



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PELÍCULAS DELGADAS DE Ni-Fe PRODUCIDAS POR SPUTTERING  
EN CÁTODO HUECO**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA

**WENDI OLGA LÓPEZ YÉPEZ**

TUTOR

**DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS**  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

**DR. RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARÁS**  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**DR. MAYO VILLAGRÁN MUNIZ**  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

MÉXICO, D.F.

JUNIO, 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



## **DEDICATORIA**

Quiero dedicar este trabajo a las siguientes personas:

A mis padres, Olga y Rosalío, a mis hermanos Rosalía y Rodrigo, porque han estado presentes a lo largo de mi vida, por su apoyo incondicional, por sus enseñanzas, por su ejemplo, por su perseverancia y lucha constante, por quererme y aceptarme con todos los defectos que tengo.

A mis sobrinos, Jesús y Kevin, que aunque son muy pequeños aún, algún día comprenderán que este trabajo también se logró gracias a ellos.

A mi esposo, Raúl, que entró en mi vida el 19 de febrero de 1999 y me permitió entrar en la suya el mismo día, quien ha compartido conmigo los tropiezos de este camino, quien me ha ayudado a levantarme después de cada caída y que ha sido un sostén en mi existencia.

A mi tutor y amigo, Stephen Muhl.

Porque sin él, éstas palabras, jamás habrían sido leídas.

# AGRADECIMIENTOS

## INSTITUCIONALES

### *Por Beca y apoyo económico:*

- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).
- Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.
- Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

### *Uso de Instalaciones y Equipo de caracterización*

- Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
- Instituto de Física, UNAM.
- Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

### *Técnicos Académicos:*

Por el Instituto de Investigaciones en Materiales: Omar Novelo Peralta, Carlos Flores Morales, Adriana Tejeda Cruz, Hermilo Zarco García y Lázaro Huerta Arcos.

Por el Instituto de Física: Manuel Aguilar Franco.

### *Investigadores*

Dr. Armando Encinas Oropesa, del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Dra. Margarita Rivera Hernández y Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez (Xim Bokhimi), del Instituto de Física de la UNAM.

## PERSONALES

A toda mi familia, por su enorme apoyo durante este largo recorrido, por darme ánimos para continuar y superarme.

A mi padre, Rosalío López Millán, porque además de ser el pilar de la familia es y ha sido siempre mi mejor ejemplo.

A mi madre, Alicia Olga Yépez López, porque siempre me ha mostrado que uno no debe rendirse y que los obstáculos deben superarse.

A mi hermana Rosalía y su esposo Jesús, a mi hermano Rodrigo, a mis sobrinos Jesús y Kevin. ¿Qué sería de mí sin ustedes, si cada día no apreciáramos la importancia de la familia?

A mi esposo y compañero, Raúl Ortega Zempolteca, por todos estos años en que nos hemos acompañado en los triunfos y fracasos.

A la familia Ortega Zempolteca, porque siendo parte de su familia, me han apoyado en todo momento.

Al grupo **PLASNAMAT**, liderado por el Dr. Stephen Muhl y la Dra. Sandra Rodil, quienes no solo han sido mentores para mí, sino también buenos amigos. A todas las personas que pertenecen y/o han formado parte del grupo, porque todos y cada uno de ellos han contribuido con mi trabajo y formación.

A la Dra. Sandra Rodil, porque aunque no formó parte de mi comité tutorial, me apoyó de la misma forma que a un tutorado.

A una persona que ya no está presente, el Dr. Armando Ortíz, aunque mis intereses me llevaron a terminar en un proyecto diferente, siempre recordaré que fue él quien me abrió las puertas de su laboratorio para iniciarme este camino.

A mis amigos, compañeros y colegas quienes me han acompañado a lo largo de esta experiencia, me han brindado ayuda y consejo, lo cual valoro enormemente.

Quiero agradecer de manera especial a los miembros del jurado de esta tesis: Dr. Stephen Muhl Saunders, Dra. Citlali Sánchez Ake, Dr. Edgar Enrique Camps Carvajal, Dr. Crescencio García Segundo y al Dr. Jorge Rickards Campbell, por sus valiosas aportaciones a este trabajo y cabe mencionar que también gracias a su apoyo y ayuda pude continuar con este proceso.

Al Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química, porque hasta el día de hoy me han permitido aportar mis conocimientos en sus aulas y a través de ello, continuar mi formación

*Este camino ha sido muy largo, en ocasiones tan pesado y abrumador que llegué a creer que nunca vería el final, afortunadamente nunca estuve sola, a mi lado hubo personas que con sus palabras me alentaron a continuar cuando me encontraba enferma o desfallecida.*

*Hoy soy una persona muy diferente de la que inició este proyecto, me he enriquecido con experiencias tanto buenas como malas, he aprendido mucho más de lo que imaginé.*

*Una de las cosas que aprendí es que todo cambia y así debe ser, porque el mundo cambia y nosotros con él. Debemos adaptarnos y seguir viviendo, pero siempre hay que recordar la persona que solíamos ser, porque la esencia de nuestra vida debe permanecer intacta, tal vez es ahí donde habitan nuestros sueños y no deben ser abandonados en el proceso de la metamorfosis, deben ser regenerados y reconstruidos, más nunca olvidados.*

*Aunque mis sueños también han cambiado a lo largo de mi vida, ahora van acompañados de una herramienta tan bien forjada que me permitirá seguir esculpiéndolos: la ciencia.*

*Wendi*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

Uso de la palabra sputtering en el presente trabajo.....	i
Breve descripción de contenido.....	iv
RESUMEN.....	v
JUSTIFICACIÓN.....	vi
APORTACIÓN.....	viii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
EL PLASMA.....	1
LA TÉCNICA DE SPUTTERING.....	2
SPUTTERING DE CÁTODO HUECO.....	5
Descarga en Cátodo Hueco.....	6
Plasmas con DC-Pulsado.....	6
SPUTTERING A TRAVÉS DE FLUJO DE GAS.....	8
SPUTTERING DE ALEACIONES.....	8
Películas magnéticas.....	10
Aleación NiFe.....	10
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	13
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	13
Perfilometría.....	13
Microscopio electrónico de barrido con sonda (EDS).....	13
Difracción de Rayos X.....	14
Magnetometría.....	17
DIAGNÓSTICO DE PLASMA.....	19
CARACTERIZACIÓN DEL PLASMA EN CÁTODO HUECO.....	20
CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS.....	21
CAPITULO 3. EXPERIMENTACIÓN.....	24
OBJETIVO.....	24
Objetivos Específicos.....	24
Metas.....	24
HIPÓTESIS.....	25
SISTEMA DE SPUTTERING.....	26
Cámara de intercambio de muestras.....	27
Cámara principal.....	27
Cátodo hueco.....	27
Fuente.....	28
Procedimiento para realizar el depósito.....	28
Fabricación del blanco.....	29
CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	32

Etapa I. Distribución espacial del depósito y características del plasma.....	32
Etapa II. Depósitos de permalloy (Ni80Fe20). Optimización de los parámetros experimentales y de la geometría del blanco. ....	33
Etapa III. Adición gases a la atmósfera de argón y de elementos al blanco de NiFe. Prueba con cátodo doble.....	34
CAPÍTULO 4. RESULTADOS .....	35
ETAPA I. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DEL DEPÓSITO Y CARACTERÍSTICAS DEL PLASMA	35
ETAPA II. DEPÓSITOS DE PERMALLOY (Ni80Fe20). OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES Y DE LA GEOMETRÍA DEL BLANCO. ....	40
Geometría del blanco .....	40
Depósitos de permalloy (Ni80Fe20) .....	40
Substratos .....	40
Distancia del blanco al sustrato .....	41
Ancho de Pulso .....	42
Flujo de Argón.....	43
Presión.....	46
Potencia .....	48
Curvas de magnetización .....	51
Curvas de magnetización en función del Flujo de Argón .....	52
Curvas de magnetización en función la Presión .....	53
Curvas de magnetización en función la Potencia .....	54
Campo Coercitivo .....	55
CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	56
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES .....	61
ANEXO 1. MODELO DE ARRASTRE POR FLUJO DE ARGÓN .....	63
ANEXO 2. TRABAJO EXPLORATORIO .....	70
Adición de gases reactivos en la atmósfera de argón.....	71
Sistema de dos cátodos.....	74
Adición de componentes al blanco de NiFe .....	79
ANEXO 3. APLICACIÓN COMO SUSTRATO CATALIZADOR DE NANOTUBOS .....	83
TRABAJOS CITADOS.....	89





## Uso de la palabra sputtering en el presente trabajo

En el título y en el contenido del presente documento se utiliza el anglicismo *sputtering* para describir el proceso de formación de las películas delgadas. Tal proceso involucra la aceleración de iones del gas hacia un blanco (material a depositar) por la influencia del campo eléctrico existente entre el cátodo (blanco) y el ánodo (cámara de vacío). Al incidir los iones sobre el blanco se genera una transferencia de momento entre ellos y los átomos de la superficie del blanco, lo cual causa la emisión principalmente de átomos del blanco en forma de vapor; mismo que se condensa sobre todas las superficies en contacto con el plasma incluyendo el sustrato, formando así las películas.

En la literatura científica escrita en idioma inglés, cuando se hace referencia a este proceso, el verbo utilizado es *sputter* cuya definición técnica en inglés en el diccionario *OXFORD* [1] es la siguiente:

Sputter (VERB)

2. [WITH OBJECT] *Physics* Deposit (metal) on a surface by using fast ions to eject particles of it from a target.

2.1. Coat (a surface) with a spray of metal particles emitted from a target that is bombarded with fast ions.

### EXAMPLE SENTENCES

- *We prepared the filters for SEM analysis by sputtering a thin gold film on them.*
- *Thin layers of chromium and gold were sequentially sputtered on the substrates using the following procedure.*
- *Motorola uses the same machinery to deposit the magnetic material as that used to sputter the magnetic oxide on to disk drive platters.*
- *Some amber pieces were sputtered with carbon for this treatment and filaments of several amber pieces were scanned.*
- *After critical point drying samples were sputtered with gold and investigated in a Zeiss DSM 962 scanning electron microscope.*

La definición indicada en el punto 2, se puede traducir como: “Depósito físico (metal) sobre una superficie utilizando iones rápidos para expulsar partículas del objetivo (blanco)”. En el caso de la definición en el punto 2.1 “Cubrir (una superficie) con partículas metálicas emitidas por un objetivo que es bombardeada con iones rápidos.”

Este mismo diccionario en su versión en línea ofrece una traducción al español:

[ENGINE] **petardear**; [CANDLE/FAT] **chisporrotear**

She was sputtering with rage/indignation

farfullaba de rabia/indignación

En el Diccionario de la Real Academia Española (DRAE) se definen las palabras sugeridas: petardear, chisporrotear y farfullar de la siguiente forma:

**Petardear.**

1. tr. Mil. Batir una puerta con petardos.
2. tr. p. us. Estafar, engañar, pedir algo de prestado con ánimo de no devolverlo.

**Chisporrotear.**

1. intr. coloq. Dicho del fuego o de un cuerpo encendido: Despedir chispas reiteradamente.

**Farfullar. (De farfulla):**

1. tr. coloq. Hablar muy deprisa y atropelladamente.
2. tr. coloq. Hacer algo con tropelía y confusión.

Como es notorio ninguna de las palabras sugeridas por el diccionario Oxford, coinciden en definición con el DRAE, al menos para el significado de *sputtering*.

En el idioma español no existe una palabra que por su definición exprese correctamente los fenómenos involucrados en el proceso antes descrito. En artículos, textos de divulgación científica y/o tecnológica editados en español, tales como: Revista Mexicana de Física (México), SciELO (Colombia), Semanario Universidad (Argentina), Guías Educativas de la *Society of Vacuum Coaters* (edición en español) e incluso el Diario Oficial de la Unión Europea -solo por mencionar algunos- se utilizan las siguientes palabras o frases: *espurreo*, *pulverización catódica*, *erosión catódica*, *deposición catódica*, *método físico de haz de electrones*, *ablación catódica*; para referirse al proceso de *sputtering*.

Se consideró no apropiado utilizar las palabras mencionadas en el párrafo anterior como sinónimos del proceso de *sputtering*, ya que las definiciones a las que hace referencia de acuerdo al DRAE son:

**Espurrear:** Rociar algo con agua u otro líquido expelido por la boca.

**Pulverizar:** Reducir a polvo algo. Esparcir un líquido en partículas muy tenues, a manera de polvo.

**Erosionar:** Producir erosión.

**Erosión:** Desgaste o destrucción producidos en la superficie de un cuerpo por la fricción continua o violenta de otro.

**Deposición:** Acción y efecto de deponer.

**Deponer:** tr<sup>1</sup>. ant<sup>2</sup>. Poner o depositar.

---

<sup>1</sup> transitivo; verbo transitivo

<sup>2</sup> antiguo; anticuado; antiguamente

**Ablación:** Acción y efecto de cortar, separar, quitar.

Aunque algunas de las palabras en su significado, si bien tienen relación con el proceso, ninguna de ellas puede utilizarse de manera aislada para referirse al proceso de obtención de las películas delgadas que serán descritas. Con este antecedente, se optó por incluir la palabra *sputtering* en lugar de las diferentes propuestas de traducción o uso en español.

Sin embargo, en el texto se encontrará la palabra “erosión” sin que ésta haga referencia a un proceso de fricción, se utilizará para indicar que uno o varios átomos han sufrido el proceso de *sputtering* y han salido de la superficie del blanco, diciendo entonces que han sido erosionados o expulsados de éste, en el entendido que todo ocurre bajo condiciones del proceso antes descrito.

## Breve descripción de contenido

Con el sistema de *sputtering* disponible en laboratorio, se desarrollaron proyectos de investigación previos con los que se logró producir recubrimientos duros utilizando el sistema de cátodo hueco y blanco de carbono. Con finalidad de ampliar las aplicaciones del sistema se realizó la modificación para utilizar blancos metálicos.

Los antecedentes y fundamentos de la técnica se describen en la introducción, en el capítulo 1.

Las técnicas de caracterización usadas en este trabajo figuran en el capítulo 2, que contiene los fundamentos teóricos y la caracterización particular para el plasma y las películas depositadas.

Las condiciones experimentales de los depósitos se incluyen en el capítulo 3. La experimentación se llevó en tres etapas:

**Etapa I.** Distribución espacial del depósito y características del plasma

**Etapa II.** Depósitos de permalloy (Ni80Fe20). Optimización de los parámetros experimentales y de la geometría del blanco

**Etapa III.** Adición gases a la atmósfera de argón y de elementos al blanco de NiFe. Prueba con cátodo doble.

Para depositar las películas de permalloy no se utilizó un blanco de esta aleación, se usaron láminas de hierro y níquel. En este capítulo se describe su fabricación.

En cuanto a la variación del flujo en el cátodo, se encontró concordancia con la técnica Gas Flow Sputtering, con la finalidad entender el proceso, se propuso un modelo que simula lo que ocurre con los iones y átomos en el interior, este modelo se describe en el **apéndice 1**.

Los resultados de las dos primeras etapas experimentales se incluyen en el capítulo 4, en las secciones correspondientes. Los resultados de la etapa III se encuentran en el **apéndice 2**, la razón para excluirlos del capítulo 4, se debió a que no fue posible realizar una caracterización más completa que permitiera ampliar las conclusiones. Se incluyen en el presente trabajo porque pueden ser un buen comienzo para trabajos futuros.

**Apéndice 3.** Algunas de las películas de permalloy producidas en cátodo hueco fueron utilizadas como sustratos catalizadores para crecer nanotubos. La síntesis de los nanotubos queda fuera de los alcances del proyecto y fue desarrollada como parte de una colaboración, por esa razón se incluyeron en un apéndice. La aplicación de las películas de permalloy desarrolladas con el sistema de cátodo hueco y fuente de DC pulsado, se puede ampliar y con estos resultados se podría iniciar nuevas investigaciones.

## RESUMEN

El objetivo principal de la presente investigación es producir películas delgadas de materiales ferromagnéticos combinando las ventajas del sistema de *sputtering* cátodo hueco y una fuente de DC pulsado, ya que hasta ahora hay pocos trabajos reportados con esta combinación. Por otra parte, la tasa de depósito en un sistema de cátodo hueco, al igual que en otros sistemas de *sputtering*, se ve afectado por las condiciones del sistema, para comprender el proceso de transporte de los átomos se propuso un modelo de arrastre de los átomos.

Para la elaboración de las películas se utilizó un sistema de *sputtering* con cátodo hueco dentro del cual se colocó el blanco en forma de láminas delgadas de los metales (Ni, Fe) con una pureza del 99.9 %. A través de experimentos preliminares se determinaron la distancia de trabajo, áreas de depósito, geometría (proporción de áreas) del blanco tomando en cuenta el rendimiento de *sputtering* a 600 eV. Los depósitos se realizaron sobre sustratos de vidrio y silicio que fueron limpiados con acetona y propanol en baño ultrasónico. Durante el crecimiento no se aplicó calor, ni polarización al sustrato, ni aplicación de campos magnéticos externos al blanco o al sustrato. Las condiciones de depósito que se variaron fueron: distancia blanco-sustrato, ancho de pulso, presión, potencia de la fuente, flujo de argón y la presión en la cámara, así como el ancho de pulso. Las películas obtenidas se caracterizaron por perfilometría, EDS, DRX y magnetometría, para estimar la tasa de depósito, la composición, para obtener información cristalográfica por DRX y para verificar si las muestras tenían comportamiento magnético, respectivamente.

Se encontró que la composición de las películas, depende en mayor medida de la geometría del blanco y en menor medida de las condiciones de depósito y que se mantienen en alrededor de la proporción deseada Ni 80 % atómico (Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>). La tasa de depósito, tamaño de grano, presencia (o ausencia) de picos de difracción generando en algunos casos textura cristalográfica, son influenciadas por las condiciones de los depósitos. Aunque el efecto sobre las propiedades magnéticas requiere un análisis más profundo, los resultados indicaron un comportamiento típico materiales magnéticos suaves.

Para explorar otras ventajas de la geometría del cátodo hueco y generar multicapas, se diseñó un sistema de dos cátodos para generar un co-*sputtering* alternando NiFe y Cobre; se logró crecer películas, sin embargo, el diseño del cátodo no fue el adecuado (demasiado largos). Se agregaron otros elementos al blanco (Co, Ag) o se modificó la atmósfera para variar la composición de las películas. Se obtuvieron películas que requieren un mayor estudio para obtener resultados concluyentes, por lo que su análisis a profundidad se deja para posibles trabajos futuros.

En general se concluyó que combinando un sistema de cátodo hueco, una fuente de DC pulsado y un blanco ferromagnético, es posible crecer películas delgadas de composición controlable a través de la geometría del blanco. Las películas depositadas son cristalinas, con estructura cúbica centrada en las caras, donde la orientación, textura cristalográfica y el tamaño de grano se ve influenciado por las condiciones de depósito y que muestran propiedades magnéticas interesantes. En lo que respecta al modelo, al comparar los resultados experimentales con los reportados en la literatura, se encontró que para obtener una tasa de depósito mayor se deben combinar flujos altos y presiones bajas.

## JUSTIFICACIÓN

Las técnicas de crecimiento de películas delgadas fueron desarrolladas en el siglo pasado y se han explorado variantes que han permitido a la fecha un sinnúmero de aplicaciones tecnológicas. Aunque muchas de estas técnicas son bien dominadas, tanto en el ámbito teórico como el experimental, siempre surgen nuevas propuestas, ya sea con modificaciones muy complejas en los sistemas de depósito o tan simples como cambiar el diseño o forma del blanco, la composición, así como la forma de “bombardear” la superficie.

En el presente trabajo se combinan; un sistema de sputtering cátodo hueco y una fuente de DC pulsado en la preparación de películas delgadas de materiales ferromagnéticos (hierro y níquel) y se propone un modelo de arrastre que permita contribuir al entendimiento del proceso que ocurre en el interior del cátodo hueco.

En las últimas décadas los sistemas de sputtering han sido ampliamente utilizados en la preparación de películas delgadas y recubrimientos, la técnica se ha extendido a nivel industrial por ser tan versátil que permite el uso de una gran cantidad de materiales para depositar. El tipo magnetrón ha sido el más utilizado en los últimos años en el desarrollo de recubrimientos duros, por lo que se asiste principalmente con una fuente de RF.

Para el caso de películas delgadas que usa blancos magnéticos, el magnetrón, requiere consideraciones adicionales tanto en su configuración y como en el espesor del blanco, debido a que precisa imanes muy potentes que generen campos magnéticos fuertes para que el campo magnético del blanco no interfiera con las líneas de campo del magnetrón; para ello se necesitan blancos muy delgados entre 3-6 mm y modificar la distancia de separación de los imanes. B. Kindler *et. al.* publicaron que la susceptibilidad magnética de los blancos (Co, Ni) impedía iniciar y/o mantener un plasma estable, a menos que el espesor de éstos fuera no mayor a 250-300  $\mu\text{m}$  y la distancia del blanco al sustrato mínima de 65 mm [2].

El cátodo hueco es una de las configuraciones de sputtering que no requiere imanes y se caracteriza por confinar un plasma geoméricamente [3], por lo que se considera una propuesta viable para preparar películas delgadas de materiales ferromagnéticos, como el hierro y níquel, sin que la característica magnética del blanco fuera una limitante. Se han desarrollado cátodos huecos de diversas geometrías, con campo magnético externo y modificaciones en el modo de inicio de la descarga (Baránková, 2011), sin embargo poco se ha estudiado la geometría cilíndrica que confina el plasma en el interior del cátodo y que además implica un proceso de arrastre de átomos por argón que se cree contribuye al efecto de cátodo hueco [4].

En los últimos años las fuentes de DC Pulsado han sido una alternativa para preparar películas o recubrimientos de materiales aislantes principalmente, debido a que presentan ventajas sobre las fuentes de radiofrecuencia (RF), una de ellas es que durante el proceso la temperatura del sustrato no sobre pasa los 100 °C lo que permite obtener una estructura policristalina sin esfuerzos residuales, además disminuir el daño por arcos que puede afectar las propiedades de las películas y la calidad superficial.

Los sistemas de cátodo hueco han sido utilizados para producir plasmas confinados de muy alta densidad, sin embargo su uso para producir películas delgadas ha sido poco explorado; con sistemas de sputtering asistidos por una fuente de DC pulsado se han obtenido resultados exitosos pues este tipo de fuente combina las ventajas de DC y RF, para presiones de trabajo del orden de mTorr.

Se han explorado varias técnicas producir películas delgadas de materiales magnéticos, entre las cuales se pueden mencionar: evaporación térmica, depósito por láser pulsado (PLD), epitaxia de haces moleculares (MBE), electrodeposición y la técnica de sputtering principalmente por magnetrón, entre otras; en los últimos 20 años, más técnicas o variantes de las mismas, se añaden a la lista. Si comparamos las tasas de depósito de las técnicas de sputtering con las obtenidas por otras técnicas de depósito, se encuentra que el sputtering produce los mismos resultados con tiempos de depósito más cortos, lo que la hace bastante atractiva y versátil.

Por otro lado, en el campo de la metalurgia, las aleaciones magnéticas han sido extensamente utilizadas, de acuerdo a las aplicaciones y necesidades del desarrollo tecnológico. Los avances logrados además de mejorar las propiedades de las aleaciones, han posibilitado su producción en forma de película delgada, éste desarrollo fue un pilar en la industria de la miniaturización, que en la actualidad han tenido mucho auge en la industria electrónica.

Una de las aleaciones magnéticas que se ha estudiado ampliamente es la binaria *Ni-Fe*, que posee características magnéticas peculiares en sus distintas composiciones, en particular las *permalloy*. Esta aleación se ha usado desde cabezales en un sistema de grabación y/o reproducción de datos, imágenes y sonidos, hasta su uso actual, donde forman parte de películas multicapas magnetorresistivas, que funcionan como sensores, generando dispositivos ultrasensibles que pueden adaptarse a una amplia gama de aplicaciones con grandes entrehierros, campos magnéticos reducidos y requisitos de baja potencia, como pueden ser equipos portátiles, medidores, detectores de paso y hasta controles de acceso.

Por otra parte, en los últimos años, el uso de un cátodo hueco en los sistemas de sputtering ha incrementado la eficiencia de los depósitos, debido al confinamiento de los iones y electrones en un área restringida y al arrastre de éstos por medio de gas. En forma muy específica para el caso de los blancos magnéticos ha mejorado la tasa de depósito con respecto a los sistemas de sputtering tipo magnetrón [5].

Como se ha mencionado al inicio, la motivación para este trabajo fue combinar la técnica de sputtering en su variante cátodo hueco y una fuente de DC pulsado y materiales ferromagnéticos como blanco, para depositar películas delgadas de Níquel-Hierro. Explorando la influencia de los parámetros de depósito tales como: distancia del blanco al sustrato, presión, flujo de gas, potencia, ancho de pulso y frecuencia principalmente. Y proponiendo un modelo que permita determinar si el gas que se introduce en el cátodo tiene influencia en la tasa de depósito y por consiguiente en las propiedades de las películas.



## APORTACIÓN

A través de este trabajo de investigación se lograron producir películas de Ni-Fe en un sistema de cátodo hueco, asistido por una fuente de DC Pulsado, bajo una atmósfera de argón, en donde cabe destacar que:

- Los blancos no fueron prefabricados, se diseñó el blanco a partir de láminas de los elementos.
- Una vez elaborado el blanco, no tuvo que ser reducido en espesor a pesar de que los elementos utilizados para su fabricación eran ferromagnéticos, el campo magnético que éstos producen naturalmente, no afectó en gran medida la tasa de depósito, como podría ocurrir en los sistemas tipo magnetrón.
- No hubo confinamiento magnético del plasma a través de imanes externos al cátodo, dentro o fuera de la cámara de depósito.
- Se comprobó que las películas obtenidas tenían comportamiento magnético, típico de una aleación magnéticamente blanda, sin la necesidad de aplicar campo magnético al sustrato.
- Aunque no se muestran resultados cuantitativos de la erosión del cátodo, al realizar la limpieza en la cámara o adición de elementos, la erosión fue relativamente homogénea.
- Se puede decir que trabajar con láminas delgadas para fabricar el blanco, permite que el sistema cátodo hueco sea más versátil, ya que para la presente investigación se requirió únicamente acoplar el blanco a la forma cilíndrica del cátodo.
- Se comprobó que es posible agregar elementos al blanco o incorporar gases para modificar la composición de las películas.
- Se consiguió un plasma más denso comparado con otras variantes de sputtering.

Muchos de estos logros experimentales no forman parte de las conclusiones generales del trabajo de investigación, sin embargo, se consideran como un aporte al mismo, pues como se describió en la justificación la importancia del trabajo fue la combinación del sistema de sputtering, la fuente DC-pulsado y la geometría del cátodo, para producir las películas del blanco utilizado.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas de preparación películas delgadas se basan en el depósito físico o químico de vapor, *PVD* (*Physical Vapour Deposition*) y *CVD* (*Chemical Vapour Deposition*) respectivamente. En ambos casos, las técnicas están fundamentadas en la formación de un vapor del material a depositar, para conseguir que éste se condense sobre la superficie del sustrato formando una capa delgada. Generalmente el proceso se realiza en vacío o en atmósfera controlada con objeto de evitar la interacción del vapor con el aire y la consiguiente contaminación o cambio de composición de las películas. La técnica de *sputtering*, también llamado, *pulverización o erosión catódica*, es una técnica *PVD* muy versátil, por lo que es una excelente candidata para explorar distintos tipos de depósitos, simples, compuestos, aleaciones y permite el uso de blancos conductores o no conductores.

Para lograr un proceso de sputtering se requiere: una cámara de vacío en la que se introduce un gas (generalmente Ar hasta una presión de trabajo aproximada de  $10^{-3}$  Torr) que se ioniza para formar un plasma. Se trata del mismo fenómeno que ocurre en un tubo fluorescente. Sin embargo, en los sistemas de depósito por sputtering, se aplica una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, lo que produce que los iones Ar, además de ionizarse, se aceleren y, al impactar el material de partida (típicamente el cátodo), son capaces de eyectar especies iónicas del material que pasa a formar parte del plasma. Estas especies iónicas son transportadas en el plasma y se depositan sobre un sustrato que puede depositarse en el ánodo. Un control exhaustivo de las propiedades del plasma, así como las condiciones del sustrato permite generar prácticamente cualquier material sólido con propiedades deseadas.

### EL PLASMA

Un plasma es un gas en el que alguna fracción de sus componentes está ionizada, es decir, que algunas de las moléculas o los átomos que forman el gas han perdido uno o más electrones, éstos pueden moverse de manera independiente. Contiene iones con carga positiva y el mismo número de electrones con carga negativa por lo que se mantiene neutro. El requisito esencial es suministrarle la energía suficiente para que algunos de los electrones ligados a los átomos o moléculas puedan ser desprendidos. Esto se puede conseguir aplicando un potencial a un gas a presión reducida, haciendo que cualquier electrón libre sea acelerado y al colisionar éste con un átomo neutro del gas, otro electrón pueda ser arrancado y dejar el átomo en forma de un ion positivo. Este proceso continúa en forma de avalancha produciendo el estado de plasma, o sea una colección de electrones e iones inmersos en el gas neutro. Dada la diferencia de masas entre los electrones y los iones los primeros se mueven con una velocidad mucho mayor. La condición de equilibrio del plasma, en particular la densidad de partículas con carga, ( $n$ ), depende del balance entre la tasa de producción y de pérdida de los electrones.

En el plasma el número de iones es igual al número de electrones, y generalmente cuando se refiere a la *densidad del plasma* ( $n$ ) esta corresponde al número de electrones por unidad de volumen ( $n_e$ ). En los plasmas usados para sputtering el grado de ionización es muy bajo y la densidad de partículas neutras ( $n_0$ ) es típicamente mayor que 90%. El grado de ionización es definido como:  $n_i / (n_0 + n_i)$ , donde  $n_i$  es el número de iones.

## LA TÉCNICA DE SPUTTERING

En esta técnica, se bombardea la superficie del blanco - material que se desea evaporar- con iones de gas muy energéticos, para que éstos transmitan su energía a la superficie y se obtenga una serie de transferencia de momento entre átomos que concluye con la expulsión de uno o más átomos, dependiendo de la energía incidente y el número efectivo de colisiones (figura. 1.1). En este caso, los iones proceden de una descarga eléctrica en presencia de un gas inerte, los átomos que han salido del blanco viajan hasta las superficies próximas (entre ellas el sustrato) depositándose en proporciones similares a las del blanco de partida.

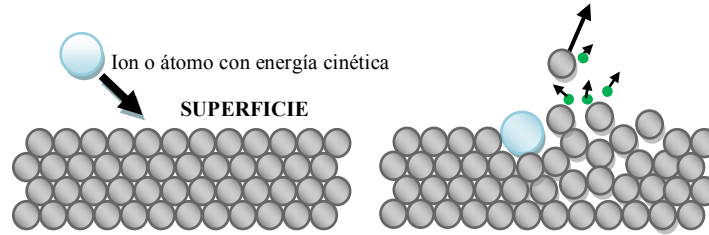


Figura 1.1. Esquema del proceso de sputtering en la superficie del blanco

Para explicar cómo se logran las condiciones anteriores, es necesario introducir el concepto de *camino libre medio*. Por definición, el camino libre medio es la distancia promedio que recorre una partícula entre colisiones con otras partículas. Si la distancia entre la fuente de átomos y el sustrato es mucho menor que el camino libre medio, la gran mayoría de las moléculas van a llegar al sustrato sin haber sufrido choques con alguna molécula del gas residual del sistema, esto se logra gracias al vacío efectuado dentro de la cámara de sputtering. Así, para las dimensiones de las cámaras a una presión de alrededor de  $10^{-1}$  Torr se pueden lograr películas de mediana calidad, los mejores resultados se logran con un mejor vacío.

En un sistema de sputtering operando a 50 mTorr (7 Pa) y con una energía de 25 meV, el camino libre medio de los átomos de argón es de aproximadamente 1.54 mm. Para los iones el camino libre medio es considerablemente más pequeño, para 30 mTorr (4 Pa) y 4 eV es apenas 0.87 mm, y para 10 eV hasta 100 eV puede alcanzar entre 1.0 mm y 1.4 mm, respectivamente. Si se utilizan niveles de vacío mucho mayores, del orden de  $10^{-4}$  Torr el camino libre medio para iones de argón con 400 eV puede ser de hasta 51.6 cm. [6]

En un sistema de sputtering que utiliza argón, la densidad del plasma se determina por el número de iones que golpean el blanco, cuanto mayor sea la densidad, mayor será el número de átomos que pueden ser expulsados del blanco y por tanto se incrementa la tasa de depósito. Dado que en el proceso existe la presencia de electrones, éstos responden a la presencia de campos electromagnéticos, en ocasiones se requiere de un confinamiento del plasma por medio de un campo magnético, lo que aumenta la densidad del plasma y es posible mantener a una presión más baja, requiriendo un vacío más alto.

Un concepto a tomar en consideración es la *eficiencia del sputtering* ( $S$ ), que representa el número de átomos del blanco que han sido expulsados por ion impactado a una cierta energía cinética, generalmente se trabaja con valores reportados para 600 eV y 1000 eV. Para obtener valores más

próximos a los reales en un proceso de depósito, se debe considerar también el peso atómico del gas utilizado, el peso atómico del blanco y el nivel de vacío.

Si el blanco es conductivo, una fuente de corriente directa puede ser usada (DC sputtering) mientras que RF sputtering (fuente de RF) es preferido al usar un blanco de poca conducción. Esto implica que si el blanco es un aislante en el sistema de sputtering, el proceso de neutralización da como resultado una carga positiva en la superficie del blanco. Esta carga puede aumentar al punto que los iones ( $\pm$ ) que bombardea son repelidos y el proceso que sputtering se detendrá. Para hacer el proceso continuar la polaridad del blanco debe ser puesto al revés para atraer bastantes electrones de la descarga para eliminar la superficie cargada.

Materiales que debido a su alto punto de fusión se evaporan con dificultad o no se evaporan mediante otras técnicas, pueden ser depositados con facilidad gracias al *sputtering*, también es posible un proceso de co-sputtering simultáneo de dos o más materiales para producir capas de recubrimientos binarios, ternarios, etc., siempre que los elementos involucrados no sean volátiles.

### ***VENTAJAS DEL SPUTTERING***

La gran variedad de materiales que se pueden erosionar utilizando la técnica de sputtering, incluyendo materiales conductores, aislantes y aleaciones, en comparación con la técnica de evaporación.

La alta energía en el proceso de sputtering permite densidades de empaquetamiento más grandes, una mejor adhesión si los esfuerzos residuales en las películas son bajos.

Los depósitos se pueden realizar sobre sustratos sensibles a la temperatura tales como polímeros.

El sputtering provee una buena cobertura sobre el sustrato desde el primer paso.

En sus inicios el depósito por sputtering era una técnica sofisticada, mucho más cara comparada con evaporación o electrodeposición, incluso crecer multicapas era más difícil, sin embargo en las últimas décadas los procesos de automatización, combinado con las variantes del sputtering se ha logrado reducir costos y hacer depósitos simultáneos, que permiten resultados repetibles que incluso pueden escalarse a nivel industrial.

El proceso de sputtering es una excelente opción para la producción de pistas de circuitos semiconductores, recubrimientos duros y de alta resistencia al desgaste, películas delgadas resistivas, películas metalizadas para el envasado de alimentos y para conservación térmica, estas últimas son producidas incluso áreas extensas, sustratos flexibles de grandes dimensiones y en rollos para recubrimientos. Esta técnica se ha extendido incluso al recubrimiento de vidrio, para producir ventanas inteligentes que permiten por ejemplo conservar energía.

### ***Configuraciones de sputtering***

Bajo la palabra sputtering se pueden encontrar a un gran número de técnicas, que van desde la simple descarga DC en materiales conductores, hasta el más sofisticado de los magnetrones de sputtering funcionando en RF, actualmente el *cátodo hueco* que puede funcionar tanto en RF como en DC, en la última década ha tenido un despunte sobresaliente y aún existe mucho interés en su estudio [7] [8].

### ***Sputtering de diodo***

El sistema para hacer sputtering DC con diodos es el más sencillo de todos y está constituido por un par de electrodos planos. Uno de los electrodos es el cátodo y el otro el ánodo. En la cara del cátodo que da al plasma se sitúa el blanco que se desea depositar y la otra se refrigera con agua. En el ánodo se colocan los sustratos sobre los que crecerán las películas. En la cámara se mantiene una presión aproximada de 0.1 Torr y se establece una diferencia de potencial entre los electrodos se produce un plasma. Los iones de gas de este plasma son acelerados contra el cátodo, erosionando y evaporando el blanco (*sputtering*) que finalmente se deposita sobre los sustratos, para formar las películas delgadas. Este sistema utiliza alta presión, por lo que el recorrido libre medio de las partículas se ve disminuido y llegan al sustrato con baja energía.

### ***Sputtering con magnetrón***

Para aumentar tasas de depósito del sistema de sputtering, se buscaron configuraciones con bobinas magnéticas, se emplearon situándolas algunas veces alrededor de la cámara para presionar el plasma durante la deposición. Se encontraron resultados significativos en la reducción de la presión y un aumento en las tasas de depósito, lo que llevó a la conclusión de que un campo magnético presente dentro del sistema concentraba el plasma. El funcionamiento del magnetrón sputtering se basa en que los electrones sometidos a un campo eléctrico y magnético superpuesto en el cátodo, describen órbitas circulares. En este sistema se emplea un dispositivo con unos imanes que combinados con el campo eléctrico interior presente en los dos electrodos, provocan que los electrones realicen trayectorias helicoidales, produciendo trayectorias más largas que no existiesen sin el campo magnético. Esta nueva distancia de los electrones provoca un aumento en los choques con los átomos del gas residual, permitiendo la posibilidad de disminuir la presión de trabajo en intervalos como  $10^{-5}$  Torr o más comúnmente a  $10^{-2}$  Torr, otra consecuencia de usar magnetrón sería el incremento de la densidad del plasma provocando el aumento de la densidad de corriente en el blanco e incrementándolas proporciones de depósito. La ventaja de éste último es que se aumenta el camino libre de las partículas que experimentan el proceso de sputtering [9].

Hay principalmente dos sistemas de sputtering con magnetrón que se usan en la práctica, uno cilíndrico y el otro planar, en ellos existe un imán permanente dentro del cátodo lo cual da lugar a campos de varios cientos de Gauss, el plasma es concentrado precisamente en esa zona por un alto campo magnético. Con esta configuración es posible trabajar con bajas presiones.

## SPUTTERING DE CÁTODO HUECO

El sistema de cátodo hueco también funciona con un sistema de cátodo-ánodo. Aunque también es posible aplicar un campo magnético, ya sea con imanes o bobinas, en el sistema de cátodo hueco el plasma es confinado por la geometría del cátodo logrando así una densidad de plasma mayor en una región específica, lo que permite aumentar la eficiencia del proceso. Con el cátodo hueco se puede trabajar tanto en DC, AC, RF y DC pulsado, ésta última tiene la ventaja de que se puede depositar una amplia variedad de materiales, tanto metálicos como aislantes [10] [11].

Plasmas de alta densidad típicas de cátodos huecos (HC) se basan en la multiplicación eficiente de electrones conocidos como efecto de cátodo hueco (HCE) – que permite un aumento en la densidad de corriente con separación reducida entre los dos cátodos. Una de las características más importante, es que combina dos procesos, es decir, el *sputtering* y la excitación / ionización de los átomos. Las propiedades del plasma de HC se pueden mejorar mediante el uso de diversas geometrías, campo magnético y modificaciones del modo de funcionamiento del plasma.

El voltaje de operación para la configuración del cátodo hueco (HC) es mucho menor que en una configuración de cátodo planar simple, para la misma densidad de corriente. Más aún, la dependencia voltaje–corriente, muestra dos diferentes regiones, una con un paso de corriente baja y otro con un pequeño salto a una corriente más alta.

Comparando las variantes de la técnica de sputtering se encuentra:

- El sistema con diodo, necesita altas presiones de trabajo, para mantener una alta tasa de generación de electrones para compensar la alta tasa de escape de los mismos, por lo que se disminuye la tasa de depósito por la reducción en el camino libre medio y se requiere altos voltajes aplicados al cátodo para mantener el plasma.
- En un sistema magnetrón, es posible trabajar a bajas presiones porque el campo magnético incrementa la densidad del plasma y este a su vez hace posible depositar películas de buena morfología y estructura cristalina. Sin embargo, como se mencionó con anterioridad la desventaja con el magnetrón es con el uso de blancos magnéticos, ya que el campo se ve reducido por el efecto magnético del blanco, por lo que es necesario utilizar blancos muy delgados y el aprovechamiento de éstos es mínimo ya que se erosionan de una manera no uniforme.

Estos problemas mencionados, son superados en gran medida con el uso de un cátodo cilíndrico. En una descarga de cátodo hueco cilíndrico, la eficiencia de ionización es mucho más grande que una descarga luminosa convencional, porque la geometría del cátodo confina los electrones dentro del plasma y la densidad de corriente puede ser de órdenes de magnitud mayores que en un voltaje sostenido [5] [12] [13] [14]. Como en el caso del magnetrón este aumento en la densidad del plasma hace posible trabajar con bajas presiones, con la diferencia de que el uso de un blanco de material magnético no afecta el fenómeno de confinamiento.

### ***Descarga en Cátodo Hueco***

En los últimos años ha habido pocos reportes sobre el uso de las descargas en cátodo hueco, “*cathode glow discharges (HCD)*” para depositar películas delgadas [15], [16], [17]. Esta configuración es particularmente prometedora para la preparación de materiales magnéticos debido a que el plasma que puede generarse a bajas presiones es relativamente denso, no depende de la penetración de las líneas de campo magnético en el plasma -como en el caso del *sputtering* magnetrón- pero si de la geometría del cátodo [18].

En este tipo de descargas, los electrones son confinados electrostáticamente e ionizan de manera eficiente el gas debido al movimiento oscilatorio dentro del plasma entre las paredes del cátodo diametralmente opuestas. El efecto del cátodo hueco es similar al proceso que tienen lugar en *Penning* o descargas en magnetrón con campos cruzados  $E \times B$  y puede considerarse como una configuración “no magnética” debido a que los electrones se reflejan en los bordes de las paredes (*sheath edges*) que conllevan a un consumo eficaz de la energía de los electrones a través del proceso de ionización [19].

Las descargas en cátodo hueco (*HCD*) pueden combinar dos procesos importantes; el de sputtering y el de excitación/ionización de los átomos “pulverizados” (*sputtered*) [20].

En el caso del cátodo planar hay grandes pérdidas de electrones primarios en las paredes del ánodo, las paredes de la cámara y alrededor del blanco. En un cátodo hueco los electrones son confinados electrostáticamente dentro del *blanco-cátodo*, por la geometría quedan dentro del volumen de la fuente y con ello se logra minimizar las pérdidas de los electrones, permitiendo mantener una alta densidad de plasma [21].

Las eficiencia del plasma es una característica muy importante, sobre todo debido al uso de la eficiencia de los electrones y la velocidad de los iones, en el cátodo hueco [22], [23], [11], de hecho la mayoría de los iones se encuentran perdidos en los límites de la región NG con el ánodo y con las paredes, por lo que se puede alcanzar la superficie del cátodo y lanzar así, más electrones.

La pérdida de electrones rápidos también se reduce considerablemente, los electrones rápidos pueden oscilar entre las superficies opuestas del cátodo, lo que es llamado “*efecto péndulo*” utilizando toda su energía para la excitación y la ionización de los átomos de gas. Este efecto consigue que algunos de esos electrones puedan penetrar en el espacio oscuro (opuesto al cátodo) y originar mayor número de colisiones contribuyendo así a mejorar la ionización.

Baguer *et al.*, han logrado simular los efectos de la geometría cilíndrica, así como también, han investigado la intensidad de emisión luminosa, las tasas de depósito, las densidades, los perfiles potenciales y el cambio de la distribución de la energía del electrón en condiciones de descarga variable. Así mismo propone que la eficiencia de la descarga que nos permite obtener buenas películas, depende de la geometría hueco del cátodo, del material del cátodo, del gas utilizado y de la presión de trabajo.

### ***Plasmas con DC-Pulsado***

Los plasmas producidos por pulsos se han convertido en una técnica prometedora para la reducción de daño inducido por carga inducida y daños superficiales, que se asocia con descargas continuas. Otra

ventaja de corriente pulsada en comparación con la tecnología de radiofrecuencia es que el método se puede escalar, ya que la impedancia y los problemas de interferencia electromagnética se ven reducidos. Las condiciones de operación típicas para plasmas de DC pulsado implican duraciones de pulso de descarga del orden de 100 ms hasta algunos nanosegundos. El pico de voltaje es del orden de 500 V y la presión es de aproximadamente 100 Pa (~750 mTorr). Este tipo de descargas se han utilizado favorablemente en recubrimientos duros y nitruración de acero.

Es importante mencionar que trabajar con DC Pulsado se evita un calentamiento excesivo de la superficie del sustrato, generalmente en los procesos PVD en recubrimientos duros la temperatura se encuentra entre 480 °C y 550 °C, aunque estos valores dependen de factores como la presión, la potencia y el blanco [24].

En lo que se refiere a los procesos de plasma básicos, una descarga luminiscente producida por DC-Pulsado es muy similar a una descarga en DC, es decir, puede ser considerado como un DC de muy corta duración, seguido generalmente por plasma residual, que se extingue antes de que comience la siguiente pulso, esto permite un equilibrio de las especies, debido a que la duración tan corta del pulso produce una ionización en una escala de tiempo diferente en comparación con la recombinación de especies, que ocurre durante el tiempo de encendido y apagado.

Las características de los plasmas también dependen del tipo de alimentación eléctrica usada; corriente directa (0 Hz), corriente alterna (kHz), radio frecuencia (MHz), microondas (GHz) o sistemas pulsados. En general, la densidad del plasma y la energía de los electrones se aumentan conforme que se usa frecuencias más altas.

La fuente con DC pulsado posee características únicas, ya que para el promedio de tiempo este actúa en una manera semejante a DC pero el tiempo de transición entre el valor negativo al valor positivo es típicamente menos de un nanosegundo, es decir más rápido que el caso de RF. Por lo tanto, la densidad del plasma así como todas las demás características de éste varían temporalmente, pero los valores máximos son semejantes o mayores al caso de RF.

La gran ventaja de usar DC pulsado es que a diferencia del caso de RF no se requiere el uso de un sistema de acoplamiento de impedancias entre la fuente y el plasma, y por ende es mucho más fácil controlar la cantidad de energía eléctrica suministrada al plasma. Varios grupos de han reportado diferencias y mejoras en las propiedades de películas delgadas producidas por sputtering usando DC pulsado [11].



## SPUTTERING A TRAVÉS DE FLUJO DE GAS

Varios autores han encontrado que la tasa de depósito se incrementa fuertemente al variar el flujo de argón durante los depósitos y de hecho, este es el fundamento de la técnica *Gas Flow Hollow Cathode* que fue reportada inicialmente por K. Ishii [25].

Utilizando esta combinación (cátodo-flujo) varios autores han reportado la preparación de películas tanto de elementos como de compuestos [26], [27], y mencionan el hecho de que los átomos del blanco (en los que ocurre el proceso de sputtering) son arrastrados fuera del cátodo por medio del flujo de gas, sin embargo, hay pocas publicaciones sobre el modelado del fenómeno y se basan en el uso de programas computacionales de dinámica de fluidos que utilizan relaciones de flujo-viscosidad, que pueden ser cuestionables para las variaciones de presión de gas en el sistema de cátodo hueco [4].

La mayoría de los programas de dinámica de fluidos se basan en un comportamiento colectivo de los átomos/moléculas de gas, producido por la alta frecuencia de colisiones, este aspecto puede expresarse como la existencia de un camino libre medio muy corto respecto a las dimensiones del volumen considerado.

## SPUTTERING DE ALEACIONES

A diferencia de la técnica de evaporación con la subsecuente pérdida de estequiometría durante el depósito el proceso de sputtering permite que el crecimiento de las películas sea de la misma composición que el blanco incluso con la misma estequiometría, por ello es ampliamente usado para depositar y crecer aleaciones. En el crecimiento de películas por evaporación, la estequiometría final depende básicamente de los puntos de fusión de los materiales, de la presión de vapor y de la eficiencia, mientras que por el proceso de sputtering se conserva la estequiometría y composición de los blancos utilizados aun cuando estos tengan puntos de fusión o eficiencias de sputtering diferentes [28].

Si consideramos un blanco de aleación binaria cuya superficie contiene un número de átomos A ( $n_A$ ) y átomos B ( $n_B$ ) cuyo número total es  $n = n_A + n_B$ . Las concentraciones de  $C_A = n_A / n$  y  $C_B = n_B / n$  con eficiencias de sputtering  $S_A$  y  $S_B$ . Inicialmente, la tasa de flujos de átomos espurados estará dada por:

$$\frac{\psi_A}{\psi_B} = \frac{S_A C_A}{S_B C_B}$$

En  $n_g$  átomos en el gas que se incrustan en el blanco, el número total de átomos A y B que se pueden sacar son  $n_g C_A S_A$  y  $n_g C_B S_B$  respectivamente. Entonces la concentración del blanco en la superficie se modifica de la siguiente manera:

$$\frac{C'_A}{C'_B} = \frac{C_A (1 - n_g S_A / n)}{C_B (1 - n_g S_B / n)}$$

En lugar de  $C_A/C_B$ . Si  $S_A > S_B$ , la superficie se enriquece con átomos de la especie B, lo que genera que ésta última especie se erosione en mayor medida, por ejemplo.

$$\frac{\psi'_A}{\psi'_B} = \frac{S_A C'_A}{S_B C'_B} = \frac{S_A C_A (1 - n_g S_A / n)}{S_B C_B (1 - n_g S_B / n)}$$

Durante el proceso ocurren cambios progresivos en la composición superficial del blanco, hasta el punto en que las especies mantienen la razón  $C_A/C_B$ , que corresponde con la composición inicial del blanco. De manera simultánea, las superficies de los blancos alcanzan un valor  $C'_A/C'_B = C_A S_B / C_B S_A$  el cual se mantiene después de que ocurren los cambios iniciales.

La figura 1.2, ilustra en términos de eficiencia lo que ocurre durante el proceso de dos elementos, cada uno de ellos con un valor  $S$  determinado. En la situación inicial (figura 1.2a) el elemento con un mayor valor de  $S$  será erosionado con mayor velocidad y la capa depositada será más rica en ese elemento. Sin embargo, a medida que el proceso continúa, la superficie del blanco queda enriquecida con el otro elemento, con menor valor de  $S$ , compensando con ello la menor velocidad de sputtering del segundo componente. Se alcanza el régimen estacionario como el que se observa en la (figura 1.2b) en el que el sputtering de ambos elementos se mantienen en un ritmo tal, que se mantienen la composición original del blanco en la película a depositar.

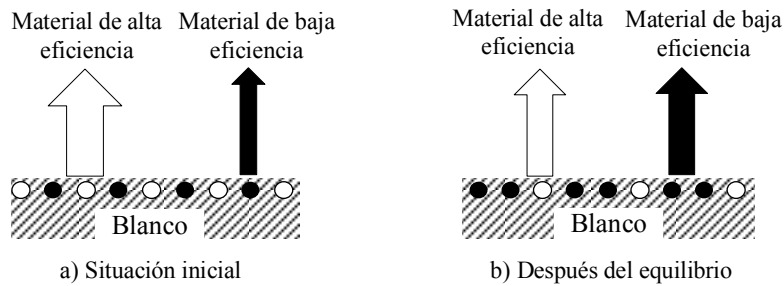


Figura 1.2. Sputtering de dos elementos

La constante transferencia de átomos desde el blanco al plasma y por consiguiente al sustrato, permiten mantener tanto la composición del blanco como el de las películas, siempre que se cumplan ciertas condiciones, entre ellas la no segregación o difusión de uno de los componentes.

### ***Películas magnéticas***

En las últimas décadas se han hecho enormes esfuerzos en investigación y también aportaciones al estudio de las propiedades magnéticas en películas delgadas. En contraste con los materiales en bulto, las películas delgas y ultradelgadas permiten manipular el magnetismo en espesor e incluso en un crecimiento estructural artificial. Muchas de las propiedades observables, tales como magnetización, temperatura de Curie, momento magnético por átomo, la susceptibilidad y la anisotropía magnética pueden ser modificadas por estas variables [29].

El desarrollo de las películas delgadas magnéticas fue un pilar en la industria de la miniaturización, gracias al estudio de los materiales magnéticos y los logros obtenidos en las técnicas de preparación de películas delgadas. La mayor aplicación la han tenido en los dispositivos magnéticos en los cuales, funcionan como cabezales en un sistema de grabación y/o reproducción de datos, imágenes y sonidos.

Se han explorado varias técnicas para su producción, entre las cuales se pueden mencionar; Evaporación Térmica, Depósito por Láser Pulsado (PLD), Epitaxia de Haces Moleculares (MBE), Electrodeposición, la técnica de sputtering principalmente por magnetrón y en los últimos 20 años, más técnicas o variantes de las mismas, se añaden a la lista. Si comparamos las tasas de depósito de las técnicas de sputtering con los obtenidos por otras técnicas, se encuentra que se halla entre las más rápidas. Por otro lado, desde hace varias décadas se ha estudiado la aleación *Ni-Fe*, porque ésta ofrece características magnéticas peculiares en sus distintas composiciones, en particular las *permalloy*.

En la preparación de películas magnéticas existen parámetros importantes a considerar como son: la geometría, la longitud, el ancho, el espesor y la topografía del sustrato, así como la técnica de preparación, pues éstos influyen notablemente en la distribución de la magnetización [30].

La anisotropía en películas delgadas puede definirse para una muestra como la contribución de la energía libre y depende de la dirección del vector de magnetización  $\mathbf{M}$ . Como es improbable que los electrones salgan de la superficie, la componente del momento electrónico es perpendicular a la superficie y por tanto es reducido. En condiciones en las que el acoplamiento espín-órbita es crítico, la componente del espín es perpendicular a la superficie si esta se incrementa, consecuentemente la magnetización perpendicular se ve favorecida [31].

Gradmann [32], distingue aspectos importantes en la anisotropía: la anisotropía de forma, la anisotropía magnetocristalina en bulto, la anisotropía inducida y la anisotropía magnética de superficie. Menciona además que la anisotropía juega un papel muy importante para determinar las propiedades de las películas delgadas, pues ésta se ve fuertemente influenciada por el espesor en la película y puede fijar la anisotropía en el plano de la película o perpendicular a ella, como se mencionó anteriormente. Otros aspectos importantes a considerar son los esfuerzos y tensiones en la película.

### ***Aleación NiFe***

El sistema *fcc*  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{100-x}$  incluye las aleaciones llamadas *permalloy* cuyo intervalo de composición más utilizado es  $78 \leq x \leq 81$  % atómico. Estas aleaciones son probablemente las más estudiadas en cuanto a

materiales magnéticos suaves se refiere, pues es utilizada no solo en bulto, sino también en forma de película delgada, desde que fueron desarrolladas por IBM en 1979, para ser utilizadas en las cabezas de grabación [33]. Las películas delgadas de permalloy se utilizan en cabezas de escritura de discos y cintas.

Las propiedades especiales del permalloy (histéresis muy baja) en aleaciones en bulto, se obtienen controlando el enfriamiento para evitar la estructura ordenada que se presenta en estas aleaciones hierro-níquel, son preparadas y posteriormente son recocidas. La magnetostricción depende la composición de la aleación, por lo que las características magnéticas de las aleaciones de *permalloy* son: alta permeabilidad  $\mu_r \approx 10^5$ , baja magnetostricción  $\lambda \approx 0$  y baja coercitividad  $H_c \approx 0.4$  Oe. Generalmente se producen por electrodeposición en un baño de hierro y sales de níquel, estas películas también son empleadas en *chips* inductores. En películas más delgadas que 20 nm, la anisotropía inducida es proporcional al espesor  $d$  [34].

La adición de Cobalto en las aleaciones Fe-Ni, se hace con la finalidad de aumentar su magnetización, incrementar su temperatura de Curie y para mejorar su susceptibilidad al tratamiento de campo magnético [35]. La homogeneidad de las propiedades magnéticas en cabezas asociado con la coercitividad, está relacionado con la estabilidad en las paredes de domino contra la acción de campos accidentales. Las interacciones magnetostáticas y de intercambio en películas magnéticas dependen directamente de la geometría, constante de intercambio, anisotropía magnetocristalina, etc. Las aleaciones  $Ni_{80}Fe_{20}$  y  $Ni_{65}Fe_{15}Co_{20}$ , son comúnmente utilizadas como dispositivos magnetoelectrónicos, en general teniendo películas delgadas magnéticas no se afecta el funcionamiento de éstos dispositivos [36].

Sin embargo, existe un efecto que depende del espesor, cuando se utiliza un sustrato no magnético, las propiedades como la coercitividad ( $H_c$ ) y la anisotropía son afectadas por los esfuerzos mecánicos que existen en la superficie antes y después del depósito, así como por la simetría cristalina, la cual influye en la superficie o en la interfase. Cuando se promedia el volumen completo de la película, por lo tanto puede esperarse una fuerte dependencia de las propiedades en volumen con el radio de superficie, por ejemplo en su *espesor*.

Al realizar mediciones magnéticas vs espesor, en películas delgadas de materiales de transición ferromagnéticos, se encuentra que exhiben una relación lineal que está compensada desde el origen, como puede observarse en la Fig 1.3.

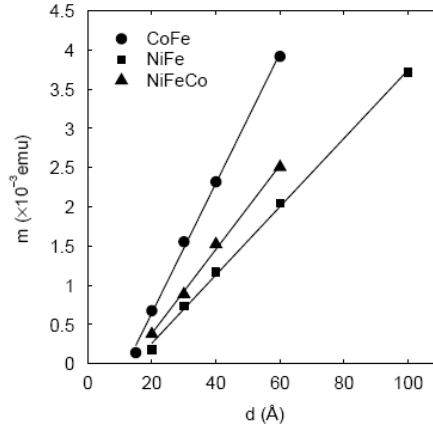


Figura 1.3. Dependencia del momento magnético con el espesor en películas de elementos de transición<sup>1</sup>.

Para lograr un buen control de la coercitividad, es deseable que las propiedades sean isotrópicas en el plano de la película. Esto puede conseguirse cuando se deposita sobre silicio, en un plano (111) [37].

Investigaciones previas, reportadas por Oepts [38], han revelado que la anisotropía magnética de las aleaciones permalloy producidas por sputtering magnetrón, está relacionado con el ángulo de incidencia de los átomos depositados. Sin embargo la movilidad de los iones se ve reducida por el uso del campo magnético y la movilidad de los iones es dominado por las colisiones con los átomos del gas.

---

<sup>1</sup> S. Ingvarsson et al. / Journal of Magnetism and Magnetic Materials 251 (2002) p. 204

## CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### *Perfilometría*

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial (en dos dimensiones) basada en un barrido mecánico con una punta tipo aguja o “stylus”. La técnica consiste en la medición del desplazamiento vertical registrado en la aguja mientras se realiza un barrido lineal (a una fuerza constante) sobre la superficie de la muestra. Con el perfilómetro, se puede obtener el espesor de películas delgadas y la rugosidad de superficies. El resultado es un perfil de la superficie estudiada. Con un perfilómetro es posible evaluar la calidad de las películas depositadas mediante PLD, ya que revela la presencia de salpicado y otras irregularidades de la superficie, además si hay una marca tipo “escalón” o corte en la película es posible determinar su espesor. Para ello el perfilómetro transforma una señal analógica en digital, traduciendo los cambios verticales en señales que pueden interpretarse para determinar la rugosidad superficial y/o espesor de una película delgada. La resolución depende del tamaño de la punta, velocidad de barrido, longitud de la exploración, así como de la fuerza aplicada.

#### *Microscopio electrónico de barrido con sonda (EDS)*

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 keV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. El poder de resolución del

microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear. El menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones.

*Modos de operación:* si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste

*Análisis químico:* El espectro de radiación X emitido puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda (WDS) o de energía (EDS). Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa  $\lambda$ . Normalmente se obtiene un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1  $\mu\text{m}$ ). Sin embargo, en muestras planas y bien pulidas es posible hacer análisis cuantitativos al comparar la intensidad de los rayos X con la producida en una muestra estándar (patrón) de composición conocida. La precisión de un análisis cuantitativo normalmente es mayor del  $\pm 2\%$ .

### ***Difracción de Rayos X***

La técnica de caracterización por difracción de Rayos X provee información para identificar las fases cristalinas presentes y la red cristalina de un material; además puede proporcionar información relacionada con el grado de cristalización, así como con la orientación de las estructuras cristalinas. Los fundamentos teóricos de la técnica se mencionan a continuación.

#### *Generación de Rayos -X*

Los Rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda en el intervalo entre 0.1 a  $100 \times 10^{-10}$  m. Se producen cuando electrones que se mueven rápidamente golpean un blanco sólido y su energía cinética se transforma en radiación, esta longitud de onda emitida depende de la energía de los electrones. Los Rayos X tienen un energía que oscila entre 100 eV a 100000 eV, con longitudes de onda de 1.8-0.5 Å, las cuales son apropiadas para identificar distancias interatómicas de 0.8-3 Å. La difracción normal de Rayos X es producida por el bombardeo de un blanco metálico, a menudo Cu ( $\lambda=1.54$  Å) o Mo ( $\lambda=0.71$  Å).

Para realizar la caracterización por difracción de Rayos X se debe utilizar un haz monocromático (figura 2.1) y alternativamente un filtro. La condición para que la difracción de Rayos X ocurra, está determinada por la ecuación de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin\theta$ .

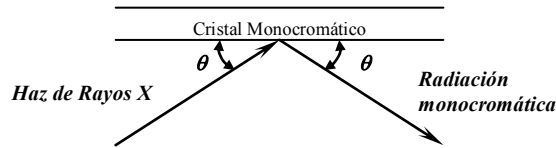


Figura 2.1. Haz monocromático de Rayos X

### Difracción y Ley de Bragg

La difracción ocurre cuando la radiación interactúa con una estructura regular cuya repetición en distancias es casi la misma que la longitud de onda de la radiación incidente. Esto significa que los Rayos X pueden ser difractados por materiales sólidos cristalinos, tienen estructuras atómicas que se repiten regularmente, con una separación atómica del orden de 1 Å. Cuando ciertas condiciones geométricas se satisfacen, el haz de Rayos X difractado por un sólido cristalino puede presentar interferencia constructiva y como consecuencia se observarán, picos máximos en los difractogramas.

En 1912 W.L. Bragg, estudió la difracción de Rayos X e identificó los siguientes factores:

- La distancia similar entre planos en un material cristalino es la distancia interplanar ( $d$ ), medida en Angstroms (Å).
- El ángulo de difracción  $\theta$  es medido en grados. Por razones prácticas del difractómetro, el ángulo  $\theta$  se repite en dos ocasiones; por lo que el ángulo que se mide es en realidad  $2\theta$ .
- La longitud de onda de la radiación X incidente, representada por  $\lambda$ .

De acuerdo con Bragg, la difracción de Rayos X puede ser vista como un proceso similar a la reflexión de planos de átomos en un cristal. Los cristales son iluminados en un ángulo  $\theta$  y los Rayos X son desviados con un ángulo también igual a  $\theta$  (figura 2.2).

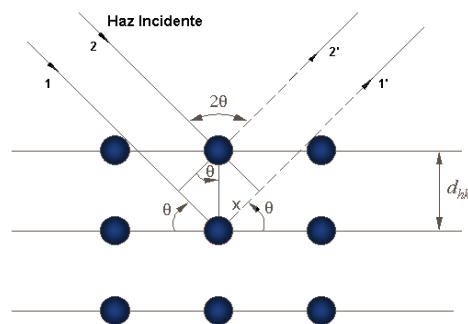


Figura 2.2. Reflexión de planos cristalinos con espaciamento  $d_{hkl}$ .

### El Difractómetro de Rayos X

El difractómetro de Rayos X es un instrumento utilizado para determinar los ángulos en que ocurre la difracción. En la figura 2.3 se esquematiza un difractómetro de Rayos X y se indican sus partes principales. En la figura 2.4, se observa una muestra M, en forma de lámina plana, se coloca de modo



que gire alrededor de un eje O. En el punto E (emisor) se genera un haz monocromático de Rayos X y las intensidades de los haces difractados se registran con un detector D. La muestra, la fuente de Rayos X y el detector se encuentran en un mismo plano.

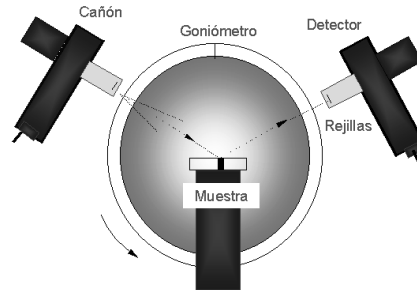
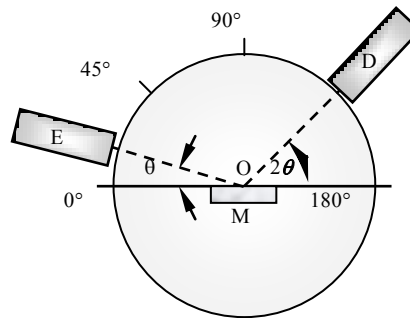


Figura 2.3. Difractómetro de Rayos X.

Las posiciones del detector con respecto a la muestra pueden girar en torno al eje O, y la posición del detector, en función del ángulo  $2\theta$ , se determinan mediante un instrumento llamado goniómetro. La muestra y el detector están acoplados mecánicamente de modo que una rotación  $\theta$  de la muestra provoca un giro de  $2\theta$  del detector. A lo largo del trayecto del haz se incorporan rejillas para delimitarlo y enfocarlo. El detector, el cual se mueve a una velocidad angular constante, registra la intensidad del haz difractado en función del ángulo  $2\theta$ , denominado como ángulo de difracción.



E: Fuente de Rayos-X, M: Muestra, D: Detector, O: Eje de giro de la muestra y del detector.

Figura 2.4. Esquema de un difractómetro de Rayos X.

Como resultado de la medición se obtiene un difractograma el cual muestra los picos de alta intensidad que aparecen cuando un conjunto de planos cristalográficos cumple con la condición de difracción de Bragg. La información obtenida es procesada con la ayuda de un banco de datos que contiene la información de las estructuras cristalográficas de una gran cantidad de materiales, se revisa y compara para identificar al material estudiado. En la actualidad en el JCPDS (*Joint Committee Powder Diffraction Standards*), que es la base de datos utilizada, hay registradas más de 65,000 patrones de difracción de compuestos puros.

### *Análisis Cualitativo*

En el patrón de una muestra se registra, los espaciamentos  $d$  (o los ángulos  $\theta$ ) y las intensidades relativas de las 10 líneas más fuertes y estas son comparadas con los patrones de sustancias conocidas. Muchos miles de patrones se han registrado y publicado en el ASTM (JCPDS) Archivo de Patrones de Difracción, los cuales se encuentran disponibles en subdivisiones: Minerales, Inorgánicos y Orgánicos.

### *Determinación del Tamaño de Cristal*

La dispersión angular de las reflexiones desde un plano cristalino se ve afectada no sólo por la perfección del cristal sino también por el tamaño de cristal. Conforme el tamaño promedio de los cristalitas decrece, la dispersión angular de las reflexiones provenientes de un polvo se incrementará [39]. Después de una calibración adecuada, el ancho total a la mitad del máximo de una reflexión en un difractograma puede utilizarse como una medida **cuantitativa** del tamaño medio de cristalitas de la muestra.

### ***Magnetometría***

Cuando un material es sometido a un campo magnético de intensidad  $H$ , su respuesta es la inducción magnética  $B$ , y ambas se relacionan a través del parámetro permeabilidad del medio  $\mu$  y de la magnetización del medio  $M$  de la forma:  $B = \mu(H+M)$ , donde  $M$  se define a su vez como el momento magnético  $m$  por unidad de volumen de un sólido:  $M = m / V$

Todo material presenta cierto comportamiento magnético, dependiente de su estructura atómica y su temperatura entre otros aspectos, pero comúnmente sólo se denominan magnéticos aquellos que presentan una magnetización  $M$  más notable.

Se conoce como susceptibilidad magnética al grado de magnetización que presenta un material cuando se encuentra sometido a la influencia de un campo magnético  $H$ :

$$M = \chi H$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética volumétrica, parámetro que puede medirse directamente con un magnetómetro.

Esta expresión incorpora un hecho de gran importancia para la magnetometría: el momento medido es lineal respecto de sus componentes. Es decir, las distintas estructuras materiales presentes en una muestra contribuyen de forma independiente sumando sus efectos a la medida.

Los así denominados ciclos de histéresis variarán su forma para un mismo material magnético según el tamaño de las partículas. El caso de tamaños muy pequeños (de decenas de nanómetros o incluso menor, rangos entre los que se encuentran muchas de las nanopartículas magnéticas), es especialmente relevante porque presenta el fenómeno de superparamagnetismo. Presenta características del ferromagnetismo clásico (gráfica sigmoidea) y del paramagnetismo (aumenta  $M$  según aumenta  $H$ ).

Las características de cualquier material magnético definen sus posibles aplicaciones y están descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético ( $M$  vs.  $H$ ). El instrumento de

medición más comúnmente usado para la determinación de curvas M vs. H (lazo de histéresis) es el Magnetómetro de Muestra Vibrante o VSM por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetometer) que desde su invención en 1956, se ha convertido en una las técnicas más usadas tanto en laboratorios de investigación básica como en ambientes de producción, dada su capacidad de medir las propiedades magnéticas básicas de materiales como función del campo magnético DC externo, la temperatura y el tiempo.

Las técnicas de caracterización magnética se puede dividir principalmente en dos tipos: medición de la fuerza sobre un material en un campo magnético y medición de inducción magnética en la vecindad de la muestra. Aunque por muchos años se han usado las técnicas de fuerza en los laboratorios, siendo la balanza de Faraday la más representativa; dichas técnicas dificultan la observación de la magnetización en un campo verdaderamente uniforme debido a que el gradiente del campo es esencial para la producción de la fuerza. Además dichas técnicas no son fácilmente adaptables a rutinas de medición de magnetización versus campo aplicado. Todas las técnicas de inducción involucran la medición de un voltaje inducido en una bobina por un cambio de flujo ocasionado por la variación del campo magnético aplicado, la posición de la bobina, o la posición de la muestra. El VSM es la técnica de inducción que por su fácil implementación en laboratorios, su gran adaptabilidad a rutinas de automatización, y su alta sensibilidad, ha sido catalogado como “el más popular de los equipos de caracterización magnética en las últimas décadas”.

Un magnetómetro de muestra vibrante mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. Éste sobresale por su versatilidad, sencillez, permitiendo la obtención de resultados precisos y confiables, además es de bajo costo. Su operación se basa en la ley de inducción de Lenz. El movimiento de la muestra se puede realizar a través de un transductor Mössbauer que permite el control de las vibraciones mecánicas de la muestra, de su amplitud y de su frecuencia por retroalimentación a un controlador PID. La sensibilidad del magnetómetro es suficiente para detectar una variación mínima en el momento magnético de  $5 \times 10^{-4}$  emu.

El principio de funcionamiento del VSM es la Ley Inducción de Faraday, la cual indica que un campo magnético variable producirá un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y brinda información acerca del campo magnético. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán.

Otro instrumento utilizado es el magnetómetro de gradiente alternante (o AGM por sus siglas en inglés) cuya ventaja frente a otro tipo de magnetómetros, como por ejemplo, los de muestra vibrante (VSM), es su alta sensibilidad, lo que ha permitido que tengan una gran aceptación hoy en día en la realización de medidas magnéticas. A cambio, se ha de ser mucho más cuidadoso en el proceso de medición.

En un AGFM, la muestra suele colocarse en un portamuestras que contiene un transductor piezoeléctrico que oscila cuando se ha sometido al elemento que se desea caracterizar a un campo magnético alterno superpuesto al campo magnético continuo de un electroimán. Debido a esta configuración, el ruido de base que tienen es mucho menor que el de otros magnetómetros, lo que convierte al AGM en el dispositivo idóneo para la medición de muestras pequeñas o con sustrato diamagnético.

### ***DIAGNÓSTICO DE PLASMA***

Todos los métodos de diagnóstico del plasma están destinados para determinar sus parámetros entre los cuales los principales son la densidad del plasma  $n_e$ , la temperatura electrónica  $T_e$  y en el caso general la función de distribución de electrones por energía  $f_0(W)$ . Además para el estudio de las descargas la distribución de potencial y el campo eléctrico en diversos puntos del espacio son de gran interés. El uso de sondas para el estudio de plasmas fue desarrollado por Langmuir en 1923, inicialmente para plasmas de baja presión, aunque actualmente se utilizan para plasmas de media y alta presión. El método de sondas es prácticamente único entre todos los tipos de diagnóstico, ya que permite encontrar directamente las características locales del plasma.

Las investigaciones con sondas consisten en introducir un electrodo eléctrico dentro del plasma en una posición determinada y variar el potencial de la sonda. Este electrodo es un conductor metálico resistente a temperatura (normalmente W o Mo) donde toda o una parte de la superficie está cubierta por un aislante. La parte sin aislante está en contacto con el plasma y sirve como un colector de electrones e iones del plasma. La sonda puede tener diferentes formas: plana, cilíndrica, esférica, etc. En dependencia del tipo plasma y su geometría, se pueden usar para determinar los valores de las densidades electrónica e iónica, la temperatura electrónica, la función de distribución de electrones y el tiempo de vuelo de las especies en el plasma.

Es necesario entonces entender cómo la sonda perturba al plasma localmente y cómo los parámetros del plasma se relacionan con el plasma no perturbado por la sonda. Estas perturbaciones se deben principalmente a las alteraciones del potencial eléctrico y por lo tanto a las de la densidad de partículas y energía. La naturaleza de estas perturbaciones depende del potencial de la sonda y de la corriente que fluye por ella. Por tal razón, es necesario medir o determinar la corriente total que fluye por la sonda como una función del potencial.

## CARACTERIZACIÓN DEL PLASMA EN CÁTODO HUECO

Para medir el flujo de iones emitidos por el cátodo hueco se usó una sonda electrostática plana con un área de  $1.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ . La sonda se coloca a una distancia de 0.01 m desde el cátodo y las medidas iniciales indican que existe una polarización de -35 V suficiente para repeler los electrones en el plasma. La señal de referencia de la fuente de DC pulsado, se obtiene midiendo directamente en el cátodo hueco usando una divisor de voltaje con baja capacitancia de 1000:1 y un osciloscopio digital HP 54522A a 500 MHz, se utiliza el segundo canal para registrar la señal de la sonda. Las mediciones obtenidas indican que el ancho de pulso es un tanto pequeña comparada con los valores indicados en la pantalla de la fuente, la forma del pulso no presenta cambios significativos dentro de los intervalos de los parámetros experimentales utilizados, la distorsión de la señal observada no permite una medición precisa, lo que dificulta la medida del ancho del pulso.

### PROGRAMA SONDA

Se utilizó el programa SONDA (figura 2.5) para el cálculo de las características del plasma, utilizando los datos de corrientes de saturación, este programa fue desarrollado por investigadores del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) [40].

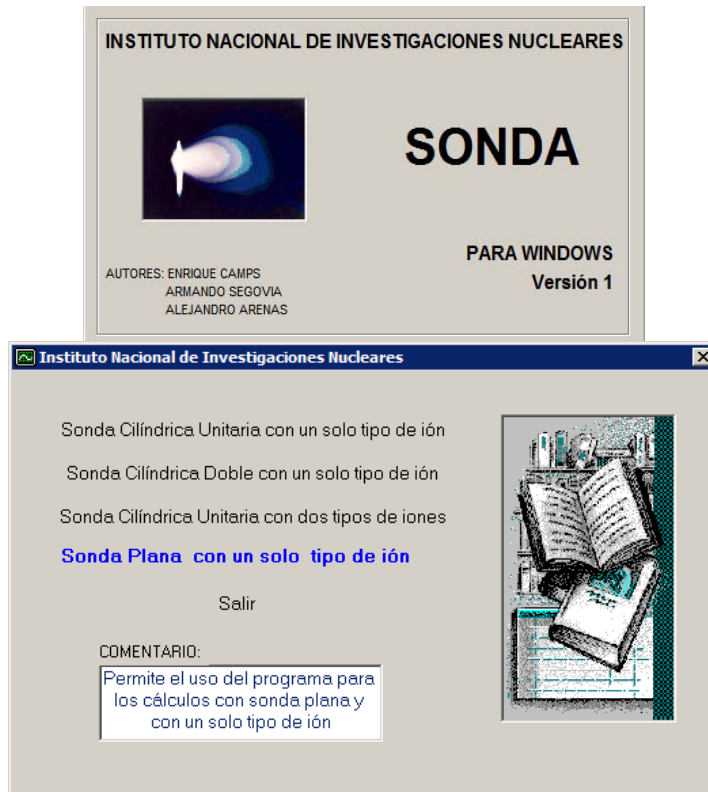


Figura 2.5. Imagen del programa SONDA y del tipo de sonda utilizada

Las consideraciones adicionales para el uso del programa, ilustradas en la figura 2.6:

- Masa del ion argón:  $6.6 \times 10^{-26}$  kg.
- Temperatura electrónica considerada para el cálculo: 1 eV y 2 eV, este es intervalo de valores de temperatura electrónica reportada comúnmente para cátodos huecos [41].

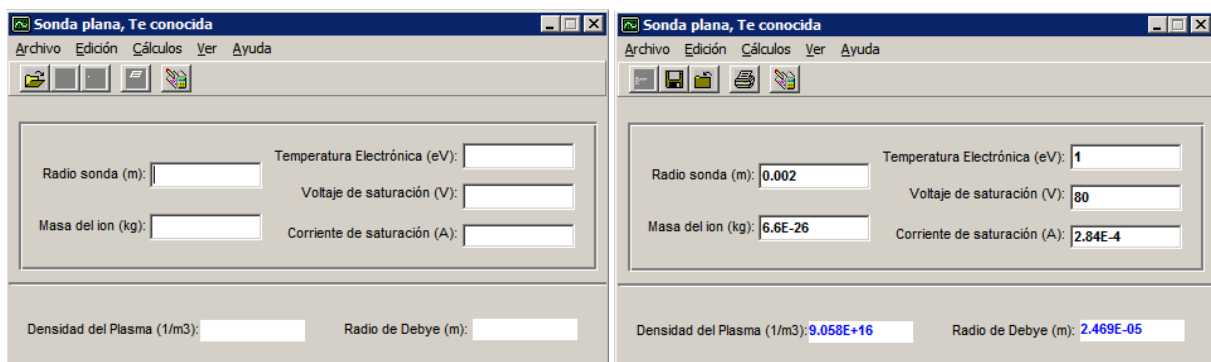


Figura 2.6. Consideraciones en el programa SONDA

## CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

**DETERMINACIÓN DE ESPESOR.** Se utilizó un perfilómetro DEKTAK II. Previo al depósito se dejó una marca en el sustrato, después de crecer la película, la marca fue retirada para obtener el escalón con el que se determinó el espesor. Se realizaron 5 barridos en zonas aleatorias del escalón para obtener el promedio.

**COMPOSICIÓN.** Se determinó con un microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) marca Cambridge-Leica, modelo Stereoscan 440, utilizando un analizador de espectroscopía por dispersión de rayos X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) Oxford Pentafet EDS detector, para la calibración del detector se utilizaron estándares de Níquel, Hierro y Permalloy (Ni80Fe20).

**CRISTALINIDAD.** Para determinar la cristalinidad de las películas se utilizó un Difractómetro Siemens D500, radiación Cu  $K\alpha$ , con aditamento para haz rasante y un monocromador de grafito. Los difractogramas fueron normalizados utilizando parámetros de área de depósito y espesor. Para evaluar el error instrumental, se usó una muestra de silicio con orientación preferencial (111).

**IDENTIFICACIÓN DE PICOS DE DIFRACCIÓN.**

Para el análisis cualitativo, se utilizó el programa EVA del software DIFFRAC SUITE. Se utilizó una muestra de permalloy comercial para identificar los picos correspondientes y con los datos obtenidos se compararon con las fichas JCPDS: 38-0419 (FeNi<sub>3</sub>) y 88-1715 (Ni-Fe) ambos sistemas cúbicos.

Angle 2-Theta °	d value Angstrom	Intensity Count	Intensity % %	Plano (hkl)
44.195	2.04766	1056	100.0	(111)
51.478	1.77376	336	31.8	(200)
75.811	1.25383	198	18.8	(220)

**TAMAÑO DE CRISTAL.** El tamaño de cristal de las películas se determinó a partir de los difractogramas, usando los picos de mayor intensidad y midiendo el ancho a la mitad de la altura del pico (*full weigth at half-maximum: FWHM*) para utilizarlo en la fórmula de Sherrer [42]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B_s \cdot \cos \theta}$$

Dónde:

- $\lambda$  Longitud de onda de la radiación K $\alpha$  de Cu (Å).
- $B_s$  Valor del *FWHM*, obtenido a partir de un ajuste de la curva con una función Pseudo-Voigt tomando en cuenta la contribución del instrumento [43].
- $\theta$  Ángulo de difracción (en radianes).
- 0.9 Constante que depende de la forma de los cristales, en este caso se les supuso casi “esféricos”.

**TEXTURA CRISTALINA.** Se realizó un análisis de textura de las muestras obtenidas, para determinar la orientación preferencial característica de las películas policristalinas. Se analizaron las intensidades de los picos  $I_{111}$ ,  $I_{200}$  y  $I_{220}$  de los picos difractados.

La relación entre textura e intensidad se calculó mediante la siguiente expresión:

$$T_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum_{hkl} I_{(hkl)}}$$

Donde las intensidades  $I_{(hkl)}$  fueron normalizadas tomando como referencia el espesor y el área de depósito [43]. El análisis de textura de la difracción por Rayos X que se muestra en las siguientes figuras se basa en la comparación con la ficha 88-1715 PDF® (*Powder Diffraction File™*) del [International Centre for Diffraction Data](#) Permalloy de la cual se obtuvo una relación  $T_{(111)} = 0.53$  y  $T_{(200)} = 0.32$  intensidades relativas.

Para comparar los resultados de textura cristalina en las muestras, se propuso una relación en función del porcentaje de textura:

$$\%T = \frac{T_{(hkl)} - T_{hkl}^{PDF}}{1 - T_{hkl}^{PDF}} \times 100$$

La ventaja de utilizar esta aproximación es que los valores de porcentaje de textura son independientes de la dirección  $hkl$  permitiendo con ello una comparación más clara en las gráficas. Para expresar de una mejor manera lo anterior, una textura aleatoria, es decir sin textura tendría un porcentaje de 0, mientras que un valor de 100 indicaría una orientación preferencial. Valores negativos implican que la orientación preferencial ocurre en menor proporción que el arreglo aleatorio, cualquier otro valor indica el grado de ocurrencia relativa una textura aleatoria.

***CURVAS DE HISTÉRESIS MAGNÉTICA.*** La respuesta magnética de las películas obtenidas en este estudio, se obtuvo mediante un magnetómetro de gradiente alternante marca Micromag, Modelo 2900. El campo máximo aplicado fue diferente para cada muestra. Con los datos obtenidos (se graficaron las curvas de histéresis magnética de donde se obtuvieron los datos de la magnetización de saturación, magnetización remanente y el valor del campo coercitivo. Para fines comparativos se obtuvo la curva de histéresis de una muestra de lámina de permalloy comercial. Las gráficas obtenidas fueron normalizadas con respecto al valor de saturación ( $M_s$ ).



## CAPITULO 3. EXPERIMENTACIÓN

### OBJETIVO

Combinar un sistema de sputtering cátodo hueco con una fuente de DC pulsado para preparar películas de Ni-Fe e identificar la influencia las condiciones de depósito en las propiedades estructurales de los depósitos obtenidos y verificar si presentan comportamiento magnético característico de materiales suaves.

#### *Objetivos Específicos*

- Fabricación del blanco, considerando el porcentaje de elementos deseados y la geometría del cátodo, para obtener una composición del depósito con proporciones 20% de hierro y 80% de níquel.
- Explorar las variables del sistema y su efecto en la composición, tasa de depósito, estructura cristalina y tamaño de grano y evaluar si presentan comportamiento magnético típico de la aleación.
- Optimizar las condiciones de depósito para mantener la proporción deseada en la aleación Ni-Fe y propiedades magnéticas suaves.
- Proponer un modelo que contribuya a entender el fenómeno de transporte y la influencia del flujo de gas en un sistema de cátodo hueco.

#### *Metas*

##### *Experimentación*

- Fabricación del blanco, basado en la estequiometría de la aleación y geometría del cátodo
- Explorar las variables del sistema: presión, flujo, distancia del blanco al sustrato, ancho de pulso, frecuencia, potencia, tiempo de depósito, elementos aleantes y atmósfera para obtener películas de permalloy con propiedades homogéneas.
- Establecer los parámetros adecuados a la técnica de depósito y variables involucradas, que permitan la obtención de películas Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>.

##### *Caracterización*

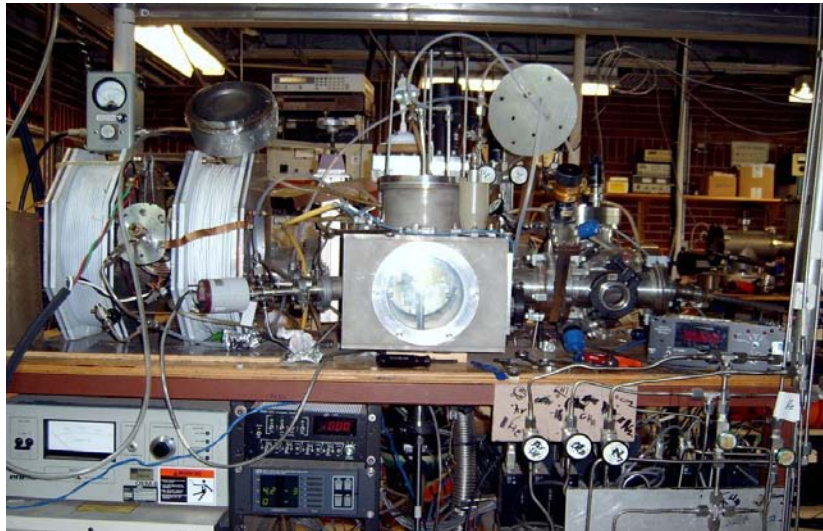
- Obtener la tasa de depósito por estimación de espesor en perfilometría.
- Analizar la composición atómica de las muestras por Espectroscopia de Energía de Dispersión de Rayos X (EDS)
- Por Difracción de Rayos X estudiar la estructura cristalina de las películas, el tamaño de cristal y la posible textura.
- Por Microscopía de Fuerza Atómica, análisis de superficie y rugosidad.
- Evaluar la influencia de las condiciones de depósito sobre las características magnéticas.

## HIPÓTESIS

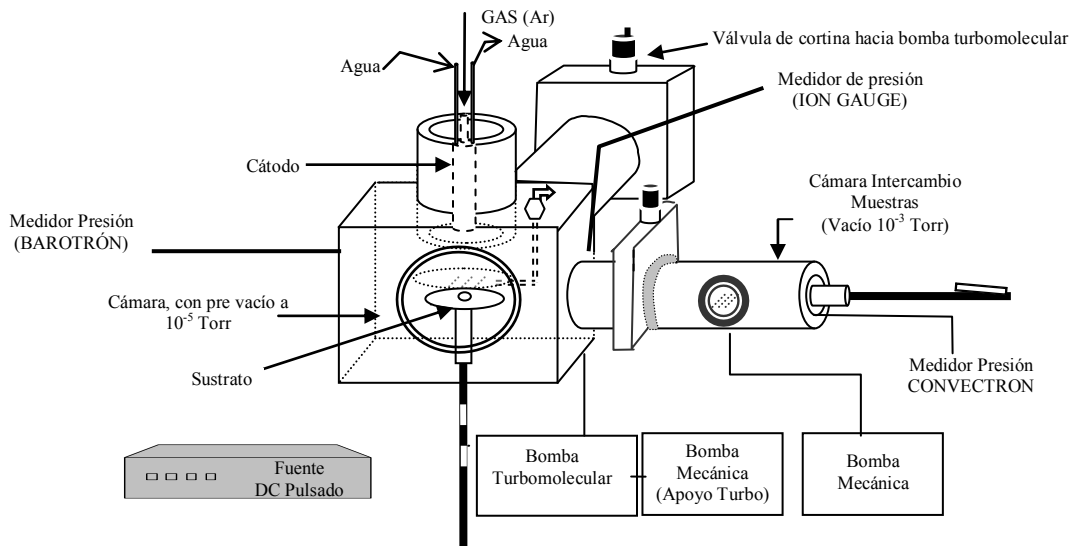
- El sistema cátodo hueco se ha utilizado ampliamente en los últimos años como lámparas espectrales, fuentes de plasma y ha sido poco utilizado para plasmas influenciados por flujo. Se ha reportado que esta geometría puede mejorar las condiciones del plasma por ser más denso y homogéneo (porque se tiene mayor ionización), lo que favorece las condiciones del depósito. Si este tipo de sistema se ha usado para la producción de recubrimientos duros y se han reportado buenos resultados, entonces esta geometría servirá para la producción de películas delgadas de materiales metálicos magnéticos en donde las características estructurales puedan ser modificadas a través de las condiciones de depósito.
- Por otra parte el uso de una fuente de DC Pulsado, permite un aumento en la tasa de depósito y beneficia la calidad superficial de las películas, superior a las obtenidas con AC. El uso de esta fuente en la producción de películas metálicas de materiales magnéticos podrá contribuir a la mejora en la morfología, densidad y homogeneidad de los depósitos, lo que se traducirá en propiedades estructurales moderables y propiedades magnéticas notables.
- Sistemas de sputtering tipo magnetrón requieren imanes para confinar el plasma, es bien conocido que el uso de blancos magnéticos reducen su eficacia. Dado que el sistema de sputtering tipo cátodo hueco confina el plasma por medio de geometría, no necesita imanes y por lo tanto usar blancos magnéticos no perjudicará su eficiencia.
- La combinación del sistema sputtering tipo cátodo hueco y una fuente de DC pulsado permitirán la producción depósitos de materiales metálicos magnéticos con características estructurales controladas que contribuya a que las películas delgadas producidas sean magnéticamente suaves.

**SISTEMA DE SPUTTERING**

Para producir las películas se utilizó un equipo de sputtering con una configuración de cátodo hueco cilíndrico. En la figura 3.1 se ilustran una fotografía y un esquema del sistema del sistema de sputtering cátodo hueco usado para la preparación de los depósitos. El sistema está conformado por dos cámaras una de intercambio de muestras y otra principal con dos bombas de vacío y medidores de presión, un sistema de refrigeración para el cátodo, suministro de gases y la fuente de DC pulsado.



a) Fotografía del sistema utilizado



b) Esquema descriptivo del sistema.

Figura. 3.1. Ilustración del sistema de sputtering utilizado.

a) Fotografía de los principales componentes y b) Esquema detallado.

A continuación se describen con detalle los componentes del sistema.

### ***Cámara de intercambio de muestras***

En esta sección se coloca el portasubstratos ( $\approx 3.5$  cm de diámetro) que será trasladado a la cámara principal, ambas cámaras están conectadas por una válvula de cortina. Esta cámara se evacúa con una bomba mecánica y el vacío que se alcanza es  $\approx 9.8 \times 10^{-3}$  mTorr (1.3 Pa) medido con un convectrón.

### ***Cámara principal***

En la cámara principal hay dos válvulas de cortina, una hacia la cámara intercambio de muestras y otra hacia la bomba turbomolecular. Para estimar el vacío, previo a los depósitos, se usa un ion gauge y durante los depósitos la presión se monitorea con un baratrón. Al frente tiene una ventana que permite observar el interior.

En la parte inferior hay una varilla que se manipula por fuera del sistema, en la que se coloca el portasubstratos, a través de la cual se puede variar la separación entre el cátodo y los substratos.

Entre el portasubstratos y la salida del cátodo hay una cubierta circular (*shutter*) que impide o permite el depósito durante el proceso.

El sistema de cátodo hueco cilíndrico está colocado en la parte superior de la cámara.

### ***Cátodo hueco***

En la figura 3.2, se ilustra el esquema exterior del cátodo. Todo el cuerpo exterior del cátodo es de latón y el interior donde se coloca el blanco es de cobre. Tiene un sistema de enfriamiento por medio de recirculación de agua y por la parte superior se introduce el gas.

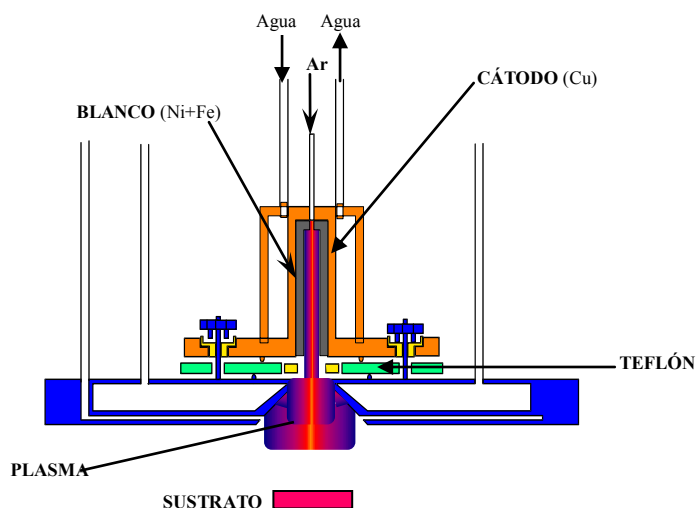


Figura 3.2 Esquema del cátodo

En interior del cátodo se puede observar a detalle en la figura 3.3. Consiste en un cátodo cilíndrico de cobre con un diámetro interior ( $d$ ) de 14.5 mm y una longitud ( $h$ ) de 50.0 mm. Es importante mencionar que la longitud ( $h$ ) del cátodo debe ser de 5 a 10 veces mayor que el radio ( $r$ ), para reducir la pérdida de electrones en el extremo abierto (inferior) [22]. Cátodo y ánodo están separados una distancia ( $h'$ ) que representa la distancia del blanco al sustrato (DBS),

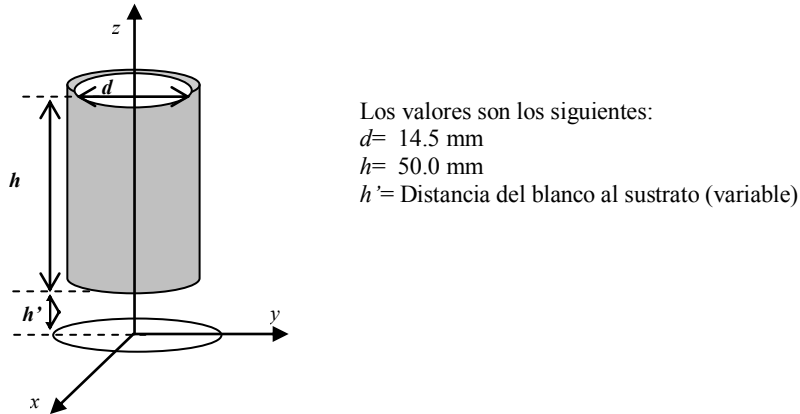


Figura 3.3. Cátodo hueco cilíndrico

**Fuente**

La fuente utilizada es marca MKS, modelo ENI-RPG-50A, con un generador de DC pulsado a 5 kW, que puede trabajar desde 25 Hz hasta 125 KHz, usa un DC pulsado asimétrico bipolar. En esta fuente se puede variar la duración del pulso (ancho de pulso) desde 456 hasta 1200 nanosegundos, en modo continuo, el panel indica tanto el voltaje como la corriente utilizada durante su funcionamiento.

**Procedimiento para realizar el depósito**

1. Previo a los depósitos se debe realizar una limpieza completa del interior de la cámara principal para evitar tanto la contaminación en las películas como interrupciones en el plasma (arcos) o que éste no se inicie. La fuente se conecta al cátodo y el resto de la cámara sirve como ánodo.
2. Los sustratos limpios se adhieren al portasustratos por medio de cinta de doble cara de cobre o grafito y se colocan en la cámara de intercambio de muestras.
3. Todo el sistema es evacuado a través de la bomba mecánica. Cuando se alcanza una presión de  $\approx 9.8 \times 10^{-3}$  mTorr los sustratos se trasladan hasta la cámara principal y se cierra la válvula entre la cámara de intercambio y la cámara principal, paralelamente se abre la válvula de cortina conectada a la bomba turbomolecular. Antes de iniciar el depósito el vacío en la cámara debe ser  $\approx 1 \times 10^{-5}$  Torr, se estima a través de un ion gauge.
4. Se introduce el gas en la proporción deseada y se cierra casi en su totalidad la válvula de la bomba turbomolecular, a través de esta válvula se controla la presión que se mide con un baratrón. Se hace pasar agua a través del cátodo.
5. Se ajustan los parámetros deseados en la fuente y se enciende para inicial el plasma.
6. Se retira la tapa entre el plasma y el portasustratos, se ajusta la distancia cátodo-sustrato y se inicia el conteo de tiempo de depósito.
7. Transcurrido el tiempo establecido, se coloca nuevamente la tapa para evitar el contacto entre el plasma y el sustrato.
8. Se apaga la fuente, se retira el suministro de gas y se abre en su totalidad la válvula de la bomba turbomolecular.

9. Se dejan transcurrir aproximadamente 30 minutos antes de retirar el suministro de agua y de sacar el portamuestras.
10. Las muestras se llevan a la cámara de intercambio. Se cierra la válvula de cortina conectada entre esta y la cámara principal y la válvula de la bomba mecánica.
11. Las películas se retiran del portasubstratos y se inicia el proceso de caracterización.

El resumen de este procedimiento se ilustra en la figura 3.4.

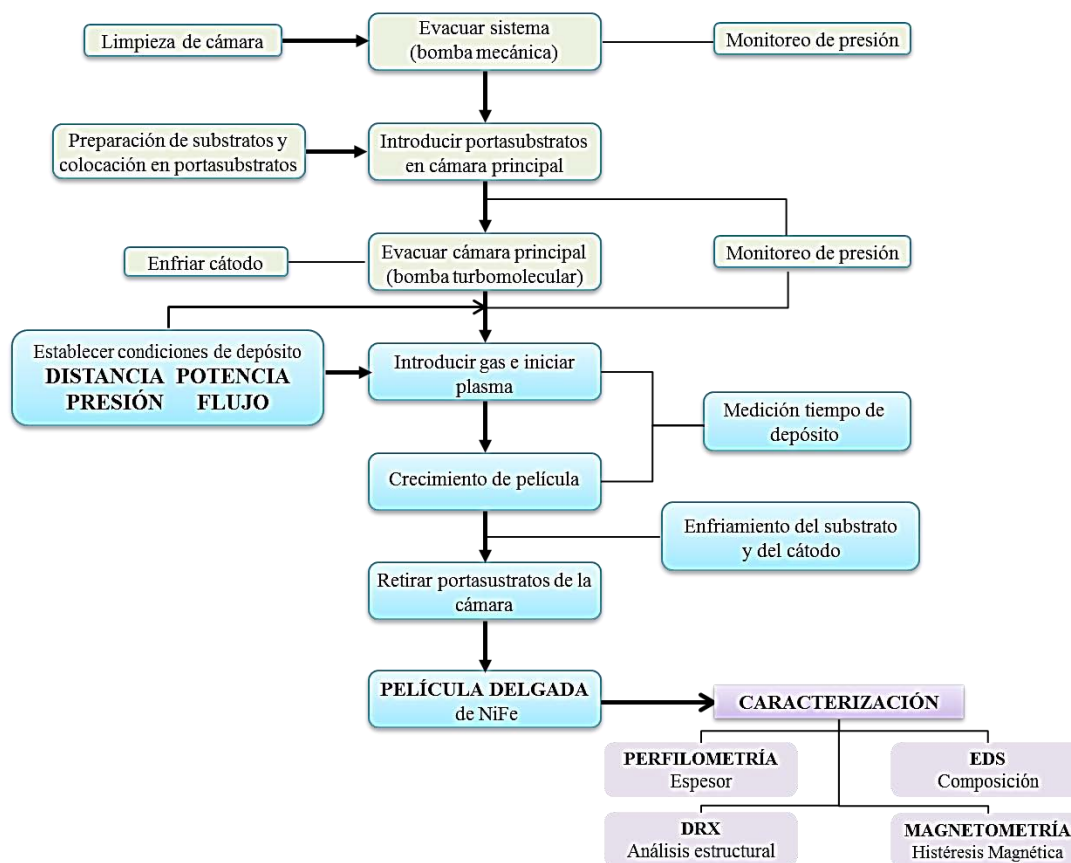


Figura 3.4. Diagrama de preparación de películas

### OBSERVACIONES

Para evitar fugas del plasma al interior del tubo de gas y se colocó una trampa con pequeños agujeros que se fabricó del mismo material del blanco para evitar erosión del cátodo y contaminación por este material en los depósitos.

El eje del cátodo y el centro del portasubstratos no están alineados.

### Fabricación del blanco

Para producir películas de NiFe con la composición 80% atómico de níquel y 20% de hierro, se requería diseñar un blanco cilíndrico a partir de láminas delgadas metálicas. Se utilizó hierro y níquel ambos con pureza 99.9% en el diseño se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- La estequiometría está controlada por el área de cada elemento ( $a_n$ ).
- Sputtering yield ( $S_n$ ), que es la eficiencia de sputtering.
- La composición parcial de cada elemento, dada por:  $S_n a_n (A_n/N)$ .
  - $A_n$  = Pesos atómicos
  - $N$  = número de Avogadro
- Geometría del cátodo, cilíndrica: altura ( $h$ ) 5.00 cm y diámetro ( $d$ ) 1.45 cm.
- Cálculos de áreas y tasas de depósito

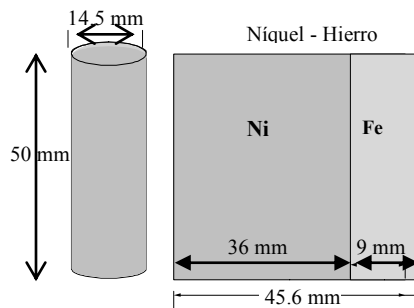
Se obtuvieron las áreas que se indican en la tabla 3.1, bajo las especificaciones indicadas.

**Tabla 3.1.** Eficiencia de Sputtering y áreas de elementos

Elemento	Sputtering Yield Condiciones : 600 eV Atmósfera : Argón	Composición (% de elemento deseado en la aleación)	Área necesaria en el cátodo
Ni	$S_{Ni} = 1.52$	80	$A_{Ni} = 18.0 \text{ cm}^2$
Fe	$S_{Fe} = 1.26$	20	$A_{Fe} = 5.0 \text{ cm}^2$

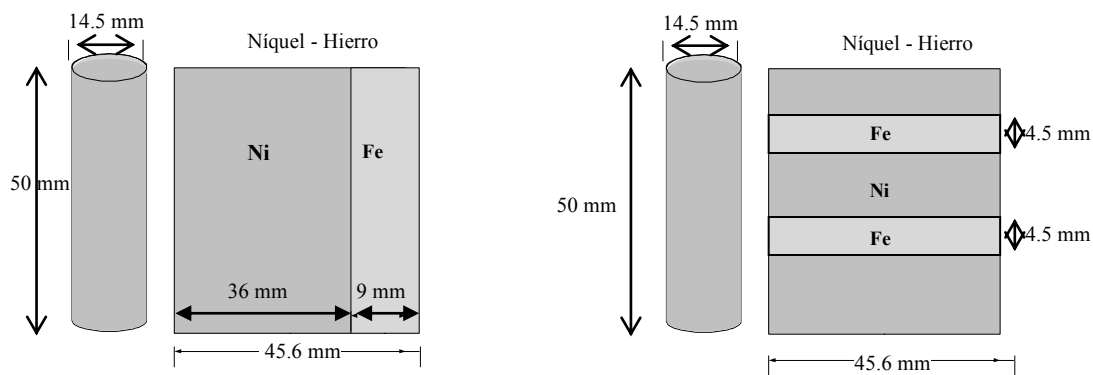
En el caso particular del Permalloy donde las películas deben tener una composición atómica de proporción 80Ni – 20Fe, el blanco debe tener la misma composición, para un flujo de argón a 1 keV, los rendimientos de sputtering son  $S_{Ni}=2.2$  y  $S_{Fe}=1.3$ . La composición se verá alterada en un estado estacionario de  $C_{Ni}/C_{Fe} = 80(1.3)/20(2.2)=2.36$ , lo que es equivalente a mantener una composición de 70.2 níquel y 29.8 de hierro [10], [11]. Por ello debe cubrirse toda la superficie interna del cátodo de cobre para evitar contaminación de este metal, se utilizó la lámina de níquel y toda la altura 50 mm del cátodo y con base en el diámetro, se obtuvieron las longitudes de 11.5 mm (níquel) y 3.0 mm (hierro) para darles forma cilíndrica (figura 3.5).

- Área total del cátodo =  $A_{cat} = 22.8 \text{ cm}^2 \approx 23 \text{ cm}^2$   $A_{cat} = A_{Ni} + A_{Fe}$

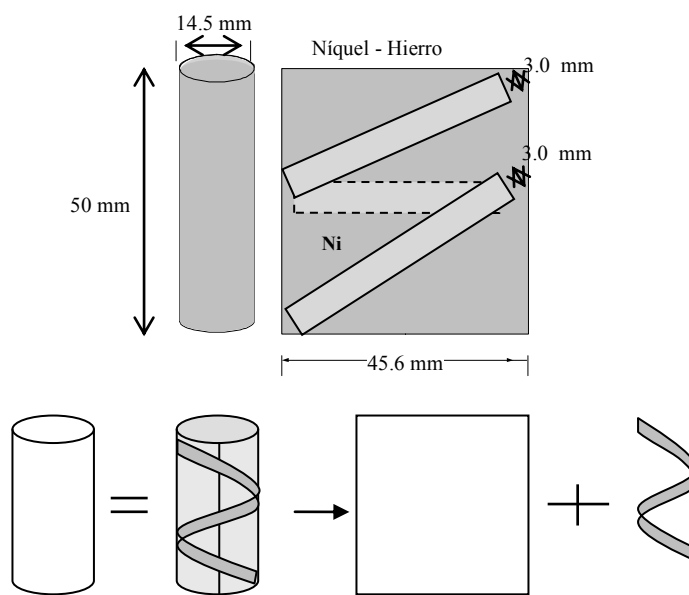


*Figura 3.5. Medidas del blanco en función de las dimensiones del cátodo*

Para acoplar el hierro en la superficie de níquel se probaron tres configuraciones diferentes: a) longitudinal, b) transversal y c) helicoidal, ilustradas en la figura 3.6.



a) Colocación de hierro de manera longitudinal.    b) Colocación de hierro de manera transversal.



c) Colocación de hierro de manera helicoidal.

Figura 3.6. Geometría del blanco

En la parte superior se colocó una tapa de hierro para evitar fugas del plasma hacia el tubo de gas.

Para adherir el blanco al cátodo se utilizó:

- a) Pintura de grafito
- b) Pintura de plata
- c) Sin pintura, acoplamiento por ajuste de diámetros.



## CONDICIONES EXPERIMENTALES

Los experimentos se llevaron a tres etapas.

**Etapas I.** Evaluación de las condiciones del plasma, previa a los depósitos de NiFe, usando un blanco de cobre. Los datos obtenidos se utilizaron para acotar condiciones de depósito en las etapas siguientes.

**Etapas II.** Depósitos de películas sobre sustratos de vidrio y/o silicio, utilizando cátodo de NiFe, se optimizó la configuración del blanco para obtener la aleación Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> (proporciones atómicas), se evaluaron los parámetros del depósito: distancia del blanco al sustrato, ancho de pulso, flujo de gas, presión y potencia aplicada.

**Etapas III.** Adición de gases reactivos a la atmósfera y elementos aleantes en el blanco.

Los detalles de las condiciones de depósito y técnicas de caracterización utilizadas en cada etapa se describen a continuación.

### *Etapas I. Distribución espacial del depósito y características del plasma*

- Blanco: COBRE
- Vacío en el sistema:  $10^{-6}$  Torr, previo a los depósitos.
- Temperatura ambiente.
- Flujo de gas (Ar): 20 sccm
- Distancia Blanco al sustrato: 1.0 cm
  - Potencia: 100 a 300 W
  - Presión: 7.50 a 60 mTorr
  - Frecuencia: 60 a 250 kHz
  - Ancho de Pulso: 476 a 1600 ns
- Acoplamiento de bobina al cátodo, variación de intensidad de corriente (5-50 A) para aplicar un campo magnético.

**Caracterización:** Espesor (perfilometría), densidad de iones, densidad del plasma (programa SONDA).

***Etapa II. Depósitos de permalloy (Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>). Optimización de los parámetros experimentales y de la geometría del blanco.***

- Vacío en el sistema:  $10^{-6}$  Torr, previo a los depósitos.
- Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, sin polarización en el sustrato.
- Sustratos: vidrio y silicio (100). Limpieza en baño ultrasónico con acetona (15 min) posteriormente iso-propanol durante (10 min).
- Tiempo de depósito: 30 min.
  - Distancia del blanco al sustrato: 1.0- 3.0 cm
  - Ancho de pulso: 656-1600 ns
  - Frecuencia de DC Pulsado: 250 kHz
  - Flujo de argón: 10 a 90 sccm
  - Presión: 20 a 60 mTorr
  - Potencia aplicada: 100 a 250 W

**Caracterización:** Composición (EDS), Tasa de depósito (perfilometría), Textura Cristalina y Tamaño de grano (DRX) y Curvas de Histéresis (MGA).

***Etapa III. Adición gases a la atmósfera de argón y de elementos al blanco de NiFe. Prueba con cátodo doble.***

➤ **Sistema con dos cátodos**

- Substratos de silicio (100). Limpieza en baño ultrasónico con con acetona (15 min) posteriormente iso-propanol durante (10 min).
- Potencia: 150 W
- Distancia : 3.0 cm
- Ancho Pulso: 656 ns
  - Presión: 10 a 80 mTorr
  - Tiempo: 30 y 90 min.

**Caracterización:** Composición (EDS), Tasa de depósito (perfilometría) y Curvas de Histéresis (MGA).

➤ **Adición de Gases y Elementos**

- Substratos de silicio (100). Limpieza en baño ultrasónico con con acetona (15 min) posteriormente iso-propanol durante (10 min).
- Presión : 30 mTorr
- Potencia: 200 W
- Distancia : 3.0 cm
- Ancho Pulso: 1200 ns

➤ **Adición de Gases: CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>**

- Tiempo: 30 min
  - Flujo Argón (58 sccm) + **Metano (CH<sub>4</sub>)**: 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 sccm
  - Flujo Argón (50 sccm) + **Nitrógeno (N<sub>2</sub>)**: 0.02, 0.04 y 0.05 sccm

**Caracterización:** Tasa de depósito (perfilometría), Tamaño de grano (DRX) e identificación de picos de difracción.

➤ **Adición de elementos: Cobalto y Cobalto+Plata**

- Tiempo: 60 min
  - Flujo Ar: 25-100 sccm

**Caracterización:** Composición (EDS), Tasa de depósito (perfilometría), Identificación de fases (DRX) y Curvas de Histéresis (MGA).

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS

### ETAPA I. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DEL DEPÓSITO Y CARACTERÍSTICAS DEL PLASMA

La distribución del espesor de la película se ilustra en la figura 4.1, se midieron los espesores en las direcciones  $x$  y  $y$  sobre la superficie del depósito y como se muestra en la gráfica, tanto el espesor frontal como lateral es muy similar. Los valores de espesor más grandes se obtuvieron en la parte central debido a la geometría del cátodo, cabe mencionar que el porta substratos utilizado es de 3.5 cm de diámetro. Del gráfico se puede distinguir una región de aproximadamente 1.5 cm de diámetro en donde hay cierta uniformidad en el depósito (al alrededor de  $\pm 10\%$ ) que corresponde con el diámetro del cátodo (1.48 cm). El promedio de la tasa de depósito estimada en toda región fue de 15.0 nm/min

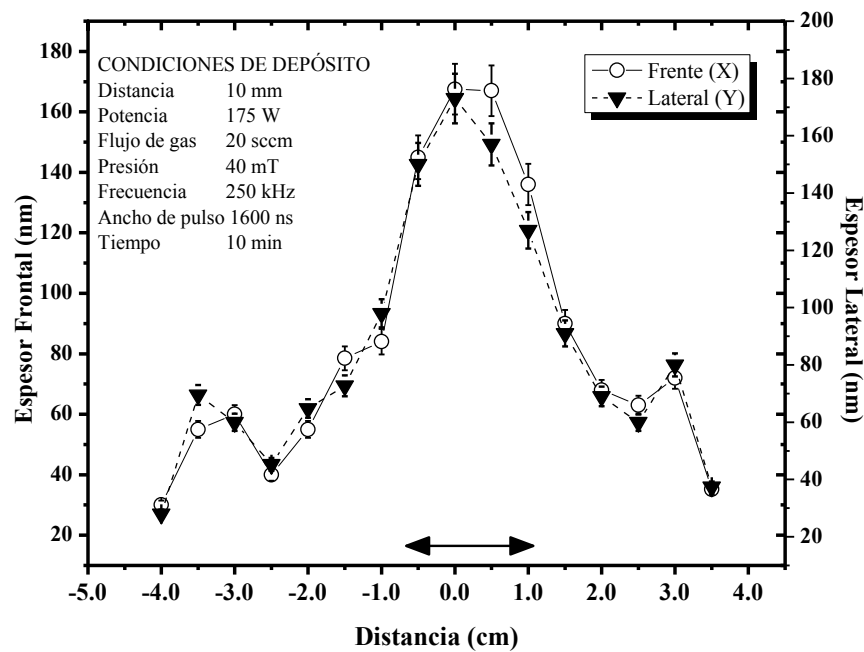


Figura 4.1. Distribución del espesor en la película. La flecha indica el ancho del área uniforme ( $\pm 10\%$ ).

Usando una sonda plana descrita en el capítulo de caracterización, se midió la fluencia de iones a través de la densidad de corriente en función de la potencia y presión. La figura 4.2 muestra la fluencia de iones en función de la potencia, se puede observar una relación prácticamente lineal. En el caso de la presión (figura. 4.3), la fluencia de iones fue mayor a bajas presiones y disminuyó a medida que se aumentó la presión, desde 7.5 a 20 mTorr la fluencia decayó ~15% y de 20 a 60 mTorr la disminución fue alrededor de un 30% adicional.

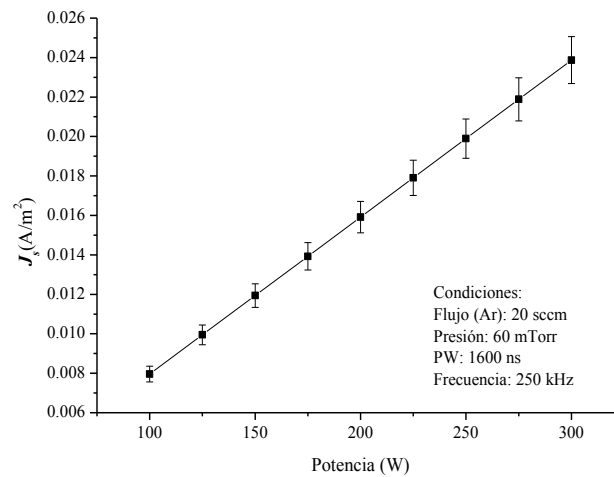


Figura 4.2. Fluencia de iones en función de la potencia

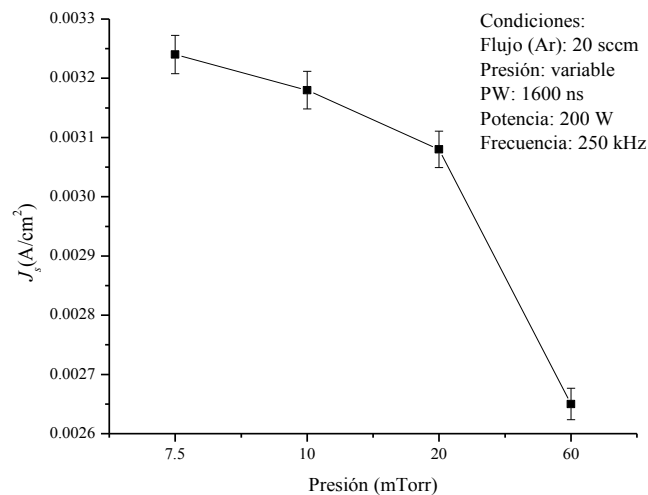


Figura 4.3. Fluencia de iones en función de la presión

Por otra parte, en las figuras 4.4 y 4.5, se ilustran la resistencia del plasma  $R_p$  ( $R_p$ =voltaje aplicado/corriente del plasma) como función de la frecuencia y el ancho del pulso, respectivamente. En estos resultados la resistencia del plasma ( $R_p$ ) disminuyó al aumentar la frecuencia para 60-250 kHz.

Para variaciones del ancho de pulso, 476 a 1600 ns, la  $R_p$  disminuyó, como se demuestra en la gráfica 4.5.

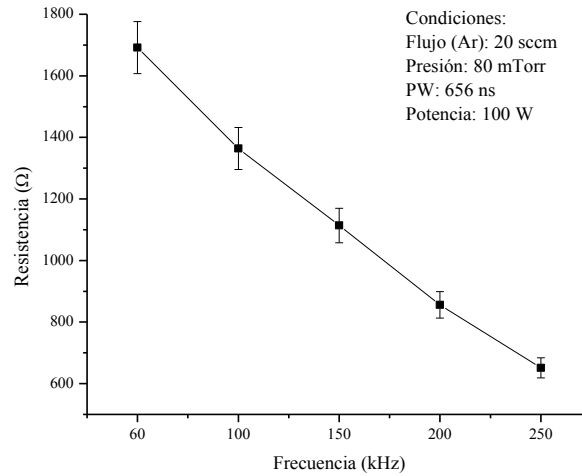


Figura 4.4. Resistencia del plasma en función de la frecuencia

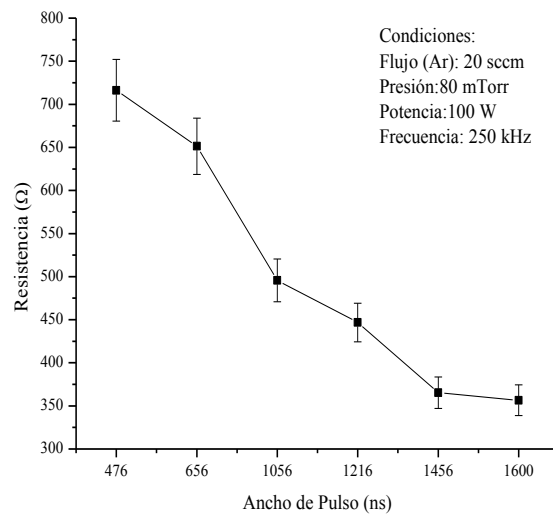


Figura 4.5. Resistencia del plasma en función del ancho de pulso

Con la finalidad de incrementar la densidad del plasma, por confinamiento a través de un campo magnético, se utilizó una bobina colocada alrededor del cátodo; dado que el campo magnético que se genera en el interior de la bobina depende de la cantidad de corriente que circula por la misma, este fue el parámetro variable. Los valores de experimentación utilizados se eligieron de tal forma que pudiera distinguirse el efecto del campo aplicado. En la figura 4.6 puede observarse que la fluencia de iones aumentó proporcionalmente con la corriente aplicada a la bobina.

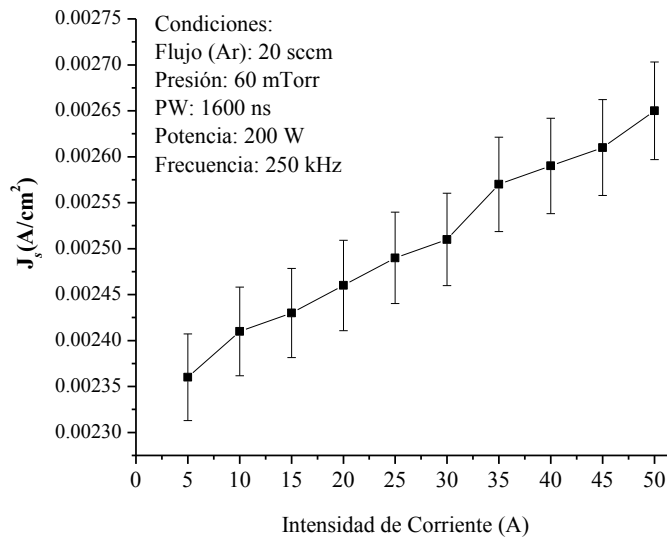


Figura 4.6. Fluencia de iones en función de la intensidad del corriente aplicada a la bobina

Se utilizó el programa SONDA para obtener la densidad del plasma en función de la potencia aplicada.

Con la técnica de sonda plana a un voltaje dado, no es posible obtener valores de la temperatura electrónica  $T_e$ , para las condiciones utilizadas los valores de  $T_e$ , son alrededor de 1 a 2 eV por lo cual se realizaron los cálculos de la densidad del plasma basado en estos dos valores.

La densidad del plasma aumentó a medida que se incrementó la potencia aplicada, como se observa en la figura 4.7. Para  $T_e=1$  eV los valores de densidad son de  $9.06 \times 10^{16} \text{ (m}^{-3}\text{)}$  para 100 W y se incrementa hasta  $1.07 \times 10^{17} \text{ (m}^{-3}\text{)}$  para una potencia de 300 W, mientras que para 2 eV los valores calculados corresponden a  $6.04 \times 10^{16} \text{ (m}^{-3}\text{)}$  hasta  $7.53 \times 10^{16} \text{ (m}^{-3}\text{)}$  para 100 W y 300 W respectivamente.

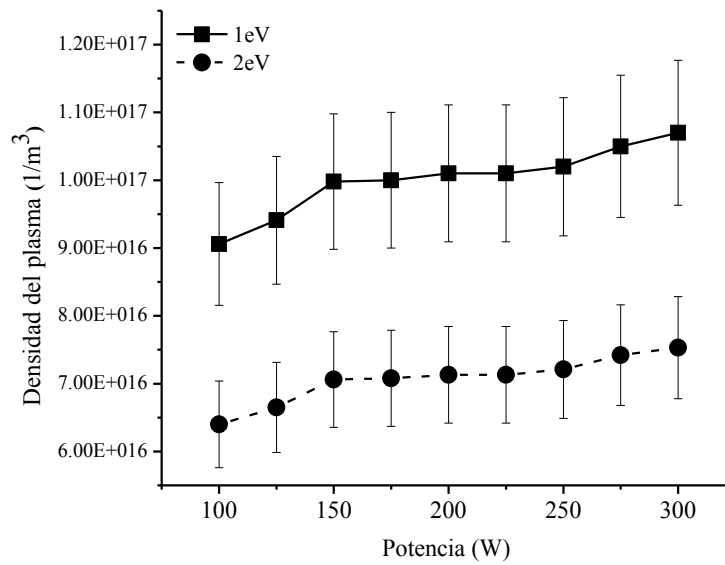


Figura 4.7. Densidad del plasma en función de la potencia de la fuente

Con estos resultados, se planearon las condiciones para la segunda etapa de experimentación.

Se omitió el uso de la bobina del cátodo y las variables a considerar en los depósitos fueron: Distancia blanco-substrato, presión, potencia y flujo de gas.



## ETAPA II. DEPÓSITOS DE PERMALLOY (Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>). OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES Y DE LA GEOMETRÍA DEL BLANCO.

### *Geometría del blanco*

Con base en los cálculos de área descritos en la sección de experimentación, para el área de hierro que se usaría como blanco se probaron tres configuraciones: axial, transversal y helicoidal. En las tres se utilizó la misma proporción de hierro cubriendo el área del níquel. Esta geometría fue optimizada para obtener la proporción de níquel atómico deseado, encontrando los mejores resultados con la configuración helicoidal.

En el caso de los pegamentos utilizados (pintura de plata y grafito), en la composición de las películas, existía evidencia de contaminación con éstos elementos, por lo cual, se optó por acoplar el blanco al cátodo por ajuste de diámetros, dando buen resultado.

Una vez obtenidas las condiciones del blanco, se prepararon las películas de NiFe.

### **Observaciones:**

- En el sustrato no se aplicó calor, polarización, ni campo magnético externo.
- A las películas no se les realizó ningún tratamiento térmico adicional.

### *Depósitos de permalloy (Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>)*

#### *Substratos*

En la figura 4.8 se observan los difractogramas obtenidos para depósitos bajo las mismas condiciones (indicadas en la figura) solo variando el sustrato utilizado: vidrio y silicio. Para comparación se utilizó una muestra de permalloy comercial (en bulto) que también se ilustra en la figura. En el difractómetro, las muestras no fueron giradas.

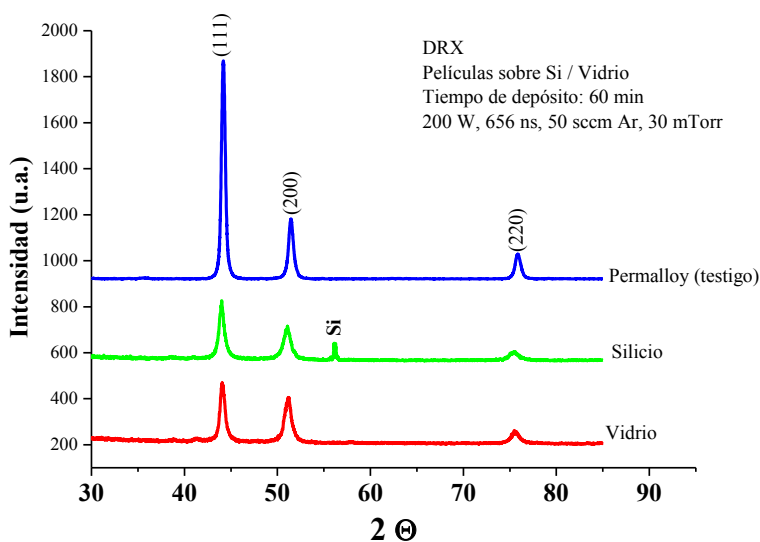


Figura 4.8. Difractogramas de muestras crecidas sobre silicio y vidrio y referencia del permalloy comercial.

**Distancia del blanco al sustrato**

En la figura 4.9 se observa que la tasa de depósito disminuyó de manera casi lineal al aumentar la distancia del blanco al sustrato; por otro lado el tamaño de grano también disminuyó con el incremento de la distancia entre el blanco y el sustrato. Los valores obtenidos en cada caso se incluyen en la tabla 4.1.

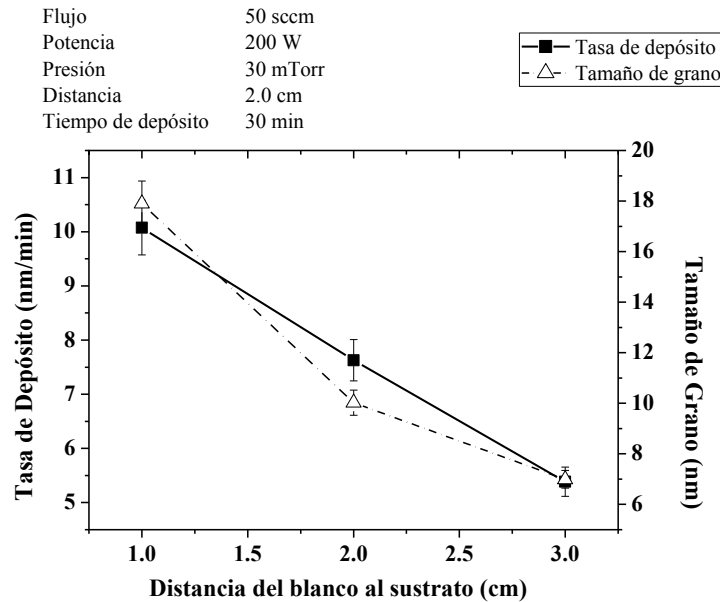


Figura 4.9. Tasa de depósito y tamaño de grano en función de la distancia del blanco al sustrato.

Tabla 4.1. Valores obtenidos para distancia del blanco al sustrato

Distancia Blanco al Substrato(cm)	Tamaño de Grano (nm)		Tasa de Depósito (nm/min)		
1.0	17.9	± 0.9	10.1	± 2.1	2.1
2.0	10.0	± 0.5	7.6	± 2.1	2.1
3.0	7.0	± 0.3	5.1	± 2.1	2.1

En los difractogramas (figura 4.10) se observan los planos de difracción (110), (111), (200) y (220) típicos de la aleación, para las distancias de trabajo utilizadas, en todos los casos se observa que el pico con mayor intensidad corresponde al plano (111).

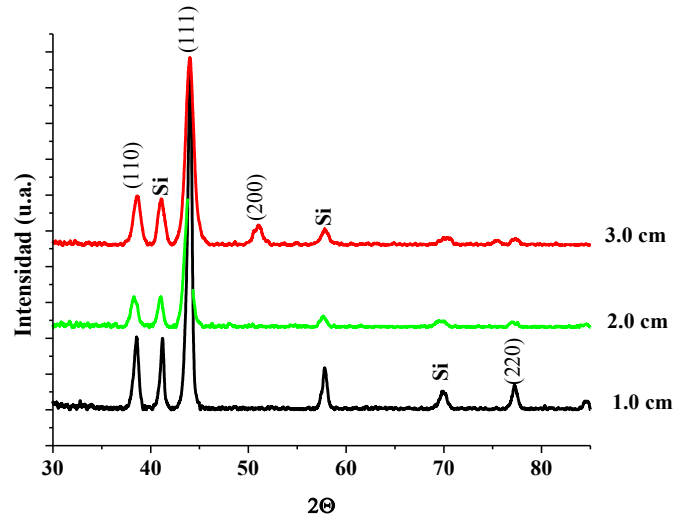


Figura 4.10. Difractogramas con variación en distancia del blanco al sustrato.

### Ancho de Pulso

En la figura 4.11, se ilustran los resultados de la tasa de depósito en función de la variación del ancho de pulso en la fuente de DC pulsado. Para anchos de pulso entre 976 y 1600 ns la tasa de depósito permaneció prácticamente sin variación, por debajo de 976 ns la tasa de depósito disminuyó.

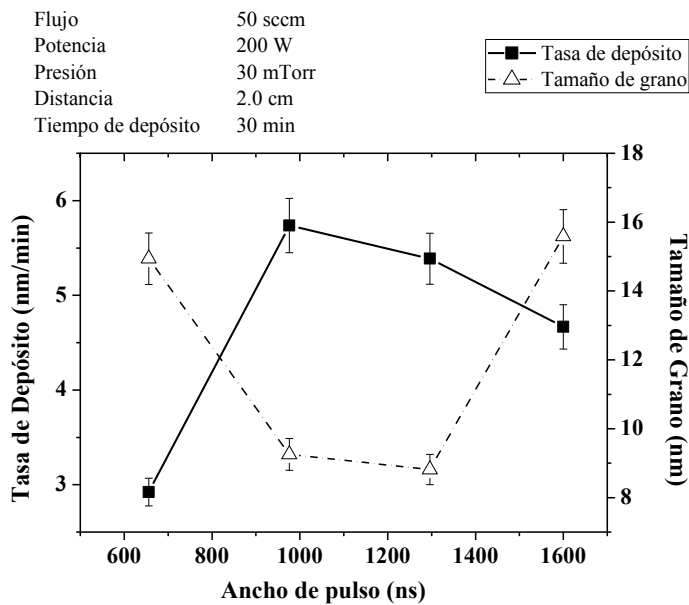


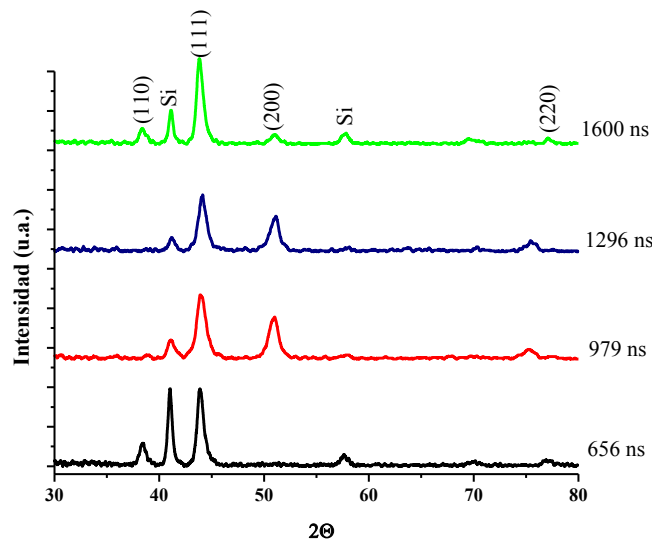
Figura 4.11. Tasa de depósito y tamaño de grano en función del ancho de pulso.

En el caso de los tamaños de grano, tanto para 656 y 1600 ns el tamaño es aproximadamente 15 nm, la promoción del crecimiento sobre los planos (200) tuvo un efecto en la disminución del tamaño de grano de ~ 5 nm, para 976 y 1296 ns. Los resultados se resumen en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Datos para variaciones en ancho de pulso

Ancho de Pulso (ns)	T Grano (nm)			Tasa de Depósito (nm/min)		
		±			±	
656	14.9	±	0.7	2.9	±	1.3
976	9.3	±	0.5	5.7	±	1.3
1296	8.8	±	0.4	5.4	±	1.3
1600	15.6	±	0.8	4.7	±	1.3

En la estructura cristalina (fig. 4.12) se observa que el pico más intenso es el correspondiente al plano (111), el crecimiento sobre el planos (110) aparece solo para 656 y 1600 ns, los picos (200) se promueven para los valores intermedios de ancho de pulso.



*Figura 4.12. Difractogramas en función del ancho de pulso.*

**Flujo de Argón**

En los resultados de la composición para la variación del flujo de argón, el porcentaje de níquel para flujos menores a 30 sccm está por debajo del esperado ( $80 \pm 2\%$ ). Flujos por encima de este valor tomando en consideración el error (2%), se puede observar que se obtuvo la proporción atómica deseada de la aleación.

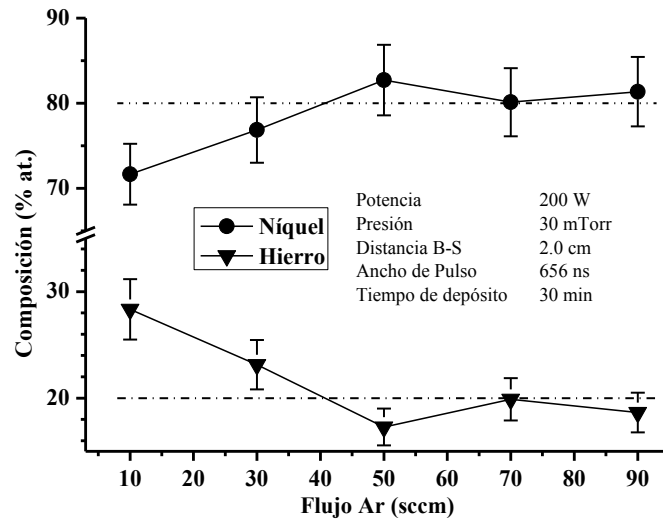


Figura 4.13. Composición de las muestras obtenida por EDX en función del flujo de argón.

En la figura 4.14 se puede observar que la tasa de depósito, se incrementó en una forma no lineal al aumentar el flujo de argón y que el tamaño de grano también creció, según la forma de la gráfica tanto el tamaño de grano como la tasa de depósito parecen tener un comportamiento similar, por encima de los 40 sccm de argón.

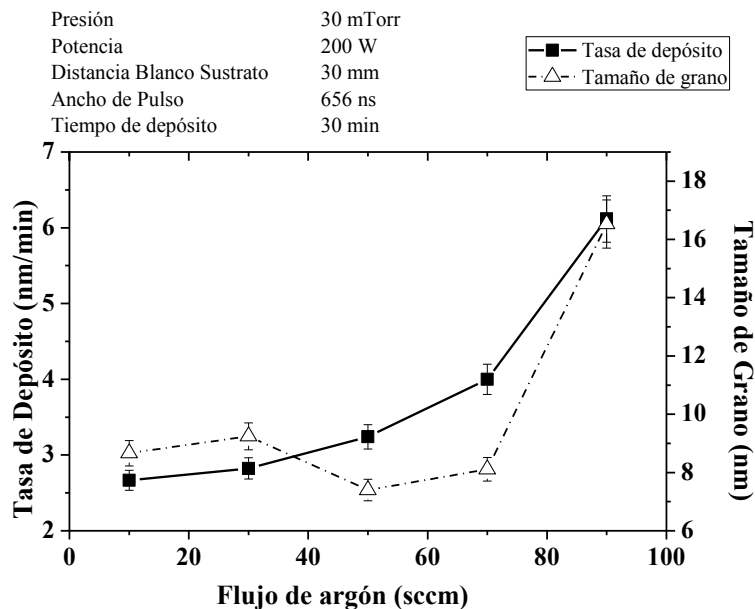


Figura 4.14. La tasa de depósito y tamaño de grano en función del flujo de argón.

En los difractogramas (fig. 4.15) se pueden observar en todos los casos que el pico de mayor intensidad correspondió al plano (111). Los picos del plano (200) y (220) aparecen para los flujos extremos (10

sccm y 90 sccm). Para el flujo de 50 sccm, se observa el ancho de los picos más amplio lo que corresponde al tamaño de grano más pequeño, de valor 7.4 nm, como se indica en la tabla de resultados 4.3.

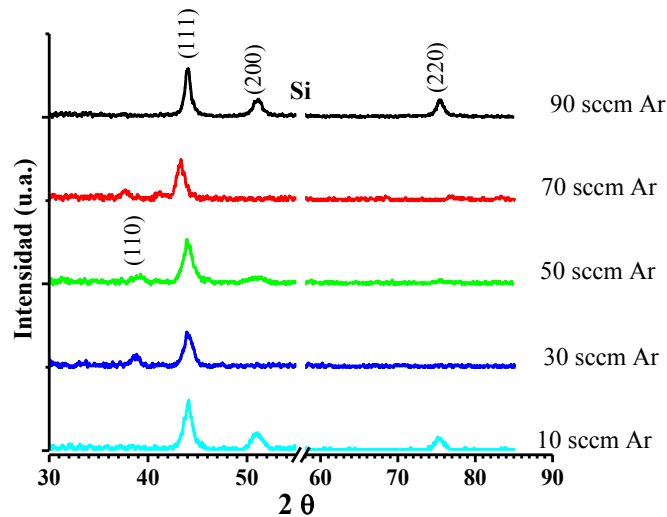


Figura 4.15. Difractogramas en función del flujo de argón. El pico del sustrato fue omitido.

Tabla 4.3. Datos para variaciones de flujo

Flujo (sccm)	T Grano (nm)			Tasa de Depósito (nm/min)		
		±			±	
10	8.7	±	0.4	2.7	±	0.1
30	9.2	±	0.5	2.8	±	0.1
50	7.4	±	0.4	3.2	±	0.2
70	8.1	±	0.4	4.0	±	0.2
90	16.5	±	0.8	6.1	±	0.3

Se puede observar en la figura 4.16 que la orientación cristalina de las películas cambió completamente desde una orientación (111) hasta una textura mixta por arriba de 50 sccm, que incluye los picos de difracción (200) y (220).

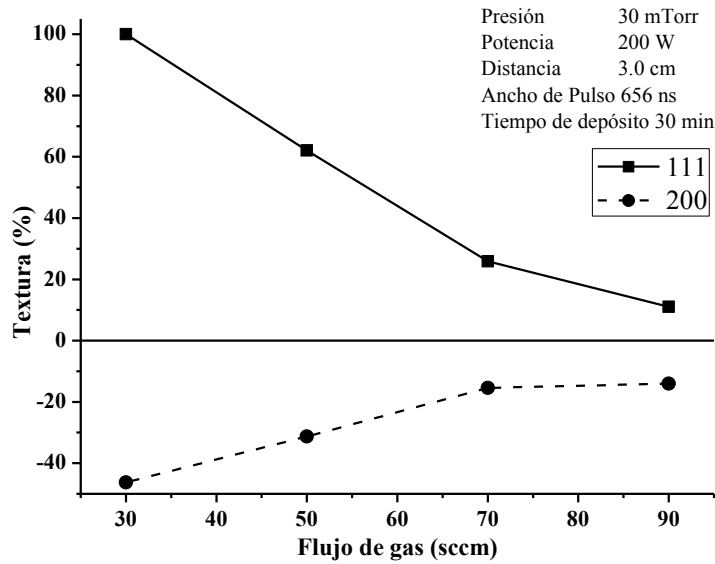


Figura 4.16. Porcentaje de textura cristalina de los depósitos en función del flujo de gas.

**Presión**

Las condiciones experimentales se ilustran en la figura 4.17, se graficó la tasa de depósito y el tamaño de grano en función de la presión desde 20 a 60 mTorr. Se puede observar que el comportamiento no fue homogéneo. Para intervalos de presión de 20 a 30 y 40 a 60 mTorr, tanto la tasa de depósito como el tamaño de grano disminuyeron, mientras que entre 30 y 40 mTorr aumentaron. Los resultados se indican en la tabla 4.4.

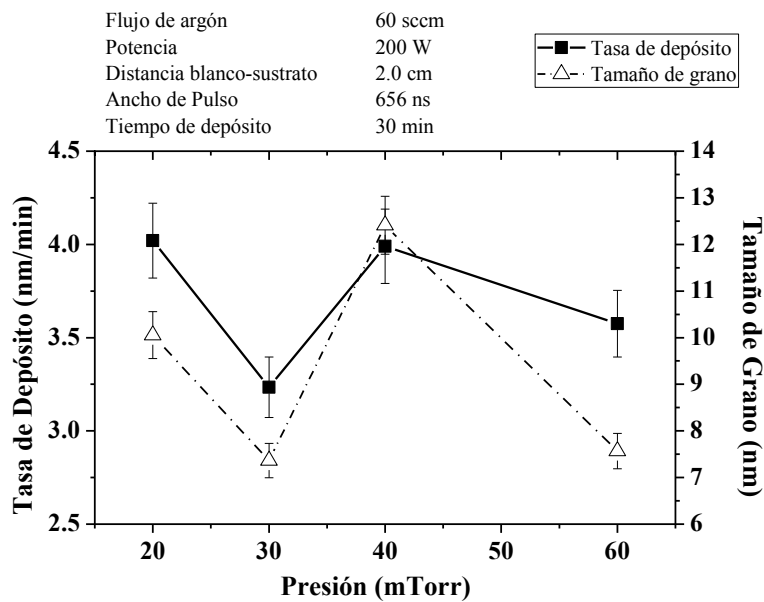
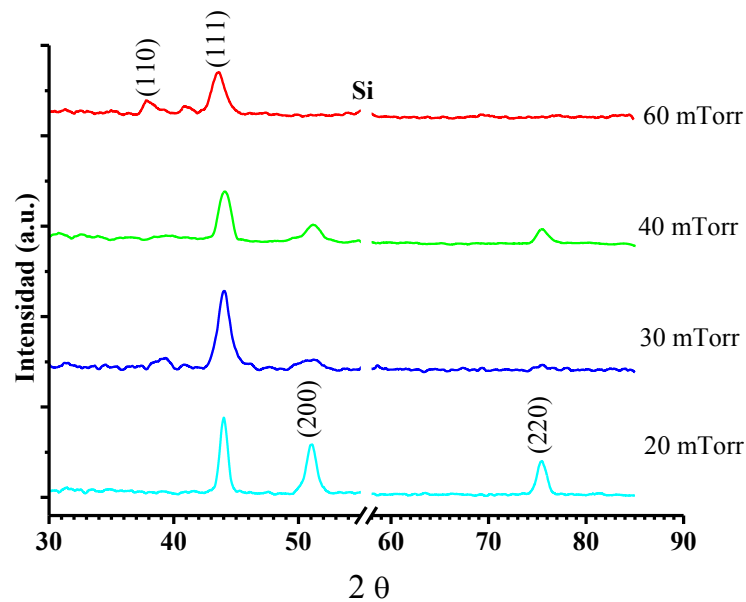


Figura 4.17. Tasa de depósito y tamaño de grano en función de la presión.

**Tabla 4.4.** Datos para variaciones de presión

Presión (mTorr)	T Grano (nm)			Tasa de Depósito (nm/min)		
		±			±	
20	10.1	±	0.5	4.0	±	0.2
30	7.4	±	0.4	3.2	±	0.2
40	12.4	±	0.6	4.0	±	0.2
60	7.6	±	0.4	3.6	±	0.2

En la estructura cristalina ilustrada en la figura 4.18, se observa nuevamente que el pico de mayor intensidad corresponde al plano (111), para 20 mTorr (que fue la presión más baja para esta serie de experimentos) se distinguen claramente los planos (200) y (220), aunque estos picos no son tan notorios para otras presiones, también se encuentran presentes, pero en una menor proporción. En el caso específico de 60 mTorr, se observó también la presencia del plano (100) y la ausencia del plano (220).



*Figura 4.18. Difractogramas en función de la presión.*

En cuanto a la textura, se puede distinguir en la gráfica de la figura 4.19 que la orientación de los cristales en la muestra fue aleatoria, para presiones por arriba de 30 mTorr se observó una orientación preferencial en el plano (111) de aproximadamente el 100%, cabe mencionar que para esta última muestra, la comparación se realizó con la intensidad del plano (110) en lugar del (200) por que no era distinguible en el difractograma.



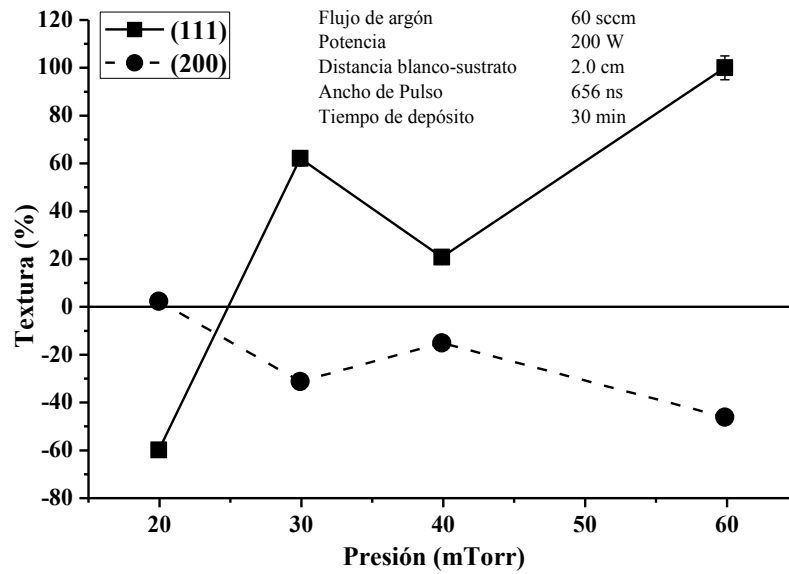


Figura 4.19. Porcentaje de textura cristalina de los depósitos en función de la presión en la cámara.

### Potencia

La potencia aplicada se varió desde 100 a 250 W, las condiciones experimentales se indican en la figura 4.20, en la cual considerando los errores experimentales (2%), se observó un comportamiento aleatorio. Para intervalos entre 100 y 150 W, así como 200 y 250 W tanto la tasa de depósito como el tamaño de grano aumentaron, mientras que desde 150 a 200 W disminuyeron. Los resultados se indican en la tabla 4.5.

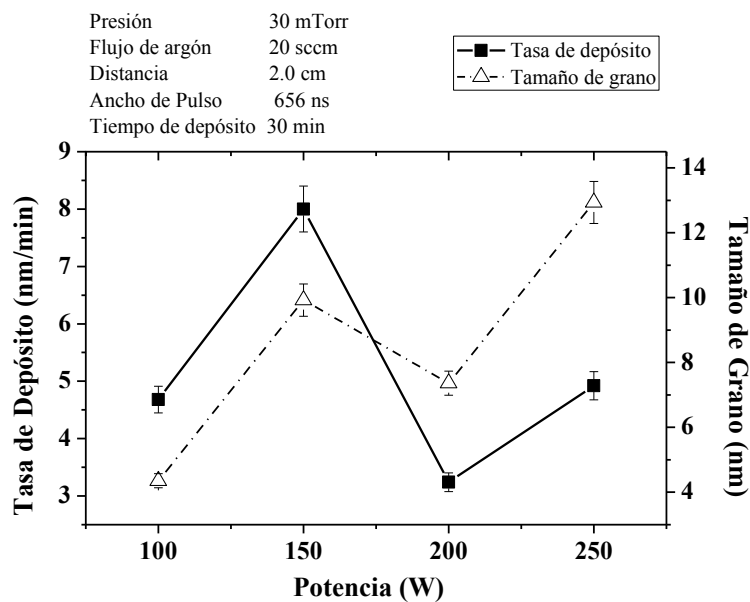
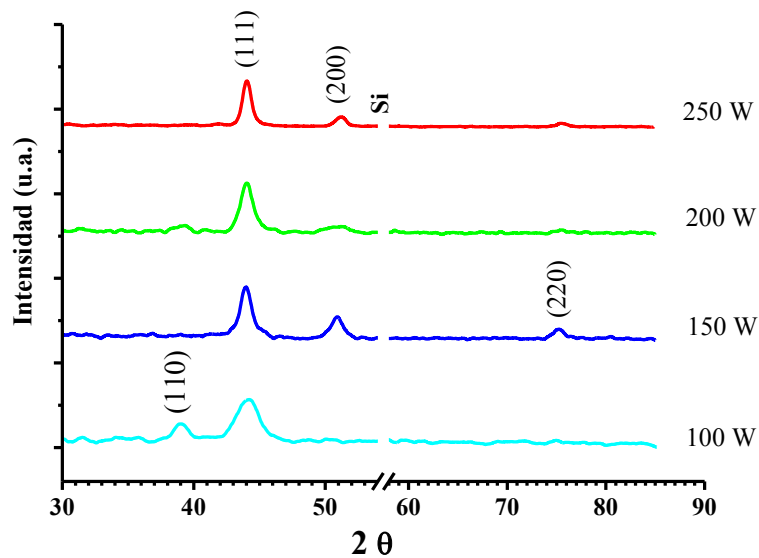


Figura 4.20. Tasa de depósito y tamaño de grano en función de la potencia.

**Tabla 4.5.** Datos para variaciones de potencia

Potencia (W)	T Grano (nm)			Tasa de Depósito (nm/min)		
		±			±	
100	4.4	±	0.2	4.7	±	4.7
150	9.9	±	0.5	8.0	±	8.0
200	7.4	±	0.4	3.2	±	3.2
250	12.9	±	0.6	4.9	±	4.9

En lo que respecta a la estructura cristalina de las muestras presentaron la mayor intensidad asociada al plano (111) en algunos casos se observó presencia de los planos (200) y (220), para la potencia de 100 W se observó el plano (110) y poca intensidad de los planos antes mencionados.



*Figura 4.21.* Diffractogramas en función de la potencia.

El porcentaje de textura como función de la potencia del plasma se muestra en la figura 4.22. A bajas potencias la orientación preferencial se dio en el plano (111) y se observó una textura mixta a medida que la potencia se incrementó.

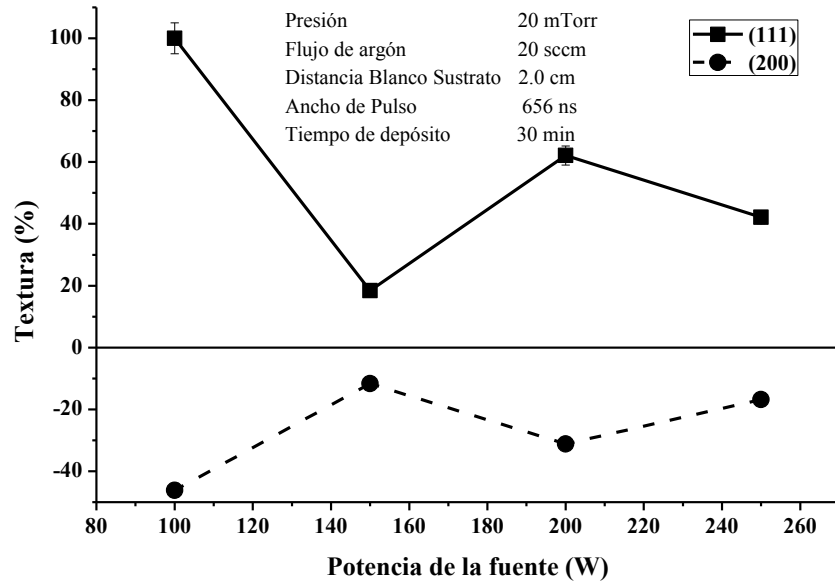


Figura 4.22. Porcentaje de textura cristalina de los depósitos en función de la potencia de la fuente.

## CURVAS DE MAGNETIZACIÓN

### *Comparación con otros autores.*

La figura 4.23 muestra una curva de magnetización para una muestra de permalloy crecida sobre sustrato de silicio por el proceso de evaporación, que en el presente trabajo se utilizó como referencia dado que el espesor de las películas obtenidas es muy similar. Los autores Volmer y Neamtu [44] en esta publicación, proponen valores de campo coercitivo entre 2 y 4 Oe y una razón de  $M_r/M_s$  de 0.33, específicamente para una muestra de 100 nm.

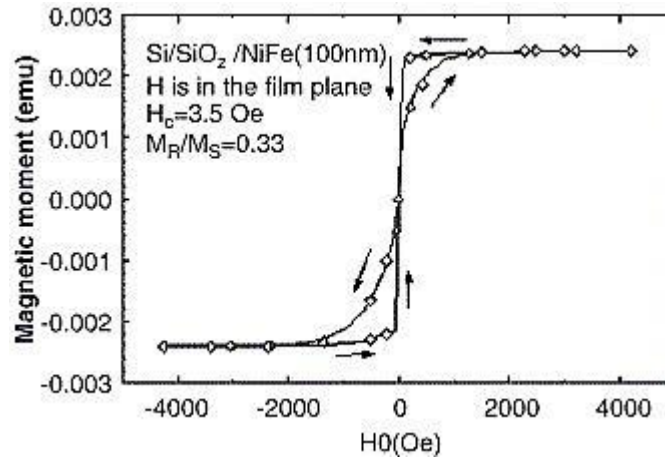


Figura 4.23. Curva de histéresis para película de permalloy sobre sustrato de silicio.<sup>4</sup>

Los dominios magnéticos asociados a la película se encuentran distribuidos en el plano y se suponen en forma cúbica, dado que los vectores de magnetización no están fijos en el plano de la película, para campos magnéticos bajos, este vector puede rotar obteniéndose como resultados dos curvas diferentes dependiendo del eje de magnetización utilizado (figura 4.23).

Los valores de campo coercitivo de resultados experimentales reportados por Volmer y Neamtu, se encuentran entre 120 y 170 Oe para tamaño de dominio de 10 nm, y entre 50 y 60 Oe para dominios de 20 nm. Para el caso de la relación  $M_r/M_s$  se indican valores entre 0.73 y 0.16 para espesores de 100 y 200 nm, respectivamente.

La discontinuidad en los dominios está influida por el tamaño de grano cristalino y por el espesor, por lo que el valor del campo coercitivo disminuye si el tamaño de los dominios aumenta.

Las paredes de dominio, en este caso se ven influidas por el espesor de las películas y tienen un mayor efecto en proceso de magnetización reversible.

Las siguientes curvas en función de flujo, presión y potencia, se obtuvieron para demostrar que las muestras tenían un comportamiento magnético típico de películas de permalloy.

<sup>4</sup> M. Volmer, J. Neamtu, Physica B, 372 (2006), 198–201.

**Curvas de magnetización en función del Flujo de Argón**

De las curvas de histéresis magnética, ilustradas en la figura 4.24, se puede observar que todas presentaron un comportamiento magnético típico de material magnético suave, es decir, los valores de campo coercitivo están por debajo de 100 Oe. No se observó ninguna tendencia con el flujo de gas.

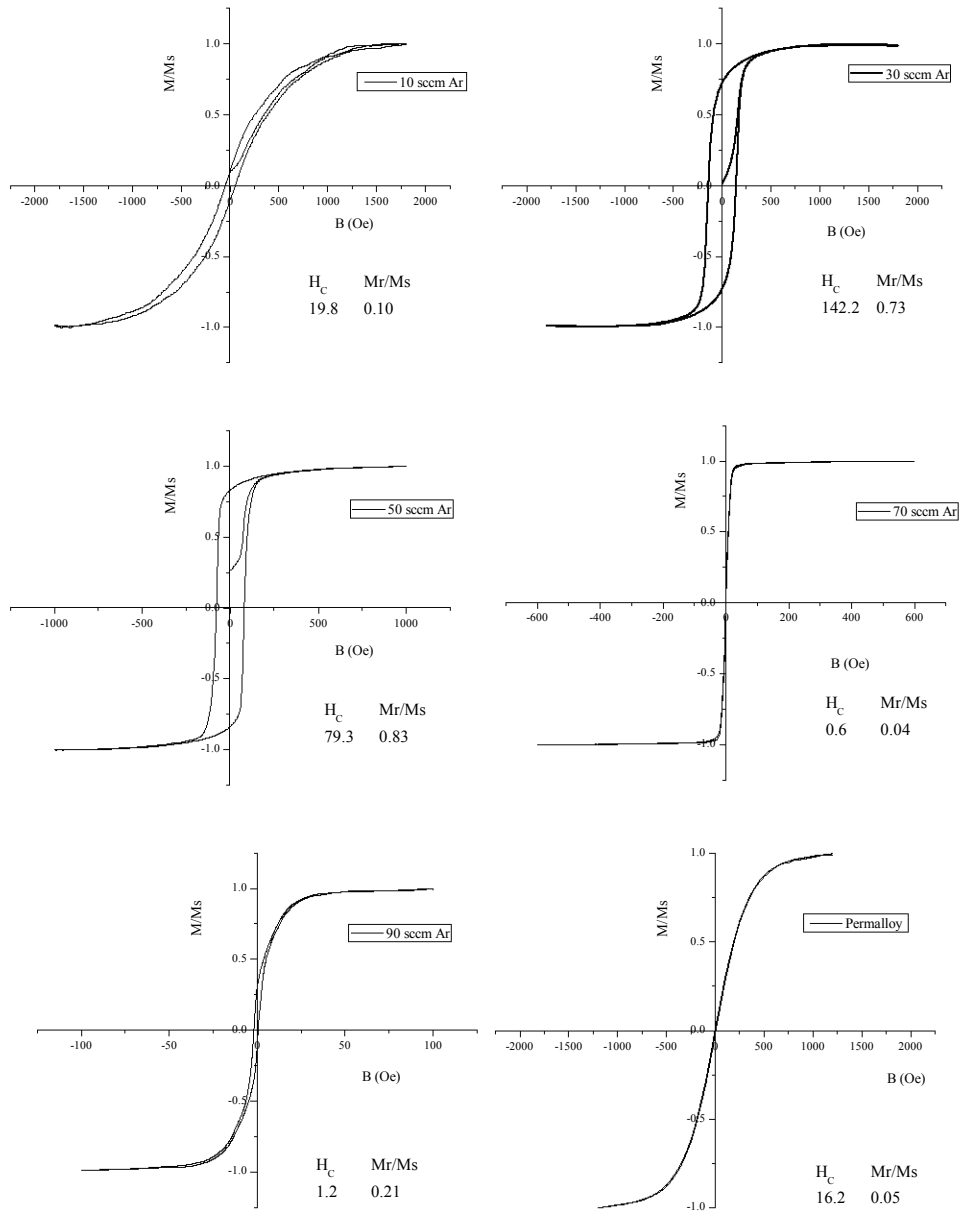


Figura 4.24. Curvas de magnetización en función del flujo de argón.

**Curvas de magnetización en función la Presión**

En las gráficas de la figura 4.25 se observa que para presiones de 20 mTorr el campo coercitivo es muy pequeño e incluso la magnetización de saturación se alcanzó para valores de campo inducido muy bajo (200 Oe). Para 30 mTorr, la saturación fue de alrededor de 2000 Oe y por tanto el  $H_c$  fue mucho mayor y continuo incrementándose a presiones más altas. Para 40 mTorr y 60 mTorr la saturación se logró para campos de 1000 y 1500 Oe, respectivamente.

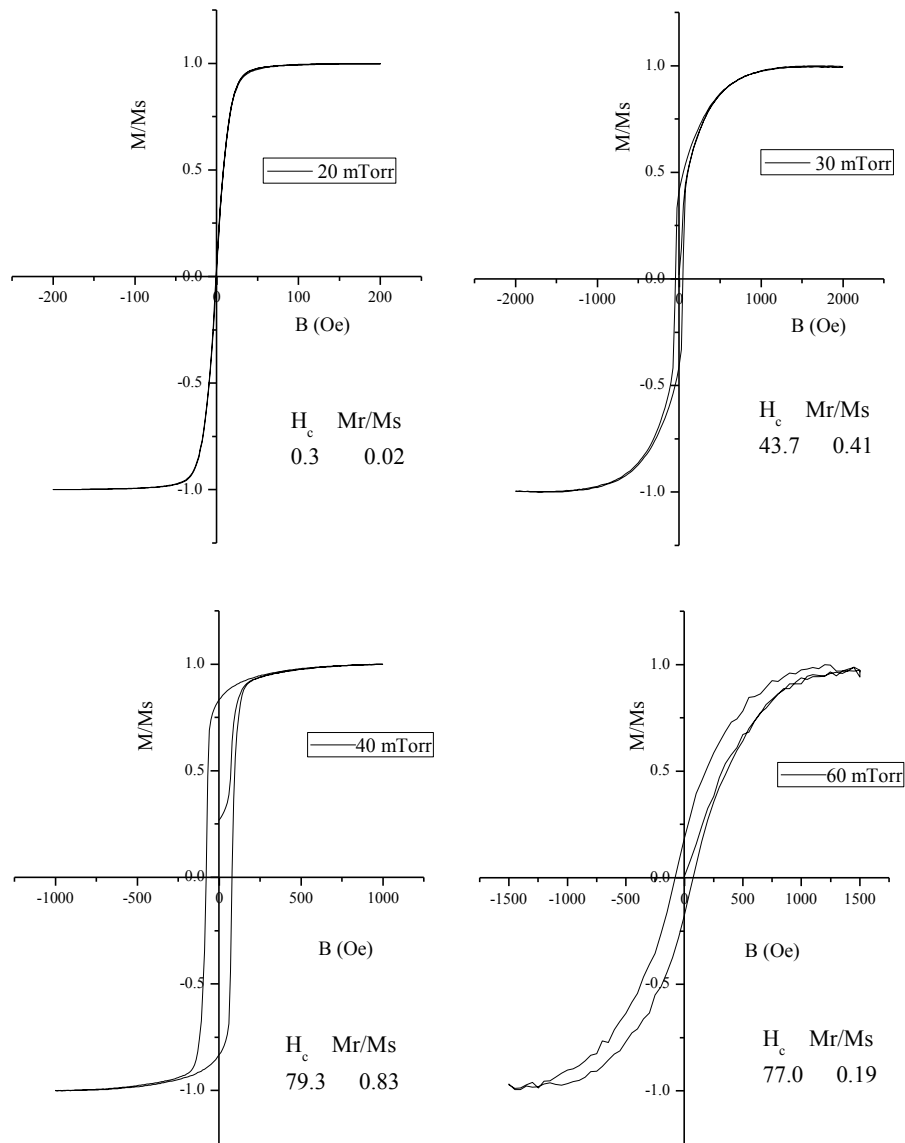


Figura 4.25. Curvas de magnetización en función de la presión.

**Curvas de magnetización en función la Potencia**

Para las muestras preparadas con aumento en la potencia, en todos los casos se observaron que los campos coercitivos están por debajo de 100 Oe, destacando las muestras preparadas a 150 W y 250 W que presentaron  $H_c$  muy pequeño comparado con el de las otras películas. En estas muestras la saturación de alcanzó para valores de B por debajo de los 600 Oe, mientras que para 100 W y 200 W  $M_s$  se logró hasta 2000 Oe.

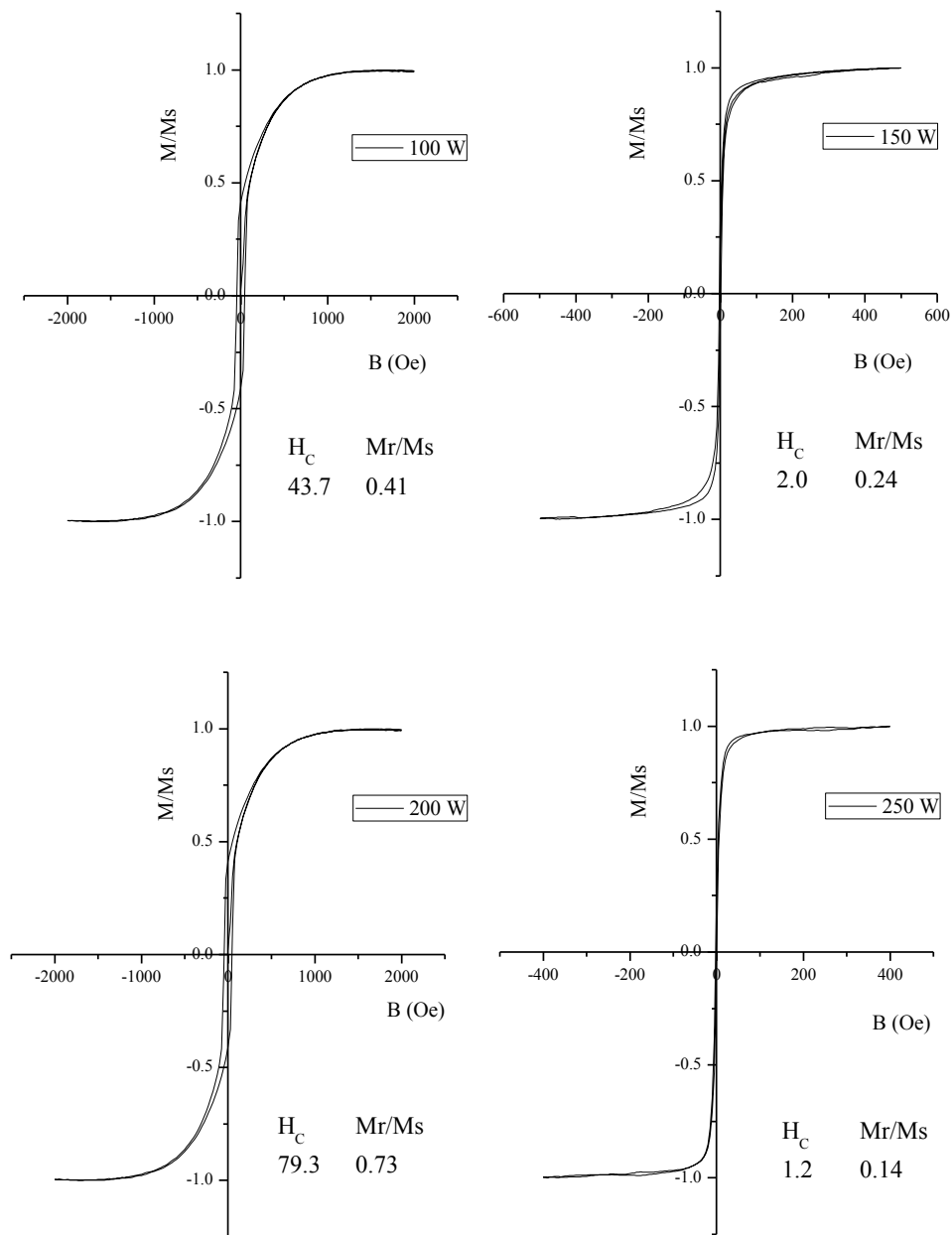


Figura 4.26. Curvas de magnetización en función de la potencia.

**Campo Coercitivo**

El las siguientes gráficas se ilustra el campo coercitivo/espesor y el porcentaje de níquel, para la variación de flujo (gráfica 4.27 a) desde 10 y hasta 50 sccm. Se observó una tendencia a aumentar el campo coercitivo con el flujo de gas por el consiguiente aumento en la proporción de níquel, por arriba de 50 sccm de argón se notó la disminución en el campo coercitivo para valores de níquel semejantes.

Para variaciones en presión (fig 4.b) por debajo de 35 mTorr  $H_c$  aumentó en proporción al contenido de níquel, por encima de éste valor se pudo distinguir una disminución en  $H_c$ .

En la fig. 4c, hasta 200 W el  $H_c$ /espesor siguió una tendencia en función del contenido de níquel, por encima de este valor, se mantuvo alrededor de 0.4 aun cuando el contenido de níquel disminuuyó.

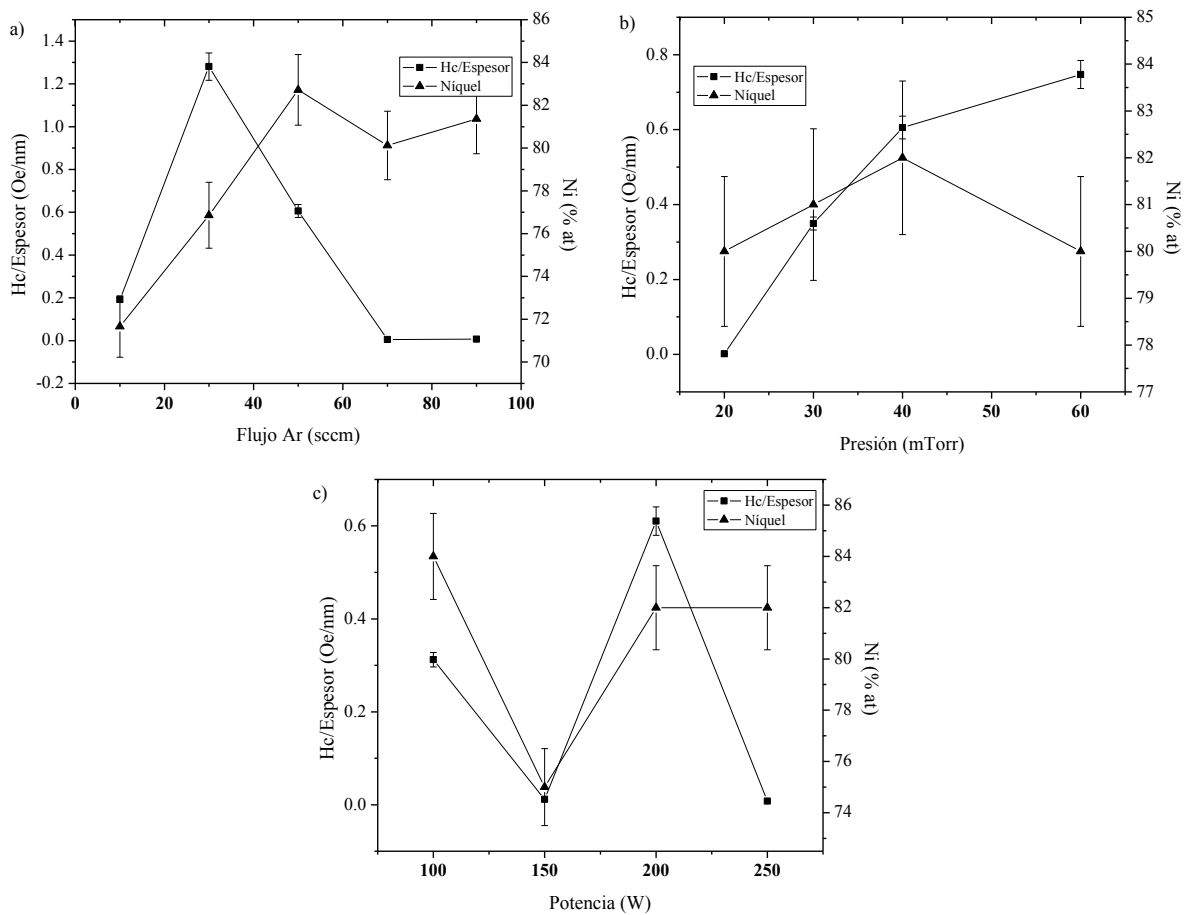


Figura 4.27. Campo coercitivo y porcentaje de níquel en función de a) Flujo de Argón, b) Presión y c) Potencia.



## CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La disposición del espesor de los depósitos indicó que la distribución del flujo de material del blanco que sale del cátodo fue en forma cónica y en consecuencia, el área uniforme del depósito aumentó al incrementar la distancia entre el cátodo y el sustrato; pero si la misma cantidad de átomos salen del cátodo y la superficie a cubrir fuese mayor, habrá una disminución en el espesor promedio del depósito.

Los resultados de caracterización del plasma demostraron que la densidad del plasma fue mayor que en un sistema tipo magnetrón (reportado en la literatura) y las mediciones del flujo de iones incidentes al sustrato indicaron que éste podría ser un factor importante en el desarrollo de la morfología del depósito. Se espera que la fluencia de bombardeo por iones varíe con la distancia entre el blanco y el sustrato de una manera semejante al flujo de átomos del depósito -excepto cuando hay variación de la potencia- y por lo tanto se especula que la fluencia de bombardeo fue aproximadamente proporcional al flujo de átomos depositados.

Por otro lado, al disminuir la distancia entre el blanco y el sustrato, aumentó el tamaño de grano de los cristales en los depósitos. Concluimos que tales cambios fueron asociados a variaciones en el bombardeo de la película durante el crecimiento. Si el sustrato está más cerca de la salida del cátodo habrá un aumento tanto en el bombardeo como la temperatura de la superficie de la película; ambos fenómenos promovieron el aumento en el tamaño de grano cristalino. Este comportamiento tasa de depósito-tamaño de grano fue notorio también al variar la presión y la potencia. De manera semejante se observó que el tamaño de grano creció cuando se aumentó la potencia, lo que también está asociado con el grado de bombardeo sobre el sustrato. Hubo un dato que no siguió esta tendencia, se especula que había un cierto tipo de resonancia en el plasma para este valor de potencia.

Se enfatiza la comparación con el sistema tipo magnetrón debido a que su eficiencia se ve disminuida con el uso de blancos magnéticos, que aunque no es una limitante, si requiere una adecuación en la geometría del blanco para minimizar la interferencia con el campo del magnetrón. En el sistema de cátodo hueco utilizado y con la caracterización de plasma realizada, los valores de fluencia de bombardeo indican que se mantiene una buena densidad de plasma, superior a los reportados en sistemas tipo magnetrón.

Con referencia al blanco se probaron diferentes configuraciones en la colocación del hierro para lograr una composición específica. La configuración de hierro helicoidal resultó más favorable para obtener la composición del permalloy (80-20). Tanto el hierro como el níquel son materiales ferromagnéticos; pero con propiedades distintas, por lo que una mejor distribución de área de hierro sobre el níquel, pudo contribuir a generar en el interior del cátodo un campo magnético más uniforme que con las otras configuraciones.

La composición de las películas se mantuvo alrededor del valor deseado  $\pm 5\%$ , considerando un 2% de error instrumental en EDX. Dado que la composición de las películas depositadas fue igual a la composición del blanco (para la mayoría de las condiciones experimentales), fue posible controlar la composición usando un blanco adecuado. Esta es una de las ventajas del sistema, ya que en técnicas de

depósito como por ejemplo, electrodeposición, al crecer películas por co-depósito se produce una diferencia en la composición del hasta el 15%. El hecho de que la composición sea controlable es un factor importante en la preparación de películas magnéticas.

El ancho de pulso no tuvo una influencia significativa en la tasa de depósito o en la estructura cristalina de las películas; pero el uso de DC pulsado si evito la formación de arcos eléctrico los cuales frecuentemente generan macropartículas que deteriora la calidad de los películas.

Algunos de los sistemas sputtering de cátodo hueco se han usado para el proceso llamado GFS (*Gas Flow Sputtering*) que permite el incremento y control de la tasa de depósito a través del flujo de gas. En un cátodo hueco cilíndrico los átomos emitidos por sputtering del blanco normalmente cruzan el cátodo y se re-depositan en la pared opuesta. Muy poco material, aproximadamente 1/6 parte, sale del extremo del cátodo. Aumentar el flujo de gas en el cátodo incrementa la cantidad de los átomos emitidos del cátodo (como se explicará más adelante con un modelo de simulación) y por tanto aumenta la tasa de depósito.

Se ha reportado que frecuentemente para películas magnéticas hay una relación entre la coercitividad, el tamaño de grano y el espesor de los depósitos. Para algunas de las muestras producidas en este estudio existe tal tipo de relación entre estas variables; pero en una aleación binaria como permalloy la magnetización de saturación y el campo coercitivo dependen de muchos factores como por ejemplo, la composición, la orientación cristalina, la dirección del momento magnético y el tamaño de dominio. Por tales motivos no existió una relación generalizada entre las condiciones experimentales (la presión y el flujo del gas, potencia del plasma y la distancia cátodo-substrato) con las propiedades magnéticas de las películas.

De las curvas de histéresis puede observarse que los campos coercitivos están dentro de los valores que se han reportado para películas muy delgadas ( $H_c < 200$  Oe). Se sabe que si el tamaño dominio magnético es pequeño el valor del campo coercitivo será grande, solo si el vector de magnetización se encuentra paralelo al plano de la película, en este caso analizando películas por espesor y contenido de níquel similar, se obtuvieron valores de campo coercitivo distintos, lo que puede ser indicativo de que el vector de magnetización podría no encontrarse paralelo al substrato. Aunque el tamaño de dominio no fue estimado en este trabajo, con base en resultados publicados por diversos autores, podría decirse que las variables influyen en el crecimiento de los dominios.

Por otra parte, debido a que el flujo de gas puede tener una influencia significativa tanto en la tasa de depósito como en la composición, se elaboró un modelo que ayuda comprender mejor el proceso de arrastre de los átomos debido al flujo de gas; que se basa en la técnica denominada *Gas Flow Sputtering* (GFS).

Para este modelo se estimó la velocidad de los átomos expulsados del blanco por efecto de sputtering (típicamente alrededor de 2-5 eV) y con ello se calculó su camino libre medio dentro el intervalo de presión de gas que fue usado en este estudio. La idea era determinar si los átomos fueron o no

termalizados<sup>5</sup> en el interior del cátodo, es decir, en promedio cuantas colisiones había entre los átomos expulsados del blanco y los átomos de argón fluyendo por el cátodo. Se concluyó que no había termalización dado que en promedio había menos de 5 colisiones.

Por medio de una simulación de las colisiones entre los átomos de Fe o Ni con el Ar, se estimó el máximo valor de la componente de la velocidad de Fe o Ni paralelo al eje del cátodo, o sea hacia la salida del cátodo, después de una colisión. Usando los datos de la velocidad máxima de los átomos de Fe y Ni expulsados del blanco y la variación de la velocidad máxima en función del flujo de argón a una presión dada, fue posible calcular el valor de esta componente de velocidad. Consideramos que el flujo de átomos de Fe y Ni impulsados a salir del cátodo, o sea la tasa de depósito, dependía del producto de:

- 1) El número de tales átomos expulsados del blanco (este dependía, a su vez, del área relativa del cátodo de cada elemento, el rendimiento de sputtering y potencia eléctrica aplicada).
- 2) La densidad de átomos de Ar; la presión de gas
- 3) La probabilidad de colisión entre Fe y Ni
- 4) La probabilidad de que un átomo de Fe o Ni fuera impulsado hacia la salida del cátodo después una colisión con un átomo de Ar
- 5) La distribución de velocidades de Fe y Ni hacia la salida del cátodo después de la colisión con Ar, lo cual dependía de las velocidades de Fe, Ni y Ar (flujo de gas), y
- 6) La probabilidad de los átomos quedaron pegados al sustrato.

Para la simulación de los resultados reportados, y obtenidos en este estudio, consideramos:

- Un diseño de cátodo dado y una cierta potencia aplicada; factor 1 constante.
- Una cierta presión de gas; factor 2 constante.
- Un valor tomado de la literatura para la sección cruz de colisión entre átomos; factor 3 constante; pero dependiente de la presión del gas.
- Un valor constante para Fe y Ni –establecido-; factor 4 constante.
- Consideramos que este factor 4 era proporcional al máximo componente de velocidad de átomo de Fe o Ni después de la colisión con el Ar y éste fue calculado usando las velocidades y masas de los átomos involucrados, o sea, usando una velocidad constante para Fe y Ni y una velocidad del Ar proporcional al flujo de gas.

En esta manera fue posible estimar el flujo de átomos de Fe y Ni incluidos en la área del depósito por segundo en función del flujo de gas. Después los cálculos fueron repetidos usando diferentes presiones de gas para obtener la tasa de depósito en función de la presión de gas. Estos valores fueron traducidos a tasa de depósito en nm/s usando la densidad del permalloy y considerando un área de depósito constante.

---

<sup>5</sup> El término átomo termalizado hace referencia al átomo expulsado del blanco con cierta energía, p. ej. 5 eV, ha sufrido tantas colisiones con los átomos del gas que su energía se reduce a valores térmicos ~25 meV.

Con el modelo se simularon las tasas de depósito de Cu, Ti, Fe y Ni como función del flujo de argón y se compararon con los resultados publicados por Ishii [25], dado que los sistemas y condiciones de depósito no eran similares, se realizó el análisis cualitativo, encontrando concordancia tanto en la tendencia como en las diferencias de tasa de depósito particularmente en el Cu y Fe, como puede observarse en la figura 5.1.

Más detalles de esta simulación, se encuentran en el Anexo 1.

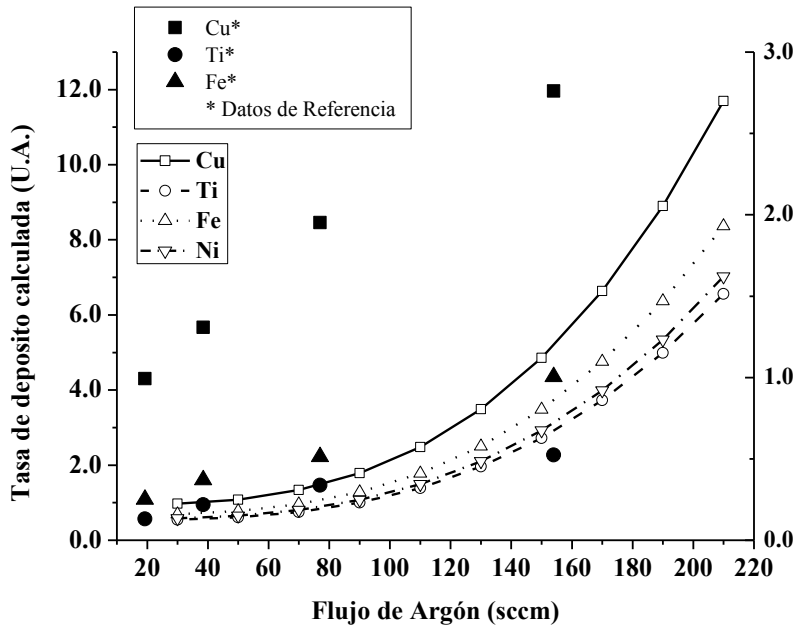


Figura 5.1. Tasa de depósito en función la presión para diferentes flujos. Los valores de referencia corresponden al trabajo de K. Ishii para GFS.

Por otro lado, se realizó una serie de experimentos que fueron excluidos de los resultados descritos en el capítulo 4 e incluidos en un capítulo por separado (Anexo 2). Con estos experimentos se comprobó que es posible producir películas con diferente composición si los blancos son alterados con otros elementos, en este caso al blanco de níquel-hierro se agregó cobalto y plata, además de la adición de gases reactivos como  $N_2$  y  $CH_4$ . Estos resultados sugieren que la modificación en la composición del blanco se refleja en la composición de los depósitos, tal y como se esperaría en cualquier sistema de *sputtering*, ya que una de las mayores ventajas que posee la técnica es que la composición del depósito es similar e incluso en algunos casos igual a la del blanco.

En el anexo 3, se incluyó una aplicación de las películas preparadas en el sistema Cátodo Hueco y la fuente de DC pulsado. Dado que este trabajo fue parte de una colaboración en donde se solicitó la elaboración de películas muy delgadas de Ni-Fe y se crecieron películas de 24 y 60 nm, que sirvieron como sustratos catalizadores de nanotubos. Aunque el estudio fue más amplio e incluyó análisis por DRX y microscopía electrónica de barrido, los resultados indicaron que fue posible crecer nanotubos en

los dos espesores utilizados y que éste influye en el largo y diámetro de los nanotubos, posiblemente porque tanto el níquel como el hierro sirven como catalizadores, al existir mayor cantidad de éstos se favorece el crecimiento. Como se mencionó al inicio en la breve descripción del contenido, si bien, estos resultados no forman parte del trabajo de investigación realizado, se logró que las películas de Ni-Fe preparadas con ésta técnica fueran utilizadas en otras aplicaciones distintas a las que comúnmente se reportan en la literatura, en donde principalmente forman parte de dispositivos electrónicos.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

En este trabajo se demostró que es posible producir películas delgadas policristalinas ferromagnéticas de Ni y Fe, usando un sistema de *gas flow sputtering* en un Cátodo Hueco con una fuente de DC pulsado. Se logró depositar de manera controlada las películas policristalinas de permalloy con una composición de 20 y 80% atómico de hierro y níquel, respectivamente.

Se pudo constatar que el proceso de depósito usando un cátodo hueco no es el mismo que en un sistema tipo magnetrón. El magnetrón requiere un campo magnético para confinar los electrones y así obtener una densidad de plasma muy grande, sin embargo el uso de blancos magnéticos en un magnetrón afecta fuertemente las características del plasma. En el cátodo hueco, la geometría es lo que conlleva a la alta densidad de plasma, el uso de blancos magnéticos no es inconveniente.

A través de mediciones de la fluencia de iones se encontró una relación de ésta con las condiciones de depósito involucradas como presión, potencia, flujo de gas y en menor proporción con la frecuencia y el ancho de pulso de la fuente.

En cuanto las condiciones de depósito, se observó que no hubo influencia del ancho de pulso sobre las características de los depósitos; aunque el uso de este tipo de fuente si aseguró que no había arcos de plasma dentro del cátodo o entre el cátodo y la cámara de vacío, que podrían producir macropartículas en el depósito.

Por otra parte la presión, la potencia y el flujo, tuvieron una mayor influencia sobre las características estructurales y/o magnéticas de los depósitos. En particular, fue posible controlar la composición y las propiedades cristalinas de las películas a través de las condiciones experimentales.

Las películas de Ni-Fe obtenidas fueron policristalinas y en la mayoría de los casos con una textura cristalina mixta. Bajo ciertas condiciones fue posible preparar, de manera reproducible, películas con una orientación preferencial en los planos (111) ó (200).

La separación cátodo-substrato y la potencia del plasma influyeron en el tamaño de grano, se presume que fue asociado a la temperatura del depósito durante el crecimiento, dado que ésta aumenta debido al grado de bombardeo. Es bien sabido que el incremento en la temperatura favorece el crecimiento del tamaño de grano.

En este sistema, se comprobó que el flujo de gas juega un papel importante en la tasa de depósito. Se elaboró un modelo de simulación (anexo I) basado en el arrastre de átomos expulsados del blanco que colisionan con los átomos del gas, que concordó con la evidencia experimental y lo publicado en la literatura.

La composición de las películas se pudo controlar principalmente a través del diseño y composición del blanco. En este trabajo se logró crecer películas de cobre, níquel-hierro. De manera adicional se demostró que es posible incluir gases reactivos a la atmosfera u otros elementos en el blanco para modificar la composición de los depósitos, como se realizó en la experimentación adicional incluida en el anexo 2, con lo que pudo obtenerse películas de níquel-hierro-cobalto y níquel-hierro-cobalto-plata.

Las películas fueron depositadas tanto en sustratos de vidrio como en silicio orientado, sin la presencia de calor, polarización, campo magnético externo y no se les realizó un tratamiento térmico adicional y aún con ello algunas muestras presentaron excelentes características magnéticas.

En los valores de campo coercitivo, magnetización remanente y de saturación, los resultados obtenidos indican que las muestras son magnéticamente blandas y que son consistentes con los valores esperados, aunque no fue posible establecer de manera precisa la influencia de las variables utilizadas en la preparación de los depósitos. Hubo resultados particulares en los que se observaron valores de campo coercitivos muy pequeños, lo cual puede atribuirse al sistema utilizado y/o a la combinación de parámetros utilizados, estos resultados son interesantes e indica que no será difícil extender el trabajo para mejorar las características magnéticas de los depósitos.

El cátodo cilíndrico resultó muy versátil, ya que el blanco se puede acoplar en el interior del cátodo y depositar desde materiales cerámicos, metálicos, metálicos-magnéticos e incluso introducir gases para generar sputtering reactivo. Es importante destacar que el diseño del cátodo es uno de los aspectos más importantes a considerar en este tipo de sistemas, ya que si éste es demasiado largo se corre el riesgo de alterar su eficiencia y comprometer la tasa de depósito.

En este trabajo de investigación se muestran los resultados obtenidos con un solo cátodo, pero cabe destacar que también es posible trabajar con un sistema de varios cátodos, con diferentes blancos en cada uno, lo que puede permitir el desarrollo de películas multicapas, que son de gran interés tanto científico como tecnológico.

De manera general puede decirse, que a través de la preparación de películas de NiFe se demostró que en el sistema de cátodo hueco se obtiene un plasma denso por confinamiento geométrico, que los blancos magnéticos en este sistema no son una limitante, que el flujo de gas favorece el arrastre de átomos del blanco hasta el sustrato aumentando su tasa de emisión, lo que se ve reflejado en la composición y tasa de depósito. Por último, a través de las condiciones de depósito, como son presión, potencia y flujo de gas fue posible controlar las características estructurales de las películas.

## ANEXO 1. MODELO DE ARRASTRE POR FLUJO DE ARGÓN

En los experimentos desarrollados en la preparación de películas delgadas de Permalloy se utilizó un sistema de cátodo hueco con blanco de níquel-hierro y fuente de DC pulsado, en los resultados se encontró una dependencia con el flujo de gas y por ello se utilizó un modelo basado en este fenómeno considerando las colisiones en estado gaseoso del gas de transporte y los átomos espurreados del blanco.

Se tomaron en consideración las tasas de depósito calculadas y los parámetros experimentales tales como: flujo de gas, presión y potencia del plasma. El modelo se puede ampliar para describir también el comportamiento de blancos de Cu, Fe y Ti, encontrando una concordancia con resultados publicados.

La velocidad de los átomos de argón en el cátodo hueco está en función del flujo de gas y la presión, para un valor de flujo de 60 sccm y 30 mTorr de presión, usando la ley de los gases ideales y considerando el área de sección transversal de cátodo se estima que la velocidad de los átomos de argón es  $V_{Ar} \approx 3.2 \times 10^4$  cm/s. Para el intervalo de presiones y flujos utilizados en este trabajo las velocidades de argón varían desde  $2.7 \times 10^3$  hasta  $1.6 \times 10^5$  y aunque la velocidad de los átomos de gas es menor que la de los átomos espurreados son lo suficientemente similares para considerar las interacciones entre ellos.

El camino libre medio  $\lambda$  de las moléculas en un gas se obtiene de<sup>6</sup>:

$$\lambda = \frac{\bar{v}t}{\pi d^2 \cdot \bar{v}t \cdot n_v} = \frac{1}{\pi d^2 n_v} \quad (1)$$

Donde:

$\bar{v}$  = velocidad promedio  
 $d$  = diámetro promedio de las moléculas de gas  
 $t$  = tiempo

$$n_v = \text{constante que se define como: } n_v = \frac{N_A P}{RT} \quad (2)$$

Donde:

$N_A$  = Número de Avogadro  
 $P$  = Presión del gas  
 $R$  = Constante universal de los gases  
 $T$  = Temperatura del gas

Combinando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene <sup>7</sup>:

---

<sup>6</sup> D. M. Mattox, Handbook of physical vapour deposition (PVD) processing: Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control, Noyes Publication 1998.



$$\lambda = \frac{RT}{\pi d^2 N_A P} \quad (3)$$

La última ecuación (3) se puede decir que no es del todo correcta, ya que en ella se asume que las moléculas del blanco están en reposo, para corregir esta suposición, el divisor debe multiplicarse por un factor  $\sqrt{2}$  que considera el promedio de las velocidades relativas de las moléculas [45]. Por otra parte, para calcular el camino libre medio de dos átomos diferentes, de diámetro promedio  $d_{av}$ , que viajan a velocidades distintas la ecuación (3) se puede reescribir como:

$$\lambda = \frac{v_{sp} \cdot RT}{\sqrt{\vec{v}_{sp}^2 + \vec{v}_{Ar}^2} \cdot \pi d_{av}^2 \cdot N_A P} \quad (4)$$

A pesar de ello, utilizando valores de velocidad dados y la ecuación (4) el camino libre medio únicamente se incrementa de un 10 hasta un 30% en comparación con los mismos valores usando la ecuación (3).

Considerando que la temperatura del gas en el interior del cátodo oscila entre 50-100 °C (la máxima temperatura del sustrato, que se obtiene tras una hora de depósito, es aproximadamente 70 °C) y una presión de 30 mTorr, el camino libre medio está entre 0.07 y 0.08 m, aproximadamente la mitad del diámetro del cátodo.

Entonces, un átomo espurreado de níquel o de hierro debería tener al menos una colisión en promedio con un átomo de argón antes de llegar a la pared opuesta del cátodo, además es poco probable que un átomo espurreado sea termalizado en el interior del cátodo.

Para el modelo propuesto se asume que los átomos espurreados se expulsan de manera perpendicular a la superficie del cátodo y que los átomos de argón viajan paralelamente al eje del cátodo. Así se considera que inicialmente los átomos espurreados tienen una componente de velocidad cero en la dirección paralela al eje del cátodo hueco. La velocidad máxima en esta dirección  $v_{sp}$  después de una colisión directa con un átomo de argón con velocidad de traslación  $v_{Ar}$ , tomando en consideración las leyes de conservación de energía y momento, se puede expresar como:

$$v_{sp} = 2 \frac{M_{Ar}}{M_{sp} + M_{Ar}} \cdot v_{Ar} \quad (5)$$

Donde:

$M_{Ar}$  = masa del átomo de argón

---

<sup>7</sup> HyperPhysics (©C.R. Nave, 2006), Georgia State University, Atlanta, Georgia, USA, “<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/kinetic/menfre.html#c1>”

$M_{sp}$  = promedio 20/80 de la masa de los átomos de hierro y níquel respectivamente

El número de átomos espurreados emitidos por segundo desde el cátodo,  $N_{sp}$ , se puede estimar con la siguiente expresión:

$$N_{sp} = \frac{N_{Coll} \cdot v_{sp}}{L_{HC}} + N_{Flo} \quad (6)$$

Donde:

$N_{Coll}$  = número de colisiones entre el argón y los átomos espurreados

$L_{HC}$  = longitud del cátodo hueco

$N_{Flo}$  = número de átomos espurreados que son emitidos por segundo sin flujo de gas.

El número de colisiones puede estimarse como:

$$N_{Coll} = N_{Ar} \cdot N_{sp} \cdot V_{HC} \cdot P_{Coll} \quad (7)$$

Donde:

$N_{Ar}$  = número de átomos de argón por unidad de volumen

$N_{sp}$  = número de átomos espurreados por unidad de volumen, presentes en el cátodo.

$V_{HC}$  = volumen del cátodo

$P_{Coll}$  = probabilidad de que ocurra una colisión entre un átomo espurreado y un átomo de argón.

Este último término ( $P_{Coll}$ ) es resultado de la transferencia de velocidad máxima a lo largo del eje del cátodo y que el átomo espurreado utiliza para salir del mismo.

El número de iones de argón por centímetro cúbico  $N_{Ar+}$ , se consideró como el 0.01% del total de átomos de argón presentes [46], y el número de átomos espurreados por centímetro cúbico se estimó utilizando el promedio de la eficiencia de sputtering (*sputtering yield*) para el níquel y el hierro, en atmósfera de argón y con una energía de 400 eV<sup>8</sup> [47]. La variación de la tasa de depósito está en función de la potencia del plasma que se simula para calcular los diferentes valores de  $N_{Ar+}$  considerando que la densidad de los iones es proporcional a la potencia del plasma.

Para convertir la tasa de emisión en átomos/s que provienen del cátodo hueco a tasa de depósito en nm/s se tomó en cuenta la densidad del permalloy  $\rho_{Perm}$  como 8.7 g/cm<sup>3</sup> (valor en bulto) considerando las

---

<sup>8</sup> [www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/script/sputteryield.html](http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/script/sputteryield.html). Basado en N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, and H. Tawara, in *Energy Dependence of the Yields of Ion-Induced Sputtering of Monatomic Solids*, IPPJ-AM-32 (Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Japan, 1983).

proporciones de Ni y Fe en la aleación y que la mayoría de los átomos emitidos son depositados en un área, A, de 10 cm<sup>2</sup> sobre el sustrato.

De este modo bajo las consideraciones anteriores, la tasa de depósito, DR, está dada por:

$$DR = \frac{1}{A \rho Perm} \left( \frac{N_{sp}}{NA} \right) \left( \frac{A_{Fe} + A_{Ni}}{2} \right) \quad (8)$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $A_{Fe}$  and  $A_{Ni}$  son los pesos atómicos de hierro y níquel respectivamente.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Con base en el modelo propuesto, se obtuvieron las tasas de depósito para variaciones de flujo (fig A1.1) y presión (fig. A1.2). En las gráficas se incluyeron los resultados experimentales y las condiciones de depósito se ilustran en las gráficas.

En la gráfica abajo ilustrada el aumento de la tasa de depósito en función del flujo de argón, se puede observar un comportamiento no lineal tanto en los datos experimentales como en los calculados incluyendo datos extrapolados; para un flujo de cero sccm se obtiene una tasa de depósito aproximada de 2.6 nm/s. Este valor se usa para calcular el factor  $N_{Flo}$  (No Flow, sin flujo) en el modelo. Vale la pena resaltar que, en la gráfica se puede observar una buena concordancia con entre los datos experimentales y los datos calculados.

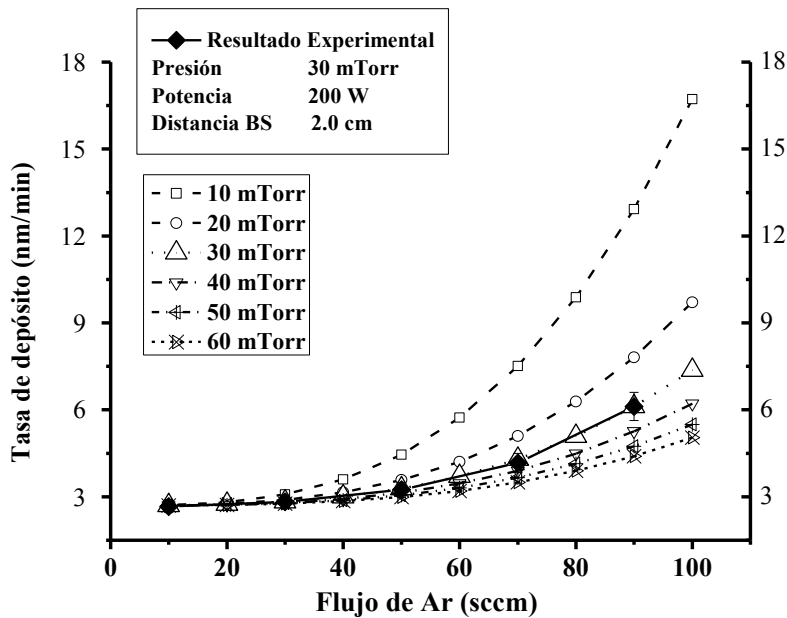


Figura A1.1. Tasa de depósito en función del flujo de argón para diferentes presiones.

Se puede observar en la figura A1.2, que la tasa de depósito no varía significativamente en función de la presión para valores de flujo de argón bajo y medio, por ello se realizó nuevamente una simulación considerando la variación de la tasa de depósito de las condiciones experimentales y la presión de gas, encontrando una buena concordancia. La simulación indica la combinación de altos flujos de gas con bajas presiones es la que permite tasas de depósito mayores.

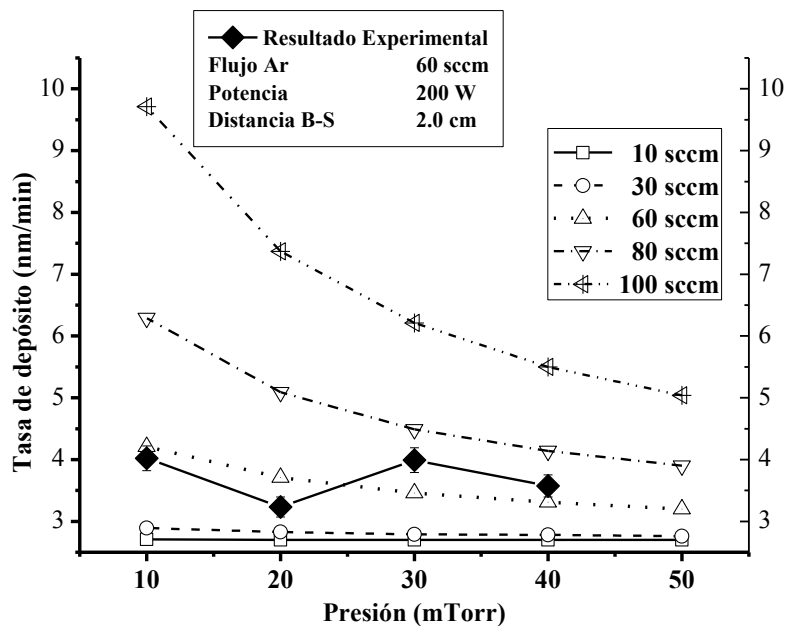


Figura A1.2. Tasa de depósito en función la presión para diferentes flujos.

El modelo de arrastre también explica los resultados de la variación de la composición con el flujo de gas mostrado en la figura 4.13 de la sección de resultados. Dado que la tapa del extremo del cátodo se hizo de Fe, algunos de los átomos de *sputtering* tenderían a viajar a lo largo del cilindro en lugar de pared a pared y por lo tanto el depósito producido a bajas tasas de flujo de gas contendría una concentración un poco más alta de este elemento.

**COMPARACIÓN DEL MODELO**

Usando los rendimientos de sputtering y las masas atómicas de los elementos Cu, Ti y Fe se calcularon las tasas de depósito en función del flujo de gas y la presión, los resultados se ilustran en las figuras A1.3 y A1.4. En donde también se incluyen los datos tomados de las gráficas de *K. Ishii* [25]. Para la simulación del flujo de gas se consideró una presión de 1.0 Torr (133 Pa) y en el caso de la presión un flujo de 20 sccm en acuerdo con los valores reportados en el documento de *K. Ishii*. En ambos casos el Cu tiene una tasa de depósito más alta seguida por el Fe y el Ti respectivamente, lo cual coincide con los resultados de la referencia utilizada. Esta gráfica se reportó previamente en la sección de discusión de resultados para ilustrar la concordancia del modelo con otros autores.

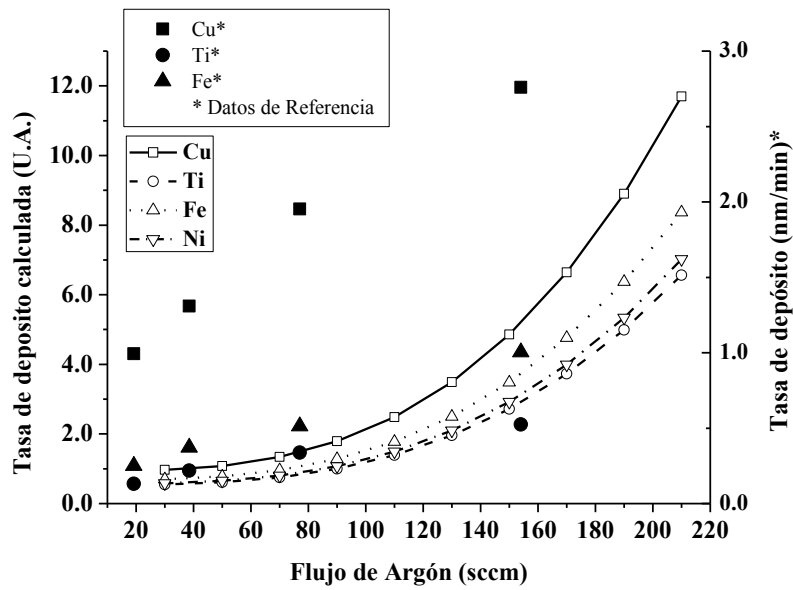


Figura A1.3. Flujo de Argón vs. tasa de depósito para Cu, Ti, Fe y comparación para GFS reportado por K. Ishii.

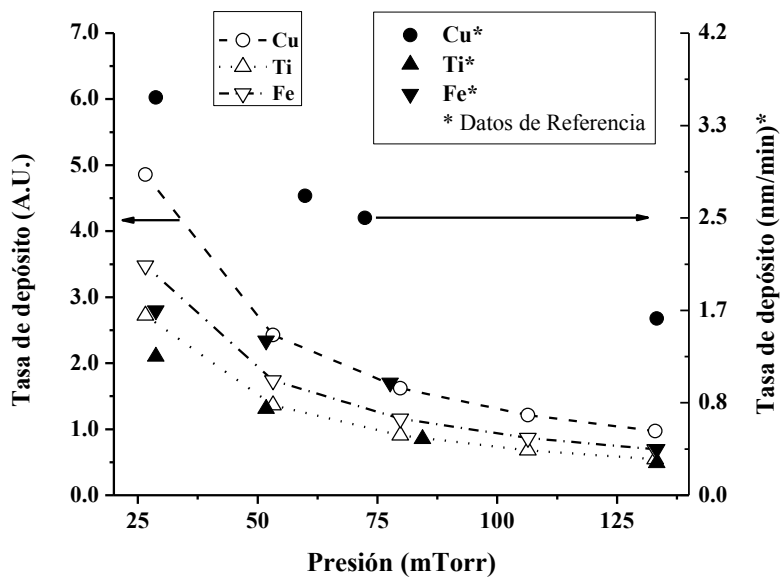


Figura A1.4. Presión vs. tasa de depósito para Cu, Ti, Fe y comparación para GFS reportado por K. Ishii.

Por otra parte, para la referencia utilizada, la diferencia en las tasas de depósito, en particular entre Cu y Fe, aumenta cuando el flujo de gas aumenta y disminuye con el aumento de la presión, esto concuerda con los resultados simulados.

Aunque las tendencias son similares, la tasa de depósito del Cu en el trabajo de K. Ishii fue considerablemente mayor que la del valor calculado y extrapolado con los datos experimentales, ya que

para el flujo de gas cero la tasa de depósito es mucho más alta que para el Ti y Fe. Esta diferencia puede atribuirse a la geometría del cátodo hueco que es muy diferente de la utilizada por *K. Ishii* y también al modo de la fuente, en el caso de la referencia se usó una fuente DC y en la experimentación con Cátodo Hueco una DC pulsada. Adicionalmente, se reportó que la lámina de Cu era utilizada para mejorar el contacto térmico entre el blanco y cátodo hueco y por ende cualquier descarga de alta densidad en los bordes de esta lámina implicaría una mayor tasa de depósito del Cu particularmente para un flujo de gas de cero.

## CONCLUSIONES

El proceso de depósito por *sputtering* utilizando un cátodo hueco no igual al que se produce con un diodo planar o con magnetrón, la tasa de emisión de las especies precursoras en el cátodo cilíndrico depende tanto del flujo de gas como de la presión al interior de la cámara de depósito. Se ha elaborado un modelo bastante simple de la tasa de emisión de los átomos de metal del cátodo hueco basado en el arrastre de las especies bombardeadas el interior del cilindro, a través de colisiones en fase gaseosa con el flujo de átomos de argón. Las predicciones del modelo concuerdan de una manera razonable con los resultados experimentales, además el modelo indica que para obtener la mayor tasa de depósito se debe usar una combinación de altos flujos de gas y presiones bajas. El modelo que se ha utilizado para simular la tasa de depósito de Cu, Ti y Fe, fue informado por *K. Ishii* en 1989 y se encontró una buena concordancia los procesos antes descritos

## ANEXO 2. TRABAJO EXPLORATORIO

La mayoría de los experimentos se realizaron utilizando un sistema de cátodo simple, se efectuaron algunas modificaciones con la intención de estudiar las ventajas del sistema, entre las variaciones se destacan:

- **ADICIÓN DE GASES REACTIVOS EN LA ATMÓSFERA DE ARGÓN.** El objetivo era modificar la atmósfera para crecer películas con una composición diferente pero manteniendo el blanco original y observar los efectos en éstas a través las diferentes técnicas de caracterización.
- **SISTEMA DE DOS CÁTODOS.** Se pretendía crecer multicapas de bi-componentes alternando capas de NiFe con cobre, para ello de diseño un sistema de dos cátodos acoplados, en un cátodo se colocó el blanco de níquel con láminas de hierro para obtener películas de permalloy, en el otro cátodo se colocó un blanco de cobre, en ambos cátodos se utilizó flujo de argón.
- **ADICIÓN DE COMPONENTES AL BLANCO DE NiFe.** Para obtener películas con bajas proporciones de elementos aleantes, tales como cobalto y plata, estos elementos se trabajaron sobre un blanco de NiFe en el sistema de cátodo único.

Los resultados de estos experimentos en su mayoría no fueron concluyentes, debido a la limitada caracterización que se pudo realizar de las películas, sin embargo, se incluyen algunos de estos resultados porque pueden servir como referencia para trabajos futuros.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

*Adición de gases reactivos en la atmósfera de argón*

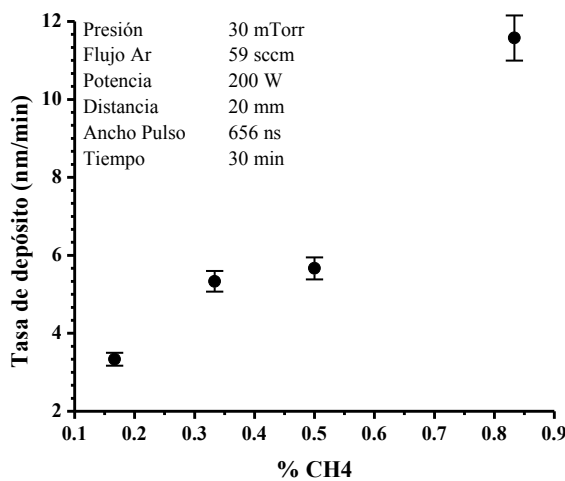
INFLUENCIA DE CH<sub>4</sub>

Se crecieron películas por 30 minutos en atmósfera de argón con adición de CH<sub>4</sub>, con el objetivo de observar el efecto de éste último sobre la tasa de depósito, el tamaño de grano y en la estructura cristalina. Los resultados de estos experimentos se resumen en la tabla A2.1.

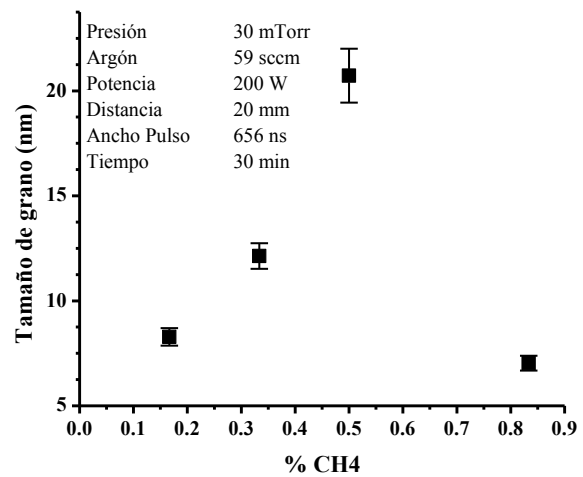
**Tabla A2.1.** Resultados de la adición de CH<sub>4</sub> a la atmósfera

CH <sub>4</sub>	T Grano	Tasa de Depósito	Pico de mayor intensidad
	nm	nm/min	
0.2%	8	3.3	111
0.3%	12	5.3	111
0.5%	21	5.7	111
0.9%	7	11.6	111

Las condiciones de los depósitos se ilustran en la figura A2.1. Para el caso de la tasa de depósito (fig. A2.1.a), se incrementa ligeramente en proporción a la adición de CH<sub>4</sub>, la presencia de carbono en las películas al agregarse por debajo de 0.2% tiene poca influencia en el crecimiento de tamaño de grano (fig. A2.1.b), al ser adicionado en mayor porcentaje el tamaño de grano se incrementa llegando hasta un valor de 21 nm para el caso de 0.5% en la mezcla. El dato encontrado para un 0.9% no es consistente con la tendencia, podría decirse que el tamaño de grano disminuyó a medida que la tasa de depósito fue en aumento, la única diferencia es que en esa muestra en particular se utilizó un sustrato diferente (vidrio).



a) Tasa de depósito



b) Tamaño de grano

Figura A2.1. Efecto de la cantidad de CH<sub>4</sub> adicionada a la atmósfera de argón.



En el caso del análisis de DRX (fig. A2.2) se observa que el crecimiento de las películas se da en los planos 111, 200 y 220 que son las fases esperadas en películas de NiFe, para el 0.1 % de  $CH_4$  de este solo existe un crecimiento en el plano 111.

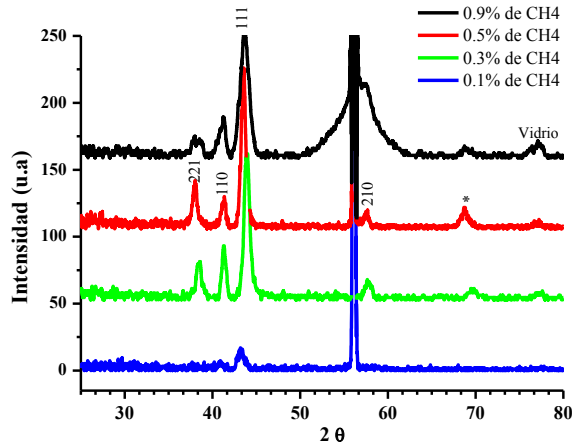


Figura A2.2. Difractograma de películas de NiFe con adición de  $CH_4$  en la atmósfera.

### INFLUENCIA DE $N_2$

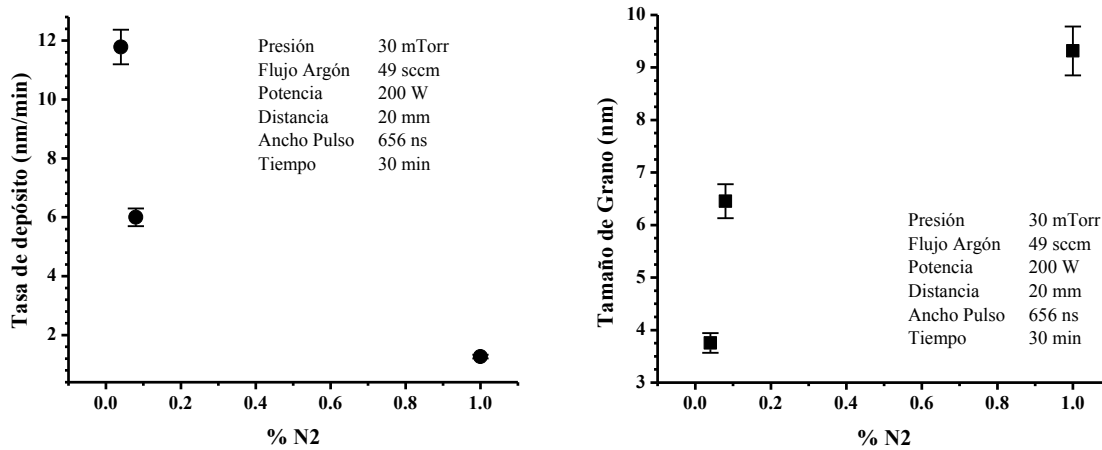
Se ha reportado que la adición de  $N_2$  [48] tienen un efecto sobre películas de níquel, reduciendo considerablemente el tamaño de grano y es posible obtener películas nanocristalinas de tamaño de grano aproximado de 20 nm para valores  $N_2$  por debajo de 10%.

Tabla A2.2. Resultados de la adición de  $N_2$  a la atmósfera

% $N_2$	T Grano	Tasa de Depósito	Pico de mayor intensidad
	nm	nm/min	
0.04%	4	11.8	111
0.08%	6	6.0	111
0.1%	9	1.3	221

En la figura A2.3, se ilustra el efecto en *a)* tasa de depósito y *b)* tamaño de grano, las condiciones de los depósitos están indicadas en las gráficas. Se puede distinguir que la tasa de depósito disminuye con la adición de  $N_2$  en la atmósfera de Ar y que aproximadamente 1% de nitrógeno, la tasa de depósito se ve reducida considerablemente (figura A2.3*a*). En el caso de tamaño de grano (figura A2.3*b*) para el 1% de  $N_2$  el tamaño de grano aumenta ligeramente, manteniéndose en todos los casos por debajo de los 10 nm.

La adición de  $N_2$  reduce considerablemente el tamaño de grano, en comparación con las muestras de NiFe preparadas únicamente en atmósfera de Ar.



a) Tasa de depósito

b) Tamaño de grano

Figura A2.3. Efecto de la cantidad de  $N_2$  adicionada a la atmósfera de argón.

En el análisis por difracción de rayos X (figura A2.4), no pudo establecerse una clara influencia de la atmósfera sobre las fases presentes, ya que para 0.04% y 0.08% se distingue el plano 111 el cual no aparece para 1% de  $N_2$ , lo que podría estar relacionado con la disminución en tamaño de grano y la tasa de depósito, el equipo de difracción utilizado no permite una mayor resolución con este espesor de películas.

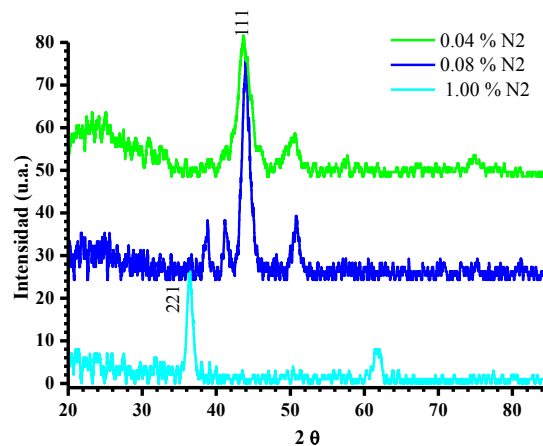


Figura A2.4. Difractograma de películas de NiFe con adición de  $N_2$  en la atmósfera.

Debe considerarse que la adición de éste gas no solo sirve para cambiar la estequiometría de las películas, también afecta la composición superficial del blanco generando envenenamiento y por consiguientes cambios irreversibles, aunque estos no se verificaron.

**Sistema de dos cátodos**

El cátodo fue modificado en su geometría inicial (figura A2. 5a) con el propósito de que con un sistema de dos cátodos (figura A2.5b) se pudiera realizar multicapas de material colocando dos cátodos de manera simultánea y creciendo capas alternadas de NiFe y Cu.

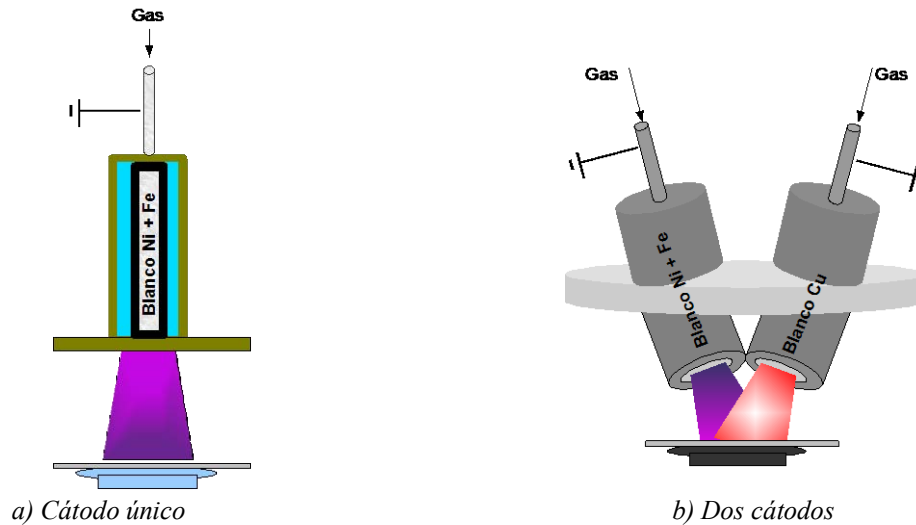


Figura A2.5. Modificación de la geometría del cátodo hueco.

Se hicieron pruebas preliminares con un blanco de cobre para determinar el área de depósito (figura A2.6). Se fabricó el blanco del nuevo sistema usando láminas de níquel y hierro de las mismas características que las utilizadas para el cátodo único, pureza del 99.9%, las dimensiones se observan en la figura A2.7.

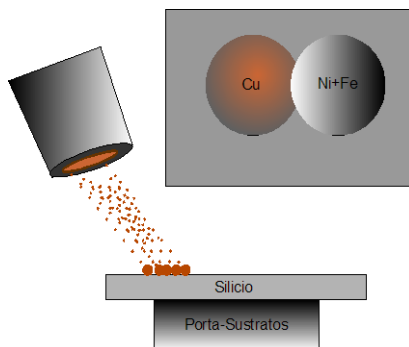


Figura A2.6. Pruebas con cátodo de cobre.

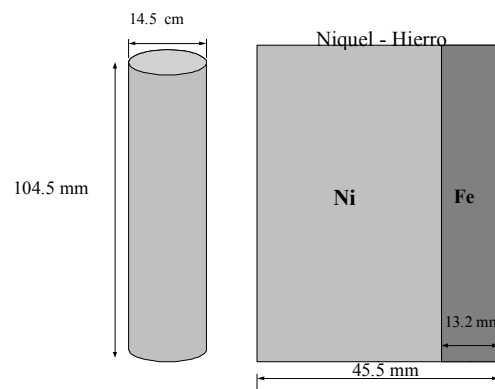


Figura A2.7. Blanco NiFe para sistema de dos cátodos.

Con respecto a los resultados de los experimentos con un solo cátodo, la tasa de depósito y el área de depósito cambiaron notablemente, por lo que fue necesario reevaluar, la distancia blanco-sustrato, la potencia suministrada y el ancho de pulso.

Los resultados de EDS indicaron que la composición de las películas era Ni50Fe50 aproximadamente, por lo que se procedió a modificar el blanco para obtener el valor deseado (80-20), sin tener resultados exitosos. Se hicieron mejoras al sistema, sin embargo no funcionaron como se esperaba, pues además existía evidencia de erosión del cátodo y no del blanco, la tasa de depósito disminuyó considerablemente por lo que no fue posible obtener información por difracción de rayos X y es la razón por la cual estos experimentos se incluyen en el anexo.

Los depósitos se realizaron sobre sustratos de Silicio 111, la potencia utilizada en la fuente fue de 150 W a 250 kHz, el ancho de pulso fue de 656 ns; la distancia blanco-sustrato 3.0 cm. Los detalles experimentales observan en la tabla A2.3.

**Tabla A2.3.** Detalles de los experimentos realizados y los resultados de perfilometría

<b>Flujo Ar (sccm)</b>	<b>Presión (mTorr)</b>	<b>Tiempo</b>	<b>Espesor (nm)</b>	<b>Tasa de depósito (nm/min)</b>	<b>ID</b>
100	<b>10</b>	30	47	1.6	2feni1030
100	<b>20</b>	30	87	2.9	2feni2030
100	<b>50</b>	30	100	3.3	2feni5030
100	<b>80</b>	30	68	2.3	2feni8030
100	<b>10</b>	90	128	1.4	2feni1090
100	<b>20</b>	90	188	2.1	2feni2090
100	<b>50</b>	90	249	2.8	2feni5090
100	<b>80</b>	90	169	1.9	2feni8090

La variable elegida en esta serie de experimentos fue la presión, esperando que por efectos de la geometría del sistema, a medida que se aumentara la presión, también se incrementara la tasa de depósito.

En las gráficas de las figuras A2.8 y A2.9 se ilustran los resultados obtenidos por perfilometría para depósitos de 30 min y 90 min, respectivamente. Se esperaba un aumento en la tasa de depósito, lo cual solo se logra para presiones por debajo de 50 mTorr, esto puede deberse a que con el aumento de la presión, aumentan las colisiones entre iones y átomos, disminuye el camino libre medio entre ellos y por ende hay pérdida de energía y por ello la tasa de depósito disminuye para presiones de 80 mTorr. Este efecto se observa para los dos tiempos de depósito, por lo que se realizó una comparación de eficiencia de depósito, tomando como referencia los valores mínimos en ambos experimentos, estos resultados se presentan en la tabla A2.4.

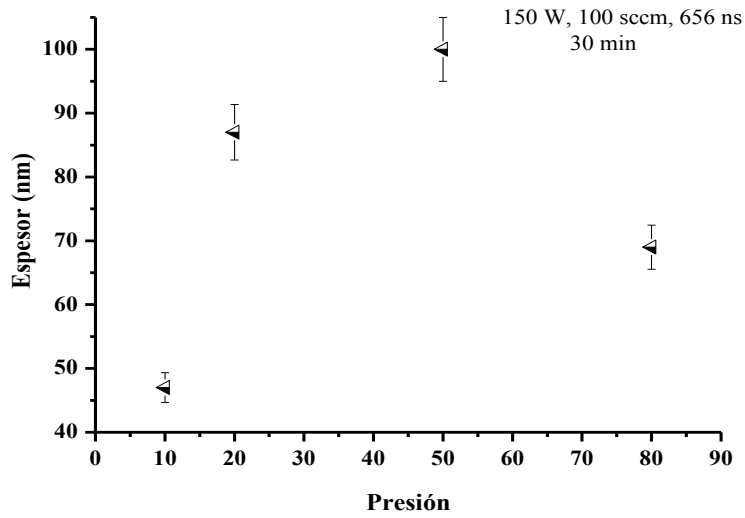


Figura A2.8. Resultados de espesor vs presión de trabajo muestras de 30 min.

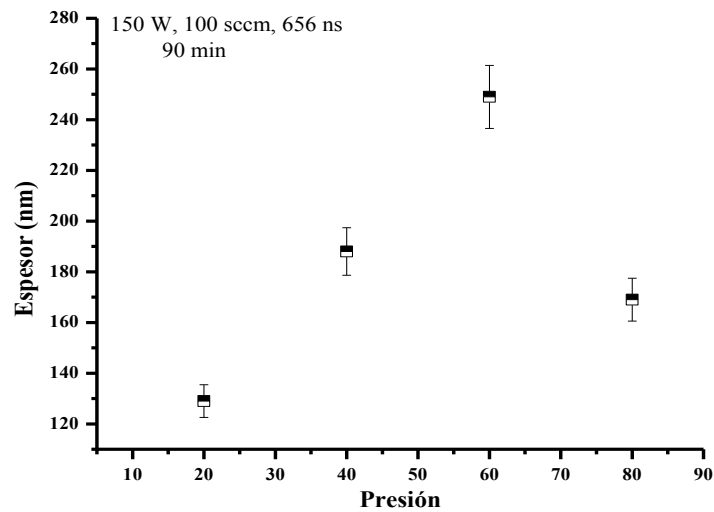


Figura A2.9. Resultados de espesor vs presión de trabajo muestras de 90 min.

Tabla A2.4. Relaciones de eficiencia en el depósito

Tiempo (min)	Presión (mTorr)	Tasa de depósito (nm/min)	Valores	% de Eficiencia Respecto al mínimo
30	10	1.6	mínimo	Referencia
30	20	2.9		85.86 %
30	50	3.3	máximo	113.65%
30	80	2.3		46.68%
90	10	1.4	mínimo	Referencia
90	20	2.1		46.20 %
90	50	2.8	máximo	93.89 %
90	80	1.9		31.90 %

En ambos casos, la mayor tasa de depósito se obtiene con 50 mTorr, teniendo una eficiencia de 113.65% para 30 minutos y de 93.89 % para 90 minutos. Estos resultados se graficaron y se muestran en la figura A2.10, donde se puede observar un comportamiento prácticamente paralelo en los dos tiempos utilizados, ambos presentan una disminución en la tasa de depósito para la presión de 80 mTorr.

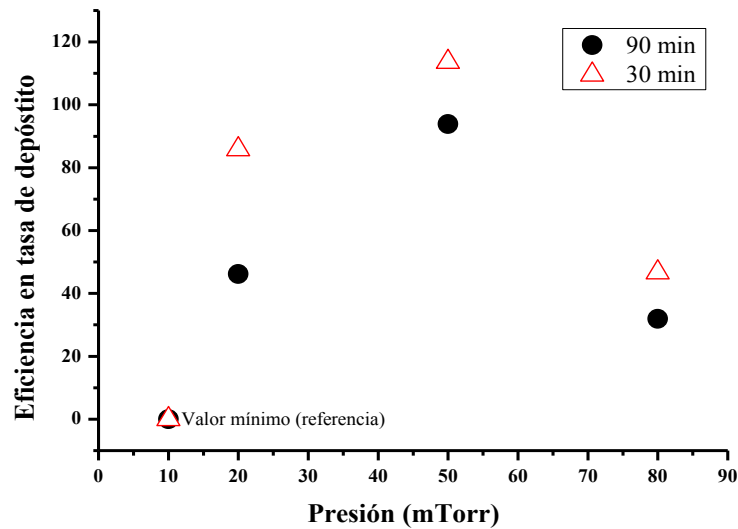


Figura A2.10. Eficiencia en el depósito para muestras de 30 y 90 min.

Las muestras se usaron para realizar mediciones magnéticas y la composición se verificó después de tener la serie completa. A continuación se observan algunas de las gráficas obtenidas en las mediciones de magnetometría. La figura A2.11 es una curva de permalloy comercial en bulto.

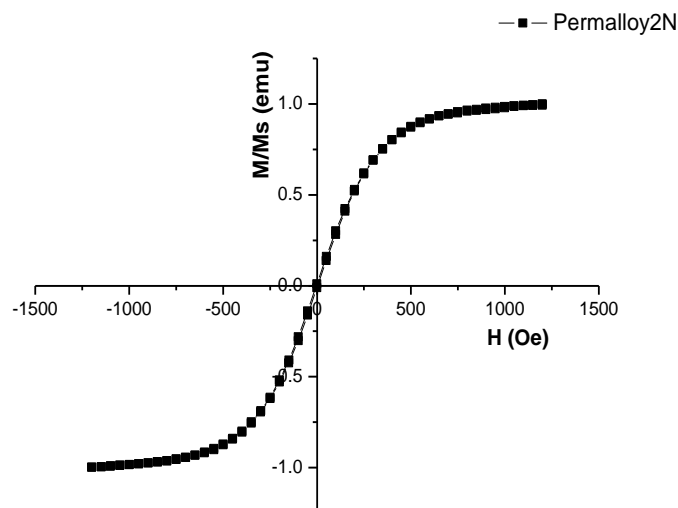


Figura A2.11. Histéresis de Blanco de Permalloy (material de referencia).

Las gráficas de la figura A2.12 son curvas de histéresis de las muestras preparadas con 10 mTorr de presión para 30 minutos (a) y 90 minutos (b) respectivamente. El resultado a priori indica que el campo coercitivo es mucho menor para la muestra con mayor tiempo de depósito aunque este pudiera estar influenciado por el espesor de las películas, lo mismo que la magnetización de saturación y remanencia, el espesor en estas muestras está en relación aproximadamente 1:2, lo que tiene influencia en el valor de magnetización, no así en el campo coercitivo, sin embargo al realizar una comparación entre otras series no se encontró una relación determinante entre el tiempo utilizado en los depósitos, por ello el trabajo se consideró solo exploratorio sin tener resultados que permitieran establecer las conclusiones.

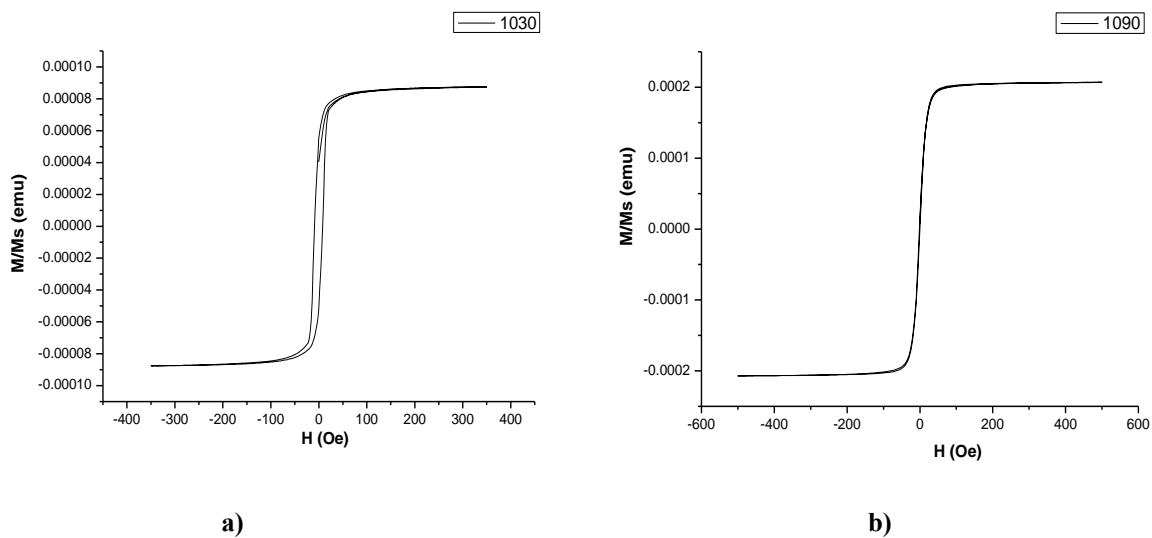


Figura A2.12. Curva de histéresis de las muestras preparadas a 10 mTorr, para a) 30 min y b) 90 min.

La diferencia encontrada en el uso del sistema de doble cátodo y el cátodo único, fue que la tasa de depósito disminuyó notablemente, aun considerando que al inicio de la experimentación los resultados habían sido satisfactorios usando el mismo sistema. Durante el proceso no fue posible corregir el problema, ya que al incrementar la tasa de depósito disminuyendo la distancia blanco-sustrato, también disminuía el área de depósito.

Se llegó a la conclusión de que el cátodo estaba mal diseñado, eran demasiado largos y por ello aunque el flujo se aumentara la mayor parte de las colisiones ocurrían al interior del blanco y solo ocurría re-sputtering en la superficie de éste y por ende una baja tasa de depósito. Por este motivo, no se continuó con la propuesta de realizar multicapas de NiFe y Cu.

**Adición de componentes al blanco de NiFe**

Utilizando el sistema de cátodo único, se realizaron variantes en el blanco para obtener aleaciones ternarias de níquel, cobalto y hierro. Los blancos originales de Ni-Fe se conservaron y se agregó el nuevo componente, como se ilustra en la figura A2.13, adicionando de pequeñas placas de cobalto al área del blanco utilizado en los depósitos anteriores, los resultados de estos experimentos se resumen en la tabla A2.5 y se ilustran en la gráfica de la figura A2.14.

En el caso de las películas de Ni-Fe-Co-Ag, la plata se agregó en pequeños rectángulos a lo largo del blanco que contenía el cobalto, los resultados de composición y espesor se encuentran en la tabla A2.6 y la figura A2.15.

Dimensiones del cátodo:  $A_{cat} = 23.0 \text{ cm}^2$        $A_{Ni} = 14.0 \text{ cm}^2$      $A_{Fe} = 5.0 \text{ cm}^2$      $A_{Co} = 4.0 \text{ cm}^2$

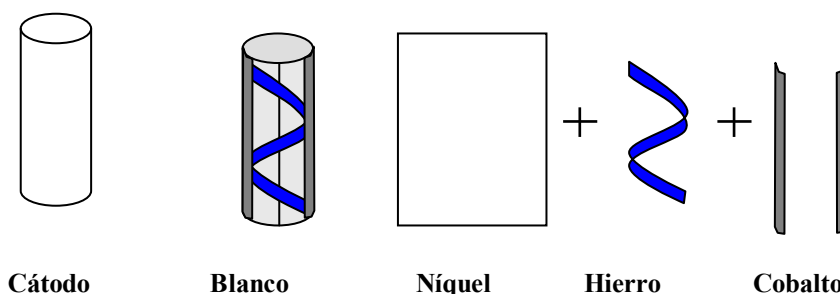


Figura. A2.13. Blanco Ni-Fe-Co

**BLANCO: NÍQUEL – HIERRO-COBALTO**

Las condiciones para esos depósitos fueron 200 W, 250 kHz, ancho de pulso 656 ns, presión 30 mTorr, y distancia blanco-sustrato de 3.0 cm. El tiempo de depósito se mantuvo en 60 minutos ya que se deseaba cuantificar la mayor cantidad de elemento adicionado sin embargo como puede observarse en la columna de espesor, el tiempo utilizado no permitió una alta tasa de depósito y por consiguiente las películas fueron muy delgadas, lo que dificultó realizar un análisis por difracción de rayos X, debido al espesor de las películas, los porcentajes de composición atómica de los elementos agregados analizados por EDS fueron no confiables.

**Tabla A2.5.** Condiciones de depósito y características de las muestras con Cobalto

Nombre (ID)	Flujo	%Fe at	%Ni at	% Co at	Espesor (nm)
2 Co	25	21.19	78.85	1.96*	94
5 Co	50	18.29	78.93	2.78*	131
7Co	75	21.20	77.43	1.37*	119
10Co	100	20.22	77.73	1.76*	111

\* < 2% No confiable



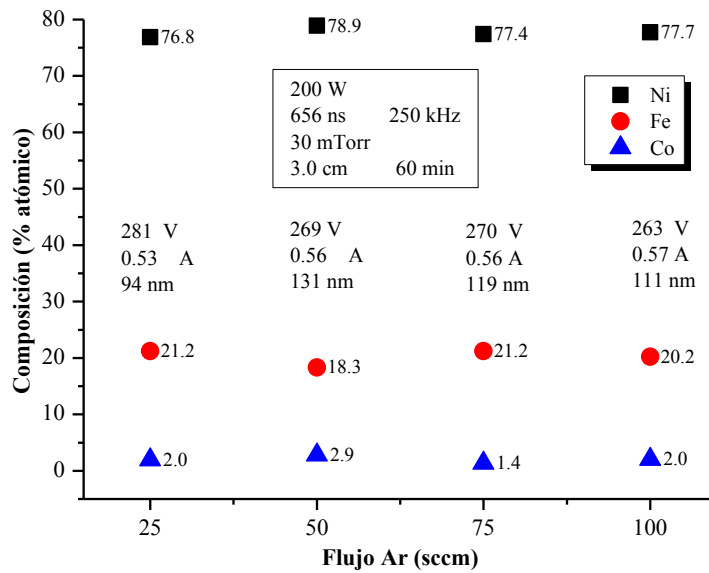


Figura A2.14. Gráfico de composiciones para adición de cobalto. Se incluyen el espesor y los valores de voltaje-corriente registrados en la fuente. Se indican condiciones de depósito.

### BLANCO: NÍQUEL – HIERRO-COBALTO-PLATA

Las condiciones para esos depósitos fueron idénticas que las preparadas únicamente con cobalto. En el análisis por EDX, se obtuvieron resultados no confiables, los resultados se resumen en la tabla A2.6 y se ilustran en la gráfica A2.15. En el gráfico se puede observar que hay una tendencia a incrementarse el contenido de níquel y de hierro presente en las películas, sin embargo para el flujo de 100 sccm el contenido de hierro aumentó en mayor proporción y los contenidos de los elementos cobalto y plata no fueron detectados de manera confiable.

Tabla A2.6. Condiciones de depósito y características de las muestras con Cobalto y Plata

Nombre (ID)	Flujo	%Fe at	%Ni at	% Co at	%Ag at	Espesor (nm)
<b>2Ag</b>	25	22.69	68.18	2.89*	6.24*	76
<b>5Ag</b>	50	14.30	73.03	9.02*	3.65*	80
<b>7Ag</b>	75	19.82	76.94	0.7*	2.54*	97
<b>10Ag</b>	100	26.81	75.43	-2.47*	0.23*	79

\* < 2% No confiable

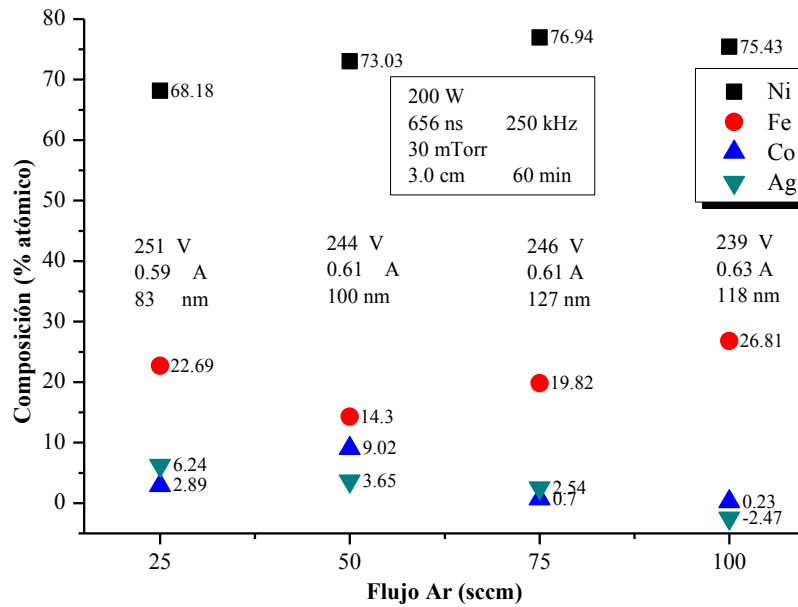


Figura A2.15. Gráfico de composiciones para adición de plata. Se incluyen el espesor y los valores de voltaje-corriente registrados en la fuente. Se indican condiciones de depósito.

Las curvas de magnetización obtenidas para los agregados de cobalto y plata al blanco de NiFe, obtenidas para diferentes flujos de argón se observan en la gráfica A2.16. Por la inclinación de las gráficas se puede decir que el vector de magnetización no está en el plano de la película excepto para 100 sccm. En cuanto a los valores del campo  $H_c$ , se observa un claro aumento ya que los valores estimados están por encima de los 200 Oe, esto podría deberse a la influencia de los elementos agregados o al tamaño de grano, sin embargo no puede asegurarse ya que la caracterización estructural no pudo realizarse debido a limitaciones en el equipo de difracción.

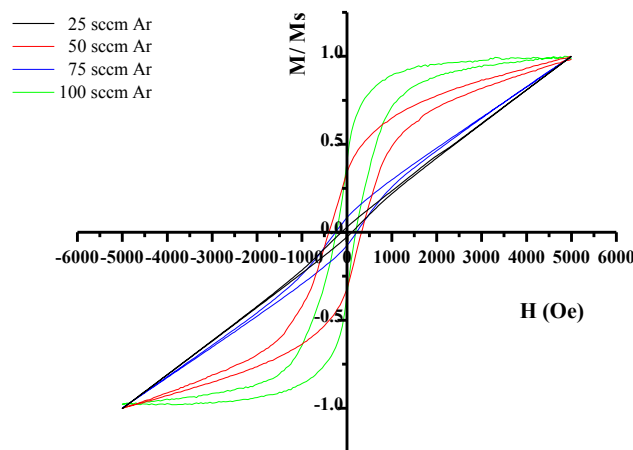


Figura A2.16. Curvas de magnetización para las muestras con adición de cobalto y plata para distintos flujos de argón.

Aunque se observa la presencia de los elementos adicionados al blanco como se indicó con anterioridad los resultados en cuanto a la composición no son suficientes para extender el proceso de caracterización de las muestras, debido a que el análisis de resultados quedaría incompleto al no poder explicar o atribuir los efectos de éstos en las diferentes propiedades, tales como distribución de fases, tamaño de grano, y magnetización (figura A2.16).

Estos resultados se consideran interesantes para proyectos de investigación a futuro.

## CONCLUSIONES

- **ADICIÓN DE GASES REACTIVOS EN LA ATMÓSFERA DE ARGÓN**

Hubo cambios en tasa de depósito y tamaño de grano al adicionar gases reactivos a la atmósfera, lo que demuestra que éstos influyen en los depósitos y la microestructura de las películas. Para trabajos futuros se podrían explorar mayores cantidades de éstos y considerar el efecto que éstos tienen en el envenenamiento del blanco.

- **SISTEMA DE DOS CÁTODOS.**

No fue posible crecer multicapas con este sistema de cátodo doble.

El diseño del cátodo influyó notablemente en su desempeño ya que a pesar de haber realizado los cálculos para el blanco, no se obtuvieron las proporciones deseadas de los componentes.

Fue posible obtener películas de comportamiento magnético aunque no de la aleación Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>.

- **ADICIÓN DE COMPONENTES AL BLANCO DE NiFe.**

Es posible incorporar más de un elemento en el cátodo, para obtener las proporciones deseadas en la película, debe tomarse en cuenta además de las eficiencias de sputtering, áreas y cantidades deseadas, otros factores como la influencia del flujo y la presión.

## ANEXO 3. APLICACIÓN COMO SUSTRATO CATALIZADOR DE NANOTUBOS

*Colaboración con la I.M. Rocío Farías y el Dr. Doroteo Mendoza*

La presente sección muestra el resultado de una colaboración que tuvo como objetivo el crecimiento de nanotubos sobre sustratos de películas NiFe que fueron depositadas sobre sustrato de silicio, producidas con el sistema de sputtering cátodo hueco asistido por la fuente de DC Pulsado. Aunque la contribución, solo consistió en el suministro de las películas delgadas, se considera de alta importancia para el proyecto de investigación asociado a esta tesis, pues se demuestra que las películas preparadas con la combinación de: blanco Ni-Fe, sputtering cátodo hueco y fuente de DC pulsado son funcionales y por tanto tienen aplicaciones en otras áreas.

El fundamento teórico de este trabajo está dado por los resultados de la literatura, donde se reporta el uso de materiales magnéticos (Ni, Fe, Co) como catalizadores de nanoestructuras y nanotubos de carbono [49], de esta manera se hacen crecer los nanotubos sobre las películas de los materiales antes mencionados. Tomando como base, los resultados de las películas de *Permalloy* (Ni80Fe20), que fueron producidas en el sistema de cátodo hueco con una fuente de DC pulsado y acotando las variables para producir películas de unos cuantos de angstroms [50].

### PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS (SUSTRATO CATALIZADOR)

Las películas se depositaron sobre sustratos de Si (111) con limpieza en ultrasónico con acetona y propanol. Las condiciones de los depósitos fueron: 20 mTorr, 50 sccm de flujo de Ar, 200 W de potencia en la fuente, ancho de pulso de 656 ns y frecuencia de 250 kHz. La única variable fueron los tiempos depósito de 60 (1 min) y 300 segundos (5 min).

Aunque no había resultados previos de películas de permalloy preparadas con esta configuración de sistema para tiempos tan cortos, una vez crecidas las películas se determinaron los espesores por perfilometría, obteniendo 240 Å para 1 minuto y de 600 Å para 5 minutos, lo que daba evidencia de la presencia del depósito sobre la superficie.

Sustrato Catalizador:

Blanco de NiFe (80-20% at), Sustratos de Silicio (111)

200 Watt, 50 sccm Ar, 20 mTorr

Muestra A: Película de NiFe 240 Å (tiempo 60 s)

Muestra B: Película de NiFe 600 Å (tiempo 300 s)

### CRECIMIENTO DE NANOTUBOS

Para producir los nanotubos se utilizó un proceso CVD calentando las películas en un horno a 800 °C en una atmósfera de CS<sub>2</sub>, variando el tiempo de crecimiento para observar su efecto en la forma y/o longitud de los nanotubos [51].

El sistema consiste en un horno horizontal con un tubo de cuarzo que funciona como cámara de reacción en la cual los flujos controlados de argón e hidrógeno son introducidos por medio de un burbujeador con el líquido deseado como la fuente de carbono, en este caso disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>). Los sustratos preparados con el catalizador (NiFe) son colocados en el centro del horno y mediante un proceso que involucra el suministro controlado de los gases y el aumento en la temperatura del horno, se logra el crecimiento de los nanotubos de carbono.

El antecedente experimental de la síntesis de los nanotubos se realizó empleando la técnica de CVD usando disulfuro de carbono, como fuente de carbono, nitrato de hierro como precursor del hierro -que a su vez sirve como catalizador- sobre sustratos de cuarzo fundido. Se preparó una solución de 485.9 mg de nitrato de hierro en 10 mL de etanol, esta solución fue esparcida sobre los sustratos de cuarzo fundido haciéndolos girar a una velocidad aproximada de 1800.0 rev/min. Estos sustratos se colocan en la cámara de reacción (tubo de cuarzo) donde se hacen crecer los naotubos de carbono (NTC's).

El diagrama del proceso se ilustra en la fig. A3.1, se colocan los sustratos previamente preparados, en este caso las películas de NiFe, con el catalizador en el centro del horno, la temperatura en el interior del tubo de cuarzo fue previamente calibrada. Cabe mencionar que al utilizar sustratos de películas de NiFe, se omitió la solución de nitrato de hierro ya que se pretendía que las películas mismas funcionaran como catalizador.

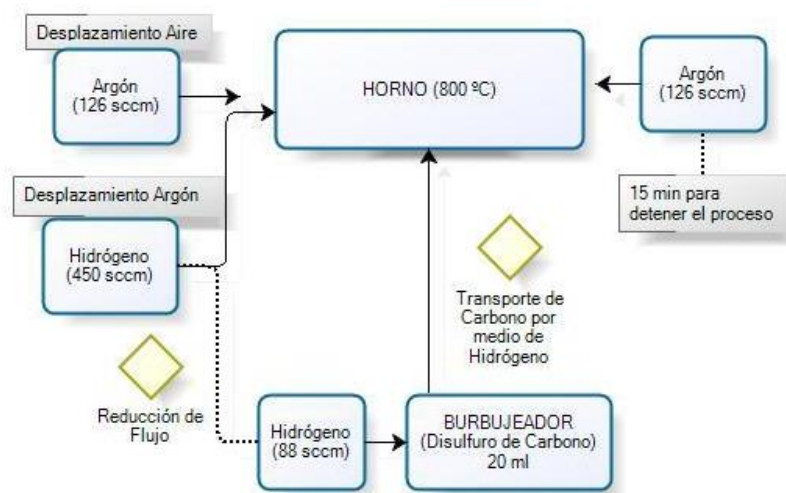


Figura A3.1. Proceso para la obtención de nanotubos de carbono

Al inicio, el argón puro (126 sccm) se introduce directamente en el tubo del horno durante varios minutos para desplazar el aire, posteriormente se eleva la temperatura al valor deseado (900 °C en aproximadamente 40 minutos). Cuando se alcanza la temperatura, se cierra el flujo de argón y se

introduce el hidrógeno puro (450 sccm) por 5 minutos con la finalidad de desplazar el argón restante, después de este tiempo, el flujo de hidrógeno se reduce (88 sccm) y se hace pasar por el burbujeador que contiene 20 mL de disulfuro de carbono durante 60 minutos.

El hidrógeno, que pasa por el burbujeador y el vapor del líquido son los únicos gases que son introducidos en el horno. Al final de este proceso, se detiene el flujo de hidrógeno por el burbujeador y es sustituido por el argón puro directamente en el horno (126 sccm, durante 15 minutos) para desplazar la mezcla restante (del vapor) de hidrógeno y vapor del líquido y por lo tanto, evitar cualquier depósito del material carbonoso indeseado durante la fase de enfriado del horno. Finalmente, el horno se apaga y se deja enfriar hasta temperatura ambiente con el flujo de argón.

## CARACTERIZACIÓN

### *Difracción de Rayos X*

Se obtuvieron películas de NiFe con espesor de 240 Å y 600 Å para 1 y 5 min, respectivamente. Las películas son policristalinas con estructura FCC sin orientación preferencial y las proporciones atómicas de Ni-Fe no pudieron determinarse ya que las películas eran muy delgadas para obtener un resultado preciso, sin embargo por EDS se determinó una composición de aproximadamente 50% de cada elemento.

En las figuras A3.2 y A3.3 se observan los difractogramas de las películas preparadas antes y después del crecimiento de nanotubos en los diferentes tiempos. Se realizó el análisis por DRX con la finalidad de identificar picos asociados con una fase cristalina de grafito, misma que no se presenta en alguna de las muestras. El comportamiento amorfo con un pico ancho centrado en ~25.1 es consistente con lo obtenido en resultados previos.

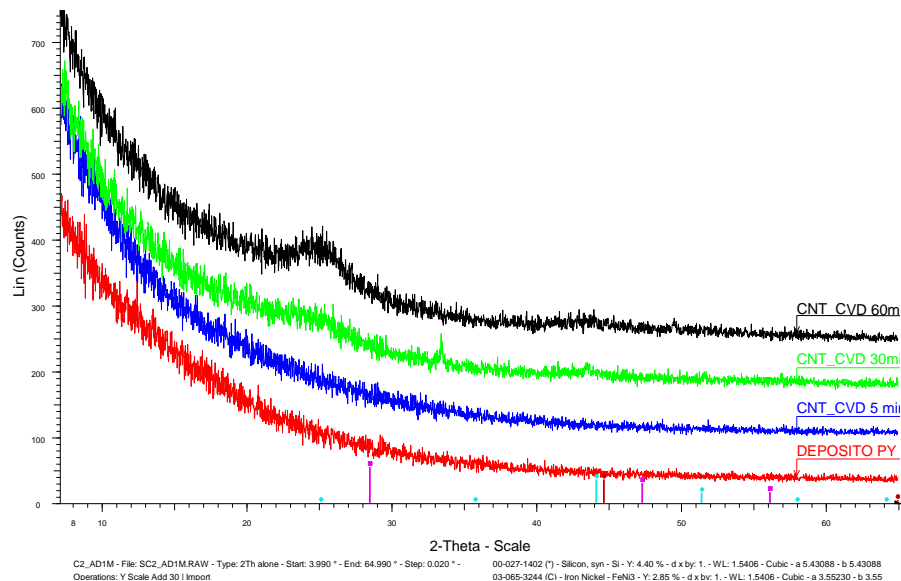


Figura A3.2. Difractogramas de las muestras muestra A, de 240 Å, película sin nanotubos y con nanotubos obtenidos para los diferentes tiempos (5,30 y 60 minutos).

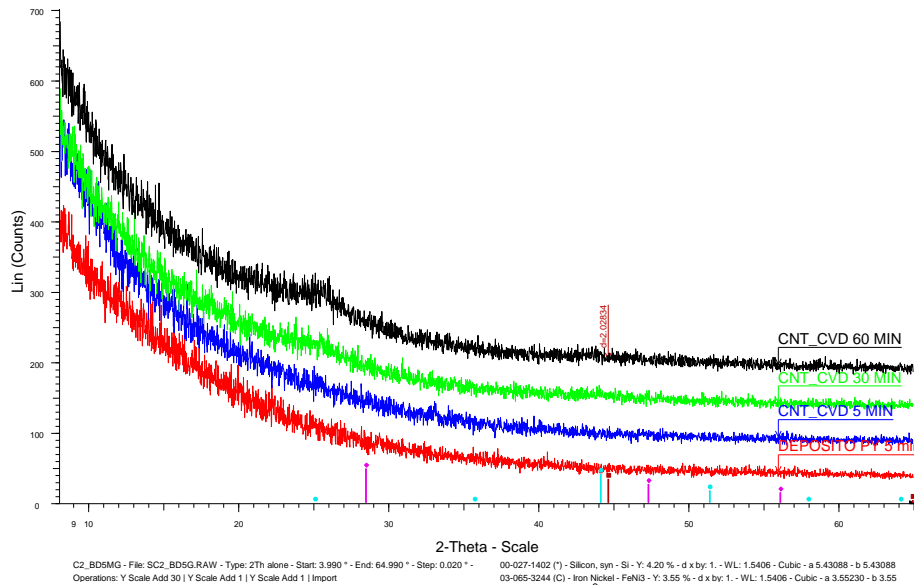


Figura A3.3. Difractogramas de las muestras muestra B, de 600 Å, película sin nanotubos y con nanotubos obtenidos para los diferentes tiempos (5, 30 y 60 minutos).

### Microscopía Electrónica de Barrido

La caracterización de las muestras se realizó en un SEM Leica con detector de EDS Pentafed, por EDS se cuantificó el azufre contenido en los nanotubos hallando un valor entre 2.81 -4.26 % atómico.

Las muestras se observaron distintas zonas de crecimiento a 5, 10, 25 y 50 kx. Con la finalidad de demostrar que si es posible usar las películas de NiFe como sustrato catalizador de nanotubos, en las figuras A3.4 y A3.5 solo se muestran las imágenes a 25 kx de los nanotubos con un tiempo de crecimiento de 5 minutos.

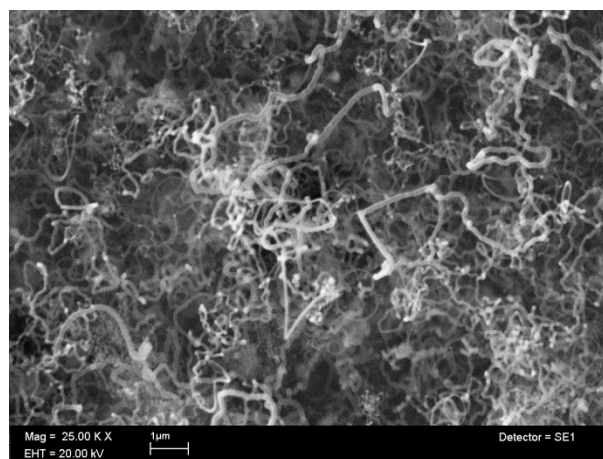


Figura A3.4. Muestra A de 24 nm de espesor. Crecimiento de Nanotubos por 5 minutos

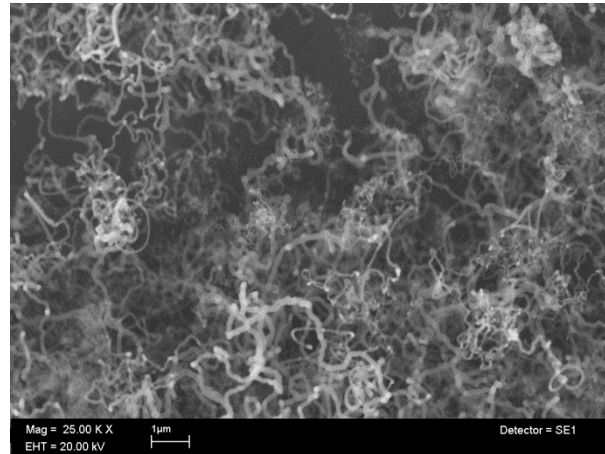


Figura A3.5. Muestra B de 60 nm de espesor. Crecimiento de Nanotubos por 5 minutos.

### Diámetro de los nanotubos

Se realizó un estimado del diámetro obtenido en los nanotubos en los diferentes tiempos de crecimiento, estas medidas se realizaron con el programa Paint.Net versión 3.5.11. Los resultados se observan en la gráfica ilustrada en la figura A3.6. Para los nanotubos de la muestra A (1 min, 240 Å) los diámetros se encuentran entre 60 y 130 nanómetros y para la muestra B (5 min, 600 Å) el diámetro estimado está entre 60- 165 nanómetros. Aunque estos valores son una estimación promedio, puede decirse que para obtener diámetros de nanotubos por debajo de los 100 nm el espesor de la película no es un factor influyente, sin embargo, no se tiene evidencia de cuál sea el tamaño de pared en estos nanotubos, que si puede verse beneficiado con la cantidad de catalizador presente en los sustratos.

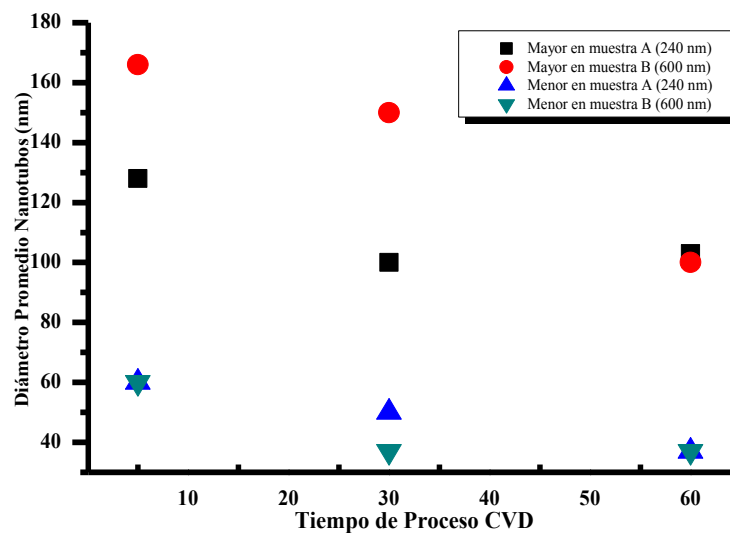


Figura A3.6. Diámetros promedio para los distintos tiempos de proceso en las muestras A y B. En todos los casos se indican el diámetro mayor y menor estimado.



En todas las muestras, de los tres diferentes tiempos, pudieron apreciarse nanotubos de gran longitud, haciéndoles parecer largas “fibras”. En ambos sustratos existen dos diámetros distintos y cuando hay mayor depósito los nanotubos son ligeramente más gruesos. Los diámetros se encuentran en un intervalo entre 40 nm y 160 nm.

## DISCUSIÓN

Las películas de NiFe utilizadas de espesores diferentes funcionaron como sustrato catalizador de nanotubos. Los análisis por EDS indican la presencia de azufre en un 4%, sin embargo los resultados de DRX no muestran presencia de FeS probablemente por el espesor de la película que representa muy poca cantidad para identificar este compuesto.

La disminución en la cantidad de NTC's presente en el sustrato, se debe básicamente al espesor de la película ya que existe menos cantidad de NiFe, ambos sirven como catalizador y la proporción de éstos varía ligeramente en la composición. Las características de depósito, tal como el crecimiento y la rugosidad pueden influir en este comportamiento.

Para todos los tiempos de crecimiento utilizados en ambos sustratos se aprecian dos diferentes tamaños de diámetro de los NTC's, aunque es ligeramente notorio que, para las películas más delgadas el tamaño del diámetro de los NTC's también disminuye.

Es importante mencionar que el objetivo a cubrir era el crecimiento de nanotubos sobre películas de NiFe se ha cumplió satisfactoriamente, pues hay poca literatura de ello.

## CONCLUSIONES

- Las películas de Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> % at. producidas en un sistema de sputtering en la variante de cátodo hueco, pueden ser utilizadas como sustrato catalizador en el crecimiento de Nanotubos de Carbono.
- Los nanotubos obtenidos tienen un diámetro promedio entre 40-130 nm y gran longitud, debido a ésta última no tienen crecer de manera ordenada, ya que presenta un crecimiento longitudinal aleatorio.
- El espesor de las películas influye ligeramente en el diámetro de los mismos.
- El tiempo del proceso CVD solo disminuye la presencia de nanotubos en toda la superficie de la película pero no limita el diámetro o la longitud.

[1] C. Taschner et al. / *Surface and Coatings Technology* 174 –175 (2003) 81–87

[2] W. López, S. Muhl, S. Rodil, *Vacuum*, 819-823.

[3] D. Mendoza, *Rev. Mex. Fis. S 53 (5) (2007) 9–12*

## TRABAJOS CITADOS

- [1] Oxford, Dictionary of English, Third Edition ed., Oxford Dictionaries, 2010.
- [2] B. Kindler, et al., «Preparation of target by sputter deposition,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 521*, pp. 222-226, 2004.
- [3] P. F. Little, A. von Engel., «Hollow-Cathode Effect and the Theory of Glow Discharges,» *Proceedings of The Royal Society A*, vol. 224, n° 1157, pp. 209-227, 1954.
- [4] A. Bogaerts, et al., «Hollow cathode discharges with gas flow: numerical modelling for the effect on the sputtered atoms and the deposition flux,» *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 14, pp. 191-200, 2005.
- [5] N. V. Gavrilov et al., *Surface and Coatings Technology*, n° 96, pp. 81-86, 1997.
- [6] Franz, G., *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- [7] Z. Hubicka, et al., *Surface and Coatings Technology*, vol. 160, pp. 114-123, 2002.
- [8] H. Conrads, M. Schmidt., *Plasma Sources Sci. Technol.*, n° 9, pp. 441-454, 2000.
- [9] A. F. Aleksandrov, et al., *Plasma Physics Reports*, vol. 30, n° 5, p. 398-412, 2004.
- [10] C. Schepers, J.A.C. Broekaert., *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 15, p. 61-65, 2000.
- [11] Kelly P.J., *J. Vacuum Science Technology*, vol. A, n° 3, p. 945, 1999.
- [12] A. Anders, *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, New York, 2000: Wiley, 2000.
- [13] M. Chen, R.M.G. William, B.J. Sealy, *Radiat. Effic. Def. Sol.*, vol. 14, n° 424, p. 149, 1997.
- [14] N.V. Gauvrilov, E.M. Oks., *Nuclear Instruments and Methods in Physics*, vol. Research A, n° 439, p. 32, 2000.
- [15] J. S. Schrader, J.L. Huguenin-Lovea, R.J. Soukupa, N.J. Iannoa, C.L. Exstromb, S.A. Darveaub, R.N. Udeyb, V.L. Dalal, *Solar Energy Mats. & Solar Cells*, n° 90, p. 2338, 2006.

- [16] C. Niikura, N. Itagaki, A. Matsuda, «Surf. & Coat. Tech.,» n° 201, p. 5463, 2007.
- [17] F. O. de Araujo, E. O. de Almeida, C. Alves, J. A. P. Da Costa, T. Dumelow, «Surf. & Coat. Tech.,» vol. 201, p. 2990, 2006.
- [18] Mifuji, H. Sakuma, K. Ishii., *J. Appl. Phys.*, vol. 10N102, p. 97, 2005.
- [19] E. M. Oks, A. Anders, I. G. Brown., *Rev. Sci. Instrum.*, n° 75, p. 1030, 2004.
- [20] D. Zhechev, V.I. Zhemenik , S. Tileva, G.V. Mishinsky, N. Pyrvanova, «Nucl. Instr. and Meth. in Phys.,» vol. Res. B, n° 204, p. 387, 2003.
- [21] E. Klawuhn, G. C. D' Couto, K. A. Ashtiani, P. Rymer, M. A. Biberger, K. B. Levy., *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A, n° 18, p. 1546, 2000.
- [22] Baguer et al., «Hybrid model for a cylindrical hollow cathode glow discharge and comparison with experiments,» *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 57, n° 2, p. 311–326, 2002.
- [23] V.I. Kolobov, L.D. Tsendin, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 4, p. 551–560, 1995.
- [24] Elías, Castells Xavier, *Sistemas de tratamiento térmico. Procesos a alta temperatura: la vitrificación y el plasma térmico.*(Ebook), Ediciones Díaz de Santos, Ediciones Díaz de Santos.
- [25] Ishii, K. Handa, S. Terauchi, H., «Sputtering of Cu in a high pressure atmosphere,» *Applied Surface Science*, Vols. %1 de %233-34, n° Issue C, pp. 1107-1113, 1988.
- [26] T. Jung, T. Kalber, V. Heide, *Surf Coat. Technol.*, Vols. %1 de %286-87, p. 218, 1996.
- [27] T. Jung A. Westpha, «Surf Coat. Technol.,» vol. 59, p. 171, 1993.
- [28] Albella, J.M., *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones.*, España: Editorial CSIC, 2003.
- [29] P. Pouloupoulos et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 11, pp. 9495-9515, 1999.
- [30] J. Shi, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vols. %1 de %2198-199, p. 251, 1999.
- [31] D. Mac Mathúna, *Magnetism in very thin films*, Dublin, 2001, p. 22.
- [32] U. Gradmann, «Handbook of Magnetic Materials,» de *Magnetism in Ultrathin Transition Metal*

- Films*, vol. 7, Elsevier Science Publishers B.V., p. 203.
- [33] T. Osaka et al., *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 34, n° 4, p. 1432, 1998.
- [34] P. C. Andricarcos & N. Robertson., *IBM J. Res. Dev.*, n° 42, p. 671, 1998.
- [35] H. Cho, et al., *Applied Surface Science*, n° 140, pp. 215-222, 1999.
- [36] S. Ingvarsson, et. al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, n° 251, p. 202–206, 2002.
- [37] H. Gong, et al., *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 8, 1999.
- [38] W. Oepts, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 218, pp. 114-116, 2000.
- [39] J. I. Langford et al., «*J. Appl. Cryst.*,» vol. 33, p. 964, 2000.
- [40] E. Camps, R. Ondarza, G. Anguiano, «Programa de cómputo para el diagnóstico de plasmas con sondas eléctricas,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 38, n° 5, pp. 825-835, 1992.
- [41] Tanarro I, Herrero V., «Large effects of small pressure changes in the kinetics of low pressure glow discharges,» *PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. 024006, n° 20, p. (7p), 2011.
- [42] Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*, London: Addison-Wesley, 1978.
- [43] Y. Wang, Y. Dong, J. Teng, W. Lai, Z. Ma, *Mats. Lett.*, n° 59, p. 2584, 2005.
- [44] Volmer M., Neamtu J., «Simulated and measured hysteresis curves for thin films,» *Physica B: Condensed Matter*, vol. Volume 372, n° Issues 1–2, p. 198–201, 2006.
- [45] D.M. Goebel, K. Jameson, I. Katz and I. Mikellides, «Potential Fluctuations and Energetic Ion Production in Hollow Cathode Discharges,» *Physics of Plasmas*, vol. 14, n° 103508, 2007.
- [46] Hayakawa, K. Wasa., *Handbook of sputter deposition technology. Principles, technology and applications*, USA: Noyes publications, 1992, p. 108.
- [47] «Sputter Yield,» IPPJ-AM-32, 1983. [En línea]. Available: [www.iap.tuwien.ac.at](http://www.iap.tuwien.ac.at). [Último acceso: 2014].
- [48] Popovic, N.; Bogdanov, Z.; Goncic, B.; Strbac, S.; Rakocevic, Z., «Reactively sputtered Ni, Ni(N) and Ni<sub>3</sub>N films: Structural, electrical and magnetic properties,» *Applied Surface Science*, vol. 255,

- n° 7, pp. 4027-4032, 2009.
- [49] C. Taschner et al., *Surface and Coatings Technology*, n° 174-175, pp. 81-87, 2003.
- [50] Lopez W., Muhl S., Rodil S., «The preparation of permalloy 80/20 thin films using a pulsed DC discharge in a hollow cathode,» *Vacuum*, vol. 83, n° Issue 5, pp. 819-823, 2009.
- [51] D. Mendoza, P. Santiago., *Rev. Mex. Fis.*, vol. S 53, n° 5, pp. 9-12, 2007.
- [52] Bardos L, Dusek V., Vanecek M., «New way for high-rate a-Si deposition,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 97/98, n° Part 1, pp. 281-284, 1987.
- [53] Jochen M Schneider, Suzanne Rohde, William D Sprou, Allan Matthews, «Plasma assisted physical vapour deposition,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, n° 33, pp. 173-186, 2000.
- [54] Bogaerts, A. et al., «Hollow cathode discharges with gas flow: numerical modelling for the effect on the sputtered atoms and the deposition flux,» *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 14, pp. 191-200, 2005.
- [55] Nave, Carl R. (Rod), «HyperPhysics,» Georgia State University, [En línea]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/kinetic/menfre.html#c1>.
- [56] Craus C.B., Rchezan A., Boerma D.O., Nieson L., *Journal of Physics Condens Matter*, p. 9227, 2004.
- [57] H. Baránková, L. Bárdos, «Comparison of pulsed dc and rf hollow cathode depositions of Cr and CrN films,» vol. 205, n° 17-18, 2011.
- [58] Karol Maca. et al ., «Ionized sputter deposition using an extremely high plasma density,» *J. Vac. Sci. Technol*, vol. 8, n° 4, pp. 1533-1537, 2000.
- [59] P. F. Little, A. Von Engel, «Hollow-Cathode Effect and the Theory of Glow Discharges,» *Proceedings of The Royal Society A*, vol. 224, n° 1157, pp. 209-227, 1954.