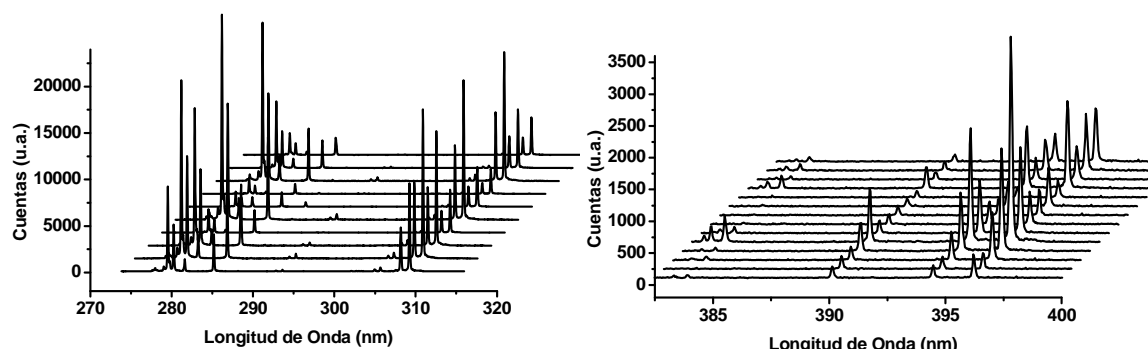
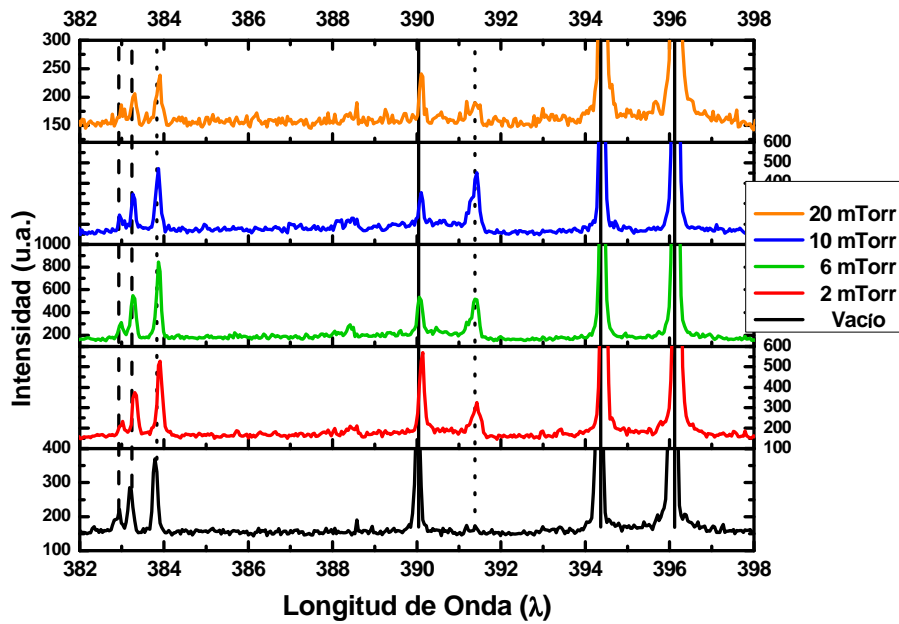
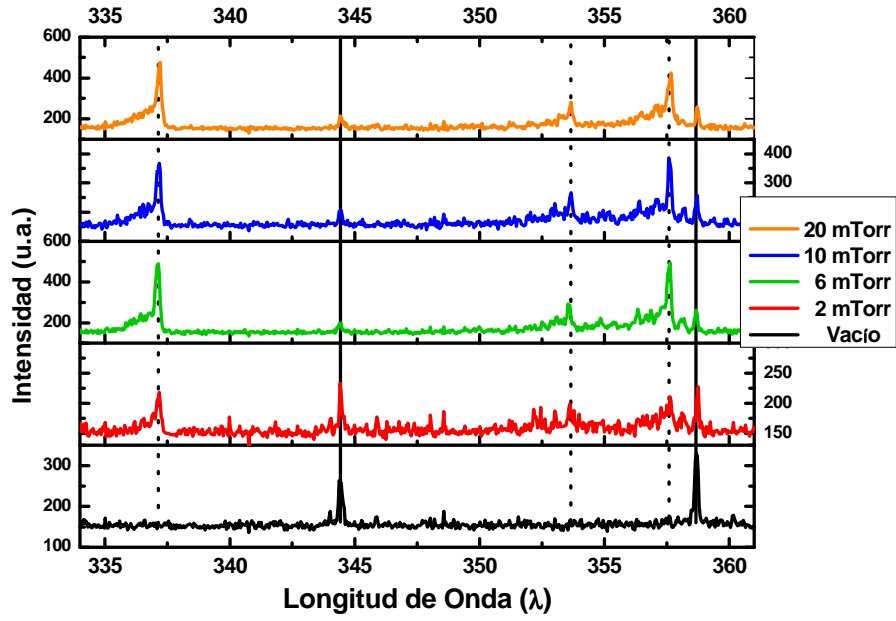


Figura 33. OES de experimentos con Corriente 200 A, adquisiciones a 1 segundo.

Como se puede ver las Figuras 32 y 33, no hubo cambios en los tipos de especies excitadas, pero si un importante incremento en la intensidad de las señales en función con la corriente, esto al igual que en la densidad de plasma, y como se verá en las tasas de depósito, se debe a la capacidad del sistema de producir más material ionizado, y como se mencionó en la Sección 4.1.2 la intensidad de las señales son proporcionales a la cantidad de iones o átomos excitados. A pesar de tener intervalos grandes de adquisición (1 segundo), las señales en el tiempo sólo cambian de intensidad pero no se extinguen por completo, esto se puede asociar a las variaciones en el tiempo de la corriente del arco, ya que al no utilizar campo magnético la aparición de los puntos catódicos es aleatoria y desincronizada, recordando que los tiempos de vida de los puntos catódicos es del orden de microsegundos, el efecto del campo magnético sobre la corriente será presentado en la Sección 6.2.1.

En los experimentos reactivos se analizaron 4 regiones espectrales: 290 – 330, 330 – 370, 370 – 410, 410 – 450 nm. En las Figuras 34 a), b) y c) se muestran los resultados de OES para el experimento de 100 A y 4 presiones de trabajo: 2, 6, 10 y 20 mTorr y se comparan con los obtenidos en vacío, sólo se muestran las últimas 3 ventanas de medición ya que en la primera (290-330) únicamente se observaron las señales de emisión atómica de Al I en 308.2 y 309.3 nm y estuvieron presentes en todas las presiones, los espectros fueron seleccionados a diferentes tiempos de la descarga de tal forma que cada una de las emisiones fuera visible. Nuevamente las especies del aluminio siguen presentes y sólo cambian de intensidad en el tiempo. Se pudieron identificar líneas de emisión atómica en 382.9 y 383.3 nm debidas al O II (oxígeno una vez ionizado); y en 383.8 nm del N II (nitrógeno una vez ionizado) (42). En 337.2 nm se observó la emisión del nitrógeno molecular excitado (N_2), en 353.6 (4-3), 357.6 (0-1) y 391.4 (0-0) correspondientes a la emisión del nitrógeno molecular una vez ionizado (N_2^+) (43) y, en 416.6, 419.8, 423.6 y 427.7 nm el multiplete de oxígeno molecular una vez ionizado (O_2^+) (43), la intensidad de la emisión en éstos varió en función de la presión. La presencia de nitrógeno en estos experimentos fue debido a que el gas de trabajo fue aire, la composición química de los depósitos se presenta en la Sección 6.4.4.



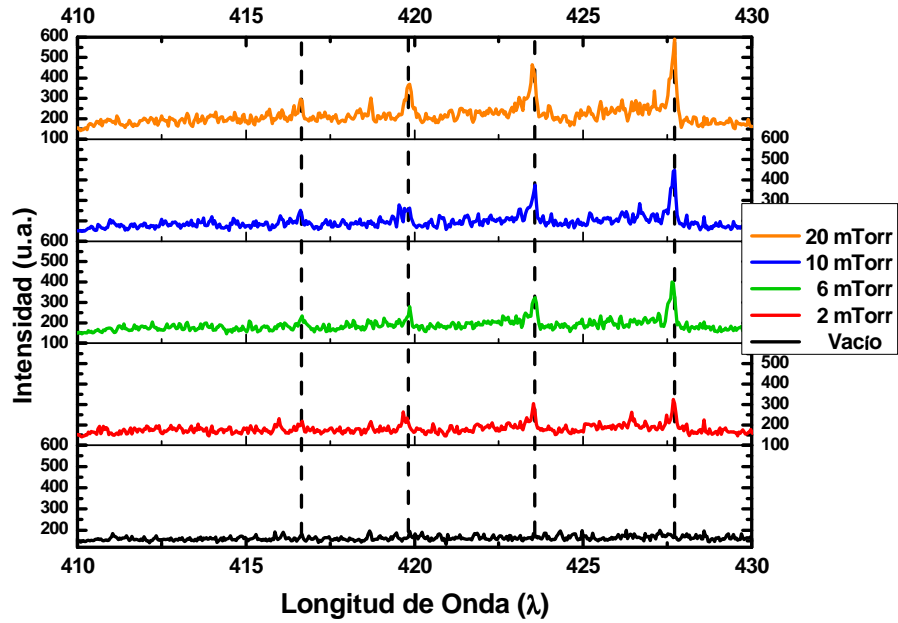


Figura 34. a) Emisión Óptica de Nitrógeno (líneas punteadas) y Aluminio (líneas continuas) en la ventana de 330 – 370. b) Emisión Óptica de Nitrógeno (líneas punteadas), Oxígeno (líneas discontinuas) y Aluminio (líneas continuas) en la ventana de 370 – 410. c) Emisión Óptica de Oxígeno (líneas discontinuas) en la ventana de 410 – 440.

6.2 Sistema CHRAVA.

6.2.1 Voltaje y Corriente de Arco.

Como se mencionó, las descargas por arco tienen la peculiaridad de trabajar a bajo voltaje (<100 V) y alta corriente (> 100 A). La figura 35 muestra mediciones del voltaje de operación y corriente de arco de tres condiciones utilizadas en los distintos depósitos.

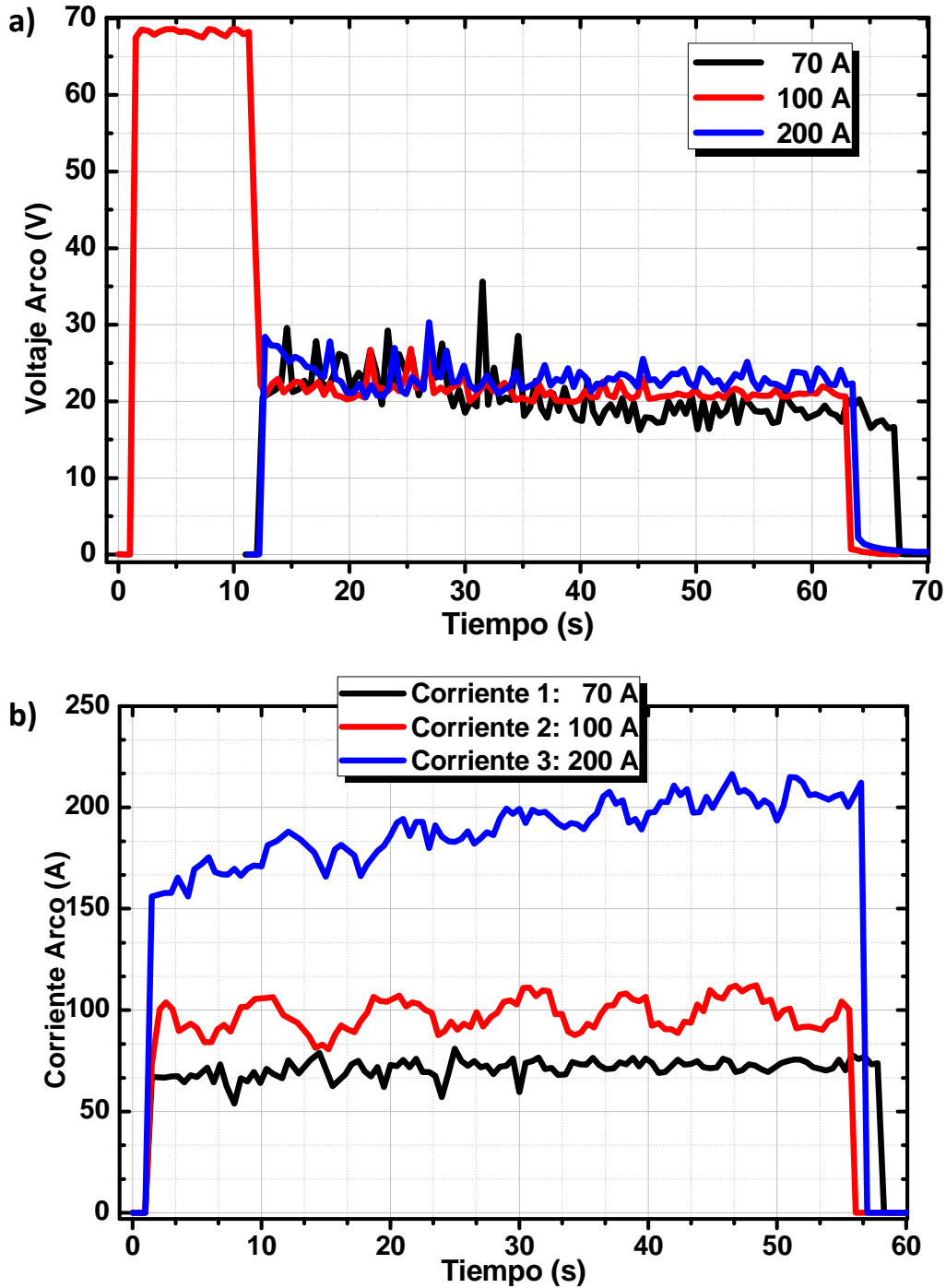


Figura 35. Resultados de a) Voltaje y b) Corriente de Arco.

En la Figura 35 a), se puede observar en uno de los casos (100 A) un voltaje de circuito abierto, que es el que proporciona la fuente de poder, posteriormente haciendo uso del trigger por arco extraído el voltaje se estabiliza aproximadamente por los 20 V; en los otros dos la descarga inició al momento de encender la fuente, lo anterior fue debido a la generación de un recubrimiento sobre el material aislante que hace que los electrodos tengan en contacto eléctrico, al encender el equipo la corriente fluye por este recubrimiento calentándolo lo suficiente para emitir electrones y permitir así el inicio de la descarga.

En la Figura 35 b) se muestran los valores de las 3 corrientes utilizadas en este estudio (sin aplicación de campo magnético). Aquí se puede ver que las descargas son continuas durante todo el depósito, las variaciones que se observan se deben a la inhomogeneidad de emisión de electrones de los puntos catódicos, éstos ocurren aleatoriamente y se mueven por toda la superficie del cátodo sin algún orden, pero la suma/promedio a lo largo del tiempo que dura la descarga se considera constante alrededor de algún valor, en nuestro caso 70, 100 y 200 A.

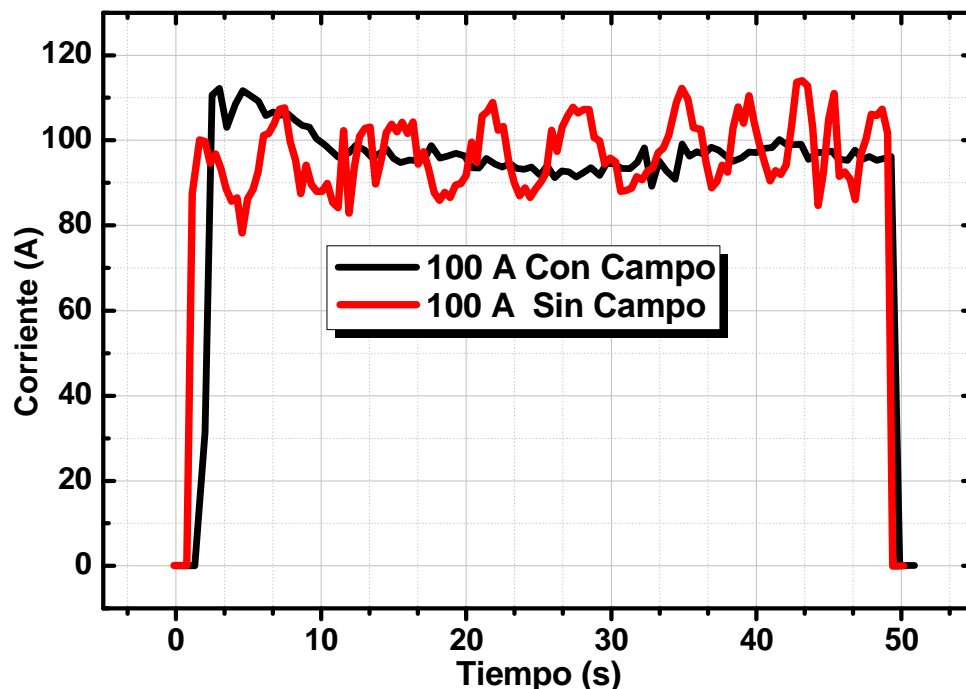


Figura 36. Efecto del Campo Magnético sobre la corriente del arco.

En la Figura 36, se muestra el efecto del campo magnético sobre la estabilidad de la descarga, en este caso cuando el campo magnético está apagado, la descarga presenta oscilaciones con periodos grandes, a pesar de que el promedio temporal de ésta se considere constante; mientras que cuando se enciende el campo los puntos catódicos comienzan a tener movimientos ordenados, reapareciendo en lugares aledaños sucesivamente, generando una descarga más estable y una erosión más homogénea del cátodo. El efecto del campo magnético en sus dos orientaciones sobre los depósitos se presenta en la Sección 6.3.1.

6.2.2 Temperatura Ánodo.

En la Figura 37 a) se muestran los resultados de las mediciones para la temperatura del ánodo. Se puede observar que los máximos se alcanzan más rápido a medida que se incrementa la corriente.

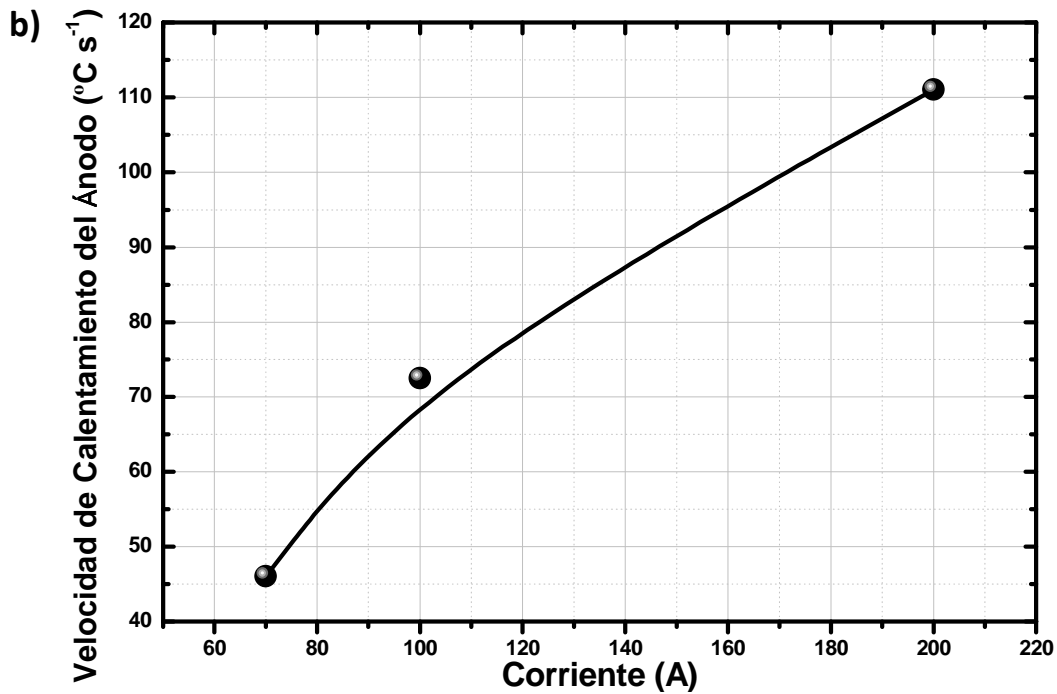
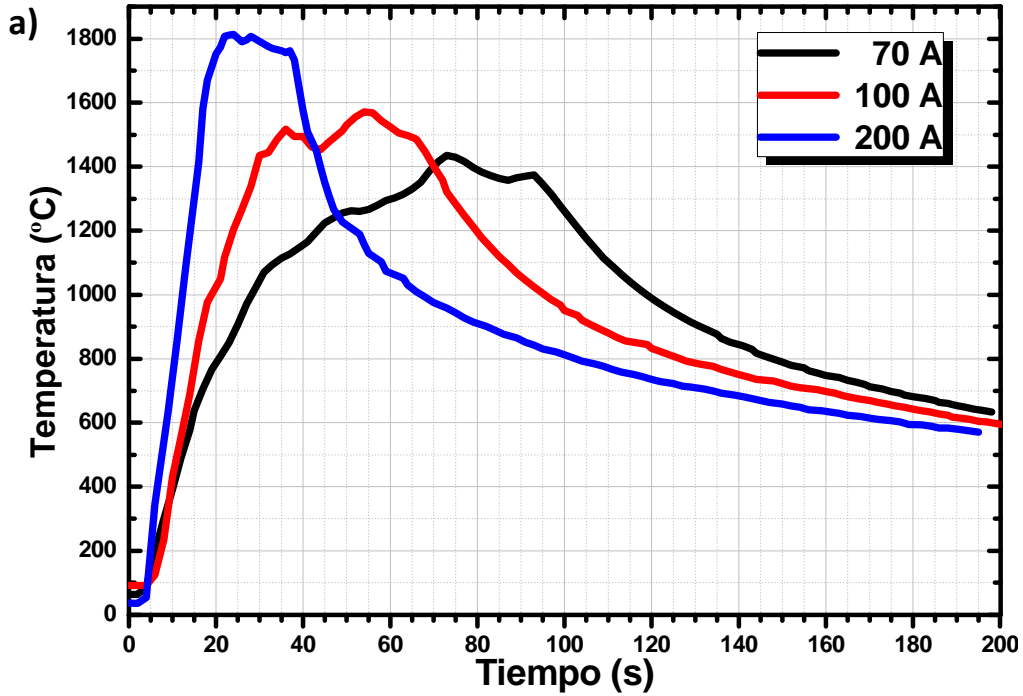


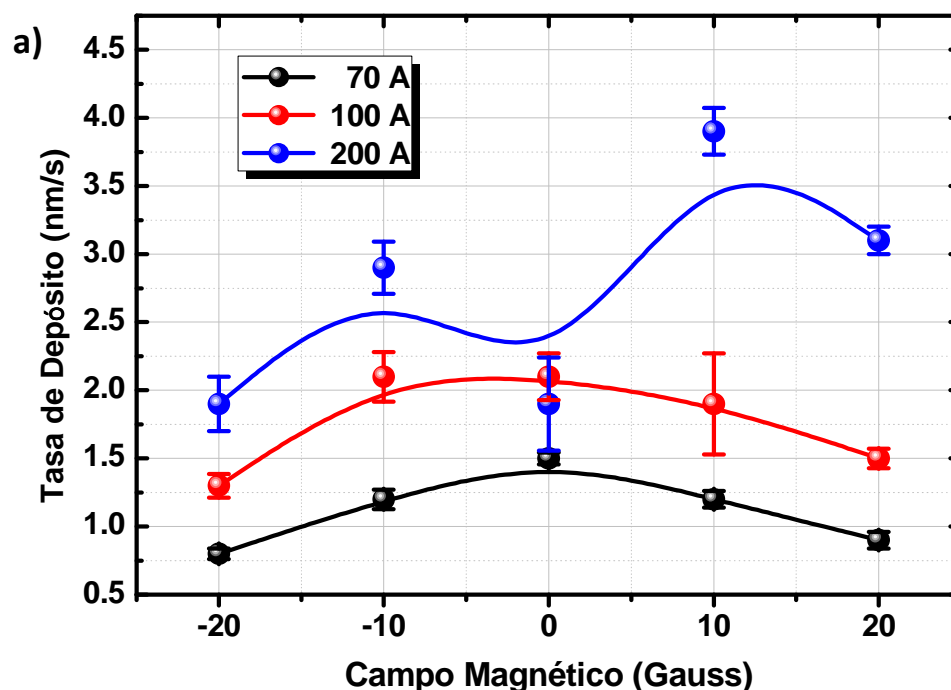
Figura 37. a) Resultados de las mediciones de la temperatura del ánodo para las tres corrientes utilizadas para generar los depósitos. b) Tasa de calentamiento en la región lineal para mismas tres corrientes.

La velocidad con la que el ánodo se calentó fue determinada en las regiones lineales de calentamiento, esto es, en los primeros instantes desde que se prende el arco hasta que la pendiente de subida disminuye. Se encontró una tasa de calentamiento de hasta $111\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ para la corriente de 200 A (Figura 37 b)). Este resultado es gran relevancia, ya que como se explicó en la Sección 2.3, ésta técnica en un principio es un arco catódico convencional, a medida que el ánodo se comienza a calentar y se vuelve una nueva fuente de material ionizado cambia a arco anódico, la velocidad con la que se calienta el ánodo hace que este modo de descarga se alcance más rápido. Para el caso del material de depósito que se utilizó (aluminio) se alcanza su punto de fusión en menos de 10 segundos, y por ser grafito el material del ánodo, las temperaturas que se alcanzaron en los experimentos están muy por debajo de su punto de fusión se garantiza así que el ánodo se comportará como material refractario, es decir que no se consume y evapora térmicamente. Con este resultado fue que se optó por hacer un calentamiento del ánodo previo a los depósitos (las condiciones de depósito se mencionaron en las Tablas 1 a 3, Sección 5).

6.3 Depósitos en Vacío.

6.3.1 Tasas de Depósito y Rugosidades.

La Figuras 38 a) y b) muestran las Tasas de Depósito y Rugosidades en función del campo magnético. Efectos similares se pudieron observar en los resultados de densidad de plasma y flujo de iones, ambos afectan directamente a las Tasas de Depósito. Lo que es un buen resultado en cuanto a las rugosidades que tienden a disminuir a medida que el campo magnético es más intenso.



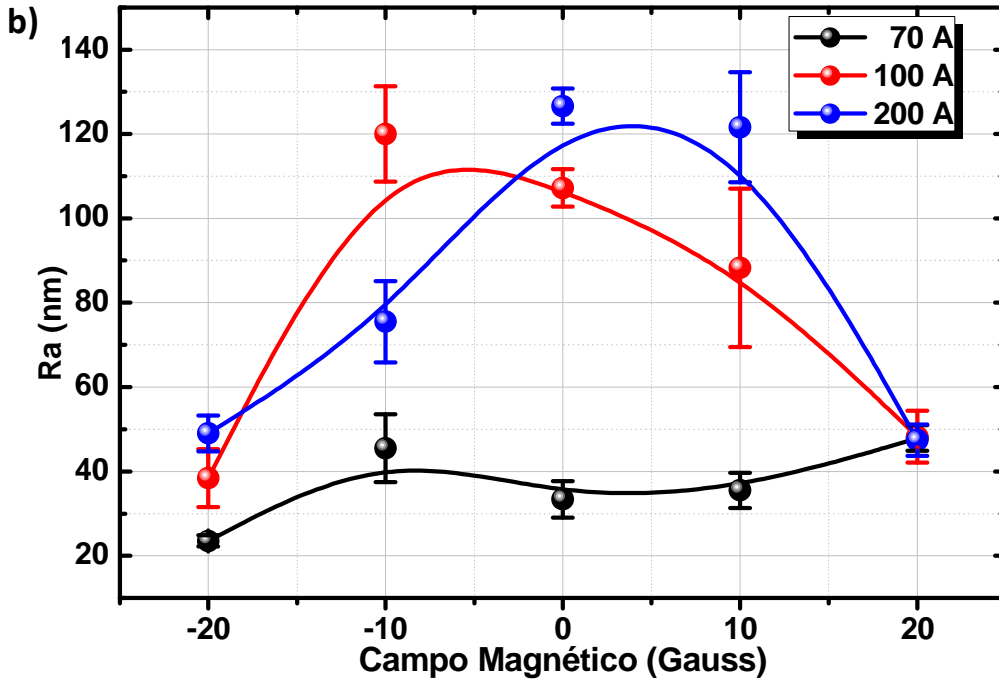


Figura 38. a) Tasas de Depósito y b) Rugosidades en función del Campo Magnético.

Se realizaron experimentos calentando el ánodo a diferentes tiempos, 20, 30, 40 y 50 segundos, y posteriormente se removió el *shutter* y se realizó un depósito de 25 segundos sin campo magnético, como se observa en la Figura 39 a) las tasas de depósito no parecen verse alteradas, pero en la Figura 39 b) se puede ver que con la corriente de 200 A, los depósitos empiezan a tener cada vez menor rugosidad, llegando a tener un valor de 45 nm. Las líneas punteadas son los resultados para los depósitos a 70 A sin la tapa de filtro de salida, se puede observar que aún a esa corriente las tasas de depósito son similares a las de los experimentos con tapa a la misma corriente, pero con mayor rugosidad.

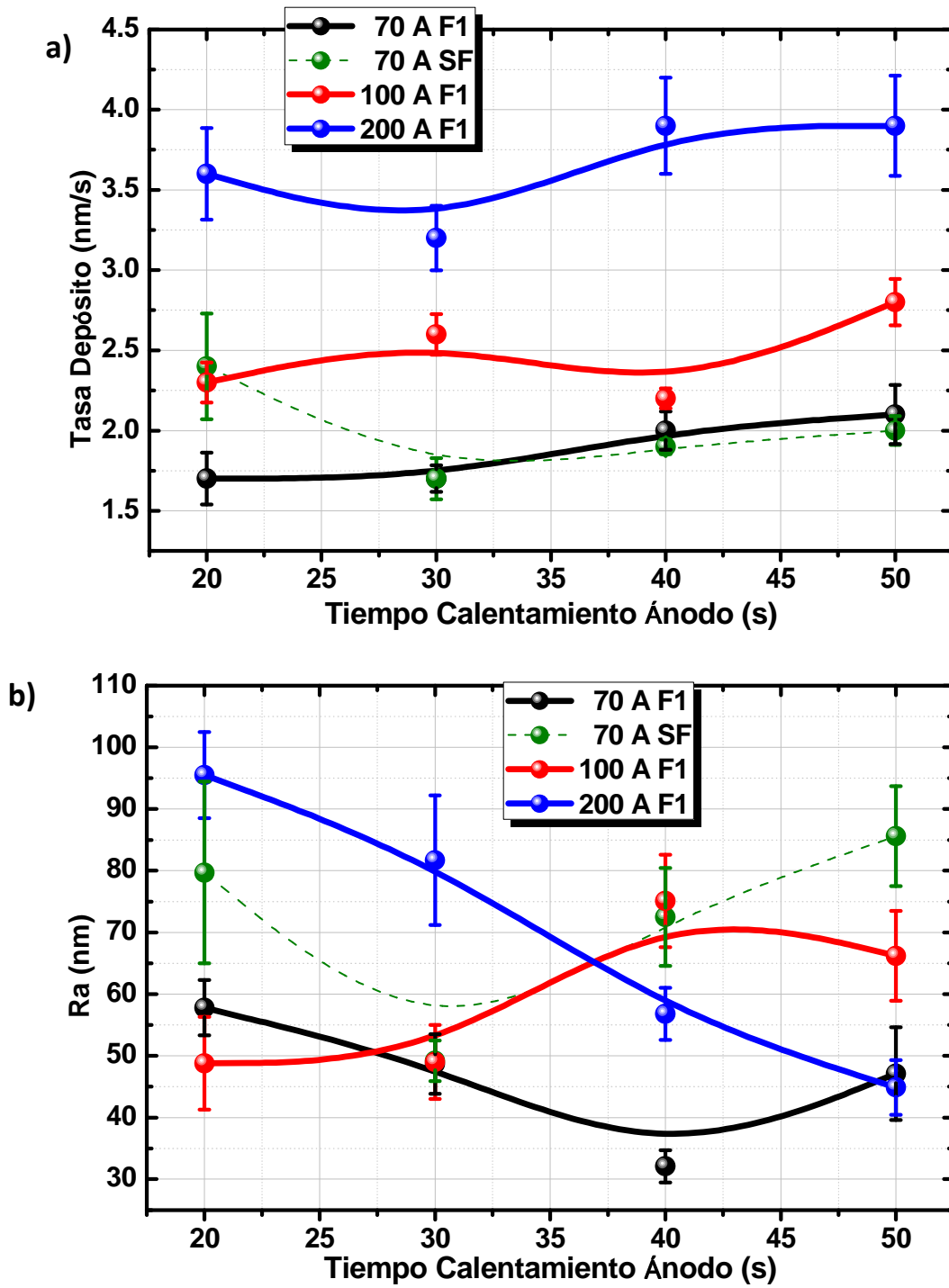


Figura 39. a) Tasas de Depósito y b) Rugosidades en función del tiempo de calentamiento del ánodo previo al depósito, las líneas punteadas corresponden a los resultados sin filtro.

6.3.2 SEM.

En la Figura 40 se muestran las micrografías de las dos zonas de depósito a diferentes tiempos de calentamiento del ánodo, aquí se puede observar una tendencia a disminuir la presencia de macropartículas a medida que se tiene un mayor calentamiento del ánodo previo al depósito. Los resultados, concuerdan con lo reportado por Boxman (19), y es debido a que en un principio de la descarga la mayoría del material expulsado proviene del cátodo, éste se condensa en la superficie del ánodo o es expulsado del sistema, a medida la temperatura del ánodo supera el punto de fusión del aluminio, éste es reevaporado y ambos plasmas contribuyen al depósito. La Figura 41 muestra el efecto del campo magnético sobre los depósitos en las dos regiones identificadas como región anódica y catódica, dependiendo de donde proviene el material que se está depositando. Como se puede observar los recubrimientos en las zonas anódicas son ligeramente más homogéneas, es por ello que a lo largo de este trabajo sólo se analizaron estas zonas. En general el efecto del campo magnético sobre las MP's es casi nulo debido a la masa que éstas poseen y no altera sus trayectorias, el efecto del campo es más notorio en el depósito en la región anódica ya que la descarga se hace más homogénea y se disminuyen los tamaños de las MP's expulsadas desde el sistema. Como no se hicieron estudios del número de MP's sólo se analizaron los resultados por perfilometría para tener indicios en las tendencias de las rugosidades, Sección 6.3.1.

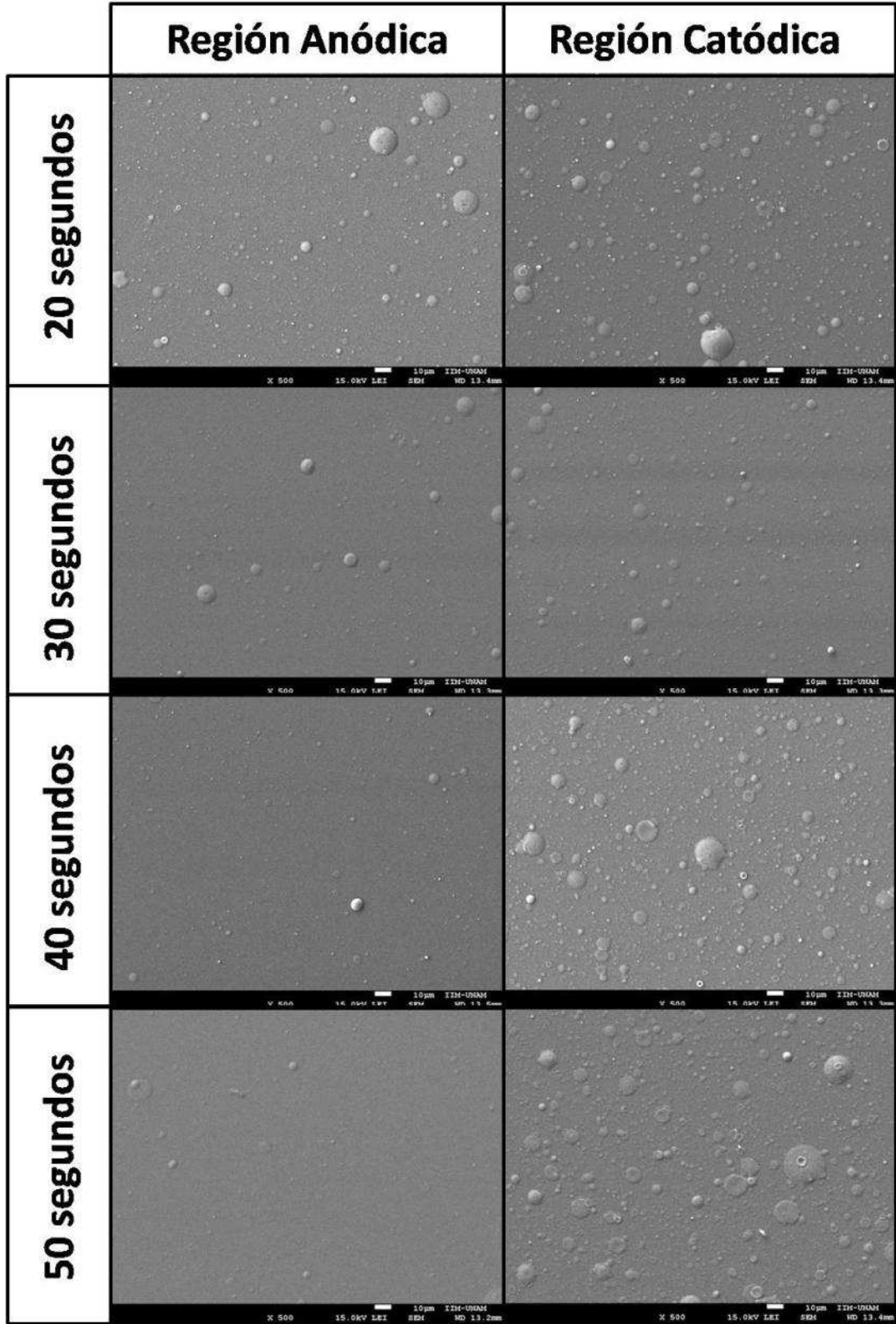


Figura 40. SEM de depósitos en vacío, con distintos tiempos de calentamiento del ánodo, previo al depósito. 200 A.

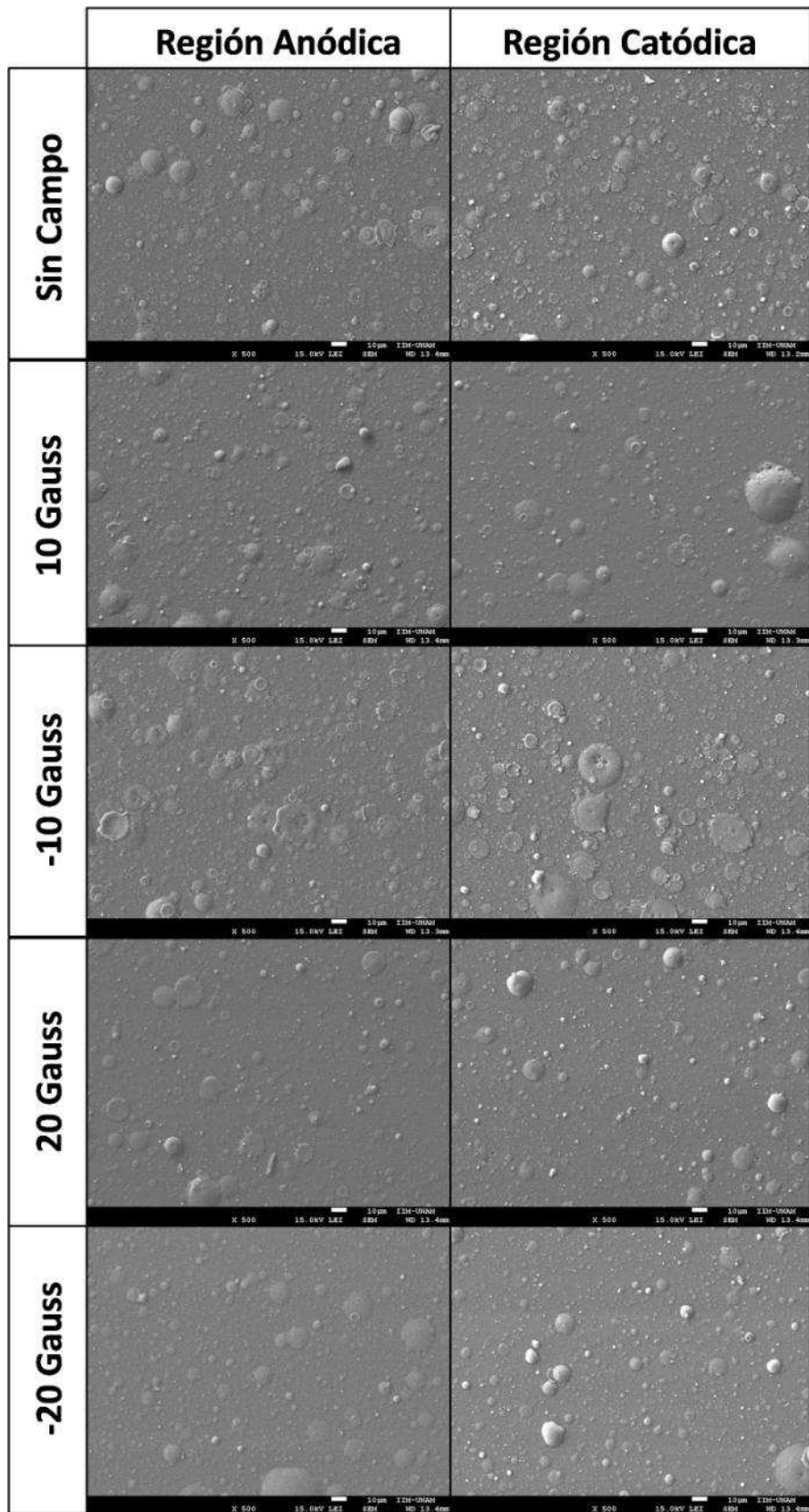
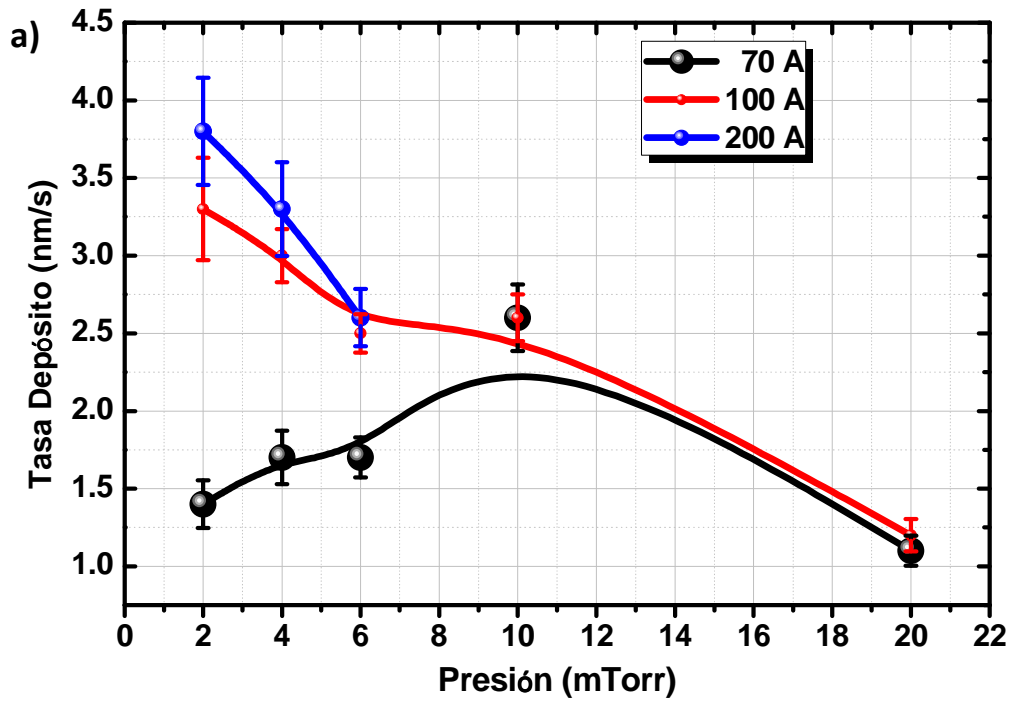


Figura 41. Micrografías de muestras depositadas en vacío, sin y con presencia de Campo Magnético.

6.4 Depósitos Reactivos.

6.4.1 Tasas de Depósito.

En la Figura 42 a) se muestran los resultados de las tasas de depósito en función de la presión de trabajo, para corrientes de 70 A, el efecto de la presión tiende a encontrar un máximo en 10 mTorr, indicando mayor actividad de reacción en el depósito, en los experimentos de 100 y 200 A, el incrementar la presión disminuye las tasas de depósito, esto probablemente es asociado a la disminución del camino libre medio de los iones de aluminio. En la Figura 42 b) se muestra el efecto de las 3 corrientes (70, 100 y 200 A) manteniendo presiones constantes (2,4, y 6 mTorr), a medida que se incrementa la corriente las tasas de depósito tienden a estabilizarse y a menores presiones la tasa de depósito es mayor, esto de igual manera es debido a que se afecta del camino libre medio y se disminuye el material que arriba al sustrato.



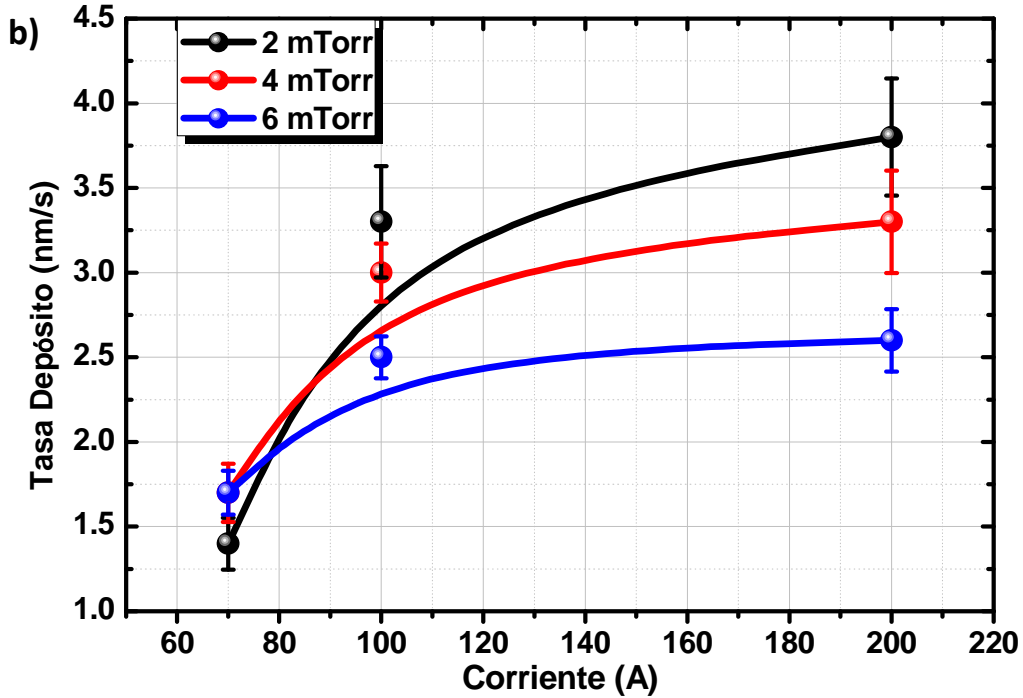


Figura 42. Tasas de Depósito en función de a) la Presión de trabajo y b) la Corriente.

6.4.2 XRD.

Los difractogramas para depósitos reactivos realizados con una corriente de arco de 100 A a diferentes presiones se muestran en la Figura 43; y son similares para corrientes de 70 y 200 A. Por comparación también se presentan los resultados para el sustrato de silicio, la muestra de Zafiro ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) utilizada para la calibración en el XPS y uno de los depósitos de aluminio en vacío. Las líneas verticales negras indican los principales planos de difracción de aluminio, las líneas rojas del Zafiro y la línea verde el correspondiente al silicio. En los depósitos reactivos no se observó la difracción de alguna estructura cristalina, lo que sugiere que éstos y dadas las condiciones de crecimiento, son amorfas. En algunos casos en los que hay macropartículas en gran densidad (como se puede observar en la Figura 38), se lograron identificar algunos picos de poca intensidad correspondientes a difracciones del aluminio, pero en ningún caso difracción debida al óxido de aluminio.

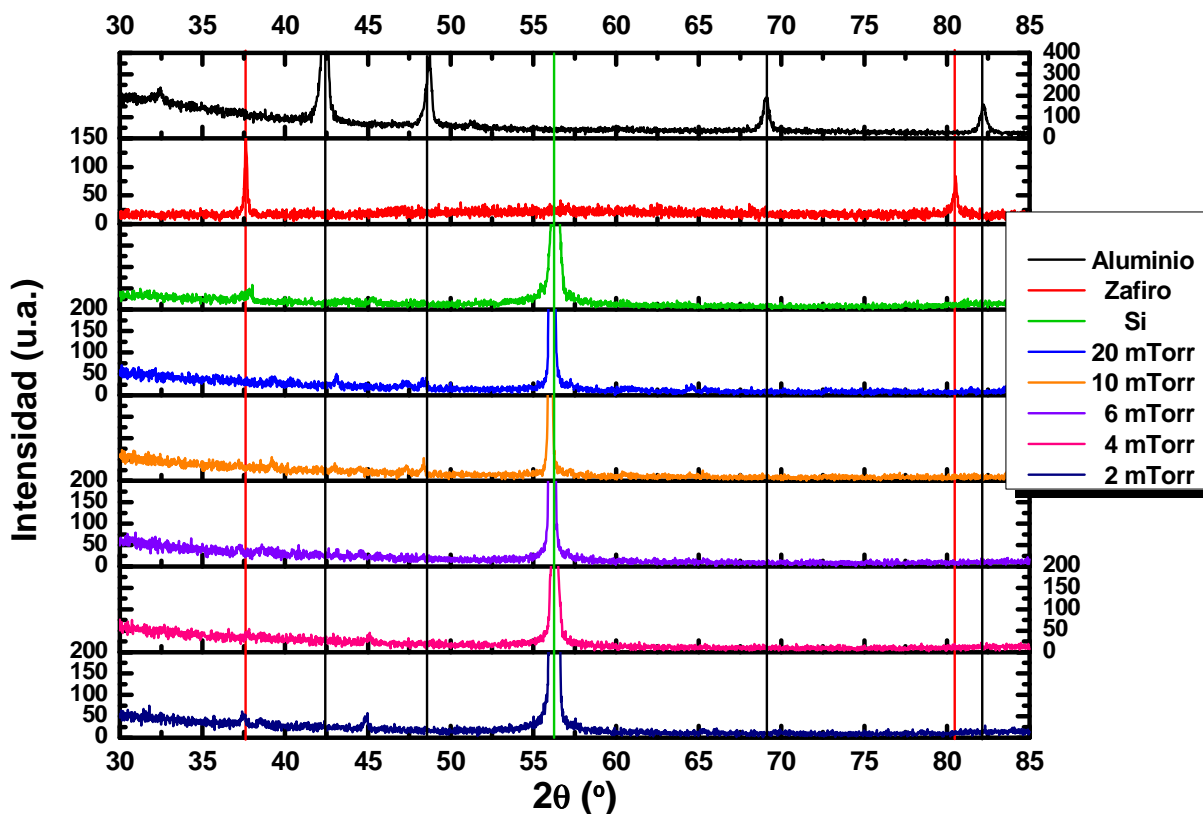


Figura 43. Difracción de Rayos-X de una muestra depositada en vacío (negro), zafiro (rojo), sustrato de silicio (verde) y cinco depósitos reactivos variando la presión.

6.4.3 SEM.

La Figura 44 muestra micrografías de los depósitos reactivos producidos por el sistema CHRAVA, todos fueron hechos sin presencia de campo magnético, para todos los casos se hizo un calentamiento previo del ánodo (Tabla 3) y se hicieron depósitos de 30 segundos sobre Si para sus diferentes caracterizaciones químicas. Todos los depósitos reactivos fueron hechos en ausencia de campo magnético. Como se puede en la Figura 44 no hay tendencias en cuanto a la homogeneidad de los depósitos, ni en función de la corriente ni de la presión de trabajo. A pesar de la presencia de MP's se obtuvieron buenos resultados en la composición de los óxidos de aluminio y termoluminiscencia, Secciones 6.4.4 y 6.4.5 respectivamente.

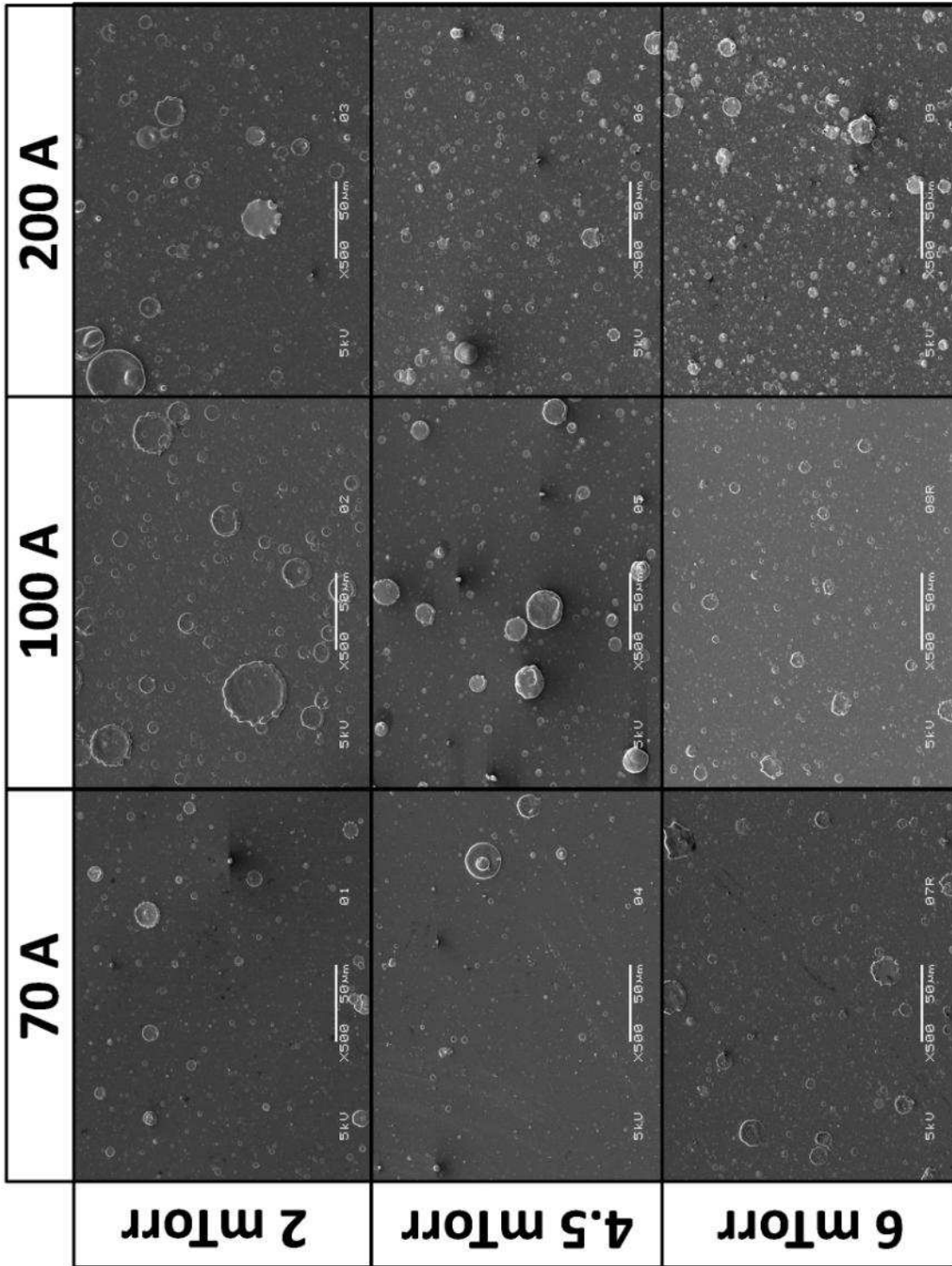
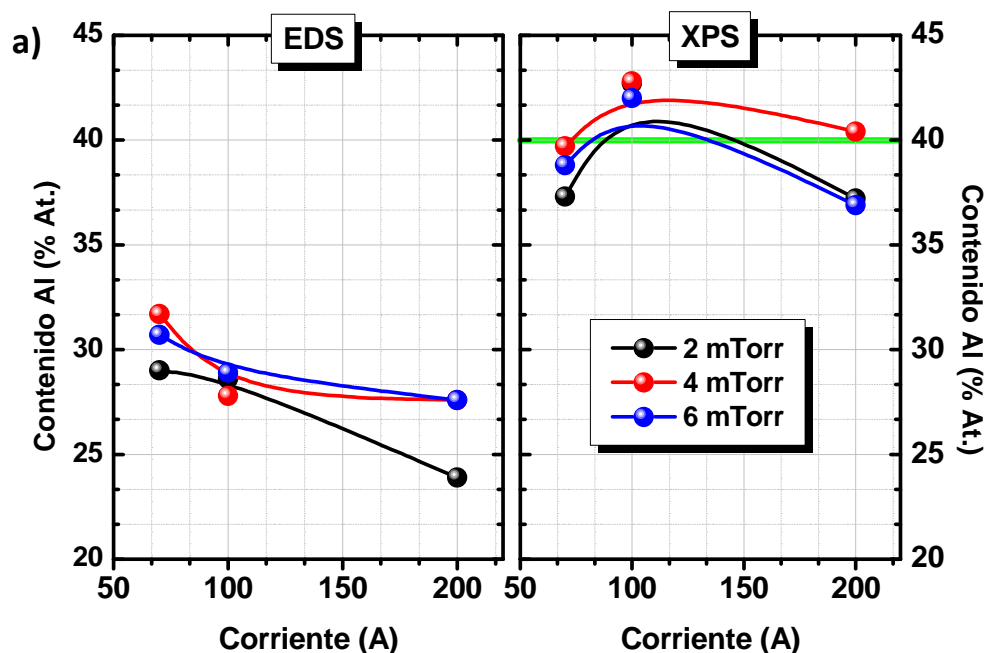


Figura 44. Micrografías de depósitos reactivos, a diferentes corrientes y presiones.

6.4.4 Composición.

La composición elemental fue obtenida por dos técnicas, EDS y XPS, los resultados se comparan en la Figura 45. En donde se puede ver que por XPS, por ser una técnica muy superficial, el porcentaje atómico del Al siempre es mayor comparado con EDS que tiene hasta micras de penetración, en este análisis sólo se estudió la relación entre aluminio y oxígeno, aunque XPS mostró bajos contenidos de carbono asociados posiblemente a la acetona utilizada para remover las marcas de plumón y contaminación ambiental, EDS mostró en todas las muestras silicio debidas al sustrato utilizado. Para el caso de la Figura 45 a), por EDS notamos que al incrementar la corriente disminuye el % At. de Al. Como se discutió anteriormente el incrementar la corriente incrementa la rugosidad y inhomogeneidad de las películas, esto podría conllevar a formaciones de defectos, como por ejemplo deficiencias de oxígeno, a pesar de que las curvas no tienen las mismas tendencias (recordando que son sólo guías visuales), todos los valores están dentro de un $\pm 10\%$. El efecto de la presión sobre la concentración de aluminio se observa en la Figura 45 b). Como se mencionó en la Sección 6.4.1, el incremento en la presión disminuye el camino libre medio de los iones de aluminio y afecta a las tasas de depósito, y en los resultados de la Sección 6.1.4, se observa en la Figura 34 a) la disminución en la intensidad de la línea Al II (344.5 nm), Figura 34 b) incremento en la línea de emisión del N_2 (391.4 nm) y Figura 34 c) incremento en la emisión O_2^+ , indicando mayores interacciones entre los iones de aluminio y las moléculas del gas presente, afectando así la cantidad de aluminio que se deposita, esta conclusión es claramente observable para el caso de los depósitos a 100 A en ambas técnicas, Figura 45 b).



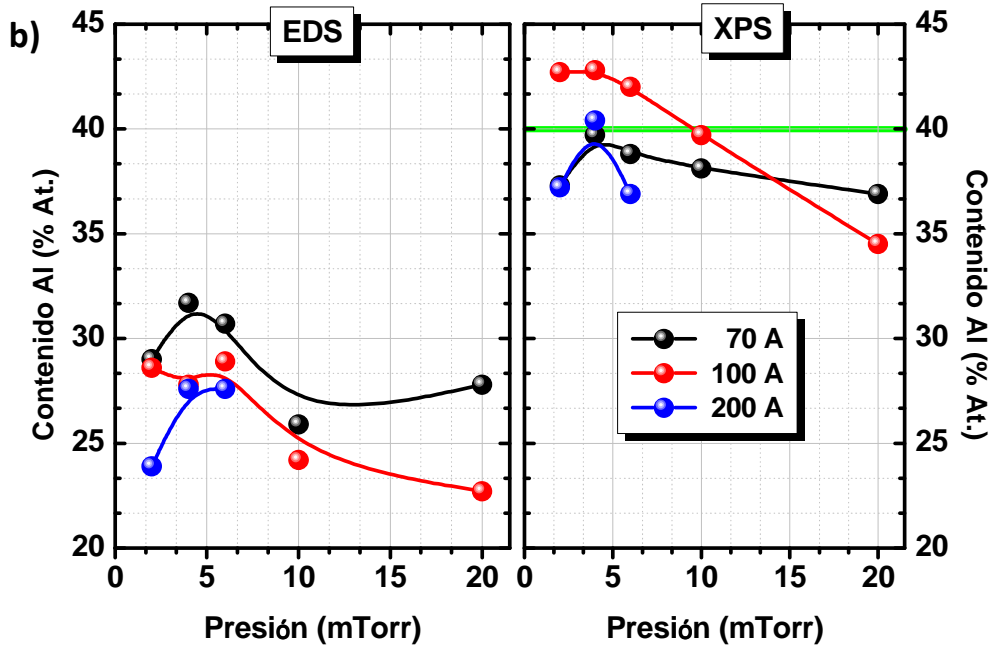


Figura 45. Contenido en % atómico de Al, por EDS y XPS, en función de a) la corriente y b) la presión de trabajo, la línea verde indica el valor del porcentaje de aluminio en el óxido de aluminio estequiométrico.

6.4.5 Termoluminiscencia.

Como se mostró en las últimas secciones, se logró producir un depósito reactivo de alúmina. Éste ha sido ampliamente utilizado y estudiado con aplicaciones en dosimetría. Es importante volver a mencionar que la TL es sensible a los defectos del material analizado aún en estructuras amorfas (44; 45), aunque la técnica por sí sola no brinda información cuantitativa. En este trabajo el análisis de estas curvas se deja para trabajos posteriores con mayor énfasis en la técnica y la parte teórica que conlleva, pero se puede hacer un análisis simple por comparación de los resultados:

- La forma de la curva TL: indicando el número de trampas.
- Intensidad de la curva TL: asociada a eficiencia de la trampa de retener electrones.
- Posición de los picos: brinda información de la energía necesaria para liberar las trampas (profundidad de las trampas).

En la Tabla 3 de la Sección 5 se mostraron los parámetros variados en los diferentes depósitos realizados en este trabajo, donde se variaron las corrientes y las presiones de trabajo. La Figura 46 a) compara las señales de TL para 3 muestras seleccionadas de alúmina producidas con el sistema CHRAVA reactivo (Línea negra 100 A – 4 mTorr, línea roja 200 A – 2 mTorr y línea azul 70 A – 6 mTorr), se puede ver que la diferencia en intensidades es debida a la habilidad de las trampas para almacenar más electrones, es decir la cantidad de electrones atrapados en los niveles generados por impurezas o defectos. En la Figura 46 b) son las mismas señales normalizadas al punto

máximo, en donde la asimetría de las señales es un indicativo de la presencia de más de una trampa asociada al material; y el cambio en la posición del máximo es asociado al cambio en la profundidad de las trampas, es decir, la energía necesaria que se le tiene que brindar a los electrones para vaciar estos niveles.

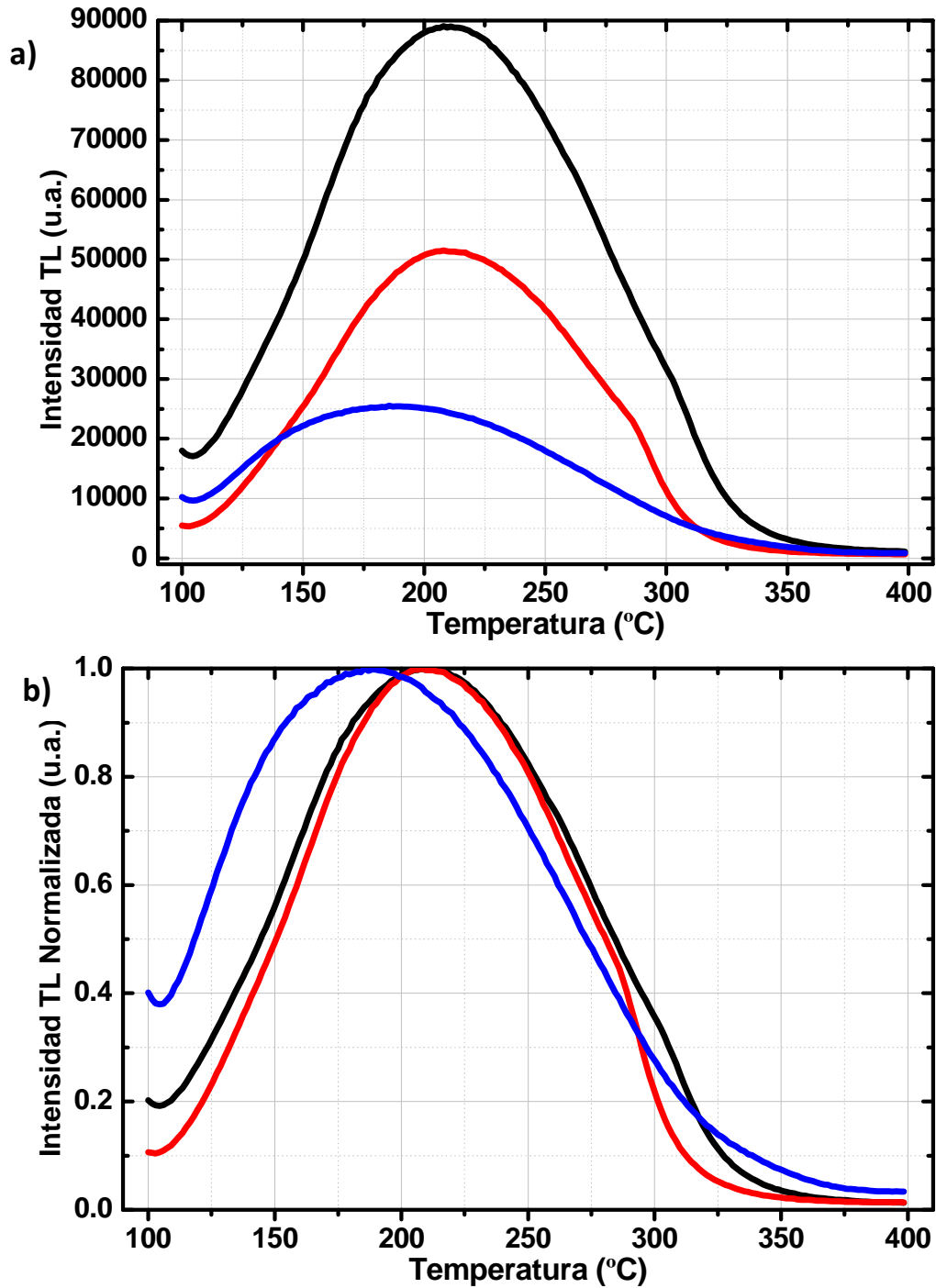


Figura 46. a) Tres curvas de TL seleccionadas de varios resultados de la serie completa, b) Resultados normalizados al máximo valor para ver corrimiento del valor máximo.

7 Conclusiones.

- Se logró ensamblar en su totalidad un Sistema de Depósito por Arco en Vacío con Ánodo Refractario Caliente Cilíndrico (CHRAVA). resolviendo problemas de arranque de arco probando con dos tipos de *trigger*: ruptura superficial y arco extraído.
- La alta tasa de calentamiento del ánodo permite alcanzar más rápidamente el modo de depósito anódico, y éste va en función de la corriente del arco.
- Con la incorporación de una bobina externa se pudo obtener una descarga más estable en el tiempo, una erosión homogénea del cátodo y se pudieron producir recubrimientos con menores rugosidades.
- Las tasas de depósito se incrementaron en función de la corriente de arco.
- El mayor calentamiento del ánodo previo al depósito y el uso del filtro de salida, logró producir depósitos en la región anódica con baja contaminación de MP's y rugosidades (Ra) de hasta 45 nm.
- Las caracterizaciones realizadas al plasma por Espectroscopía Óptica de Emisión mostraron la presencia de especies excitadas de Al I y Al II en vacío y, N I, N II, O I, O II, N_2^+ y O_2^+ en los experimentos reactivos
- Por medio de la Sonda Electrostática, temperaturas electrónicas alrededor de 2 eV, densidades de plasma de hasta $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, flujos de iones tan altos como $2.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y en algunos casos hasta 100% de material ionizado que contribuye al depósito, indicado un alto grado de ionización del plasma.
- Se pudieron realizar depósitos de aluminio en vacío con tasas de depósito de hasta 4 nm/s y obtener recubrimientos con rugosidades (Ra) tan bajas como 23.5 nm.
- Se pudieron realizar depósitos reactivos de óxidos de aluminio sin alterar la estabilidad o funcionalidad del sistema de descarga.
- Se estudiaron y caracterizaron los materiales producidos por XRD mostrando que los depósitos reactivos son amorfos, por medio de SEM se encontraron indicios de mejorar la homogeneidad de los recubrimientos y disminuir la contaminación por MP's variando distintos parámetros como el calentamiento del ánodo previo al depósito, las caracterizaciones de EDS y XPS mostraron una composición similar a la de un óxido de aluminio de referencia, Zafiro en este caso.
- De los experimentos de TL pudimos obtener un material con buenas propiedades luminiscentes y con potenciales aplicaciones a la dosimetría UV, es decir, que aún con espesores por debajo de los 200 nm y la alta presencia de MP's las películas de óxido de aluminio presentaron suficiente sensibilidad a la irradiación UV a la que fueron expuestas y presentaron una señal de respuesta de TL en todos los depósitos.

8 Referencias.

1. **Mattox, Donald M.** *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. New Jersey : Noyes Publications, 1998.
2. **Bunshah, Rointan F.** *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. New Jersey : Noyes Publications, 1994.
3. **Anders, André.** 4, 2008, Phys. Stat. Sol. A, Vol. 205, pp. 965 - 970.
4. **Seshanes, Krishna.** *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*. s.l. : Noyes, NJ, 2002, 1, págs. 11-27.
5. **Milántev, V.** *Física del Plasma*. Moscú : Mir, 1987.
6. **Howatson, A. M.** *Descargas Eléctricas en Gases*. Bilbao : Urmo, 1970.
7. **Chen, Francis F.** *Introduction to Plasma Physics*. New York : Plenum Press, 1974.
8. **Cairns, R. A.** *Plasma Physics*. Philadelphia : Glasgow and London, 1985.
9. **V. E. Golant, A. P. Zhilinsky, I. E. Sakharov.** *Fundamentals of Plasma Physics*. New York : John Wiley and Sons, 1977.
10. **Boxman, R. L.** *Electrical Discharges and Plasmas*. [ed.] R. L. Boxman, P. J. Martin and D. M. Sanders. *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*. Park Ridge, NJ : Noyes, 1995, Chap. 1, pp. 3 - 27.
11. **Boxman, R. L. and Zhitomirsky, V. N.** 2006, Rev. Sci. Instrum., Vol. 77, p. 021101.
12. **Farrall, G.** *Arc Ignition*. [ed.] R. L. Boxman, P. J. Martin and D. M. Sanders. *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*. Park Ridge, NJ : Noyes, 1995, Chap. 2, pp. 28 - 72.
13. **Juettner, B., et al.** *Cathode Spots*. [ed.] R. L. Boxman, P. J. Martin and D. M. Sanders. *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*. Park Ridge, NJ : Noyes, 1995, Chap. 3, pp. 73 - 281.
14. **Boxman, R. L.** 6, December 1997, IEEE Transactions On Plasma Science, Vol. 25.
15. **Ehrich, H.** 1988, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 6, p. 134 .
16. **Beilis, I. I., et al.** 2000, Phys. Plasmas, Vol. 7, p. 3068 .
17. **Beilis, I. I., et al.** 2000, J. Appl. Phys., Vol. 88, p. 6224.
18. **Ehrich, H., et al.** 1990, IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 18, p. 895.
19. **Beilis, I. I., et al.** 2004, Surf. Coat. Technol., Vols. 177-178, p. 233.
20. **Beilis, I. I., Goldsmith, S. and Boxman, R. L.** 2000, Surf. Coat. Technol., Vols. 133-134, p. 91.

21. *Probe Methods in Plasma Ressearch*. **Kagan, Yu. M. and V. I. Perel. ., V.** (3-4), 1964, Sov. Phys. Uspekhi., Vol. 81, pp. 767 - 792.
22. **Chen, F. F.** *Plasma Diagnostic Techniques*. s.l. : Academic Press Inc., 1965. pp. 114 - 117.
23. *Programa de Cómputo para el Diagnóstico de Plasmas con Sondas Eléctricas*. **E., Camps, R., Ondarza y G., Anguiano.** 1992, Revista Mexicana de Física, Vol. 38 (5), págs. 825 - 835.
24. **Smith, G. C.** *Surface analysis by electron spectroscopy, measurement and interpretation*. New York : Plenum, 1994.
25. **McKeever, S.W.S.** *Thermoluminescence of Solids*. 1st Edition. s.l. : Cambridge University Press, 1985.
26. **Daniels, F., Boyd, C.A. and Saunders, D.F.** 1953, Science, Vol. 117, p. 343.
27. **Rieke, J.R. and Daniels, F.** 1957, J. Phys. Chem., Vol. 61, p. 629.
28. **Wiedemann, E. and Schmidt, G.C.** 1895, Ann. Phys. Chem. Neue Folge, Vol. 54, p. 604.
29. **Townsend, P.D. and Kelly, J.C.** *Colour centres and imperfections in insulators and semiconductors*. London : Sussex University Press, 1973.
30. **Thorton, Peter A.** *Material Science for Engeneering*. 1st. Edition. s.l. : Prentice Hall.
31. **Smith, William F.** *Fundamentals on Science and Engeneering of Materials*. 2nd. Edition. s.l. : McGraw Hill, 1993.
32. **Saura, J.J., et al.** 2008, Bol. Soc. Esp. Ceram., Vol. 47(1), pp. 7 - 12.
33. **Kim, J.S., et al.** 1993, Appl. Phys. Lett., Vol. 62, p. 7.
34. **Mosquera, A., et al.** 2008, Bol. Soc. Esp. Ceram., Vol. 47(1), pp. 24 - 28.
35. **Zhao, Yu Wen and Suhr, H.** 1992, App. Phys. A, Vol. 55(2), pp. 176 - 179.
36. **Wang, G., et al.** 2004, App. Phys. A, Vol. 79, pp. 1599 - 1602.
37. **Haumesser, P.H., et al.** 1997, J. Mater. Chem., Vol. 7(9), pp. 1763 - 1767.
38. **Xiao, Z., et al.** 2005, App. Phys. Lett., Vol. 87, p. 111103.
39. **Dolatabadi, A., Mosatghimi, J. and Pershin, V.** 2003, Proceedings of the International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS'03), IEEE Computer Society, pp. 94 - 100.
40. **Rieke, J. K. and Daniels, F.** 1957, J. Phys. Chem., Vol. 61(5), pp. 631 - 633.

41. [Online] <http://www.edmundoptics.com/optics/windows-diffusers/ultraviolet-uv-infrared-ir-windows/zinc-sulfide-cleartran-windows/3243>.
42. **Ralchenko, Yu., et al.** NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0). [Online] National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., 2011. <http://physics.nist.gov/asd>.
43. **Pearse, R.W.B. and Gayden, A.G.** The Identification of Molecular Spectra. 4th Edition. London : Chapman and Hall, 1976, pp. 217 - 259.
44. **Escobar-Alarcón, L., et al.** 2003, Thin Solid Films, Vol. 433, pp. 126 - 130.
45. **Villareal-Barajas, J. E., et al.** 2002, Radiation Measurements, Vol. 35, pp. 355 - 359.