



Universidad Nacional Autónoma
de México

FACULTAD DE CIENCIAS

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS DE INDIO POR UN
MÉTODO COMBINADO DE
EVAPORACIÓN-EFUSIÓN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
F Í S I C A

P R E S E N T A :

OLIVIA URDAPILLETA LEYVA

DIRECTOR DE TESIS:
FÍS. HÉCTOR DE JESÚS CRUZ-
MANJARREZ FLORES-ALONSO



México, 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1.- Datos del alumno

Urdapilleta

Leyva

Olivia

55 33 07 06

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

096231908

2.- Datos del tutor

Fís.

Cruz-Manjarrez

Flores-Alonso

Héctor de Jesús

3.- Datos del Sinodal 1

Dra.

Fuentes

Madariaga

Beatriz Elizabeth

4.- Datos del Sinodal 2

M. en C.

Almanza

Salgado

Rafael

5.- Datos del Sinodal 3

Fís.

Flores

Morales

Luis

6.- Datos del Sinodal 4

M. en C.

Barragán

Vidal

Alberto

7.- Datos del Trabajo Escrito

Preparación de películas delgadas de Indio por un método combinado de evaporación efusión.

130p

2007

Agradecimientos

Gracias a mi papá por su apoyo para poder concluir este trabajo.
A mi hermano por presionarme para terminar antes que él y tener siempre una palabra de apoyo y ánimo cuando me estaba dando por vencida.
A mi amigo Bruno, por escucharme y darme fuerzas, y que aunque lejos siempre ha estado ahí.
A Aldo, por aguantar mis neuras cuando las cosas no salían.
Al Prof, por devolverme el amor por la física e impulsarme a terminar la carrera.
A Pablo Schabes, por todo lo que me enseñó y por el apoyo que recibí de él durante la carrera.
A todos los profesores a lo largo de mi carrera.
A Gabriela del Valle, por enseñarme que la física experimental no es seguir recetas de cocina sino un camino largo de descubrimiento y esfuerzo.
A mis tías, Tere y Lulú, porque nunca dejaron de creer en mí y de darme un lugar seguro.
Al Taller de Vacío de la Facultad de Ciencias, por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones.
Al Fís. Luis Flores Morales, por obtener las imágenes de AFM de este trabajo.
A la M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega por obtener las imágenes de microscopía electrónica de barrido.
Al Dr. Jesús Arenas por la interpretación de las imágenes de SEM.
Al Fís. Juan Carlos Pineda por obtener los espectros de RBS en el acelerador Van de Graaff de 0.7 MeV del IFUNAM (María).
Al Dr. José Luis Rubalcaba por interpretar los espectros RBS.

Motivación

La Física tiene una cantidad impresionante de ramas, dentro de las cuales además se puede elegir entre dedicarse a hacer modelos o experimentos o simulación por computadora. Cuando se elige un tema de tesis, de una manera u otra se está optando por una rama u otra de la física. Por lo que me parece importante exponer brevemente la razón por la que escogí esta rama de la misma.

A lo largo de la carrera, como Físicos, aprendemos mucha teoría, aprendemos a reproducir experimentos, como dice el manual de laboratorio, y a hacer reportes. A lo largo de mi carrera encontré que el trabajo en laboratorio me gustaba, y que el análisis de los datos representaba un reto para mí en cada uno de los experimentos, desde el manejo de los datos, la interpretación de los mismos, el significado físico, en fin todos y cada uno de los detalles que en el análisis de los experimentos se involucran.

Una vez viendo que eso de la física experimental, o al menos lo que yo conocía hasta ese momento, me gustaba pues llegó el punto de decidir qué tipo de experimentos me llamaban la atención. El primer punto que marcó mi carrera fue el conocer al Dr. Pablo Schabes, al trabajar con él conocí lo que es la ciencia de materiales y me interesó, porque involucra muchas de las ramas básicas de la física.

Durante mi servicio social estuve trabajando con el Dr. Pablo Schabes en la caracterización de unas muestras de silicio preparadas por una técnica llamada Sol Gel. A pesar de que aprendí mucho, y cuando digo mucho es en serio, este trabajo me ayudó a darme cuenta de que a pesar de que me gusta el análisis, cuando no entiendo cómo se llegó a eso se me dificulta mucho, y no le encuentro sentido.

Es cuando se me presentó la oportunidad de realizar un trabajo en el que yo participaría de principio a fin, con la producción de películas delgadas. Esa idea me encantó, porque ese es el tipo de proyectos a los que les tomo cariño, de los que son parte mi vida. Y comenzó la odisea. Como buen estudiante recién egresado yo quería todas las canicas, el diseño original del experimento era mayor, era muy ambicioso. A lo largo del trabajo me encontré que en la vida real los experimentos no son como en los laboratorios de la carrera, en la vida real, las cosas pueden fallar. Así que decidí recortar el trabajo hasta el punto en el que era lógico para una tesis de licenciatura, para ya poder comenzar mi camino como Física.

El trabajo que presento a continuación es un resultado muy interesante que encontré en el camino y que creo que además es el punto de partida para trabajos posteriores.

Índice general

Índice de figuras

Introducción

1 Procesos en vacío

Vacío

Conceptos de vacío

Procesos de crecimiento de películas delgadas

2 Técnicas de crecimiento de películas delgadas

Evaporación térmica

Sputtering

3 Caracterización de películas delgadas

Importancia de la caracterización de películas delgadas

Métodos para medir el espesor de una película delgada

Métodos para determinar la topología de una película

4 Trabajo experimental

Método de evaporación ? efusión

Sistema de vacío

Desarrollo del método de crecimiento

El dispositivo experimental

El sustrato

Crecimiento de las películas

5 Resultados y Análisis

Morfología

Espesores

Conclusiones

Bibliografía

Introducción

La historia de la ciencia de materiales se remonta al hombre de las cavernas. Cada vez que se conquista un material, la manera de moldearlo o de modificarlo se tiene un avance tecnológico. Cuando el ser humano fue capaz de trabajar la piedra, fue capaz de cazar animales más grandes; cuando descubrió que mezclando diferentes materiales se podían hacer pastas que una vez duras eran resistentes, tuvo casas. En fin, la historia de la ciencia de materiales es tan extensa como la del hombre mismo.

Desde principios del siglo XX al día de hoy la ciencia de materiales ha avanzado de una forma vertiginosa, estos avances no son sólo a nivel investigación básica sino los avances a nivel tecnológico. Si se llega a leer un cuento de ciencia ficción de mediados del siglo XX, se creía que las computadoras para crecer en "potencia" tenían que crecer en tamaño, y que las computadoras del año 2000 iban a ocupar edificios enteros. Sin embargo, la ciencia de materiales ha logrado que sean más potentes y que además reduzcan sus dimensiones. Es por esto que no se debe de quitar el dedo del renglón.

Las películas delgadas son una parte importante de la ciencia de materiales. Aún cuando no existe una definición formal de película delgada, por convención se considera que una película delgada es una estructura sólida cuyo espesor es menor que $1[\mu\text{m}]$ y se deposita sobre una superficie sólida de diferente material (sustrato).

La historia de las películas delgadas se remonta al siglo XVII, cuando artistas de la época encontraron que se podía hacer una disolución de sales de plata, pintar patrones sobre un cerámico, y al hornearlo se descomponía la sal hasta dejar una película de plata. Hoy en día, el alcance de las películas delgadas va mucho más allá del uso ornamental, sirven como filtros ópticos, para hacer dispositivos electrónicos e incluso en cosas que para nosotros son tan cotidianas como los discos compactos. Por esto en todo el mundo existen grupos de investigación dedicados a este tema.

Los alcances de las películas delgadas han despertado un gran interés en su estudio. Las propiedades finales de una película delgada, que dictarán más adelante sus posibles aplicaciones, dependen de un gran número de factores; tales como el material, el sustrato, el método y las condiciones en las que son producidas.

El desarrollo de nuevos métodos de producción para películas delgadas tiene un gran impacto en la calidad, el tiempo y el dinero necesarios para producirlas; lo que más tarde se ve reflejado en la tecnología y en qué tan a nuestro alcance está. Por esto es importante seguir desarrollando nuevos métodos de producción de películas delgadas y recubrimientos.

En este trabajo se propone un método de crecimiento de películas delgadas, que es la combinación de dos métodos ya existentes: el de evaporación térmica por efecto Joule al vacío y las celdas de efusión. Combinando estos dos métodos se espera tener un método que combine las ventajas de estas dos técnicas; permitiendo depositar películas uniformes con un crecimiento controlado en un período relativamente corto.

Para desarrollar este método es necesario conocer primero las características de los procesos al vacío para entender mejor los métodos de producción de películas delgadas.

Capítulo 1

Procesos en vacío

1.1. Vacío

Se dice que un sistema está al vacío cuando su presión es menor a la atmosférica. El hecho de que las películas sean preparadas al vacío facilita los fenómenos de transporte y de superficie para que el crecimiento sea más uniforme; la ausencia de grandes cantidades de gas permite que las películas contengan menos partículas externas que las contaminen.

1.2. Vacío primario, Alto y Ultra alto Vacío

Dependiendo de la presión final de la cámara de procesos se pueden distinguir distintos intervalos de vacío. Aún cuando se habla de tres intervalos (Bajo vacío, alto vacío y ultra alto vacío), físicamente sólo podemos diferenciar dos por el comportamiento del gas: el bajo vacío y el alto vacío.

1.2.1. Bajo vacío

El intervalo en el que se considera que se tiene bajo vacío abarca presiones entre $760[Torr]$ y $1 \times 10^{-3}[Torr]$ ¹. Dentro de este intervalo, se considera al gas dentro de la cámara como un fluido viscoso, y se puede decir que se rige bajo las leyes de los gases ideales.

¹ $1[Torr]=133[Pa]$

1. Procesos en vacío

En este intervalo todavía hay choques entre moléculas y el comportamiento del fluido es totalmente predecible.

1.2.2. Alto y Ultra alto vacío

Este intervalo abarca presiones menores a 1×10^{-3} [Torr], que es cuando el gas residual en la cámara de procesos deja de comportarse como un fluido viscoso, para comportarse como partícula libre; este comportamiento se llama estado molecular. En este intervalo los choques entre moléculas son despreciables y su comportamiento no es predecible ya que sólo se puede hablar en términos probabilísticos.

La presión a la que se considera que se tiene alto o ultra alto vacío depende de las aplicaciones y se ha modificado con el tiempo de acuerdo a los avances tecnológicos, ya que no hay una división clara. Según Venables [1] se considera ultra alto vacío a una presión menor a 1×10^{-9} [Torr], la menor presión alcanzada hasta ahora 1×10^{-13} [Torr], ya que esta es la presión de vapor del acero inoxidable.

La presión a la que se van a realizar los experimentos de este trabajo corresponde al intervalo de alto vacío.

1.2.3. Conceptos de vacío

Camino libre medio

El camino libre medio ($\bar{\lambda}$) de una partícula es la distancia media que recorre, en estado gaseoso, entre dos colisiones. En unidades del Sistema Internacional de medidas está dado en metros. La relación matemática a partir de la que se determina su valor está dada por:

$$\bar{\lambda} = \frac{KT}{1,114P\sigma} \quad (1.1)$$

donde K es la constante de Boltzman, T la temperatura, P la presión y σ la sección transversal de la partícula.

1. Procesos en vacío

Como se puede ver de la ecuación 1.1, $\bar{\lambda}$ es inversamente proporcional a P. Por lo que, mientras menor sea la presión mayor será el camino libre medio.

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

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

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

Densidad molecular

Cuando se trabaja en un volumen a presiones menores a 1×10^{-3} [Torr], cambia el comportamiento del gas residual de un fluido viscoso a un comportamiento de partícula libre. Por lo que se debe cambiar la presión a densidad molecular (n).

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

$$n = \frac{P}{kT} \quad (1.2)$$

donde k es la constante de Boltzman. Las unidades de la densidad molecular son de $\frac{\text{Moléculas}}{\text{cm}^3}$.

Tiempo de formación de mono capa

La razón de arribo de las moléculas al sustrato (R), también conocido como flujo de arribo (F), está dado por:

$$R = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (1.3)$$

donde m es la masa molecular; las unidades de este parámetro son $\frac{\text{Átomos}\cdot\text{m}^2}{\text{s}}$.

Se conoce como mono capa a una capa monoatómica de material que cubre completamente el sustrato. El número de moléculas por centímetro cuadrado de material en una mono capa depende del material, tanto del radio atómico como del parámetro de red (en caso de que sea una película cristalina). Sea N_0 el número de moléculas por centímetro cuadrado en una mono capa, R_0 el arribo de N_0 moléculas al sustrato y τ al tiempo de formación de mono capa; entonces se tiene que:

$$R_0 = \frac{N_0}{\tau} \quad (1.4)$$

De la ecuación 1.3 y de la ecuación 1.4 se puede obtener τ :

$$\tau = \frac{N_0\sqrt{2\pi mkT}}{P} \quad (1.5)$$

Como se puede ver en la ecuación anterior (1.5) el tiempo de formación de mono capa es inversamente proporcional a la presión.

1.3. Procesos de crecimiento de películas delgadas

Para crecer una película delgada por métodos físicos, se parte de un material sólido al cual se le proporciona energía para obtener vapor. Este vapor viaja hasta llegar al sustrato; durante este proceso ocurren fenómenos físicos de transporte y de superficie, permitiendo así la producción de una película.

1.4. Proceso de crecimiento

En los procesos de físicos de depósito de vapor (PVD) hechos al vacío el material llega al sustrato en forma de átomos o moléculas; después de un tiempo pueden ser re-evaporados o bien migrar sobre la superficie del sustrato para juntarse con otros átomos. El hecho de que migren o se re-evaporen depende de la energía de amarre entre el átomo y el sustrato. Las fuerzas que permiten la adsorción de las moléculas al sustrato son fuerzas de Van der Waals.

Cuando los átomos o moléculas se juntan forman cúmulos más estables llamados núcleos. A esta parte del proceso de crecimiento se le conoce como nucleación [9]. Los núcleos más estables adsorben más átomos o moléculas de manera que van creciendo hasta formar pequeñas islas.

Las islas formadas migran sobre la superficie para unirse a otras islas por difusión superficial. En general las islas más pequeñas se unen con islas más grandes para formar cúmulos de mayor tamaño y energéticamente más estables. A esta etapa del proceso se le llama coalescencia. Experimentos *insitu* han demostrado que durante esta etapa del crecimiento, las islas se comportan como si fueran gotas de líquido. Durante la coalescencia quedan hoyos o canales sobre el sustrato que no tienen material, y en estas áreas se presenta de nuevo el fenómeno de nucleación y de crecimiento del núcleo, hasta que de nuevo se unen con las islas más grandes. El proceso de coalescencia sigue hasta que el material cubre completamente el sustrato y se tiene una estructura continua.

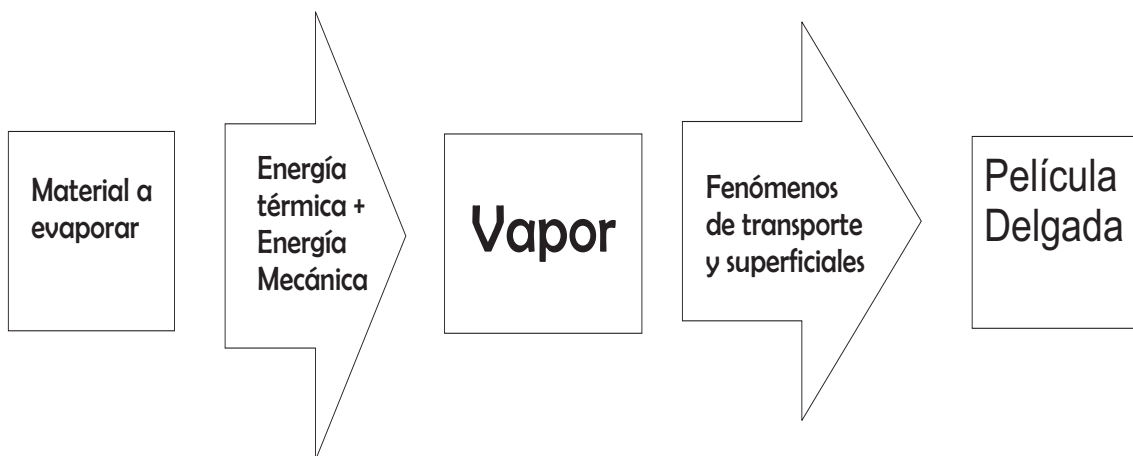


Figura 1.1: Proceso para crecer una película delgada

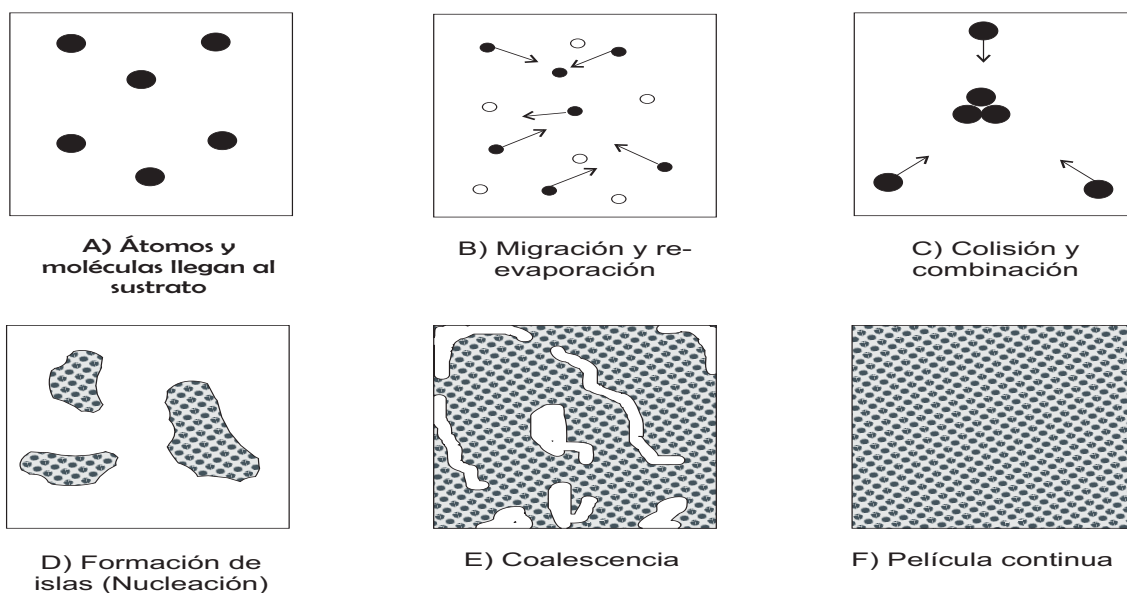


Figura 1.2: Etapas del proceso de crecimiento

1.4.1. Temperatura en el sustrato

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

Sin embargo como el sustrato está a mayor temperatura las partículas que llegan con mayor energía son reevaporadas; por lo que el tiempo de formación de monocapa aumenta.

1.5. Formas de crecimiento

Dependiendo de cómo se lleve a cabo la fase de nucleación las películas pueden crecer de tres formas diferentes: en tres dimensiones, dos dimensiones o mixtas. En la figura 1.3 se muestra cada uno de estos tipos de crecimiento.

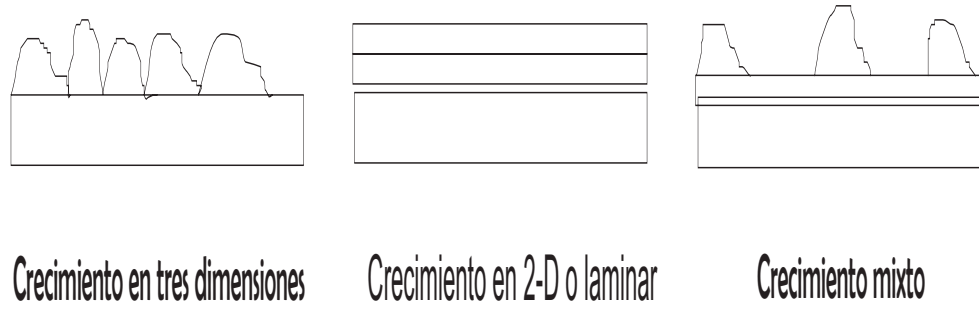


Figura 1.3: Tipos de crecimiento

El crecimiento en tres dimensiones se lleva cabo cuando la energía de desorción del átomo con el sustrato es menor que la energía de desorción entre el átomo y el material. En este caso se tiene un radio crítico; si los núcleos tienen un radio mayor que el radio crítico son estables y por tanto crecen. Si el radio es menor el núcleo es muy inestable, por lo que se deshace y los átomos son re-evaporados o bien migran para adherirse a un núcleo estable.

El crecimiento en dos dimensiones o laminar se da cuando la energía de desorción del material con el sustrato es mayor que la energía de desorción del átomo con la película ya formada. Por tanto se tiene crecimiento laminar, es decir se van formando capas.

El crecimiento mixto se da cuando la película comienza creciendo laminarmente y después de un determinado número de capas el crecimiento comienza a ser en tres dimensiones. Aún no se conoce la razón por la que se da el crecimiento en forma mixta.

1.6. Distribución de las partículas evaporadas

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

$$\frac{dM_r}{dA_r} = \frac{M_e}{\pi r^2} \cos\phi \cos\theta \quad (1.6)$$

1. Procesos en vacío

donde M_e es la masa total evaporada. En la Figura 1.4 se muestran gráficamente los parámetros geométricos usados en esta ecuación.

Cuando se tiene una fuente puntual la dependencia de θ es eliminada. Por lo que sólo depende ϕ . Esto produce una distribución esférica de las partículas evaporadas (Figura 1.5).

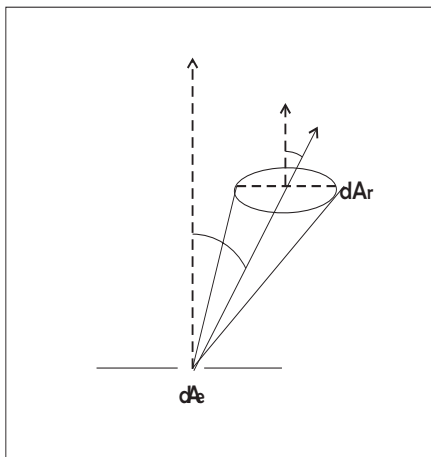


Figura 1.4: Elemento diferencial de área recibiendo material de una fuente diferencial

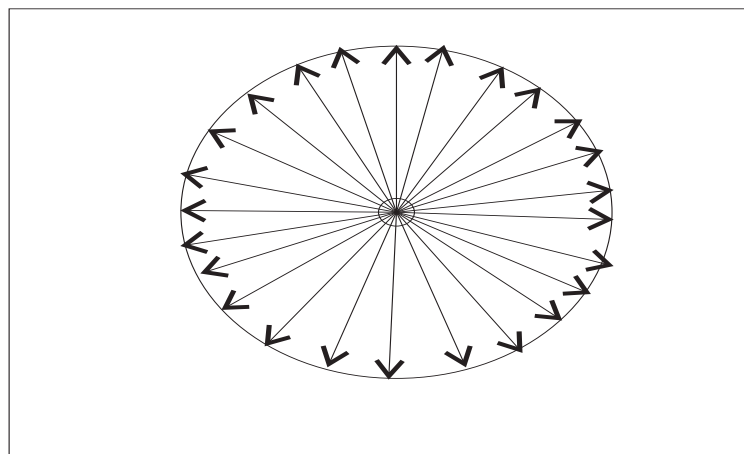


Figura 1.5: Distribución de las partículas con una fuente puntual

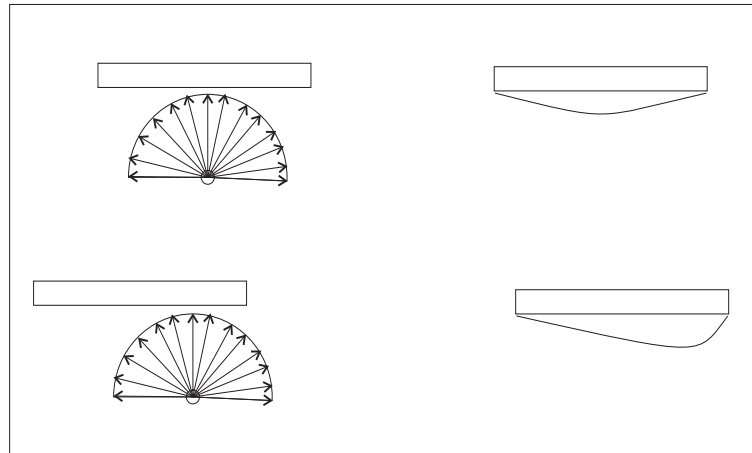


Figura 1.6: Distribución de una película producida por evaporación sobre un sustrato plano

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

Debido a este comportamiento en las fuentes de evaporación se ha encontrado que es muy difícil lograr una distribución uniforme de las películas sobre sustratos planos. Para resolver estos problemas se han propuesto diversas soluciones que implican colocar varias fuentes o el uso de fuentes con diversas formas (Figura 1.6).

Capítulo 2

Técnicas de crecimiento de películas delgadas

Existen muchas técnicas para producir películas delgadas al vacío; en la Figura 2.1 se muestra la clasificación más aceptada.

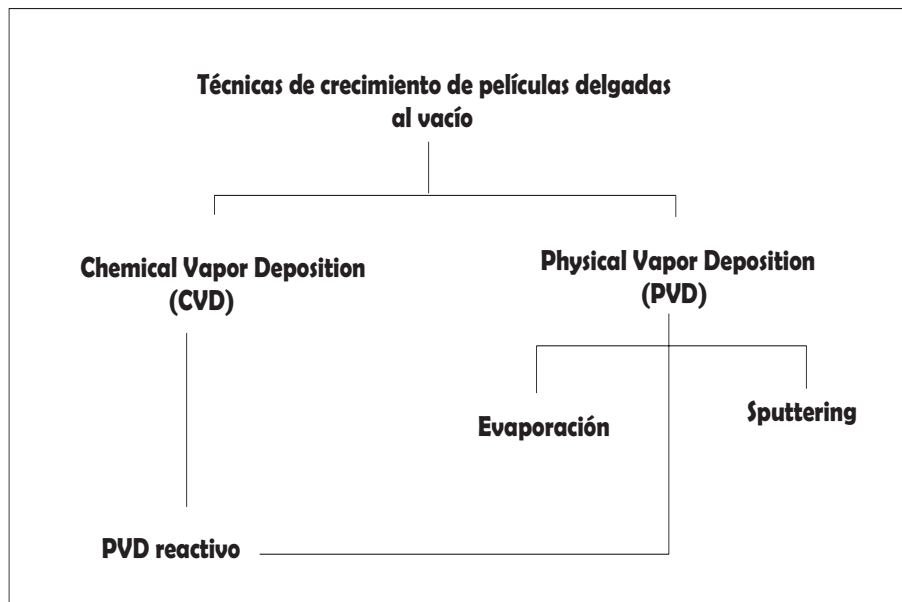


Figura 2.1: Clasificación de los métodos de crecimiento de películas delgadas al vacío

2. Técnicas de crecimiento de películas delgadas

Los procesos de depósito de vapor químico (CVD) consisten en colocar dos gases reactivos o precursores dentro de la cámara de procesos, para que estos dos gases reaccionen. El sustrato se calienta, de manera que el único lugar en el que se tiene reacción es la superficie de éste. La naturaleza de la película generada es el producto de la reacción química.

Hay dos tipos de procesos de depósito de vapor físico (PVD): la evaporación térmica y el sputtering. La primera técnica consiste en calentar un sólido hasta su punto de vapor, que viaja hasta un sustrato para su depósito, este método no es recomendado para depositar aleaciones, ya que la temperatura de evaporación de los diferentes materiales es distinta. El proceso de sputtering consiste en erosionar moléculas de un blanco sólido, produciendo partículas o cúmulos ¹ de material que viajan para depositarse sobre el sustrato.

Por último tenemos un proceso que es un híbrido entre CVD y PVD; los procesos reactivos. En estos procesos se produce vapor de forma física y se hace reaccionar dentro de la cámara de procesos con un gas o vapor reactivo, el producto de esta reacción se deposita en el sustrato. Estos métodos son muy usados para producir óxidos y nitruros.

2.1. Evaporación térmica

En lo que se diferencian las distintas técnicas de evaporación es en el método que se usa para calentar el material. A continuación se analizan cuatro diferentes técnicas: efecto Joule, celdas Knudsen, ablación láser y cañón de electrones.

2.1.1. Efecto Joule

Con esta técnica el vapor se produce con una resistencia eléctrica, a la que se le llama filamento, sobre el filamento se coloca el material que se va a evaporar. Al poner una diferencia de potencial en el filamento se genera un flujo continuo de electrones, al que se le llama corriente, y cuyo valor está dado por:

$$V = IR \tag{2.1}$$

¹Cúmulo: grupo de moléculas

2. Técnicas de crecimiento de películas delgadas

Al moverse los electrones dentro del material, éstos colisionan con los electrones de la nube electrónica [7], suministrando energía a los mismos; esta energía se expresa como un aumento en la temperatura del filamento. Experimentalmente se demuestra que la energía gastada en un alambre en un segundo está dada por:

$$W = VI \quad (2.2)$$

La corriente se da en amperes [A], el voltaje o diferencia de potencial eléctrico en volts [V] y la energía en Joules. Para encontrar el calor producido por el filamento (Q) basta con dividir por el factor de equivalencia mecánica del calor:

$$Q = 3,393x10^{-4}VI \quad (2.3)$$

Debido a que la cámara de procesos se encuentra al vacío, se puede suponer que la única forma de transmisión del calor es la conducción; por lo que se puede considerar que al menos el 80 % del calor se transfiere al material, el otro 20 % se va en calentar el resto del filamento y los atravesadores. Considerando que la cámara de procesos se encuentra a temperatura ambiente ($293[K]$), y conociendo la masa (m) y el calor (c_p) específico del filamento se puede conocer su temperatura final:

$$T_f = 293 + \frac{Q}{mc_p} \quad (2.4)$$

Sustituyendo la ecuación 2.3 en la ecuación 2.4 tendremos que:

$$T_f = 293 + \frac{3,393x10^{-4}VI}{mc_p} \quad (2.5)$$

Como se puede ver en la ecuación anterior la temperatura final del filamento depende directamente de la corriente y voltaje aplicados. Por lo que al diseñar un sistema que use este método es importante tomar en cuenta que el material del filamento o crisol, debe tener una temperatura de fusión mayor que la que se desea alcanzar para evaporar el material.

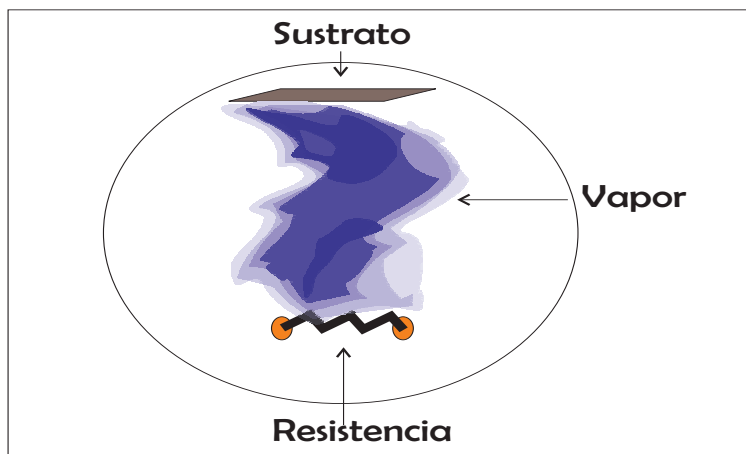


Figura 2.2: Diagrama de evaporación térmica por efecto Joule

Una de las ventajas del uso de esta técnica es que es sencillo controlar los parámetros para evaporar distintos materiales; el proceso es muy rápido por lo que se pueden crecer películas en cuestión de segundos. El costo de un sistema de evaporación es muy reducido, en comparación con otros métodos y no requiere de un diseño muy sofisticado; lo único que es muy importante cuidar es la forma de la fuente, ya que como se vió en el capítulo 1, esto dicta la dirección en que van a salir las partículas y por tanto la distribución de material sobre el sustrato.

La adherencia de las películas producidas por este método al sustrato en general es muy pobre, ya que las partículas son poco energéticas.

2.1.2. Celdas Knudsen

Las celdas Knudsen (o celdas de efusión) son muy usadas actualmente en el crecimiento de películas delgadas, y su diseño se fundamenta en el flujo molecular de gases descrito por Knudsen, de ahí su nombre. Estos sistemas consisten regularmente en cilindros largos, a través de los que se conduce el vapor (figura 2.3), con un orificio de aproximadamente 0.5 a 1.5 [mm] por el que, por efusión, sale el gas. Estos sistemas funcionan teniendo la cámara de procesos a una presión de alrededor de 1×10^{-9} [Torr].

2. Técnicas de crecimiento de películas delgadas

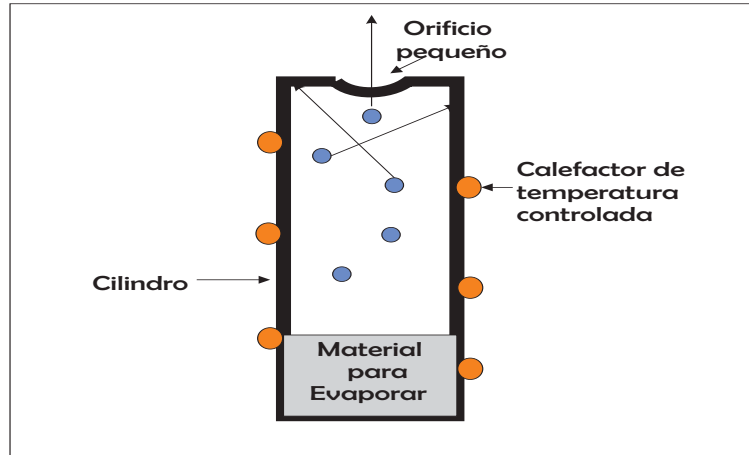


Figura 2.3: Corte de una celda Knudsen

La presión de vapor dentro del tubo es muy alta comparada con la presión en la cámara de procesos, por lo que cualquier partícula que llegue a este orificio saldrá por diferencia de presiones. La probabilidad de que una partícula de vapor colisione con el orificio depende de la frecuencia de colisiones de las moléculas con la pared y del área del orificio. De la teoría de los gases se obtiene que la frecuencia de colisiones de moléculas con una pared por unidad de área está dada por:

$$Z_p = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{n}{4} \bar{v} \quad (2.6)$$

Donde \bar{v} es la velocidad promedio de las moléculas del gas y n la densidad molecular. Si el orificio de salida del gas tiene un área A , se tiene que el número de moléculas (N) que salen por el orificio está dado por:

$$N = Z_p A t \quad (2.7)$$

La velocidad promedio y la uniformidad de la densidad de las partículas no se ve afectada si el camino libre medio de las partículas es mayor que el área del orificio.

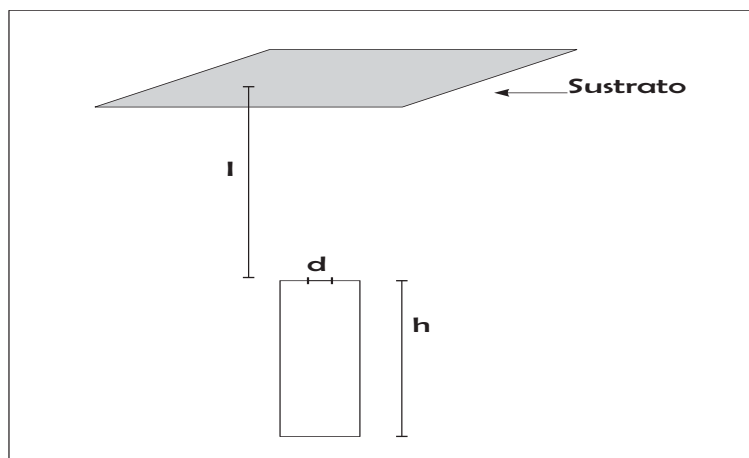


Figura 2.4: Esquema del diseño de una celda Knudsen

De este desarrollo podemos ver que el diseño de estas celdas (Figura 2.4) se hace tomando en cuenta el material que se va a evaporar, a partir de lo que se decide, el largo del tubo (h), la distancia a la cual se coloca el sustrato (l) y el diámetro del orificio (d), para que la efusión del gas permita obtener un haz molecular isotrópico con una distribución cosenoidal.

Se puede considerar que la salida de las partículas a través del orificio permite colocar casi molécula por molécula en el sustrato, por lo que si se quiere cubrir un área grande se requiere contar con un dispositivo que lo mueva para que el haz barra toda su superficie o una parte, dependiendo de las aplicaciones. Además debido a lo colimado que es el gas, el crecimiento de las películas es muy lento, llegando a ser hasta de días. Las películas producidas por este método son muy uniformes.

2.1.3. Ablación láser

Esta técnica consiste en enfocar el haz de un láser (Figura 2.5), por medio de lentes, sobre un blanco sólido dentro de la cámara de procesos. Los fotones del haz calientan la superficie del blanco evaporando el material; el calentamiento por este medio es casi puntual por lo que para que el blanco se gaste de una manera uniforme, éste se mueve haciendo que el láser barra toda la superficie del mismo. La fuente de vapor, en este método, se comporta como una fuente puntual, de manera que la distribución de las partículas evaporadas es semiesférica.

2. Técnicas de crecimiento de películas delgadas

Los resultados de este proceso dependen tanto del láser como del material; puede suceder que para un material sea muy efectiva mientras que para otro no lo sea. Debido a que el láser es enfocado desde el exterior de la cámara de procesos, es importante que la ventana por la que pasa sea de un material que no absorba la longitud de onda del láser.

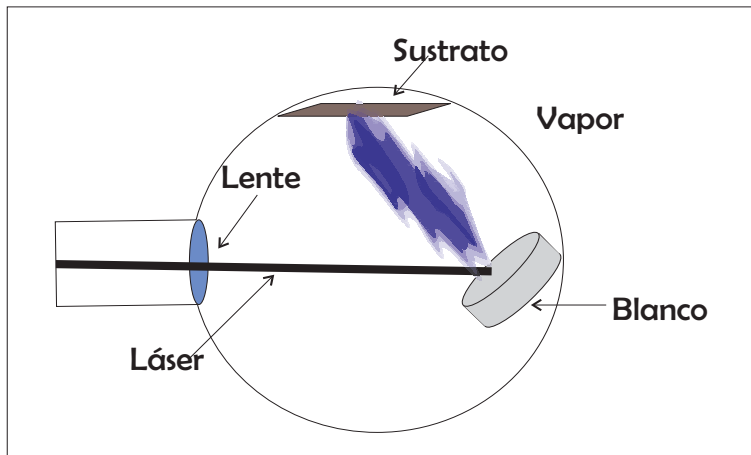


Figura 2.5: Sistema de ablación láser

2.1.4. Cañón de electrones

La evaporación por cañón de electrones (Figura 2.6) consiste en calentar el material hasta su temperatura de evaporación por medio de un haz de electrones. Para producir este haz de electrones se calienta una resistencia de tungsteno, por efecto Joule usando una fuente de voltaje, de la que por efecto termoiónico se desprenden los electrones, estos electrones son colimados de manera que todos tengan, en promedio, la misma velocidad. Con ayuda de un imán, gracias a la fuerza de Lorentz, son acelerados y se desvían 270° hasta un crisol enfriado por agua en el que se encuentra el material a evaporar. Para que todo el material contenido en el crisol sea evaporado se modifica el campo magnético de manera que el haz barra toda la superficie.

Usando esta técnica se pueden hacer evaporaciones múltiples sin sacar la muestra de la cámara de procesos; colocando varios crisoles con diferentes materiales. Para cambiar el material a evaporar basta con modificar el campo del imán.

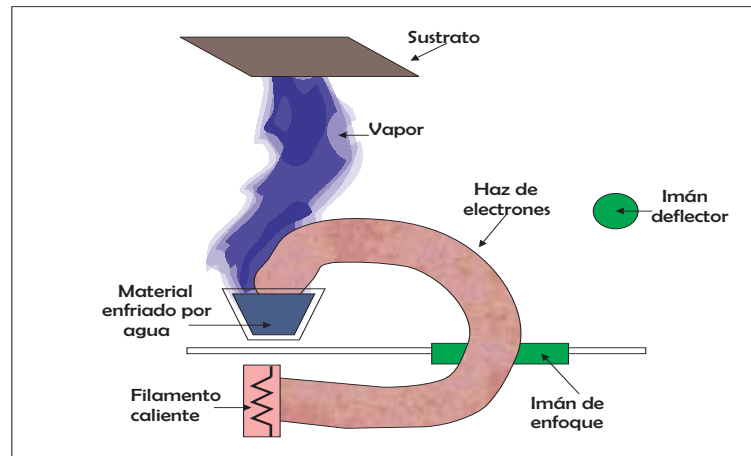


Figura 2.6: Sistema de evaporación de cañón de electrones

2.2. Sputtering

Este proceso consiste en erosionar partículas de la superficie de un blanco [4], por transferencia de momento, al bombardearlo con iones. Un gas se introduce en la cámara de procesos y con ayuda de una diferencia de potencial se ioniza hasta obtener un plasma; los iones del gas son dirigidos al blanco con ayuda de un campo eléctrico. Al colisionar con el blanco, los iones transfieren su energía mecánica a las partículas de la superficie (Figura 2.7).

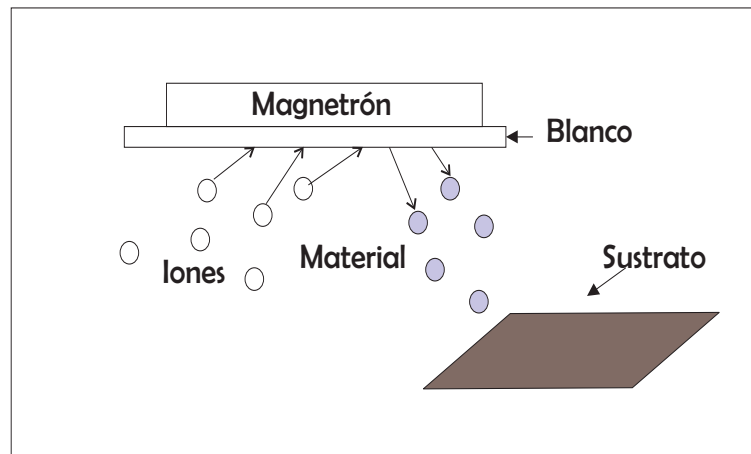


Figura 2.7: Sputtering

2. Técnicas de crecimiento de películas delgadas

Dependiendo de la energía de los iones, su interacción con el blanco puede: calentar la superficie, erosionar cúmulos o partículas, o implantarse en el blanco. Existe sólo un umbral energético en el cual se tiene sputtering, por lo que para crecer una película por este método, es necesario encontrar los parámetros para que la mayor parte de los iones tengan dicha energía; la energía de sputtering depende del material.

Cuando se encuentra la energía de sputtering, una gran cantidad de partículas son desprendidas del blanco, generando una nube de material que se deposita sobre el sustrato. Las partículas que son depositadas en el sustrato por este método son altamente energéticas, por lo que las películas producidas tienen una gran adherencia al sustrato.

Por las diferentes interacciones de los iones con el blanco, esta técnica, aunque muy usada para el crecimiento de películas, es utilizada también para hacer implantación de iones y limpieza de superficies.

Capítulo 3

Caracterización de películas delgadas

3.1. Importancia de la caracterización de películas delgadas

El crecimiento y estudio de las películas delgadas ha permitido que se llegue al desarrollo de innumerables avances tecnológicos. Así mismo, ha ayudado a conocer y estudiar más a fondo las propiedades de la materia y sus características. Es por esto que no basta con crecer una película delgada, hay que estudiar sus características para así poder:

- Determinar la influencia del método y las condiciones de crecimiento en la estructura de una película delgada.
- Determinar sus posibles aplicaciones tecnológicas.
- Determinar el comportamiento de una película delgada en condiciones extremas.

La necesidad de conocer más a fondo las películas delgadas ha llevado al desarrollo de nuevas técnicas e instrumentos para su análisis que nos permiten hoy en día conocer sus características macroscópicas y microscópicas.

3.1.1. Espesor

Conocer el espesor de una película es fundamental en su caracterización, ya que en principio dice si es a una película delgada o una película gruesa. Es por ello que se han desarrollado muchos métodos para medir el espesor [11] de una película delgada.

3. Caracterización de películas delgadas

Históricamente una de las aplicaciones fundamentales de las películas delgadas son los recubrimientos ópticos. Las propiedades ópticas de una película están directamente relacionadas con su espesor. Así mismo, en la microelectrónica, otro de los campos de aplicación, se requiere de películas multicapa con un espesor controlado.

3.1.2. Topología de la superficie

Dependiendo de la forma en que ocurran los procesos de crecimiento y de las características topológicas del sustrato, la película tiene una topología diferente. Es por ello que para evaluar un método de crecimiento es importante conocer la morfología de la superficie de la película resultante, para poder conocer cómo se dan los procesos de crecimiento.

3.2. Métodos para medir el espesor de una película delgada

Cada uno de los métodos de medición del espesor tiene sus ventajas y desventajas, es por ello que algunas veces se usan varios métodos en una misma medida para determinar con mayor precisión el espesor.

3.2.1. Cuarzo vibrante

Este es un proceso bastante utilizado para determinar el espesor de películas delgadas. Consiste en un cristal de cuarzo conectado a un circuito oscilante. El cristal de cuarzo tiene una frecuencia natural de resonancia (f):

$$f = \frac{N}{t} \quad (3.1)$$

donde N es la constante de la frecuencia y t el espesor [13].

3. Caracterización de películas delgadas

Para determinar el espesor de una película; esta se crece sobre el cristal de cuarzo. Se puede ver directamente de la ecuación 3.1 que al depositar una cierta cantidad de material sobre el cristal de cuarzo el espesor aumenta, por lo que la frecuencia de resonancia disminuye.

Usando factores de densidad y de frecuencia se hacen las correcciones pertinentes para así obtener el espesor de la película.

La mayor ventaja de usar este método es que es muy preciso, su resolución es de Angstroms, y se puede hacer *insitu* por lo que no es necesario sacar la película de la cámara de vacío y someterla a la contaminación natural del ambiente. Sin embargo nuevamente se requiere conocer el material que se está depositando y los factores de corrección, y puede ser que por la disposición del sistema se haga sombra sobre el cristal de cuarzo, es decir, que no sea el mismo número de partículas las que lleguen al cristal que las que lleguen al sustrato.

3.2.2. RBS

Otro método para conocer el espesor de una película es el método nuclear conocido como RBS (Rutherford Back Scattering). Este método se fundamenta en las colisiones nucleares entre un haz de iones y el material.

Se hace incidir un haz de iones de helio sobre la película. Al interaccionar con los núcleos de los átomos de la película colisionan elásticamente y son retrodispersados. Se coloca un detector que permite conocer la cantidad de iones retrodispersados (180°) y la energía con que llegan.

Cuando los iones colisionan con los átomos de la superficie llegan al detector con una energía, mientras que los que se adentran en la película llegan con una menor energía debido a que son frenados por la nube electrónica. Así se obtiene una gráfica como la que se muestra en la figura 3.2, estas gráficas son conocidas como espectros de energía.

3. Caracterización de películas delgadas

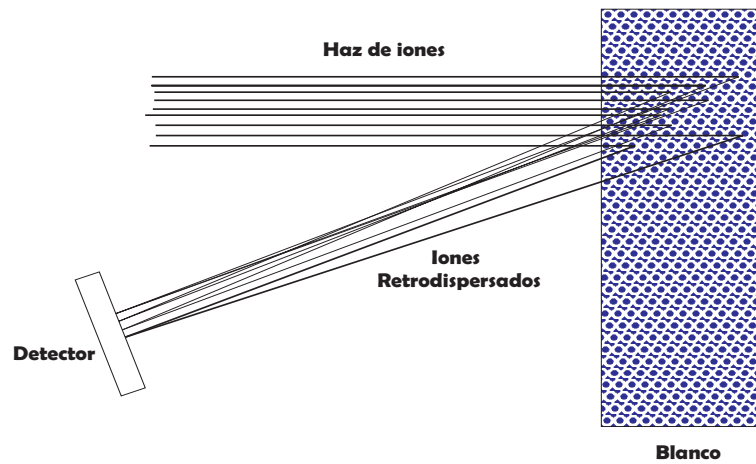


Figura 3.1: Esquema del método de RBS

La diferencia de energías entre el ion más energético y el ion menos energético, combinados con el factor de frenado del material dan el espesor de la película. Hoy en día hay programas que comparan los datos experimentales con los datos teóricos para una interpretación más eficiente de los espectros.

Debido a que este método requiere de un acelerador de partículas, puede llegar a ser un método muy caro o bien no estar al alcance.

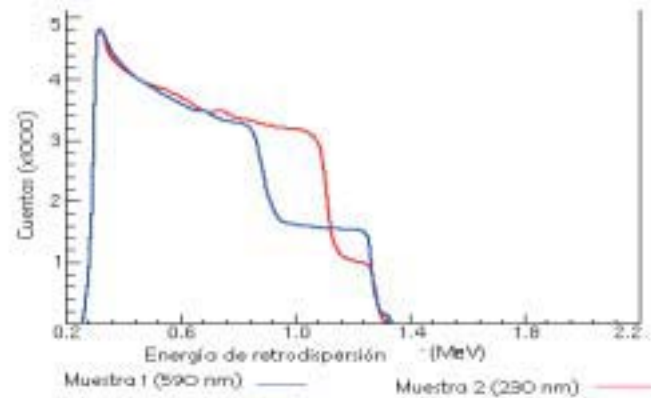


Figura 3.2: Espectro de energía

3.3. Métodos para determinar la topología de una película delgada

3.3.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)



Figura 3.3: Microscopio de fuerza atómica

La AFM fue desarrollada en 1986. Es una técnica con una alta resolución que permite resolver características tan pequeñas como la estructura atómica en espacio real.

El AFM trabaja poniendo en contacto con la superficie una punta en forma de cantilever, la fuerza repulsiva de la muestra empuja el cantilever hacia arriba (Figura 3.3). El AFM cuenta con un láser y un fotodetector que permite medir qué tanto se dobla. Manteniendo la fuerza constante, mientras la punta barre la superficie se obtiene la topografía de la superficie de la muestra.

Con el manejo digital de las imágenes obtenidas por medio del AFM se pueden conseguir incluso imágenes en tres dimensiones de la topografía de la superficie de la muestra.

La ventaja que tiene esta técnica es la resolución y que muestra de una manera precisa la topografía de la superficie de la película. Sin embargo es tan sensible el microscopio que si no se cuenta con experiencia, es sencillo romper las puntas o bien cualquier ruido se puede meter en la imagen y dar información errónea.

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica es muy similar a la microscopía óptica; lo que cambia es que en vez de detectar la interacción de la luz con la materia lo que se detecta es la interacción de un haz de electrones con la materia. La interacción del haz de electrones con la materia puede arrojar: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X y electrones Auger.

Así como los microscopios ópticos pueden funcionar por transmisión o por reflexión, los microscopios electrónicos también pueden funcionar de estas dos formas. Los microscopios electrónicos de transmisión funcionan captando los electrones transmitidos mientras que los microscopios electrónicos de barrido funcionan recogiendo los electrones reflejados, por así decirlo.

El microscopio electrónico de barrido recorre con el haz de electrones la muestra captando con el detector cada uno de los puntos de la misma. Dependiendo del detector es la señal que se detecta.

Para obtener con este microscopio la topografía de una superficie, los electrones que se captan son los electrones secundarios. Los electrones secundarios son los que surgen de la ionización de los átomos en la superficie del material.

Capítulo 4

Trabajo experimental

4.1. Método de evaporación – efusión

Este método surge de la idea de producir películas delgadas de ITO (óxido de indio dopado con estaño), ya que este es un óxido conductor eléctrico transparente que tiene una gran gama de aplicaciones. La idea original era producir primero películas de óxido de Indio para doparlas después con estaño. Una vez producidas las películas de indio no es sencillo oxidarlas, es necesario producir el óxido *insitu*; para esto se pueden usar dos métodos: evaporación reactiva o crecimiento controlado de manera que las películas se vayan oxidando en el proceso. En este caso se optó por el segundo.

El método de evaporación convencional tiene un tiempo de formación de monocapa muy corto. El único método que proporciona una evaporación controlada es el de celdas de efusión, pero además de que no se contaba con el equipo, la evaporación es demasiado controlada, por lo que se necesitaba encontrar un método que controlara el tiempo de formación de monocapa sin hacerlo tan lento. Es por ello que se desarrolló este método.

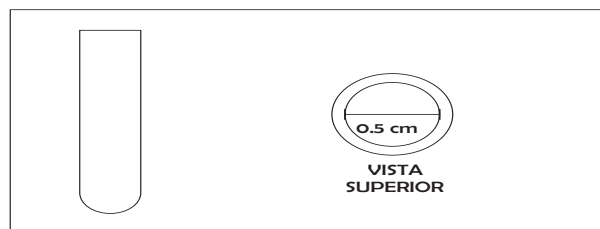


Figura 4.1: Crisol de cuarzo

4. Trabajo experimental

Se optó por un método que combinara ambas técnicas, para ello se usaron crisoles de cuarzo de base semiesférica; al fundirse el material se forma un menisco convexo lo que permite aproximar la fuente de evaporación de material a una fuente esférica (Figura 4.1). Al tener como fuente una esfera la distribución es muy similar a la de una fuente puntual, y por tanto a una distribución cosenoidal de las partículas evaporadas. El diámetro interno del crisol es de $0.5 [cm]$ y el diámetro externo es de $0.7[cm]$, que como se puede ver es mayor que el diámetro del orificio que se usa en las celdas de efusión. Al tener el crisol un cuello recto, se pretende confinar el gas de manera que las partículas que salgan del mismo vayan con una dirección preferencial. Como el orificio es considerablemente grande, se pretende tener una razón de efusión mucho mayor que la que se presenta en una celda de Knudsen.

Lo primero que se debe cumplir para que haya efusión, es que el diámetro interno del crisol sea mucho menor que el largo del cuello del mismo, de manera que las partículas cuya dirección sea casi paralela al cuello del crisol podrán salir; aquellas cuyo ángulo de salida sea mayor o menor, se quedarán dentro del crisol o bien serán absorbidas por las paredes del crisol. Si la altura del crisol es comparable o menor a la del diámetro interno del crisol (Figura 4.2), saldrán todas las partículas evaporadas, de manera que se regresará a una fuente tradicional de evaporación térmica .

En lo que respecta a la distribución, al confinar la fuente a las paredes del crisol se pretende cortar un ángulo sólido de la esfera, de manera que disminuya la cantidad de partículas que salgan. Si el cuello es lo suficientemente largo se puede considerar que se tiene una diferencial de la esfera, por lo que la distribución de las partículas que logran salir del crisol sea casi la de un cono, de manera que al ser depositadas sobre un sustrato liso, su distribución será uniforme.

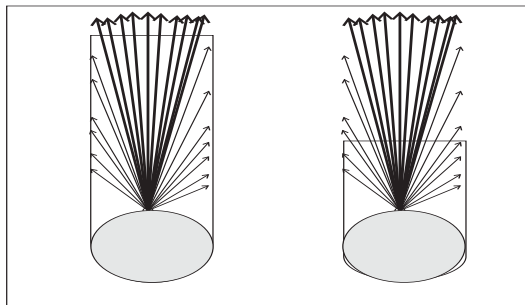


Figura 4.2: Método de evaporación efusión

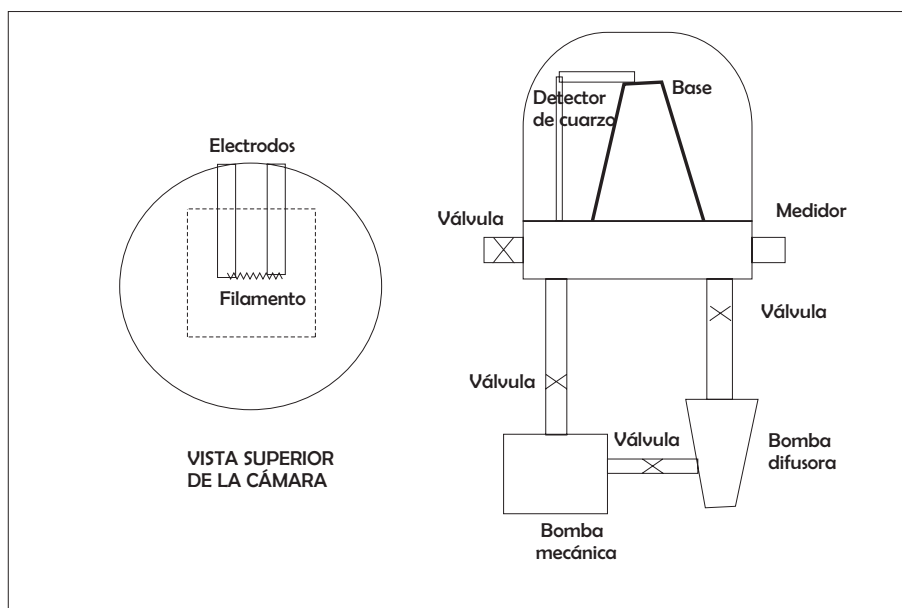


Figura 4.3: Diagrama del sistema de vacío

4.2. Sistema de vacío

El sistema de vacío que se usó para este trabajo es el sistema de evaporación, que se encuentra ubicado en el Taller de Vacío de la Facultad de Ciencias (UNAM). Este sistema cuenta con una cámara con base metálica y campana de pyrex.

Tiene una bomba mecánica, para el vacío primario, y una bomba difusora de aceite como bomba secundaria. Los medidores de presión son un medidor pirani para el vacío primario y un medidor de cátodo frío para el alto vacío. Dentro de la cámara de vacío hay un detector de cristal de cuarzo. El diagrama del sistema se muestra en la Figura 4.3.

La fuente eléctrica del sistema es una fuente de corriente alterna (AC) que va conectada a la línea de 220 V, dando una potencia de 2KW. La fuente tiene medidor análogo de gancho.



Figura 4.4: Foto del sistema de vacío

4.3. Desarrollo del método de crecimiento

El primer acondicionamiento que se hizo al sistema fue alargar los atravesadores, para que el filamento quedase en el centro de la cámara, añadiendo para esto un par de barras de cobre. También se acondicionó una base que se pudiese colocar dentro de la cámara, para que los sustratos quedasen justo sobre el filamento a una distancia de 30 [cm]; la misma tiene el detector de cuarzo.

Las primeras pruebas se hicieron con la fuente con la que ya cuenta el sistema, usando el medidor análogo y el reóstato de la fuente para controlar la corriente. Pero el pico de subida de la onda de corriente alterna, cuando la corriente es muy pequeña, el reóstato es muy inestable. Al no poderse controlar la potencia, ésta se disparaba haciendo que el crisol se calentara de más; el indio comenzaba a hervir y no se podía controlar bien la temperatura. Esto hacía que se pudiese obtener una película considerablemente gruesa en un tiempo muy corto, que no era lo que se quería. Por lo que fue necesario colocar un amperímetro de gancho digital, para poder así controlar mejor la subida de la corriente.

Una vez colocado el amperímetro, se crecieron tres películas a una corriente de 25 [A] por un período de 7 [h] con una presión inicial de 1×10^{-6} [Torr]. Durante estas pruebas se observó que al momento de abrir la válvula de la bomba mecánica, al no estar bien sujeto el crisol, éste se movía. De manera que el haz no quedaba dirigido al sustrato, por lo que al pasar las siete horas no se observaba crecimiento. Lo que se hizo para evitar que el crisol se moviera, fue adaptar un alambre al filamento que rodea el crisol.

4. Trabajo experimental

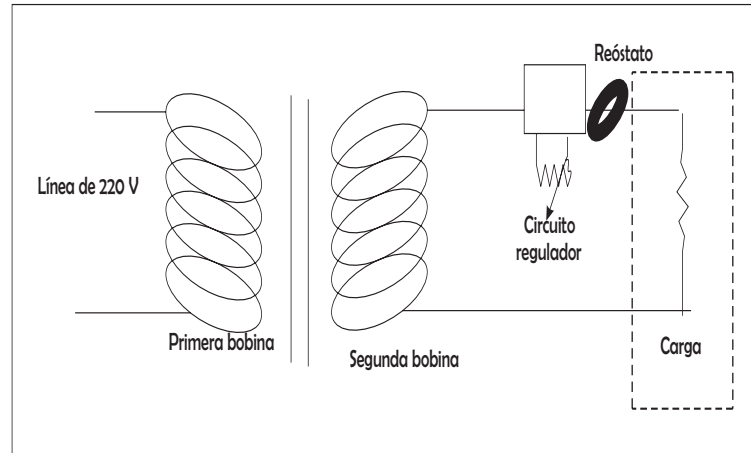


Figura 4.5: Diagrama de la fuente de corriente alterna

Con esta adaptación se hicieron otras dos pruebas con el crisol de $1.5 [cm]$, nuevamente usando una corriente de $25 [A]$, una presión inicial de $1 \times 10^{-6} [Torr]$. La primera película se creció durante $5 [h]$, entre la una de la tarde y las seis de la tarde. En la segunda prueba, con las mismas condiciones, pero entre las 10 de la mañana y las tres de la tarde, después de transcurridas las $5 [h]$ no se observó crecimiento. Esto debido a que por la forma en la que está colocada la línea eléctrica de la Facultad de Ciencias, no está bien estabilizada. Entre las 10 de la mañana y las tres de la tarde, es el tiempo de mayor carga de la línea, produciéndose una caída de potencia en la línea.

Las fuentes de corriente alterna (Figura 4.5) funcionan por inducción electromagnética. La primera bobina recibe la potencia directamente de la línea e induce la corriente en la segunda bobina. Después de la primera bobina tiene un circuito que regula el voltaje, lo que garantiza este circuito es que la corriente sea constante. Sin embargo, si hay una caída de potencial en la línea, hay un desfazamiento, por tanto el potencial que hay en la segunda bobina es menor; el potenciómetro cambia su resistencia para mantener la corriente pero la potencia es menor.

Como la carga que tiene la fuente es muy pequeña, estos cambios de potencia se resienten mucho en el filamento. Por lo que a pesar de que se tenga la misma corriente como la potencia es menor, la temperatura es menor y por tanto no se tiene evaporación.

4. Trabajo experimental

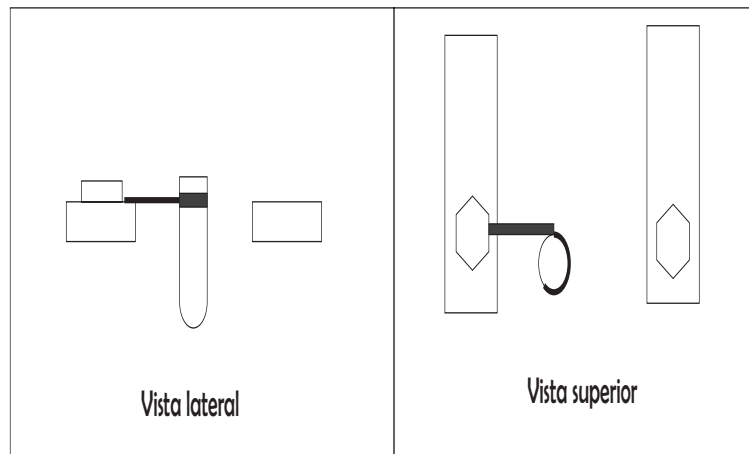


Figura 4.6: Soporte para el crisol

A diferencia de las fuentes de corriente alterna, las fuentes de corriente directa tienen un circuito regulador que garantiza que independientemente del estado de la línea, se mantendrán tanto la corriente como el voltaje constantes. Por esto se cambió la fuente de corriente alterna por una fuente de corriente directa, que nos permitiera controlar por completo la potencia.

Se colocó la fuente de corriente directa usando el mismo filamento que el que se estaba usando con la fuente de corriente alterna. Al prender la fuente, se tenía voltaje pero no había corriente, esto debido a que la resistencia del filamento era muy pequeña, de 0.6Ω . Para obtener corriente de la fuente de corriente directa, se necesitaba que la resistencia del filamento fuese de al menos 1Ω , por lo que se cambió el filamento.

Para que el nuevo filamento tuviese la resistencia necesaria, había que usar un cable más delgado para hacerla, teniendo de nuevo el problema de que no se podía sostener correctamente el crisol. Para evitar este problema, se colocó un soporte hecho con una lámina (Figura 4.6). La primera prueba se hizo haciendo el filamento con un alambre de tungsteno de 0.18 [mm] de diámetro dándole, 4 vueltas para que la resistencia de este nuevo filamento fuese de 1.0Ω .

Se hizo una nueva prueba con este filamento con una corriente de 6 [A] a un voltaje de 8 [V] , lo que debería de dar una potencia de 48 [watts] ; debido a que en el vacío no hay pérdida de calor por convección, al menos un 90 por ciento de esta potencia debería de

4. Trabajo experimental

ser transmitida al crisol, lo que debía de elevar la temperatura del indio un poco arriba de su temperatura de evaporación, a esa presión, y sin ser suficiente para que hirviera. Nuevamente pasadas las 7 [h] no había película.

Se hizo un nuevo filamento usando cinta de Nicromel de 1.5 [mm] de grosor. El filamento se hizo en forma de espiral con un diámetro interno de 1.6 [mm], dándole tres vueltas. De esta manera, el nuevo filamento tenía una resistencia de 1.2 Ω .

Teniendo estas adaptaciones se hizo una prueba con las siguientes condiciones:

- $I = 6[A]$
- $V = 8[V]$
- $P_i = 1 \times 10^{-6} [Torr]$
- $t = 1[h]$

Los resultados obtenidos se muestran en el Cuadro 4.1, en la que se puede ver que la razón de crecimiento es muy pequeña a una altura de 30 [cm]. Para que el tiempo de crecimiento de la película no fuese tan largo, se redujo la distancia entre el sustrato y la boca del crisol a la tercera parte, teniendo así la distancia de 10 [cm] entre el sustrato y la boca del crisol. Esto permitiría obtener películas de un espesor considerable, en un menor tiempo.

Cuadro 4.1: Resultados de la prueba

Altura [cm]	Espesor [$\text{K}\text{\AA}$]
1.5	0.017
2.0	0.038

4.4. El dispositivo experimental

Las modificaciones y adaptaciones que se hicieron al sistema fueron básicamente en la cámara de crecimiento; es decir, el sistema de vacío no fue modificado: quedó con una bomba mecánica para el vacío primario y una bomba difusora para el alto vacío; con los correspondientes medidores pirani y cátodo frío.

Se cambió la fuente de corriente alterna por una fuente de corriente directa con capacidad máxima de 10 [V] a 10 [A]. En los electrodos se colocó un filamento de cinta de nicromel de cuatro vueltas, alrededor de dos crisoles de cuarzo de diámetro interior de 0,5[cm] y diámetro exterior de 0,7[cm], de 1 y 1.5 [cm] de altura. Para sostener el crisol se puso un soporte de metal sostenido en uno de los electrodos.

Los sustratos se colocaron en una base a 10[cm] de la boca del crisol usando cinta adhesiva con una baja presión de vapor, cuidando que la boca del crisol quedase en el centro del sustrato. En la figura 4.7 se muestra un diagrama de la cámara de crecimiento con las adaptaciones.

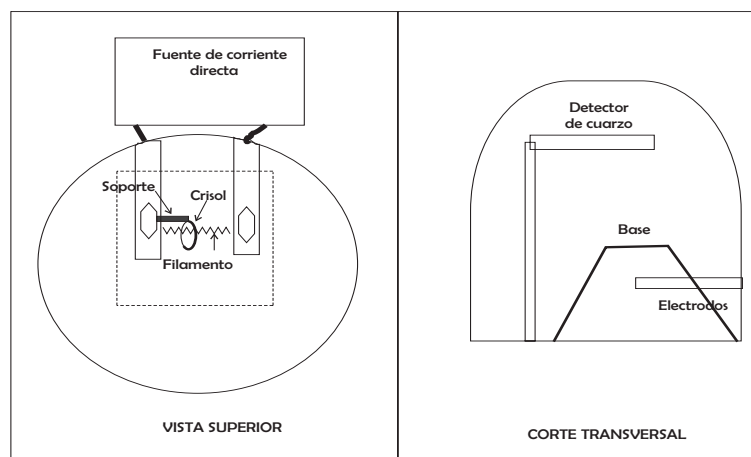


Figura 4.7: Cámara de crecimiento con modificaciones y adaptaciones

4.5. El sustrato

El sustrato usado para este trabajo es vidrio flotado comercial de dos milímetros de espesor cortado en cuadros de 3x3 cm.

Debido al proceso por el cual son fabricados estos vidrios, una de las caras tiene partículas de estaño, las cuales podrían afectar la medida del espesor por el método de RBS. Para evitar esto, se le hizo un análisis previo con PIXE para determinar cuál de las caras tenía estaño y crecer las películas en la cara contraria. Se marcó en cada uno de los sustratos, haciendo una pequeña hendidura con el cortador de vidrio sobre la cara sobre la cual no se crecería la película.

4.5.1. Limpieza del sustrato

Primero se lavó el sustrato con jabón suave comercial y agua corriente para quitar tanta grasa como se pudiera.

Después se colocó en una cámara de ultrasonido en agua destilada para romper las grasas que quedaban; durante 15 [min].

Al salir del ultrasonido se enjuagó con alcohol isopropílico para quitar el exceso de agua y permitir un secado más rápido.

Los sustratos se dejaron secar en forma casi vertical durante 3 horas.

4.6. Crecimiento de las películas

Para el análisis de resultados del proceso de crecimiento se realizaron cuatro muestras; dos con cada uno de los crisoles, teniendo fijos los parámetros de presión inicial, distancia de la boca del crisol, corriente y voltaje. Los parámetros usados fueron los siguientes

4. Trabajo experimental

- $I = 6[A]$
- $V = 8[V]$
- $P_i = 1 \times 10^{-6} [Torr]$
- $d = 10[cm]$

Usando el crisol de $1,0[cm]$ se crecieron dos muestras, la primera a un tiempo de $1,5[h]$ y la segunda a un tiempo de $30[min]$. Con el crisol de $1,5[cm]$ de altura, se crecieron otras dos películas; la primera con un tiempo de crecimiento de $1,5[h]$ y la segunda con un tiempo de crecimiento de $1[h]$.



Figura 4.8: Foto del sistema de vacío

Como testigo se creció por el método tradicional de evaporación térmica al vacío una película sobre el mismo tipo de sustrato, sometido al mismo tratamiento. Se usó la fuente de corriente alterna con un filamento comercial y se hizo una evaporación convencional por un período de $30 [s]$. En el Cuadro 4.2 se muestran de manera más concisa estos parámetros, así como el nombre que se dio a cada una de las muestras para identificarlas.

Cuadro 4.2: Parámetros de crecimiento de las muestras

Nombre	Altura [<i>cm</i>]	Tiempo [<i>h</i>]
Verde	1	1.5
Rojo	1	0.5
Morado	1.5	1
Amarillo	1.5	1.5
Testigo	Conv	0.008

Capítulo 5

Resultados y Análisis

Para el análisis del método de crecimiento combinado de evaporación efusión se realizó una caracterización sencilla de las muestras producidas por éste y de la muestra testigo. La caracterización se enfocó a las características morfológicas de la superficie de las películas así como a su espesor.

5.1. Morfología

La Figura 5.1 corresponde a la imagen obtenida usando el método de AFM de la muestra testigo; la superficie de esta muestra presenta granos de forma oval, con un tamaño de grano del orden de $0.067 [\mu m]$. Así mismo, se observa que estos granos no presentan un orden definido, si se observa la imagen en tercera dimensión en la Figura 5.2 se pueden ver que el crecimiento se da en forma de estalactitas.

Capítulo 5

Resultados y Análisis

Para el análisis del método de crecimiento combinado de evaporación efusión se realizó una caracterización sencilla de las muestras producidas por éste y de la muestra testigo. La caracterización se enfocó a las características morfológicas de la superficie de las películas así como a su espesor.

5.1. Morfología

La Figura 5.1 corresponde a la imagen obtenida usando el método de AFM de la muestra testigo; la superficie de esta muestra presenta granos de forma oval, con un tamaño de grano del orden de $0.067 [\mu m]$. Así mismo, se observa que estos granos no presentan un orden definido, si se observa la imagen en tercera dimensión en la Figura 5.2 se pueden ver que el crecimiento se da en forma de estalactitas.

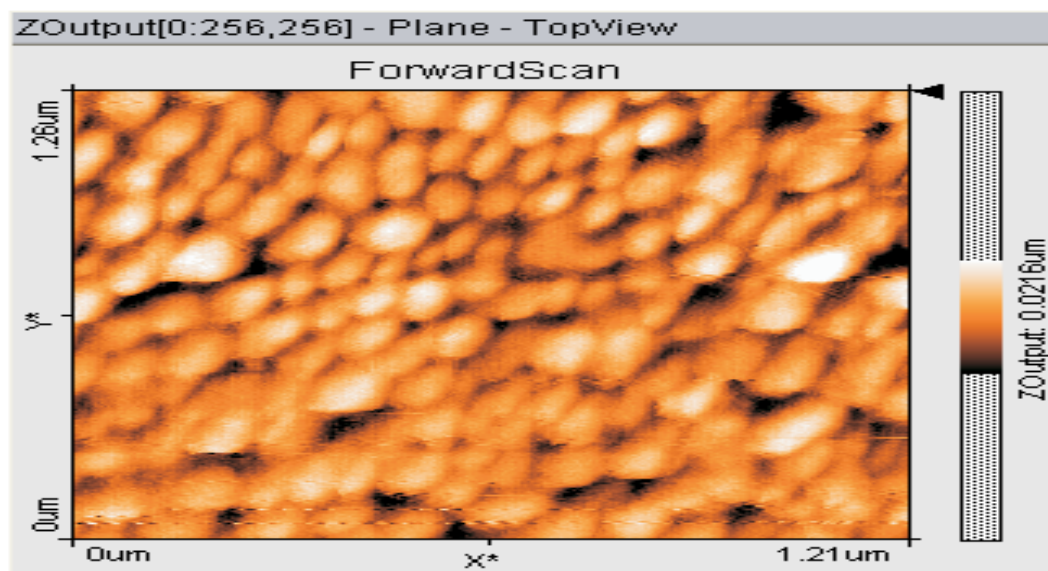


Figura 5.1: Muestra morada vista en AFM en tres dimensiones

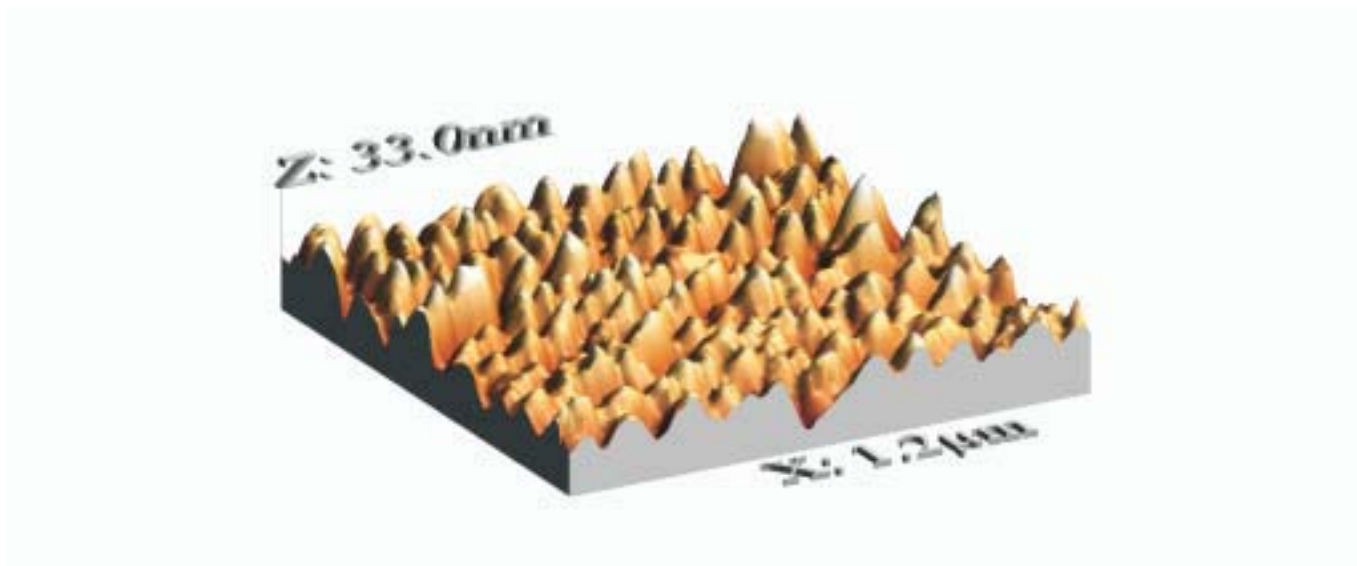


Figura 5.2: Proyección de la muestra testigo vista en AFM en tres dimensiones

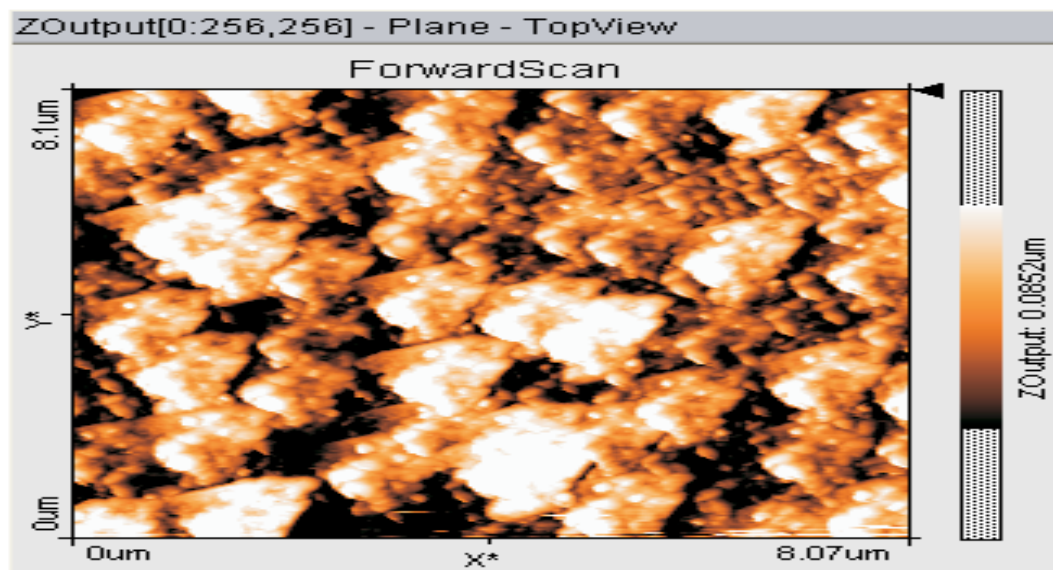
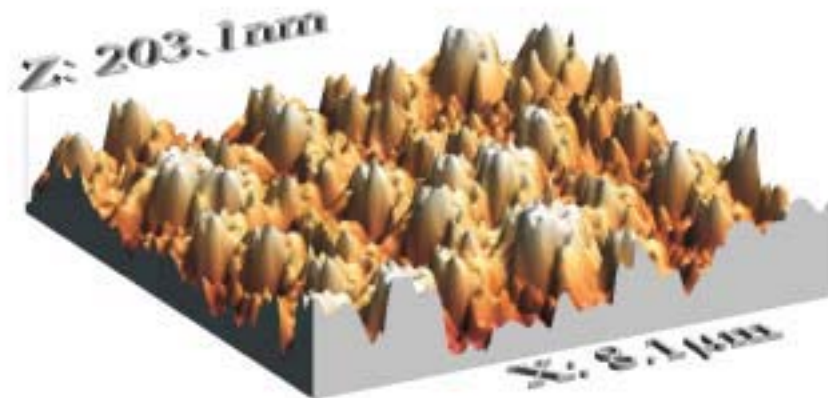


Figura 5.3: Muestra morada vista en AFM

La Figura 5.3 corresponde a la imagen obtenida de la muestra "morada"; en esta imagen se puede ver que el tamaño de grano es del orden de $0.75 \mu m$. Así mismo se observa que los granos tienen una dirección privilegiada que corre de la esquina inferior izquierda a la esquina superior derecha. De la proyección en tres dimensiones, en la Figura 5.4, se puede ver que el crecimiento es en forma columnar.



center

Figura 5.4: Proyección de la muestra morada vista en AFM en tres dimensiones

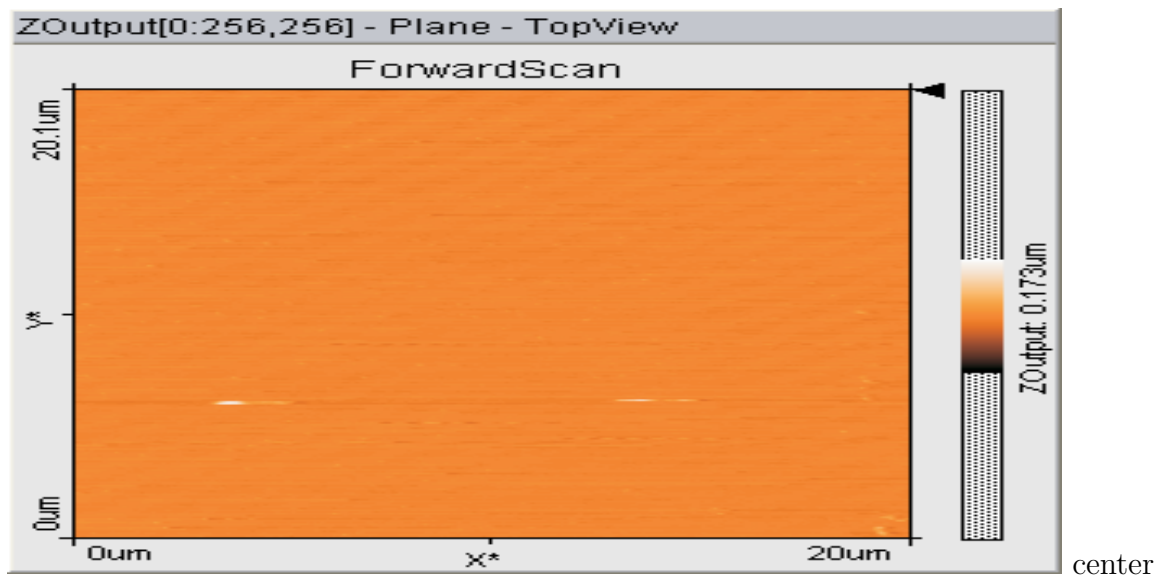


Figura 5.5: Muestra amarilla vista en AFM

Al comparar los resultados de la muestra morada con los resultados de la muestra testigo, podemos concluir que el tamaño de grano de la película morada es un orden de magnitud mayor que el grano de la muestra testigo. Por otro lado llama la atención la diferencia en el acomodamiento de los granos en ambas muestras.

Las imágenes obtenidas usando el microscopio de fuerza atómica del resto de las muestras no arrojaron información, ya que como se ve en la Figura 5.5, es mayor el ruido que la información que arroja la misma. Para verificar que no fuera interferencia debida a un defecto de la punta, se colocó una nueva punta, obteniendo los mismos resultados. Para comprobar que esto se debía a que la superficie es tersa, se procedió a analizarlas con el microscopio electrónico de barrido.

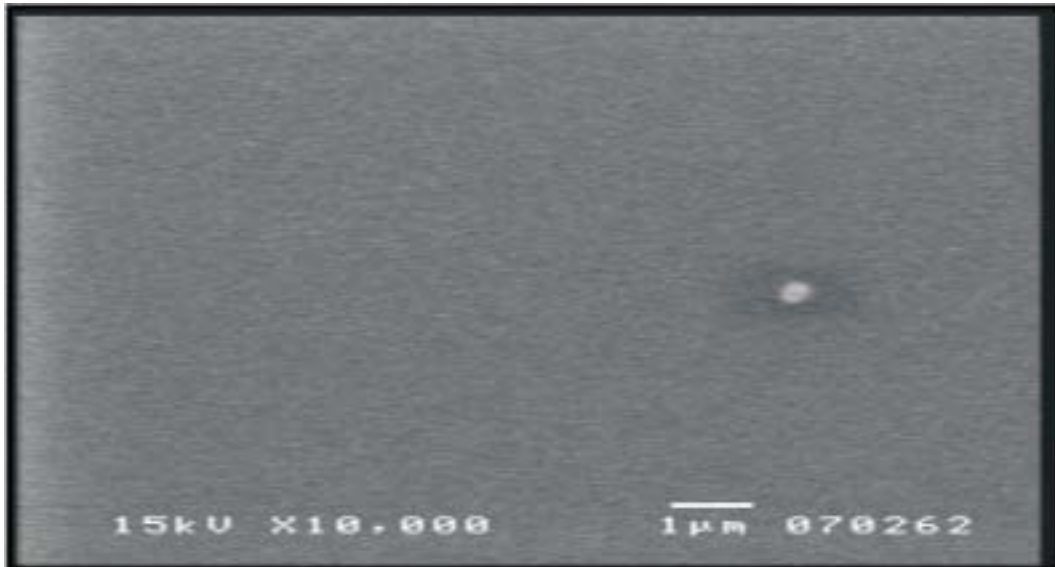


Figura 5.6: Muestra verde vista en SEM

Los análisis de microscopio electrónico se realizaron con el microscopio SEM del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física, UNAM. La muestra testigo no se pudo estudiar con esta técnica porque sólo se observó fue interferencia. En cuanto a las muestras producidas con el método combinado de evaporación-efusión todas las muestras se ven tersas hasta los 50,000 aumentos con una energía del haz de electrones de 15 kV.



Figura 5.7: Muestra amarilla vista en SEM

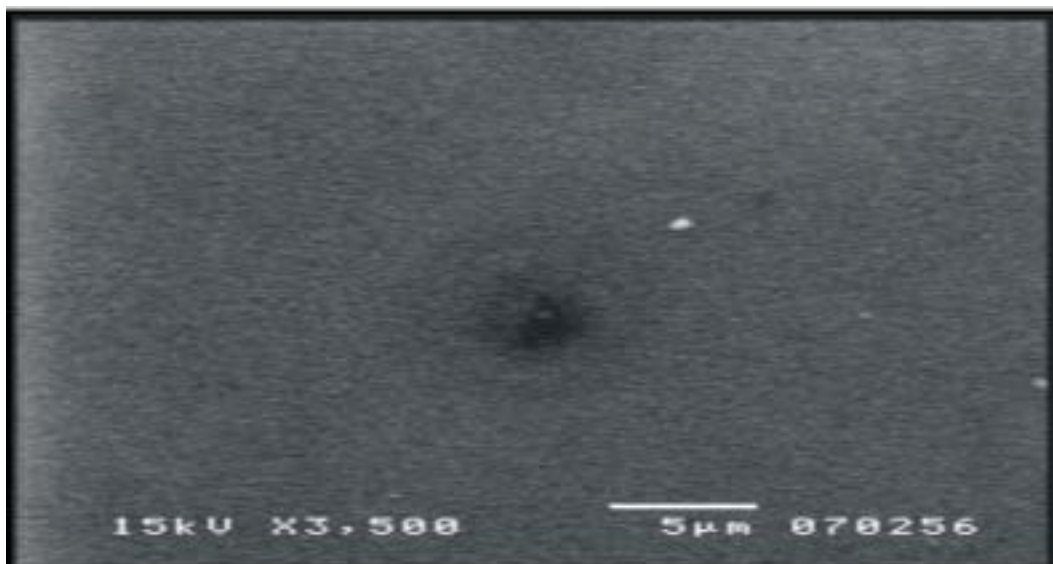


Figura 5.8: Muestra morada vista en SEM

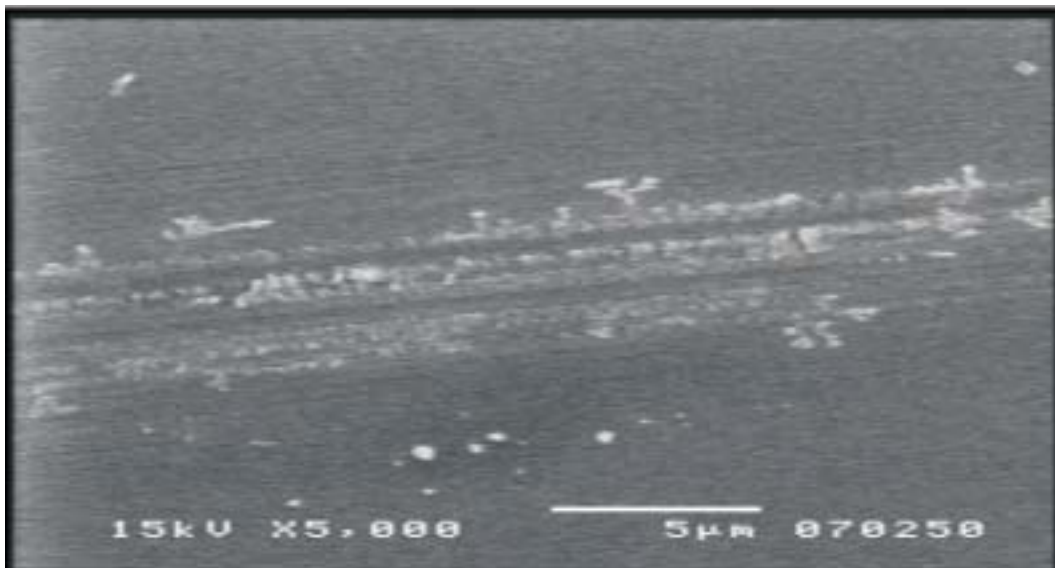


Figura 5.9: Muestra roja vista en SEM

A nivel microscópico no hay evidencia de la existencia de un recubrimiento, sin embargo, al observar una película con un daño mecánico, como la que se muestra en la Figura 5.9 se puede ver claramente la existencia del recubrimiento.

5.1.1. Espesores

Debido a que la idea de desarrollar este nuevo método es el control en el crecimiento de películas delgadas, es de fundamental interés revisar el espesor de las películas producidas.

Para la medición de espesores de las películas se usó la técnica de RBS. Los análisis se realizaron en el acelerador de partículas de 0.7 MeV del Instituto de Física, con protones a una energía de 0.7 MeV, con un ángulo de incidencia de 0° y con un detector anular PIPS a 10° . Para verificar la uniformidad del espesor de la película se analizaron tres puntos de la muestra (Figura 5.10).

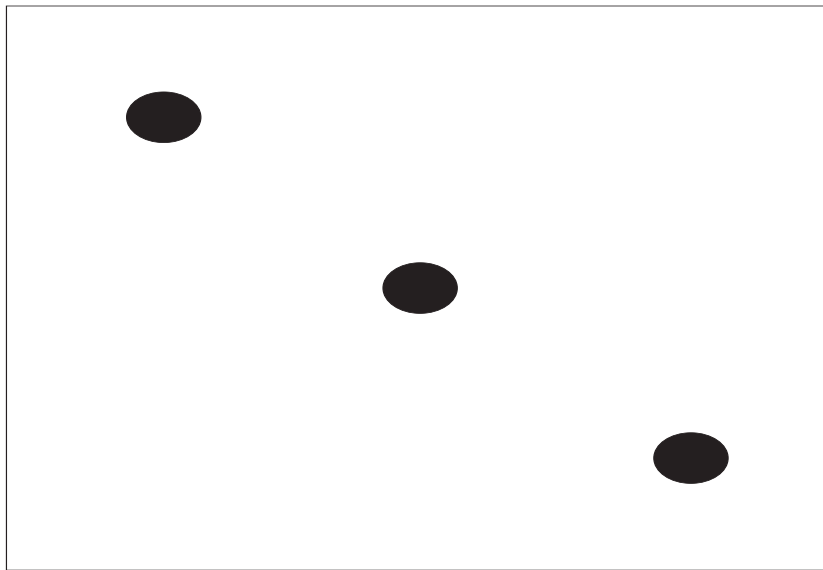


Figura 5.10: Puntos de análisis RBS

En el Cuadro 5.1 se muestran los espesores de las películas ¹ obtenidos por este método.

Se puede ver que con el mismo tiempo de exposición el crecimiento con el crisol de 1.5[cm] es mayor que el crecimiento con el crisol de 1[cm], porque el haz de partículas que salen de la boca del crisol están más enfocadas con el crisol de 1.5 [cm].

¹La incertidumbre asociada al espesor corresponde a un error estadístico debido al ajuste

Cuadro 5.1: Resultados RBS

Nombre	Altura [cm]	Tiempo [h]	Espesor [Å]
Verde	1	1.5	95 ± 4.75
Roja	1	0.5	15 ± 1.5
Morada	1.5	1	35 ± 3.5
Amarillo	1.5	1.5	110 ± 5.5
Testigo	Conv	0.008	100 ± 5

Por otro lado, con estos datos se puede obtener una estimación de la tasa de crecimiento de las películas en ambos casos. En la Figura 5.11 se muestran las gráficas correspondientes a ambos crisoles así como el ajuste a una curva exponencial; de nuevo se observa que la tasa de crecimiento es mayor con el crisol de 1.5[cm].

Finalmente al comparar los tres puntos se pudo ver que, a excepción de la película más delgada (roja), el espesor es uniforme. En los espectros de energía que se muestran del lado izquierdo corresponden al ajuste para la medición de espesor y del lado derecho la comparación de los diferentes espectros de la misma muestra. En el caso de la muestra roja y la muestra testigo únicamente se muestra el espectro de energía sobre el que se hizo el ajuste para medir el espesor.

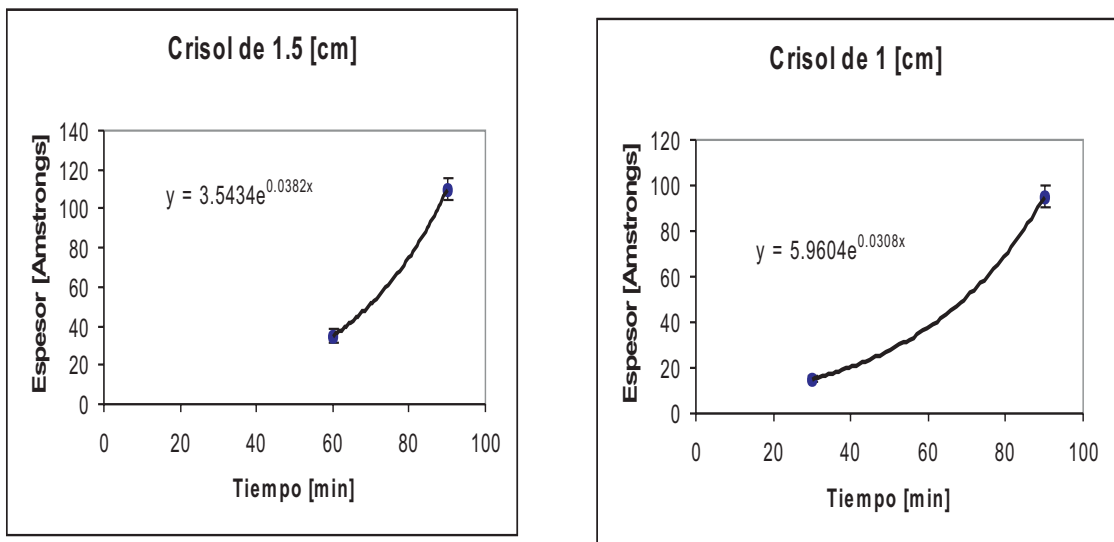


Figura 5.11: Gráficas de crecimiento

5. Resultados y Análisis

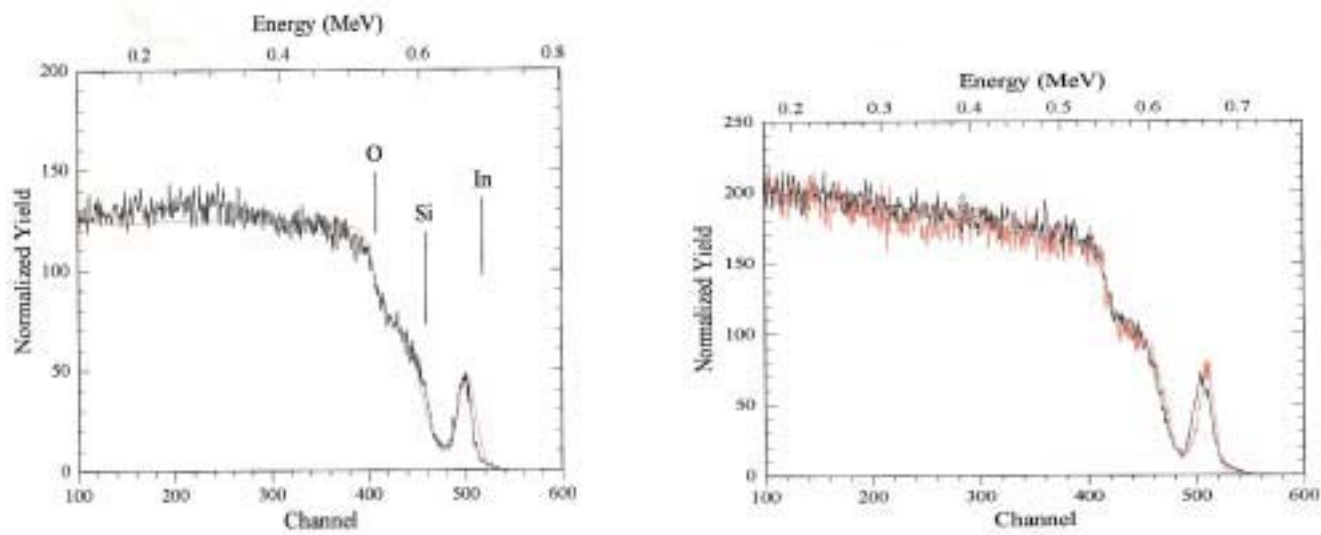


Figura 5.12: Espectro RBS de la muestra verde

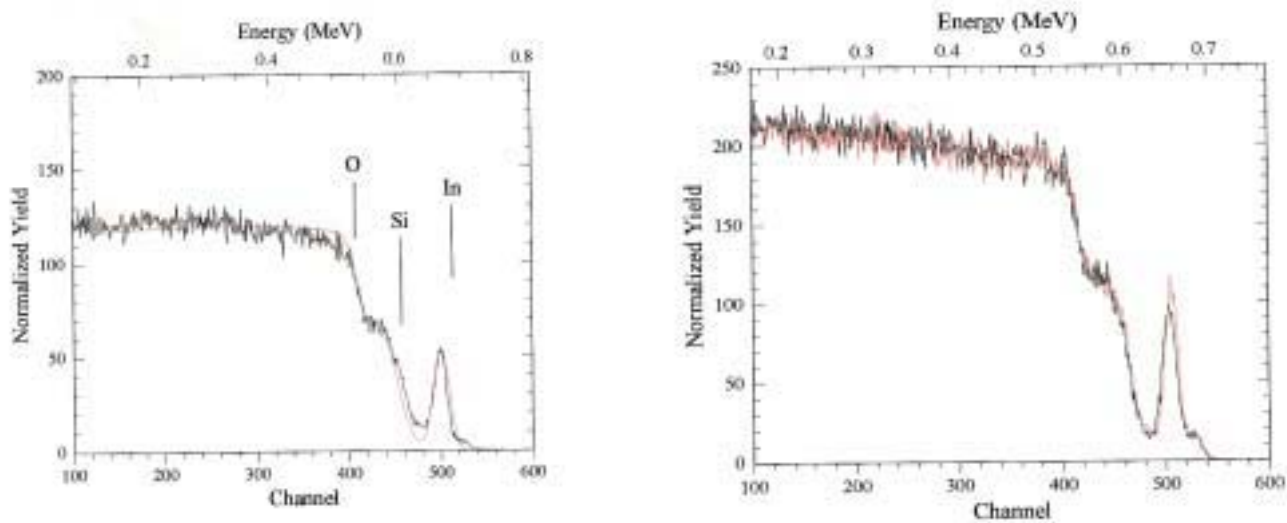


Figura 5.13: Espectro RBS de la muestra amarilla

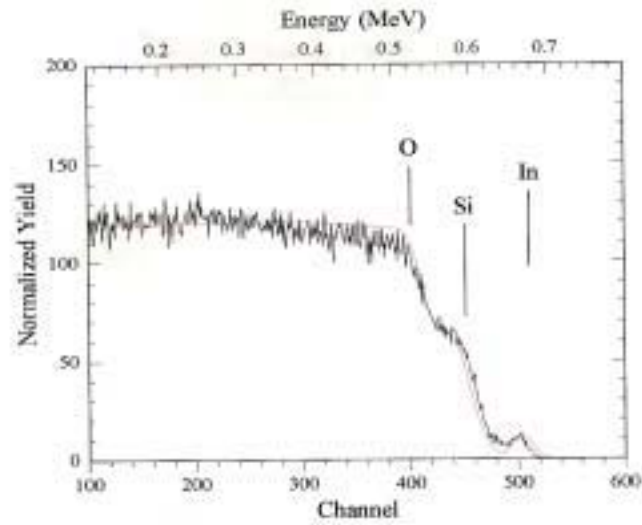


Figura 5.14: Espectro RBS de la muestra roja

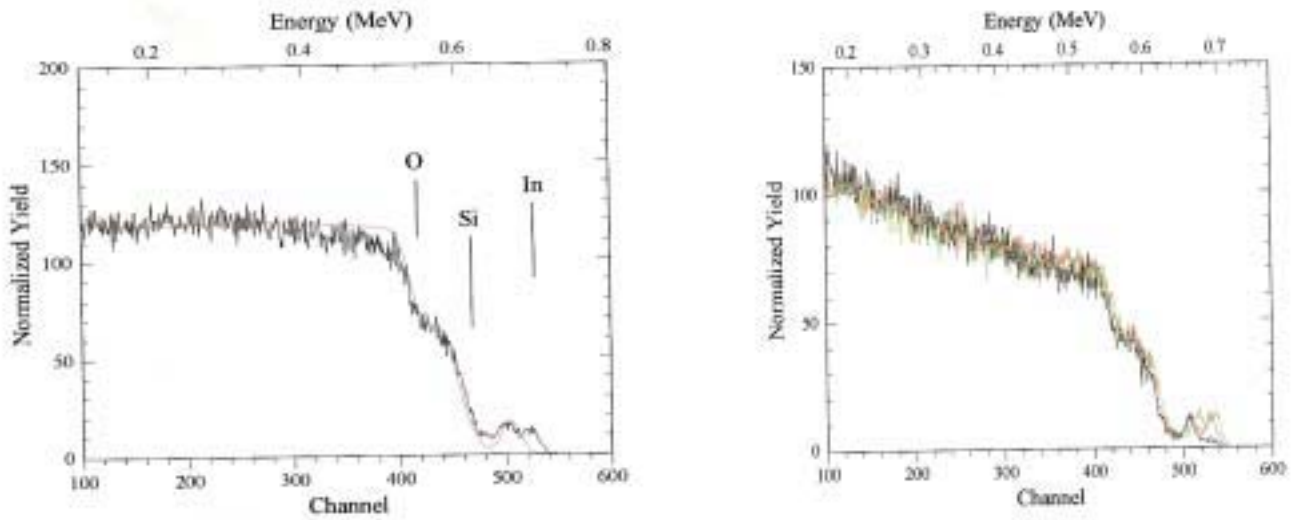


Figura 5.15: Espectro RBS de la muestra morada

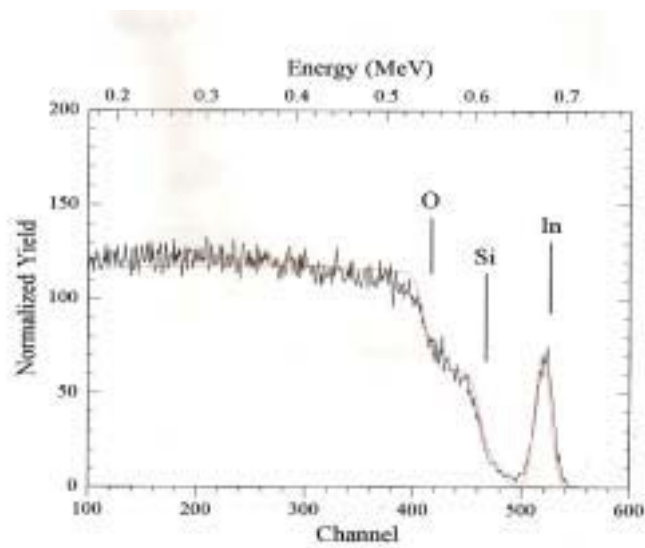


Figura 5.16: Espectro RBS de la muestra testigo

Capítulo 6

Conclusiones

Al comparar los tiempos de crecimiento, antes de las pruebas, se ve claramente la diferencia en tiempo de crecimiento entre el método de evaporación térmica al vacío convencional y el método combinado de evaporación-efusión, propuesto en este trabajo, es considerablemente grande. Mientras para el crecimiento de una película de alrededor de $100[\text{Å}]$ con el método convencional de evaporación térmica al vacío toma 30 segundos, mientras que con el método combinado de evaporación-efusión toma una hora; el cambio es de más de un orden de magnitud. Esta diferencia, como se vio en los análisis, permite un crecimiento muy controlado, y por tanto la producción de películas muy delgadas de espesor controlado.

Al comparar dos películas producidas por el método combinado de evaporación efusión con crisoles de dos diferentes tamaños, se observa una diferencia en los espesores con un mismo tiempo de exposición. Lo que permite concluir que la altura del crisol es uno de los factores que determina la razón de crecimiento de las películas por el método combinado de evaporación-efusión. Mientras mayor es la altura del crisol, mayor es la razón de crecimiento, ya que las partículas que salen del crisol están más enfocadas.

De lo observado con el análisis morfológicos se puede resolver que el método combinado de evaporación-efusión, produce películas delgadas tersas en una superficie de un área de $9 [\text{cm}^2]$. Cuando el tiempo de crecimiento es corto, de 30 [min], se observan granos de un tamaño considerable, pero a pesar de que el sustrato es amorfo, se tiene una cierta orientación de los mismos; esto porque el tiempo no es suficiente para que el material cubra toda la superficie.

6. Conclusiones

Por otro lado el tipo de crecimiento que se observa es columnar, muy parecido a lo que se observa cuando se tiene crecimiento epitaxial.

De los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo, se puede ver que hay una gran gama de posibilidades de investigación al rededor de este tema. Se propone usar el método para producir películas delgadas sobre un sustrato cristalino, esperando que la película final tenga la misma estructura que el sustrato. Por otro lado, se propone encontrar las razones de crecimiento de otros materiales con diferentes alturas del crisol, para poder producir películas mixtas, es decir, de materiales dopados. También se propone realizar experimentos de evaporación reactiva, para producir óxidos.

Bibliografía

- [1] Venables, John A. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, 2000.
- [2] Varian. *Basic Vacuum practice*. Varian, 1992.
- [3] Lewin, Gerard. *Fundamentos de la ciencia y técnica del vacío*. Aguilar, 1972.
- [4] Hernández Coronado, Perla Patricia. *Tesis: Preparación de espejos de primera superficie recubiertos con óxidos de Silicio*. UNAM, 2003.
- [5] Correa Miranda, Genaro Alberto. *Tesis: Espejos solares para plantas fotoeléctricas*. UNAM, 1996.
- [6] Ponce, F.A. Cardona, M. *Surface Science*. Springer-Verlag, 1990
- [7] Jackson, John David. *Classical electrodynamics*. John Wiley and Sons, 1962.
- [8] Vlack, Van. *Elements of material science and engineering*. Adison-Wesley, 1975.
- [9] *Solid films and surfaces*. North-Holland publishing company, 1982.
- [10] Cochran, W. *The dynamics of atoms in crystals*. Edward Arnold, 1973.
- [11] Barragán Vidal, Alberto. *Tesis: Comparación de varios métodos para medir espesores pequeños*. UNAM, 1967.
- [12] International college on applied physics. *Physics of thin films*. 1974.
- [13] Flores Morales, Luis. *Tesis: Caracterización de películas delgadas producidas por el método de sputtering*. UNAM, 2003.