

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA



**ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS MEDIANTE
PULVERIZACIÓN CATÓDICA DE CÁTODOS MIXTOS
Y SU CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEB - EDX**

Trabajo Especial de Grado presentado por
María Antonieta Yépez Figueredo
ante la Facultad de Ciencias de la
ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito parcial para optar al título
de: **Licenciada en Física.**

Con la tutoría del Dr. Carlos Rojas.

Abril – 2017

Caracas – Venezuela

Escuela de Física

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA



**ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS MEDIANTE
PULVERIZACIÓN CATÓDICA DE CÁTODOS MIXTOS
Y SU CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEB - EDX**

Trabajo Especial de Grado presentado por
María Antonieta Yépez Figueredo
ante la Facultad de Ciencias de la
ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito parcial para optar al título
de: **Licenciada en Física.**

Con la tutoría del Dr. Carlos Rojas.

Abril – 2017

Caracas – Venezuela



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA



VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo Especial de Grado presentado por **María Antonieta Yépez Figueredo**, Cédula de Identidad **V-15913750**, bajo el título **“Elaboración de Películas Delgadas Mediante Pulverización Catódica de Cátodos Mixtos y su Caracterización Mediante MEB – EDX”**, a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de **Licenciada en Física**, dejan constancia de lo siguiente:

1. Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del Jurado, éste fijó el día 17 de mayo de 2017, a las 10:00 am, para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en la Sala de Seminarios Guillermo Ruggeri de la Escuela de Física, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado; todo ello conforme a los artículos 20, 21, 22, 25, 26 y 28 de la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente.
2. Finalizada la defensa pública del trabajo, el jurado decidió declararlo aprobado por considerar que se ajusta a lo dispuesto y exigido en la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente en sus artículos 1, 5 y 6.

Se levanta la presente acta a los 17 días del mes de mayo de 2017, dejándose también constancia de que, conforme a la normativa jurídica vigente, actuó como coordinador del jurado el tutor del Trabajo Especial de Grado, Prof. Carlos Eduardo Rojas Gutiérrez.

Jurado evaluador:

Prof. Joszaira Lárez
V-15200862
UCV

Prof. Jackeline Quiñones
V-11917857
UCV

Prof. Carlos Rojas
V-3968295
UCV



Para tí.

Cada persona marca su momento y su ahora.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque siendo el que representa el todo y cada uno de nosotros, en la energía que lo conformamos, permitió de distintas formas y representaciones la realización de este trabajo.

Al Profesor Carlos Rojas; fue la mano guía y el precursor del trabajo.

A los Profesores Lisseta D'Onofrio, Jozaira Lárez y Pierre Embaid, en el aporte en el desarrollo del trabajo y aporte en la parte emocional. Al Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias, a su Coordinadora, Profesora Caribay Urbina, y en especial al Licenciado Luis Errico, con sus conocimientos y conversaciones que se dieron en la caracterización de las películas en el MEB.

A Miguel Yépez, siendo mi apoyo emocional y económico, gracias por creer en mí. En especial al Ing. Leandro Delgado.

A las Licenciadas Carla Pérez y Anyiaura de la Cruz, por sus contribuciones tecnológicas y económicas. Al Licenciado Manuel Gutierrez por sus conocimientos y apoyo.

A los Licenciados Jairo Prato, Eric Sira, Ángel de Nóbrega y Johan Rojas, por la contribución en la información sobre la estructura para la realización del Trabajo Especial de Grado.

A todos, que son muchos, quienes con su granito de arena hicieron la montaña que es en este momento este trabajo, ya que nunca es demasiado el agradecimiento a quien no te abandonó en los momentos difíciles.

Gracias.

RESUMEN

Mediante el método de Pulverización Catódica DC con Magnetron se elaboraron películas delgadas de aleaciones binarias depositadas sobre sustratos de Silicio. Las películas fueron caracterizadas en cuanto a su composición y espesor efectivo mediante Espectroscopía de Rayos-X por Dispersión de Energías (EDX) y en cuanto a su morfología mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Las aleaciones binarias se elaboraron a partir de cátodos mixtos de los dos componentes, preparados a partir de placas metálicas de los elementos puros, exponiendo diferentes áreas relativas de acuerdo a la composición que se desee obtener y usando Argón como gas de trabajo. En particular, se prepararon aleaciones de CuPt a partir de cátodos de $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$, $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$ y $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$, donde las áreas relativas están expresadas como subíndices. Las películas fueron caracterizadas mediante EDX en un MEB utilizando un haz de electrones de 30 keV, con lo que se detectaron señales características de Rayos-X de intensidad I_i , correspondientes al Cobre y al Platino de la película (I_{Cu} , I_{Pt}), así como al Silicio correspondiente al sustrato (I_{Si}). Como valores característicos de la composición y espesor de las películas elaboradas se tomaron los cocientes de intensidades $R_{\text{Cu}}^{\text{exp}} = (I_{\text{Cu}}/I_{\text{Pt}})_{\text{exp}}$ y $R_{\text{Si}}^{\text{exp}} = (I_{\text{Si}}/I_{\text{Pt}})_{\text{exp}}$ para cada una de las películas elaboradas. A fin de determinar la composición y el espesor de las películas se usó un método sin estándares basado en la corrida de simulaciones de Monte Carlo para películas en el rango de composiciones atómicas de 0 a 100% Cu y de espesores de 0 a 1000 nm, con el objeto de predecir los cocientes de intensidades simuladas $R_{\text{Cu}}^{\text{MC}} = (I_{\text{Cu}}/I_{\text{Pt}})_{\text{sim}}$ y $R_{\text{Si}}^{\text{MC}} = (I_{\text{Si}}/I_{\text{Pt}})_{\text{sim}}$ a ser comparados con los cocientes de intensidades obtenidos experimentalmente. La caracterización mediante MEB reveló una estructura de crecimiento columnar de las películas, con espesores mayores a los proporcionados por el análisis EDX, lo cual corresponde a las menores densidades obtenidas en comparación con las películas densas que se suponen en las simulaciones de Monte Carlo. El método de análisis propuesto permite determinar tanto la composición como el espesor de las películas a partir de un solo espectro EDX.

Palabras clave: Películas Delgadas, Pulverización Catódica, MEB, EDX, Simulaciones de Monte Carlo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	15
ÍNDICE DE TABLAS	17
INTRODUCCIÓN	
CAPÍTULO 1	21
PELÍCULAS DELGADAS	21
1.1. Películas delgadas depositadas sobre sustratos.	21
1.2. Llegada y acomodo de los átomos sobre la superficie.	23
1.3. Adsorción o desorción en la superficie del sustrato.....	23
1.4. Difusión superficial de los átomos adsorbidos.	24
1.5. Nucleación y primeros estadios de crecimiento.	26
1.6. Crecimiento de la película.....	27
1.7. Pulverización Catódica DC.	30
1.8. Parámetros que influyen en la Pulverización Catódica.	31
1.9. Acumulación de tensiones.	33
1.10. Pulverizador Catódico.....	34
CAPÍTULO 2	36
ESPECTROSCOPIA DE RAYOS-X	36
2.1. Generación de Rayos-X con un haz de electrones.	36
2.2. Nomenclatura de los Rayos-X Característicos.	38
2.3. Probabilidad de Ionización. Sobrevoltaje.	40
2.4. Longitud de atenuación de los Rayos-X.	42
2.5. Obtención de valores de la longitud de atenuación.	44
2.6. Fluorescencia de Rayos-X.	46
2.7. Microscopio Electrónico de Barrido Analítico.....	46

2.8.	Análisis Cualitativo.	49
2.9.	Análisis Cuantitativo de una aleación binaria homogénea.....	50
2.10.	Composición Atómica y Composición en Peso.	52
CAPÍTULO 3.....		55
USO DE SIMULACIONES DE MONTE CARLO		55
3.1.	Generación de Rayos-X en función de la profundidad.....	55
3.2.	Simulaciones de Monte Carlo de trayectorias electronicas: Programa CASINO .	57
3.3.	Penetración del haz como función de E_0 y de Z	59
3.4.	Obtención de $\varphi(z)$ mediante simulaciones de Monte Carlo.	60
CAPÍTULO 4.....		62
ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ALEACIONES BINARIAS.....		62
4.1.	Elaboración de Películas de Aleaciones Binarias.....	62
4.2.	Cátodos Mixtos	64
4.3.	Caracterización de las películas de elaboradas	67
CAPÍTULO 5.....		70
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN POR EDX DE PELÍCULAS DE Cu-Pt		70
5.1.	Análisis Cualitativo.	70
5.2.	Análisis Cuantitativo.	72
5.3.	Resultados de las simulaciones de Monte Carlo.	74
5.4.	Determinación del espesor de las películas.....	83
CONCLUSIONES.....		87
BIBLIOGRAFÍA.....		88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Etapas iniciales de crecimiento de películas delgadas mediante técnicas de deposición en fase vapor.....	22
Figura 1.2: Esquema de la posiciones preferenciales de adsorción en una red cristalina ordenada.	24
Figura 1.3: Homogeneidad del recubrimiento obtenido en una superficie con escalones. .	25
Figura 1.4: Modos de Crecimiento.	27
Figura 1.5: Esquema de la morfología en cada una de las zonas.	29
Figura 1.6: Modelo TMD de zonas para la microestructura de las capas	31
Figura 1.7: Esquema de la configuración electrónica del Pulverizador Catódico con Magnetron.....	35
Figura 2. 1: Generación de un fotón de Rayos-X por un electrón incidente.	38
Figura 2. 2: Transiciones electrónicas en el átomo que dan lugar a Rayos-X de las series K, L y M.	39
Figura 2. 3: Gráfico de la sección eficaz de ionización como función del Sobrevoltaje.....	41
Figura 2. 4: Atenuación de un haz de Rayos-X atravesando un material homogéneo de densidad ρ y grosor d	43
Figura 2. 5: Camino x recorrido en la muestra por los fotones de Rayos-X.	44
Figura 2. 6: Página Web para calcular la longitud de atenuación.	45
Figura 2. 7: Gráfica de la longitud de atenuación vs. la energía de los Rayos-X.....	45
Figura 2. 8: MEB y EDX.....	47
Figura 2. 9: Componentes del Espectrómetro EDX..	48
Figura 2. 10: Espectro EDX de una muestra patrón de Cobre.	49
Figura 3. 1: Definición esquemática de la función $\phi(\rho z)$	55
Figura 3. 2: $\phi(\rho z)$ de la señal CuK_α en cobre metálico con $E_0 = 30 \text{ keV}$	56
Figura 3. 3: Trayectorias de electrones de 30 keV en Si.	58
Figura 3. 4: Curvas $\phi(\rho z)$ de SiK_α en Si para diferentes números de trayectorias.	59

Figura 3. 5: Z_{\max} para diferentes energías (Si, 20 keV y 30 keV) y diferentes números atómicos; Si(14), Cu(29) y Pt(78).	60
Figura 3. 6: Curvas $\phi(z)$ de la radiación CuK_α y CuL_α , generada en Cu ..	61
Figura 3. 7: Curvas $\phi(z)$ de la radiación CuK_α generada y detectada ..	61
Figura 4. 1: Preparación de substratos a partir de una oblea de Si.	62
Figura 4. 2: Pulverizador Catódico Q150R S.	63
Figura 4. 3: Elaboración de un cátodo de Cobre ..	64
Figura 4. 4: Cátodos mixtos.	65
Figura 4. 5: Muestras colocadas en el carrusel del MEB	68
Figura 5. 1: Espectros EDX de N° de cuentas en función de la energía de los fotones.	70
Figura 5. 2: Espectros EDX de películas de Cu-Pt/Si.	71
Figura 5. 3: Espectros EDX obtenidos. a) Bajas energías y b) Altas energías.	72
Figura 5. 4: Ajustes gaussianos de los picos CuK_α , PtL_α y SiK_α de la película Cu-Pt/Si elaborada con el cátodo mixto $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$	73
Figura 5. 5: Trayectorias de electrones fijando el espesor en 800 nm para composiciones atómicas 10%, 50% y 90% Cu ..	75
Figura 5. 6: Trayectorias de electrones para una película $\text{Cu}_{50\%}\text{Pt}_{50\%}/\text{Si}$, con espesores de a) 100 nm, b) 400 nm y c) 900 nm.	76
Figura 5. 7: Curvas $\phi(\text{Cu},z)$, $\phi(\text{Pt},z)$ y $\phi(\text{Si},z)$ para un haz de electrones de 30 keV en una película $\text{Cu}_{10\%}\text{Pt}_{90\%}/\text{Si}$ de 500 nm de espesor.	77
Figura 5. 8: Curvas $\phi(\text{Cu},z)$, $\phi(\text{Pt},z)$ y $\phi(\text{Si},z)$ para un haz de electrones de 30 keV en una película $\text{Cu}_{90\%}\text{Pt}_{10\%}/\text{Si}$ de 500 nm de espesor.	77
Figura 5. 9: Curvas $\phi(\text{Cu},z)$, $\phi(\text{Pt},z)$ y $\phi(\text{Si},z)$ para un haz de electrones de 30keV en una película $\text{Cu}_{50\%}\text{Pt}_{50\%}/\text{Si}$ de 100 nm de espesor.	78
Figura 5. 10: Curvas $\phi(\text{Cu},z)$, $\phi(\text{Pt},z)$ y $\phi(\text{Si},z)$ para un haz de electrones de 30keV en una película $\text{Cu}_{50\%}\text{Pt}_{50\%}/\text{Si}$ de 800 nm de espesor.	78
Figura 5. 11: Ajuste de la función $R_{\text{Si}}^{\text{MC}} (\% \text{Cu})$ para un película de 500 nm.	80
Figura 5. 12: $R_{\text{Cu}}^{\text{MC}}$ como función de la composición y del espesor.	81
Figura 5. 13: $R_{\text{Si}}^{\text{MC}}$ como función de la composición y del espesor.	81

Figura 5. 14: Montaje de canto de las muestras en el MEB.....	84
Figura 5. 15: Imágenes de electrones secundarios de vista lateral de las películas de Pt y de Cu	84
Figura 5. 16: Imagen de electrones secundarios de la vista lateral de las películas $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$, $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$ y $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$	85
Figura 5. 17: Imagen de electrones secundarios de la vista superior de las películas $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$, $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$ y $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Zonas de crecimiento de capa según Movcham y Demchysim	29
Tabla 2.1: Energías críticas de ionización para Platino, Cobre y Silicio.	41
Tabla 5.1: Matriz de Valores $R_{\text{Cu}}^{\text{MC}}$	79
Figura 5.2: Matriz de Valores $R_{\text{Si}}^{\text{MC}}$	80

INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas depositadas sobre sustratos constituyen sistemas físicos de gran interés por la gran diversidad de aplicaciones tecnológicas en las que son utilizadas, las cuales abarcan funciones tales como las decorativas, protectoras, ópticas, aislantes y las de servir como medios de grabación y de lectura de información.

Existe un interés especial en las películas constituidas por aleaciones y compuestos, pues las variaciones en su composición y espesor permiten estudiar un mayor número de propiedades, las cuales pueden conducir a un mayor número de posibles aplicaciones. Entre los métodos físicos de elaboración de películas se destaca por su versatilidad el de Pulverización Catódica DC en el que los átomos que constituirán la película se extraen de un blanco o cátodo sólido por bombardeo con iones de Argón, pasando de la fase sólida a la fase vapor, para ser luego depositados sobre un sustrato que se interpone en su camino. En el caso de aleaciones, comúnmente se utiliza un cátodo cuya composición es la misma de la aleación buscada como película, lo que implica adquirir o fabricar un cátodo para cada composición deseada, lo que puede resultar muy costoso y/o consumir demasiado tiempo. Con el interés de ganar versatilidad en la elaboración de películas de aleaciones, con los mismos elementos químicos constituyentes pero con diferente composición, decidimos ensayar con cátodos mixtos, formados por placas de los metales puros, con diferentes áreas expuestas al bombardeo. Siendo éste un método muy poco explorado nos propusimos investigar qué tan factible era, utilizando para ello el caso de aleaciones de CuPt en un pulverizador catódico, lo que permite que el blanco o cátodo mixto se elabore de forma sencilla.

La combinación en un solo instrumento de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con la Espectroscopía de Emisión de Rayos-X por Dispersión de Energías (EDX) constituye una técnica bastante generalizada para la micro-caracterización de materiales en cuanto a morfología y composición. En un MEB convencional la máxima penetración del haz de electrones en la muestra puede variar desde aproximadamente 1 μm en metales pesados como el Au hasta unos 8 μm en metales livianos como el Al. En el caso de aleaciones cuya composición es homogénea dentro del volumen sondeado por el haz, existen métodos de cuantificación ampliamente aceptados y normalmente usados, incluidos en los programas de análisis adquiridos con el espectrómetro [3]. No es este el caso cuando la muestra no es homogénea, como cuando se tiene una película delgada de espesor sub-micrométrico, depositada sobre un sustrato grueso y el espectro contiene señales características tanto de la película como del sustrato.

Además de poner en práctica un método sencillo de elaboración de películas delgadas de aleaciones con la composición deseada, nos proponemos implementar un método de cuantificación de películas delgadas para determinar tanto su composición como su espesor, basándose en los espectros EDX adquiridos y en los perfiles $\phi(\rho z)$, léase $f_i(\rho z)$, de

distribución en profundidad de la generación de Rayos-X característicos, obtenidos mediante simulaciones de Monte Carlo.

Con todo lo comentado anteriormente, a continuación se puntualizan algunos temas a desarrollar para comprender mejor la formación y la caracterización de las películas elaboradas. Para ello en el Capítulo 1 se desarrolla el tema de la formación de películas y el funcionamiento del aparato que se usa para obtenerlas, en el Capítulo 2 se trata el tema de la caracterización por medio de la Espectroscopía EDX, permitiéndonos entender los datos obtenidos de forma experimental y en el Capítulo 3 se explica el método de las simulaciones de Monte Carlo para la generación de perfiles $\varphi(\rho z)$, lo que nos permite detallar el análisis teórico relativo a la generación y emisión de Rayos-X característicos. En el Capítulo 4 se describe la metodología desarrollada y en el Capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos y las conclusiones de este trabajo.

CAPÍTULO 1

PELÍCULAS DELGADAS

1.1. PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATOS.

La palabra “película” tiene varias acepciones. Entre los significados que pasan por nuestra mente cuando se habla de ella están el de la “obra de arte cinematográfica”, el de la “placa de material sensible a la luz sobre la cual se graban las imágenes fotográficas” y el que nos interesa en este trabajo, que es el de “piel delgada y delicada” o el de “capa muy fina que cubre una cosa”. Este vocablo proviene del latín *pellicūla* (diminutivo de *pellis*, piel), “pielecita”, “piel de la fruta”. Al objeto que está recubierto por la película lo denominamos sustrato y a la capa que sobre él se deposita la denominamos ya sea “película delgada”, si su espesor va desde una monocapa hasta $1\ \mu\text{m}$ [1] o “recubrimiento”, si su espesor va desde $1\ \mu\text{m}$ hasta $1\ \text{mm}$. El límite de $1\ \mu\text{m}$ para el espesor de las películas delgadas es convencional y algo arbitrario, estando relacionado con el método de medida que usaremos. En un MEB la máxima energía del haz de electrones es de unos $30\ \text{keV}$, lo que hace que el haz pueda penetrar hasta una profundidad de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ en metales pesados como el Au, por lo que si queremos detectar señales de Rayos-X provenientes del sustrato debemos limitar a este valor el espesor de las películas de aleaciones con número atómico promedio $<\approx 80$.

La formación de las películas delgadas desde una fase de vapor depende de diversos parámetros tales como la naturaleza, orientación cristalográfica, temperatura y polarización del sustrato, la naturaleza de los átomos a ser depositados, su energía cinética, la presión y temperatura de la fase gaseosa y la separación fuente-sustrato. Para comprender el proceso de formación de la película debemos considerarlo desde el momento que el primer átomo llega al sustrato y la serie de etapas que se dan a nivel microscópico como la adsorción y posterior difusión superficial, la nucleación, el crecimiento de los núcleos formados, la formación de una capa continua, etc. [1]. El desarrollo de cada etapa depende de la etapa previa y también de los parámetros de deposición. Tomando en cuenta todas las etapas se puede, en principio, determinar la morfología y la estructura de la película formada. A pesar de que los materiales a utilizar y los métodos de deposición sean diferentes, los mecanismos de formación y crecimiento son muy similares.

Una forma muy simple para iniciar la explicación de la formación de películas delgadas, es con la condensación de un gas o vapor sobre una superficie. Aunque consideramos que es un fenómeno simple, en realidad es muy complejo, siendo un proceso termodinámico donde se suceden distintas etapas microscópicas, que comienzan con la llegada a la superficie del sustrato de los átomos del vapor para la formación de pequeñas estructuras de forma ordenada o desordenada a las que se les llama núcleos de crecimiento, que van a determinar la morfología y cristalinidad de la película. En el proceso de formación, cada uno de los átomos que va llegando a la superficie interacciona con los otros que se encuentran de forma individual o que ya son parte de los núcleos de crecimiento, habiendo entre ellos un intercambio de energía, permitiendo que los átomos se difundan en la superficie y sean adsorbidos en posiciones definidas. Este proceso se va repitiendo a medida que transcurre el tiempo durante el que continúa el proceso de deposición de los átomos.

En la Figura 1.1 se esquematizan las principales etapas presentes en la formación de una película delgada, las cuales resumimos a continuación:

- Llegada y acomodo de los átomos sobre la superficie.
- Adsorción/desorción de los átomos sobre la superficie.
- Difusión superficial de los átomos sobre la superficie.
- Nucleación, con formación de agregados atómicos.
- Crecimiento de la película.

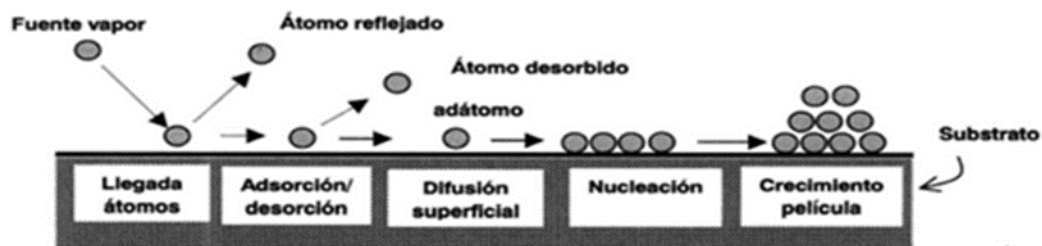


Figura 1.1. Etapas iniciales de crecimiento de películas delgadas mediante técnicas de deposición en fase vapor [1].

1.2. LLEGADA Y ACOMODO DE LOS ÁTOMOS SOBRE LA SUPERFICIE.

Al llegar los átomos a la superficie del sustrato, dependiendo de su energía y tipo de interacción adsorbato/adsorbente, puede ocurrir desde su fijación en la superficie hasta el choque elástico del átomo con el sustrato (átomo desorbido). En los distintos métodos de formación de películas la velocidad de deposición varía; así por ejemplo en los casos de deposición química y evaporación térmica su velocidad es del orden de los 0.14 nm/seg, mientras que en el caso del pulverizador catódico es de mayor magnitud, del orden de 1 a 8 nm/seg, y podemos considerar que a las velocidades con las que inciden los átomos no se va a modificar ni alterar la superficie del sustrato, sino que su energía cinética es transmitida a los átomos que se encuentran en la superficie, transformándose en calor [1].

En el proceso de llegada y de acomodo de los átomos, pueden ocurrir dos casos extremos de interacción; el primero es cuando la energía de llegada del átomo a la superficie es muy pequeña, pudiendo el átomo salir de la superficie, fenómeno al que se le llama reflexión especular. El segundo caso es cuando su energía es lo suficientemente alta como para que se dé una difusión superficial, quedando el átomo adsorbido sobre la superficie en un sitio energéticamente favorable.

1.3. ADSORCIÓN O DESORCIÓN EN LA SUPERFICIE DEL SUBSTRATO.

La adsorción es el proceso por el cual un átomo o molécula se adhiere a la superficie de un sólido. Es un fenómeno esencialmente bidimensional y se debe a la fuerza de atracción resultante de discontinuidades en la estructura. En consecuencia la adsorción hace que disminuya la energía libre.

Como mencionamos al principio, los átomos o moléculas al llegar a la superficie, debido a su energía cinética, generan vibraciones en los átomos de la red cristalina de la superficie y parte de esa energía se transforma en calor. El proceso de adsorción procede hasta tanto la energía haya llegado hasta su mínimo. Cuando todos los sitios del sustrato están ocupados, o cuando el empaquetamiento de las moléculas adsorbidas produce fuerzas contrarias, la adsorción llega a su equilibrio. Esto constituye un fenómeno dinámico entre el proceso de adsorción y el proceso opuesto llamado desorción.

El proceso de desorción puede ocurrir por distintas razones, cuando la energía de adsorción es pequeña en comparación con su energía cinética, por el aumento de la temperatura del proceso, etc. Cuanto mayor es el valor de la energía de adsorción y menor es la temperatura de la red (menor energía de vibración de la red), menor es la frecuencia de desorción siendo mayor el tiempo medio de residencia. La energía de adsorción depende de diversos factores, relacionados sobre todo con el tipo de enlace entre el átomo y el substrato y/u otros átomos (cuando se adsorbe sobre capas ya formadas) [1].

1.4. DIFUSIÓN SUPERFICIAL DE LOS ÁTOMOS ADSORBIDOS.

En el proceso de difusión, los átomos adsorbidos, denominados adátomos, recorren una cierta distancia sobre la superficie del substrato. Los adátomos pueden, o bien desorberse por evaporación o encontrar una posición donde la energía de enlace es más elevada que en otras posiciones. Estas posiciones de mayor energía de enlace suelen ser escalones, vacancias, enlaces no saturados y, en general, defectos en la superficie. Véase la Figura 1.2. El adátomo quedaría entonces enlazado con la superficie, iniciándose la formación de un “núcleo de crecimiento”.

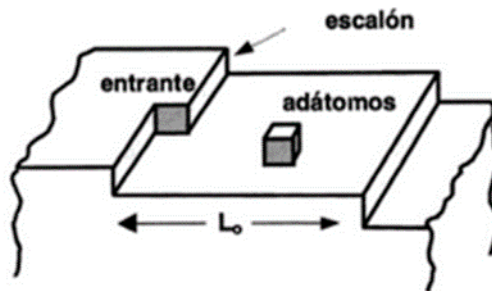


Figura 1.2. Esquema de las posiciones preferenciales de adsorción en una red cristalina ordenada [1].

Generalmente, las posiciones de máxima energía de adsorción están distribuidas estadísticamente sobre la superficie a diferentes distancias y también con diferentes valores de energía. Los átomos que llegan a la superficie con energías altas, de forma que tengan un tiempo de termalización con la superficie, pueden difundirse a distancias mucho mayores y llegar a posiciones que pueden corresponder a un mayor ordenamiento cristalino. Por lo contrario, cuando la energía de llegada de los átomos es pequeña su longitud de difusión es menor, y las posiciones de adsorción que se alcanzan son de menor energía de enlace. Estas

posiciones corresponden a enlaces con menor orden estructural, lo que podemos definir como material amorfo.

Una de las maneras de poder predecir la incorporación del átomo en la superficie, en el proceso de acomodación, adsorción y difusión, se basa en el conocimiento del llamado coeficiente de captura, σ , definido como:

$$\sigma = N^{\circ} \text{ de átomos incorporados} / N^{\circ} \text{ de átomos que llegan.}$$

El coeficiente de captura depende de los parámetros de los procesos de adsorción, desorción y difusión. Este coeficiente puede tener una gran influencia en la morfología de las capas depositadas, independientemente de otros factores. Dos casos extremos pueden contemplarse:

- Cuando los valores del coeficiente de captura son altos ($\sigma \sim 1$). Esto implica que la energía de adsorción sobre la superficie es elevada, el fenómeno de adsorción predomina sobre el de re-evaporación, o que el proceso se realiza a bajas temperaturas. En estas condiciones, aún cuando los átomos pueden difundirse sobre la superficie, quedan fijados en posiciones que estén más cerca a la posición de llegada, haciendo que el átomo llegue a los puntos más altos de la superficie, creando capas más gruesas en las zonas más altas en comparación a las que se encuentran más bajas.

- Cuando el coeficiente de captura tiende a cero ($\sigma \rightarrow 0$) muchos átomos vuelven a la fase vapor, esto permite que puedan fijarse a otros puntos, permitiendo que las películas sean más densas y homogéneas en espesor, así esté presente una superficie con relieves abruptos. Figura 1.3.

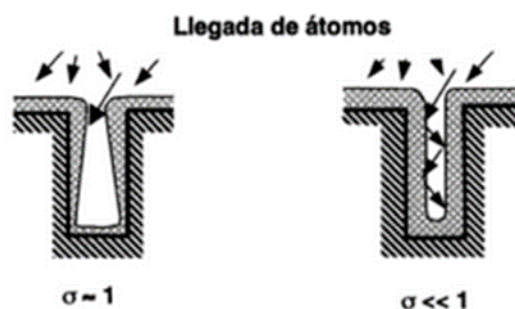


Figura 1.3. Homogeneidad del recubrimiento obtenido en una superficie con escalones, en los casos de coeficientes de captura alto o bajo [1].

1.5. NUCLEACIÓN Y PRIMEROS ESTADIOS DE CRECIMIENTO.

Los núcleos de crecimiento pueden estar constituidos por átomos individuales o por pequeñas agrupaciones de átomos, dependiendo de los parámetros que se encuentren en el proceso. En condiciones dadas de deposición, como temperatura, tasa de deposición, presión de los gases en la cámara, etc., los factores más importantes que controlan la cinética de formación de los núcleos son la naturaleza y el estado de la superficie, así como las energías de adsorción de los átomos a la superficie. Existen tres modos de crecimiento [1], dependiendo de los valores relativos entre la energía de enlace adátomo-adátomo, E_{enl} , y la energía de enlace de los átomos a la superficie, E_{ads} , tal como se puede observar de forma esquemática en la Figura 1.4.

- Modo de Frank-Van der Merwe : $E_{ads} > E_{enl}$

Este modo prevalece cuando el material depositado y el sustrato presentan un tipo de enlace y una estructura cristalina similar. Los átomos quedan adsorbidos en la posiciones de llegada. Si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden de forma homogénea en toda la superficie, con la formación de una monocapa. El crecimiento continúa después de monocapa en monocapa. Este modo de formación de capas está favorecido en sistemas epitaxiales cuando la interacción entre el sustrato y los átomos de la película es favorable, es decir, cuando la energía interfacial es baja y al mismo tiempo el desajuste de la red cristalina al pasar del sustrato a la película es pequeño.

Las películas resultantes del mecanismo de Frank van der Merwe son cristalinas, con superficies atómicamente planas, con la misma orientación cristalina del sustrato. Si la capa depositada y el sustrato tienen la misma estructura cristalina, es decir son isomorfos, el desajuste de red es pequeño y el crecimiento se realiza como si se tratase de un mismo cristal.

- Modo de Volmer-Weber: $E_{ads} < E_{enl}$

Al tener una energía de adsorción baja, los átomos que alcanzan la superficie tienden a difundirse sobre ella, interaccionando más entre sí que con el sustrato y dando lugar a pequeños núcleos de crecimiento. El crecimiento se inicia a partir de estos núcleos en forma de aglomerados o islas que coalescen para acabar formando una capa continua. Este es el modelo más frecuente y ocurre cuando la película y el sustrato están formados por materiales muy diferentes.

- Modo de Stranski-Krastanov.

Se forman una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas. Este tipo de formación está dado por las tensiones originadas durante el crecimiento como consecuencia de las diferencias entre los parámetros de red del sustrato y del material depositado.

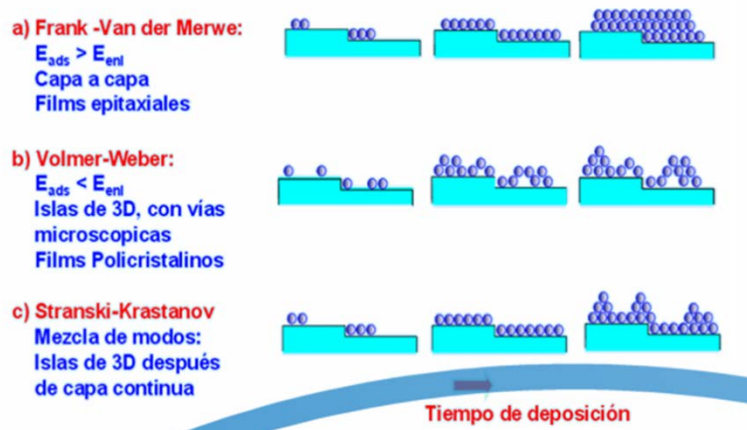


Figura 1.4. Modos de Crecimiento [1].

1.6. CRECIMIENTO DE LA PELÍCULA.

Una vez que las islas coalescen y se forma una capa continua del material depositado sobre el sustrato, los átomos que van llegando a la nueva superficie se incorporan a la microestructura de la capa mediante procesos de adsorción y de difusión superficial, igual que ocurre en las etapas iniciales. Pero también se pueden presentar nuevos procesos, como es la difusión de los adátomos a lo largo de las fronteras de grano o bien hacia el interior de los mismos, para llenar los poros y las vías que se hayan formado en la película en crecimiento. Estos dos últimos procesos generalmente aparecen a temperaturas más altas, siendo activados térmicamente. Sin embargo las correspondientes energías de activación suelen ser más elevadas que las de difusión superficial.

Empíricamente se ha demostrado que todas las energías que intervienen en el proceso se escalan proporcionalmente a la temperatura de fusión del material que forma la capa. Esto quiere decir, que los materiales con temperatura de fusión alta son los que tienen energías de activación más elevadas en cada uno de los procesos mencionados. Además, según sea la temperatura del proceso de deposición, predominará uno u otro de los mecanismos de nucleación y crecimiento citados. Así, a temperaturas bajas predomina la difusión superficial,

mientras que si el depósito se obtiene a temperaturas más elevadas los procesos dominantes pueden ser la desorción, la difusión a lo largo de las fronteras de grano o hacia el interior, en orden creciente de temperatura. Cada uno de estos mecanismos, a su vez, determina el modo de crecimiento, por lo que es lógico esperar que la morfología y estructura de las capas, y por lo tanto sus propiedades, dependan en última instancia de la relación T / T_{fus} , (donde T es la temperatura del substrato y T_{fus} es la temperatura de fusión del material depositado) independientemente de la naturaleza del material que se está depositando.

Las micro-estructuras formadas en el crecimiento de las películas van a depender de la relación mencionada en el párrafo anterior, lo que constituye el llamado modelo de Movcham y Demchysim, o modelo MD, que fue desarrollado en 1968, donde se considera la evolución de la micro-estructura en las capas obtenidas por evaporación térmica al vacío a diferentes valores de la relación T / T_{fus} [1]. Este modelo clasifica la estructura en cuatro tipos de zonas, como se recoge en la Tabla 1.1, lo cual se esquematiza en la Figura 1.5.

- Zona I ($0 < T / T_{\text{fus}} < 0.1$): a temperaturas bajas de deposición, los adátomos quedan atrapados en el punto de llegada a la superficie, por la poca energía para desorberse o difundirse, dando así una alta densidad de nucleación. Esto se debe a la inhibición de los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos. Se producen efectos de sombreado en la superficie, originados por la rugosidad de la misma. Cuando los átomos alcanzan la superficie con una cierta inclinación, los puntos más elevados de la superficie obstaculizan la llegada de los átomos sobre las áreas situadas detrás de ellos. Se obtienen así estructuras alargadas, con muchas vías intermedias, que apuntan en la dirección de llegada de los átomos. El fenómeno es favorecido cuando la presión de la fase vapor es alta; debido a la interacción con los átomos del gas, los átomos llegan a la superficie con menos energía. Estas estructuras alargadas se presentan tanto en el caso de materiales amorfos como cristalinos.

- Zona T, o de transición ($0.1 < T / T_{\text{fus}} < 0.3$): la llegada de los átomos ocurre en dirección normal y no hay efecto de rugosidad. En esta región de transición de la temperatura puede existir una cierta difusión superficial, superando incluso la posible rugosidad introducida por los núcleos iniciales. La formación de la película comienza por el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños, reflejando la densidad inicial de núcleos debido a la inmovilidad de las fronteras de granos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de adátomos entre granos vecinos de forma que los cristales, que por su orientación ofrecen una energía superficial más baja, incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. El crecimiento competitivo de los cristales hace que en las proximidades de la superficie tengan forma de V

invertida, alargándose a medida que aumenta el espesor. Todo ello da como resultado final una red densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

Zona	T_s/T_m	Características estructurales	Propiedades de la capa delgada
1	$0 < T/T_m < 0.1$	Fronteras de grano con vacíos, granos fibrosos. Esta zona es generada por la rugosidad del sustrato y la deposición oblicua	Dureza
Transición	$0.1 < T/T_m < 0.3$	Granos fibrosos Fronteras de grano densas	Alta densidad de dislocaciones Dureza, elevada resistencia, baja ductilidad
2	$0.3 < T/T_m < 0.5$	Granos columnares Fronteras de grano densas	Dureza Baja ductilidad
3	$0.5 < T/T_m < 1$	Granos largos equiaxiales Superficie brillante	Baja densidad de dislocaciones Granos suaves recristalizados

Tabla 1.1. Zonas de crecimiento de capa según Movcham y Demchysim [1]. ($T_m \equiv T_{fus}$).

- Zona II ($0.3 < T / T_{fus} < 0.5$): En esta región de temperaturas el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. El tamaño de los granos es ahora mayor debido a los fenómenos de coalescencia entre núcleos. La estructura es también de tipo columnar, densa, formada por granos microcristalinos, cuyo diámetro medio aumenta con la relación T / T_{fus} . La superficie tiende a estar facetada. Como en el caso anterior, las capas presentan buenas propiedades mecánicas.

- Zona III ($0.5 < T / T_{fus} < 1$): La estructura está dominada por fenómenos de difusión interna y de recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria. Debido a esto, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar, en el lado de T bajas, a tipo equiaxial, en el lado de T altas, acercándose a la que existe en un material masivo.

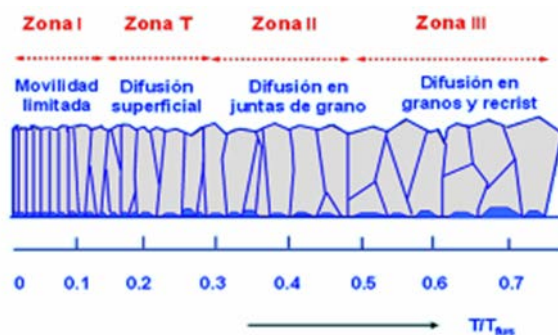


Figura 1.5. Esquema de la morfología en cada una de las zonas [1].

1.7. PULVERIZACIÓN CATÓDICA DC.

Cuando la superficie de un blanco sólido es bombardeada con iones energéticos, de esa superficie pueden salir los átomos constituyentes del blanco, los cuales pueden viajar hasta un sustrato para formar sobre él una película. Los iones que bombardean el blanco no tienen que provenir de un cañón de iones sino que pueden generarse a partir de un gas en contacto con la superficie del blanco, mediante la aplicación de un alto voltaje entre un par de electrodos ánodo-cátodo que origine una descarga luminiscente, donde el cátodo será el blanco bombardeado por los iones, ya que atraerá hacia él a los iones positivos de la descarga. Este método de elaboración de películas se conoce como Pulverización Catódica DC. El gas de la descarga o gas de trabajo suele ser un gas inerte, típicamente Ar, en el que una fracción de los átomos pasan a ser iones Ar^+ , los cuales son acelerados hacia el cátodo o blanco, chocando con él y haciendo que por efecto del choque se eyecten átomos constituyentes del mismo.

En el caso de capas depositadas mediante la técnica de Pulverización Catódica, la interacción de los átomos eyectados desde el blanco con los átomos del gas de la descarga reduce la energía de llegada de los átomos a la superficie. J.A. Thornton tuvo en cuenta este hecho añadiendo una nueva variable, la presión del gas de trabajo [1]. Así, cuando la deposición se realiza a presiones relativamente altas, los átomos eyectados llegan a la superficie con menos energía que si la deposición se hace a presiones más bajas. En este modelo se asume también el mecanismo de crecimiento de Volmer-Weber, aunque en este caso el proceso de difusión de los adátomos está determinado no sólo por la temperatura de la superficie sino también por la energía de llegada de los átomos a la superficie: una mayor energía de llegada implica a su vez una mayor distancia de difusión. Podemos decir que la morfología y estructura final de las capas obtenidas por pulverización catódica a presiones crecientes será similar a la propuesta en el modelo de MD, pero desplazada en la escala de temperaturas. El modelo conjunto de Thornton, Movcham y Demchysim se conoce como modelo TMD de zonas y está representado en la Figura 1.6.

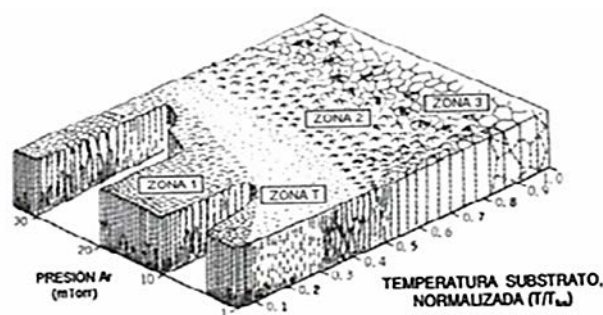


Figura 1.6. Modelo TMD de zonas para la microestructura de las capas en función de T/T_{fus} para diferentes presiones [1].

1.8. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA PULVERIZACIÓN CATÓDICA.

La preparación de películas por pulverización catódica es un proceso complejo, donde se tiene que considerar la composición, morfología, microestructura, espesor y propiedades, las cuales están ligadas a un gran número de parámetros, tales como la energía cinética de los átomos que llegan a la superficie, la velocidad de crecimiento, la temperatura y el estado de la superficie, la geometría de la cámara, etc. Es decir, es un proceso muy sensible a diversos parámetros y por lo tanto, para obtener muestras con propiedades específicas y/o reproducibles, es necesario tener un buen control de dichos parámetros.

Dentro de los parámetros que podemos controlar y sus posibles mecanismos de control se nombran a continuación los siguientes:

- Voltaje del cátodo: cuanto mayor sea el voltaje, la ionización del gas del trabajo es mayor y las partículas pulverizadas tendrán inicialmente más energía, ya que los iones atraídos hacia el cátodo lo impactan con más energía cinética. Una mayor cantidad de iones y que incidan sobre el blanco con más energía también implica una mayor tasa de pulverización, dando un aumento de la velocidad de crecimiento. Hay que tomar en cuenta que a mayor pulverización también hay una mayor densidad de partículas y con ello más colisiones, por lo tanto menos recorrido libre, reduciendo tanto la tasa de depósito como la energía de llegada de los átomos a la superficie. Es decir, hay que buscar un valor de voltaje óptimo.
- Corriente de descarga del plasma: cuanto mayor sea la corriente, mayor será la ionización, por lo tanto es mayor la tasa de pulverización. No obstante, como en el caso anterior, ello no implica un aumento de la tasa de depósito y es necesario encontrar un valor

óptimo. El producto de estas corrientes por el voltaje del cátodo es lo que se denomina potencial del plasma.

- Gas de trabajo: este es un factor que condiciona el rendimiento de la pulverización, la tasa de pulverización y la energía con la que salen las partículas arrancadas. Además, también condiciona la pérdida de energía de los átomos pulverizados en cada una de las colisiones previas a su llegada a la superficie del sustrato.
- Presión del gas de trabajo: A presiones más elevadas, habrá mayor densidad atómica, dando así un mayor número de colisiones que hacen disminuir la energía de llegada de los átomos a la superficie. Además, habrá un mayor número de iones bombardeando el cátodo, dando como resultado un aumento en la tasa de pulverización. Sin embargo, como en los casos anteriores, esto no implica en sí un aumento de la tasa de depósito. Por otro lado, el aumento de la concentración atómica en fase gaseosa hace que el recorrido libre medio de los electrones disminuya, por la pérdida de energía entre choque y choque, de manera que el número de átomos ionizados se reduce y por tanto la tasa de crecimiento. Todo esto implica que nuevamente es necesario encontrar un valor óptimo de presión de trabajo.
- Distancia entre el blanco y el sustrato: a mayor distancia, la probabilidad de colisiones entre partículas en fase vapor aumenta, disminuyéndose la energía de llegada de las partículas a la superficie. El mayor número de colisiones también disminuye la tasa de depósito.
- Polarización del sustrato: Una polarización negativa permite el bombardeo iónico del sustrato.
- Temperatura: los átomos pulverizados que inciden sobre la superficie, así como los electrones y las moléculas del gas de trabajo, liberan su energía y producen un aumento de la temperatura del sustrato. Las características de la película están influenciadas significativamente por la temperatura. Por lo tanto, se puede favorecer un tipo de crecimiento u otro si se decide o no enfriar los sustratos. En algunos casos, por el contrario, se instalan sistemas de calentamiento.
- Estado de la superficie: la presencia de impurezas y de rugosidades (escalones, defectos de superficie, etc.) tiene un papel muy importante en la adhesión entre la película y el sustrato, así como en el resto de características de la película. Es por ello que, previo a la introducción del gas de trabajo, ha de realizarse un vacío en la cámara de depósito para evitar la presencia de componentes gaseosos presentes en el aire que puedan interactuar con el gas del pulverizador catódico (gas de trabajo más los átomos pulverizados) y/o la superficie del sustrato, quedándose adsorbidos. Además, el estado de la superficie se puede modificar:

limpiando los substratos para eliminar la suciedad más superficial y atacando el substrato con un plasma.

- Tiempo de crecimiento: según la tasa de depósito, el tiempo de crecimiento determina el espesor de las películas. Mayores espesores implican generalmente, mayor acumulación de defectos cristalográficos y por lo tanto mayores tensiones internas.

Todos estos parámetros son intrínsecos de cada sistema de deposición. Es decir, no se pueden extrapolar unas condiciones de depósito particulares a otro sistema esperando obtener películas con las mismas propiedades.

1.9. ACUMULACIÓN DE TENSIONES.

Se sabe que durante el proceso de pulverización catódica las películas pueden acumular grandes tensiones internas. Existen dos tipos de tensiones: las tensiones térmicas y las tensiones intrínsecas [1].

Las tensiones térmicas son fruto de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de los materiales que constituyen la película y el substrato. Por su parte, las tensiones intrínsecas se pueden definir como la componente de las tensiones totales que no se pueden atribuir a las tensiones térmicas. Son el resultado del efecto acumulado de los defectos cristalográficos que se originan en la película durante el depósito, así como de las dislocaciones provocadas por la diferencia existente entre los parámetros de red de la película y del substrato. Las tensiones intrínsecas son muy dependientes de las condiciones de deposición.

Las tensiones pueden ser de tracción o de compresión, aunque, en nuestro caso particular, cobran mucha importancia las últimas. El principal mecanismo generador de esfuerzos compresivos es el bombardeo continuo de las partículas energéticas, tanto del material a depositar como del gas de trabajo, que llegan a la superficie y presionan el material. Es lo que se conoce como el efecto de martilleo atómico. Este efecto es extremadamente dependiente de la energía con la que llegan los átomos al substrato.

Por lo general, es muy difícil que las tensiones acumuladas, también llamadas tensiones residuales, se puedan relajar completamente. Además, en el caso de las tensiones intrínsecas, éstas se hacen mayores a medida que aumenta el espesor de la película. No obstante, el enlace entre la película y el substrato tiene que ser capaz de soportar la fuerza resultante de la integral

de todas las tensiones a lo largo de la película; de lo contrario, se puede producir agrietamiento, pandeo y delaminación de las películas. En definitiva, una mala adhesión entre éstas y el sustrato.

1.10. PULVERIZADOR CATÓDICO.

La deposición de películas sobre sustratos mediante el método de Pulverización Catódica se lleva a cabo en un equipo conocido como Cubridor Iónico o Pulverizador Catódico. El Pulverizador Catódico DC es un sistema que se compone de un cátodo (que sería el blanco a pulverizar) y de un ánodo que está conectado a potencial de tierra, los cuales están contenidos en una cámara de vacío que permite que el sistema de cátodo y ánodo estén a bajas presiones, en el régimen de vacío medio [2]. En algunos casos el ánodo es la carcasa que rodea al cátodo y en otros es la base donde se coloca el sustrato o las paredes de la cámara misma).

En el mercado existen distintos tipos de pulverizadores catódicos, desde el más sencillo como el de corriente directa o DC, hasta los más complejos como el Pulverizador Catódico DC con Magnetron o el de Radiofrecuencia o RF con Magnetron.

Para el desarrollo de esta investigación trabajamos con el Pulverizador Catódico DC con Magnetron. Este tipo de pulverizador tiene la característica de presentar un campo magnético cercano al blanco, de unos cientos de Gauss; lo bastante débil para no afectar de manera importante la trayectoria de los iones, pero suficientemente intenso como para producir el efecto Magnetron sobre los electrones del plasma, confinándolos en una región con forma de anillo, cercana al cátodo. Debido a que los electrones describen esa trayectoria confinada en el gas, en esa región anular aumenta la probabilidad de ionizar el gas de trabajo, con el consiguiente aumento de la corriente de iones. El efecto final es un aumento de la tasa de eyección de átomos desde el blanco. Además, el plasma queda separado del sustrato por lo que se reduce el posible daño producido en él por la radiación.

Para el funcionamiento del Pulverizador Catódico con Magnetron se requiere de algunos dispositivos complementarios, tales como como un sistema de bombeo que permita alcanzar el vacío requerido en la cámara, un sistema de admisión del gas de trabajo, un sistema de medición de la presión del gas de trabajo, refrigeración para el cátodo de ser necesaria, un sistema de control de voltaje y corriente y la posibilidad de movimiento del sustrato durante el proceso de deposición, entre otros. En algunos Pulverizadores Catódicos se trabaja con una

bomba turbo molecular, pero en el caso del presente trabajo sólo se manejó una bomba mecánica de paletas.

En la Figura 1.7 podemos observar de forma esquemática la configuración electrónica del cátodo en el Pulverizador Catódico con Magnetrón.

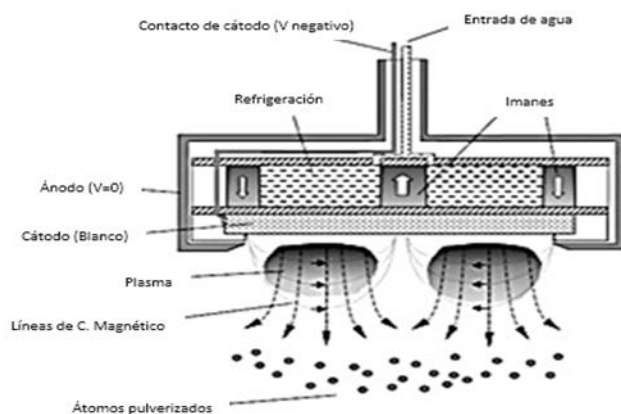


Figura 1.7. Esquema de la configuración electrónica del Pulverizador Catódico con Magnetrón [2].

CAPÍTULO 2

ESPECTROSCOPIA DE RAYOS-X

2.1. GENERACIÓN DE RAYOS-X CON UN HAZ DE ELECTRONES.

Los tubos convencionales de Rayos-X consisten de una pequeña cámara al vacío en la que los electrones emitidos térmicamente por un filamento son acelerados con energías de varias decenas de keV hacia un blanco o ánodo de un elemento metálico puro. Los electrones penetran en el material del ánodo hasta una profundidad de unos pocos μm , causando ionizaciones en los niveles internos de los átomos constituyentes, los cuales pueden desexcitarse mediante transiciones electrónicas que conducen a la emisión de Rayos-X característicos del material del blanco, que pueden escapar del tubo al atravesar una delgada ventana de Berilio. Además de esta radiación característica, con energías bien definidas, también se genera una radiación continua, conocida como radiación de frenado, producto de las desviaciones de trayectoria o desaceleraciones que sufren los electrones dentro del blanco. Así, por ejemplo, en un “Tubo de Cobre” de los usados para Difracción de Rayos-X, se tiene como ánodo una placa de Cobre y para la difracción se utiliza la radiación Cu K_α que sale de él.

Algo muy similar ocurre en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), donde un haz de electrones de varias decenas de keV incide sobre la muestra bajo estudio, la cual constituiría el blanco, colocada en una cámara al vacío, causando en ella ionizaciones en niveles atómicos internos que conducen a la generación de Rayos-X característicos de los elementos químicos presentes en la zona irradiada por el haz, la cual puede ser muy pequeña si el haz es enfocado sobre un punto particular de la muestra. Si al MEB se le incorpora un espectrómetro capaz de determinar la energía (o la longitud de onda) de los Rayos-X que emanan de la muestra, producto de la excitación causada por el haz de electrones, le estaremos proporcionando capacidades micro-analíticas para identificar los elementos químicos que conforman la muestra, mediante la obtención de un espectro de Rayos-X. En el espectro aparecerán los picos característicos, superpuestos sobre el fondo continuo de la radiación de frenado. La radiación de este fondo puede tomar cualquier valor energético, desde 0 hasta la energía original del electrón incidente E_0 . Los Rayos-X característicos que detectamos en el MEB generalmente tienen energías entre 0,1 y 20 keV [3].

La intensidad de la radiación continua es importante en la espectrometría de Rayos-X porque forma un fondo sobre el que sobresalen los picos característicos. Una vez que se crea un fotón con una energía específica, es imposible determinar si se trata de un fotón de radiación continua o de un Rayo-X característico. De este modo, la intensidad de fondo debida al proceso continuo, que se produce con la misma energía que un Rayo-X característico, establece un límite a la cantidad mínima de un elemento que puede detectarse. Por lo tanto, el continuo se considera generalmente como una molestia para el analista. Sin embargo, debe observarse que el continuo lleva información sobre el número atómico promedio en el espécimen y por lo tanto sobre su composición total.

Un electrón del haz puede interactuar con los electrones de una capa interna C de un átomo del espécimen, expulsando un electrón de esa capa. El átomo queda entonces como un ión con una vacancia en un nivel interno E_C , es decir como un átomo en un estado altamente excitado. El electrón incidente se aleja del átomo habiendo perdido al menos la energía E_C . El electrón expulsado abandona al átomo con una energía cinética desde pocos eV a varios keV, dependiendo de la interacción particular. El átomo queda en un estado excitado con un electrón faltante en la capa interna. El átomo se relaja hasta su estado fundamental dentro de aproximadamente 1 ps, a través de un conjunto limitado de transiciones permitidas que llevan a un electrón de una capa más externa a llenar la vacante dejada en la capa del nivel interno.

Las energías de los electrones en los niveles de energía del átomo están claramente definidas, con valores característicos para cada elemento químico. La diferencia de energía entre niveles electrónicos viene a ser también un valor específico o característico para cada elemento químico. El exceso de energía del átomo ionizado puede liberarse durante la relajación de una de dos maneras posibles. Una de ellas es el proceso Auger, en el cual la diferencia en las energías de los niveles electrónicos involucrados en la transición es transmitida a otro electrón, expulsándolo del átomo como un electrón con una energía cinética específica característica. La otra es el proceso de emisión de Rayos-X característicos, en el que la diferencia de energía entre los niveles involucrados en la transición se expresa con la emisión de un fotón, el cual tiene una energía claramente definida.

En la Figura 2.1 esquematizamos el proceso de creación de un fotón de Rayos-X de la serie K, mostrando cómo el estado vacante en la capa de electrones más interna (capa K) se llena gracias a una transición electrónica desde el siguiente nivel (capa L). Por lo tanto, la energía del Rayo-X K producido es igual a la diferencia en energía entre la capa K y la capa L. La situación actual es más complicada que esto porque la capa L se divide en subcapas.

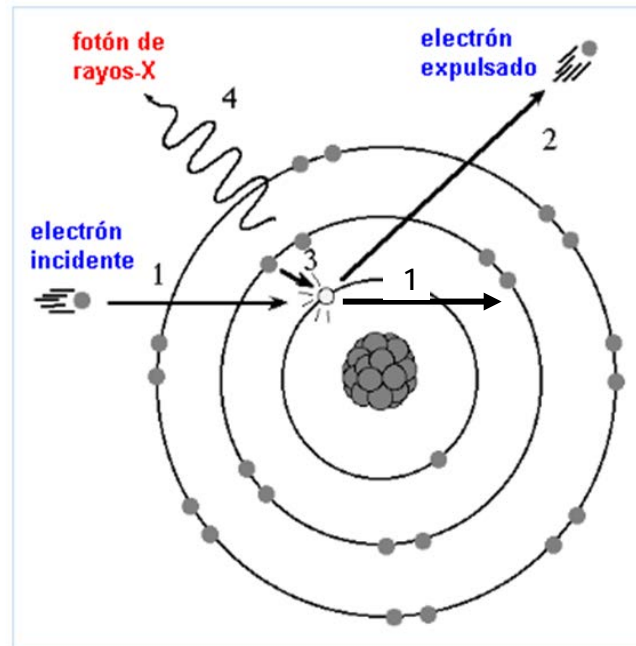


Figura 2.1. Generación de un fotón de Rayos-X por un electrón incidente.

2.2. NOMENCLATURA DE LOS RAYOS-X CARACTERÍSTICOS.

La energía total de un átomo puede obtenerse a partir de la suma de las energías de sus diferentes niveles electrónicos multiplicadas por la respectiva población de electrones. En el caso de un átomo neutro esta energía total corresponde a la energía del estado fundamental del átomo. Si se ioniza al átomo en un nivel K, la más ligada al núcleo, la energía del átomo aumenta en el valor correspondiente a la energía de ligadura del electrón en ese nivel, quedando el átomo en un estado altamente excitado. Esta situación es inestable y hace que un electrón del nivel L baje al nivel K para llenar la vacante, por lo que la energía del átomo desciende hasta el valor de la energía de ligadura del electrón en el nivel L, quedando aún en un estado excitado y posteriormente relajándose mediante una nueva transición hacia ese nivel y así sucesivamente [3]. Las transiciones hacia el nivel K dan origen a la serie K de Rayos-X, las transiciones hacia el nivel L a la serie L y las transiciones hacia el nivel M a la serie M. En la Figura 2.2 se muestran estas series en colores rojo, verde y azul respectivamente.

Los Rayos-X resultantes de las transiciones de electrones desde la capa L a la capa K se designan como K_{α} y los Rayos-X resultantes de las transiciones de electrones desde la capa M a la capa K se designan como K_{β} . Debido a que la diferencia de energía entre las capas K y M

es mayor que entre las capas K y L, la energía de los Rayos-X K_{β} es mayor que la de los Rayos-X K_{α} . Por ejemplo, para el Cobre, la radiación K_{α} tiene una energía de 8,04 keV y la K_{β} tiene una energía de 8,90 keV.

Como se indica en la Fig. 2.2, las capas L, M y N pueden dividirse en subcapas de energía ligeramente diferente, dando lugar a líneas de Rayos X adicionales. Por ejemplo, para el Cobre, diferentes transiciones desde subcapas de las capas L, M y N hacia la capa K producen las líneas $K_{\alpha 1}$ (8,048 keV, una transición desde la subcapa L_{III}) y $K_{\alpha 2}$ (8,028 keV, una transición desde la subcapa L_{II}) y varias líneas K_{β} a partir de transiciones desde las capas M y N: $K_{\beta 1}$ (8,905 KeV, desde M_{III}), $K_{\beta 2}$ (8.976 keV, desde $N_{III,IV}$) y $K_{\beta 5}$ (8.977 keV, desde $M_{IV, V}$).

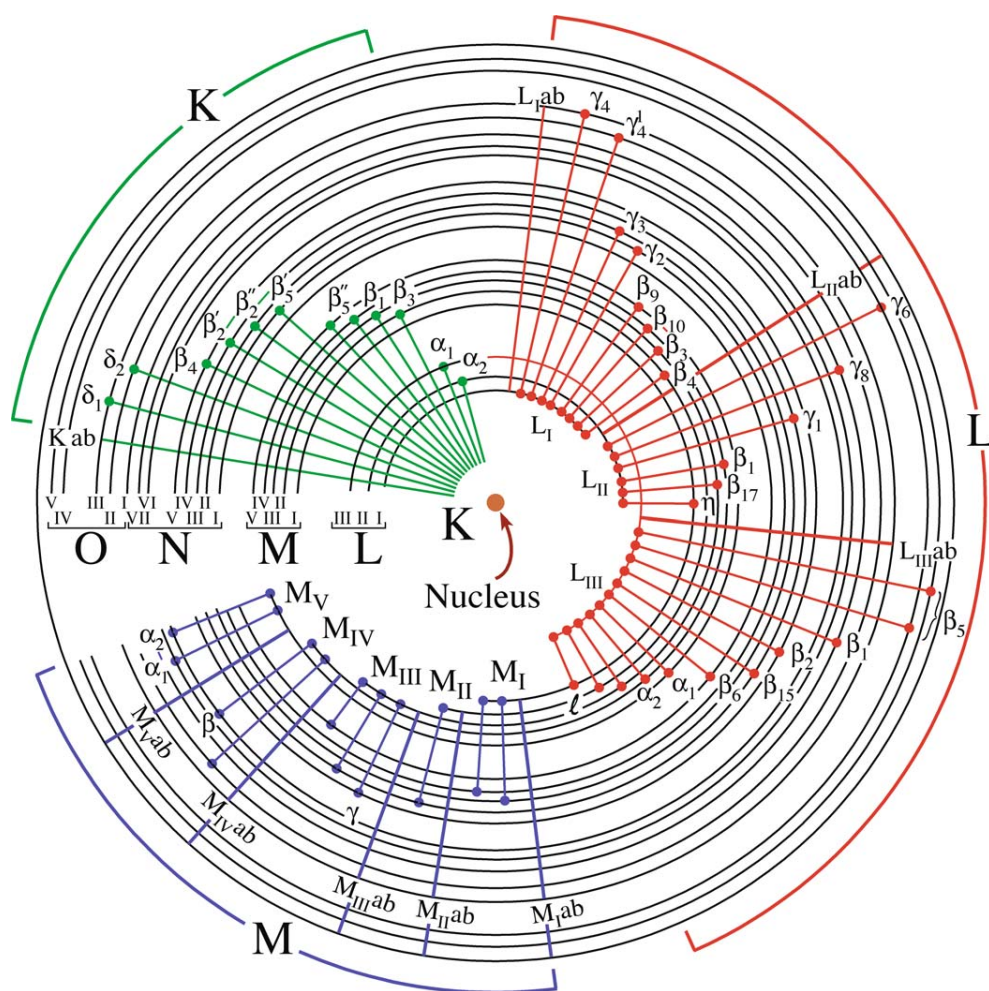


Figura 2.2. Transiciones electrónicas en el átomo que dan lugar a Rayos-X de las series o familias K, L y M [3].

La ionización primaria implica la eliminación de un electrón de un estado ligado en un nivel E_C de forma efectiva, sacándolo fuera del átomo, es decir, desligándolo de él. E_C corresponde a la energía crítica de ionización, la mínima energía que debe tener el haz de electrones para ionizar al átomo en ese nivel. Sin embargo, los Rayos X característicos se generan a partir de transiciones entre estados ligados y por lo tanto, la energía del Rayo-X característico es siempre menor que la energía crítica de ionización de la capa de la que se extrajo el electrón original. Por lo tanto, como $E_{K\alpha} = E_K - E_L$ y $E_{K\beta} = E_K - E_M$, se tendrá que $E_{K\alpha} < E_{K\beta} < E_K$.

Otra forma de denotar los Rayos-X característicos, más moderna, es dar de manera consecutiva las designaciones de las capas involucradas en la transición, comenzando por la capa donde ocurrió la ionización. Retomando el ejemplo anterior, vemos que de esta manera la nomenclatura moderna KL_{III} correspondería a la nomenclatura tradicional $K_{\alpha 1}$.

2.3. PROBABILIDAD DE IONIZACIÓN, SOBREVOLTAJE.

La energía crítica de ionización E_C , también conocida como umbral de ionización o borde de absorción de Rayos-X tiene un valor muy bien definido, correspondiente a la energía de ligadura del electrón a ser extraído desde un nivel dado. Cada nivel y subnivel de una especie atómica dada tiene un umbral de ionización diferente. Por ejemplo, consideremos la amplia gama de valores del umbral de ionización para las capas y subcapas del Platino ($Z = 78$), tal como se muestra en la Tabla 2.1. Un haz de electrones de 20 keV puede ionizar las capas L y M del Pt, pero no la capa K. A medida que el número atómico disminuye, como en el caso de Cu ($Z = 29$) y Si ($Z = 14$), los correspondientes umbrales de ionización también disminuyen, como se observa en la misma Tabla.

El umbral de ionización es un parámetro importante en el cálculo de las intensidades de Rayos-X característicos. Para el microanálisis con Rayos-X normalmente operamos el MEB a energías dos a tres veces mayores que el umbral de ionización de los elementos de interés.

Capa	E_C de Pt (keV)	E_C de Cu (keV)	E_C de Si (keV)
K	78.39	8.980	1.839
L_I	13.88	1.097	0.149
L_{II}	13.27	0.952	0.099
L_{III}	11.56	0.933	0.099
M_I	3.296	0.123	
M_{II}	3.026	0.077	
M_{III}	2.645	0.075	
M_{IV}	2.202		
M_V	2.102		

Tabla 2.1. Energías críticas de ionización para Platino, Cobre y Silicio.

Si queremos ionizar a un átomo en un nivel particular utilizando un haz de electrones, el haz debe tener una energía mayor a la del umbral, lo cual se expresa de manera conveniente en términos del cociente entre la energía E_0 y la energía E_C , cociente conocido como el Sobrevoltaje U ($U = E_0/E_C$). La Figura 2.3 muestra un gráfico de la forma general de la sección eficaz (σ) de ionización de niveles K como función del Sobrevoltaje U .

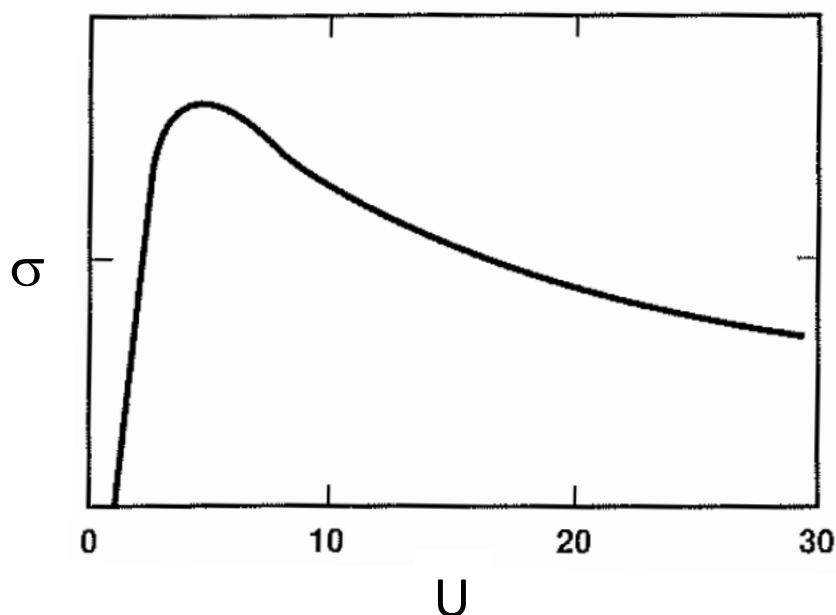


Figura 2.3. Gráfico de la sección eficaz de ionización (unidades relativas) como función del Sobrevoltaje [3].

Como puede observarse, la probabilidad de ionización aumenta abruptamente para sobrevoltajes entre 1 y 2, alcanza su valor máximo para sobrevoltajes entre 4 y 5 veces el umbral de ionización K y desciende suavemente para sobrevoltajes mayores. Cuando fijamos la energía del haz incidente (E_0) para generar Rayos-X característicos en la muestra bajo estudio, la probabilidad de ionización vendrá determinada inicialmente por el sobrevoltaje E_0/E_C , pero a medida que los electrones del haz van penetrando en la muestra, van perdiendo energía al causar ionizaciones y otras excitaciones, por lo que sus sobrevoltajes van disminuyendo respecto al valor inicial que escogimos, hasta que llegan a ser menores que 1, por lo que ya no producen ni las ionizaciones ni los Rayos-X correspondientes. Esta situación ocurre a una profundidad determinada por E_0 , por el ángulo de incidencia del haz y por la composición y densidad de la muestra particular. Para poder llevar a cabo un análisis cuantitativo de la composición de la muestra en función de los Rayos-X generados, es importante poder estimar cuántos átomos de un determinado elemento fueron ionizados en la muestra por el haz de electrones incidente.

2.4. LONGITUD DE ATENUACIÓN DE LOS RAYOS-X.

Los fotones de Rayos-X que se generan en la monocapa más externa de la muestra y que viajan en la dirección hacia donde está el detector pueden llegar al mismo y ser detectados ya que no hay obstáculos en su camino. No sucede lo mismo con los fotones que se generan a una profundidad d de la superficie de la muestra, pues una fracción de estos fotones pueden ser absorbidos por efecto fotoeléctrico en la muestra en su viaje a través de la misma, por lo que desaparecen y por lo tanto no pueden ser detectados. La atenuación de la intensidad de los Rayos-X depende de forma exponencial de la longitud x atravesada, de acuerdo a un coeficiente μ , tal como se expresa en la siguiente ecuación:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.1)$$

donde I es la intensidad de los Rayos-X después de atravesar un espesor x de la muestra, I_0 es la intensidad inicial, antes de atravesarlo y μ es el llamado “coeficiente de atenuación lineal”. Su inverso es la llamada “longitud de atenuación lineal” λ , por lo que la atenuación también suele expresarse por la ecuación:

$$I = I_0 e^{-x/\lambda} \quad (2.2)$$

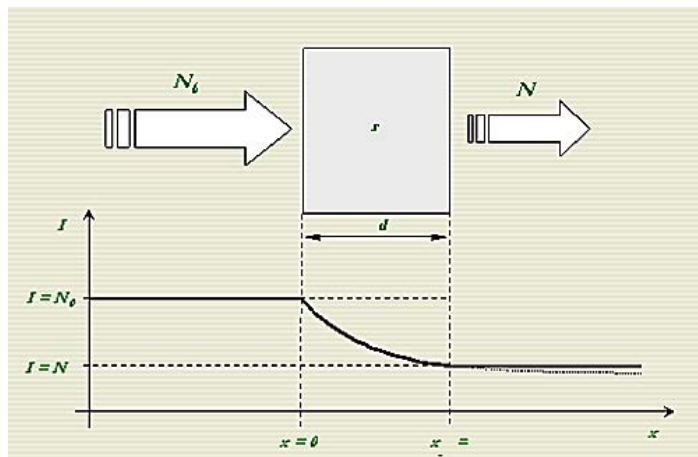


Figura 2.4. Atenuación de un haz de Rayos-X atravesando un material homogéneo de densidad r y grosor d [4].

en la que λ corresponde a la profundidad en el material, medida a lo largo de la normal a la superficie, a la que la intensidad de los Rayos-X decae a $1/e$ de su valor en la superficie de entrada, tal como se presenta en la Figura 2.4, donde se tiene un trozo de material siendo atravesado por los Rayos-X con una superficie de entrada y otra de salida. La longitud de atenuación lineal λ también representa el camino libre medio que recorren los fotones de Rayos-X antes de ser absorbidos y depende de la energía de los Rayos-X y de la identidad y concentración de átomos en la muestra, pudiendo calcularse a partir de bases de datos de secciones eficaces atómicas para absorción de Rayos-X. A diferencia de la situación presentada en la Figura 2.4, en el caso que nos ocupa, los Rayos-X no llegan a la muestra desde el exterior y se van atenuando al penetrar en la muestra, sino que son generados desde el interior de la misma, pero son atenuados en su camino de escape hacia el exterior. En la Figura 2.5 se muestra el camino x recorrido por los fotones de Rayos-X que se originan a una profundidad z y que se dirigen hacia el detector con un ángulo de despegue Ψ . Como se puede observar el camino x recorrido dentro de la muestra antes de escaparse es

$$x = z \operatorname{cosec}\Psi \quad (2.3)$$

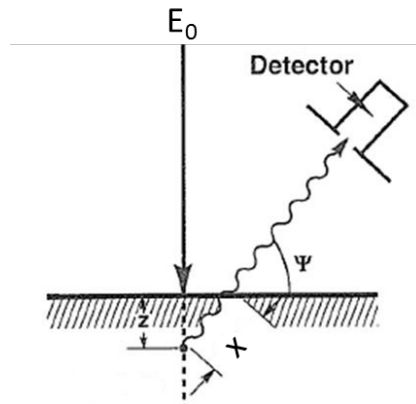


Figura 2.5. Camino x recorrido en la muestra por los fotones de Rayos-X [3].

En la siguiente sección se puntualiza el modo en que se pueden obtener valores de la longitud de atenuación lineal.

2.5. OBTENCIÓN DE VALORES DE LA LONGITUD DE ATENUACIÓN.

Para obtener el valor de la longitud de atenuación lineal λ para una muestra sólida dada se puede utilizar una página web donde se calcula este valor dependiendo de la composición del material y de su densidad. La página web es llamada “X-Ray Attenuation Length” y es administrada por el Centro para Óptica de Rayos-X (CXRO) del Laboratorio Nacional Lawrence Berkeley (LBNL) de los Estados Unidos, siendo accesible mediante la siguiente dirección electrónica:

http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html

En la Figura 2.6 podemos observar la ventana de la página donde muestran los distintos datos que se necesitan para calcular la longitud de atenuación lineal. Podemos ver que dentro de los datos que deben ingresarse está la fórmula química del material, su densidad, el rango de energías de los Rayos-X y su ángulo de incidencia respecto a la superficie, donde 90° corresponde a incidencia normal. Cuando en la densidad aparece el valor -1 es que el programa está utilizando una densidad previamente tabulada, correspondiente a la sustancia que aparece en la fórmula química.

X-Ray Attenuation Length

- Choose from a list of common materials:
- Chemical Formula:
- Density: gm/cm³ (enter negative value to use tabulated values.)
- Scan from to in steps (< 500).
(NOTE: Energies must be in the range 30 eV < E < 30,000 eV, Wavelength between 0.041 nm < Wavelength < 41 nm, and Angles between 0 & 90 degrees.)
- At fixed =

To request a press this button:

To reset to default values, press this button:

Figura 2.6. Página Web para calcular la longitud de atenuación.

Al introducir estos datos y pulsar “submit request” el programa responde con un gráfico de λ en micrómetros como función de la energía de los Rayos-X en eV, tal como se muestra en la Figura 2.7, y pulsando “data file here” en la imagen se obtiene la tabla de valores con los que fue generada la gráfica.

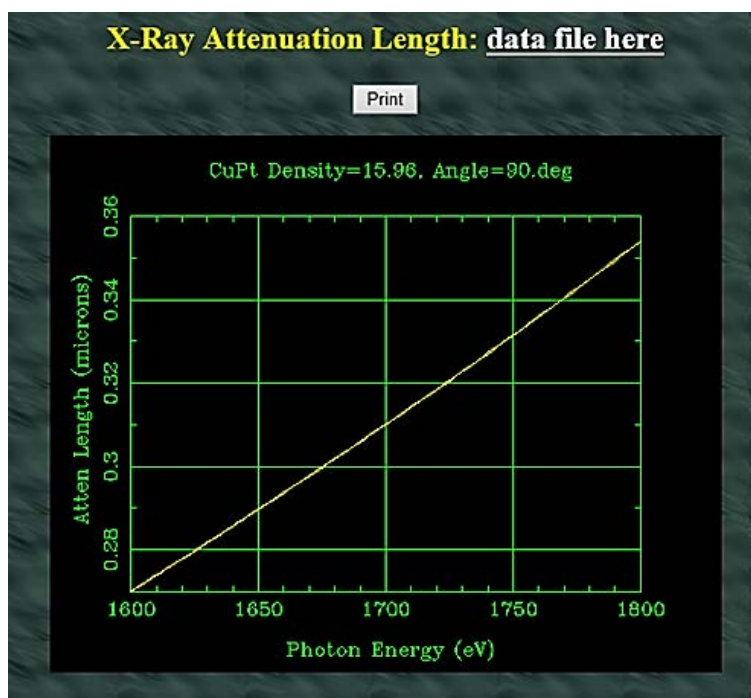


Figura 2.7. Gráfica de la longitud de atenuación vs. la energía de los Rayos-X.

2.6. FLUORESCENCIA DE RAYOS-X.

Los Rayos-X generados a causa de las ionizaciones producidas por el haz de electrones son conocidos como “radiación primaria”, pero también existe una “radiación secundaria”, generada a causa de las ionizaciones producidas, no por los electrones, sino por la radiación primaria. A este efecto se le conoce como Fluorescencia de Rayos-X y debe ser tomado en cuenta en los análisis cuantitativos para la determinación de la composición elemental de una muestra usando los Rayos-X detectados. Por ejemplo, en el caso de una aleación AB donde el número atómico de A sea mayor que el de B, la radiación $A K_{\alpha}$ tiene mayor energía que el umbral $B E_K$, y por lo tanto en su escape hacia el detector $A K_{\alpha}$ puede ionizar a los átomos B y como consecuencia de esa ionización, se genera radiación secundaria $B K_{\alpha}$.

2.7. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO ANALÍTICO.

En el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) un haz de electrones energético y finamente enfocado hace un barrido sobre una pequeña zona rectangular de la muestra, y una imagen de dicha zona es presentada de manera ampliada en un monitor, gracias a la detección de electrones que emanan de la muestra y que determinan el brillo en los diferentes puntos de la pantalla del monitor. Por efecto de la interacción del haz de electrones con la muestra, de cada punto de la superficie barrida por el haz salen electrones de baja energía, denominados electrones secundarios ($0 < E < 50 \text{ eV}$) y electrones de mayor energía, denominados electrones retrodispersados ($50 \text{ eV} \leq E \leq E_0$). Mediante el empleo de detectores apropiados, los primeros son usados para producir imágenes asociadas a la topografía de la muestra y los segundos para producir imágenes asociadas a su número atómico.

Además de las referidas señales electrónicas, por efecto del haz de electrones incidente, de la muestra también emanan Rayos-X característicos que pueden ser usados para un análisis cualitativo y/o cuantitativo de la muestra. La combinación en un solo instrumento de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con la Espectroscopía de Emisión de Rayos-X por Dispersión de Energías (EDX) constituye una técnica bastante generalizada para la microcaracterización de materiales en cuanto a morfología y composición. En la Figura 2.8 podemos observar fotografías del Microscopio Electrónico de Barrido Analítico utilizado en

este trabajo, visto desde afuera y desde adentro. Se trata de un Microscopio Electrónico de Barrido Analítico marca FEI, modelo Quanta FEG 250, con fuente de electrones de emisión de campo, el cual tiene incorporado un Espectrómetro EDX marca EDAX, colocado a un ángulo de 40° respecto al plano horizontal.

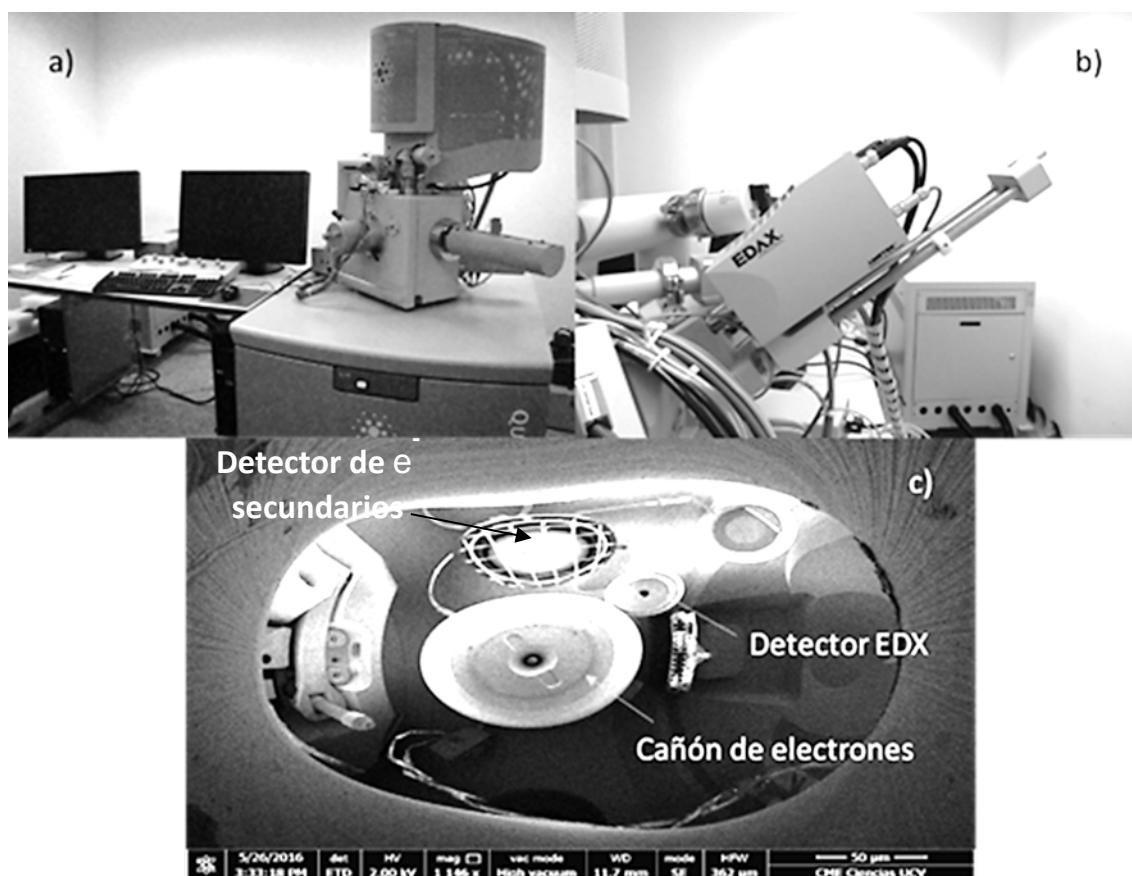


Figura 2.8. MEB y EDX, a) MEB, b) EDX en la parte externa del MEB y c) Vista interna desde la muestra.

La forma en que el Espectrómetro EDX detecta los Rayos-X generados por el material es gracias a un detector que contiene un cristal de Silicio (Si), el cual absorbe la energía de los fotones de Rayos-X que penetran en él, generando pares electrón-hueco al promover electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Cada par electrón-hueco es separado por un voltaje de polarización para evitar su recombinación. El número de pares electrón-hueco creados depende de la energía del fotón absorbido, generándose un pulso de carga cuya intensidad es proporcional a la energía de dicho fotón. Cada pulso de carga es convertido en un pulso de voltaje amplificado, también proporcional a la energía del fotón

absorbido, de tamaño y forma adecuado para su conteo y ubicación en un analizador multicanal, en el que se coloca como una cuenta en el canal de energía que le corresponda, de acuerdo a su altura. Tras acumular cuentas durante un tiempo de adquisición predeterminado, que puede ir desde varios segundos hasta varios minutos, se genera un histograma del número de cuentas obtenidas en cada uno de los diferentes canales, el cual constituye el espectro de Rayos-X, separados o “dispersados” de acuerdo a su energía. Los principales componentes de este sistema de detección y análisis se presentan en la Figura 2.9.

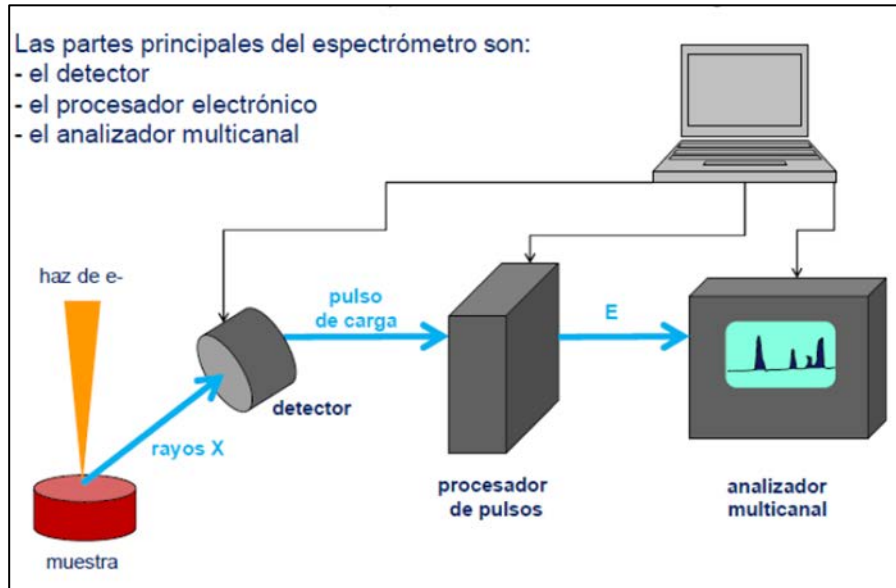


Figura 2.9. Componentes del Espectrómetro EDX.

De forma esquemática podemos decir que el Espectrómetro EDX adquiere la información del material a estudiar de la siguiente manera:

- El detector genera un pulso de carga proporcional a la energía del Rayo-X.
- Este pulso se convierte en voltaje.
- La señal se amplifica mediante un transistor (FET), se aísla de otros pulsos, se vuelve a amplificar y se identifica electrónicamente como proveniente de un Rayo-X con una energía específica.
- La señal digitalizada se almacena en un canal asignado a esa energía en el analizador multicanal.

2.8. ANÁLISIS CUALITATIVO.

El análisis cualitativo a partir de los espectros EDX consiste en identificar los elementos químicos presentes en la zona de la muestra irradiada por el haz de electrones. Una vez que los elementos presentes han sido identificados, se pueden comparar las intensidades relativas de los picos de una manera gruesa para tener una idea de la concentración, que nos lleve a clasificar a los elementos presentes en categorías tales como "mayor", "menor" o "rastros". Obsérvese que los términos "mayor", "menor" y "rastros", tal como se aplican a la concentración de constituyentes de una muestra, no están estrictamente definidos y, por lo tanto son algo subjetivos, por lo que los consideramos como parte de un análisis cualitativo.

Un análisis cualitativo preciso de Rayos-X depende de diferentes tipos de información. En primer lugar, debido a que la energía de los picos es la información crítica necesaria para identificar al elemento, el espectrómetro EDX debe calibrarse con una muestra de composición conocida para proporcionar posiciones del máximo de pico dentro de unos 10 eV por canal, aunque en este tipo de espectrómetro la resolución energética es tal que el ancho a media altura de los picos es de unos 120 eV. En la Figura 2.10 podemos observar el espectro generado por una muestra patrón de Cu metálico irradiada por un haz de electrones de 30 keV, el cual fue usado para calibrar la escala de energías del espectrómetro. En el espectro se distinguen claramente tres picos: CuL_α , CuK_α y CuK_β , cuyas energías son conocidas.

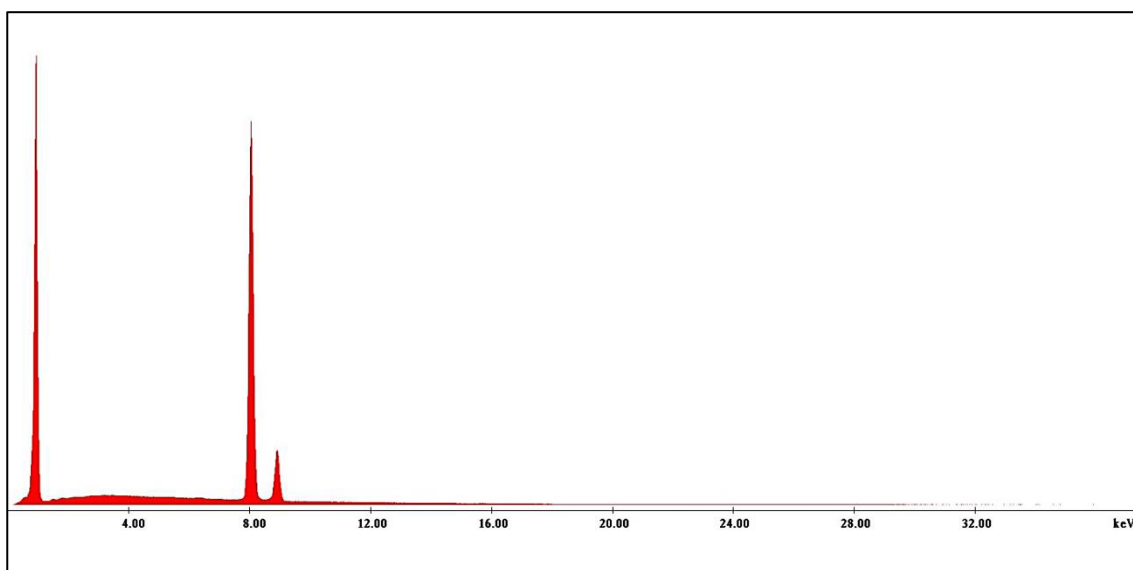


Figura 2.10. Espectro EDX de una muestra patrón de Cobre.

Con el espectrómetro EDX correctamente calibrado, se mide la energía de cada uno de los picos generados por la muestra incógnita, comparándolos con la base de datos que normalmente está cargada en el programa de análisis del espectrómetro, el cual puede proponer una identificación visual en términos del correspondiente símbolo químico y de líneas marcadoras KLM. Otra información importante para facilitar la identificación es estar familiarizado con el concepto de familia de picos de Rayos X. Cuando la energía del haz excede la energía crítica de ionización para que una capa o subcapa sea ionizada, se producirán todas las transiciones posibles que impliquen la vacuidad de la capa, produciendo una familia de transiciones, como en la Figura 2.2. Esta estructura de familias se hará más complicada a medida que la estructura electrónica del átomo aumenta en complejidad con el aumento del número atómico. La detección de la presencia en el espectro de todos los miembros posibles de una familia de picos aumenta la confianza que se puede tener en la identificación de ese elemento. Debido a que todos los miembros de la familia tienen que estar presentes, la ausencia de un pico en particular debe despertar inmediatamente la sospecha de que una identificación errónea puede haber sido hecha y otros posibles elementos en ese rango de energía deben ser considerados. Lo más importante es que todos los miembros de la familia de Rayos-X que pueden ocurrir deben ser cuidadosamente localizados y anotados o marcados adecuadamente para evitar la identificación errónea de un pico como correspondiente a como otro elemento. Como la intensidad relativa que tienen los picos de una familia es conocida, este hecho sirve también para identificar los picos del espectro. Por ejemplo, la intensidad relativa de los picos K_{α} y K_{β} es como la que se aprecia en el espectro de la Figura 2.10 en la zona espectral entre 8 y 9 keV. La existencia de artefactos espectrales propios del espectrómetro EDX, tales como los picos suma y los picos de escape de Si, aumentan la complejidad del espectro, por lo que hay que estar alerta con su posible presencia.

2.9. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE UNA ALEACIÓN BINARIA HOMOGÉNEA.

La intensidad de un pico del espectro EDX no corresponde a su altura sino a su área, medida respecto a una línea base determinada por la radiación de fondo. La intensidad I_i de un pico correspondiente al elemento i en una muestra incógnita puede relacionarse con la intensidad $I_i^{\text{patrón}}$ de la misma transición pero correspondiente a una muestra patrón de composición conocida, en un espectro adquirido bajo las mismas condiciones. El valor k_i , definido por la ecuación

$$k_i = I_i / I_i^{\text{patrón}} \quad (2.4)$$

constituye la base del análisis cuantitativo desde su introducción por R. Castaing en 1951 [3].

En una primera aproximación, sin tomar en cuenta las diferencias entre la muestra incógnita y la muestra patrón relativas a penetración del haz, absorción y fluorescencia, Castaign propone la ecuación

$$k_i = C_i / C_i^{\text{patrón}} \quad (2.5)$$

para calcular la composición de la muestra, expresadas como composición en peso C, donde C_i es la composición en peso del elemento i en la muestra incógnita y $C_i^{\text{patrón}}$ la composición en peso del mismo elemento en la muestra patrón. En el caso de una aleación binaria AB el subíndice i corresponde a A o a B, y como muestras patrón suelen tomarse los elementos A y B puros.

En una mejor aproximación, la cual es la que normalmente se usa, Castaign recomienda tomar en cuenta las diferencias mencionadas entre la muestra incógnita y las muestras patrón multiplicando la ecuación anterior por un factor de corrección conocido como el factor [ZAF], el cual incluye las diferencias en número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F), por lo que la ecuación usada en el llamado método ZAF es

$$C_i / C_i^{\text{patrón}} = [\text{ZAF}]k_i = [\text{ZAF}](I_i / I_i^{\text{patrón}}) \quad (2.6)$$

El método de cuantificación señalado supone dos condiciones básicas: la primera es que la muestra es homogénea en la zona afectada por el haz de electrones y la segunda es que la muestra incógnita y las muestras patrón deben ser analizadas bajo las mismas condiciones experimentales. Los programas de análisis típicamente incluidos con el espectrómetro suelen usar un método de cálculo como el descrito, pero sin el uso de muestras patrón (“standarless analysis”), reemplazando los valores $I_i^{\text{patrón}}$ por valores calculados teóricamente o previamente determinados experimentalmente en diversas condiciones y almacenados en una base de datos.

En el caso del presente trabajo, donde queremos determinar la composición y el espesor de películas delgadas de aleaciones binarias depositadas sobre un sustrato, nos encontramos con la dificultad de que las dos condiciones básicas señaladas en el párrafo anterior no se cumplen. La primera se refiere a que nuestras muestras claramente no son homogéneas para el haz de electrones, pues en nuestros espectros tendremos señales provenientes tanto de la película como del sustrato. Podríamos usar muestras patrón en forma

de películas de composición y espesor conocidos, depositadas sobre el mismo sustrato, pero nos dimos cuenta de que la corriente del haz de electrones no era estable, y no teníamos cómo medirla, por lo que no podíamos garantizar que los espectros de las muestras incógnitas y las muestras patrón fuesen adquiridos bajo las mismas condiciones experimentales.

Con el fin de determinar la composición y espesor de las películas binarias optamos por utilizar un método basado en simulaciones de trayectorias electrónicas en sólidos calculadas por el método de Monte Carlo, capaz de simular también las señales de Rayos-X características detectadas, para ser comparadas con las obtenidas experimentalmente.

2.10. COMPOSICIÓN ATÓMICA Y COMPOSICIÓN EN PESO.

Como el método de cuantificación de Castaing viene expresado en términos de la composición en peso, los resultados de un análisis EDX de una aleación o compuesto suelen ser dados de esa manera por el programa de análisis, aunque también se dan las composiciones atómicas, calculadas a partir de las primeras. En Física y en Química usualmente se prefiere la composición atómica para poder relacionarla directamente con una fórmula química estequiométrica, mientras que en Metalurgia suele preferirse la composición en peso, para relacionarla directamente con el método de preparación. Dependiendo de cuál sea la manera que más nos convenga expresar la composición, ya sea atómica o en peso (fracción o porcentaje), es útil saber cómo pasar rápidamente de una a la otra. En el caso de una aleación o compuesto de fórmula química estequiométrica A_pB_q , las fracciones atómicas X_A y X_B vienen dadas por:

$$X_A = \frac{p}{p+q} \quad (2.7) \quad X_B = \frac{q}{p+q} \quad (2.8)$$

donde p y q corresponden respectivamente al número de átomos de A y de B en la fórmula, cumpliéndose la igualdad $X_A + X_B = 1$.

Las ecuaciones para las composiciones o fracciones en peso C_A y C_B son:

$$C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad (2.9) \quad C_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (2.10)$$

donde m_A y m_B son respectivamente las masas o pesos de A y B en la muestra, cumpliéndose la igualdad $C_A + C_B = 1$.

Para pasar de composición atómica a composición en peso es conveniente expresar los cocientes C_A/C_B e términos de los cocientes X_A/X_B .

Utilizando la ecuación de composición en peso y los pesos atómicos $PA(A)$ y $PA(B)$ de A y de B tenemos que

$$C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{pPA(A)}{pPA(A) + qPA(B)} \quad ; \quad C_B = \frac{qPA(B)}{pPA(A) + qPA(B)}$$

Por lo que

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{pPA(A)}{qPA(B)} \quad (2.11)$$

y como

$$\frac{X_A}{X_B} = \frac{p}{q} \quad (2.12)$$

resulta

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{X_A PA(A)}{X_B PA(B)} \quad (2.13)$$

Contamos además con las relaciones de completitud:

$$C_A + C_B = 1 \Rightarrow C_B = 1 - C_A \quad (2.14) \quad ; \quad X_A + X_B = 1 \Rightarrow X_B = 1 - X_A \quad (2.15)$$

Substituyendo las ecuaciones (2.14) y (2.15) en la ecuación (2.13) tenemos

$$\begin{aligned} \frac{C_A}{1 - C_A} &= \frac{X_A}{1 - X_A} \left(\frac{PA(A)}{PA(B)} \right) \Rightarrow C_A = (1 - C_A) \frac{X_A}{(1 - X_A)} \left(\frac{PA(A)}{PA(B)} \right) \Rightarrow \\ C_A &= \frac{X_A}{(1 - X_A)} \left(\frac{PA(A)}{PA(B)} \right) - C_A \frac{X_A}{(1 - X_A)} \left(\frac{PA(A)}{PA(B)} \right) \Rightarrow \\ C_A \left[1 + \frac{X_A}{(1 - X_A)} \left(\frac{PA(A)}{PA(B)} \right) \right] &= \frac{X_A}{(1 - X_A)} \left(\frac{PA(A)}{PA(B)} \right) \Rightarrow \\ C_A &= \frac{\frac{X_A}{(1 - X_A)} \left(\frac{PA(A)}{PA(B)} \right)}{\left[1 + \left(\frac{X_A}{1 - X_A} \right) \left(\frac{PA(A)}{PA(B)} \right) \right]} = \frac{K}{1 + K} \quad (2.16), \quad \text{donde} \quad K = \left(\frac{X_A}{1 - X_A} \right) \left(\frac{PA(A)}{PA(B)} \right) \end{aligned}$$

Así como obtuvimos la ecuación de composición en peso en función de la composición atómica, también se puede obtener la composición atómica en función de la composición en peso de la siguiente manera:

$$\frac{C_A}{1 - C_A} = \left(\frac{X_A}{1 - X_A} \right) \frac{PA(A)}{PA(B)} \Rightarrow \frac{X_A}{1 - X_A} = \left(\frac{C_A}{1 - C_A} \right) \frac{PA(B)}{PA(A)} \Rightarrow$$

$$X_A = (1 - X_A) \left(\frac{C_A}{1 - C_A} \right) \left(\frac{PA(B)}{PA(A)} \right) \Rightarrow X_A \left[1 + \left(\frac{C_A}{1 - C_A} \right) \left(\frac{PA(B)}{PA(A)} \right) \right] = \frac{C_A}{1 - C_A} \left(\frac{PA(B)}{PA(A)} \right)$$

Si definimos a K' como:

$$K' = \frac{C_A}{1 - C_A} \left(\frac{PA(B)}{PA(A)} \right) \quad (2.17)$$

nos queda la ecuación:

$$X_A = \frac{K'}{1 + K'} \quad (2.18)$$

Como ejemplo del uso de la ecuación (2.16), consideremos el caso del Óxido de Hierro Fe_2O_3 donde llamaremos $Fe=A$ y $O=B$, siendo sus pesos atómicos $PA(Fe)=55.85$ g/mol y $PA(O)=16$ g/mol. Podemos observar que la cantidad de átomos por fórmula son 5; 2 de Hierro y 3 de Oxígeno, siendo por lo tanto la composición atómica:

$$X_{Fe} = \frac{2}{5} ; X_O = \frac{3}{5}$$

$$K = \left(\frac{\frac{2}{5}}{\frac{3}{5}} \right) \left(\frac{55.85}{16} \right) = \frac{2}{3} (3.49) = 2.327$$

$$C_{Fe} = \frac{K}{1 + K} = \frac{2.327}{1 + 2.327} = \frac{2.327}{3.327} = 0.699 = 0.7 \quad y \quad C_O = 0.3$$

Porcentaje atómico: 40%Fe, 60%O.

Porcentaje en peso: 70%Fe, 30%O

Como ejemplo del uso de la ecuación 2.18 consideremos el caso de una aleación de Cobre-Platino cuya composición en peso viene dada como $Cu_{25\%}Pt_{75\%}$. En este caso, $Cu=A$, $Pt=B$:

$$PA(Cu) = 63.55 \text{ g/mol}, \quad PA(Pt) = 195.1 \text{ g/mol}$$

$$C_{Cu} = 0.25 ; C_{Pt} = 0.75 \quad K' = \left(\frac{0.25}{0.75} \right) \left(\frac{195.1}{63.55} \right) = 1.023$$

$$X_{Cu} = \frac{1.023}{2.023} = 0.50 \quad y \quad X_{Pt} = 0.50$$

Porcentaje en peso: 25%Cu, 75%Pt

Porcentaje atómico: 50%Cu, 50%Pt.

CAPÍTULO 3

USO DE SIMULACIONES DE MONTE CARLO

3.1. GENERACIÓN DE RAYOS-X EN FUNCIÓN DE LA PROFUNDIDAD.

Además del método ZAF, R. Castaign propuso el método de cuantificación conocido como el método $\phi(\rho z)$, léase $f_i(\rho, z)$, [3], basado en la distribución $\phi(\rho z)$ de los Rayos-X característicos generados en la muestra por el haz de electrones incidente como función de la profundidad z medida desde la superficie, en una muestra de densidad ρ ; tomando en cuenta la absorción que sufren en su camino de escape x hacia el detector debido a las interacciones con los átomos de los diversos elementos presentes en la muestra. El producto ρ por z se conoce como el espesor-masa y es útil cuando se habla de una muestra genérica. Cuando se habla de una muestra específica, de ρ conocida, la función de distribución se denota como $\phi(z)$. $\phi(\rho z)$ se define a partir del esquema mostrado en la Figura 3.1, donde uno imagina que la muestra ha sido dividida en capas o rebanadas de espesor $\Delta\rho z$, cada una ubicada sucesivamente a una profundidad z , donde el número de electrones que llega puede producir un número de ionizaciones tal, que genera una intensidad de Rayos-X característicos $I(\rho z)$, normalizada a la intensidad $I(\Delta\rho z)$ que produciría una sola rebanada, bombardeada por el mismo haz de electrones, pero aislada en el espacio.

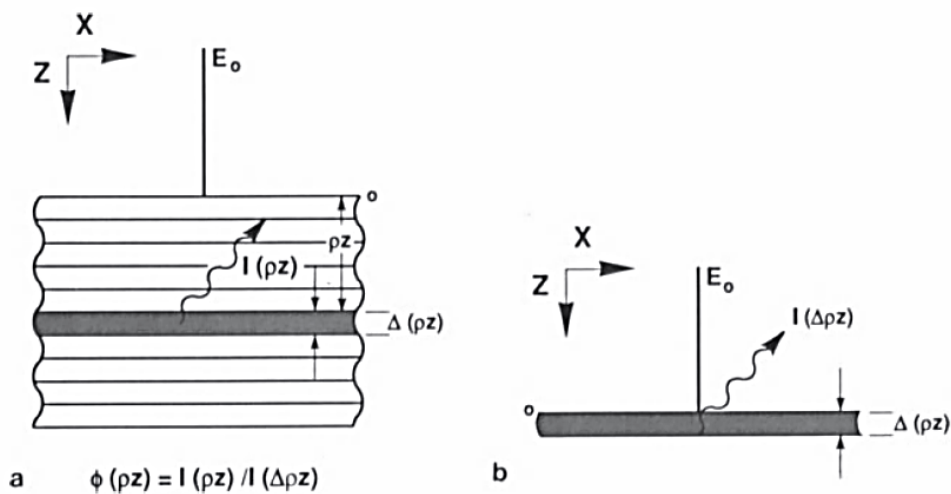


Figura 3.1. Definición esquemática de la función $\phi(\rho z)$ [3].

La intensidad total de los Rayos-X característicos generados de un elemento dado corresponde al área bajo la curva $\phi(z)$. En la Figura 3.2 mostramos la forma de una curva $\phi(z)$ sin absorción (en azul) y con absorción (en rojo) para el caso de una muestra de Cu metálico bombardeada por un haz de electrones de 30 keV, tomando $\Psi=40^\circ$.

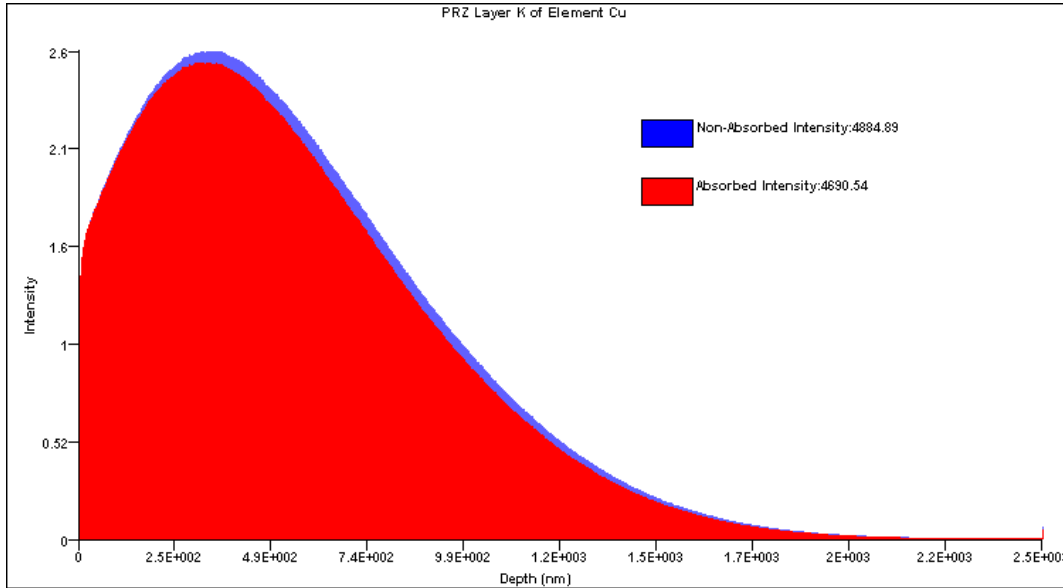


Figura 3.2. $\phi(\rho z)$ de la señal $\text{CuK}\alpha$ en cobre metálico con $E_0 = 30 \text{ keV}$.

Las curvas $\phi(\rho z)$ pueden obtenerse de manera experimental, mediante experimentos bastante laboriosos o pueden obtenerse de manera teórica, basándose en el conocimiento que se tiene de la interacción haz-muestra. En este último caso, el método que ha resultado más exitoso es el de las simulaciones de Monte Carlo de trayectorias electrónicas en sólidos, el cual usaremos en este trabajo.

3.2. SIMULACIONES DE MONTE CARLO DE TRAYECTORIAS ELECTRÓNICAS: PROGRAMA CASINO.

Al estudiar la interacción de un haz de electrones con una muestra sólida, la técnica de las simulaciones de Monte Carlo de las trayectorias que siguen los electrones es especialmente útil. En ella se simula la trayectoria seguida por un electrón de una energía y ángulo de incidencia dados, siguiendo la historia detallada de los eventos de dispersión que va sufriendo el electrón paso a paso hasta que pierde su energía o se escapa de la muestra. La longitud L de cada paso, que es una medida de la cantidad de detalle en la simulación, se establece igual al camino libre medio entre eventos de dispersión elástica, los cuales cambian la dirección en la que se desplaza el electrón. El ángulo de desviación se determina usando valores tabulados e interpolados de la sección eficaz de Mott [4] y números aleatorios. Los eventos de dispersión inelástica, con los que el electrón va perdiendo energía cinética, se agrupan para dar una tasa de pérdida continua dE/ds donde s representa la distancia recorrida por el electrón en la muestra. Para dE/ds suele utilizarse la expresión de Bethe, modificada por Joy y Luo [4], basada en el número atómico, en la concentración de átomos y en el potencial medio de ionización. La elección del tipo de evento de dispersión y el valor de ángulo de desviación se determina mediante el uso de números aleatorios (de ahí, el nombre de Monte Carlo) que distribuyen las opciones posibles dentro de la gama valores permitidos, con el fin de producir una distribución de eventos de dispersión similar a la que podría sufrir un electrón real en una muestra dada. Por supuesto, una sola trayectoria en la simulación de Monte Carlo no es representativa de la interacción completa del haz de electrones con el sólido, y por lo tanto para lograr una representación estadísticamente significativa debemos considerar un gran número de trayectorias.

Para las simulaciones de Monte Carlo utilizamos el programa CASINO [5] en su versión 2.48.1, desarrollado en la Universidad de Sherbrooke en Canadá. Este programa está disponible gratuitamente para la comunidad científica y se puede descargar desde el sitio web dado en la referencia [6]. La parte principal del programa es la simulación de una trayectoria electrónica completa, para lo cual diferentes modelos físicos están pre-programados, por lo que los usuarios expertos pueden configurar las corridas usando los modelos físicos de simulación según sus diferentes preferencias. La herramienta está destinada a representar, con la mayor exactitud posible, las condiciones reales de interacción electrón-muestra en el MEB. Una vez simuladas las trayectorias de electrones en el material, a partir de estos datos brutos puede obtenerse una gran cantidad de información. Los modelos físicos de CASINO dan información sobre la energía absorbida en la muestra así como la energía que se escapa de la

misma a través de los electrones retrodispersados y de los Rayos-X emitidos. CASINO permite calcular parámetros de gran importancia en Microscopía Electrónica de Barrido Analítica tales como la distribución en profundidad de los electrones absorbidos por el sólido, la distribución energética, radial y angular de los electrones retrodispersados y transmitidos, así como la distribución de las señales de Rayos-X característicos generados ($\varphi(\rho z)$) y de los que llegan al detector, señales estas últimas en las que estamos interesados en este trabajo. Como datos de entrada el programa solicita composición atómica y espesor de la película, composición atómica del sustrato, energía del haz y ángulo de despegue. En la Figura 3.3 mostramos un ejemplo gráfico de los resultados de CASINO para 400 trayectorias de electrones de 30 keV incidiendo normalmente sobre una muestra sólida y gruesa de Si. Las trayectorias en azul corresponden a electrones que perdieron su energía cinética dentro del sólido y las trayectorias en rojo corresponden a electrones retrodispersados que escapan del mismo.

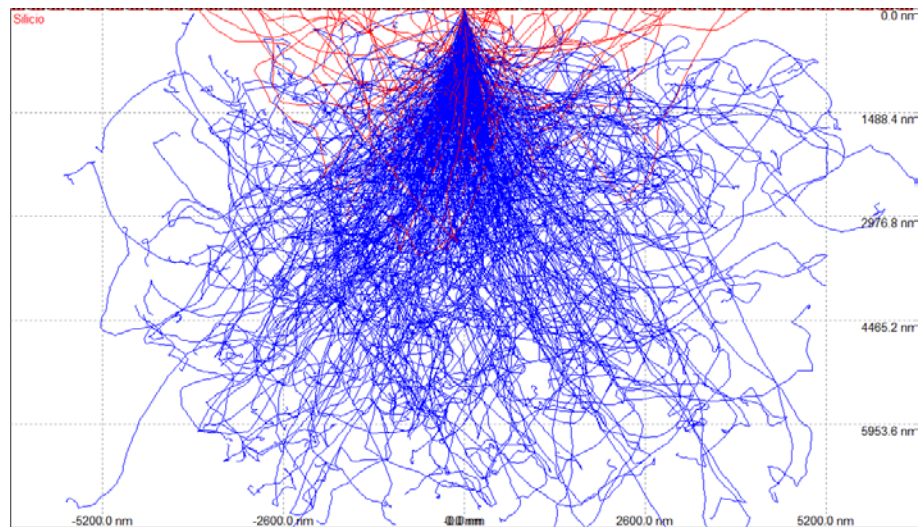


Figura 3.3. Trayectorias de electrones de 30 keV en Si.

Para las simulaciones que vamos a realizar debemos determinar el número de trayectorias de electrones que nos proporcionen resultados aceptables. Para ello tomamos como criterio el que las curvas $\varphi(\rho z)$ calculadas fuesen visualmente continuas y suaves al representarlas gráficamente. En la Figura 3.4 presentamos los resultados obtenidos para las curvas $\varphi(\rho z)$ correspondientes a la señal Si K_{α} usando 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 y 10^6 trayectorias de electrones de 30 keV en Si. Podemos apreciar que con 10^2 trayectorias se obtiene una curva con mucho ruido mientras que con 10^5 y 10^6 trayectorias resultan curvas suaves.

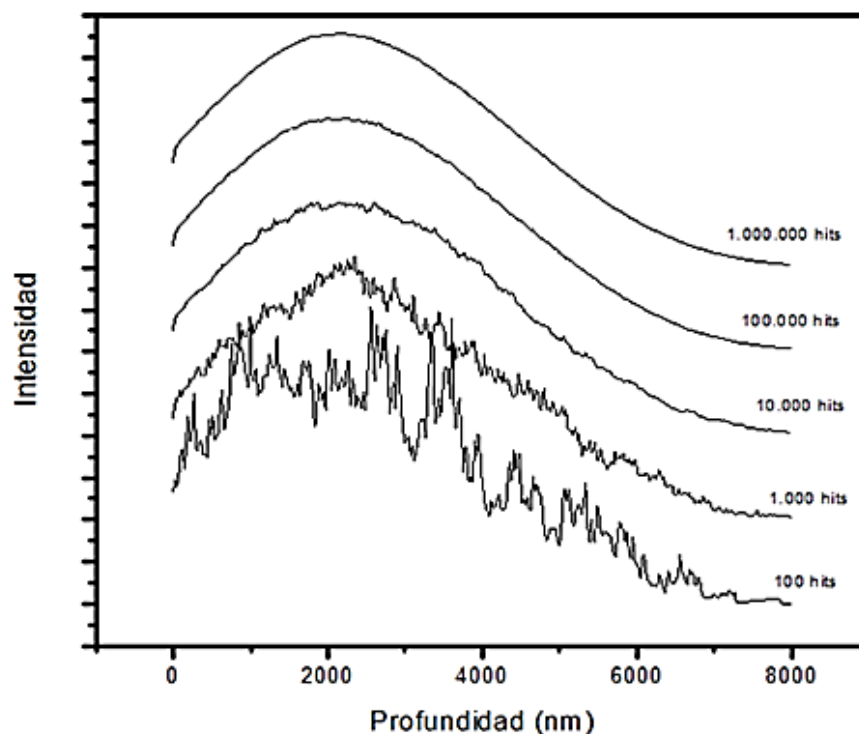


Figura 3.4. Curvas $\phi(\rho z)$ de SiK_α en Si para diferentes números de trayectorias.

3.3. PENETRACIÓN DEL HAZ COMO FUNCIÓN DE E_0 Y DE Z .

Para los análisis que se llevan a cabo mediante MEB y EDX es importante conocer cuál es la penetración de los electrones en la muestra, lo cual depende tanto de la energía y ángulo de incidencia del haz de electrones como de la muestra particular, caracterizada por su número atómico promedio Z y por su concentración de átomos. El programa CASINO de simulaciones de Monte Carlo nos permite estudiar estos parámetros proporcionándonos la distribución de electrones como función de la profundidad en un gráfico denominado Z_{max} . En la Figura 3.5 se aprecia el efecto de la energía del haz de electrones en Silicio, así como el efecto del número atómico del sólido para un haz de 30 keV con incidencia normal. Vemos que para una muestra dada mientras mayor es la energía del haz mayor es su penetración, mientras que para una energía dada del haz de electrones, la penetración es menor mientras más alto es el número atómico de la muestra.

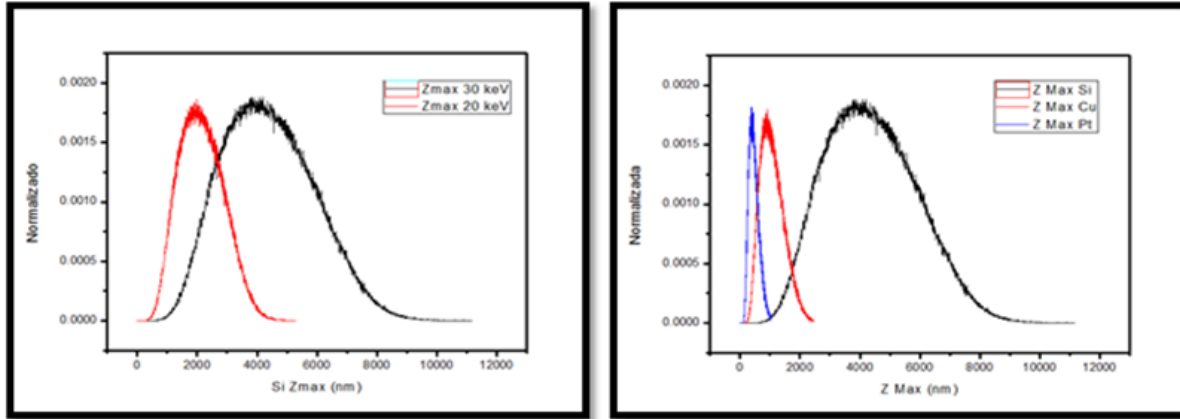


Figura 3.5. Z_{\max} para diferentes energías (Si, 20 keV y 30 keV) y para 30 keV y diferentes números atómicos; Si(14), Cu(29) y Pt(78).

3.4. OBTENCIÓN DE $\Phi(z)$ MEDIANTE SIMULACIONES DE MONTE CARLO.

Otro resultado importante proporcionado por el programa CASINO, por lo cual este programa fue escogido para el desarrollo de este trabajo, es la información que proporciona acerca de la generación y escape de los Rayos-X característicos, es decir la generación de curvas $\phi(\rho z)$. Para ello uno debe seleccionar en el cuadro de diálogo la opción “Generar Rayos-X” y definir el número de rebanadas de espesor Δz en que queremos dividir el rango de penetración electrónica Z_{\max} , tal como fue esquematizado en la Figura 3.1. En la Figura 3.6 presentamos los resultados obtenidos con la simulación de 10^6 trayectorias de electrones de 30 keV incidiendo normalmente sobre una muestra de Cobre. En ella se observan las curvas $\phi(z)$ correspondientes a la generación de radiación característica CuK_α y CuL_α . En la Figura 3.7 se presentan las distribuciones $\phi(z)$ de la radiación CuK_α generada (curva azul) y de la radiación CuK_α que escapa de la muestra y se dirige a un detector con un ángulo de despegue de 40° (curva roja). La intensidad total generada o la intensidad de la radiación que escapa es proporcional a la integral o área bajo la curva respectiva. Dicha área viene expresada numéricamente al lado de los rectángulos del color correspondiente, siendo la intensidad de la radiación que escapa la que debe ser comparada con la detectada experimentalmente en nuestros espectros EDX.

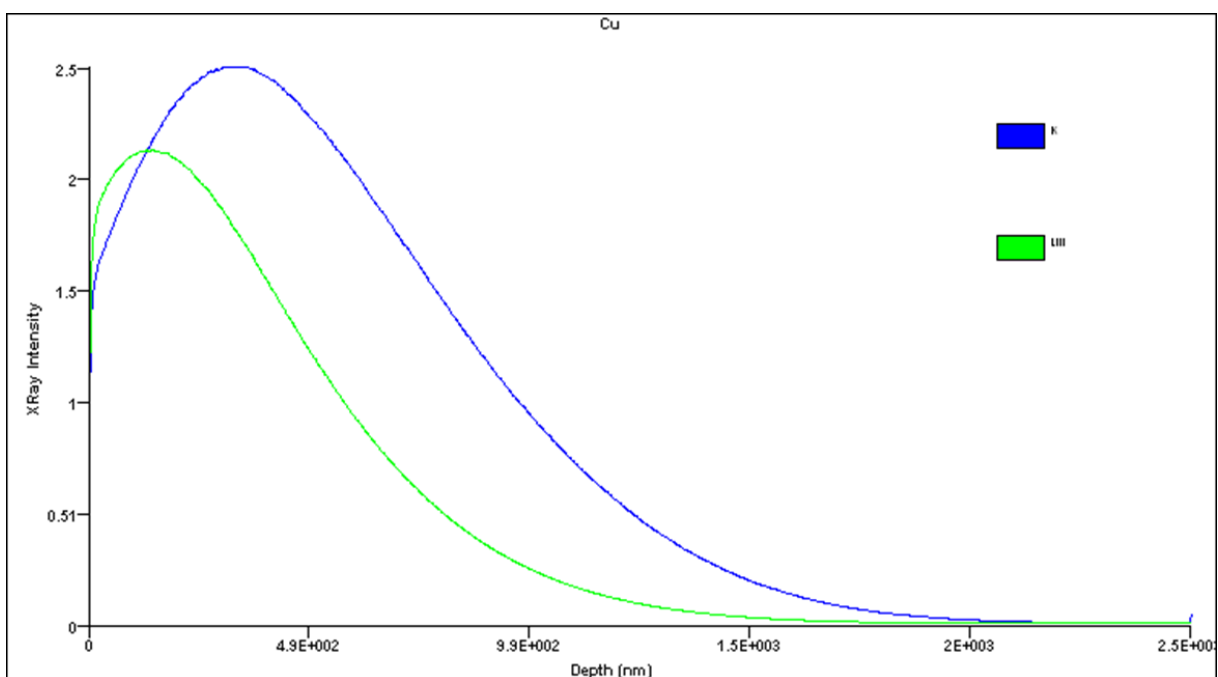


Figura 3.6. Curvas $\phi(z)$ de la radiación CuK_α y CuL_α generada en Cu por un haz de electrones de 30 keV a incidencia normal.

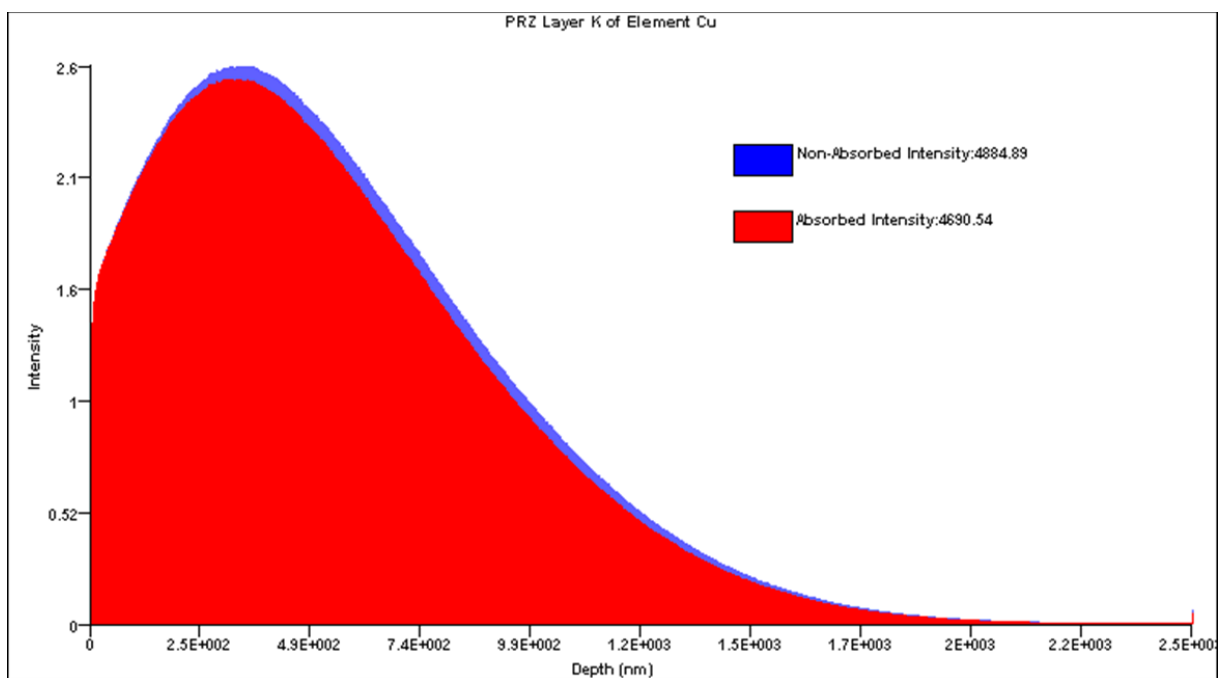


Figura 3.7. Curvas $\phi(z)$ de la radiación CuK_α generada y detectada calculadas por CASINO.

CAPÍTULO 4

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ALEACIONES BINARIAS

4.1. ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE ALEACIONES BINARIAS.

Para la elaboración de las películas de aleaciones binarias se escogió el método de Pulverización Catódica DC con Magnetron, dada su versatilidad. Para las películas se utilizaron cátodos preparados a partir de metales nobles, en particular, las combinaciones Cu-Pt, Cu-Au, Ag-Pt, Ag-Au y Au-Pt aunque en este trabajo se reportarán sólo los resultados correspondientes a la combinación Cu-Pt, los cuales son generalizables a los de aleaciones binarias. Se usaron metales nobles para evitar la oxidación de las películas dado que la cámara de pulverización catódica utilizada tiene sellos a nivel de vacío medio, no de vacío alto o ultra-alto, por lo que la ausencia de oxígeno en el gas de trabajo no puede ser garantizada. Como substratos para la deposición de las películas se utilizaron placas monocristalinas de Silicio de unos 80 mm² de área, con superficies de acabado especular, preparadas mediante la fractura de obleas de Si de las utilizadas en la industria electrónica, rayadas previamente con un buril de punta de diamante, tal como se aprecia en la fotografía de la Figura 4.1.



Figura 4.1. Preparación de substratos a partir de una oblea de Si.

Se usó Silicio como sustrato para evitar la interdifusión entre el material de la película y el del sustrato, así como para evitar posibles efectos de fluorescencia en la película causada por los Rayos-X generados en el sustrato.

Como pulverizador catódico se utilizó un equipo comercial de la casa Quorum Technologies, modelo Q150R S [7], existente en el Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias-UCV, normalmente utilizado para el recubrimiento con Au o Pt de muestras aislantes a ser observadas en el Microscopio Electrónico de Barrido, utilizando cátodos circulares de 57 mm de diámetro. Este equipo es totalmente automatizado, pudiendo programarse con un perfil de trabajo definido por el usuario. La unidad cuenta con una mesa de muestras giratoria para garantizar depósitos uniformes. Su cámara de vacío es evacuada mediante una bomba rotatoria. El proceso es controlado automáticamente por el programa a lo largo de todo el ciclo de recubrimiento. Como gas de trabajo se utiliza Argón, suministrándolo con una presión de entrada de 4 psi. En la Figura 4.2 se muestra una fotografía del sistema de pulverización catódica Q150R S.



Figura 4.2. Pulverizador Catódico Q150R S.

Para la elaboración de las películas, una vez escogido el cátodo y colocado en la mesa giratoria los sustratos, quedando éstos separados del cátodo por una distancia previamente ajustada a 33 mm, se trabajó bajo las siguientes condiciones:

Presión de trabajo (Ar): 10^{-1} mbar.

Corriente de iones: 40 mA.

Velocidad de rotación de la mesa porta sustratos: 19 rpm.

Tiempo de exposición: 900 segundos (15 minutos).

El voltaje Ánodo-Cátodo no es indicado por el equipo, pero suponemos que es de unos 600 V, valor que suele ser un estándar.

4.2. CÁTODOS MIXTOS.

Para producir películas de aleaciones binarias se prepararon cátodos mixtos a partir de placas de los metales puros, en los que diferentes áreas de cada metal son expuestas al bombardeo iónico. Así, como el pulverizador catódico contaba originalmente sólo con un cátodo de Oro y uno de Platino, tuvimos que elaborar a mano cátodos circulares de Cobre y de Plata, semicírculos de Cobre, de Plata y de Oro, cuartos de círculo de Cobre, de Plata y de Oro; con los cuales pudimos construir varias combinaciones de cátodos mixtos. En la Figura 4.3 se recoge una secuencia fotográfica de la elaboración de un cátodo de Cobre y en la Figura 4.4 se muestra la colocación de cátodos mixtos Cu-Pt en el pulverizador catódico, con relaciones Cu : Pt de áreas expuestas, correspondientes a $\frac{1}{4} : \frac{3}{4}$, $\frac{1}{2} : \frac{1}{2}$ y $\frac{3}{4} : \frac{1}{4}$.



Figura 4.3. Elaboración de un Cátodo de Cobre.

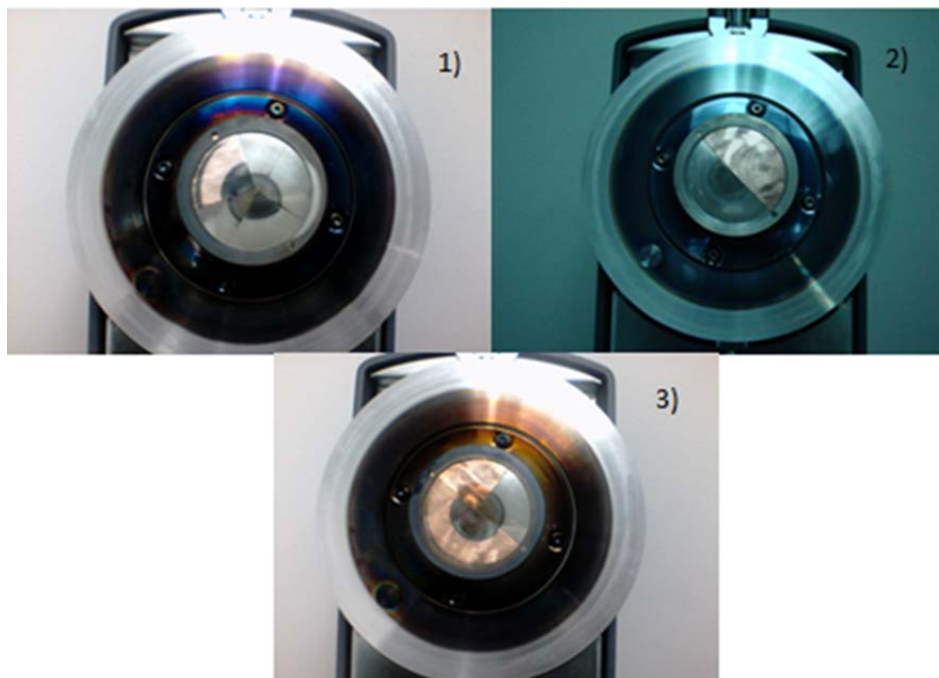


Figura 4.4. Cátodos mixtos. 1) $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$ 2) $\text{Cu}_{2/4}\text{Pt}_{2/4}$ 3) $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$.

Esta manera de preparar el blanco es muy poco conocida en trabajos previos, por lo tanto vamos a desarrollar un poco de qué se trata el proceso de producción de una película delgada binaria mediante el uso de cátodos mixtos.

Cuando queremos depositar una película de una aleación mediante Pulverización Catódica DC comúnmente se parte de un cátodo de esa aleación, y si no se lo tiene habría que formar la aleación y a partir de ella hacer el cátodo. Por consiguiente, al usar cátodos mixtos pensamos ahorrarnos el paso de fabricar la aleación para el cátodo, concentrándonos en tratar de que la aleación se forme en la película. Para ello colocamos los elementos puros en el cátodo en una proporción tal que nos permita obtener la película de la composición deseada. Para llevar a cabo este proceso hay que considerar varios aspectos, principalmente el rendimiento de “sputtering” relativo entre ambos componentes y el camino libre medio de los átomos eyectados del blanco, tratando de que sea lo suficientemente corto como para esperar que en fase gaseosa ya los dos componentes estén mezclados en la proporción deseada, para que se deposite la película como aleación y no como los dos componentes segregados.

Cada sólido elemental tiene un rendimiento de “sputtering” S particular, dependiente del tipo de ion incidente y de su energía. Existen diferentes compilaciones de valores experimentales de S para diferentes iones y diferentes energías. Si tomamos, por ejemplo, el caso de blancos de Cu y de Pt bombardeados por iones de Ar^+ de 600 eV y tomamos los valores de S dados en la referencia [8] obtenemos los siguientes valores:

- $S(\text{Cu}) = 2,30$
- $S(\text{Pt}) = 1,56$

Así que el cociente $S(\text{Cu}) / S(\text{Pt}) = 1,5$ implicaría que, bajo el bombardeo con iones de Ar^+ de 600 eV, el blanco de Cu desprende 1,5 veces la cantidad de átomos que un blanco de Pt. En el caso de un blanco formado por la mitad de Cu y la mitad de Pt, si los átomos expulsados llegan en la misma proporción al sustrato, formarían una película de composición atómica $\text{Cu}60\%\text{Pt}40\%$ y no $\text{Cu}50\%\text{Pt}50\%$.

También es importante estimar el camino libre medio de los átomos eyectados desde el cátodo hasta su llegada al sustrato. Si el camino libre medio es mucho menor que la separación cátodo-sustrato, cabe esperar la mezcla en fase gaseosa de los componentes atómicos que van a formar la aleación al depositarse sobre el sustrato, y si es mayor cabe esperar la formación de una película con una composición inhomogénea. En el momento en el que los átomos son eyectados del cátodo, llevan una velocidad alta en comparación con la velocidad promedio de los átomos de Argón del gas de trabajo.

- Velocidad media $\langle v \rangle_{\text{Ar}}$ y camino libre medio λ de los átomos de Argón del gas de trabajo:

En el volumen V de la cámara se tiene un gas de Ar a presión P y temperatura T . La velocidad promedio de los átomos de Ar viene dada por la expresión

$$\langle v \rangle_{\text{Ar}} = (8kT/\pi m)^{1/2} \quad (4.1)$$

y el camino libre medio λ entre choques por la expresión

$$\lambda_{\text{Ar-Ar}} = 1/(2^{1/2} \pi d^2 n) \quad (4.2)$$

donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, m la masa atómica, d el diámetro atómico y n la concentración.

En nuestro caso, con una presión de 10^{-1} mBar y una temperatura de unos 40°C , tenemos $T \approx 313\text{K}$, $n \approx 2,31 \times 10^{21}$ átomos de Ar/m^3 y $d = 0,364$ nm, lo que nos da $\langle v \rangle_{\text{Ar}} \approx 400$ m/s y $\lambda \approx 1$ mm.

Los átomos eyectados del cátodo tienen inicialmente una velocidad mucho mayor que la de los átomos de Ar del gas de trabajo [8]. En este caso el camino libre medio de los átomos eyectados antes de chocar con las moléculas de gas de trabajo puede aproximarse [8] por la expresión

$$\lambda \approx 4/(\pi(d_1+d_2)^2n) \quad (4.3)$$

donde d_1 es el diámetro atómico de la especie eyectada y d_2 el del gas de trabajo. En el caso de un blanco de Cobre se tiene una velocidad de salida $\langle v \rangle_{\text{Cu}} \approx 4500$ m/s y tenemos $d_1 = 0,192$ nm, $d_2 = 0,364$ nm por lo que λ toma el valor

$$\lambda_{\text{Cu-Ar}} \approx 2 \text{ mm.}$$

Después de los primeros choques con los átomos de Ar, los átomos de Cu eyectados del blanco se termalizan con el gas, reduciendo su velocidad y su camino libre medio. La separación cátodo-substrato es de 33 mm, más de 10 veces los caminos libres medios antes calculados. Podemos entonces suponer que los átomos eyectados del cátodo sufren muchos choques con los átomos de Argón, termalizándose con el gas antes de depositarse sobre el substrato. Es de esperarse entonces que en fase gaseosa los átomos eyectados de ambos componentes del cátodo mixto se mezclen antes de depositarse sobre el substrato, lo que nos daría una película de composición homogénea. Además, para asegurarnos de que se obtuviese esa composición homogénea, hicimos rotar la mesa porta-substratos.

En el caso de la aleación Cu-Pt se elaboraron muestras de tres películas de diferente composición, utilizando para ello cátodos mixtos con áreas expuestas correspondientes a los subíndices de $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$, $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$ y $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$, obteniéndose películas especulares de aspecto uniforme a simple vista.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS ELABORADAS.

Para la caracterización de las películas mediante Espectroscopía de Rayos-X, las muestras se colocaron horizontalmente en la cámara de análisis del Microscopio Electrónico de Barrido, tal como se puede observar en la Figura 4.5.

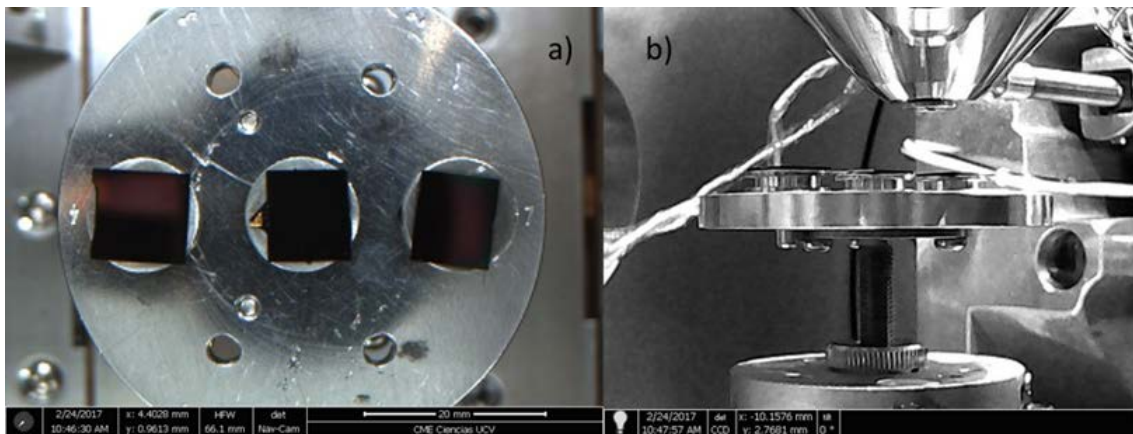


Figura 4.5. Muestras colocadas en el carrusel del MEB. a) Vista superior y b) Vista de perfil.

El análisis EDX se realizó con un haz de electrones con energías de 20 keV y de 30 keV, barriendo sobre un área de la muestra de $12 \mu\text{m}^2$, usando tiempos de adquisición de 500 s. El Microscopio no cuenta con un sistema para la medición de la corriente del haz por lo que no podíamos garantizar su estabilidad en el caso de utilizar muestras patrón. Por esa razón incluimos entre las muestras una lámina de Oro, la cual puede observarse en la Figura 4.5 a) como un pequeño triángulo a la izquierda de la muestra central, con el fin de adquirir un espectro de ella antes y después de obtener cada uno de los espectros de las películas. Si la corriente permanece estable, el espectro del Oro en las mediciones sucesivas, en particular el pico L_{α} , debe tener variaciones despreciables en su intensidad. Observamos que este no era el caso y que había variaciones importantes en la intensidad de esta señal, razón por la que desistimos de utilizar muestras patrón para la cuantificación de los espectros. Atribuimos esta inestabilidad a largo plazo en la corriente del haz a que estamos usando una fuente de emisión de campo, siendo ésta una de las características de este tipo de fuente de electrones.

En vista de esta dificultad decidimos utilizar el método de las simulaciones de Monte Carlo, tratado en el Capítulo 3, para calcular las intensidades de las señales de Rayos-X producidas, tanto por los elementos constituyentes de la película como por el sustrato. Las intensidades así calculadas podrán compararse con las intensidades obtenidas experimentalmente a partir de los espectros EDX adquiridos. De esta manera, bastaría adquirir un solo espectro donde aparezcan tanto las señales de la película como la del sustrato para calcular tanto la composición de la película como su espesor.

Las señales características obtenidas en los espectros EDX fueron ajustadas con curvas gaussianas utilizando el Programa ORIGIN 8.0. Les fue sustraída la señal de fondo y las

gaussianas fueron integradas para así tener el valor de la intensidad de esas señales. Para independizarse de las posibles fluctuaciones en la corriente del haz de electrones y poder comparar los resultados experimentales con los resultados numéricos de las simulaciones, los cuales dependen del número de trayectorias usadas, la comparación se hará en términos de los cocientes de las intensidades de las señales elementales de un mismo espectro. Así, en el caso de películas de Cu-Pt depositadas sobre Si, se obtendrán los cocientes

$$R_{\text{Cu}}^{\text{exp}} = I(\text{CuK}_{\alpha}) / I(\text{PtL}_{\alpha}) \quad (4.4) \quad \text{y} \quad R_{\text{Si}}^{\text{exp}} = I(\text{SiK}_{\alpha}) / I(\text{PtL}_{\alpha}) \quad (4.5)$$

a partir de los espectros experimentales, los cuales serán comparados con los cocientes correspondientes, $R_{\text{Cu}}^{\text{MC}}$ y $R_{\text{Si}}^{\text{MC}}$, obtenidos a partir de las simulaciones de Monte Carlo. Hemos tomado como referencia la señal $I(\text{PtL}_{\alpha})$ pero hemos podido igualmente tomar $I(\text{CuK}_{\alpha})$ o $I(\text{SiK}_{\alpha})$.

Como no conocemos ni la composición ni el espesor de las películas, las simulaciones de Monte Carlo, utilizando el programa CASINO 2.48, se harán para una matriz de diferentes composiciones atómicas y espesores de las películas de Cu-Pt. Las composiciones atómicas fueron variadas desde 0%Cu hasta 90%Cu en pasos de 10% y los espesores desde 100 nm hasta 800 nm en pasos de 100 nm. No se requieren espesores mayores pues en ese caso no se obtienen señales del sustrato de Si, tal como se deduce de las simulaciones, en las que se observa una fuerte atenuación del haz de electrones.

Para todo el rango de la matriz de valores de composición y espesor mencionada, cuando se grafican los cocientes $R_{\text{Cu}}^{\text{MC}}$ y $R_{\text{Si}}^{\text{MC}}$, ya sea en función del espesor o de la composición de las películas, resultan ser curvas suaves que pueden ser muy bien ajustadas ($R^2 > 0,999$) por el programa ORIGIN 8.0, usando curvas sigmoideas del tipo BiDoseResp, por lo que por interpolación a partir de ellas se pueden obtener valores intermedios con un alto grado de confianza.

Un enfoque similar, aunque de naturaleza gráfica, usando muestras patrón y simulaciones de Monte Carlo, fue usado en 1974 por D.F. Kyser y K. Murata para caracterizar películas de Mn-Bi/SiO₂ y de Co-Pt/SiO₂ [9].

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN POR EDX DE PELÍCULAS DE CU-PT

5.1. ANÁLISIS CUALITATIVO.

Las señales EDX a ser utilizadas fueron definidas mediante la adquisición de espectros de muestras patrón de los elementos puros Cobre (Cu), Platino (Pt) y Silicio (Si), tal como lo podemos observar en la Figura 5.1 para el caso de un haz de electrones de 30 keV:

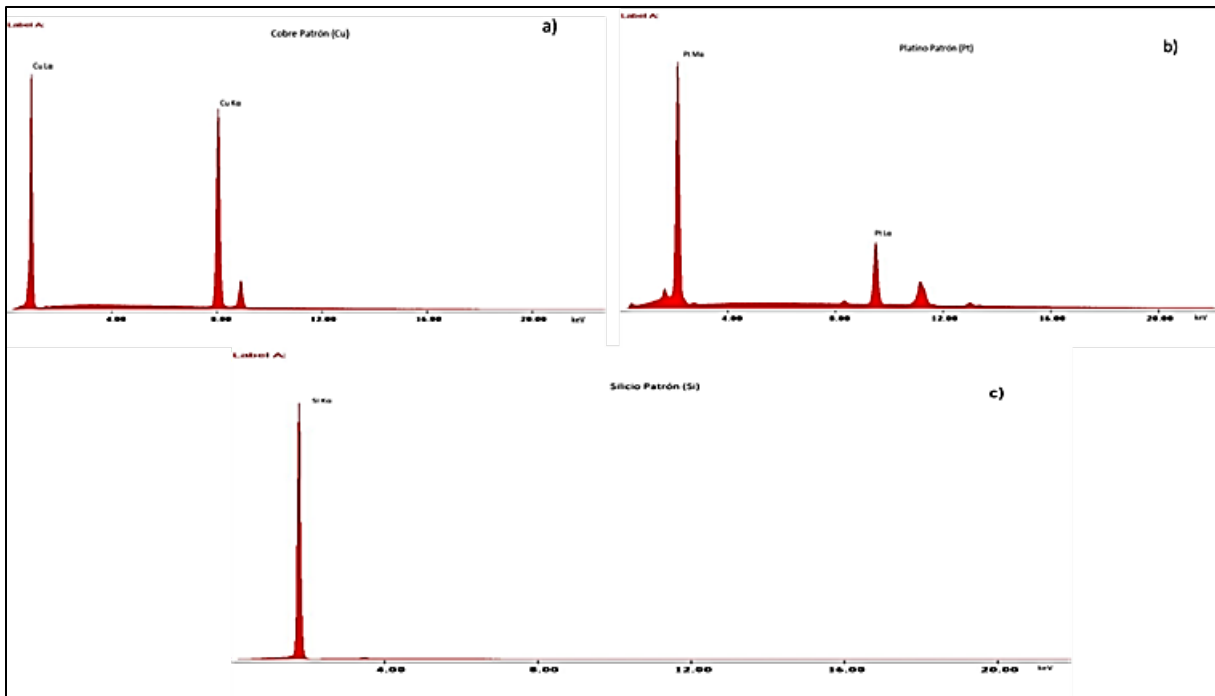


Figura 5.1. Espectros EDX de N° de cuentas en función de la energía de los fotones.
a) Cobre, b) Platino, c) Silicio.

En el caso del Silicio vemos que la única señal que aparece en el espectro presentado en la pantalla del espectrómetro es la correspondiente al pico SiK α , a 1,740 keV, mientras que las señales más notables del Cobre son los picos CuL α , a 0,930 keV y Cu K α , a 8,048 keV, y las del Platino son los picos PtM α , a 2,051 keV y PtL α a 9,442 keV.

En la Figura 5.2 se muestran los espectros presentados en la pantalla del espectrómetro para las tres muestras de películas delgadas depositadas sobre Silicio: $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$, $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$ y $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$, donde los subíndices corresponden a las áreas relativas de las placas de Cu y de Pt expuestas al bombardeo iónico en los cátodos mixtos usados para prepararlas.

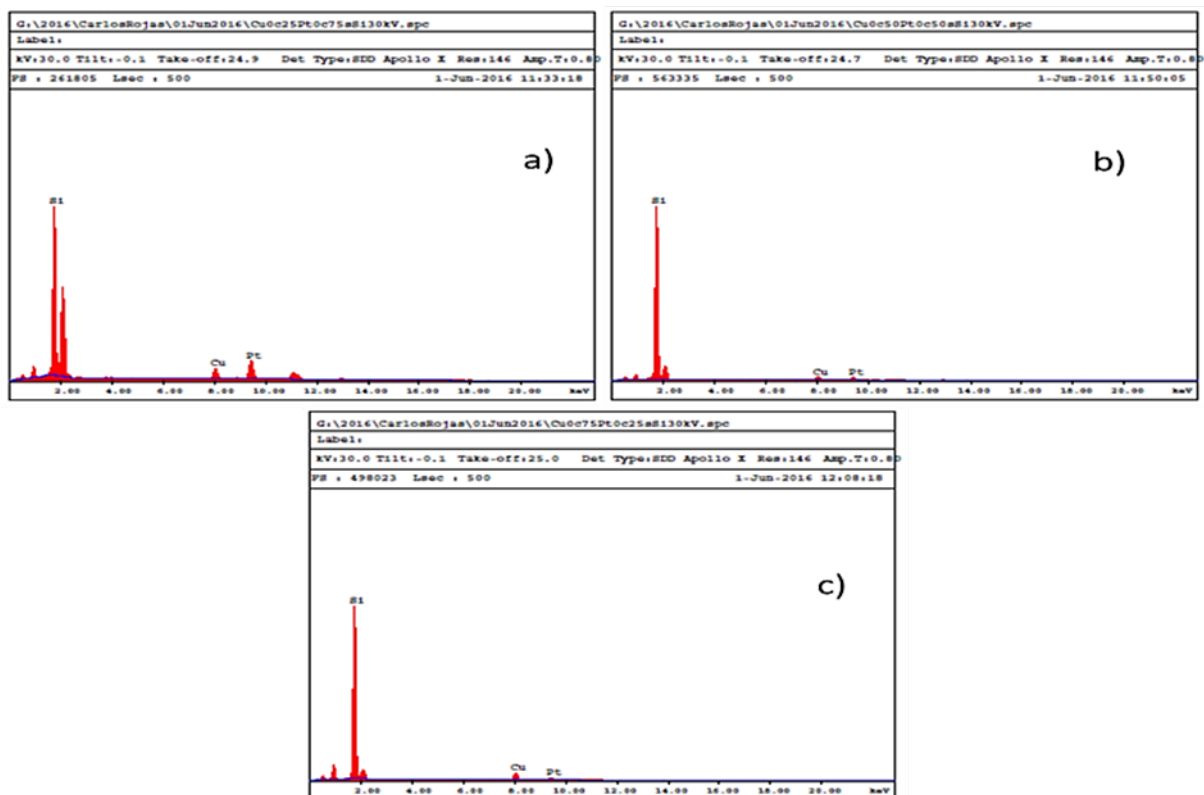


Figura 5.2. Espectros EDX de películas de Cu-Pt / Si. a) $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$ b) $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$ c) $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$.

Como dijimos, el pico SiK_α es la única señal característica del sustrato, mientras que los elementos constituyentes de la película (Cobre y Platino) tienen señales a bajas energías (750 – 2250 eV) y a altas energías (7750 – 9750 eV). Para obtener una mejor apreciación de los cambios en la cantidad de cuentas obtenidas por el EDX en cada caso, los datos se pasaron al programa ORIGIN 8, obteniéndose los gráficos que se muestran en la Figura 5.3, donde presentamos, de arriba hacia abajo, la secuencia de espectros correspondientes a las películas elaboradas con los cátodos mixtos $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$, $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$ y $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$, donde la escala de intensidades corresponde al espectro de $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$ y los otros dos fueron desplazados verticalmente para poder apreciarlos.

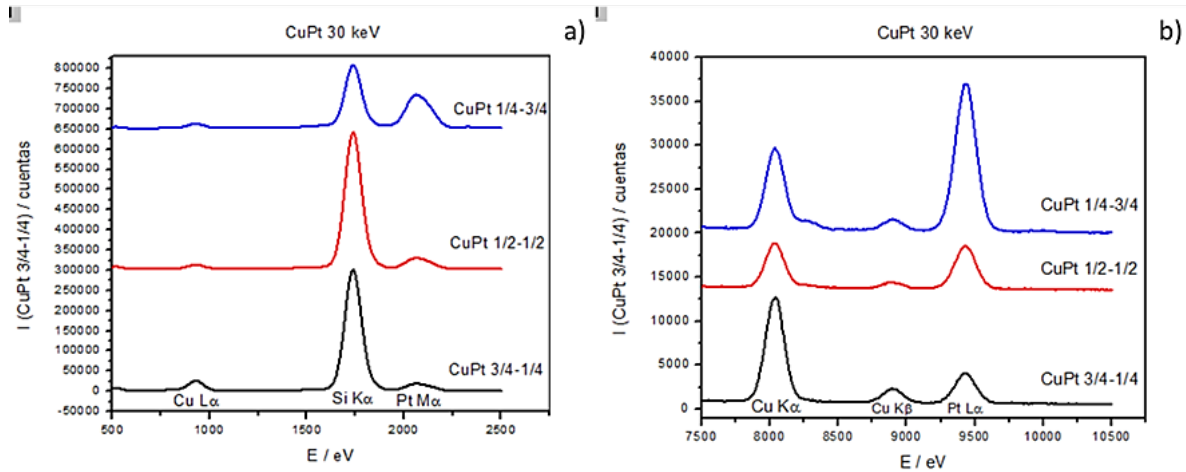


Figura 5.3. Espectros EDX obtenidos. a) Bajas energías y b) Altas energías.

En los espectros de la Figura 5.2 se nota que el pico SiK_α es mucho más intenso que los picos característicos de los elementos constituyentes de la película. Esto implica que el espesor de las películas elaboradas es tal, que el haz de electrones de 30 keV las puede atravesar fácilmente, penetrando en el sustrato de Si y ionizando en él una cantidad importante de átomos de ese material, lo que explicaría la intensidad de esta señal. Para el análisis cuantitativo podrían tomarse tanto las señales de Cu y Pt en la región de baja energía, como en la de alta energía. Sin embargo preferimos usar las de alta energía porque en las de baja energía el pico del Si se superpone con uno de los picos de la familia M del Platino y porque la radiación SiK_α puede causar fluorescencia de la radiación CuL_α . En la secuencia de espectros de la Figura 5.3 b) podemos apreciar el posible efecto de la inestabilidad de la corriente del haz pues, de arriba hacia abajo, el pico CuK_α debió ir aumentando en intensidad al usar cátodos con mayor área de Cu, a menos que este efecto se deba a una variación en el espesor de las películas. Sin embargo, dentro de cada espectro la relación de intensidades entre los picos CuK_α y PtL_α sigue la tendencia esperada.

5.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO.

Para cada uno de los tres espectros se tomaron como parámetros, relacionados con la composición y el espesor de las películas los cocientes

$$R_{\text{Cu}}^{\text{exp}} = I(\text{CuK}_\alpha) / I(\text{PtL}_\alpha) \quad \text{y} \quad R_{\text{Si}}^{\text{exp}} = I(\text{SiK}_\alpha) / I(\text{PtL}_\alpha),$$

tal como se mencionó en la Sección 4.3. Para ello, previamente se ajustaron los picos por curvas gaussianas, tomando la integral de cada pico como medida de su intensidad. Como ejemplo de la calidad de los ajustes realizados, presentamos en la Figura 5.4 los ajustes para los picos CuK_α , PtL_α y SiK_α de la película Cu-Pt/Si elaborada con el cátodo mixto $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$.

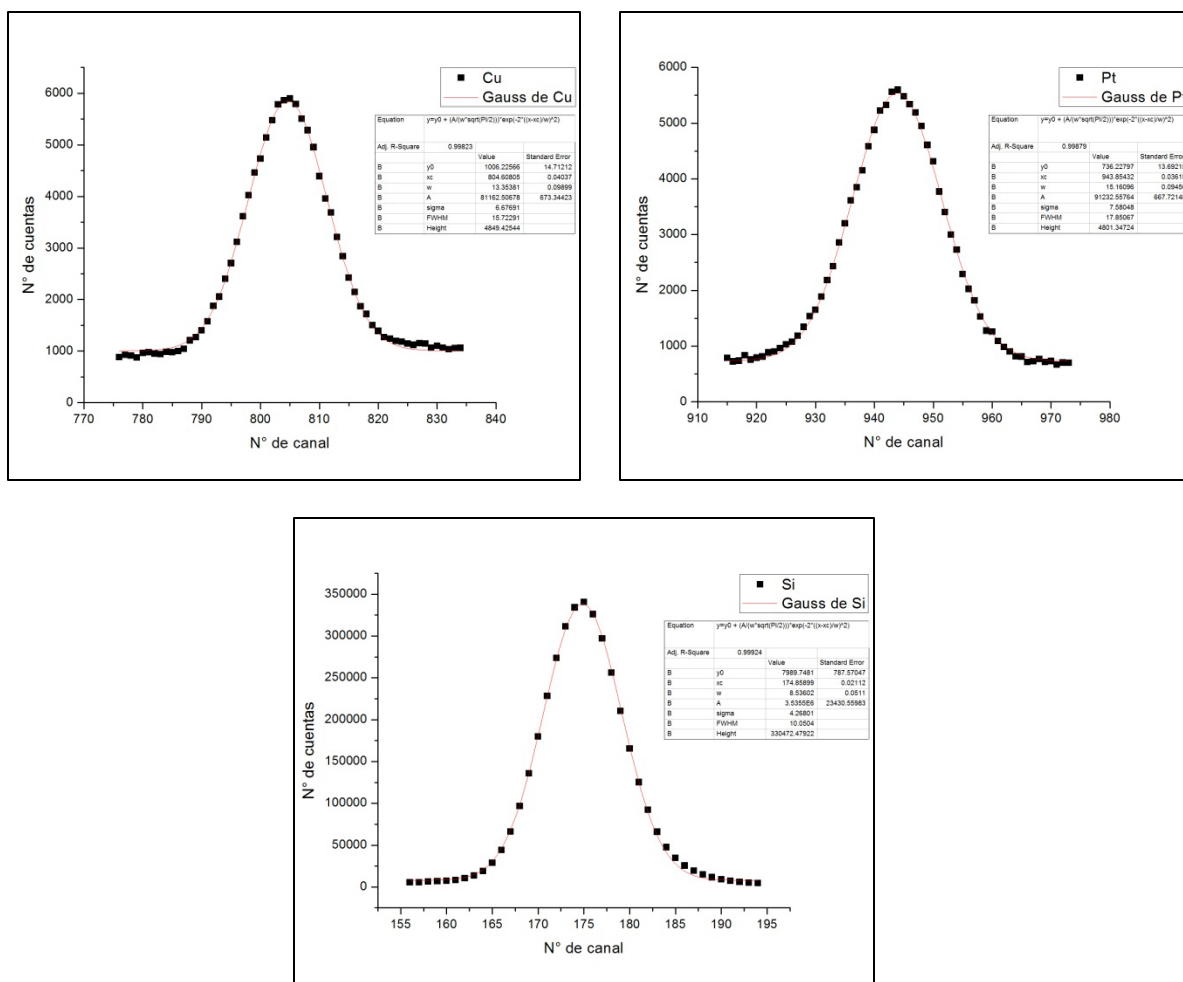


Figura 5.4. Ajustes gaussianos de los picos CuK_α , PtL_α y SiK_α de la película Cu-Pt/Si elaborada con el cátodo mixto $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$.

Los resultados obtenidos para las tres películas fueron los siguientes:

1. Cátodo mixto $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$: $R_{\text{Cu}}^{\text{exp}} = 0,48 \pm 0,02$ $R_{\text{Si}}^{\text{exp}} = 4,94 \pm 0,06$
2. Cátodo mixto $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$: $R_{\text{Cu}}^{\text{exp}} = 0,92 \pm 0,02$ $R_{\text{Si}}^{\text{exp}} = 39 \pm 1$
3. Cátodo mixto $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$: $R_{\text{Cu}}^{\text{exp}} = 3,16 \pm 0,02$ $R_{\text{Si}}^{\text{exp}} = 51 \pm 2$

Es de esperar que los cocientes $R_{Cu} = I(CuK_{\alpha}) / I(PtL_{\alpha})$ no dependan fuertemente del espesor de las películas, sino de su composición, si ésta es la misma a través de todo el espesor. En cambio, se espera que los cocientes $R_{Si} = I(SiK_{\alpha}) / I(PtL_{\alpha})$ varíen de manera notable tanto con el espesor como con la composición, pues ambos parámetros afectan la absorción de la señal del substrato, la cual tiene que atravesar la película para ser detectada y mientras más átomos tenga que atravesar o más pesados sean éstos, más se absorberá.

5.3. RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES DE MONTE CARLO.

Para relacionar los cocientes R_{Cu}^{exp} y R_{Si}^{exp} con la composición atómica y el espesor de las películas nos basaremos en las curvas $\phi(\rho z)$ obtenidas mediante simulaciones de Monte Carlo usando el programa CASINO 2.48, generando resultados teóricos R_{Cu}^{MC} y R_{Si}^{MC} para una matriz de posibles composiciones y espesores, tal como fue explicado en la Sección 4.2, buscando los valores que más se acerquen a los valores experimentales y afinando la búsqueda por interpolación. Con esto podemos predecir la composición y espesor obtenidos de las películas elaboradas en el pulverizador catódico; la parte tediosa de este método es que se necesita mucho tanteo para obtener los valores coincidentes con los valores experimentales. Las simulaciones de Monte Carlo no sólo proporcionan los valores de las intensidades buscadas, sino que también arrojan otros resultados previos, los cuales nos ayudan a comprender los procesos de la interacción del haz de electrones con el tipo de muestras que estamos estudiando, por lo que serán presentados a continuación.

La influencia de la composición de la película puede visualizarse en la Figura 5.5, donde se observan algunas de las trayectorias de los electrones de 30 keV para composiciones atómicas de 10%, 50% y 90% de Cu, fijando el espesor de la película en 800 nm. Vemos que a medida que aumentamos el porcentaje de Cu en la película, el más liviano de los dos componentes, penetran más electrones en el substrato de Silicio (Si), lo cual contribuirá a la generación de más fotones característicos de este elemento.

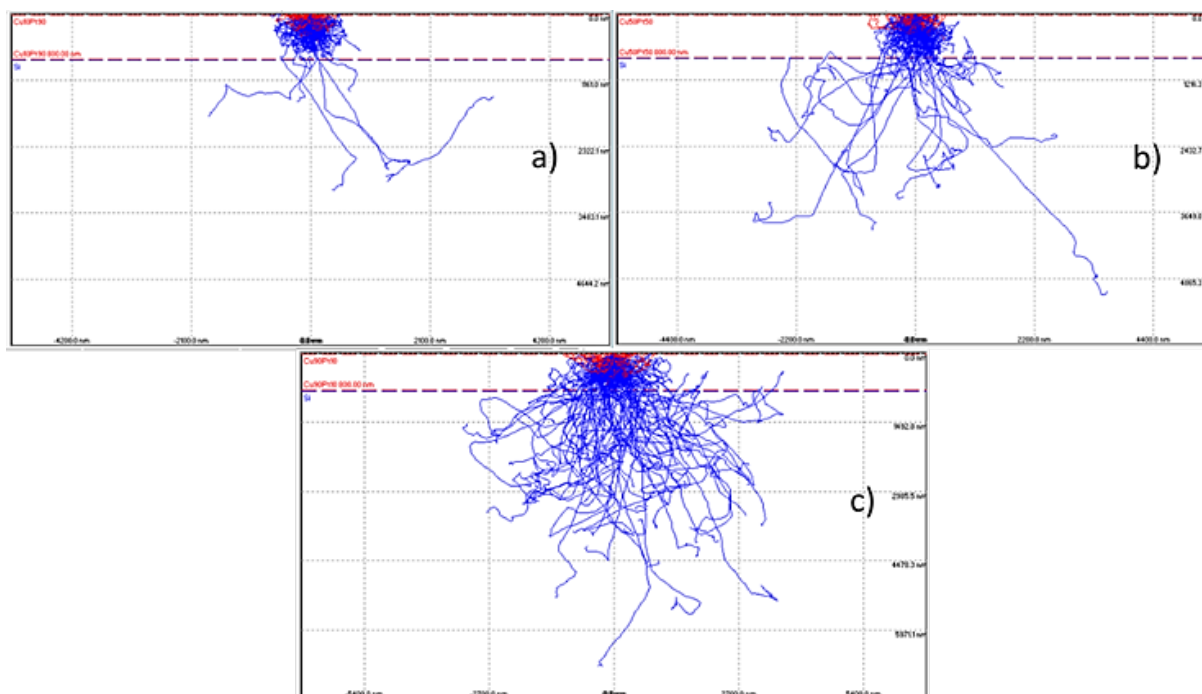


Figura 5.5. Trayectoria de los electrones fijando el espesor en 800 nm para composiciones atómicas a) 10% Cu, b) 50% Cu y c) 90% Cu.

La influencia del espesor de la película puede visualizarse en la Figura 5.6 donde se observan las trayectorias de los electrones de 30 keV para espesores de 100 nm, 400 nm y 900 nm de una película $\text{Cu}_{50\%}\text{Pt}_{50\%}/\text{Si}$. Se puede apreciar que al aumentar el espesor de la película, disminuye la penetración del haz de electrones en el sustrato de Silicio (Si). Siendo 30 keV la máxima energía del haz de electrones en el MEB, vemos que en el sistema Cu-Pt/Si puede ser caracterizado hasta espesores de la película de unos 800 – 900 nm.

Podemos entonces esperar que la generación de Rayos-X característicos de Si aumente al aumentar la cantidad de Cobre en la película y al disminuir el espesor de la película. La generación y escape de los Rayos-X característicos de la película y del sustrato pueden ser mejor apreciados a través de las curvas $\phi(\rho z)$, presentadas como curvas $\phi(\text{Cu}, z)$, $\phi(\text{Pt}, z)$ y $\phi(\text{Si}, z)$ en las Figuras de la 5.7 a la 5.10.

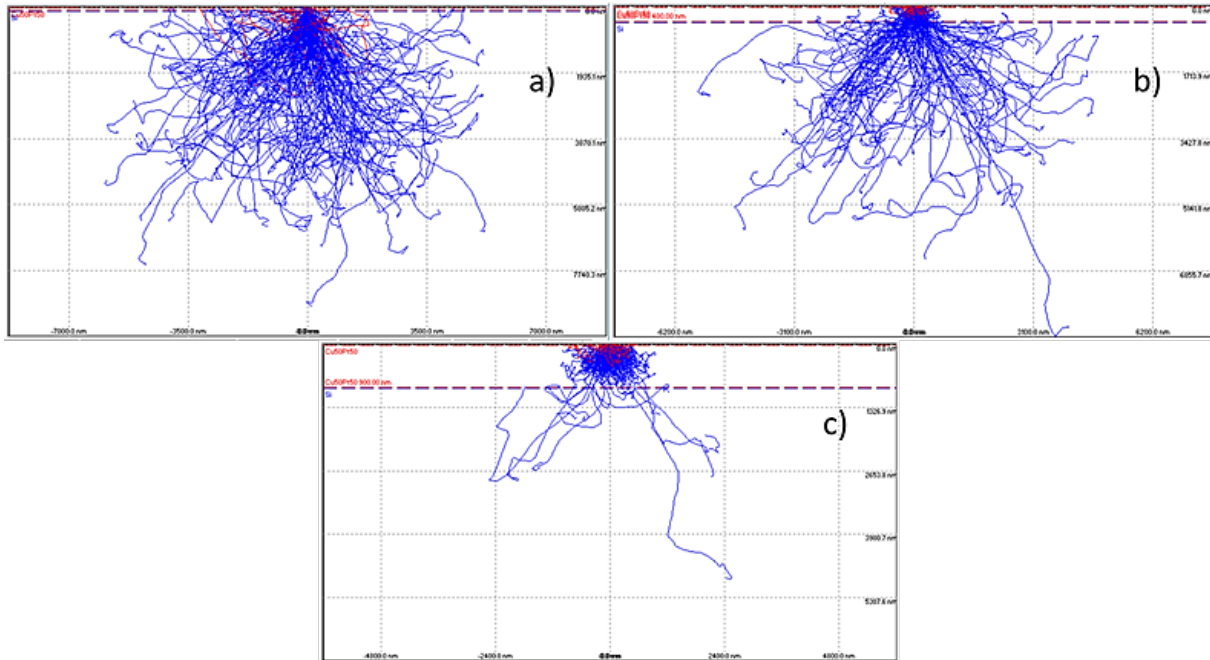


Figura 5.6. Trayectorias de electrones para una película $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Si}$, con espesores de a) 100 nm, b) 400 nm y c) 900 nm.

En las Figuras 5.7 y 5.8 comparamos la generación de Rayos-X para películas compactas de 500 nm de espesor con composiciones atómicas de 10% Cu y 90% Cu respectivamente. Vemos que en ambos casos los Rayos-X de Cu y de Pt son levemente atenuados mientras que los de Si son fuertemente atenuados al atravesar la película.

En las Figuras 5.9 y 5.10 comparamos la generación de Rayos-X para películas compactas de 50% Cu con espesores de 100 nm y 800 nm de 500 nm. Vemos que en el caso de la película más delgada los Rayos-X de Cu y de Pt son menos atenuados que en el caso de la película más gruesa y que en este último caso se genera muy poca señal de Silicio y además esta señal es atenuada tan fuertemente que muy poca logra escapar hacia el detector.

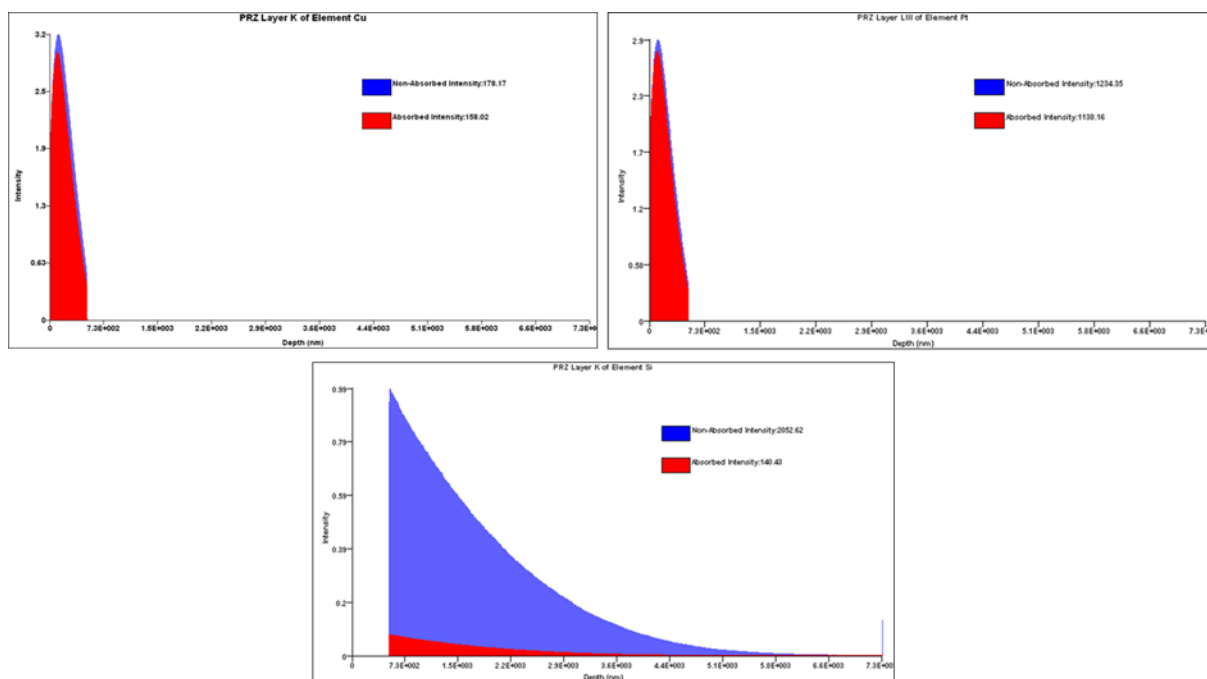


Figura 5.7. Curvas $\varphi(\text{Cu}, z)$, $\varphi(\text{Pt}, z)$ y $\varphi(\text{Si}, z)$ para un haz de electrones de 30 keV en una película $\text{Cu}_{10\%}\text{Pt}_{90\%}/\text{Si}$ de 500 nm de espesor.

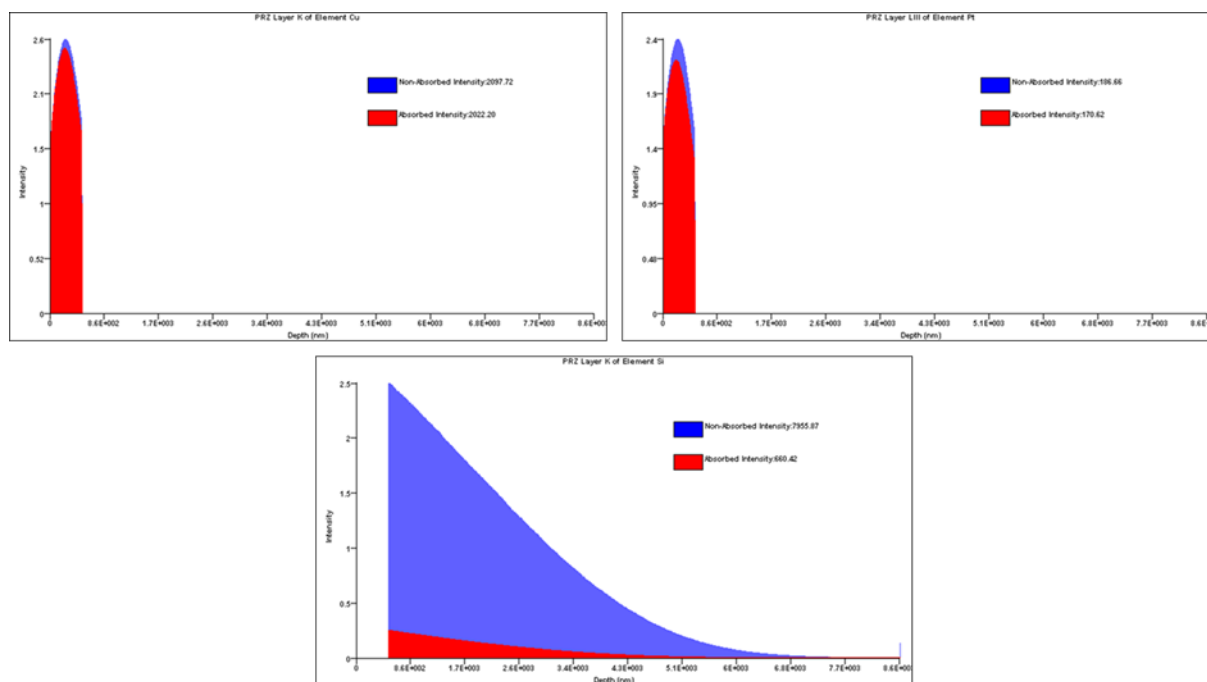


Figura 5.8. Curvas $\varphi(\text{Cu}, z)$, $\varphi(\text{Pt}, z)$ y $\varphi(\text{Si}, z)$ para un haz de electrones de 30 keV en una película $\text{Cu}_{90\%}\text{Pt}_{10\%}/\text{Si}$ de 500 nm de espesor.

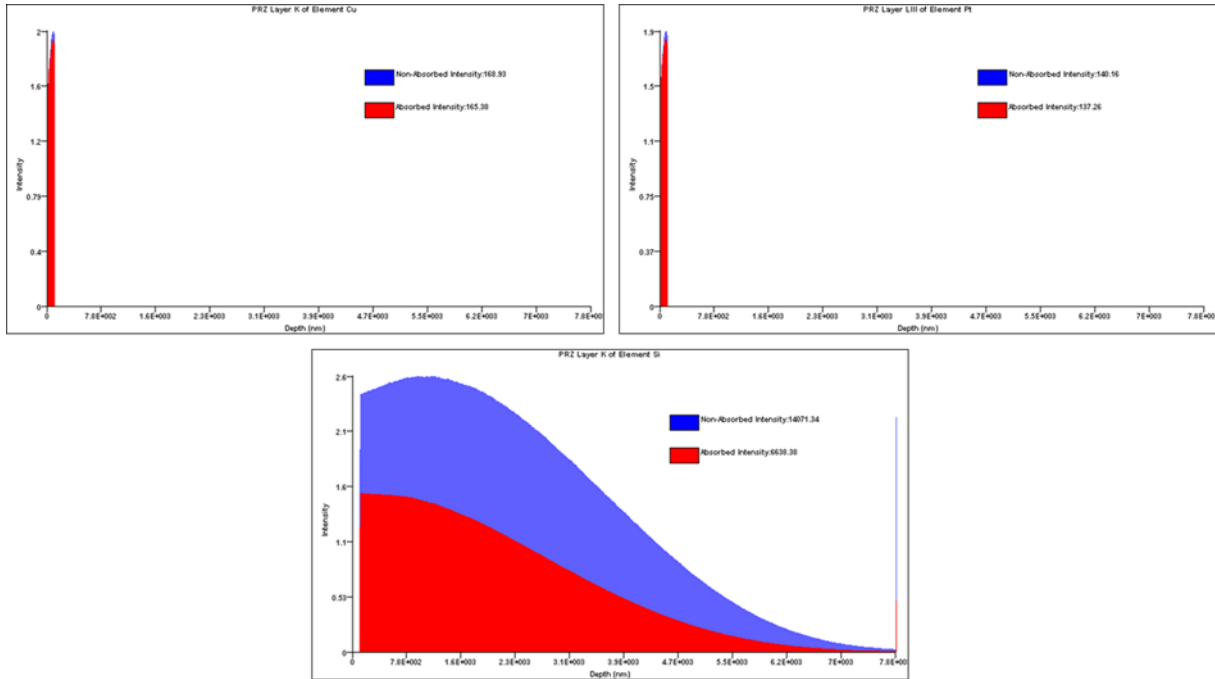


Figura 5.9. Curvas $\phi(\text{Cu}, z)$, $\phi(\text{Pt}, z)$ y $\phi(\text{Si}, z)$ para un haz de electrones de 30 keV en una película $\text{Cu}_{50\%}\text{Pt}_{50\%}/\text{Si}$ de 100 nm de espesor.

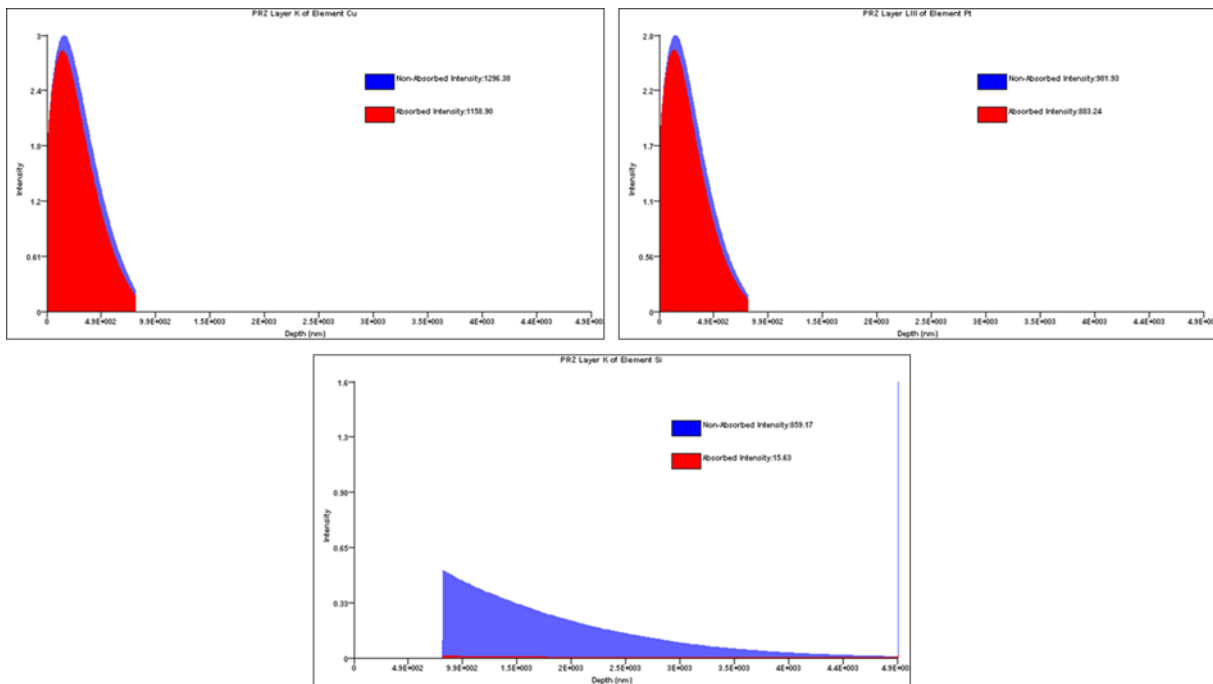


Figura 5.10. Curvas $\phi(\text{Cu}, z)$, $\phi(\text{Pt}, z)$ y $\phi(\text{Si}, z)$ para un haz de electrones de 30 keV en una película $\text{Cu}_{50\%}\text{Pt}_{50\%}/\text{Si}$ de 800 nm de espesor.

Una vez conocido el comportamiento de las simulaciones de Monte Carlo, usando el programa CASINO 2.48.1, para varios casos extremos e intermedios de composición y espesor de las películas Cu-Pt/Si, decidimos correr sistemáticamente simulaciones para una matriz de composiciones y espesores de las películas que van desde 10% a 90% Cu en pasos de 10% y de 100 nm a 800 nm en pasos de 100 nm. Para cada una de las corridas usamos 10^6 trayectorias, para electrones de 30 keV incidiendo normalmente sobre muestras planas. Las densidades volumétricas para sólidos de los tres componentes puros, Si, Cu y Pt, estaban ya precargadas en la base de datos del Programa CASINO, el cual usa las dos últimas para estimar las densidades de las aleaciones Cu-Pt de las películas, de acuerdo a la composición que se le indica en los datos de entrada. Para el cálculo de las funciones $\phi(\rho z)$ se dividió el rango electrónico en 1500 rebanadas, lo cual, junto al gran número de trayectorias, produce curvas que lucen bastante continuas, tal como se puede apreciar en las Figuras 5.7 – 5.10. El ángulo de despegue se fijó en 40° , como en el espectrómetro utilizado. Las intensidades I_{Cu} , I_{Pt} e I_{Si} detectadas en cada caso, son proporcionales al área bajo la curva $\phi(\rho z)$ respectiva (en color rojo) de la intensidad de Rayos-X que logra escapar para llegar al detector. Este valor aparece al lado del rectángulo de color rojo que sirve de leyenda en las curvas que suministra el programa. A partir de dichos valores de intensidad se calcularon los cocientes R_{Cu}^{MC} y R_{Si}^{MC} que se recogen en las tablas de las Tablas 5.1 y 5.2, donde incluimos los resultados de 80 simulaciones, cada una de un millón de trayectorias.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)	H(Y)	I(Y)
Long Name									
Units	Composicion	100 nm	200 nm	300 nm	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm	800 nm
Comments	%Cu								
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0018
2	10	0.13256	0.13296	0.13501	0.13724	0.13884	0.13984	0.14044	0.14073
3	20	0.29893	0.30004	0.30463	0.30977	0.31378	0.31647	0.31799	0.31894
4	30	0.51381	0.51604	0.52379	0.53298	0.54059	0.54593	0.54933	0.55129
5	40	0.80109	0.8057	0.81746	0.83242	0.84534	0.85488	0.86148	0.86567
6	50	1.20487	1.21357	1.23123	1.2542	1.27532	1.2918	1.30397	1.3121
7	60	1.81191	1.82897	1.85617	1.89062	1.92517	1.95359	1.97568	1.99187
8	70	2.82734	2.86014	2.9039	2.95884	3.01613	3.06674	3.10862	3.14062
9	80	4.86145	4.93264	5.01422	5.11031	5.21411	5.31098	5.39663	5.46696
10	90	10.97059	11.17196	11.37633	11.60629	11.85207	12.09337	12.31936	12.51811

Tabla 5.1. Matriz de valores R_{Cu}^{MC} .

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)	H(Y)	I(Y)
Long Name									
Units	Composicion	100 nm	200 nm	300 nm	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm	800 nm
Comments	%Cu								
1	0	21.88443	4.05971	1.08422	0.32496	0.09849	0.02837	0.00749	0.0018
2	10	24.64795	4.67468	1.27214	0.39244	0.12338	0.03742	0.01059	0.00275
3	20	28.26257	5.47362	1.52241	0.48407	0.15762	0.05021	0.01519	0.00424
4	30	32.91951	6.5394	1.85971	0.60625	0.20537	0.06879	0.02212	0.00671
5	40	39.32865	8.01954	2.33646	0.77995	0.27433	0.0969	0.03299	0.01066
6	50	48.36354	10.17058	3.03846	1.04089	0.38055	0.14083	0.051	0.0177
7	60	62.35282	13.59294	4.14972	1.46726	0.55431	0.21491	0.08262	0.0307
8	70	86.01972	19.48518	6.12655	2.23347	0.87199	0.35309	0.14253	0.05708
9	80	133.92941	31.73544	10.35534	3.89063	1.56852	0.66082	0.28184	0.11963
10	90	280.51146	70.07077	23.7914	9.25175	3.87071	1.69591	0.7611	0.34285

Tabla 5.2. Matriz de valores R_{Si}^{MC} .

Para conocer la composición y el espesor de las películas delgadas elaboradas debemos comparar los valores experimentales R_{Cu}^{exp} y R_{Si}^{exp} con los de las matrices de valores de las simulaciones, pero éstos resultan ser muy pocos, a pesar de que obtenerlos fue el resultado de un proceso relativamente laborioso. Sin embargo, como función de la composición y del espesor, todos los valores de R siguen un comportamiento que puede ser muy bien ajustado con una función sigmoide del tipo BiDoseResp, tal como se mencionó al final del Capítulo 4. Como ejemplo, en la Figura 5.11 presentamos los resultados de un ajuste de los datos de la columna F(Y) de la figura anterior, graficados como función de la columna A(X).

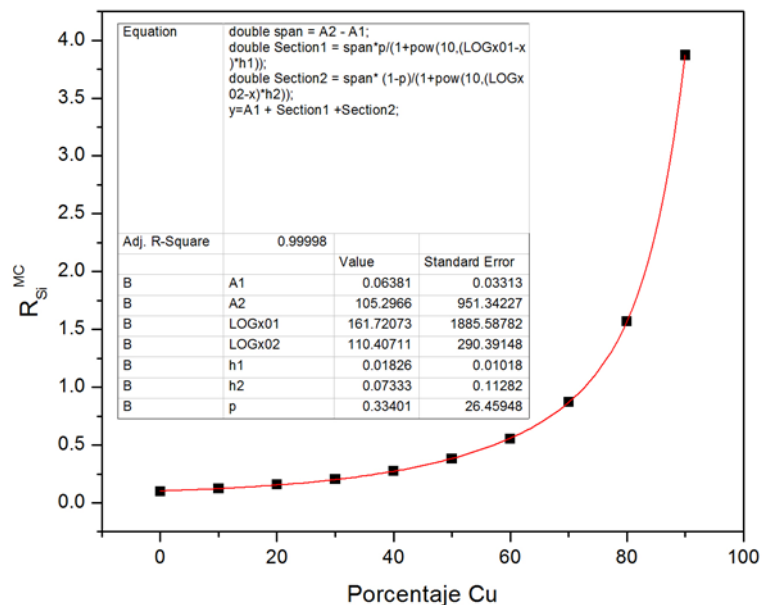


Figura 5.11. Ajuste de la función R_{Si}^{MC} (%Cu) para una película de 500 nm.

Obsérvese que el ajuste viene caracterizado por un parámetro $R^2 > 0,999$, lo que se cumplió para todas las curvas R_{Cu}^{MC} y R_{Si}^{MC} , graficadas ya sea en función de la composición o del espesor, razón por la que no tenemos que seguir haciendo simulaciones para formar una matriz de cocientes más fina, sino que podemos confiar en obtener buenos valores intermedios mediante el ajuste o mediante interpolación entre valores de las curvas ajustadas.

La dependencia de las curvas ajustadas R_{Cu}^{MC} y R_{Si}^{MC} con las variables composición y espesor puede apreciarse en las Figuras 5.12 y 5.13 donde se presentan familias de curvas como función de una de estas variables, parametrizadas por la otra.

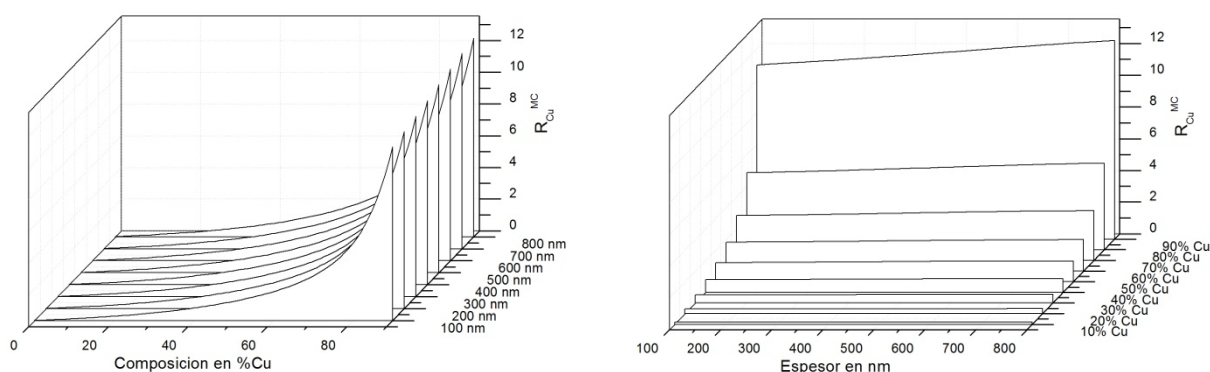


Figura 5.12. R_{Cu}^{MC} como función de la composición y del espesor.

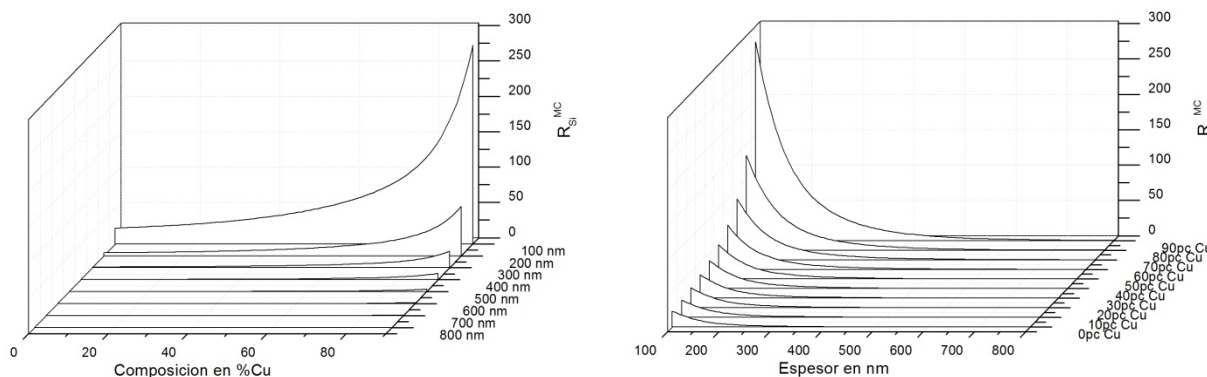


Figura 5.13. R_{Si}^{MC} como función de la composición y del espesor.

En la Figura 5.12 podemos apreciar más claramente la dependencia de R_{Cu}^{MC} con la composición y el espesor de la película. Como función de la composición de Cu, notamos que

R_{Cu}^{MC} crece de manera muy similar a como lo hace el cociente de composiciones atómicas X_{Cu}/X_{Pt} , lo que indica que los efectos de matriz no parecen ser importantes en la cuantificación de las señales provenientes de la película y que esas señales no parecen ser afectadas por el sustrato de Si. Como función del espesor, R_{Cu}^{MC} se comporta de manera casi constante, excepto para los espesores mayores, donde se aprecia un aumento lineal, que seguramente se debe a la absorción de la señal de Platino por los átomos de Cobre.

En la Figura 5.13 podemos apreciar la dependencia de R_{Si}^{MC} como función de la composición y del espesor. En términos de la composición observamos que R_{Si}^{MC} sigue el mismo comportamiento que R_{Cu}^{MC} , lo que puede explicarse en términos de que mientras más Cu tiene la película más fácil es de que sea atravesada por el haz de electrones para generar Rayos-X de Si. En términos del espesor, observamos que para espesores mayores a unos 500 nm no hay mucha diferencia entre los valores de las diferentes curvas, mientras que a espesores menores si se aprecian diferencias notables pues a esos espesores la penetración del haz es mayor y aumenta al aumentar la composición de Cobre en la película.

Al buscar en las tablas de composición y espesor los valores de R_{Cu}^{MC} y de R_{Si}^{MC} que más se pareciesen a los valores experimentales R_{Cu}^{exp} y de R_{Si}^{exp} notamos brechas grandes entre un punto y otro, pero podemos restringir el rango de posibles valores de composición y espesor. Así, como R_{Cu} es muy sensible a la composición, vemos en la Tabla 5.1 que para la muestra $Cu_{1/4}Pt_{3/4}$, para todos los espesores considerados, su valor se encuentra entre 20% Cu y 30 % Cu. Ahora bien, como R_{Si} es muy sensible al espesor de la película, buscamos su valor en la Tabla 5.2, observando que se encontraría ubicado entre las filas correspondientes a 200 y 300 nm. Interpolando las curvas para composiciones entre 20% Cu y 30% Cu y espesores entre 200 y 300 nm obtenemos una tabla más fina en la que podemos conseguir valores más cercanos a R_{Cu}^{exp} y a R_{Si}^{exp} . Procediendo de la misma manera con las otras películas, mediante la afinación por interpolación de las matrices de valores R_{Cu}^{MC} y de R_{Si}^{MC} obtenidas, llegamos a que los valores más parecidos a los valores experimentales nos permiten caracterizar las películas elaboradas con los siguientes valores de composición y espesor:

- $Cu_{1/4}Pt_{3/4}$: Composición atómica: 26% a 30% Cu; Espesor: 210 a 230 nm.
- $Cu_{1/2}Pt_{1/2}$: Composición atómica: 41% a 45% Cu; Espesor: 100 a 110 nm.
- $Cu_{3/4}Pt_{1/4}$: Composición atómica: 70% a 74% Cu; Espesor: 130 a 140 nm.

Realizando nuevas simulaciones de Monte Carlo en torno a estos valores de composición y espesor logramos afinar aún más la comparación con los resultados experimentales, llegando a los siguientes valores:

- $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$: Composición: 28% Cu \pm 2%; Espesor: 220 nm \pm 1
- $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$: Composición: 43% Cu \pm 2%; Espesor: 103 nm \pm 2
- $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$: Composición: 72% Cu \pm 2%; Espesor: 137 nm \pm 4

Observamos que los resultados obtenidos para la cuantificación de las películas se corresponden dentro de un rango de 3-7% a los esperados en proporción a las áreas relativas expuestas de Cu y Pt en los cátodos mixtos usados, por lo que podríamos intentar elaborar aleaciones binarias de Cu-Pt escogiendo las áreas relativas para obtener en la misma proporción la composición deseada; esto a pesar que los valores de rendimiento de “sputtering” reportados en la literatura para ambos metales son apreciablemente diferentes.

5.4. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS.

Para determinar el espesor de las películas contamos con el MEB, pero necesitamos presentar los substratos de canto. Para ello con el buril de punta de diamante previamente hicimos una raya en el lado reverso de estos substratos que facilitara su fractura una vez depositada la película en el lado anverso. Una vez fracturado el substrato en dos mitades, sus lados anversos, donde está la película, fueron enfrentados cara a cara, quedando a ras las partes fracturadas. Estas dos mitades se pegaron con pasta de carbón y fueron montadas en un portamuestras tipo prensa diseñado en el laboratorio, el cual permite montar de canto las láminas, fijándolas por dos tornillos que las sostienen, tal como se muestra en la Figura 5.14.

El montaje cara a cara de los substratos evita tener un brillo exagerado en los bordes verticales debido a la incidencia rasante del haz de electrones, lo cual dificultaría la observación. Además, duplicamos la cantidad de película a observar, pues cada mitad de substrato expone lateralmente un borde de la película. Bajo las mismas condiciones de elaboración de las películas de Cu-Pt se depositaron películas de Pt puro y de Cu puro, cuyas imágenes de perfil se presentan en la Figura 5.15, donde se aprecia que para ambos casos las películas tienen una estructura columnar y un mismo espesor, de aproximadamente 500 nm, a pesar de que según los rendimientos de “sputtering” reportados en la literatura [8] la película de Cu debería ser más gruesa, si éste fuese el único factor que determina el espesor. En términos de estos espesores podríamos decir que los rendimientos de “sputtering” efectivos de

Cu y Pt son casi iguales, lo que explicaría que las composiciones atómicas obtenidas son parecidas a las razones de áreas expuestas en los cátodos.

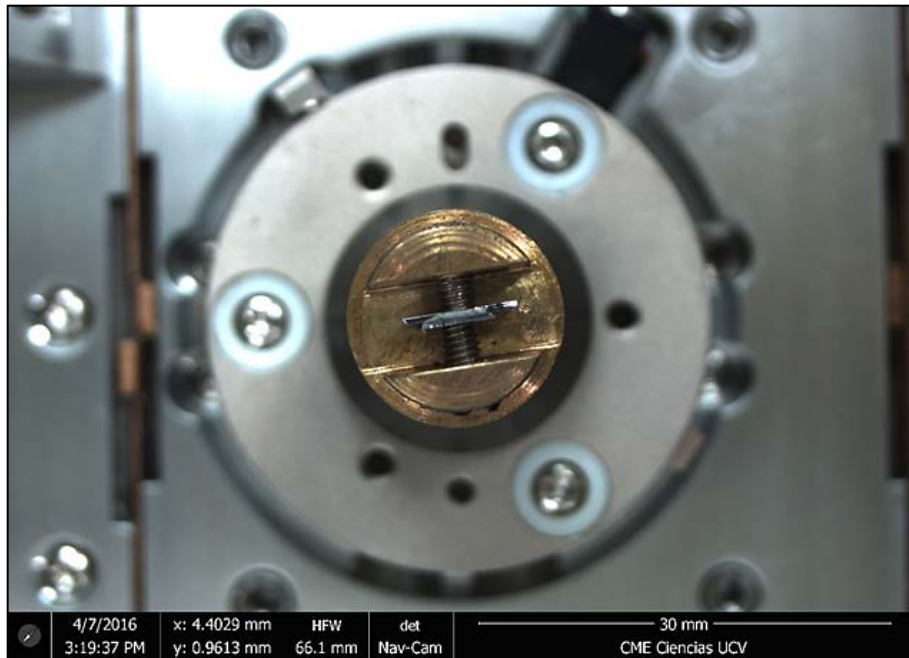


Figura 5.14. Montaje de canto de las muestras en el MEB.

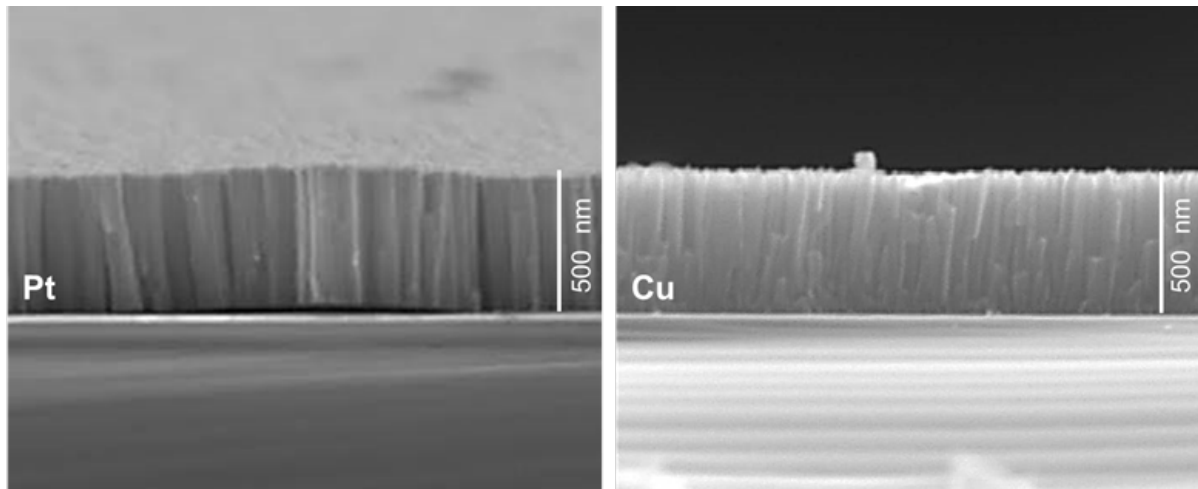


Figura 5.15. Imágenes de electrones secundarios de vista lateral de las películas de Pt y de Cu.

En la Figura 5.16 presentamos una imagen correspondiente a las vistas laterales de las películas elaboradas a partir de los tres cátodos mixtos de Cu y Pt. Se puede observar que las tres películas también presentan una estructura columnar, como en el caso de las películas de los elementos puros. También se aprecia en esta figura que la película obtenida con el cátodo $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$ tiene un espesor notablemente mayor que el de las películas obtenidas a partir de los cátodos $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$ y $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$, lo que explicaría la mayor intensidad de las señales de Cu y de Pt que aparecen en el espectro EDX de la Figura 5.2 a) en comparación a las de los espectros 5.2 b) y 5.2 c)

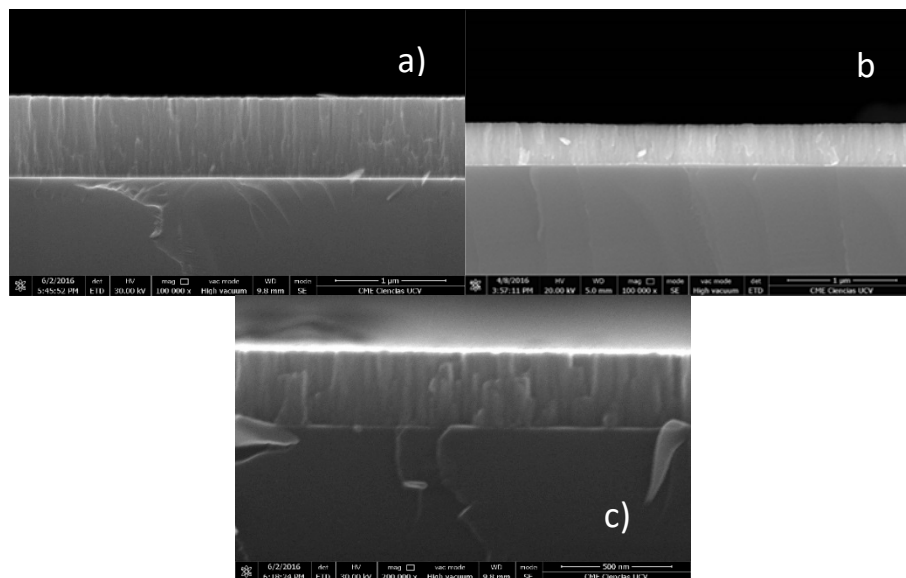


Figura 5.16. Imagen de electrones secundarios en vista lateral de las películas
a) $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$ b) $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$ c) $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$.

Comparando con los resultados obtenidos por las simulaciones de Monte Carlo, vemos que existe una diferencia notable entre los valores de espesor calculados y los observados mediante MEB, siendo estos últimos mayores que los obtenidos a partir de la comparación de los espectros EDX con las simulaciones. Consideramos que esta diferencia se debe a que en las simulaciones, cuando se usa un valor determinado de la densidad de la aleación, se está suponiendo que la película tiene una estructura compacta, como la de un material masivo, caracterizada por la identidad de sus elementos componentes y por su densidad. Sin embargo, a partir de las observaciones hechas con el MEB, sabemos que la película no es compacta sino que posee una estructura columnar, con espacios vacíos entre las columnas, dando una formación tipo Zona I (Movilidad Limitada), debido a un coeficiente de captura $\sigma \sim 1$.

La Figura 5.17 nos permite apreciar mejor el hecho de que no estamos obteniendo películas compactas. Se trata de imágenes de electrones secundarios vistas desde arriba, en las películas de las tres composiciones consideradas. Se observa el tope de las columnas y la aparición de grietas o separaciones entre ellas, siendo la película $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$ la menos compacta y la película $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$ la más compacta. El cociente entre el valor del espesor medido en el MEB y el determinado por EDX-Simulaciones MC podría servir como un parámetro para caracterizar qué tan compacta es la película depositada.

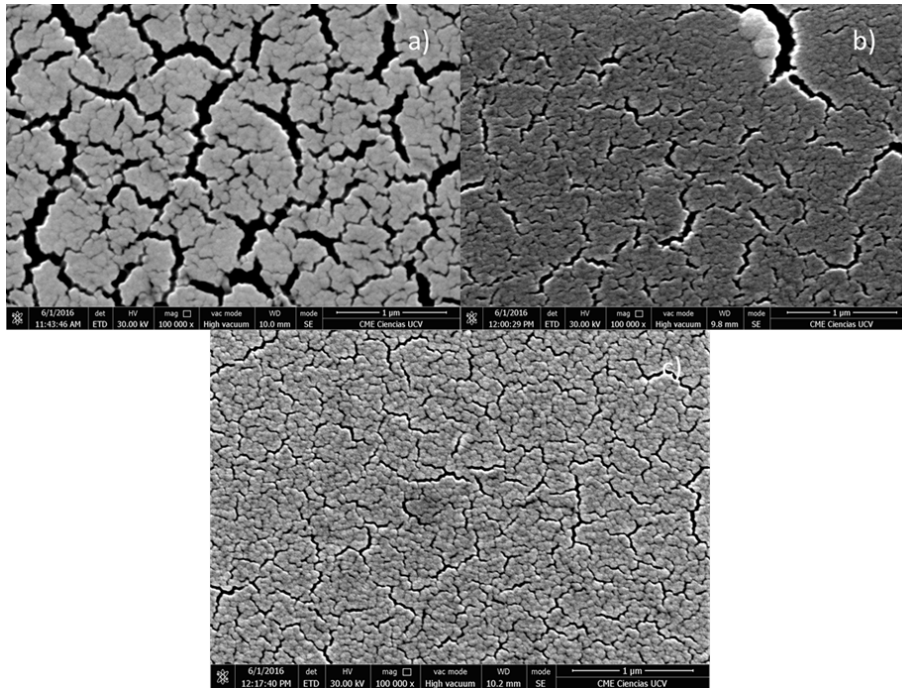


Figura 5.17. Imagen de electrones secundarios de la vista superior de las películas
a) $\text{Cu}_{1/4}\text{Pt}_{3/4}$, b) $\text{Cu}_{1/2}\text{Pt}_{1/2}$ y c) $\text{Cu}_{3/4}\text{Pt}_{1/4}$.

CONCLUSIONES

- 1) El método propuesto para la elaboración de películas delgadas mediante pulverización catódica usando cátodos mixtos es sencillo y práctico, permitiendo preparar películas de aleaciones metálicas binarias en todo el rango de composiciones, a partir de las áreas relativas de los metales puros expuestas en el cátodo.
- 2) El método de cuantificación usado, el cual combina la Espectroscopía de Rayos-X generados por impacto electrónico, con las simulaciones de Monte Carlo de trayectorias electrónicas en sólidos, permite la determinación tanto de la composición de la película como de su espesor a partir de un solo espectro EDX.
- 3) La comparación del espesor de la película, determinado por este método espectroscópico, con el espesor medido mediante MEB, permite evaluar qué tan compacta ha resultado la película depositada.

OBSERVACIONES Y RECOMENDACIONES.

- Dependiendo del espesor y composición de la película binaria, así como del sustrato empleado es recomendable usar un valor de la energía del haz incidente tal que las tres señales sean de intensidad comparable, para así tener menor error en el cálculo de los cocientes de intensidades R_X^{exp} .
- Se recomienda implementar un algoritmo de búsqueda en la matriz de valores R^{MC} para facilitar la comparación con los valores de R_X^{exp} .
- Determinar el espesor de una película mediante imágenes MEB en vista lateral puede resultar poco práctico, por lo que valdría la pena explorar la posibilidad de usar las imágenes MEB en vista superior para evaluar qué tan compactas son las películas con crecimiento columnar.
- El uso de muestras patrón para la determinación de la composición en películas de aleaciones requiere que el haz de electrones tenga una corriente estable durante la adquisición de los espectros, por lo que el uso de una fuente de emisión de campo podría limitar la aplicación del método de comparación con muestras patrón, en especial si no se cuenta con una medida de la corriente del haz.

BIBLIOGRAFÍA

1. Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. *Sputtering de Aleaciones y Compuestos*. Editor José María Albella Martín, Biblioteca de Ciencias, Madrid 2003.
2. Handbook of thin film deposition processes and technologies. *Sputtering: Introduction and General Discussion*. Editado por Krishna Seshan, IOP Publishing Ltd 1995.
3. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Editor Joseph I. Goldstein, Third Edition, New York 2003.
4. La Espectroscopía de Rayos-X (XRF). Editor Dr. Ramón Fernández Ruiz, https://uam.es/personal_pas/txrf/TXRF2.html#_ftn14, Madrid 2008.
5. CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. Editado por Dominique Drouin, Wiley InterScience, Wiley Periodicals, Inc 2007.
6. CASINO V2.48. <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/download.html>
7. Q150R S/E/ES Sample Preparation System Instruction Manual 10621 Issue 1. Quorum Technologies, www.quorumtech.com.
8. Handbook of Sputter Deposition Technology (Second Edition). Editor Kiyotaka Wasa. Elsevier, 2012.
9. Quantitative Electron Microprobe Analysis of Thin Films on Substrates. D. F. Kyser, K. Murata. IBM. J. Res. Develop. **18**, 352 (1974).