



CENTRO DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES AVANZADOS S. C.

POSGRADO

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
ALEACIONES NANOESTRUCTURADAS
DE AuAl y AuCu”**

TESIS QUE COMO REQUISITO PARA
OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS EN CIENCIA DE MATERIALES
PRESENTA:

M. C. RUBÉN DOMÍNGUEZ MALDONADO

DIRECTORES DE TESIS:

**DR. ANDRÉS IVÁN OLIVA ARIAS
DR. MARIO MIKI YOSHIDA**

**CHIHUAHUA, CHIHUAHUA, MÉXICO
JULIO DE 2009**

Este trabajo fue desarrollado en el laboratorio de Microscopía del departamento de Física Aplicada del CINVESTAV Unidad Mérida, bajo la Dirección del Dr. Andrés Iván Oliva Arias y codirección con el Dr. Mario Miki Yoshida, del Cimav Chihuahua. Este trabajo fue financiado por CONACYT a través del proyecto F1-54173 (Nanoestructuración y propiedades físicas de capas delgadas de aleaciones metálicas).

Agradecimientos

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACyT) por beca otorgada durante los tres años de mis estudios de Doctorado.

Este trabajo se realizó dentro del proyecto CONACyT titulado: **“Nanoestructuración y propiedades físicas de capas delgadas de aleaciones metálicas”**, clave **F1-54173** bajo la responsabilidad del **Dr. Andrés Iván Oliva Arias**.

Al **Dr. Andrés Iván Oliva Arias** por su valiosa dirección, asesoría, amistad y apoyo incondicional en todo momento durante la realización de esta tesis. Al **Dr. Mario Miki Yoshida** por la coasesoría realizada durante esta tesis de Doctorado.

A mis revisores y sinodales: del Cinvestav Unidad Mérida: **Dr. Pascual Bartolo Pérez**, del Cimav Chihuahua: **Dra. Patricia Amézaga Madrid**, **Dr. Abel Hurtado Macías**, **Dr. Roberto Martínez Sánchez** y al **Dr. José G. Murillo Ramírez** por sus valiosos comentarios para mejorar este trabajo.

Al **Ing. Emilio Corona Hernández** y al **M. C. Oscar Ceh Soberanis** por sus enseñanzas y apoyo técnico y sobre todo por su amistad. A mis compañeros del laboratorio **M. C. Gerardo M. Alonzo Medina** y **Eduardo A. Huerta Argáez** por su amistad y apoyo.

Al **CINVESTAV** Unidad Mérida por todo el apoyo recibido y por permitirme el uso de sus instalaciones para la realización de este trabajo de tesis.

Al **CIMAV** Chihuahua por todo el apoyo recibido y por permitirme el uso de sus instalaciones para la realización de este trabajo de tesis.

Índice General

| | Pág. |
|---|-------------|
| Índice | i |
| Índice de Figuras | v |
| Índice de Tablas | xi |
| Resumen | xii |
| Abstract | xiii |
| Prólogo | xiv |
| Objetivos del trabajo | xvi |
| Capítulo 1. Introducción | |
| 1.1 Antecedentes | 1 |
| 1.2 Avance en la tecnología de las películas delgadas | 3 |
| 1.3 Aleaciones metálicas | 4 |
| 1.4 Aplicaciones de las aleaciones | 5 |
| 1.5 Aleaciones de película delgada | 5 |
| 1.6 Aleaciones AuCu | 6 |
| 1.7 Aleaciones AuAl | 7 |
| 1.8 Hipótesis de trabajo | 9 |

| | Pág. |
|--|-------------|
| Capítulo 2. Técnicas de Caracterización | |
| 2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) | 10 |
| 2.1.1 Introducción | 10 |
| 2.1.2 Principio de operación del AFM | 11 |
| 2.1.2.1 Modo contacto | 12 |
| 2.1.2.2 Modo no contacto | 13 |
| 2.1.2.3 Modo contacto intermitente (modo tapping) | 14 |
| 2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) | 14 |
| 2.2.1 Introducción | 14 |
| 2.2.2 Principio de operación del SEM | 15 |
| 2.3 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) | 16 |
| 2.3.1 Introducción | 16 |
| 2.3.2 Principio de operación del EDS | 18 |
| 2.3.2.1 Producción de los rayos X | 18 |
| 2.3.2.2 Instrumentación en EDS | 18 |
| 2.4 Difracción de Rayos X (XRD) | 19 |
| 2.4.1 Introducción | 19 |
| 2.4.2 Principio de operación de la técnica XRD | 20 |
| 2.4.3 Direcciones de los rayos X difractados | 20 |
| 2.4.4 Intensidades de los rayos X difractados | 23 |
| 2.4.5 Determinación de esfuerzos, tamaño de cristales y orientación preferencial | 24 |
| 2.5 La técnica de cuatro puntas colineales | 25 |
| 2.6 El Modelo minimalista | 27 |
| Capítulo 3. Sistema Experimental | |
| 3.1 Crecimiento por evaporación libre | 31 |
| 3.1.1 Fundamentos físicos | 31 |

| | Pág. |
|---|-------------|
| 3.2 Depósito de capas delgadas | 36 |
| 3.2.1 Proceso de limpieza de los sustratos | 36 |
| 3.2.2 Proceso de evaporación de capas delgadas | 37 |
| 3.2.3 Concentraciones de las aleaciones binarias | 38 |
| 3.2.4 Proceso de recocido | 42 |
| 3.2.5 Análisis de las imágenes de AFM | 43 |
| 3.2.5.1 Software WsXM | 43 |
| 3.2.5.2 Programa de parámetros minimalistas | 45 |
| 3.2.6 Medición de la resistividad eléctrica las aleaciones binarias | 46 |
| 3.2.7 Preparación de las aleaciones | 48 |
| 3.2.7.1 Aleaciones AuCu | 48 |
| 3.2.7.2 Aleaciones AuAl | 49 |
| | |
| Capítulo 4. Resultados y Discusión | |
| 4.1 Aleaciones AuCu | 50 |
| 4.1.1 Morfología de las aleaciones AuCu | 50 |
| 4.1.2 Análisis de la composición elemental y estructura cristalina de las aleaciones AuCu | 53 |
| 4.1.3 Análisis de tamaño de grano de las aleaciones AuCu mediante el método minimalista | 58 |
| 4.1.4 Resistividad eléctrica de las aleaciones AuCu | 59 |
| 4.2 Aleaciones AuAl | 63 |
| 4.2.1 Morfología de las aleaciones AuAl | 63 |
| 4.2.2 Análisis de la composición elemental y estructura cristalina de las aleaciones AuAl | 67 |
| 4.2.3 Análisis de tamaño de grano de las aleaciones AuAl mediante el método minimalista | 73 |
| 4.2.4 Resistividad eléctrica de las aleaciones AuAl | 74 |

| | Pág. |
|--|-------------|
| Conclusiones | 79 |
| Trabajos Futuros | 82 |
| Bibliografía | 83 |
| Congresos y Publicaciones | 90 |
| Apéndice A Horno de Vacío para el Control de Aleaciones Nanoestructuradas | |
| A.1 Introducción | 91 |
| A.2 Importancia de los sistemas de control | 91 |
| A.3 Diseño del horno de vacío | 92 |
| A.4 Sistema de control del horno de vacío | 94 |
| A.5 Sintonización de los parámetros PID del horno de vacío | 95 |
| A.6 Resultados | 97 |
| A.7 Conclusiones | 99 |

Índice de Figuras

| | Pág. |
|---|------|
| <i>Figura 1.1. Diagrama de fase del sistema AuCu.</i> | 7 |
| <i>Figura 1.2. Diagrama de fase del sistema AuAl.</i> | 8 |
| <i>Figura 2.1. Diagrama esquemático para microscopía de fuerza atómica (AFM).</i> | 11 |
| <i>Figura 2.2. Diagrama esquemático para microscopía electrónica de barrido (SEM).</i> | 16 |
| <i>Figura 2.3. Diagrama esquemático para la técnica de espectroscopía de dispersión de energía (EDS).</i> | 19 |
| <i>Figura 2.4. Principio básico de operación de un difractómetro de rayos X (XRD).</i> | 21 |
| <i>Figura 2.5. Planos atómicos para una celda unitaria: cúbica simple. a) Índices de Miller para algunos planos atómicos. b) Intersecciones con los vectores a, b y c para obtener la distancia entre planos d_{hkl}.</i> | 22 |
| <i>Figura 2.6. Esquema de la técnica de cuatro puntas colineales.</i> | 26 |
| <i>Figura 2.7. Superficie parabólica de una película delgada de Au y su estructura minimalista.</i> | 28 |
| <i>Figura 2.8. Parámetros de forma de las CMZ y de las PMZ correspondientes a un perfil paraboloidal.</i> | 28 |
| <i>Figura 2.9. Esquema del procedimiento de descomposición del método minimalista.</i> | 30 |
| <i>Figura 3.1. Diagrama para la distribución del espesor durante la condensación de un material evaporado: ES - fuente de evaporación; S - sustrato.</i> | 33 |

| | Pág. |
|--|-------------|
| <i>Figura 3.2. Sistema de evaporación usado para el depósito de las bicapas metálicas: a) BMT–Bomba turbomolecular, SBA–Sensor Bayard–Alpert, PI–Pasamuros con 10 pines, PM–Pasamuros de la fuente de corriente, CBM–Conexión de la bomba mecánica. b) Esquema interno de la cámara de evaporación: CC–Cristal de cuarzo, CT–Canastilla de tungsteno, PS–Portasustrato para 10 muestras, SU –Sustrato.</i> | 34 |
| <i>Figura 3.3. a) Medidor con sensor termopar para medir el vacío. b) Sistema de medición de espesores y razón de depósito.</i> | 35 |
| <i>Figura 3.4. Carrusel giratorio de 10 portasustratos, en él se pueden depositar hasta cinco espesores distintos en una misma sesión de vacío.</i> | 36 |
| <i>Figura 3.5. Esquema del horno para el recocido de las bicapas metálicas y las partes que lo componen.</i> | 42 |
| <i>Figura 3.6. Panel del control del software WSxM para la medición de la rugosidad rms.</i> | 43 |
| <i>Figura 3.7. Perfiles trazados de las imágenes de AFM.</i> | 44 |
| <i>Figura 3.8. Perfil obtenido con el software de parámetros minimalistas.</i> | 45 |
| <i>Figura 3.9. Ajuste a parábolas de los valores del perfil de la Figura 3.8.</i> | 46 |
| <i>Figura 3.10. Detalle de la cabeza de medición implementada para medirla resistividad eléctrica con la técnica de cuatro puntas colineales.</i> | 47 |
| <i>Figura 3.11. Diseño del panel de control para la medición de la resistividad eléctrica de las aleaciones bimetálicas nanoestructuradas.</i> | 47 |

| | Pág. |
|---|-------------|
| <i>Figura 4.1. Morfología analizada por la técnica de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) para los dos grupos de aleaciones AuCu/Si. a) Primer grupo de muestras: variando la concentración atómica y manteniendo el espesor constante (100 nm aproximadamente). La temperatura de recocido fue de 400°C. b) Segundo grupo de muestras: variando la temperatura y manteniendo constante la concentración atómica (24:76) para los espesores: 159 nm y 320 nm.</i> | 51 |
| <i>Figura 4.2. Rugosidad rms de las aleaciones AuCu para diferentes concentraciones atómicas después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 52 |
| <i>Figura 4.3. Rugosidad rms para las aleaciones AuCu como función de la temperatura de recocido para diferentes espesores totales.</i> | 53 |
| <i>Figura 4.4. Secuencia de imágenes SEM para la aleación AuCu/Si (1:1), misma concentración atómica) después del tratamiento de recocido a 400°C. Se observa en las imágenes líneas interconectadas a un cristal de la aleación AuCu. Amplificaciones: a) 250X (escala = 100 μm), b) 1000X (escala = 20 μm)</i> | 55 |
| <i>Figura 4.5. Patrón de XRD de Au/Cu/Si antes y después del tratamiento de recocido a 400°C. La concentración atómica es 1:1.</i> | 56 |
| <i>Figura 4.6. Análisis EDS para la aleación AuCu/Si con concentración atómica 1:1 después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 57 |
| <i>Figura 4.7. Comportamiento del tamaño de grano para diferentes concentraciones atómicas para la aleación AuCu/Si después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 58 |

| | Pág. |
|--|-------------|
| <i>Figura 4.8. Comportamiento del tamaño de grano en función de la temperatura de recocido para diferentes espesores manteniendo la concentración atómica constante para las aleaciones AuCu/Si.</i> | 59 |
| <i>Figura 4.9. Comportamiento de la resistividad eléctrica para diferentes concentraciones atómicas para la aleación AuCu/Si después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 60 |
| <i>Figura 4.10. Comportamiento de la resistividad eléctrica como función de la temperatura para diferentes espesores totales de las aleaciones AuCu.</i> | 61 |
| <i>Figura 4.11. Morfología analizada por la técnica de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) para los tres grupos de aleaciones AuAl/Si, la temperatura de recocido fue de 400°C en todos los casos a) Primer grupo de muestras se varió la concentración atómica y manteniendo el espesor constante (100 nm aprox.). b) Segundo grupo de muestras se varió el espesor total de la aleación y manteniendo constante la concentración atómica de 50% de Au. c) Tercer grupo de muestras se varió el tiempo de recocido y manteniendo la concentración atómica y el espesor constante.</i> | 64 |
| <i>Figura 4.12. Rugosidad rms para el primer grupo de aleaciones AuAl/Si para diferentes concentraciones atómicas después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 65 |
| <i>Figura 4.13. Rugosidad rms de las aleaciones AuAl para diferentes concentraciones atómicas en función del espesor después del recocido a 400°C. Tamaño de la imagen $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.</i> | 66 |
| <i>Figura 4.14. Rugosidad rms para las aleaciones AuAl/Si a concentración atómica constante de 50% de Au y espesor constante de 100 nm para diferentes tiempos de recocido.</i> | 67 |

| | Pág. |
|---|-------------|
| <i>Figura 4.15. Análisis EDS para la aleación AuAl/Si con concentración atómica del 40% de Au después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 69 |
| <i>Figura 4.16. Resultados obtenidos mediante la técnica de XRD para diferentes concentraciones atómicas. En esta figura se puede observar la formación de compuestos intermetálicos (AuAl₂, AuAl, Au₂Al) dependiendo de la concentración atómica de Au.</i> | 71 |
| <i>Figura 4.17. Resultados obtenidos mediante la técnica de XRD para diferentes tiempos de recocido. La concentración atómica se mantuvo constante (50% de Au). Espesor de la muestra: 100 nm. En esta figura se puede observar la formación de una mezcla de compuestos intermetálicos (AuAl, Au₂Al).</i> | 72 |
| <i>Figura 4.18. Comportamiento del tamaño de grano para diferentes concentraciones atómicas para la aleación AuAl/Si después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 73 |
| <i>Figura 4.19. Comportamiento del tamaño de grano en función del espesor total de la aleación AuAl/Si para diferentes concentraciones atómicas después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 74 |
| <i>Figura 4.20. Resistividad eléctrica como función de la concentración atómica para las aleaciones AuAl/Si antes y después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 76 |
| <i>Figura 4.21. Resistividad eléctrica como función del espesor de la aleación AuAl/Si antes y después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 77 |
| <i>Figura 4.22. Resistividad eléctrica para el tercer grupo de aleaciones AuAl/Si como función del tiempo de recocido a 400°C.</i> | 77 |
| <i>Figura A.1. Diagrama de bloques del sistema de control de temperatura.</i> | 92 |
| <i>Figura A.2. Esquema del horno para el recocido de las bicapas metálicas y las partes que lo componen.</i> | 92 |

| | Pág. |
|---|-------------|
| <i>Figura A.3. Horno de vacío diseñado para la difusión de aleaciones binarias</i> | 93 |
| <i>Figura A.4. Panel de control del horno para el recocido de las bicapas metálicas diseñada en LabView 7.0.</i> | 96 |
| <i>Figura A.5. Diagrama de bloques del sistema de control de temperatura del horno de vacío.</i> | 97 |
| <i>Figura A.6. Curvas de calentamiento para diferentes temperaturas controladas. En esta figura se muestra el error porcentual.</i> | 98 |
| <i>Figura A.7. Curvas de calentamiento para la temperatura de 300°C. El error experimental es de alrededor de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.</i> | 98 |
| <i>Figura A.8. Curvas de calentamiento para un rango de temperaturas desde 50°C hasta 400°C con pasos de 50°C. El error experimental es de alrededor de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.</i> | 99 |

Índice de Tablas

| | Pág. |
|---|-------------|
| <i>Tabla 2.1. Parámetros de forma de las PMZ, señalados en la Figura 2.8.</i> | 29 |
| <i>Tabla 3.1. Propiedades físicas y parámetros de evaporación de los metales para la formación de las aleaciones nanoestructuradas.</i> | 38 |
| <i>Tabla 3.2. Relación de espesores para diferentes concentraciones atómicas de aleaciones nanoestructuradas AuCu y AuAl según la ecuación (3.10).</i> | 41 |
| <i>Tabla 4.1. Análisis EDS e imágenes SEM para los dos grupos de aleaciones AuCu después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 54 |
| <i>Tabla 4.2. Análisis EDS para el primer grupo de aleaciones AuCu/Si para diferentes concentraciones en peso y concentraciones atómicas después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 57 |
| <i>Tabla 4.3. Análisis EDS e imágenes SEM para el primero segundo y tercer grupo de aleaciones AuAl para: a) diferentes concentraciones atómicas, b) concentraciones atómicas constantes: % At = 33% de Au y % At = 66% de Au, c) concentración atómica constante (50% de Au) y espesor constante (100 nm) variando el tiempo de recocido (2, 4 y 6 horas) a 400°C.</i> | 68 |
| <i>Tabla 4.4. Análisis EDS para el primer grupo de aleaciones AuAl/Si para diferentes concentraciones en peso y concentraciones atómicas después del tratamiento de recocido a 400°C.</i> | 70 |

Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades morfológicas y eléctricas de aleaciones metálicas binarias nanoestructuradas de AuCu y AuAl depositadas por la técnica de evaporación libre sobre sustratos de silicio (100). Se realizó el diseño y construcción de un horno de vacío para la formación de aleaciones de película delgada. Estas bicapas depositadas (AuCu y AuAl) son recocidas a una temperatura entre 100°C y 400°C, mediante el horno en un ambiente de Argón, para llevar a cabo la interdifusión y formar la aleación. Se formaron dos tipos de aleaciones: AuCu y AuAl para diferentes concentraciones atómicas y espesores. Las aleaciones fueron caracterizadas morfológicamente usando las técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se realizó un estudio de la estequiometría usando espectroscopía por dispersión de energía (EDS), así como de la estructura cristalina por la técnica de difracción de rayos X (XRD). Finalmente, se estudió el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la concentración atómica y del espesor usando la técnica de cuatro puntas colineales. Se señala en los resultados de las aleaciones formadas la formación de segregaciones. También se demuestra que cambios abruptos en el tamaño de grano en la aleación provocan cambios abruptos en la resistividad eléctrica para diferentes concentraciones atómicas en las aleaciones AuAl y AuCu, por tanto existen valores en concentraciones atómicas que provocan decrementos en la resistividad eléctrica. Se concluye que las propiedades de la microestructura de las aleaciones están relacionadas directamente con las propiedades eléctricas de las aleaciones binarias AuCu y AuAl que sirven para el conocimiento de nuevas aplicaciones hacia los dispositivos microelectronicos.

Abstract

In this work, a detailed study on the preparation and characterization of thin metallic films binary alloys deposited by thermal evaporation on p-type Silicon is presented. The design and construction of a vacuum oven to diffuse and form thin films metallic alloys is discussed. The formed bilayers (AuCu y AuAl) were annealed between 100°C to 400°C through a vacuum oven with Ar atmosphere to obtain their interdiffusion and form alloys. Two groups of alloys were studied: AuCu and AuAl both for different atomic concentrations and thicknesses. The morphology of the binary alloys was characterized by means of atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscope (SEM) techniques. The bimetallic alloys stoichiometries were studied by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and the crystalline structure by X-Ray Diffraction (XRD). Finally, the electrical resistivity in binary alloys was studied by four probe technique. The binary alloys results show segregations in SEM studies. The results proves that abruptly changes in grain size in binary alloys cause abruptly changes in the electrical resistivities for different atomic concentrations in binary alloys AuCu and AuAl and therefore, exist atomic concentrations values that causes decrements in the electrical resistivities. Electrical resistivity and morphology are properties directly connected with the understanding the AuCu and AuAl metallic alloys and are useful to understand the new applications in microelectronic devices.

Prólogo

El progreso tecnológico y los avances científicos siempre marchan con un ritmo acoplado. En los últimos años el avance de la microelectrónica y nanoelectrónica han ocupado un papel muy importante en el desarrollo de la tecnología. La miniaturización de muchos elementos se debe a la posibilidad de manipularlos a bajas dimensiones, y de ahí la necesidad de estudiar las nuevas propiedades físicas que alcanzan los materiales cuando éstos son utilizados en dimensiones muy pequeñas. Se conoce que los metales y actualmente las aleaciones presentan propiedades diferentes cuando éstos son fabricados con espesores nanométricos, de aquí surge la necesidad de conocer con más detalle acerca de su comportamiento, mediante la experimentación y la modelación teórica de estos dispositivos y conocer las posibles aplicaciones de uso.

Los dispositivos microelectrónicos que existen en la actualidad consisten en un sustrato que sirve de soporte a un arreglo de materiales en forma de película delgada. La industria microelectrónica y optoelectrónica de películas delgadas son grandes impulsoras de la economía en los países de primer mundo. Este hecho se manifiesta por el explosivo crecimiento en las comunicaciones, procesamiento y almacenamiento de la información, y aplicaciones diversas. Los frutos de estas tecnologías han fertilizado expandiendo el uso de las películas delgadas en distintas áreas, como por ejemplo, recubrimientos de todo tipo (óptico, decorativo, ambiental y resistente al desgaste), biotecnología, así como la generación y conservación de la energía.

En este trabajo se estudian las propiedades morfológicas y eléctricas de aleaciones binarias nanoestructuradas de AuCu y AuAl depositadas por la técnica de evaporación libre sobre sustratos de silicio (100). Estas aleaciones se preparan en un horno en un ambiente de Argón. Se discuten la morfología, estequiometría, composición de estas aleaciones y el impacto que tienen en la

resistividad eléctrica. Esta metodología para la formación de aleaciones binarias nanoestructuradas fue desarrollada en el Laboratorio de Microscopía del Departamento de Física Aplicada del Cinvestav Unidad Mérida.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera:

En el Capítulo 1 se presentan los conceptos básicos de las aleaciones y se discuten los trabajos más importantes realizados referentes a las aleaciones binarias de AuCu y AuAl así como sus diagramas de fase. En el Capítulo 2 se explican las técnicas de caracterización morfológica, estequiométrica y eléctrica para las aleaciones binarias. En el Capítulo 3 se presenta una revisión de las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo para el crecimiento y formación de las aleaciones binarias. El procedimiento experimental utilizado y las características de los equipos utilizados, son descritos también en el capítulo. Al final de este capítulo se presenta un modelo teórico para la estimación del tamaño de grano a partir de las imágenes de AFM. Por último, en el Capítulo 4 se presenta la discusión y los resultados de las mediciones experimentales realizadas usando las técnicas descritas en el capítulo 3 sobre las diferentes aleaciones formadas sobre sustratos de Silicio. Para finalizar, se discuten las principales conclusiones de este trabajo de tesis y los logros obtenidos.

Objetivos del trabajo

Actualmente el avance de la microelectrónica, juega un papel muy importante en el desarrollo de la tecnología. La miniaturización de muchos elementos se debe a la posibilidad de manipularlos a bajas dimensiones y de ahí la necesidad de estudiar las nuevas propiedades físicas que alcanzan los materiales cuando éstos son utilizados en dimensiones muy pequeñas. Se conoce que los metales y actualmente las aleaciones presentan propiedades diferentes a las llamadas en bulto (bulk) cuando éstos son fabricados con espesores nanométricos, de aquí surge la necesidad de conocer con más detalle acerca de su comportamiento mediante la experimentación y la modelación teórica de estos dispositivos y conocer las posibles aplicaciones de uso.

Objetivos generales

El objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades morfológicas y eléctricas de aleaciones binarias AuCu y AuAl de dimensiones nanométricas con diferentes concentraciones y espesores depositadas por la técnica de evaporación libre sobre sustratos de Si (100).

Objetivos particulares

Para poder conseguir el objetivo general se llevaron al cabo los siguientes objetivos particulares:

- Diseño y construcción de un horno al vacío para la interdifusión de las bicapas metálicas Au, Cu y Al para la formación de aleaciones nanoestructuradas en un rango de temperaturas entre 100°C y 400°C.

- Caracterización de las aleaciones nanoestructuradas: rugosidad rms, morfología, composición elemental, estructura cristalina y resistividad eléctrica por microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia por dispersión de energía (EDS), difracción de rayos X (XRD) y la técnica de cuatro puntas, respectivamente.
- Estimación del tamaño de grano de las aleaciones nanoestructuradas a partir de las imágenes de AFM usando el método minimalista para diferentes concentraciones atómicas y espesores totales.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se muestra una revisión general acerca de las tecnologías existentes de las aleaciones de película delgada, así como las aplicaciones actuales de los sistemas película/sustrato. Se recomienda al lector interesado que desee profundizar en algún tema específico, consultar las referencias indicadas durante el desarrollo del capítulo.

1.1 Antecedentes

Los dispositivos electrónicos tienen cada vez una mayor utilidad en nuestras vidas. Las aplicaciones cubren muchas áreas como la electrónica, tecnología de la información, ingeniería, aplicaciones automovilísticas, transporte, diagnóstico y tratamientos médicos, etc. La construcción de estos dispositivos involucra elaborados procesos de fabricación que están basados en el entendimiento de la ciencia de los materiales y de la física del estado sólido. La funcionalidad del dispositivo puede incluir muchas disciplinas como: microelectrónica, acustoelectrónica, optoelectrónica, elementos de spinelectrónica o alguna combinación de éstos. Esta funcionalidad es lograda con un diseño cuidadoso de capas de metales depositadas sobre semiconductores como el Si y/o aislantes como el vidrio. Estos dispositivos son micro y nanoestructurados por técnicas de litografía sofisticada, de tal forma que es posible controlar las propiedades deseadas. Para la fabricación de estos dispositivos electrónicos se requiere un buen control de las propiedades de los materiales. Esto no sólo concierne a las propiedades físicas del material, sino también a la morfología y la estructura cristalina de la película delgada y ha sido determinado por medio de técnicas de depósito y procedimientos de poscrecimiento como el recocido. Por

tal situación se han creado una gran variedad de métodos y herramientas de análisis, tanto teóricos como experimentales para asegurarse que el proceso de depósito es confiable. Estas herramientas no solamente incluyen técnicas en el espacio real (microscopía) y en el espacio recíproco (difracción), sino hasta técnicas espectroscópicas, mediciones eléctricas de transporte, análisis de esfuerzos y deformaciones, investigación de electromigración entre otras.

Se han estudiado las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de películas delgadas desde mediados del siglo pasado sobre todo para aplicaciones electrónicas. Esta rama ha tenido extraordinarios avances en años recientes. El gran desarrollo de la electrónica y sus aplicaciones han dado un gran auge a la disminución en las dimensiones de muchos dispositivos electrónicos.

Los circuitos integrados que ahora llegan al mercado operan mediante transistores de apenas 50 nanómetros de anchura (50×10^{-9} m) (Hutchenson, 2004), es decir la milésima parte de un cabello humano. Estas diminutas dimensiones permiten encapsular una gran cantidad de componentes en un solo bloque (por ejemplo un microprocesador). La reducción del tamaño de las compuertas (elementos de transistor que abren y cierran el paso de la corriente eléctrica) no constituye un objetivo sino más bien una consecuencia. Por tanto, entre más estrechas son estas compuertas, más de prisa pueden conmutar los transistores, lo que permite elevar los límites de velocidad en los circuitos. De ahí que, al crecer el número de transistores de un microprocesador, aumente también su velocidad. Hasta ocho niveles de cableado conectan ahora los millones de transistores que se integran en un microprocesador típico (Wetzig y Schneider, 2003).

Los metales como la plata (Ag), cobre (Cu), oro (Au), aluminio (Al) y sus aleaciones son materiales usados como conductores eléctricos en los dispositivos microelectrónicos. Las nanopelículas metálicas presentan propiedades físicas (eléctricas, térmicas y mecánicas) distintas a la de bulto y actualmente son objeto de nuevas investigaciones.

1.2 Avance de la tecnología de las películas delgadas

La tecnología de las películas delgadas, los materiales de baja dimensión y todo el campo de la nanotecnología necesita saber y entender las propiedades termo-eléctricas para poder predecirlas para nuevas aplicaciones (Lacour, *et al.*, 2003). Algunas propiedades eléctricas y térmicas de nano-películas metálicas reportadas en la literatura han demostrado diferentes valores, comparadas con los del material en el bulto (Shi, *et al.*, 2004; Song y Chen, 2004; Maluf, 2000). Algunas veces no existe un método experimental para medir las propiedades físicas debido al nano-tamaño. Entre algunas de estas técnicas recientes se encuentra la nanocalorimetría, que sirve para medir la capacidad calorífica, el calor latente de fusión y el punto de fusión en películas delgadas de materiales a dimensiones muy pequeñas (Zhang, *et al.*, 2000).

La tendencia actual hacia la miniaturización ha sido reforzada por la tecnología de las películas delgadas en la rama de la ciencia de los materiales (Avilés, *et al.*, 2003). La industria microelectrónica ha sido la más beneficiada con esta tecnología. Las interconexiones metálicas en los dispositivos microelectrónicos son hechos en su mayoría con oro, aluminio, cobre y aleaciones. El oro posee una conductividad eléctrica y térmica baja después de la plata y el cobre, es estable químicamente, pero posee una movilidad superficial alta durante la aplicación de una corriente eléctrica. Un ejemplo de este fenómeno es el efecto de electromigración, éste causa fallas en las interconexiones metálicas debido a la morfología del material (Quintana, *et al.*, 2005).

Las películas delgadas tienen una gran variedad de aplicaciones, como en celdas solares, dispositivos microelectrónicos, sensores, guías de ondas, memorias ópticas, máscaras fotolitográficas, contactos eléctricos entre otros. Una aplicación reciente de las películas delgadas es la fabricación de sistemas microelectromecánicos (MEMS) (Puers, *et al.*, 1998). Entre algunas de las aplicaciones de la microtecnología de los MEMS están los sensores de presión, aceleración y micromotores (Zhang, *et al.*, 2000; Ilene y Vishniac, 1998). Se ha demostrado que los dispositivos MEMS pueden ser manufacturados en una gran área de sustratos de vidrio y plástico, usando películas delgadas de materiales

como silicio amorfo, nitruro de silicio y aluminio (Boucinha, *et al.*, 2000). La activación térmica es una de las opciones disponibles en los MEMS (Gaspar, *et al.*, 2002). Esta activación consiste en flexionar una bicapa de dos materiales de diferente coeficiente térmico de expansión. Conforme la temperatura cambia se tiene una incompatibilidad en el esfuerzo desarrollado en la interfase, debido a los diferentes esfuerzos producidos en la bicapa (Timoshenko, 1925; Lai, *et al.*, 1997). Los esfuerzos térmicos pueden inducir a deformaciones acompañadas por deslizamientos interfaciales y finalmente su fractura.

1.3 Aleaciones metálicas

Una aleación es una mezcla de un metal principal con otros elementos que sirven para mejorar las propiedades físicas y mecánicas del metal puro. Ésta se lleva a cabo variando la composición porcentual de los elementos constituyentes de la aleación; por tanto, se puede conseguir un rango de propiedades diferentes para una amplia gama de aplicaciones.

El acero y otras aleaciones férricas son las más comunes debido a la gran variedad de propiedades que presentan, a la facilidad en su producción y al bajo costo de fabricación. Sin embargo, los principales inconvenientes que se tienen en este tipo de aleaciones son: 1) densidad relativamente alta, 2) conductividad eléctrica comparativamente baja y 3) susceptibilidad a la corrosión en medios comunes. Por estos motivos se han desarrollado muchos tipos de aleaciones que abarcan una enorme gama de propiedades tanto físicas como químicas (Askeland y Phulé, 2004).

Las aleaciones de cobre son ampliamente usadas en una gran variedad de áreas en la industria debido a sus buenas propiedades físicas, excelente resistencia a la corrosión y bajo costo. Por ejemplo, las aleaciones de cobre-níquel son usadas como tubos condensadores en ambientes salinos, las aleaciones de cobre-zinc son de gran importancia en la ingeniería civil. Estas aleaciones también son usadas como tubos intercambiadores de calor en la industria de la generación de energía así como aplicaciones decorativas. La aleación

Cu₁₈Ni-20Zn conocida también como plata niquelada es usada para herramientas y joyería (Kosec y Milošev, 2007).

1.4 Aplicaciones de las aleaciones

La investigación de nuevos materiales con base en aleaciones bimetálicas, usando metales de transición para su aplicación en la industria aeroespacial y metal-mecánica, es debida a su propiedad anticorrosiva, alta dureza y resistencia a la degradación a altas temperaturas de operación. Actualmente, en la elaboración de aleaciones de metales de transición de carácter metaestables con tamaño de grano nanométrico son aplicados los procesos de solidificación rápida (melt-spinning), aleado mecánico, fusión por láser, rocío térmico (thermal spraying), haces iónicos (ion mixing), reacción en estado sólido (solid state reaction), evaporación rápida en vacío y erosión catódica a magnetrón, entre otras (Ahmed y Malik, 1984; Malishev, *et al.*, 1994; Hayden, *et al.*, 1991; Edelstein y Cammarata, 1996). La caracterización de estas aleaciones se enfoca, principalmente, en su microestructura, en la dependencia de la dureza con la composición y el tamaño de grano, en las diferentes fases que se generan, respecto a los tratamientos térmicos y en sus propiedades anticorrosivas. Como resultado directo de su caracterización se ha reportado que la dureza se incrementa cuando el tamaño de grano disminuye, las aleaciones se producen normalmente a menores temperaturas de formación y sus parámetros de red cristalográfica dependen directamente de su composición (Bourdell, 1995). Por último, la resistencia al desgaste, a la corrosión y a la degradación térmica son superiores respecto a la misma aleación pero con tamaño de grano micrométrico (Suryanarayana, 1995).

1.5 Aleaciones de película delgada

La ciencia de los nuevos materiales requiere de herramientas para la preparación y caracterización de sus propiedades. Actualmente las propiedades físicas de películas delgadas y sus aleaciones son de gran interés, debido a que las interconexiones de los dispositivos electrónicos juegan un papel preponderante en el futuro de la nanotecnología. Entre algunas propiedades podemos mencionar la resistividad eléctrica de una película delgada metálica, la cual depende

principalmente del espesor y de las condiciones de preparación (Ohring, 1992; Bid, *et al.*, 2006; Camacho y Oliva, 2006; Alonzo-Medina y Oliva, 2007; Maldonado, *et al.*, 2006). Particularmente, las aleaciones metálicas asumen una gran importancia para aplicaciones industriales, debido a su alta resistencia a la corrosión y sus propiedades mecánicas (Oudar, 1975; Mesa-Laguna, *et al.*, 2005). Se han propuesto diferentes procesos para la fabricación de estos materiales, basados en metales de transición (Au, Al y Cu), como evaporación libre (Inagaki, *et al.*, 1981), electrodeposición pulsada (Wang, *et al.*, 2007) y erosión catódica ó sputtering (Xu, *et al.*, 2007).

1.6 Aleaciones AuCu

Las aleaciones de cobre son ampliamente utilizadas como materiales conductores, debido a su alta conductividad eléctrica (Pfeiler y Sprusil, 2002). Las propiedades eléctricas de las aleaciones AuCu han sido investigadas en forma de bulto, pero muy poco se ha estudiado en geometrías de capa delgada. Se ha reportado que las películas de oro y cobre en geometría de capa delgada muestran un gran incremento en la resistividad eléctrica, conforme el espesor disminuye (Camacho y Oliva, 2005), esto es de gran importancia en los dispositivos del alta integración, donde las interconexiones de los cables se aproximan a la longitud del camino libre medio del electrón (39 nm a temperatura ambiente para el Cu) (Hanaoka, *et al.*, 2002).

Las fases de la aleación AuCu son complejas, debido a la existencia de dos estructuras cristalográficas en fases ordenadas (*Figura 1.1*). Se ha reportado (Johansson y Linde, 1936) que la primera fase es una superred formada entre 375°C y 408°C. Esta superred está formada por aproximadamente 10 celdas de tipo cúbica centrada en caras (FCC). La estructura es ortorrómbica con dos ejes casi iguales y el tercero con aproximadamente diez veces su longitud. La segunda fase se encuentra por debajo de 375°C, esta aleación tiene una estructura tetragonal y su fase es ordenada.

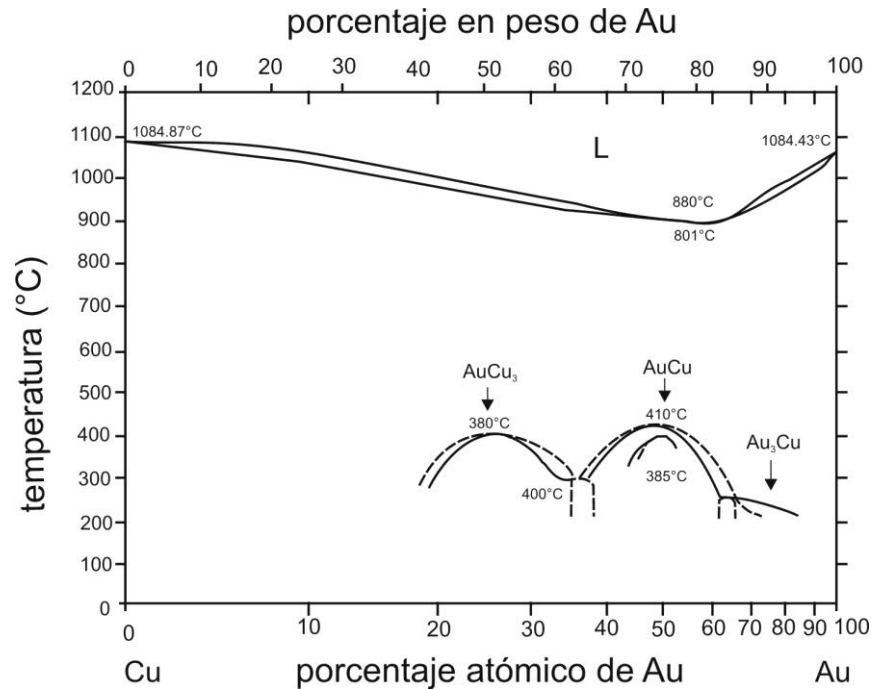


Figura 1.1. Diagrama de fase del sistema AuCu.

Aunque se han reportado los diferentes mecanismos de difusión, los investigadores han asumido que el principal elemento de difusión en estas aleaciones es el Au; sin embargo, no se tiene evidencia reportada que sustente esta suposición (Takei y Francombe, 1968; Noolu, *et al.*, 2004).

1.7 Aleaciones AuAl

Las aleaciones AuAl han sido de gran interés en la ciencia de los materiales, debido a sus aplicaciones en la microelectrónica (Xu, *et al.*, 2007; Iida y Nakamura, 1997; Passagrilli, *et al.*, 2002; Uno y Tatsumi, 2000). La cinética de difusión que se forma de estas aleaciones binarias han sido extensamente estudiadas por diferentes técnicas, tales como reflectancia óptica (Weaver y Brown, 1962; Lolesnikov, *et al.*, 1972), resistividad eléctrica (Weaver y Parkinson, 1970) al igual que sus propiedades mecánicas (Takei y Francombe, 1968) durante su tratamiento de recocido. La identificación de las fases en estas aleaciones se han analizado por difracción de rayos X (Lolesnikov, *et al.*, 1972; Francombe, *et al.*, 1967; Campisano, *et al.*, 1975), difracción de electrones (Passagrilli, *et al.*,

2002; Francombe, *et al.*, 1967), iones de He^+ de alta energía retrodispersados (Campisano, *et al.*, 1975), entre otras.

El diagrama de fase de una aleación AuAl puede ser dividida en seis secciones principalmente (Ver *Figura 1.2*). La primera sección podemos encontrarla entre 0% y 50% de concentración atómica de Au, en esta región se forma la aleación AuAl_2 . La segunda sección se encuentra cuando las concentraciones atómicas son iguales, en esta sección se genera la aleación AuAl. La tercera sección es encontrada entre el 50% y 65% de Au, en esta región la aleación formada es Au_2Al . La cuarta sección se encuentra entre 65% y 70% y se forma Au_5Al_2 . Entre el 70% y 80% de Au, se encuentra la quinta sección, en esta región se encuentra la aleación Au_4Al . Finalmente para concentraciones superiores al 80% de Au (sexta región), se tiene una banda de miscibilidad. En esta región no hay solubilidad en la aleación y esta no puede ser generada.

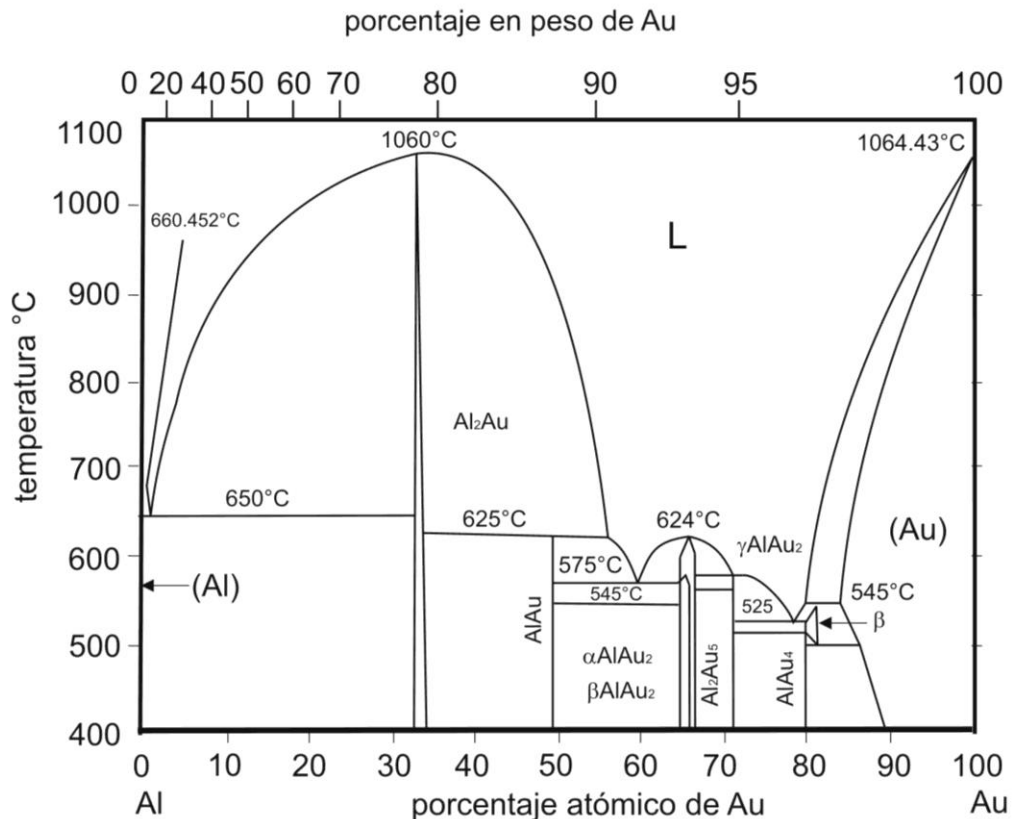


Figura 1.2. Diagrama de fase del sistema AuAl.

1.8 Hipótesis de trabajo

Debido a la importancia científica y tecnológica que estos materiales representan, este trabajo se enfoca a estudiar las propiedades morfológicas y eléctricas de aleaciones bimetálicas AuAl y AuCu, sobre sustratos de Silicio (100) depositados por la técnica de evaporación libre, por diferentes técnicas de caracterización. Estas bicapas son crecidas para diferentes concentraciones atómicas de Au y espesores totales de las muestras. Posteriormente se les realiza un tratamiento térmico a diferentes temperaturas para formar la aleación y así estudiar la relación que existe entre la morfología superficial y las propiedades eléctricas generadas debido al tratamiento térmico (recocido) recibido.

Capítulo 2

Técnicas de Caracterización

Con la finalidad de estudiar el comportamiento de las aleaciones de película delgada, en este Capítulo se presentan los principios de las técnicas experimentales de caracterización. Además, se analiza el modelo teórico para la estimación de la resistividad eléctrica y el tamaño de grano en las aleaciones a partir de perfiles lineales tomados de las imágenes de AFM.

2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

2.1.1 Introducción

La microscopía AFM se basa en el escaneo de la superficie de una muestra con una punta muy aguda, de un par de micras de largo y menos de 10 nm de diámetro. La punta se localiza al final del cantilever. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantilever se doble o flexione. Son varias las fuerzas que contribuyen a la flexión del cantilever siendo la más común la fuerza de van der Waals. En el AFM, cualquier tipo de sólido puede ser estudiado: aislantes, semiconductores y conductores de tipo transparente así como materiales opacos. Las superficies pueden ser estudiadas en medios como el aire, en líquidos o en ultraalto vacío con campos de visión desde algunos nanómetros hasta del orden de $250 \times 250 \mu\text{m}$. Debido a la forma en que se adquieren los datos en AFM, se pueden realizar distribuciones estadísticas acerca de la morfología del material como rugosidad, distribuciones de alturas, tamaño de grano entre otras. Algunas de las aplicaciones industriales pueden ser: análisis de componentes ópticos, partes mecánicas, muestras biológicas y estudios de control de calidad en donde la superficie del material es de gran importancia (Brundle, *et al.*, 1992).

2.1.2 Principio de operación del AFM

En el AFM se utiliza una punta montada sobre un cantilever flexible. Cuando la punta se encuentra a algunos Å de la superficie de la muestra, las fuerzas de repulsión de van der Waals entre los átomos de la punta y la muestra causan una deflexión en el cantilever (*Figura 2.1*). La magnitud de la deflexión depende de la distancia d entre la punta y la muestra. La retroalimentación (lazo cerrado) del escáner se realiza en base a la señal del PSPD (Position Sensitive Photodiode).

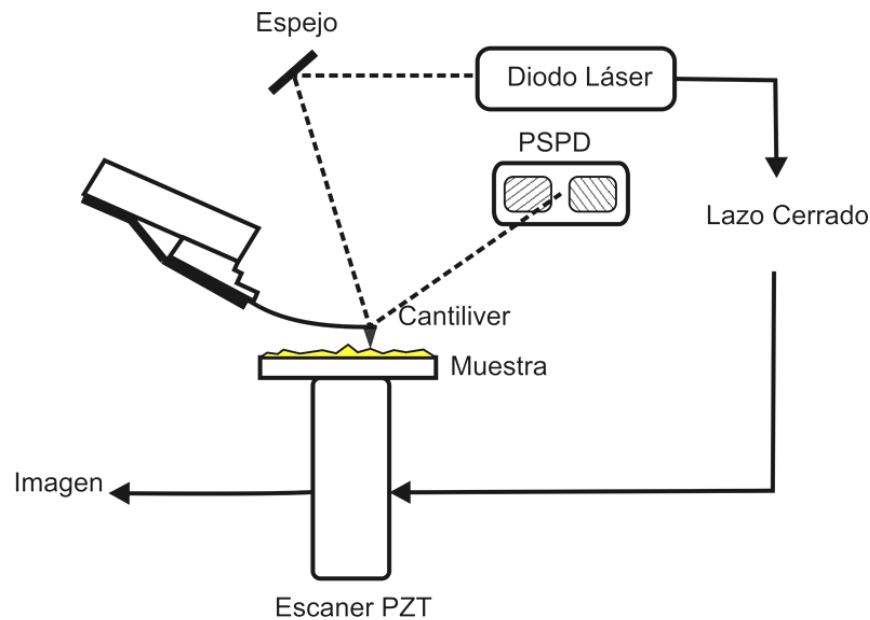


Figura 2.1. Diagrama esquemático para microscopía de fuerza atómica (AFM).

La técnica de AFM emplea transductores piezoeléctricos que sirven para realizar el barrido de la muestra. Se cuenta con un sistema de control de lazo cerrado que mantiene una separación constante entre la punta y la muestra. Esta separación constante entre la punta y la muestra genera una deflexión en el cantilever que es medida con precisión. La flexión en el cantilever se debe a la fuerza que se le aplica (entre 30 y 50 nN). La imagen es generada realizando un monitoreo de la deflexión del cantilever y el barrido recorrido por la punta en los ejes X e Y, de esta forma se genera un perfil en tres dimensiones. Para poder generar una imagen de resolución atómica se requiere una muestra limpia.

Cuando se tienen muestras que tienen polvo en la superficie se generan imágenes de mala calidad y no representa fielmente la superficie.

La técnica de AFM puede ser usada en tres modos de medición, el modo contacto, modo no contacto y el modo contacto intermitente (tapping).

2.1.2.1 Modo contacto.

En este modo de aplicación de la técnica AFM, la punta mantiene un contacto físico suave con la muestra. La punta se une al final del cantilever con una constante de resorte de valor bajo, que la constante de resorte efectiva que mantienen los átomos de la muestra. Conforme la punta barre la superficie, la fuerza de contacto origina la flexión del cantilever, de modo que éste se adapta a la superficie topográfica de la muestra. Otras dos fuerzas han de considerarse también en la AFM de contacto:

- La fuerza de capilaridad ejercida sobre una lámina de agua delgada que a menudo está presente en el medio ambiente.
- La fuerza ejercida por el mismo cantiléver.

La fuerza total que ejerce la punta sobre la muestra es la suma de las fuerzas de capilaridad y del cantilever, y debe equilibrar a la fuerza repulsiva de van der Waals. La magnitud de la fuerza total que se ejerce sobre la muestra varía entre 10^{-8} y 10^{-7} N. Para obtener una imagen gráfica de la superficie, se detecta la posición del cantilever, mediante el empleo de técnicas ópticas. Una radiación láser incide sobre el dorso especular del cantilever, y de ahí se refleja sobre un foto-detector sensible a la posición del haz reflejado.

La relación entre la longitud del camino recorrido por la radiación láser entre el cantilever y el detector y la longitud propia del cantiléver origina una amplificación mecánica. Como resultado el sistema puede detectar movimientos verticales de la punta del cantilever inferiores a los Å. Se puede trabajar en modo de fuerza constante o modo de altura constante.

Entre las ventajas y desventajas más importantes de la técnica AFM de modo contacto, se encuentran:

- **Ventajas:** se tiene una amplia gama de tipos de muestras que se pueden analizar así como se pueden realizar medidas de elasticidad; medidas *in situ* en una celda líquida o en la celda electroquímica y tiene buenas resoluciones verticales y horizontales.
- **Desventajas:** la punta está en contacto con la superficie; problemas de destrucción de la punta o modificación de la superficie, arrastre de partículas, las capas de agua absorbida generan problemas de importantes fuerzas de capilaridad; carga electrostáticas de la superficie.

2.1.2.2 Modo no contacto

En esta técnica se excita el cantilever cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra, a una distancia comprendida entre 10 y 100 Å. El modo no- contacto del AFM se utiliza cuando no se quiere modificar la superficie que se mide. La fuerza que ejerce la punta sobre la muestra es muy baja, 10^{-12} N. El trabajo con fuerzas tan débiles hace imposible usar el modo de fuerza constante, y además éstas son difíciles de medir. La sensibilidad de la técnica proviene de la frecuencia de resonancia del cantilever. El cantilever vibra a frecuencias de 100 a 400 kHz y amplitudes de 10 a 100 Å, y conforme se acerca la punta a la superficie se detectan cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud, con una resolución vertical por debajo de los Å.

- **Ventajas:** no existe modificación ni contaminación de la superficie de la muestra; se pueden medir diferentes gradientes de fuerza (magnética, electrostática, etc.).
- **Desventajas:** para resoluciones altas se requiere que la punta se sitúe muy cerca de la superficie; el barrido debe ser muy lento para no perder el “contacto” con la superficie; la oscilación de la punta se puede ver frenada por la existencia de capas de agua/contaminación; las gotas de agua se confunden con la topografía de la muestra.

2.1.2.3 Modo contacto intermitente (modo tapping)

Uno de los inconvenientes que presenta la técnica AFM es el deterioro que ocasiona en algunas muestras por el arrastre continuo de la punta sobre la superficie de la muestra. Para remediar este problema se utiliza una variante de la técnica AFM conocida popularmente como *Tapping Mode*. En esta aplicación, la punta está en contacto intermitente con la superficie mientras se realiza el barrido. La variación de la amplitud de oscilación de la punta, debida a la amortiguación sobre la superficie es lo que se utiliza como señal de control. Esta técnica evita las fuerzas de laterales y de fricción que ocurren en la AFM, y en general solventa algunas de las limitaciones de las técnicas AFM y no contacto-AFM. Entre las principales ventajas y desventajas que se tienen en este modo se tienen:

- **Ventajas:** medida muy estable; fuerza de presión muy débil; resolución elevada; proporciona las mejores prestaciones para la medida topográfica de alta resolución; evita imágenes artificiales que ocurren en AFM. Elimina ruidos que afectan en bajas y altas frecuencias.
- **Desventajas:** no puede trabajar en medio líquido debido a que no se llega a resolución atómica; barridos más lentos.

2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

2.2.1 Introducción

Tradicionalmente los instrumentos utilizados para la caracterización de materiales a baja escala han sido los microscopios ópticos. El microscopio óptico ofrece a los científicos una “vista rápida” de las muestras a analizar. Conforme se ha incrementado la complejidad en las investigaciones, el microscopio óptico ha sido reemplazado por instrumentos con mayor resolución espacial y profundidad de campo. Sin embargo, el microscopio óptico continúa siendo una herramienta de utilidad para las nuevas investigaciones.

Para poder caracterizar los materiales de manera detallada, el microscopio óptico ha sido reemplazado por dos instrumentos: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope-TEM) y el microscopio electrónico

de barrido (Scanning Electron Microscope-SEM). Estas técnicas proporcionan una gran cantidad de información acerca del material a analizar con alta resolución.

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos analíticos usados para realizar una “vista rápida” de la muestra, en donde el microscopio óptico no posee una resolución adecuada. En la técnica de SEM, un haz de electrones es enfocado sobre la muestra y este haz de electrones realiza un barrido XY sobre un área rectangular. Conforme el haz de electrones interactúa con la muestra se generan diferentes señales (electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc.) las cuales son detectadas. Estas señales detectadas sirven para modular el brillo y contraste del tubo de rayos catódicos o monitor, el cual realiza un barrido XY sobre la pantalla en sincronismo con el rastreo sobre la muestra, de tal forma que se genera la imagen en la pantalla. Esta imagen es altamente amplificada y tiene la apariencia de aquella de un microscopio tradicional, pero con mucha más profundidad de campo y resolución (Brundle, *et al.*, 1992). La amplificación corresponde a la relación geométrica directa entre las dimensiones del área barrida sobre la muestra y aquellas de la pantalla de observación.

2.2.2 Principio de operación del SEM

En la técnica de SEM, una fuente de electrones es enfocada (en vacío) dentro de un área determinada de una muestra, ésta es barrida para el estudio morfológico como se observa en la *Figura 2.2*. Conforme los electrones penetran en la superficie, ocurren un gran número de interacciones, dando como resultado la emisión de electrones o fotones desde (o a través) de la superficie. Una fracción considerable de electrones emitidos son colectados por unos detectores, y la salida puede ser usada para modular la luminosidad del tubo de rayos catódicos (TRC) o monitor, cuyas entradas x e y son enviadas de manera sincronizada con los voltajes x e y del haz de electrones. De esta manera es producida la imagen en el TRC; cada punto que es tomado de la muestra es mapeado directamente en un punto en la pantalla.

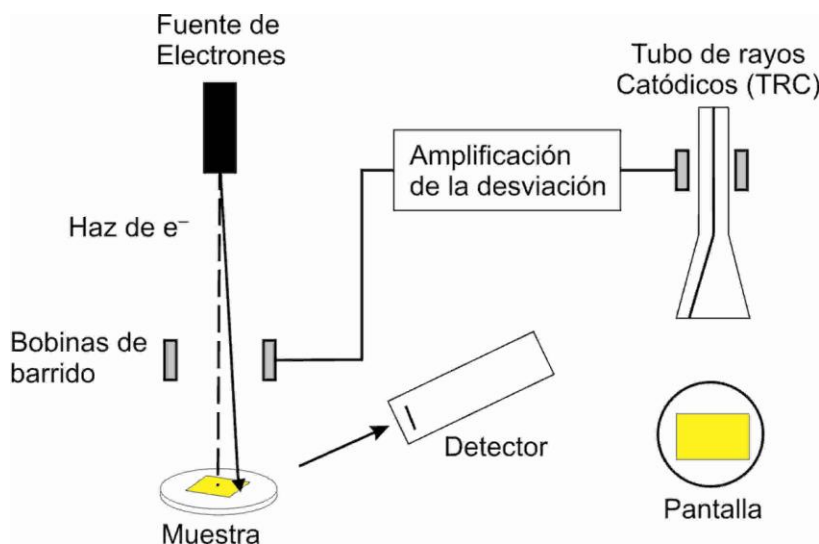


Figura 2.2. Diagrama esquemático para microscopía electrónica de barrido (SEM).

Entre algunas de las aplicaciones que tiene la técnica SEM se encuentran: la imagen topográfica, análisis de dispersión energía por rayos X y el uso de mediciones de las señales retrodispersadas para determinar cualitativamente la composición de aleaciones. En la literatura se encuentran también entre otras aplicaciones enfocadas hacia el área de ciencias biológicas, medicina y micro-robótica.

La técnica de SEM puede ser usada también para identificar información cristalográfica. Las superficies que presentan estructura granular (fracturas superficiales, estructuras fractales) pueden ser caracterizadas por el tamaño de grano y su forma. Los electrones pueden ser transmitidos a través de la red cristalina, y cuando ocurre esta transmisión, algunos electrones retrodispersados pueden salir de la superficie. Los patrones generados transmitidos pueden ser utilizados para determinar esfuerzos y parámetros en la red cristalina del material.

2.3 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS)

2.3.1 Introducción

Cuando los átomos en el material son ionizados por la incidencia de electrones de alta energía, éstos emiten rayos X característicos. EDS son las

siglas que describen la técnica de espectroscopía de rayos X. Esta técnica se basa en la recolección y dispersión de energía de los rayos X característicos. Un sistema EDS consiste: en una fuente de radiación de alta energía, usualmente electrones; la muestra, un detector de estado sólido, usualmente hecho de litio difundido en silicio, Si (Li); y un sistema de procesamiento electrónico. Los espectrómetros EDS son los más frecuentemente usados y conectados a las columnas de los instrumentos que generan electrones. Los rayos X entran al detector de Si (Li) y son convertidos en señales que serán procesadas electrónicamente en un histograma de energía de los rayos X. El espectro de rayos X consiste en un conjunto de picos representativos del tipo y cantidad relativa de cada elemento en la muestra. El número de cuentas en cada pico puede ser convertido en la composición elemental en peso o composición atómica comparándola con patrones de elementos estándar.

Las primeras mediciones reportadas acerca de las características de los picos del espectro de rayos X fueron en 1913 por Henry Moseley (Brundle, *et al.*, 1992). Este físico británico encontró que los picos de energía son directamente proporcionales al cuadrado del número atómico que emite esos picos.

La técnica EDS tiene otras modalidades adicionales (dependiendo del modelo del equipo), incorporadas dentro de la columna donde se genera la radiación de electrones, tales como: microanalizador electrónico de muestras (electron probe microanalyzer-EPMA) y el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope-TEM).

La técnica EDS ha sido usada en la industria para el control de calidad y análisis de varios tipos de materiales incluyendo: computadoras, semiconductores, metales, concretos y polímeros. EDS también ha sido usada en el área de física médica, en el análisis de sangre, tejidos, huesos y órganos; en control de la contaminación, arqueología, oceanografía y análisis forenses (Brundle, *et al.*, 1992).

2.3.2 Principio de operación de EDS

2.3.2.1 Generación de los rayos X

Los rayos X son producidos como resultado de la ionización o excitación de los átomos por radiación de alta energía, de donde los electrones en las capas interiores son removidos. Para que regresen los átomos ionizados o excitados a su estado basal, los electrones de alta energía de las capas superiores llenan la vacante interior y durante el proceso realizado estos átomos liberan una cantidad de energía igual a la diferencia de energía entre las dos capas. Este exceso de energía, que es único para cada transición atómica, ocasiona la emisión de rayos X característicos o su absorción y posterior emisión de electrones Auger.

2.3.2.2 Instrumentación en EDS

El sensor de la técnica EDS es un diodo hecho de cristal de Silicio con átomos difundidos de Litio. Cuando los fotones de rayos X entran en la región del detector, existe una alta probabilidad de ionizar los átomos de Silicio a través del efecto fotoeléctrico. Estos rayos X resultantes regresan produciendo un número de pares electrón-hueco en el sistema Si (Li). Los portadores de carga pueden moverse libremente a través de la red cristalina y son registrados por el detector de contacto bajo la acción de la polarización del campo. Este campo es producido por la señal en la compuerta de un transistor de efecto campo (FET) montado directamente detrás del cristal detector. El transistor forma una etapa de entrada de preamplificación de una carga sensible bajo ruido. La salida preamplificada es alimentada al amplificador principal, donde la señal es finalmente amplificada a niveles que pueden ser procesados por un convertidor analógico-digital (ADC) del analizador de multicanal (MCA), ver *Figura 2.3*. La altura del pulso de la salida amplificada es proporcional a la entrada de pulso preamplificada, y por tanto; proporcional a la energía de los rayos X. Los detectores son mantenidos al vacío a la temperatura del nitrógeno líquido para la reducción de ruido electrónico y para inhibir la difusión del Litio debido a la polarización aplicada. En la actualidad existen algunos sistemas comerciales que trabajan sin la necesidad de nitrógeno líquido.

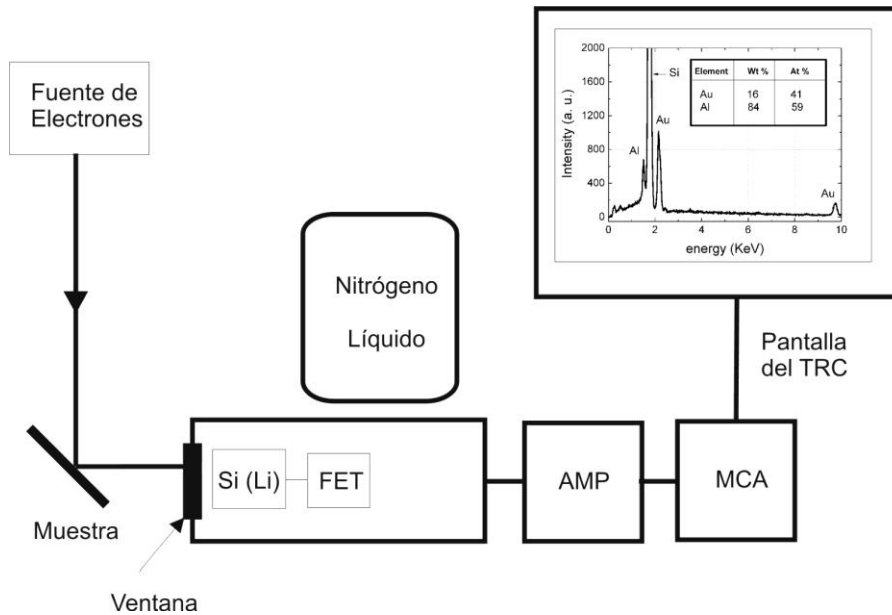


Figura 2.3. Diagrama esquemático para la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).

2.4 Difracción de Rayos X (XRD)

2.4.1 Introducción

La técnica de difracción de rayos X (XRD) es una técnica muy poderosa usada para identificar las fases cristalinas en un material y para la medición de las propiedades estructurales (esfuerzos, tamaño de grano, orientación preferencial y defectos estructurales) de estas fases. La técnica de XRD también es usada para determinar el espesor de películas delgadas y multicapas y arreglos atómicos de materiales amorfos (incluyendo polímeros) y sus interfaces. Por otro lado, la técnica de XRD ofrece una precisión incomparable en la medición de espaciamentos interatómicos y es una técnica usada para la determinación de esfuerzos intrínsecos. XRD es una técnica no destructiva en donde no hay contacto con la muestra, el cual la hace ideal para estudios *in situ*. La técnica XRD es más sensible para elementos de número atómico alto (Z), debido a que la dispersión de rayos X es mayor para átomos más pesados que para los de bajo número atómico; pero hay que tener en cuenta que la difracción es un proceso que involucra la superposición de las dispersiones de todos los átomos. Como

consecuencia, la sensibilidad de la técnica de XRD depende del material de interés y de cómo están ordenados los átomos.

La técnica de XRD en las películas delgadas es de gran importancia para aplicaciones tecnológicas, debido a la capacidad de determinar con precisión los esfuerzos intrínsecos, así como la identificación de fases en el material. En aplicaciones hacia materiales semiconductores y ópticos, esta técnica es usada para identificar la orientación y defectos epitaxiales, que tienen efecto en las propiedades electrónicas y ópticas de éstos materiales, respectivamente. En aplicaciones hacia el área de metalurgia, esta técnica es usada para determinar los esfuerzos en la superficie del material y su influencia en las propiedades mecánicas, así como para estudiar la difusión de sistemas compuestos y aleaciones (Brundle, *et al.*, 1992).

2.4.2 Principio de operación de la técnica XRD

En esta sección se discuten los principios básicos de la técnica de XRD. La *Figura 2.4* muestra las características en que se lleva a cabo un experimento, en la configuración Bragg-Brentano. El ángulo de difracción 2θ es el ángulo entre el rayo incidente y difractado de los rayos X. Para un experimento típico la medición de los rayos difractados son medidos en función de la orientación 2θ en la muestra, el cual proporciona el patrón de difracción. La longitud de onda de los rayos X se encuentra entre 0.7 y 2 Å, el cual corresponde a la energía de los rayos X ($E=12.4 \text{ keV}/\lambda$) de 6 – 17 keV.

2.4.3 Dirección de los rayos X difractados

Antes de continuar con el comportamiento de los rayos difractados en la técnica XRD, realizaremos un pequeño repaso de algunas propiedades muy importantes en los materiales.

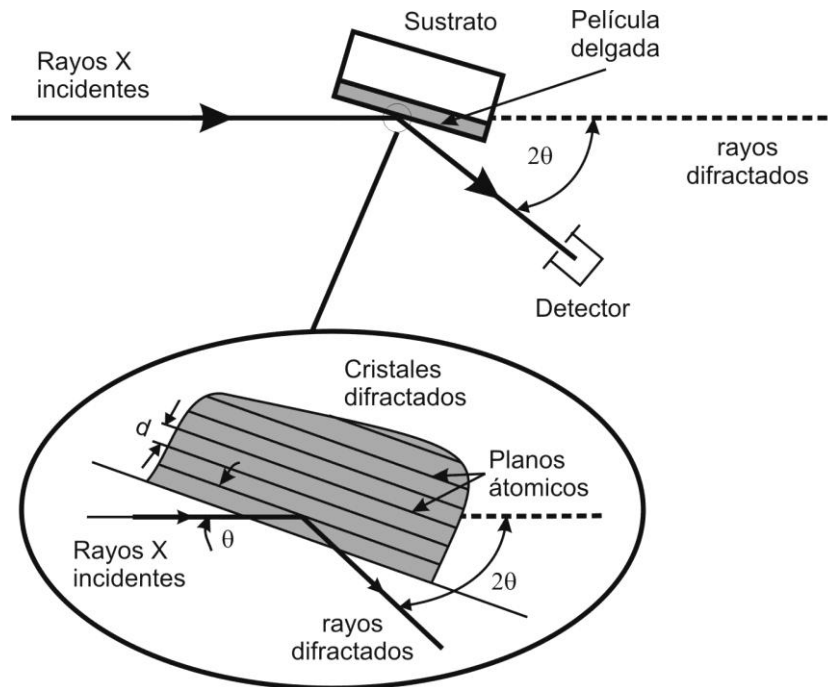


Figura 2.4. Principio básico de operación de un difractómetro de rayos X (XRD).

Un cristal consiste en un conjunto de planos de átomos que están separados por una distancia d , el cual pueden ser tomadas para diferentes ángulos como se muestra en la *Figura 2.5a*. Para distinguir estos planos, se introduce un sistema de coordenadas para el cristal con los vectores unitarios a , b y c , los cuales son las aristas de una celda unitaria (Ver *Figura 2.5b*).

Para el cristal estos vectores forman un sistema ortogonal. Cualquier plano puede ser definido mediante los índices de Miller. Estos índices pueden ser obtenidos tomando los recíprocos de las intersecciones con los ejes coordenados y reducidos al entero más pequeño de la misma proporción. En la *Figura 2.5b* se muestra algunos ejemplos de intersecciones de planos con los ejes cristalográficos a/h , b/k y c/l . El espaciamiento d (hkl) entre los planos o distancia interplanar se denota por d_{hkl} , para una celda unitaria cúbica simple se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2.1)$$

Donde a_0 es el parámetro de red de la estructura cristalina.

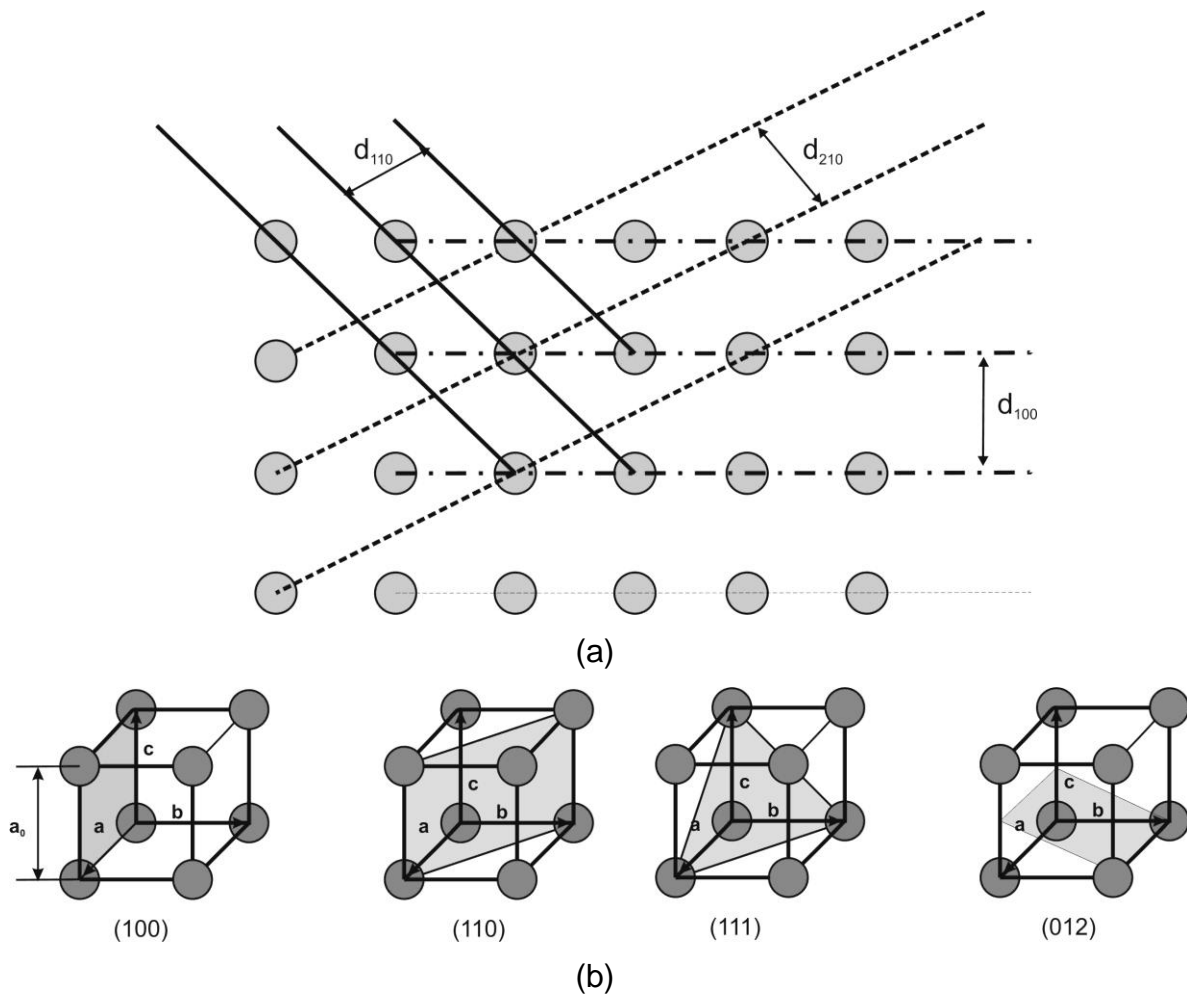


Figura 2.5. Planos atómicos para una celda unitaria: cúbica simple. a) Índices de Miller para algunos planos atómicos. b) Intersecciones con los vectores **a**, **b** y **c** para obtener la distancia entre planos d_{hkl} .

Cuando existe interferencia constructiva de los rayos X dispersados por los planos atómicos del cristal, se observa un pico de difracción. La condición para interferencia constructiva de los planos con espaciamientos d_{hkl} está dada por la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad (2.2)$$

Donde θ_{hkl} es el ángulo entre los planos atómicos y el rayo X incidente (y difractado) como se muestra en la Figura 2.4. Para que sea observada la

difracción, el detector debe de ser posicionado a un ángulo $2\theta_{hkl}$, y el cristal debe de ser orientado de tal forma que la normal del plano de difracción sea coplanar con el rayo X incidente y difractado. El ángulo entre el plano de difracción y los rayos X incidentes es igual al ángulo de Bragg.

Por otro lado, para el caso de películas delgadas, éstas consisten en granos o “cristalitos” (pequeñas regiones cristalinas) con una distribución de orientaciones. Si la distribución es completamente aleatoria, entonces la difracción ocurre en cualquier región cristalina con su propia orientación que cumpla la condición de difracción. Los rayos X difractados emergen como conos sobre el rayo incidente con un ángulo de $2\theta_{hkl}$, creando un patrón de difracción.

2.4.4 Intensidad de los rayos X difractados

Antes de considerar las intensidades difractadas por los rayos X, debemos considerar la absorción de los mismos, debido a que afecta las intensidades difractadas. Todos los materiales absorben rayos X; de este modo, los rayos X son atenuados conforme atraviesa el material. La intensidad transmitida decae exponencialmente con la distancia que atraviesa a través de la muestra, y una medida de decaimiento de la intensidad está dada por el coeficiente de absorción lineal μ .

Si se desprecian factores geométricos, la integración de las intensidades de los rayos X difractados en una película delgada está dada por:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 e^{-2M} V \quad (2.3)$$

Donde F_{hkl} es el factor de estructura para el pico de difracción (hkl) y está relacionada con el arreglo atómico del material y M es el desplazamiento medio cuadrático de un átomo. Específicamente es la transformada de Fourier de la posición de los átomos de una celda unitaria. Cada átomo es pesado por su factor de dispersión que es igual al número atómico Z cuando 2θ es pequeño, pero éste decrece conforme 2θ se incrementa. De esta manera, la técnica XRD es más sensible para materiales de número atómico alto que para materiales de número atómico bajo. Cuando los materiales tienen Z bajo, es más recomendable la

difracción de electrones o de neutrones. El factor e^{-2M} (llamado factor Debye-Waller) toma en cuenta la reducción de la intensidad debido al desordenamiento en el cristal, y el volumen difractado V depende de μ y del espesor del material.

2.4.5 Determinación de esfuerzos, tamaño de cristales y orientación preferencial

La técnica de XRD nos ayuda a la caracterización cristalina de los materiales. Los espacios interatómicos y las posiciones de los picos difractados son medidos por la técnica XRD, el cual lo hace el mejor método para la caracterización de esfuerzos homogéneos e inhomogéneos. Pueden existir corrimientos en los planos debido a los esfuerzos elásticos homogéneos o uniformes, estos esfuerzos pueden ser determinados a partir de las distancias de los picos de difracción d_{hkl} y las distancias $d_{0, hkl}$ sin esfuerzo, es decir:

$$\frac{(d_{hkl}-d_{0,hkl})}{d_{0,hkl}} \quad (2.4)$$

Esta expresión representa la fracción del esfuerzo elástico en la dirección $[hkl]$.

En una película delgada pueden variar los esfuerzos inhomogéneos de un cristalito a otro, esto provoca una amplia gama de picos de difracción que se incrementan con respecto al $\text{sen}\theta$. Esta gama de picos difractados son debido a los tamaños de los cristalitos en el material. El ensanchamiento en los picos de difracción también es causado por el tamaño de los cristalitos pero el ensanchamiento es independiente del $\text{sen}\theta$. Cuando el tamaño del cristalito y los esfuerzos inhomogéneos están presentes en el material, éstos contribuyen al ensanchamiento del pico de difracción, éstos pueden ser determinados mediante un análisis muy cuidadoso de los picos de difracción presentes en el patrón de difracción del material. Además, la forma de los picos de difracción puede proveer información acerca de algunas imperfecciones en el material, el tamaño del cristalito t puede ser estimado a partir de la fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (2.5)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X (para nuestro caso $\lambda=1.5406\text{\AA}$), B es el ancho (medido en radianes) al cual la intensidad es igual a la mitad de la intensidad máxima y θ es el semiángulo de difracción.

Cuando se tienen materiales policristalinos, la orientación de la red cristalina puede ser estimada comparando la intensidad de los picos difractados del material en cuestión con los archivos patrones del JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), de esta forma se puede saber la orientación preferencial del material.

2.5 La técnica de cuatro puntas colineales

La técnica de cuatro puntas colineales es una herramienta para medir la resistividad eléctrica de un material de espesor delgado por medio de contacto superficial. Esta herramienta es ampliamente utilizada en la industria de metales y semiconductores, y tiene aplicaciones en investigación y manufactura (Weller, 2001).

Usualmente la corriente es inyectada en la película por un electrodo extremo y extraída por el otro, mientras se mide la caída de potencial entre las terminales centrales con un circuito de alta impedancia (Ver *Figura 2.6*). Si el material es homogéneo su resistividad (ρ) estará dada por:

$$\rho = K_0(s, t) \left(\frac{\Delta V}{I} \right) t \quad (2.6)$$

Donde ΔV es la diferencia de potencial medida entre las terminales centrales, I la corriente eléctrica aplicada, t el espesor de la película, y $K_0(s, t)$ una constante geométrica adimensional.

La constante geométrica $K_0(s, t)$ depende, en general, del espaciamiento entre puntas (s) y del espesor de la muestra (t) y su cálculo requiere de un análisis

profundo de la ecuación de Poisson junto con sus condiciones de frontera (Ohring, 1992).

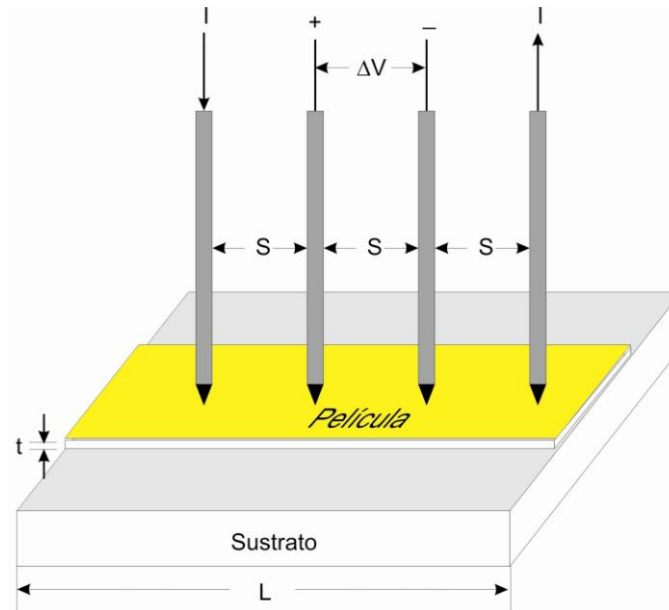


Figura 2.6. Esquema de la técnica de cuatro puntas colineales.

Si la distancia s se supone mucho menor que el largo (L) de la muestra (muestra infinitamente larga) y a su vez mucho mayor que el espesor de la película delgada, entonces el factor geométrico es (Ohring, 1992; Keithley, 1998):

$$K_0 = (\pi / \ln 2) \approx 4.532 \quad (2.7)$$

Con ello, la resistividad de una película delgada de largo mucho mayor que la distancia entre puntas es:

$$\rho = 4.532(\Delta V/I) t \quad \text{con } L \gg s \text{ y } s \gg t \quad (2.8)$$

Es importante notar que en este caso particular la constante K_0 no depende de la geometría de la película; sin embargo, este factor será diferente en caso de no cumplirse las condiciones señaladas anteriormente.

Esta técnica será utilizada para medir en forma directa las resistividades eléctricas de capas delgadas metálicas con diferentes espesores depositadas sobre sustratos aislantes.

2.6 El modelo minimalista

El término *minimalista*, en su ámbito más general, se refiere a cualquier cosa que se haya llevado a lo esencial, despojada de elementos sobrantes, o que proporciona sólo un esbozo de su estructura elemental, por tanto el minimalismo es la tendencia a reducir a lo esencial.

Este modelo minimalista se puede aplicar al análisis de superficies de los materiales, dado que pueden presentar ciertas geometrías peculiares (Rodríguez-Cañas, 2006); como por ejemplo, la formación y ordenamiento de nanocristales de Ge sobre SiO₂ (Karmous, *et al.*, 2006). Otro ejemplo, son estructuras cónicas observadas en la superficie de SiC (Lo, *et al.*, 2003). En otro trabajo reportado, (Rastelli, *et al.*, 2003), se observó una transición en islas de Ge de estructuras prepiramidales a piramidales sobre Si (001). Como se ha mencionado la superficie presenta estructuras en forma de pirámide truncada para posteriormente ser pirámides de punta triangular.

Se ha reportado (Rodríguez Cañas, *et al.*, 2004) que en películas delgadas de oro evaporadas térmicamente, las estructuras de la superficie se asemejan a una geometría de paraboloides, como se muestra en la *Figura 2.7*. Éste autor desarrolló un método aplicado a películas delgadas de oro, que consiste en la descomposición de estas estructuras en sus partes esenciales (Rodríguez Cañas, *et al.*, 2005, Rodríguez Cañas, *et al.*, 2007). El procedimiento consiste en descomponer las estructuras superficiales en dos partes, una Zona Meridiana Parabólica (PMZ) y una Zona Meridiana Cilíndrica (CMZ).

En la *Figura 2.8* se muestra un perfil de alturas de la superficie de la *Figura 2.7*, donde se muestran y se definen las PMZ, las CMZ, así como los parámetros de forma.

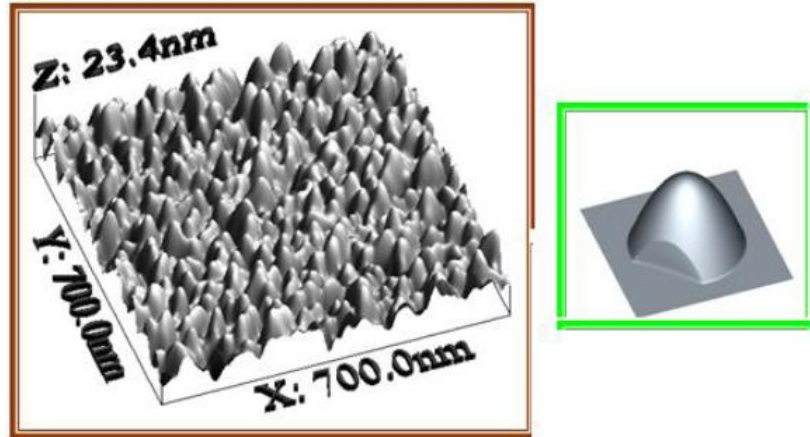


Figura 2.7. Superficie parabólica de una película delgada de Au y su estructura minimalista (Rodríguez Cañas, et al., 2007).

De la Figura 2.8 se puede ver que las PMZ se encuentran en la parte más alta de las CMZ, y cómo de un perfil de alturas se hace una aproximación geométrica a través de estructuras minimalistas. La Tabla 2.1 define los parámetros de forma de las PMZ, señalados en la Figura 2.8.

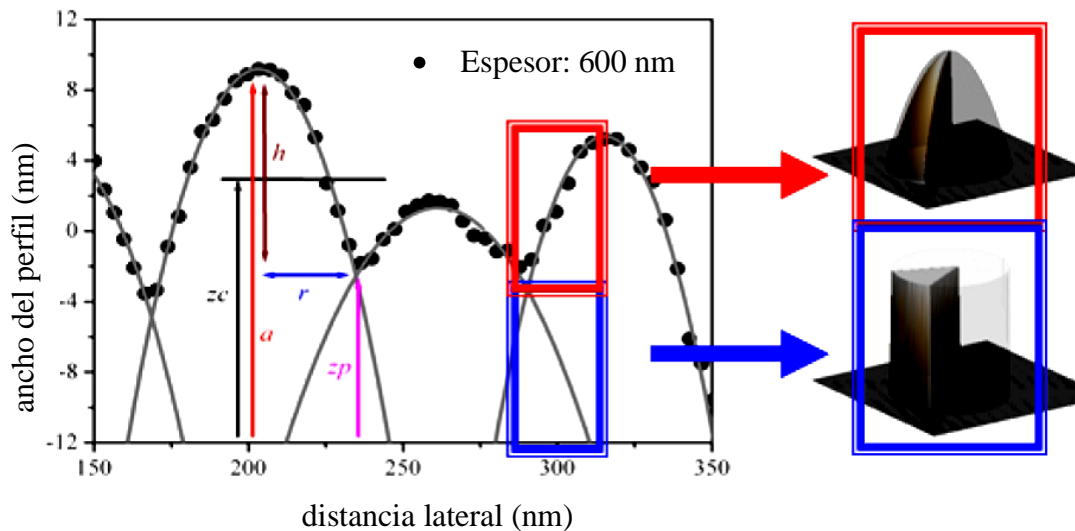


Figura 2.8. Parámetros de forma de las CMZ y de las PMZ correspondientes a un perfil paraboloide (Rodríguez Cañas, et al., 2007).

Los parámetros de la Tabla 2.1 se encuentran relacionados mediante las siguientes ecuaciones:

$$z = a - b(l - l_0)^2 \quad (2.9)$$

$$h = a - z_p = b(l - l_0)^2 = br^2 \quad (2.10)$$

$$z_c = \frac{(a - z_p)}{2} \quad (2.11)$$

De las ecuaciones (2.9), (2.10) y (2.11) se tiene que l y l_0 son los valores de la distancia lateral en un punto cualquiera y en el punto inicial del eje horizontal, respectivamente, y z es la altura de un punto en el perfil de la *Figura 2.8*. El tamaño de grano se define como dos veces el tamaño lateral (r).

Tabla 2.1. Parámetros de forma de las PMZ, señalados en la *Figura 2.8*.

| Parámetros de forma | |
|---------------------|---|
| A | Altura máxima |
| z_p | Punto de intersección entre parábolas adyacentes |
| H | Tamaño vertical del paraboloide desde el punto máximo hasta z_p . |
| R | Tamaño lateral |
| z_c | Valor promedio de la altura $\langle z \rangle$ |
| B | Coefficiente de segundo orden |
| $G=2r$ | Tamaño de grano |

Una vez que se obtienen los parámetros de forma para una serie de perfiles de una superficie tomada de una imagen de STM, o de AFM en nuestro caso, se hace una estadística de los parámetros de forma, tomando los valores medios, sus fluctuaciones y covarianzas (Rodríguez Cañas, *et al.*, 2006). En la *Figura 2.9* se muestra un esquema del procedimiento que se sigue para este análisis por descomposición minimalista, en donde como primer paso es tomar una imagen de STM o AFM y trazar una serie de perfiles, esto se puede ver en *Figura 2.9b*. El siguiente paso es hacer un ajuste parabólico, con los perfiles trazados utilizando

los programas antes mencionados, calculando los parámetros de forma definidos en la *Tabla 2.1*, esto se ve en la *Figura 2.9c* y en la *Figura 2.9d*, se hace una estadística de los parámetros de forma calculados.

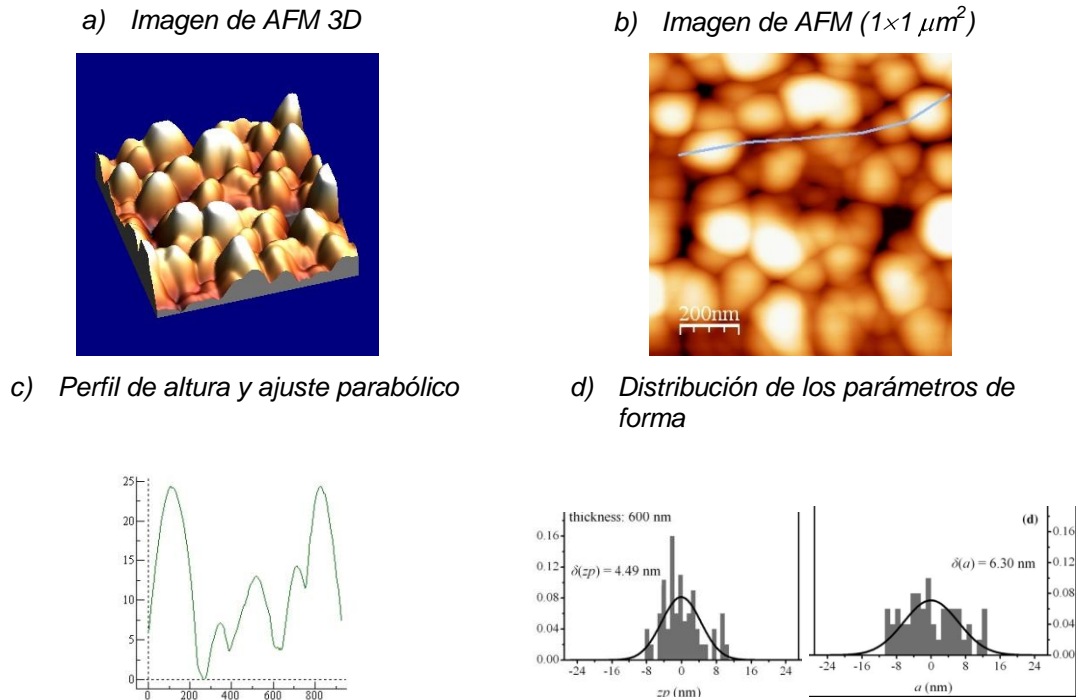


Figura 2.9. Esquema del procedimiento de descomposición del método minimalista.

Todo este proceso de análisis, basado en la descomposición de las imágenes y cálculos de los parámetros minimalistas, se hizo a través de un conjunto de programas que en el Capítulo 3 hablaremos detalladamente sobre ellos, para la obtención de la rugosidad y tamaño de grano obtenido a partir de los perfiles de las imágenes de AFM.

Capítulo 3

Sistema Experimental

En este Capítulo se describen las características principales de las técnicas experimentales utilizadas para el crecimiento y caracterización térmica de los materiales estudiados en este trabajo, el proceso de recocido, la caracterización de las muestras por microscopía de fuerza atómica (AFM) y el análisis de las imágenes de AFM para la adquisición del tamaño de grano haciendo énfasis en los puntos que consideramos de importancia para nuestro estudio.

3.1 Crecimiento por evaporación libre

3.1.1 Fundamentos físicos

El objetivo de esta técnica de depósito es transferir átomos de manera controlada para la formación de la película, desde una fuente caliente hasta un sustrato colocado a cierta distancia.

La evaporación libre al vacío es actualmente el método más utilizado para la preparación de películas delgadas. Este método en comparación con otros es sencillo, y en condiciones controladas se pueden obtener películas de alta calidad y/o con determinada estructura (Rodríguez-Cañas, *et al.*, 2006; Aguilar, *et al.*, 2001). El proceso de formación de las películas depositadas por evaporación generalmente consiste en las siguientes etapas:

1. Transformación del material que va a ser depositado por evaporación o sublimación al estado gaseoso.
2. Transferencia de átomos o moléculas de la fuente de evaporación al sustrato.
3. Depósito de esas partículas en el sustrato.
4. Su reestructuración o modificación en su enlace sobre la superficie del sustrato (crecimiento).

Es un hecho conocido que los átomos o moléculas son liberados por calentamiento de cada material en su estado sólido o líquido, que está en un sistema cerrado a una cierta presión de equilibrio, llamada presión de vapor saturado, y su valor se establece según la temperatura dada. La dependencia de esta presión con la temperatura es muy fuerte.

Para que una molécula dada pueda dejar la superficie del material, es necesario que la energía cinética, correspondiente a la componente de la velocidad perpendicular a la superficie, sea más alta que la energía necesaria para romper las fuerzas atractivas intramoleculares. La energía cinética es determinada por el movimiento térmico de las moléculas. Es por eso que la evaporación ocurre a expensas de la energía interna del cuerpo. Para prevenir un decremento en su temperatura tiene que administrarse calor (calor interno de evaporación). Además hay un trabajo adicional hecho durante la evaporación, como consecuencia de la expansión de volumen ocurrida durante la transición a la forma gaseosa (calor externo de evaporación). Si el sistema no está en equilibrio y hay una temperatura relativamente más baja en alguna parte de éste, el vapor se condensará en esa parte, y se establecerá una condición para la transferencia de material de la fuente de evaporación al sustrato. El depósito de una película por evaporación es esencialmente un proceso de no-equilibrio.

Las partículas liberadas viajan en el espacio con sus velocidades térmicas a lo largo de una línea recta hasta colisionar con otras partículas. Para asegurarnos un camino mínimo entre la fuente y el sustrato, la concentración de partículas en el camino debe ser baja, y por tanto; el espacio debe estar suficientemente libre. La proporción de partículas dispersadas por colisiones con átomos de gas residual es proporcional a $1 - e^{-d/\lambda}$ donde d es la distancia fuente-sustrato y λ es la trayectoria libre media de las partículas. Para aire a 25°C, el intervalo de λ va de 50 a 5000 cm para presiones que van de 10^{-4} a 10^{-6} Torr; por eso, es obvio que las dimensiones de la cámara sean las necesarias para presiones de 10^{-5} Torr y evitar una dispersión considerable de partículas evaporadas. La pureza y la morfología de las películas pueden ser influenciadas por la presión del gas residual, la velocidad de evaporación y también por la temperatura y el tipo de

sustrato. Esto significa que, para la formación de películas con propiedades que sean reproducibles, es necesario que estos parámetros sean constantes y por supuesto medibles. La morfología de una película y especialmente el grado de contaminación afectan sustancialmente las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de las películas depositadas. El número de partículas depositadas depende de la configuración geométrica del sistema; como por ejemplo, de la forma y la posición relativa de la fuente de evaporación y el sustrato. Si la fuente es aproximadamente puntual y el sustrato es plano (*Figura 3.1*), el espesor t de la película (depositado en cierto tiempo) decrece con el cuadrado de la distancia. El espesor más grande t_0 es obtenido en el centro, a una distancia h y disminuye con la distancia al centro x , de acuerdo con la relación (Eckertová, 1986):

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{[1 + (x/h)^2]^{3/2}}$$

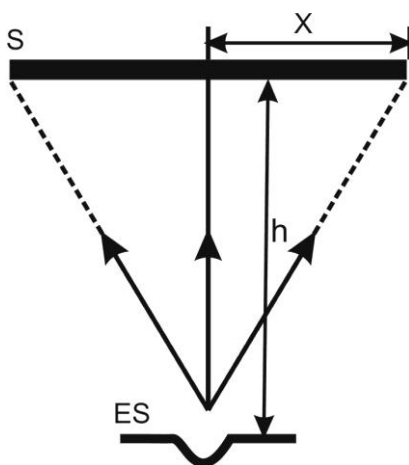


Figura 3.1. Diagrama para la distribución del espesor durante la condensación de un material evaporado: ES - fuente de evaporación; S - sustrato.

Se utilizó una cámara de evaporación diseñada y construida en el laboratorio de Microscopía del Cinvestav Unidad Mérida para depositar los metales y formar las aleaciones binarias de AuCu y AuAl. En la *Figura 3.2* se muestran los principales componentes de la cámara los cuales son (de la Cruz Herrera, 2003):

1. Sistema de control de presión

El sistema de bombeo utilizado para la evacuación de las moléculas de la cámara está integrado por una bomba mecánica de paletas rotatorias para bajo vacío modelo SD-40, colocada en serie con una bomba para alto vacío de tipo turbomolecular modelo Varian V-70 (Ver *Figura 3.2a*). El intervalo de vacío alcanzado por estos dos dispositivos es del orden de 10^{-5} Torr en un tiempo de 30 minutos. Este sistema está integrado por dos sensores que miden la presión del sistema: un medidor de alto vacío tipo Bayard-Alpert modelo 571 y un medidor para bajo vacío tipo termopar modelo 531. Estos dos sistemas son monitoreados por un controlador SenTorr BA2 de Varian (*Figura 3.3a*). El dispositivo tiene la capacidad de recibir las señales de un medidor de ionización para alto vacío del Bayard-Alpert y de dos medidores para bajo vacío tipo Termopar.

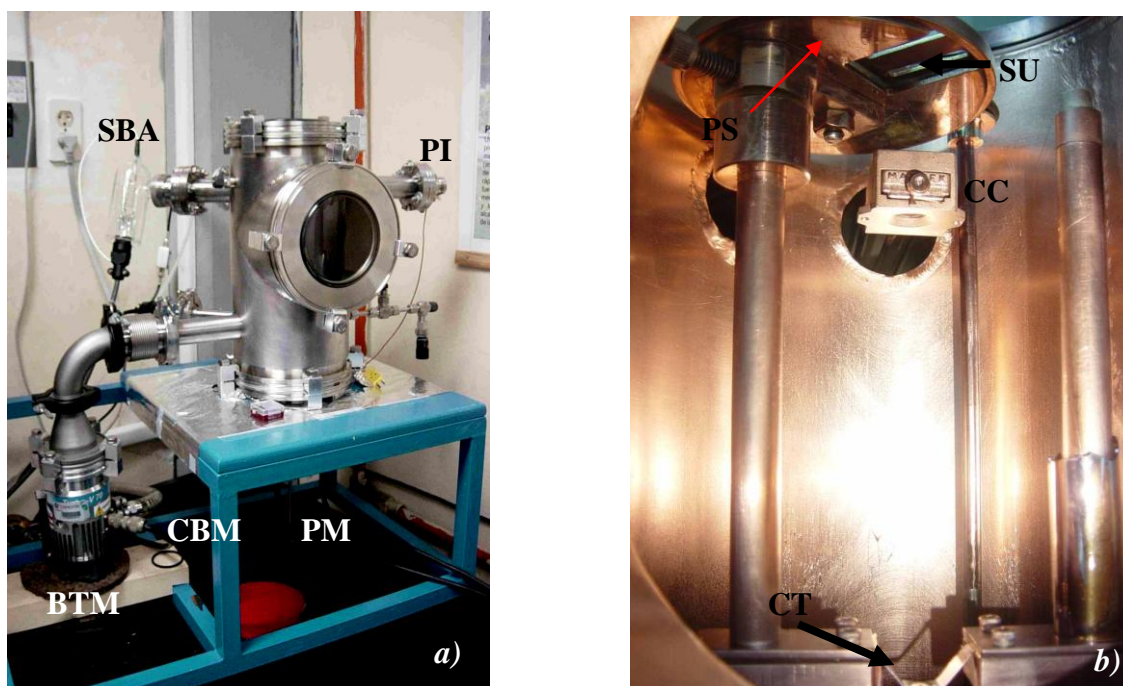


Figura 3.2 Sistema de evaporación utilizado para el depósito de las bicapas metálicas: a) BMT – Bomba turbomolecular, SBA – Sensor Bayard-Alpert, PI – Pasamuros con 10 pines, PM – Pasamuros de la fuente de corriente, CBM – Conexión de la bomba mecánica b) Esquema interno de la cámara de evaporación: CC – Cristal de cuarzo, CT – Canastilla de tungsteno, PS – Portasustrato para 10 muestras, SU - Sustrato.

2. Sistema de monitoreo de espesor del depósito

El sistema cuenta con un sensor de cristal de cuarzo utilizado para medir el espesor de la capa metálica depositada en el sustrato. También cuenta con un controlador Maxtek TM-400R, cuya finalidad es proporcionar un monitoreo en tiempo real del proceso de crecimiento de la película depositada sobre el sustrato, mediante el sensor de cristal de cuarzo (*Figura 3.3b*). El cristal de cuarzo fue calibrado depositando películas y midiéndolas en un perfilómetro Dektak 8 de Veeco. Además de los controladores de espesor se cuenta con una fuente de poder DC de 0-35 V, 0-300 A la cual es controlada manualmente para regular la velocidad de depósito del material. En la tapa inferior de la cámara se tienen dos elementos importantes: el pasamuros del obturador manual con sus respectivos elementos de sellado y dos pasamuros de alta corriente de cobre-berilio. Estos dos últimos son los que transmiten la corriente al filamento para que por efecto Joule el material colocado en un crisol de tungsteno aumente su temperatura y se evapore.



Figura 3.3. a) Medidor con sensor termopar para medir el vacío. b) Sistema de medición de espesores y razón de depósito.

Adicionalmente la cámara tiene un pasamuros de conexión de 10 pines para mediciones de temperatura, inyección de corriente, de voltaje, etc.

3. Portasustrato rotatorio

La cámara de evaporación cuenta con un portasustrato rotatorio diseñado en el departamento de Microscopía del Cinvestav Unidad Mérida (Corona, *et al.*, 2004). Este sistema consiste en un plato rotatorio, montado en uno de los postes interiores a través de una biela que además de servirle de eje de giro, se utiliza

para posicionar los sustratos en el centro de la cámara justo por encima del filamento. A este plato se le realizaron 5 pares de ranuras de forma rectangular acomodados radialmente y que se utilizan como receptáculos (*Figura 3.4*). En el fondo del receptáculo se maquinó una ranura de $4 \times 25 \text{ mm}^2$, que sirve de mascarilla y que da la medida de la película metálica depositada. En la parte inferior del plato rotatorio, se colocó un disco de aluminio con una sola ranura radial, que actúa como pantalla y el cual permite la exposición únicamente a un par de sustratos, logrando de esta manera realizar 5 crecimientos diferentes en una sola sesión de vacío, con posibles diferentes condiciones de depósito (por ejemplo 5 diferentes espesores). Con este nuevo sistema se depositaron las películas de oro y cobre, y fue posible depositar en una misma sesión de vacío un par de películas con 5 espesores diferentes.



Figura 3.4. Carrusel giratorio de 10 portasustratos, en él se pueden depositar hasta cinco espesores distintos en una misma sesión de vacío.

3.2 Depósito de capas delgadas

3.2.1 Proceso de limpieza de los sustratos

Para conseguir una buena adherencia de la capa metálica sobre el sustrato, previo a la evaporación, se requiere que los sustratos reciban un tratamiento de limpieza de acuerdo a un proceso estándar para eliminar grasas y partículas de polvo. El proceso de limpieza y de preparación de los sustratos se llevó a cabo de la siguiente manera:

Se utilizaron sustratos de Si (100) con 0.5 mm de espesor y $10 \times 20 \text{ mm}^2$ de área. Se lavan con detergente y se enjuagan con agua destilada, y se les aplica aire a presión para secarlos. Hay que cuidar no rayarlos en la superficie durante este proceso. Se someten a una limpieza ultrasónica con tricloroetileno

(CHCl:CCl₂) durante 5 minutos. Se enjuagan nuevamente con agua destilada y se secan con aire a presión. Se someten a otra limpieza ultrasónica con acetona durante el mismo tiempo, repitiendo el proceso con alcohol isopropílico. Con anterioridad ya se colocó en el filamento de tungsteno de la cámara de evaporación material suficiente a evaporar de aluminio, oro o cobre de alta pureza. Estos materiales son de 99.999% de pureza y son adquiridos de: Cobre: Aldrich Chemical Company, Oro: Cerac TM y Aluminio: Balzers. Inmediatamente los sustratos se trasladan a la cámara de depósito para colocarlos en el portasustratos. Se evacúa la cámara con la bomba mecánica durante 15 minutos hasta llegar a un vacío de 5×10^{-2} Torr. Posteriormente se enciende la bomba turbomolecular durante 15 minutos para llegar a un vacío de aproximadamente, al menos 5×10^{-5} Torr.

Este proceso de limpieza debe realizarse con mucho cuidado, ya que si no se realiza correctamente la capa metálica depositada se desprenderá fácilmente del sustrato, provocando errores en la preparación. Es recomendable lavar los sustratos justo antes de realizar el depósito y no dejarlos guardados mucho tiempo, ya que acumulan partículas de polvo.

3.2.2 Proceso de evaporación de capas delgadas

Una vez alcanzado el vacío, se activa el sensor de espesor de cristal de cuarzo Maxtek, modelo TM-400R y se abre la válvula de circulación de agua para enfriar el sensor. Se proporciona la densidad del material a depositar y el “*Tooling Factor*”, que es un factor que multiplica al verdadero espesor medido debido a que el sensor no está en la misma posición que el sustrato, respecto del filamento. Se le aplica corriente al filamento con la fuente de poder Varian; por efecto Joule, éste aumenta su temperatura dependiendo de la corriente suministrada. Los parámetros de evaporación y propiedades físicas de los materiales utilizados se muestran en la *Tabla 3.1*. Cuando el material comienza a evaporarse, el sensor de espesor va indicando el espesor y la velocidad de depósito. Esta medición se lleva a cabo *in-situ*. Una vez alcanzado el espesor deseado, se gira el obturador y con esto se bloquea el paso del gas de material evaporado entre el filamento y el

portasustratos, deteniendo el crecimiento de la película. Ya depositada la película, se apaga el sensor de espesor, el de presión y la bomba turbomolecular. Hay que apagar la bomba mecánica una vez que los álabes de la bomba turbomolecular han dejado de girar. Finalmente se expone la cámara y las películas a la presión atmosférica haciendo entrar aire por una válvula.

Tabla 3.1 Propiedades físicas y parámetros de evaporación de los metales para la formación de las aleaciones nanoestructuradas.

| Elemento | Número Atómico | Peso Atómico | Densidad (kg/m ³) | Resistividad eléctrica (μΩ-cm) | Punto de Fusión (°C) | Región de Evaporación (°C) | Fuente de evaporación |
|----------|----------------|--------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------|
| Al | 12 | 26.98 | 2,700 | 2.65 | 660 | 800 – 1600 | W, Mo |
| Au | 79 | 197.20 | 19,300 | 2.35 | 1063 | 1200 – 1600 | W, Ta |
| Cu | 29 | 63.57 | 8,930 | 1.67 | 1084 | 1200 – 1600 | W, Ta |

Los espesores depositados fueron medidos posteriormente con un perfilómetro DEKTAK 8 para su comprobación.

3.2.3 Concentraciones de las aleaciones binarias

La geometría rectangular de las películas se controló con una máscara colocada en la cámara de evaporación. El ancho de las películas utilizadas en este estudio fue de 5 mm, longitud de 20 mm y el espesor de las aleaciones varió entre 50 y 300 nm, tanto para las aleaciones de AuCu como AuAl. Los sustratos usados fueron de Si (100) tipo P en todas las muestras analizadas con dimensiones de 10×20 mm² como área del sustrato.

Para los cálculos de las concentraciones de las aleaciones binarias de AuCu y AuAl, se realizó usando la siguiente metodología:

Sabiendo que la densidad se define como:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

Donde m en este caso es la masa del material y V su volumen. Despejando la masa de la ecuación (3.1) quedan las siguientes relaciones:

$$m_i = \rho_i V_i = \rho_i A_i t_i \quad (3.2)$$

Donde A_i es el área de la sección transversal de la película y t_i el espesor del material i . Aplicando esta relación para el cobre (Cu) y para el oro (Au) queda:

$$m_{Au} = \rho_{Au} V_{Au} = \rho_{Au} A_{Au} t_{Au} \quad (3.3)$$

$$m_{Cu} = \rho_{Cu} V_{Cu} = \rho_{Cu} A_{Cu} t_{Cu} \quad (3.4)$$

Dividiendo la ecuación (3.3) entre ecuación (3.4) y sabiendo que para nuestro caso las secciones transversales de las aleaciones binarias son iguales ($A_{Au}=A_{Cu}$), tenemos:

$$\frac{m_{Au}}{m_{Cu}} = \frac{\rho_{Au} t_{Au}}{\rho_{Cu} t_{Cu}} \quad (3.5)$$

Por otro lado sabemos que:

$$\frac{m_i}{Z_i} \times N_A = \text{Número de Átomos del material } i \quad (3.6)$$

Donde Z_i es la masa atómica del elemento i y N_A es el número de Avogadro. Usando la ecuación (3.6) para el caso del oro y cobre se tiene:

$$\frac{m_{Au}}{Z_{Au}} \times N_A = \text{Número de Átomos de Au} \quad (3.7)$$

$$\frac{m_{Cu}}{Z_{Cu}} \times N_A = \text{Número de Átomos de Cu} \quad (3.6)$$

Para que la concentración atómica de Au sea igual a la de Cu, es decir 1:1; igualamos las ecuaciones (3.7) y (3.8), entonces:

$$\frac{m_{Au}}{Z_{Au}} \times N_A = \frac{m_{Cu}}{Z_{Cu}} \times N_A \quad (3.7)$$

De donde observamos que el término N_A se elimina por estar en ambos miembros de la ecuación (3.7). Reorganizando ésta última ecuación tenemos:

$$\frac{m_{Au}}{m_{Cu}} = \frac{Z_{Au}}{Z_{Cu}} \quad (3.8)$$

Sustituyendo el lado derecho de la ecuación (3.8) por la relación (3.5) queda:

$$\frac{Z_{Au}}{Z_{Cu}} = \frac{\rho_{Au}}{\rho_{Cu}} \left(\frac{t_{Au}}{t_{Cu}} \right) \quad (3.9)$$

Despejando el término $\left(\frac{t_{Au}}{t_{Cu}} \right)$ de la ecuación (3.9) finalmente:

$$\left(\frac{t_{Au}}{t_{Cu}} \right) = \frac{\rho_{Cu} Z_{Au}}{\rho_{Au} Z_{Cu}} \quad (3.9)$$

Sustituyendo los valores de la *Tabla 3.1*, obtenemos:

$$\left(\frac{t_{Au}}{t_{Cu}} \right) = \frac{\left(8,930 \frac{kg}{m^3} \right) (196.97)}{\left(19,300 \frac{kg}{m^3} \right) (63.55)} = \mathbf{1.434} \quad (3.10)$$

Esta razón de espesores concuerda con valores reportados en la literatura (Zhang, *et al.*, 2004) y corresponde a una concentración atómica 1:1 para una aleación AuCu. La *Tabla 3.2*, muestra las razones de los espesores AuCu y AuAl para las diferentes concentraciones analizadas. Sin embargo, por razones prácticas se optó por mantener fijo los espesores totales de las muestras analizadas. La ecuación (3.10) podemos escribirla de la siguiente forma:

$$t_{Au} = 1.434t_{Cu} \quad (3.11)$$

Sabiendo que el espesor total de la aleación AuCu está dado por la suma de los espesores de manera independiente tenemos:

$$t_T = t_{Au} + t_{Cu} \quad (3.12)$$

Sustituyendo la ecuación (3.11) en ecuación (3.12) queda:

$$t_T = t_{Au} + 1.434t_{Au} = 2.434t_{Au} \quad (3.12)$$

Despejando t_{Au} de la ecuación (3.12) finalmente queda:

$$t_{Au} = 0.4108t_T \quad (3.13)$$

Por ejemplo, para una aleación de película delgada AuCu de 100 nm con una concentración atómica 1:1, se necesita un espesor de 41 nm de Au aproximadamente y 59 nm de Cu.

Tabla 3.2. Relación de espesores para diferentes concentraciones atómicas de aleaciones nanoestructuradas AuCu y AuAl según la ecuación (3.10).

| Concentración atómica | Relación de espesores Au/Cu | Relación de espesores Au/Al |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 10:90 | 0.159 | 0.113 |
| 20:80 | 0.355 | 0.255 |
| 30:70 | 0.615 | 0.437 |
| 40:60 | 0.956 | 0.680 |
| 50:50 | 1.434 | 1.020 |
| 60:40 | 2.151 | 1.530 |
| 70:30 | 3.346 | 2.380 |
| 80:20 | 5.736 | 4.080 |
| 90:10 | 12.906 | 9.180 |

3.2.4 Proceso de recocido

El proceso de recocido es un tratamiento térmico que se les da a los sistemas bimetálicos para generar por difusión las aleaciones, con el fin de estudiar el comportamiento de la resistividad eléctrica y su morfología para las diferentes concentraciones atómicas, espesores nanométricos y temperaturas. El procedimiento y el equipo utilizado para este tratamiento térmico se describen a continuación.

Después del depósito de las bicapas delgadas Au/Cu/Si y Au/Al/Si, se realizó el proceso de recocido de las muestras por medio de un horno diseñado y construido en el Laboratorio de Microscopía del Cinvestav Unidad Mérida (Corona, *et al.*, 2007). Una vez colocadas las muestras en el horno se hace vacío en él hasta alcanzar 10^{-3} Torr. En el interior del horno se deja fluir gas Argón, además del vacío para evitar cualquier tipo de oxidación ó reacción superficial sobre las muestras. El horno tiene un control automático de temperatura de tipo Proporcional-Integral-Derivativo (PID), que funciona mediante una tarjeta GPIB y un software desarrollado en Labview de la National Instruments (Ver Apéndice A). En la *Figura 3.5* se muestra un esquema del horno y las partes que lo componen.

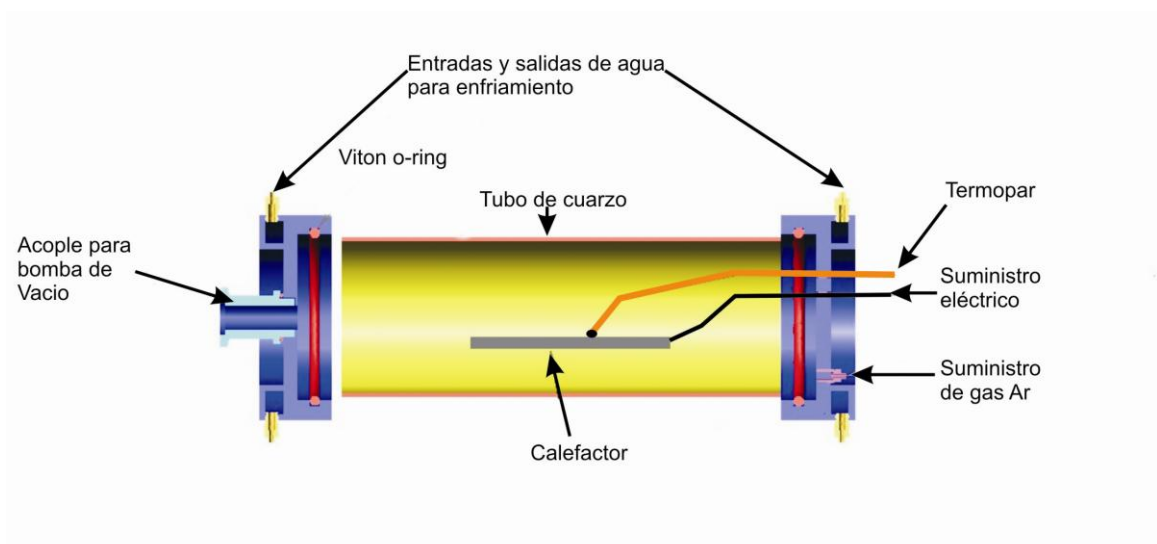


Figura 3.5. Esquema del horno para el recocido de las bicapas metálicas y las partes que lo componen.

3.2.5 Análisis de las imágenes de AFM

Una vez obtenidas las imágenes de AFM, el siguiente paso es realizar el análisis de las mismas para poder obtener ciertos parámetros como la rugosidad y el tamaño de grano. Para esto se utilizaron varios programas, uno general de la empresa Nanotec WSxM 4.0 develop 12.6 (Horcas, *et al.*, 2007) y otros desarrollados en el software de cálculo Mathcad 13.0 (Rodríguez-Cañas, *et al.*, 2006).

3.2.5.1 Software WSxM

El primer programa tiene la característica de poder determinar la rugosidad Rms de la muestra tomando las alturas de las estructuras superficiales de la imagen. Además de la rugosidad Rms, este programa permite realizar una amplia gama de tratamientos estándar, como pueden ser filtrados a imágenes, secciones de perfiles, derivadas, operaciones algebraicas con imágenes, transformadas rápidas de Fourier, autocorrelaciones, entre otras. El panel de control del software WSxM se puede apreciar en la *Figura 3.6*.

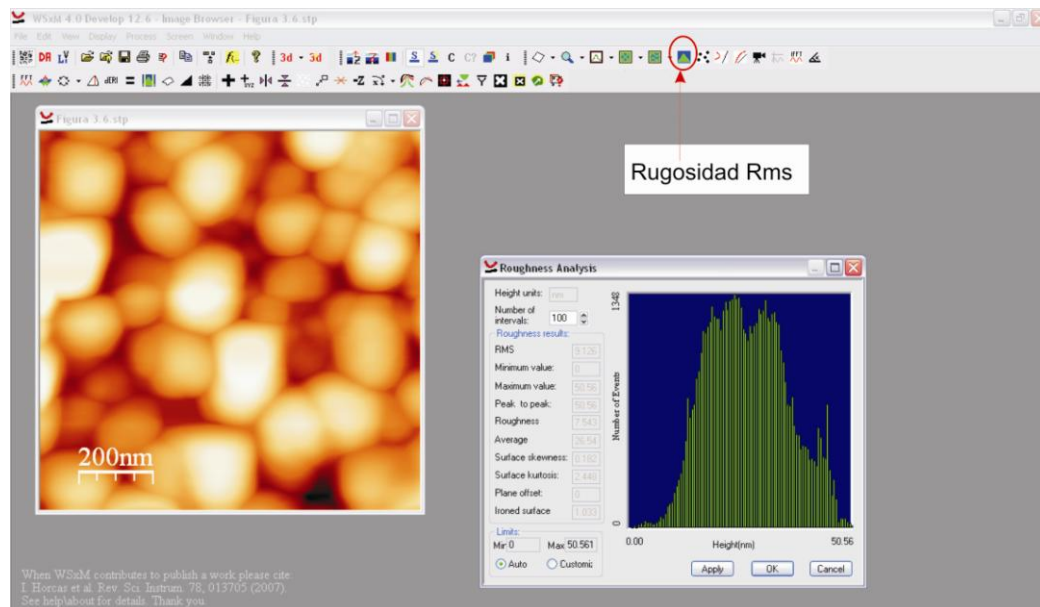


Figura 3.6. Panel del control del software WSxM para la medición de la rugosidad Rms.

Este programa nos servirá como primera herramienta ya que por medio de éste, se tomarán perfiles en ciertas zonas de las imágenes para obtener valores

de altura z en función de los valores horizontales x , para que posteriormente éstos perfiles sean analizados con un programa diseñado en MathCad para la obtención del tamaño de grano. El procedimiento para trazar los perfiles en la imagen es el siguiente:

Primero, se importa la imagen de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$), se trazan los perfiles o segmentos de línea. En el software WSxM hay una herramienta que sirve para trazar estos perfiles que sirven para obtener las coordenadas (x, z) de un punto sobre la superficie de la imagen. Para el trazo de los perfiles se debe atravesar por el centro de cada montículo o grano, cruzando de borde a borde. Esto se realiza repetitivamente hasta pasar por varios montículos, no importando la trayectoria trazada. Lo anterior se puede apreciar en la *Figura 3.7*, donde se muestran los perfiles trazados a una imagen de AFM y su representación en una gráfica de alturas. El siguiente paso es analizar los perfiles con el software desarrollado para la obtención del tamaño de grano. Para ello se debe guardar cada gráfica del perfil en un archivo “.txt” para que posteriormente se puedan importar del Mathcad.

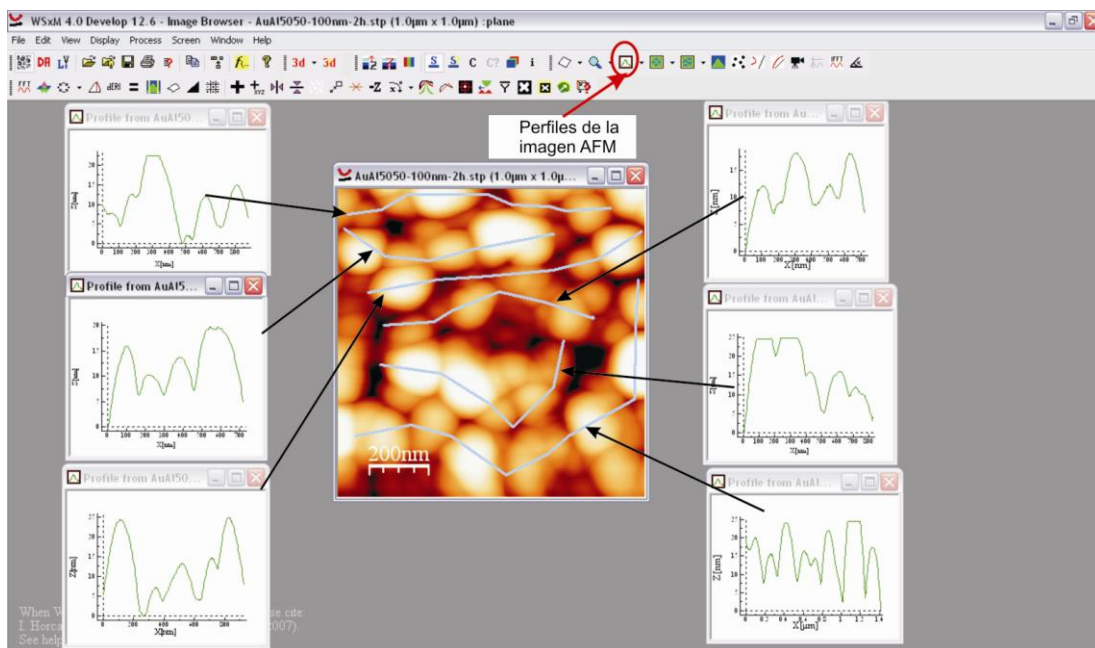


Figura 3.7. Perfiles trazados de las imágenes de AFM.

3.2.5.2 Programa de parámetros minimalistas

Una vez obtenidos los archivos de texto de los perfiles de altura de las imágenes de AFM, el siguiente paso; es obtener los parámetros minimalistas con el programa desarrollado en Mathcad. Se importa el archivo de texto de cada perfil, y se obtiene el perfil dibujado en el programa. Esto lo podemos ver en la *Figura 3.8*, donde cada punto en la gráfica corresponde a un punto en la imagen de AFM. Así por ejemplo, una imagen de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ obtenida con 256×256 píxeles por línea, nos proporciona una resolución entre puntos de:

$$\frac{1000 \text{ nm}}{256 \text{ píxeles}} \approx 4 \text{ nm por píxel}$$

Al usar una punta de radio de 2 nm, estaremos obteniendo perfiles que describen con alta resolución la forma de la superficie. En la *Figura 3.8* se muestra un perfil de alturas tomado de una imagen de AFM.

El siguiente paso es tomar los valores mínimos del perfil de la *Figura 3.8*. Esto es para ajustar a parábolas los valores de cada perfil, y así aproximar cada montículo de la imagen a zonas meridianas parabólicas (Rodríguez-Cañas, *et al.*, 2004). En el perfil de la *Figura 3.8* se muestra tal y como se grafica en el programa realizado en Mathcad, en donde el eje horizontal es la distancia x en nanómetros de la imagen y el eje vertical es la altura z de la imagen, igualmente en unidades de nanómetros.

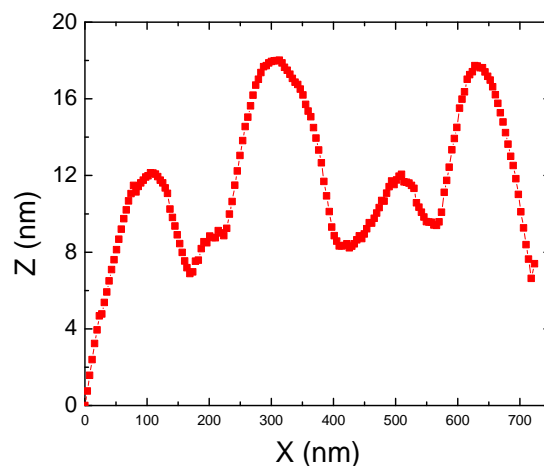


Figura 3.8. Perfil obtenido con el software de parámetros minimalistas.

El ajuste de parábolas del perfil anterior se muestra en la *Figura 3.9*. Lo anterior se hace para todos los perfiles que se obtienen de cada imagen analizada. Cabe aclarar que el número de perfiles por imagen puede variar debido al tamaño de las estructuras que se tengan, ya que al menos se deben tener cincuenta datos para tener una buena estadística de los parámetros minimalistas (Rodríguez-Cañas, *et al.*, 2004). Después de tener todos los perfiles y hacer el ajuste de las parábolas para cada uno, los programas de parámetros minimalistas nos despliegan todos los valores medios, desviaciones típicas y covarianzas de los parámetros minimalistas, como por ejemplo el tamaño de grano, la altura máxima del paraboloides, la pendiente media en los bordes de los paraboloides.

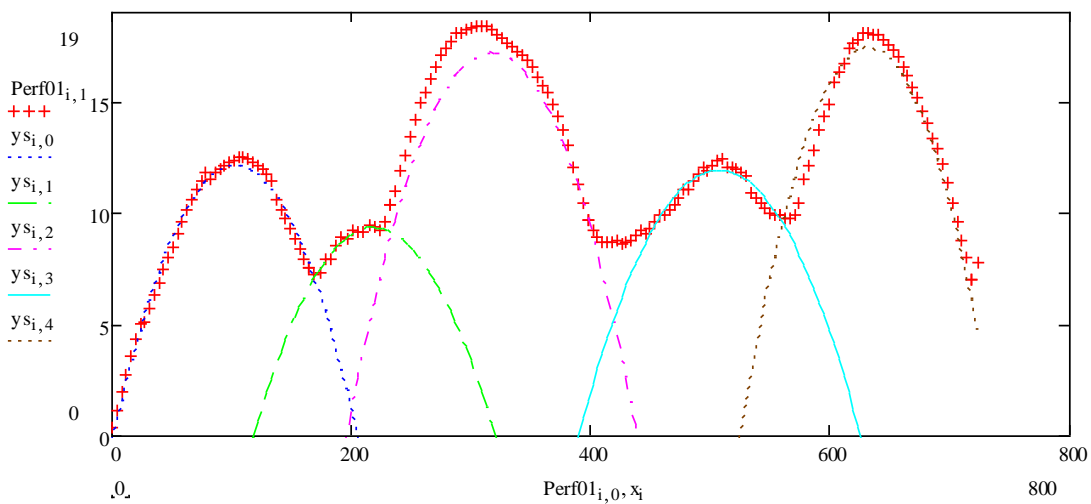


Figura 3.9. Ajuste a parábolas de los valores del perfil de la Figura 3.8.

3.2.6 Medición de la resistividad eléctrica en las aleaciones binarias

La medición de los valores de resistividad eléctrica a temperatura ambiente en el sistema bimaternal, se realizó por la técnica de cuatro puntas por medio de una cabeza Jandel (ver *Figura 3.10*). La separación entre las puntas es de 1 mm. El programa para la adquisición de datos de la resistividad eléctrica en las aleaciones de película delgada, se realizó en programa en LabView con ayuda de una tarjeta GPIB. Desde el panel de control se envía mediante una fuente de poder HP-6543A una corriente fija del orden de 30 mA, esto con la finalidad de evitar el calentamiento de la muestra.

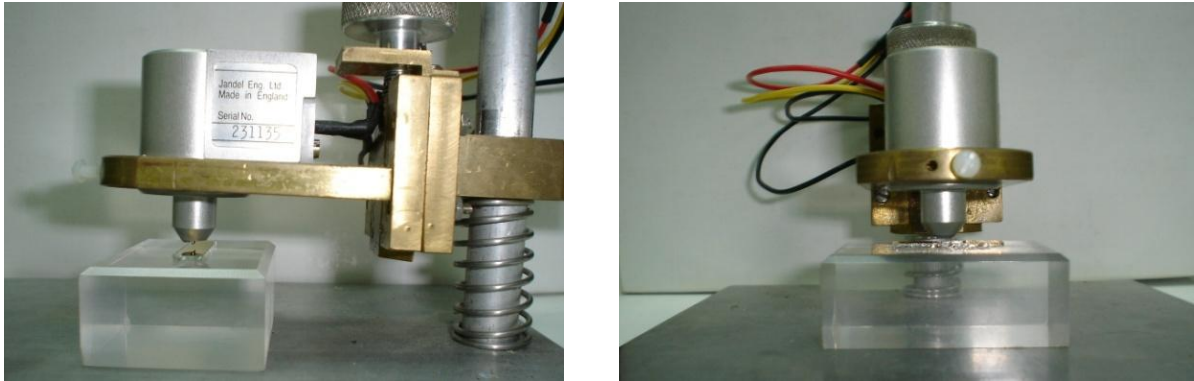


Figura 3.10. Detalle de la cabeza de medición implementada para medir la resistividad eléctrica con la técnica de cuatro puntas colineales.

Una vez aplicado esta corriente constante al sistema, se mide la diferencia de potencial generada a través de un multímetro HP-3458A. Conociendo el espesor, corriente y caída de potencial del material, podemos sustituirlo en la ecuación (2.8) del Capítulo 2 y encontrar el valor de la resistividad eléctrica. Los valores de resistividad eléctrica son adquiridos y graficados en tiempo real y almacenados en un archivo .dat para su posterior análisis. La Figura 3.11 muestra el panel de control del sistema de adquisición de datos, para la medición de la resistividad eléctrica de las aleaciones nanoestructuradas por la técnica de cuatro puntas.

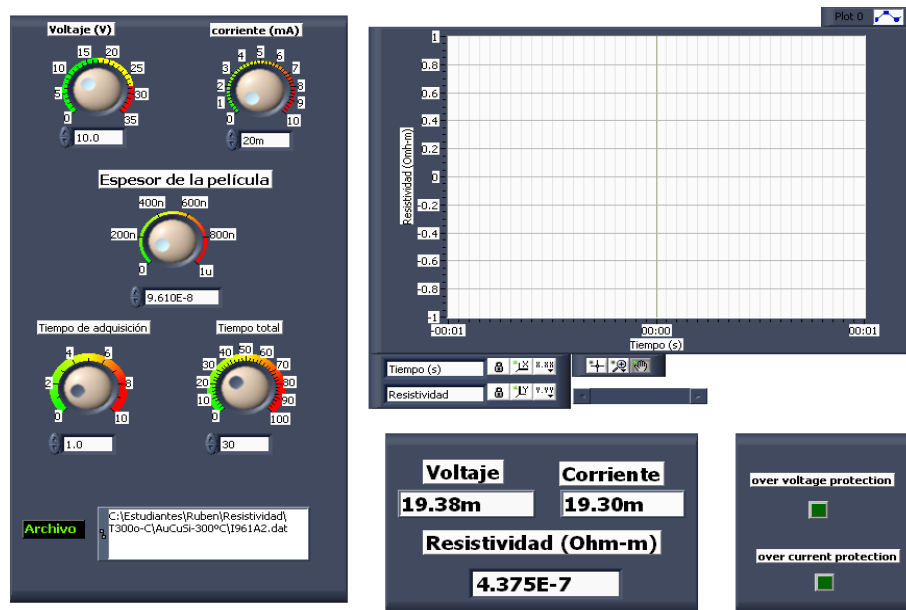


Figura 3.11. Diseño del panel de control para la medición de la resistividad eléctrica de las aleaciones bimetálicas nanoestructuradas.

3.2.7 Preparación de las aleaciones

3.2.7.1 Aleaciones AuCu

Se depositaron capas delgadas de $5 \times 20 \text{ mm}^2$ de cobre con 99.999% de pureza sobre sustratos de silicio (100) por evaporación libre a una presión de 10^{-5} Torr a temperatura ambiente. Posteriormente se depositaron capas delgadas de oro con 99.999% de pureza sobre la película de cobre para formar la bicapa delgada. La razón de depósito durante el depósito de las películas delgadas se mantuvo constante a una velocidad de 0.5 nm/s y se formaron dos grupos de aleaciones.

El primer grupo de muestras fue preparado cambiando la razón de la concentración atómica entre 10 y 90% con pasos de 10%. El espesor total de las bicapas metálicas Au/Cu/Si se mantuvo constante (aproximadamente 100 nm). Los depósitos de las bicapas delgadas siempre fueron Au sobre Cu, debido a que se tiene una mejor estabilidad química en el Au. Después del proceso de depósito de las bicapas metálicas, se realizó un proceso de recocido a 400°C durante una hora en el horno de vacío con una atmósfera de Argón, para evitar algún proceso de contaminación u oxidación (Corona, *et al.*, 2007). Posteriormente a la formación de las aleaciones AuCu/Si, para las diferentes concentraciones atómicas, éstas presentaron diferentes coloraciones. El color de estas aleaciones varió desde rojo a plateado, conforme se incrementó la concentración atómica de Au.

El segundo grupo de bicapas metálicas Au/Cu/Si fue preparado para la concentración atómica constante de 24% (el cual corresponde a la concentración en masa 1:1). En este grupo se varió el espesor total de la bicapa delgada Au/Cu/Si (33, 96, 158, 224 y 320 nm). Posteriormente se realizó el recocido para la difusión de las bicapas Au/Cu/Si en una mufla comercial en un ambiente de Argón a presión atmosférica. La temperatura del proceso de difusión en este grupo varió de temperatura ambiente (RT) hasta 400°C con pasos de 100°C .

3.2.7.2 Aleaciones AuAl

Se depositaron capas delgadas de $5 \times 20 \text{ mm}^2$ de aluminio con 99.999% de pureza sobre sustratos de silicio (100) por evaporación libre a una presión de 10^{-5} Torr a temperatura ambiente. Posteriormente se depositaron capas delgadas de oro con 99.999% de pureza sobre la película de aluminio para formar la bicapa delgada. La razón de depósito durante todo el depósito de las películas delgadas se mantuvo constante a una velocidad de 0.5 nm/s y se formaron tres grupos de aleaciones.

El primer grupo, al igual que para las aleaciones AuCu/Si, fue preparado cambiando la razón de la concentración atómica entre 10 y 90% con pasos de 10%. El espesor total de las bicapas metálicas Au/Al/Si se mantuvo constante (aproximadamente 100 nm). Los depósitos de las bicapas delgadas siempre fueron Au sobre Al, debido a que se tiene una mejor estabilidad química en el Au.

El segundo grupo de muestras Au/Al/Si fueron preparados para las concentraciones atómicas de 33%, 50% y 66% de Au, variando el espesor total de las muestras desde 50 hasta 250 nm con pasos de 50 nm.

Después del proceso de depósito de las bicapas metálicas, se realizó a los dos grupos de muestras un proceso de recocido a 400°C , durante una hora en el horno de vacío con una atmósfera de Argón, para evitar algún proceso de contaminación u oxidación (Corona, *et al.*, 2007). La coloración de estas aleaciones varió de púrpura (entre 20 a 40% de Au) a gris (de 50 a 90 % de Au) conforme se incrementó la concentración atómica de Au.

El tercer grupo de bicapas Au/Al/Si fue preparado con un espesor de 100 nm aproximadamente y con una concentración atómica de 50% de Au. La intención de examinar este grupo, fue con el objetivo de estudiar la influencia del tiempo de recocido en el tamaño de grano y la resistividad eléctrica. En este grupo el tratamiento térmico se llevó a cabo a 400°C para 2, 4 y 6 horas.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

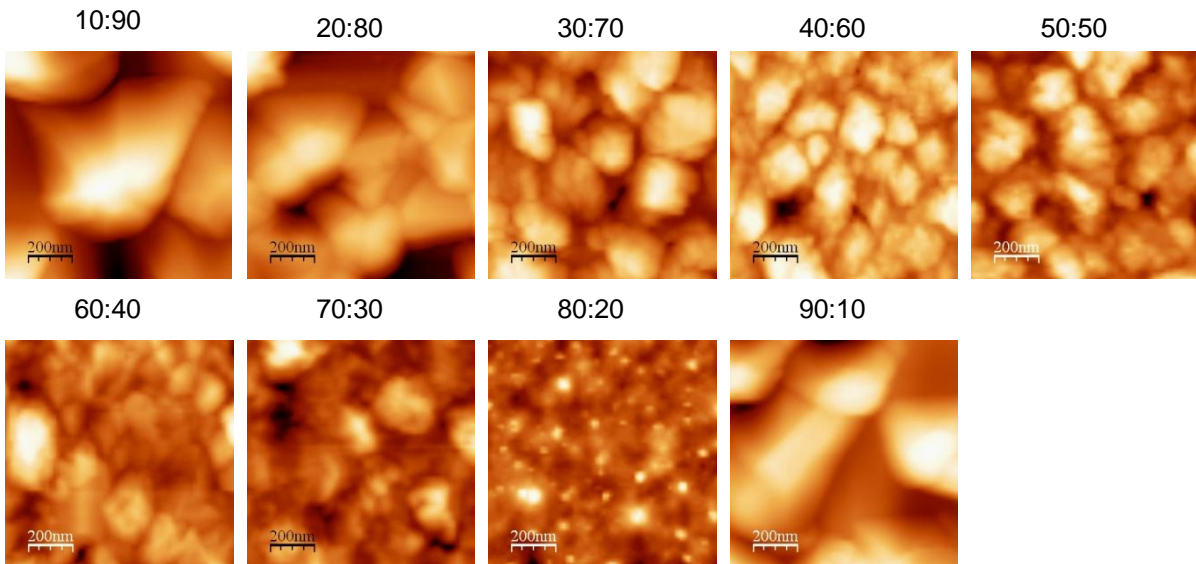
En este capítulo se reportan y discuten los resultados obtenidos de las mediciones morfológicas usando las distintas técnicas descritas en el Capítulo 2 así como las mediciones experimentales mencionadas en el Capítulo 3 para la caracterización de las propiedades eléctricas de las aleaciones para diferentes espesores y diferentes concentraciones atómicas analizadas.

4.1 Aleaciones AuCu

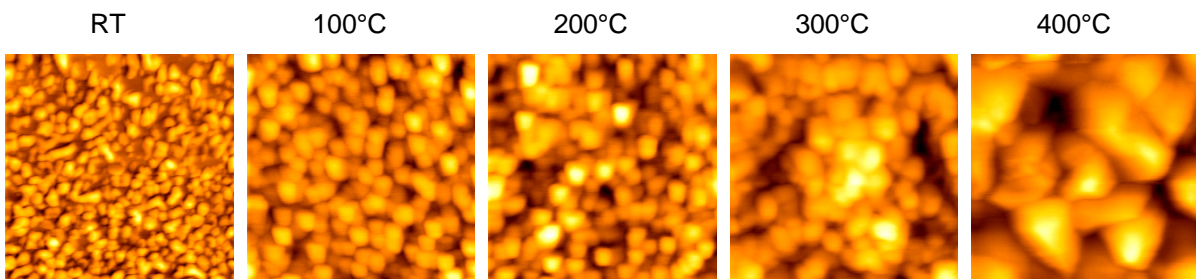
4.1.1 Morfología de las aleaciones AuCu

La *Figura 4.1* muestra las morfologías obtenidas por la técnica de AFM en modo de contacto en condiciones de laboratorio (presión atmosférica y temperatura de 22°C). El área analizada de las aleaciones AuCu fue de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. La *Figura 4.1a*, muestra el primer grupo de muestras preparadas para diferentes concentraciones atómicas y espesor constante (100 nm aproximadamente). Se obtuvieron diferencias significativas debido al tratamiento de recocido a 400°C. El tamaño de grano mostró cambios dependiendo de la concentración atómica de Au, esto puede deberse a la formación de diferentes fases en la aleación AuCu, las cuales generan diferencias en la superficie de las muestras debido a las segregaciones. La *Figura 4.1b* muestra la morfología del segundo grupo de aleaciones depositadas para los espesores de 159 y 320 nm. La concentraciones atómicas para la *Figura 4.1b* son constantes (24% de Au) y se realizó un barrido de temperaturas desde RT hasta 400°C. En este grupo se observó un incremento en el tamaño de grano, conforme se incrementó la temperatura. Las El tamaño de grano en el segundo grupo fue mucho menor que en el primer grupo de muestras para las temperaturas menores RT, 100 y 200°C.

a) Aleación AuCu, espesor = 100 nm aproximadamente, T=400°C
concentración atómica:



b) Aleación AuCu, concentración atómica= 24:76
Espesor = 159 nm, temperatura de recocido:



Espeor = 320 nm, temperatura de recocido:

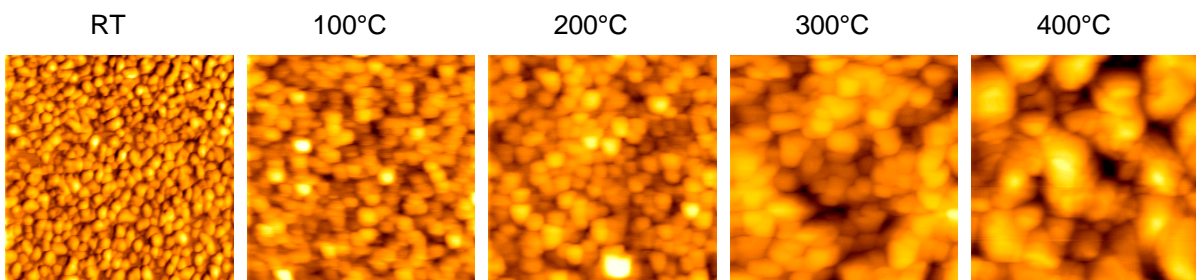


Figura 4.1. Morfología analizada por la técnica de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) para los dos grupos de aleaciones AuCu/Si. a) Primer grupo de muestras: variando la concentración atómica y manteniendo el espesor constante (100 nm aproximadamente). La temperatura de recocido fue de 400°C. b) Segundo grupo de muestras: variando la temperatura y manteniendo constante la concentración atómica (24:76) para los espesores: 159 nm y 320 nm.

La *Figura 4.2* muestra la gráfica de rugosidad rms en función de la concentración atómica para las aleaciones bimetálicas AuCu (primer grupo). En esta gráfica se muestra un mínimo en la rugosidad rms para el 80% de Au, mientras que se encontraron máximos para las muestras de 10% y 90% de Au. Estos resultados concuerdan con las imágenes de AFM observadas para diferentes concentraciones atómicas. Este comportamiento tiene influencia en las propiedades eléctricas de las aleaciones AuCu como se discutirá más adelante.

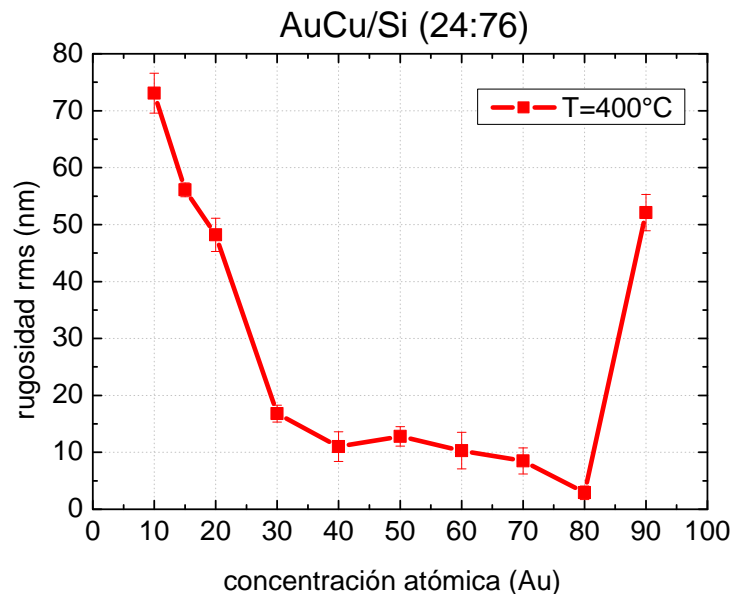


Figura 4.2. Rugosidad rms de las aleaciones AuCu para diferentes concentraciones atómicas después del tratamiento de recocido a 400°C.

La *Figura 4.3* muestra los valores de rugosidad rms para el segundo grupo de muestras como función de la temperatura de recocido. En esta figura se puede observar un incremento en los valores de rugosidad rms, conforme se incrementó la temperatura de recocido. En esta figura no se observa un comportamiento sistemático de la rugosidad como función del espesor total de la aleación AuCu.

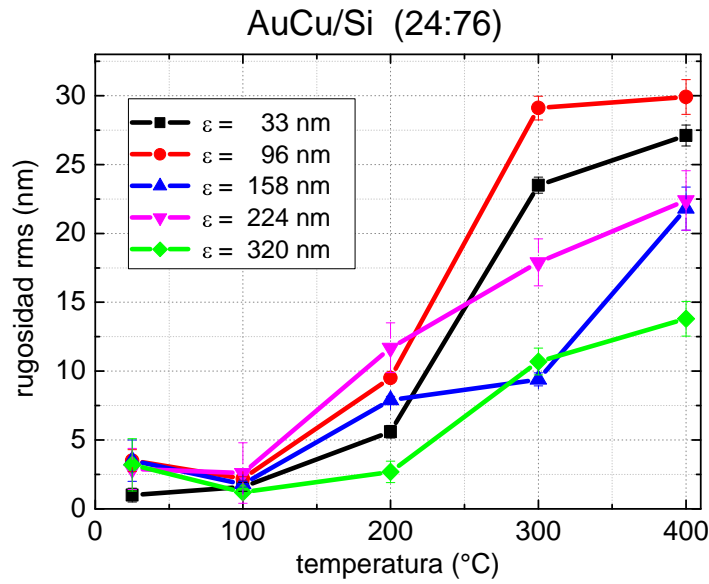


Figura 4.3. Rugosidad rms para las aleaciones AuCu como función de la temperatura de recocido para diferentes espesores totales.

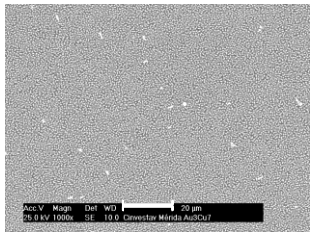
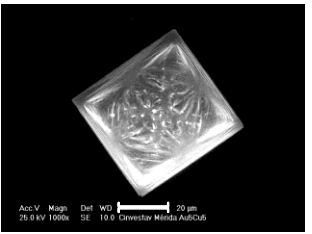
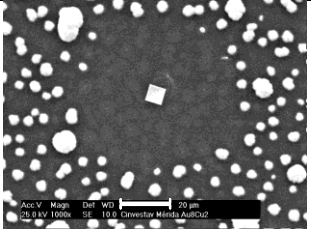
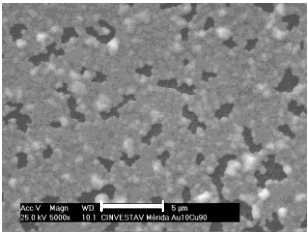
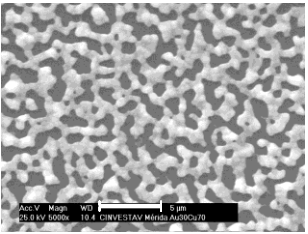
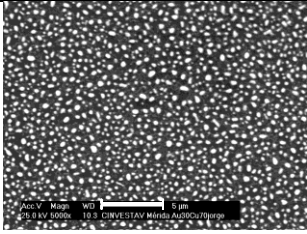
4.1.2 Análisis de la composición elemental y estructura cristalina de las aleaciones AuCu

La *Tabla 4.1* muestra las imágenes SEM obtenidas para los dos grupos de aleaciones analizadas. Para ambos grupos de aleaciones, la concentración atómica medida por EDS se aproxima a los valores calculados antes de la preparación.

En la *Tabla 4.1* se pueden observar diferentes niveles de segregaciones y morfologías para las diferentes concentraciones atómicas calculadas (*Tabla 4.1a*). En la tabla se observan diferentes microestructuras debido a la formación de las aleaciones. Para la concentración atómica de 50% de Au, se observa un cristal poliédrico. Para la concentración atómica de 24% de Au, se puede observar una mayor homogeneidad en la superficie y también la coalescencia de granos conforme el espesor se incrementa. La *Tabla 4.1b* muestra las imágenes SEM para el segundo grupo de muestras. La concentración atómica es constante (24% de Au) y los espesores totales son 159, 224 y 320 nm, respectivamente. Se observan diferentes segregaciones conforme se incrementa el espesor de la

aleación AuCu. Al aumentar el espesor, dado que hay mayor cantidad de material, éste se segrega con una mayor rapidez mostrando zonas aglomeradas en forma independiente. En este proceso puede observarse un fenómeno de percolación de la aleación cuando el espesor se incrementa.

Tabla 4.1. Análisis EDS e imágenes SEM para los dos grupos de aleaciones AuCu después del tratamiento de recocido a 400°C.

| a) Aleaciones AuCu/Si, espesores = 100 nm. Diferentes concentraciones atómicas Amplificación 1000X (escala=20µm), Temperatura= 400°C | | |
|--|---|---|
| Análisis EDS: | | |
| 10:90 | 50:50 | 80:20 |
| Au (At %): 13 Cu (At %): 87 | Au (At %): 55 Cu (At %): 45 | Au (At %): 84 Cu (At %): 16 |
|  |  |  |
| b) Aleaciones AuCu/Si para concentraciones atómicas constantes (24:76) Diferentes espesores Amplificación: 5000X (escala=5µm), T= 400°C | | |
| Análisis EDS: | | |
| AuCu (158 nm) | AuCu (224 nm) | AuCu (319 nm) |
| Au (At %): 23 Cu (At %): 77 | Au (At %): 23 Cu (At %): 77 | Au (At %): 26 Cu (At %): 74 |
|  |  |  |

La Figura 4.4 se muestra una secuencia de imágenes SEM para una aleación AuCu para una concentración atómica 50% de Au. En esta figura se puede observar interconexiones de líneas con un cristal sobre la superficie del

material. En esta figura se puede observar las interconexiones dendríticas generadas por la formación de la aleación debido al tratamiento térmico.

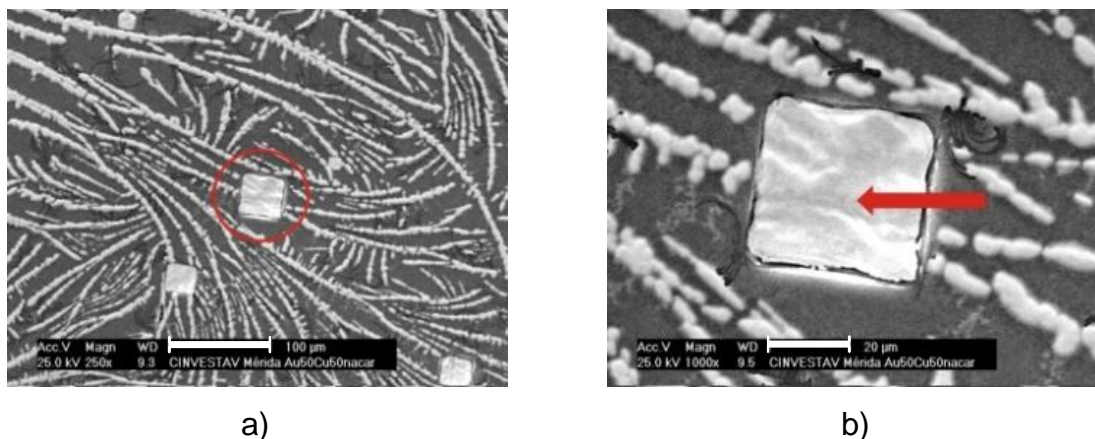


Figura 4.4. Secuencia de imágenes SEM para la aleación AuCu/Si (1:1, misma concentración atómica) después del tratamiento de recocido a 400°C. Se observa en las imágenes líneas interconectadas a un cristal de la aleación AuCu. Amplificaciones: a) 250X (escala = 100 μm), b) 1000X (escala = 20 μm).

La Figura 4.5 y la Figura 4.6 muestran los análisis XRD y EDS para la muestra de AuCu con concentración atómica de 50% de Au respectivamente. En la Figura 4.5 se muestra un patrón de difracción antes y después del tratamiento de recocido mediante un análisis XRD en la modalidad de haz rasante. El ángulo rasante fue de 0.5 grados. Antes del tratamiento de recocido se observan los picos principales, tanto de la película de Au (111) como la película de cobre (111). Después del tratamiento térmico se pueden observar los dos picos principales (111) y (200) de la aleación AuCu. Esta aleación corresponde a una superred de tipo I. La estructura cristalina corresponde a una estructura tetragonal con un parámetro de red de $a_0=0.396 \text{ nm}$ y $c=0.367 \text{ nm}$ (Zhang, *et al.*, 2004). De esta manera, se confirma la interdifusión entre el oro y cobre. Después del tratamiento de térmico se puede observar un decremento en el pico de Cu (111), así como un corrimiento en éste pico. Éste comportamiento se puede deber a que el tiempo transcurrido para realizar la difusión del sistema bimaternal no fue suficiente para generar por completo la aleación. Por otro lado, el corrimiento puede explicarse por el

tratamiento de recocido, el cual produjo una expansión en el parámetro de red del pico de Cu (111).

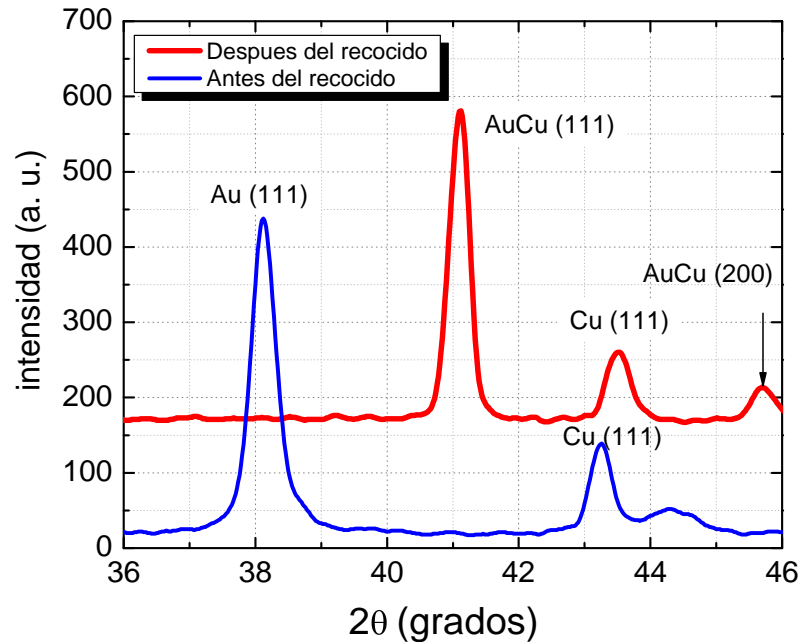


Figura 4.5. Patrón de XRD de Au/Cu/Si antes y después del tratamiento de recocido a 400°C. La concentración atómica es 1:1.

La Figura 4.6 muestra un análisis de EDS obtenido para una aleación AuCu/Si con una concentración atómica 1:1. La estequiometría medida para esta aleación en particular se encuentra muy cerca de la concentración calculada usando la ecuación (3.10). Se obtuvieron resultados similares para las aleaciones AuCu/Si con otras concentraciones atómicas calculadas. La Tabla 4.2 muestra un resumen de las concentraciones en peso (Wt.%) y las concentraciones atómicas (At.%), para las aleaciones AuCu/Si estudiadas en este trabajo, tanto para el Au como para el Cu se enlistan los niveles de energía M, K, L y sus correspondientes composiciones porcentuales.

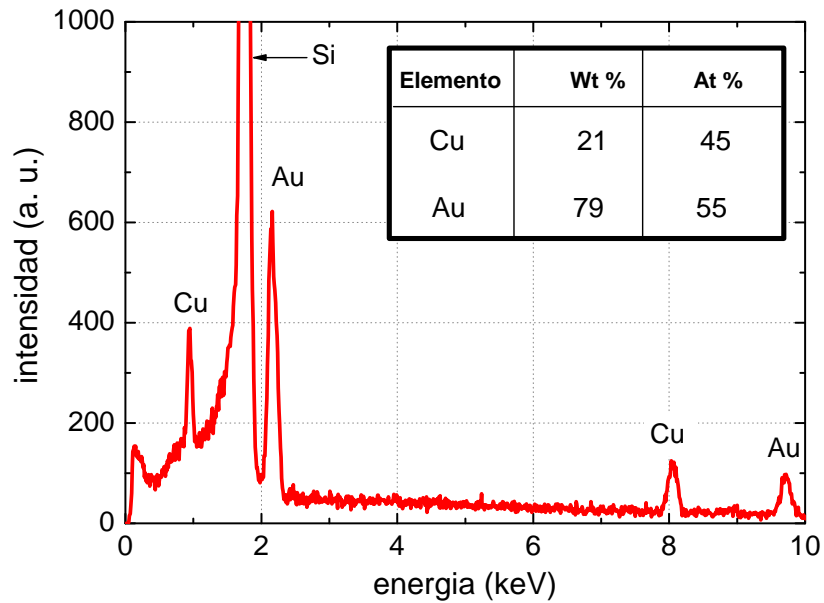


Figura 4.6. Análisis EDS para la aleación AuCu/Si con concentración atómica 1:1 después del tratamiento de recocido a 400°C.

Tabla 4.2. Análisis EDS para el primer grupo de aleaciones AuCu/Si para diferentes concentraciones en peso y concentraciones atómicas después del tratamiento de recocido a 400°C.

| Aleación AuCu | % W | | % At | |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| | Au | Cu (K) | Au | Cu (K) |
| 10:90 | 32 (M) | 68 | 13 (M) | 87 |
| 20:80 | 53 (M) | 47 | 26 (M) | 73 |
| 30:70 | 58 (M) | 42 | 35 (M) | 65 |
| 40:60 | 67 (M) | 33 | 40 (M) | 60 |
| 50:50 | 79 (M) | 21 | 55 (M) | 45 |
| 60:40 | 85 (L) | 15 | 65 (L) | 35 |
| 70:30 | 90 (L) | 10 | 74 (L) | 26 |
| 80:20 | 94 (L) | 6 | 84 (L) | 16 |
| 90:10 | 96 (L) | 4 | 89 (L) | 11 |

4.1.3 Análisis de tamaño de grano de las aleaciones AuCu mediante el método minimalista

La *Figura 4.7* muestra el comportamiento del tamaño de grano para el primer grupo de aleaciones AuCu analizadas de las imágenes de AFM usando el método minimalista. Se obtuvieron tamaños de grano pequeños para las concentraciones atómicas de Au entre 30-80%, mientras que se observa un incremento en el tamaño de grano para bajas concentraciones de Au y Cu, en donde se observó un incremento significativo para las concentraciones atómicas de 10% y 90% de Au. Esta tendencia es similar al comportamiento de la rugosidad rms reportado en la *Figura 4.2*. Se han realizado estudios previos de aleaciones de nanopartículas de Au_xCu_{1-x} por dinámica molecular, encontrando estructuras icosaédricas (la que más predomina) de Au para las concentraciones del 25% y 90%. Esto puede ser explicado por la alta movilidad atómica de los átomos de Au con respecto a los de Cu, y en consecuencia los átomos de Au emigran a la superficie del material, mientras que los átomos de Cu emigran el interior formando una estructura de coraza/núcleo alrededor de los 300°C (Rodríguez-López, *et al.*, 2003).

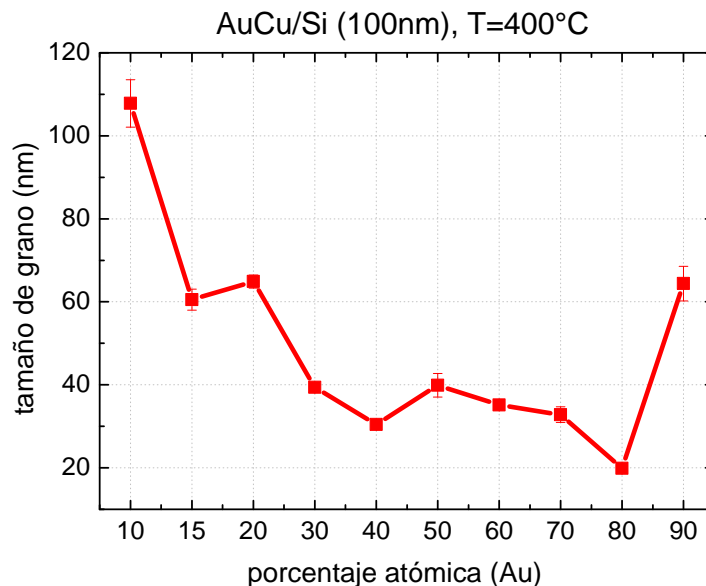


Figura 4.7. Comportamiento del tamaño de grano para diferentes concentraciones atómicas para la aleación AuCu/Si después del tratamiento de recocido a 400°C.

La *Figura 4.8* muestra el tamaño de grano como función del espesor por el método minimalista para el segundo grupo de muestras preparadas a concentración atómica constante (24% de Au). Se realizaron dos juegos por cada espesor. En la figura se puede observar un incremento drástico en el tamaño de grano para las películas de menor espesor (33 y 96 nm) a partir de la temperatura de 300°C. Cuando se realiza el proceso de recocido a 400°C el tamaño de grano se mantiene casi constante.

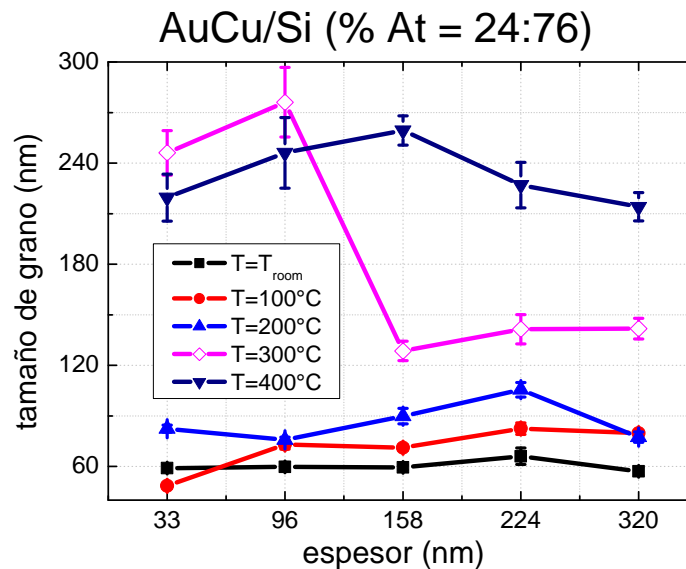


Figura 4.8. Comportamiento del tamaño de grano en función de la temperatura de recocido para diferentes espesores manteniendo la concentración atómica constante para las aleaciones AuCu/Si.

4.1.4 Resistividad eléctrica de las aleaciones AuCu

La *Figura 4.9* muestra el comportamiento de la resistividad eléctrica como función de la concentración atómica para las aleaciones AuCu/Si analizadas. En la figura se pueden observar los valores de resistividad eléctrica antes y después del tratamiento de recocido a 400°C. Antes del tratamiento de recocido la resistividad eléctrica del sistema bimetálico Au/Cu/Si muestra un ligero incremento conforme se incrementa la concentración atómica de Au; un comportamiento típico de un bimaternal en donde la película de Au se encuentra encima del Cu. Sin embargo, después del recocido a 400°C, el comportamiento de la resistividad eléctrica sufre

cambios drásticos debido al tratamiento térmico del sistema Au/Cu/Si. El sistema Au/Cu/Si se ha transformado en una aleación AuCu/Si. En la figura se pueden observar valores altos de resistividad eléctrica para 15%, 40% y 80% de concentración atómica de Au para la aleación AuCu. En la figura también se puede observar un incremento bien remarcado (alrededor de 8 veces) para la aleación AuCu con concentración atómica del 80% de Au.

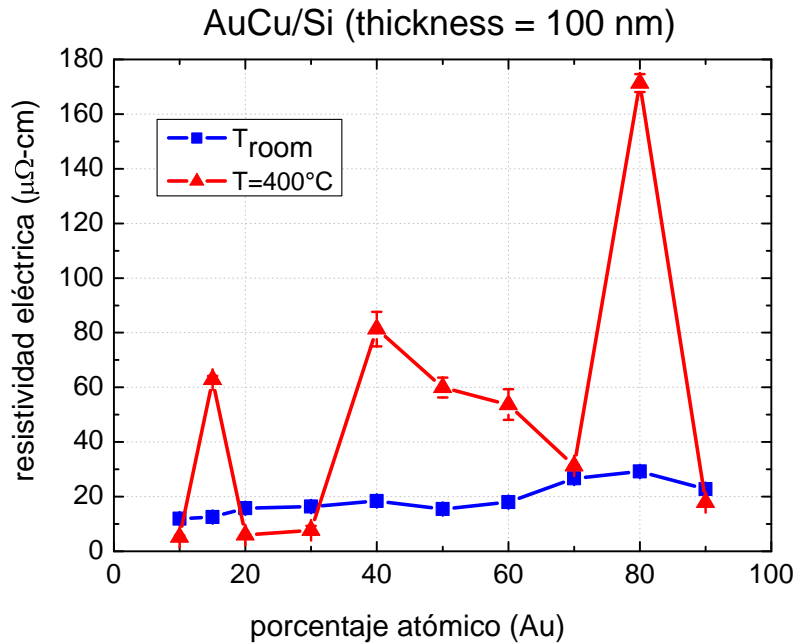


Figura 4.9. Comportamiento de la resistividad eléctrica para diferentes concentraciones atómicas para la aleación AuCu/Si después del tratamiento de recocido a 400°C .

La resistividad eléctrica se mantiene casi constante para las otras concentraciones atómicas antes y después del tratamiento de recocido a 400°C . Para las aleaciones AuCu con concentraciones de 20%, 30% 70% y 90% de Au, éstas presentan resistividades eléctricas similares. Estos resultados tienen gran similitud con valores reportados en la literatura para clusters bimetálicos de AuCu (Rodríguez-López, *et al.*, 2003). Por otro lado, el modelo de Mayadas-Shatzkes (Mayadas, *et al.*, 1969) predice la resistividad eléctrica en una película delgada metálica se incrementa conforme el tamaño de grano decrece. Este comportamiento puede estar relacionado con los cambios abruptos en el tamaño

de grano y la rugosidad rms de las muestras aleadas. De la *Figura 4.9*, se puede observar que mediciones de valores bajos de resistividad eléctrica en la aleación AuCu corresponden a valores altos de tamaño de grano, mientras que los valores altos de resistividad eléctrica corresponden a valores pequeños de tamaño de grano.

La *Figura 4.10* muestra la resistividad eléctrica como función del espesor total de la aleación para diferentes temperaturas de recocido. En la figura podemos observar que la resistividad eléctrica se incrementa conforme el espesor decrece, y se incrementa la temperatura de recocido. Sin embargo, cuando se realizó el tratamiento de recocido a 300°C, la resistividad eléctrica en la muestra se mantuvo casi constante. Estos valores de resistividad eléctrica son muchos mayores (cuatro veces) a los reportados en la literatura de 8 $\mu\Omega\text{-cm}$ (Zhang, *et al.*, 2004).

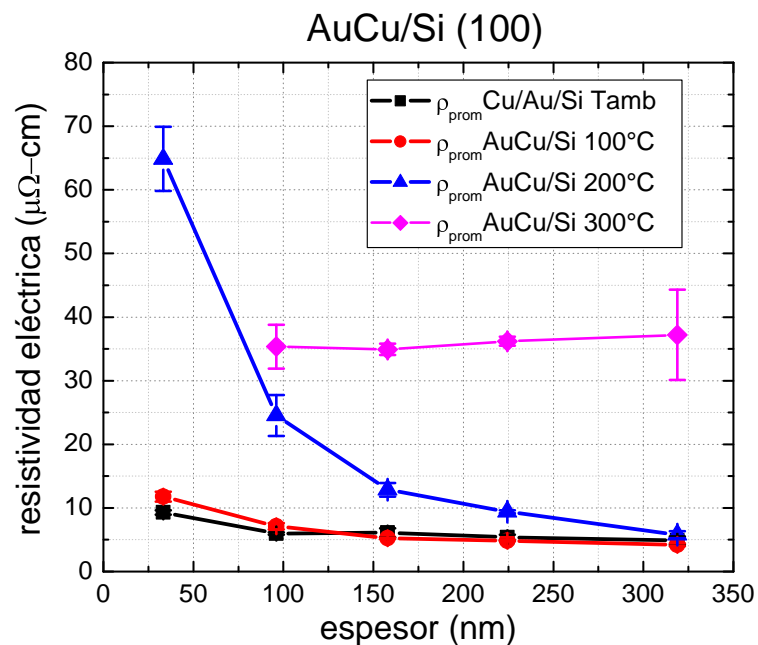


Figura 4.10. Comportamiento de la resistividad eléctrica como función de la temperatura para diferentes espesores totales de las aleaciones AuCu.

Los resultados de las altas resistividades eléctricas en este grupo de aleaciones formadas, mostrados en la *Figura 4.10*, pueden justificarse ya que la metodología

para el proceso de recocido fue por etapas. Al presentar resistividad eléctrica significa que se tiene una longitud de camino libre corta. De acuerdo a la teoría del modelo de Fuchs-Sondheimer (F-S), el cual toma en cuenta la superficie de dispersión (Fuchs, 1938; Sondheimer, 1952), la resistividad eléctrica se incrementará conforme se decrementa el espesor total de la película (resistividad eléctrica para RT, 100°C y 200°C), sin embargo cuando se mide la resistividad eléctrica en las aleaciones AuCu/Si después del tratamiento de recocido a 300°C, se encontró un valor casi constante, que difiere de las mediciones tanto de Au como de Cu (Corona, *et al.*, 2007) y de la predicción F-S. Para el segundo grupo de aleaciones después del tratamiento de recocido a 400°C, no pudo ser medida la resistividad eléctrica por la técnica de cuatro puntas, debido a que se generó una capa de óxido en la superficie debido al método de recocido en el horno comercial. Este resultado dio la pauta para el diseño y la construcción de un horno con atmósfera inerte y presión controlada.

El valor reportado para la resistividad eléctrica en las muestras de 224 y 320 nm (entre 6 y 9 $\mu\Omega$ - cm) están bastante cercanos a los reportados en la literatura (Zhang, *et al.*, 2004; Kuczynski, *et al.*, 1995), y dos veces más alto que el valor reportado de resistividad eléctrica (3.63 $\mu\Omega$ - cm) en 1936 (Johansson y Linde, 1936). Cabe mencionar que la resistividad eléctrica de las películas delgadas de AuCu son sensibles al tratamiento térmico que se les aplica. En este trabajo los dos grupos de muestras fueron preparadas en diferentes condiciones de recocido que las de los autores anteriormente mencionados (Johansson y Linde, 1936; Zhang, *et al.*, 2004; Kuczynski, *et al.*, 1995). De estos resultados se concluye:

- La morfología (tamaño de grano, rugosidad rms) de las aleaciones AuCu y la concentración atómica de Au influyen de manera preponderante en estas propiedades eléctricas de la aleación nanoestructurada.
- Al incrementar el espesor en la aleación existe un efecto de percolación debido a que se forman zonas aglomeradas en el material. Este efecto de percolación en las aleaciones discutidas, disminuye el valor de la resistividad eléctrica

debido a la disminución de las fronteras de grano, tal como lo predice la teoría F-S.

- Por otro lado al disminuir el espesor se incrementan las fronteras de grano, esto provoca una disminución en la energía cinética del electrón al chocar con las fronteras de grano de la aleación y trae como consecuencia una contribución adicional en la resistividad eléctrica.

4.2 Aleaciones AuAl

4.2.1 Morfología de las aleaciones AuAl

La *Figura 4.11* muestra las morfologías obtenidas por la técnica de AFM en modo de contacto en condiciones de laboratorio (presión atmosférica y temperatura de 22°C). El área de las aleaciones AuAl fue de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, para los tres grupos analizados.

La *Figura 4.11a* muestra el primer grupo de muestras preparadas para diferentes concentraciones atómicas y espesor constante (100nm aproximadamente). Se obtuvieron diferencias significativas debido al tratamiento de recocido a 400°C. El tamaño de grano mostró cambios dependiendo de la concentración atómica de Au, esto puede deberse a la formación de diferentes fases en la aleación AuAl, las cuales generan diferencias en las superficies de las muestras como podrían ser segregaciones. La *Figura 4.11b* muestra la morfología obtenida por AFM para el segundo grupo de muestras. En este grupo se mantuvo la concentración atómica constante (50% de Au) y se varió el espesor total de la aleación. En la figura se puede observar que el tamaño de grano es mayor en el segundo grupo que en el primero y el tercero.

La *Figura 4.11c* muestra el comportamiento para el tercer grupo de aleaciones AuAl/Si con espesores de 100 nm y concentraciones atómicas constantes de 50% de Au, después del proceso de recocido a 2, 4 y 6 horas, respectivamente. En esta figura se observa que el tamaño de grano se incrementa como función del tiempo de recocido.

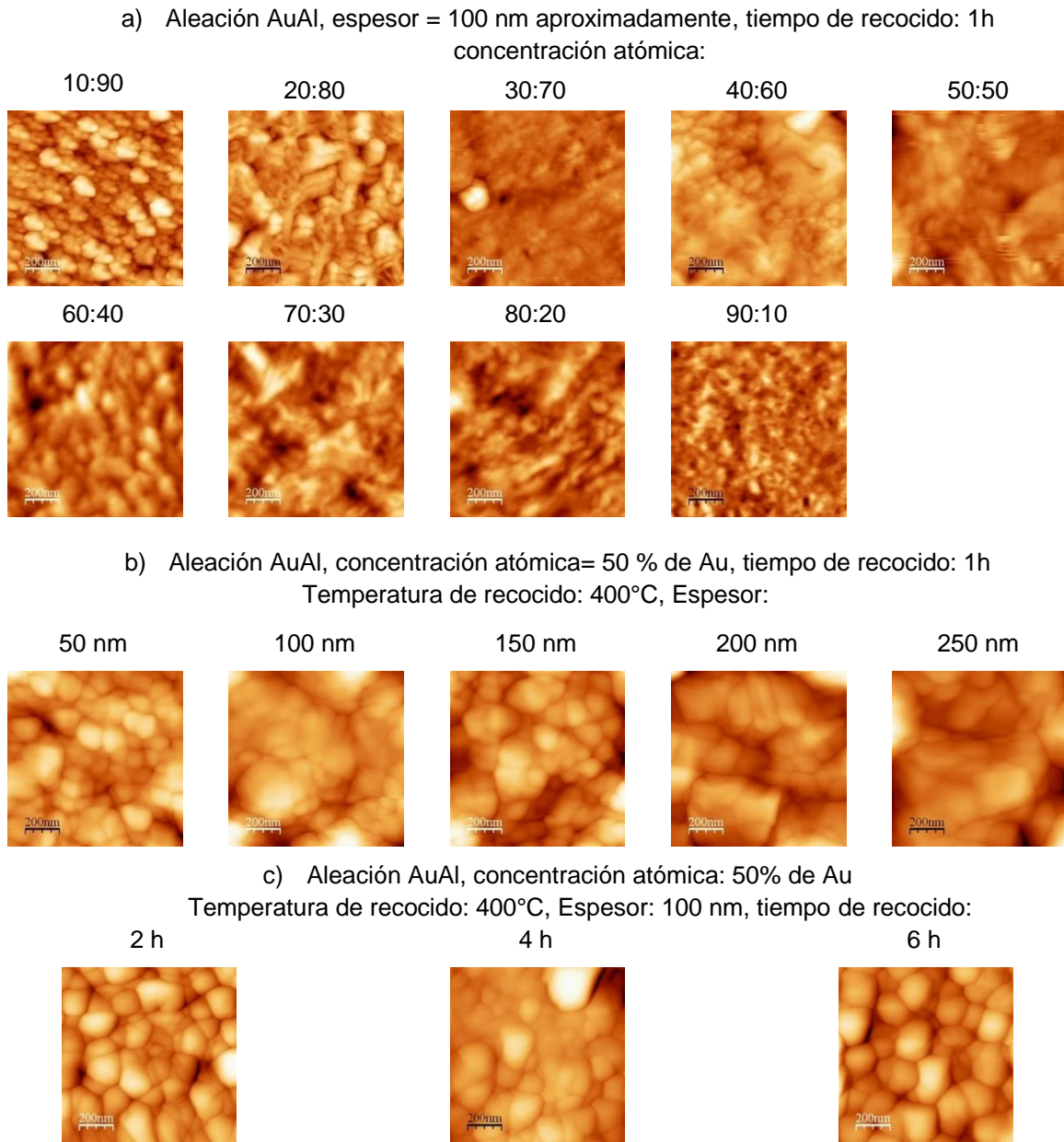


Figura 4.11. Morfología analizada por la técnica de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) para los tres grupos de aleaciones AuAl/Si, la temperatura de recocido fue de 400°C en todos los casos a) Primer grupo de muestras se varió la concentración atómica y manteniendo el espesor constante (100 nm aproximadamente). b) Segundo grupo de muestras se varió el espesor total de la aleación y manteniendo constante la concentración atómica de 50% de Au. c) Tercer grupo de muestras se varió el tiempo de recocido y manteniendo la concentración atómica y el espesor constante.

La Figura 4.12 muestra los valores de rugosidad rms para el primer grupo de aleaciones AuAl/Si, como función de la concentración atómica después del

tratamiento de recocido a 400°C. Se puede observar que existe una tendencia de incremento de la rugosidad desde 10 a 40% de Au, mientras que existe un decremento en los valores de la rugosidad entre el 60% y el 90% de Au, y existen valores máximos de rugosidad para las concentraciones atómicas de 40% y 50% de Au.

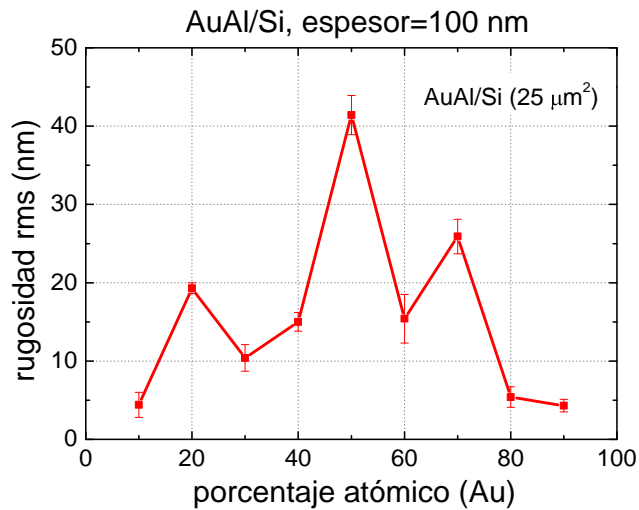


Figura 4.12. Rugosidad rms para el primer grupo de aleaciones AuAl/Si para diferentes concentraciones atómicas después del tratamiento de recocido a 400°C.

La Figura 4.13 muestra los valores de rugosidad rms para el segundo grupo de aleaciones AuAl, en función del espesor total para las concentraciones 33%, 50% y 66% de Au. En la Figura 4.13 se puede observar que los valores de rugosidad rms para la muestra con concentración atómica del 33% de Au, fueron mayores en todos los casos excepto para la muestra de 50 nm, mientras que se obtiene la menor rugosidad rms para la concentración atómica de 66% de Au en todos los casos excepto para la muestra de 250 nm.

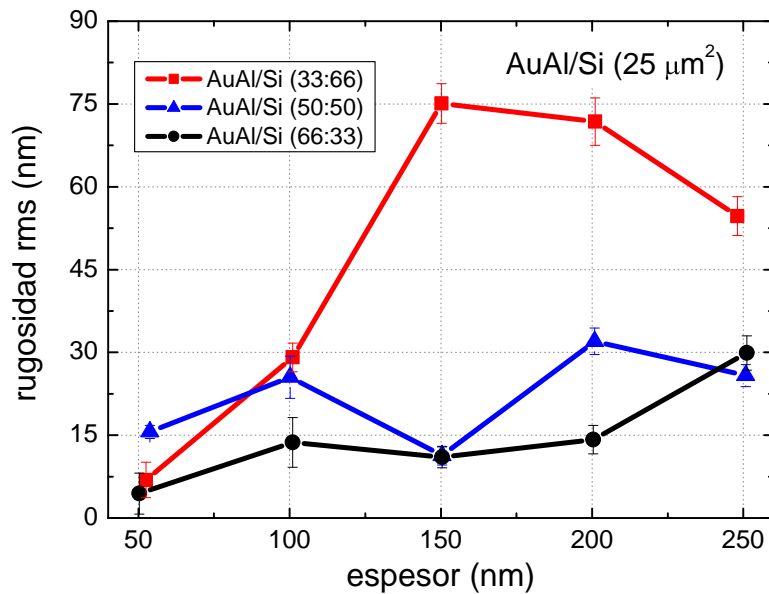


Figura 4.13. Rugosidad rms de las aleaciones AuAl para diferentes concentraciones atómicas en función del espesor después del recocido a 400°C. Tamaño de la imagen $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

La Figura 4.14 muestra los valores de rugosidad rms para el tercer grupo de aleaciones AuAl/Si, a concentración atómica constante de 50% de Au y espesor constante (100 nm aproximadamente) para diferentes tiempos de recocido. El área analizada fue de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. En la Figura 4.14 se puede observar un crecimiento de la rugosidad rms desde 1 hora hasta 4 horas; sin embargo, para el tratamiento térmico de 6 horas, la rugosidad rms se mantiene casi constante. Este comportamiento puede influir, como ya se ha mencionado anteriormente, en la resistividad eléctrica de las aleaciones analizadas así como en la homogeneidad superficial y estructura cristalina de las muestras.

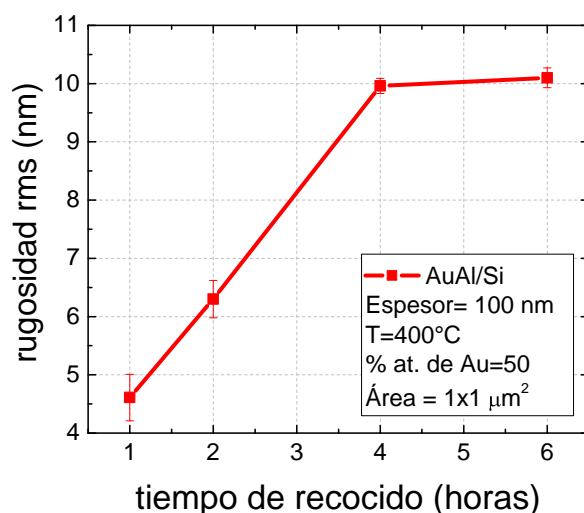


Figura 4.14. Rugosidad rms para las aleaciones AuAl/Si a concentración atómica constante de 50% de Au y espesor constante de 100 nm para diferentes tiempos de recocido.

4.2.2 Análisis de la composición elemental y estructura cristalina de las aleaciones AuAl

La *Tabla 4.3* muestra las imágenes SEM obtenidas por electrones retrodispersados para los tres diferentes grupos de aleaciones AuAl/Si. Para los tres grupos de muestras la concentración medida por EDS está de acuerdo con los valores medidos antes de la preparación. La *Tabla 4.3a* muestra los cambios en la morfología de la aleación a consecuencia del cambio de la concentración atómica de Au. La *Tabla 4.3b* muestra la morfología obtenida variando los espesores totales de las aleaciones (150, 200 y 250 nm) para el segundo grupo de muestras. La concentración atómica para estas aleaciones fue de 33% de Au (*Tabla 4.3a*) y 66 % de Au. En la tabla también se muestran las diferentes morfologías obtenidas para el tercer grupo de aleaciones AuAl/Si en función del tiempo de recocido (*Tabla 4.3c*). La concentración atómica medida para cada una de las muestras es cercana a la calculada por la metodología propuesta en el Capítulo 3, usando la ecuación (3.9) y sustituyendo los valores de las propiedades del Cu (densidad y número atómico) por las del Al mencionados en la *Tabla 3.1*.

Tabla 4.3. Análisis EDS e imágenes SEM para el primero segundo y tercer grupo de aleaciones AuAl para: a) diferentes concentraciones atómicas, b) concentraciones atómicas constantes: % At = 33% de Au y % At = 66% de Au, c) concentración atómica constante (50% de Au) y espesor contante (100 nm) variando el tiempo de recocido (2, 4 y 6 horas) a 400°C.

| a) Aleaciones AuAl/Si para las concentraciones atómicas de Au Amplificación: 10,000X (escala=2 μm), T= 400°C, tiempo=1 hora, Espesor = 100 nm aprox. Análisis EDS: | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|
| 30:70 | 50:50 | 70:30 |
| Au (At %): 26 Al (At %): 74 | Au (At %): 46 Al (At %): 54 | Au (At %): 73 Al (At %): 27 |
| | | |
| b) Aleaciones AuAl/Si para las concentraciones atómicas de 33% de Au Amplificación: 1000X (escala=20 μm) T= 400°C, tiempo=1 hora Análisis EDS: | | |
| 150 nm | 200 nm | 250 nm |
| Au (At %): 31 Al (At %): 69 | Au (At %): 29 Al (At %): 71 | Au (At %): 34 Al (At %): 64 |
| | | |
| Aleaciones AuAl/Si para las concentraciones atómicas de 66% de Au Amplificación: 1000X, (escala=20 μm), T= 400°C, tiempo=1 hora Análisis EDS: | | |
| 150 nm | 200 nm | 250 nm |
| Au (At %): 65 Al (At %): 35 | Au (At %): 67 Al (At %): 33 | Au (At %): 65 Al (At %): 35 |
| | | |

| c) Aleaciones AuAl/Si para concentraciones atómicas de 50% de Au Espesores: 100 nm Amplificación: 1000X (escala=20 μm), T= 400°C | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|
| Análisis EDS: | | |
| AuAl (2 horas) | AuAl (4 horas) | AuAl (6 horas) |
| Au (At %): 46 Al (At %): 54 | Au (At %): 45 Al (At %): 55 | Au (At %): 43 Al (At %): 57 |
| | | |

La *Figura 4.15* muestra un análisis EDS realizado a una muestra del primer grupo de aleaciones AuAl/Si. Como se puede observar del análisis EDS, la concentración atómica de la aleación se encuentra muy cerca a los valores calculados. La *Tabla 4.4* muestra un resumen de las concentraciones en peso (% en Wt.) y concentraciones atómicas (% en At.), para las aleaciones AuAl/Si estudiadas en este trabajo, tanto para el Au como para el Al se enlistan los niveles de energía L, K respectivamente.

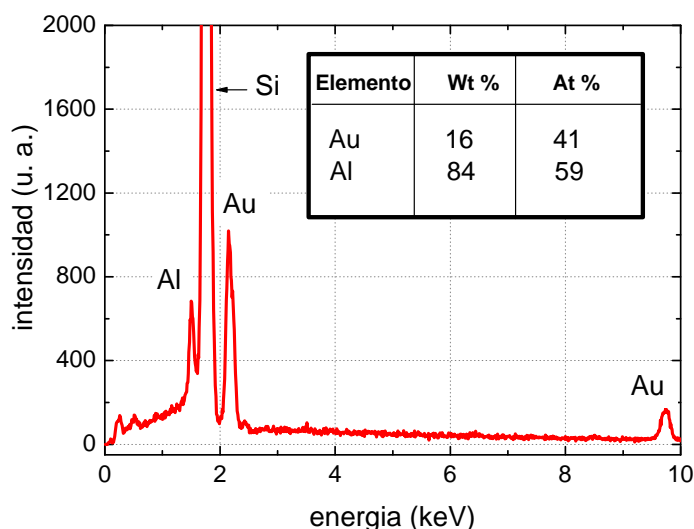


Figura 4.15. Análisis EDS para la aleación AuAl/Si con concentración atómica del 40% de Au después del tratamiento de recocido a 400°C.

Tabla 4.4. Análisis EDS para el primer grupo de aleaciones AuAl/Si para diferentes concentraciones en peso y atómicas después del tratamiento de recocido a 400°C.

| Aleación AuAl | % en Wt. | | % en At. | |
|---------------|----------|--------|----------|--------|
| | Au (L) | Al (K) | Au (L) | Al (K) |
| 10:90 | 44 | 56 | 10 | 90 |
| 20:80 | 65 | 35 | 20 | 80 |
| 30:70 | 77 | 23 | 31 | 69 |
| 40:60 | 84 | 16 | 41 | 59 |
| 50:50 | 90 | 10 | 54 | 46 |
| 60:40 | 93 | 7 | 63 | 37 |
| 70:30 | 96 | 4 | 72 | 28 |
| 80:20 | 97 | 3 | 81 | 19 |
| 90:10 | 98 | 2 | 85 | 15 |

La difusión y formación de las aleaciones AuAl fue confirmada por la técnica de XRD en el modo de haz rasante. La *Figura 4.16* muestra los resultados obtenidos por XRD para el primer grupo de aleaciones AuAl (30%, 50% y 60% de Au) después del tratamiento de recocido a 400°C durante 1 hora. En la figura se puede observar la formación de compuestos intermetálicos AuAl/Si en vez de las películas bimetálicas Au/Al/Si originales antes del proceso de recocido. Estas aleaciones realizadas fueron comparadas con difractogramas de referencia (JCPDS-International, 2000). Para la concentración atómica del 30% de Au, se ha formado una aleación AuAl₂. En la *Figura 4.16* se pueden observar los picos principales de esta aleación para la orientación (311) y (111). Por otro lado, para la concentración atómica del 50% de Au, se ha formado una aleación AuAl. Para esta muestra, los picos principales observados para la aleación AuAl, son (011) y (202). Finalmente, se formó la aleación Au₂Al para la concentración atómica del 60% de Au. Los picos principales para la aleación Au₂Al son (210) y (301). En esta muestra se puede observar nuevamente una mezcla de aleaciones de AuAl y Au₂Al. El tamaño de los cristallitos fueron calculados usando la ecuación (2.5) y tomando los picos principales de cada difractograma. El tamaño promedio de los

cristalitos calculados fue de 25.6 ± 3.2 nm para las tres concentraciones atómicas. El tamaño de los cristalitos calculados fue de 28.1, 27.5 y 22.2 nm para las concentraciones atómicas del 30%, 50% y 60% de Au respectivamente. De estos resultados se puede observar que existe un decremento en el tamaño de los cristales conforme se incrementa la concentración atómica de Au.

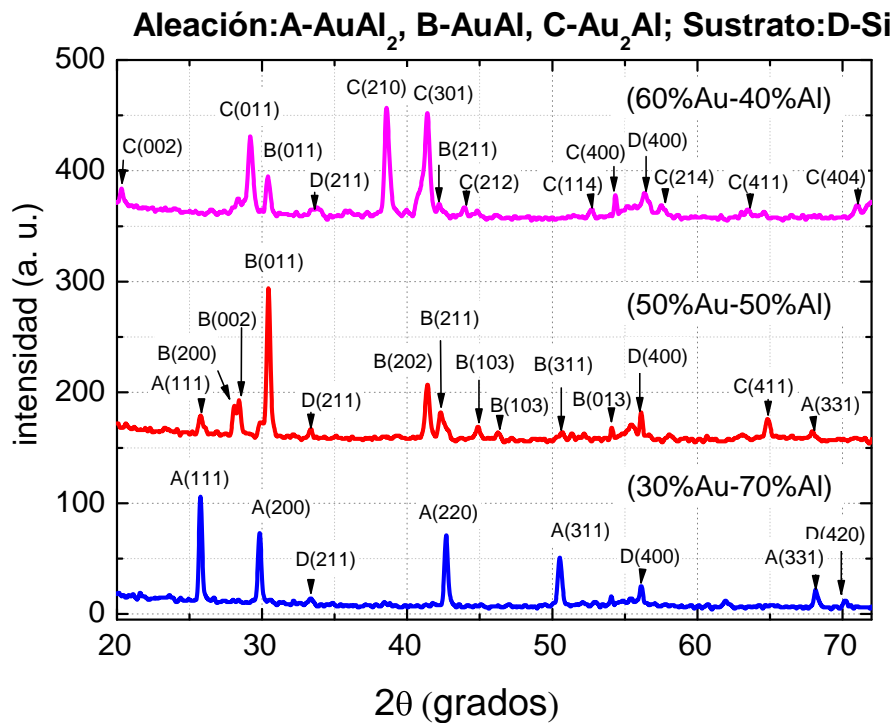


Figura 4.16. Resultados obtenidos mediante la técnica de XRD para diferentes concentraciones atómicas. En esta figura se puede observar la formación de compuestos intermetálicos (AuAl₂, AuAl, Au₂Al) dependiendo de la concentración atómica de Au.

La Figura 4.17 muestra los resultados obtenidos para el tercer grupo de aleaciones AuAl/Si. Aquí la concentración atómica (50% de Au) y espesor (100 nm) fueron constantes y se realizó el estudio en función del tiempo de recocido, cambiando éstos en 2, 4 y 6 horas.

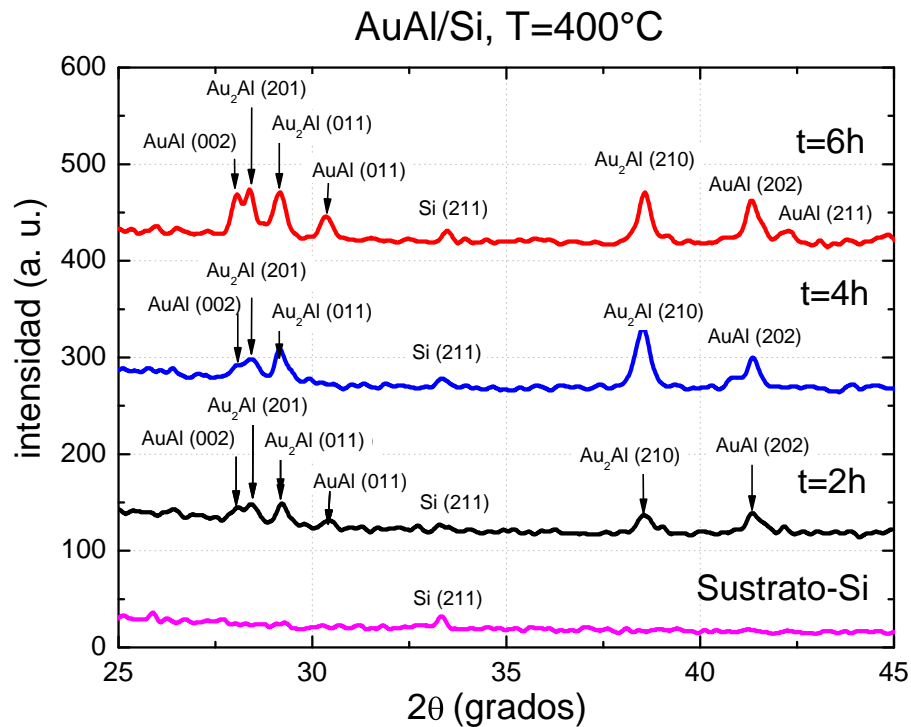


Figura 4.17. Resultados obtenidos mediante la técnica de XRD para diferentes tiempos de recocido. La concentración atómica se mantuvo constante (50% de Au). Espesor de la muestra: 100 nm. En esta figura se puede observar la formación de una mezcla de compuestos intermetálicos (AuAl, Au₂Al).

Se puede observar que conforme se incrementa el tiempo de recocido, la estructura cristalina en el material es mejorada, debido a que las magnitudes de los picos de difracción se han incrementado. En la figura también se muestra un patrón de difracción para el sustrato de Si usado como soporte de las aleaciones AuAl. Al sustrato se le realizó el proceso de limpieza como se mencionó en el Capítulo 3, también se le realizó un tratamiento de recocido a 400°C. Esto con la intención de usarlo como referencia.

4.2.3 Análisis de tamaño de grano de las aleaciones AuAl mediante el método minimalista

La *Figura 4.18* muestra los resultados obtenidos para el tamaño de grano en función de la concentración atómica de Au para el primer grupo de aleaciones, usando el método minimalista mencionado en el Capítulo 2. El tamaño de grano fue tomado del ajuste no lineal de los perfiles obtenidos de las imágenes de AFM. Los valores del tamaño de grano fluctúan entre 95 y 175 nm. Los valores más pequeños en el tamaño de grano para las muestras analizadas fueron para las concentraciones atómicas de 10%, 40%, 80 y 90% de Au, mientras que se encontraron valores mayores para las concentraciones atómicas de 20%, 30%, 50% y 70% de Au. En la figura se puede observar un cambio drástico para la concentración atómica del 40% de Au. Éste cambio drástico en el tamaño de grano pudo ser debido al cambio de fase de la aleación generada como consecuencia del tratamiento de recocido.

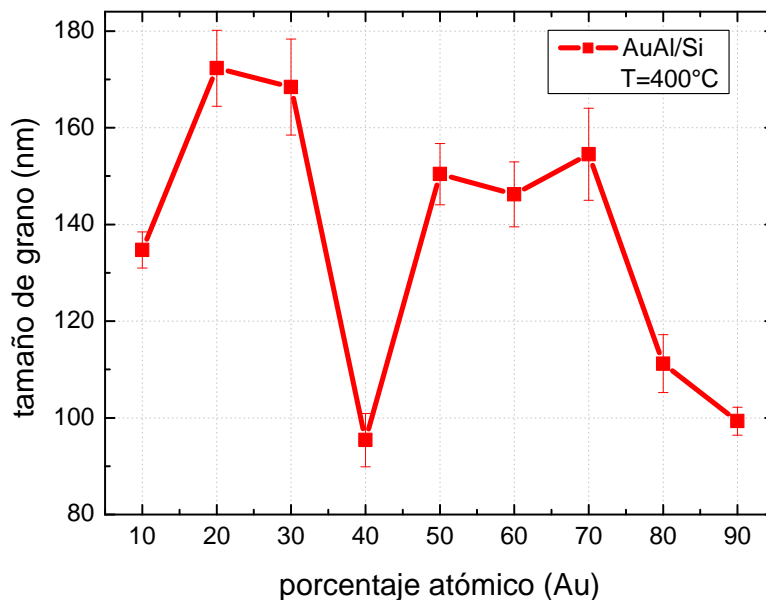


Figura 4.18. Comportamiento del tamaño de grano para diferentes concentraciones atómicas para la aleación AuAl/Si después del tratamiento de recocido a 400°C.

La *Figura 4.19* muestra el comportamiento del tamaño de grano en función del espesor para el segundo grupo de muestras con concentración atómica del 50% de Au. En la figura se observa un incremento no lineal al incrementar el espesor total de la aleación de AuAl. En este grupo el tamaño de grano calculado varió entre los 125 y 325 nm.

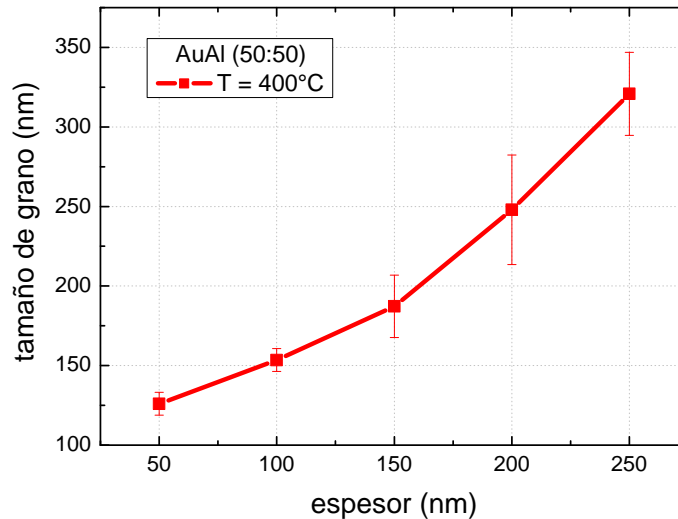


Figura 4.19. Comportamiento del tamaño de grano en función del espesor total de la aleación AuAl/Si para diferentes concentraciones atómicas después del tratamiento de recocido a 400°C.

4.2.4 Resistividad eléctrica de las aleaciones AuAl

La *Figura 4.20* muestra el comportamiento de los valores de resistividad eléctrica en función de la concentración atómica para el primer grupo de aleaciones AuAl/Si, antes y después del proceso de recocido a 400°C. La resistividad eléctrica del sistema bimetálico Au/Al/Si antes del proceso de recocido muestra una tendencia a incrementarse conforme se aumenta la concentración atómica de Au. Estos valores dependen de la concentración atómica y de la fase de la aleación formada. Sin embargo, después de la formación de la aleación AuAl, la resistividad eléctrica cambia drásticamente en su comportamiento. En la *Figura 4.20* se pueden observar valores mínimos en la resistividad eléctrica para las concentraciones atómicas de 30%, 70%, 80% y 90% de Au. En la misma figura también se observan valores de resistividad eléctrica mayores para las

concentraciones de 40% y 60% de Au, comparada con la resistividad eléctrica antes del proceso de recocido. Después de la formación de la aleación, los valores de la resistividad eléctrica para las concentraciones del 40% y 60% de Au se duplican. Para la concentración atómica del 50% de Au la resistividad eléctrica se mantiene casi constante antes y después del proceso de recocido. Como ya se ha mencionado anteriormente, se han reportado modelos (Mayadas, 1969) que nos ayudan a comprender la relación que existe entre el tamaño de grano y la resistividad eléctrica; éstos son inversamente proporcionales. El comportamiento de la resistividad eléctrica está relacionado con el tamaño de grano y rugosidad rms presentado en las aleaciones AuAl/Si. Los valores bajos de resistividad eléctrica medidos para las concentraciones atómicas de 30%, 70%, 80% y 90, presentan también valores bajos de rugosidad, mientras que a los valores altos de resistividad eléctrica, les corresponden valores altos de rugosidad rms para las concentraciones atómicas de Au de 40%, 50% y 60%.

Los valores reportados de resistividad eléctrica mostrados en la *Figura 4.20* (entre 5 y 30 $\mu\Omega\text{-cm}$) se encuentran bastante cercanos a los reportados en la literatura (Maiocco, *et al.*, 1990). Maiocco, *et al.*, miden las resistividades eléctricas para estos compuestos intermetálicos, y reportan que para las aleaciones AuAl₂, AuAl y Au₂Al, son 7.9 $\mu\Omega\text{-cm}$, 12.4 $\mu\Omega\text{-cm}$ y 13.1 $\mu\Omega\text{-cm}$, respectivamente. Para las concentraciones atómicas entre 0% y 30% de Au, el intervalo de resistividad eléctrica se encuentra entre 5 y 6.5 $\mu\Omega\text{-cm}$, que corresponden aleaciones AuAl₂, para las concentraciones atómicas de 40% y 60% de Au, los valores de resistividad son mayores en dos órdenes de magnitud, esto puede deberse a que se tiene una mezcla de dos diferentes aleaciones: AuAl₂ y AuAl para la concentración del 40% de Au, mientras que para el 60% de Au existe una mezcla de aleaciones AuAl y Au₂Al. Para la concentración atómica de 50% de Au, el valor de resistividad fue de 12.46 $\mu\Omega\text{-cm}$. Este resultado concuerda perfectamente con los valores reportados por Maiocco, *et al.* Para las concentraciones entre 70% y 90% de Au los valores de resistividad eléctrica son aproximadamente la mitad que los reportados por Maiocco, *et al.* Hay que tener en cuenta nuevamente, que la

resistividad eléctrica de estas aleaciones son muy sensibles al tratamiento térmico que se les aplica así como las condiciones de preparación de las mismas.

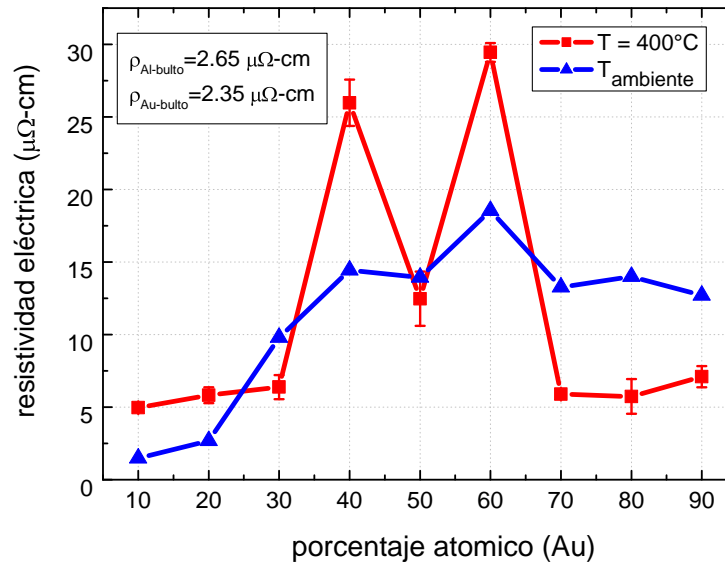


Figura 4.20. Resistividad eléctrica como función de la concentración atómica para las aleaciones AuAl/Si antes y después del tratamiento de recocido a 400°C.

La Figura 4.21 muestra el comportamiento de la resistividad eléctrica para el segundo grupo de aleaciones AuAl, como función del espesor para la concentración atómica del 50% de Au, antes (grafica insertada) y después del proceso de recocido. Antes del tratamiento térmico la resistividad eléctrica se incrementa conforme disminuye el espesor total de la muestra, este es un comportamiento típico a nivel película delgada (Corona, *et al.*, 2007). Después del recocido se midieron valores similares para los espesores de 150, 200 y 250 nm de espesor total de las muestras. En la misma figura se puede notar un incremento significativo (aproximadamente cuatro veces) para los espesores de 50 y 100 nm. Esto puede deberse a que el espesor total de la muestra es muy pequeño y al tratamiento térmico aplicado a las muestras.

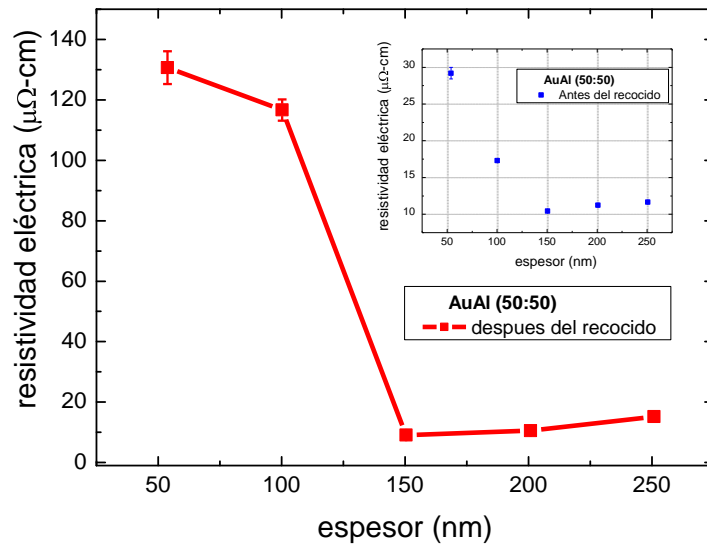


Figura 4.21. Resistividad eléctrica como función del espesor de la aleación AuAl/Si antes y después del tratamiento de recocido a 400°C.

Finalmente, la Figura 4.22 muestra los valores de resistividad eléctrica obtenidos para el tercer grupo de aleaciones AuAl/Si como función del tiempo de recocido.

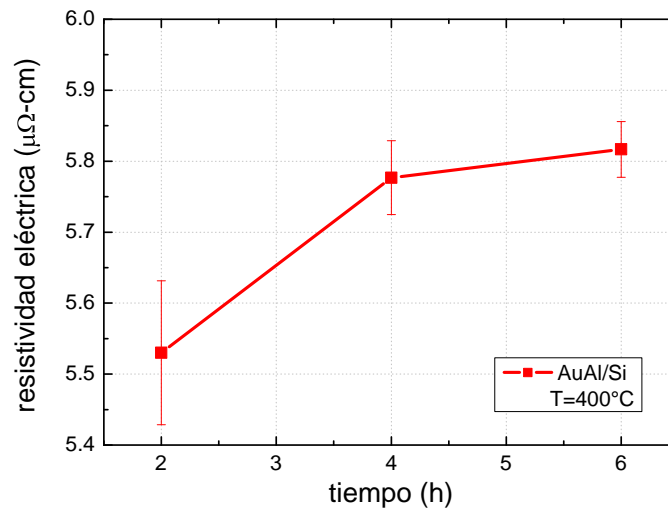


Figura 4.22. Resistividad eléctrica para el tercer grupo de aleaciones AuAl/Si como función del tiempo de recocido a 400°C.

En estas muestras se puede observar un ligero incremento en la resistividad eléctrica, sin embargo, las barras de error son menores para el proceso de recocido a 6 horas que para el proceso realizado a 2 y 4 horas. De acuerdo a la *Figura 4.17* en donde se muestra el análisis de XRD, se llega a la conclusión de que se tiene una mejor homogeneidad en la difusión de la aleación AuAl/Si para las 6 horas de recocido.

Las nanopelículas con espesores menores a 100 nm, presentaron diferencias significativas en la resistividad eléctrica, debido al tratamiento de recocido para formar la aleación, mientras que para espesores mayores a 150 nm, no se observaron cambios significativos.

La morfología superficial (tamaño de grano) de las aleaciones de las aleaciones AuCu y AuAl se encuentran directamente relacionadas con la resistividad eléctrica. Se observó que cuando se tienen cambios abruptos en la rugosidad rms y tamaño de grano, se producen cambios en la resistividad eléctrica de las aleaciones AuCu y AuAl. De esta forma, el conocer el comportamiento de esta propiedad, sirve para entender el comportamiento de la corriente eléctrica en los dispositivos microelectrónicos cuando estos operan.

Conclusiones

Se realizó un estudio de las propiedades morfológicas y eléctricas de aleaciones binarias nanoestructuradas de metales Al, Au y Cu depositadas por la técnica de evaporación libre sobre sustratos de silicio. Estas bicapas (AuCu y AuAl) fueron recocidas entre una temperatura de 100°C y 400°C, usando un horno en un ambiente de Argón para llevar a cabo la interdifusión y formar la aleación. Se realizó un estudio de las aleaciones formadas mostrando gran similitud entre los valores estimados antes de su preparación y los medidos después de la formación de la aleación. Con la realización de este trabajo se llegaron a las siguientes conclusiones:

Horno de vacío

- ❖ Se diseñó y se construyó un horno de vacío para la formación de aleaciones bimetalicas AuCu y AuAl sobre sustratos de silicio, con una alta estabilidad en el control de la temperatura en un ambiente inerte (Ar).

Aleaciones AuCu:

- ❖ Se planteó una metodología para la formación de aleaciones bimetalicas AuCu sobre sustratos de silicio, se formaron dos grupos de aleaciones: variando la concentración atómica, entre 10 y 90% de Au con pasos de 10%, y variando el espesor total de la muestra 50 y 350 nm de las aleaciones generadas en el horno de vacío.
- ❖ La morfología y rugosidad rms de las aleaciones formadas fueron analizadas por las técnicas SEM y AFM respectivamente, en donde se pudo observar que la rugosidad rms depende directamente de la concentración atómica formada.

- ❖ Se realizó un estudio de composición elemental por EDS en las aleaciones formadas mostrando gran concordancia con las estequiometrias estimadas antes de su preparación.
- ❖ Se observaron valores bajos de rugosidad rms y de tamaño de grano para concentraciones atómicas intermedias de Au y Cu, mientras que se obtuvieron valores altos de rugosidad rms y de tamaño de grano para concentraciones atómicas para bajas de Au y Cu.
- ❖ Se comprobó la difusión y formación de diferentes aleaciones AuCu por la técnica XRD comparando los patrones de difracción con los patrones JCPDS.
- ❖ Los valores de resistividad eléctrica encontrados en función del espesor para el tratamiento de recocido a 300°C, se mantuvo casi constante independiente del espesor total de las muestras analizadas.
- ❖ La morfología superficial (tamaño de grano) de las aleaciones AuCu se encuentran directamente relacionadas con la resistividad eléctrica, es decir; al disminuir el espesor de la aleación se incrementan las fronteras de grano y esto provoca una disminución en la energía cinética del electrón al chocar con las fronteras de grano de la aleación y trae como consecuencia una contribución adicional en la resistividad eléctrica. De esta forma, el conocer el comportamiento de esta propiedad, sirve para entender el comportamiento de la corriente eléctrica en los dispositivos microelectrónicos cuando estos operan.

Aleaciones AuAl:

- ❖ Se planteó una metodología para la formación de aleaciones bimetálicas AuAl sobre sustratos de silicio, se prepararon tres grupos de muestras: variando la concentración atómica, entre 10 y 90% de Au con pasos de 10%, variando el espesor total de la muestra y variando el tiempo de recocido de las aleaciones generadas en el horno de vacío.
- ❖ La morfología y rugosidad rms de las aleaciones formadas fueron analizadas por las técnicas SEM y AFM, respectivamente. Se pudo observar la formación de segregaciones y se encontró que la rugosidad rms está directamente

relacionada con la concentración atómica utilizada. Cuando se varía el tiempo de recocido en las aleaciones, la rugosidad rms después de 4 horas se mantiene casi constante.

- ❖ Se observó que cuando se tienen cambios abruptos en la rugosidad rms y tamaño de grano, se producen cambios en la resistividad eléctrica de la aleación. Se encontraron altas resistividades eléctricas para las concentraciones atómicas de 40% y 60% de Au. Sin embargo la resistividad eléctrica para la concentración atómica de 50% de Au se mantuvo casi constante.
- ❖ Se realizó un estudio de composición elemental por EDS en las aleaciones formadas mostrando gran similitud con las estequiometrias estimadas antes de su preparación.
- ❖ Se comprobó la difusión y formación de diferentes aleaciones (AuAl_2 , AuAl y Au_2Al) para diferentes concentraciones atómicas por la técnica XRD, comparando los patrones de difracción con los patrones JCPDS. Si se incrementa el tiempo de recocido, se mejora la estructura cristalina de las aleaciones debido a que se incrementan las magnitudes de los picos de difracción.
- ❖ Solamente para las nanopelículas (espesores menores a 100 nm) la resistividad eléctrica se incrementa drásticamente conforme se reduce el espesor de las aleaciones.
- ❖ El estudio de las propiedades morfológicas en geometría de capa delgada y sus propiedades eléctricas de las aleaciones binarias AuCu y AuAl , están relacionadas directamente con el entendimiento del comportamiento de la corriente eléctrica que sirven para el conocimiento de nuevas aplicaciones de los dispositivos microelectrónicos hechos de estas aleaciones.

Trabajos Futuros

En base al trabajo realizado en esta tesis podemos decir que es un primer esfuerzo en el estudio de las propiedades eléctricas de aleaciones metálicas nanoestructuradas. Sin embargo, falta mucho por entender acerca del tema estudiado. Con la finalidad de darle continuidad al trabajo realizado se hacen las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- ❖ Realizar estudios de la teoría de escalamiento dinámico a las aleaciones AuCu y AuAl
- ❖ Estudiar el comportamiento de las propiedades térmicas de las aleaciones AuCu y AuAl, tales como el coeficiente térmico resistivo, capacidad calorífica y los efectos térmicos que tiene la aleación al paso de la corriente (electromigración)
- ❖ Proponer un modelo para determinar la resistividad eléctrica de las aleaciones AuCu y AuAl
- ❖ Estudiar las propiedades mecánicas de las aleaciones AuCu y AuAl tales como módulo de elasticidad, esfuerzos, entre otras.
- ❖ Estudiar el comportamiento de las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas para otras aleaciones nanoestructuradas, tales como AlCu y el efecto que tiene para diferentes concentraciones atómicas, espesores y tiempo de recocido de las muestras.
- ❖ Estudiar la influencia que tiene el sustrato en la interface de la aleación.

Bibliografía

- Aguilar, M., Anguiano, E., Aznárez, J. A., Sacedón, J. L. 2001. Relationship between the surface morphology and the height distribution curve in thermal evaporated Au thin films. *Surface Science*, 600: 3110-3120.
- Ahmed, N. A., Malik, A. U. 1984. High temperature corrosion behaviour of ceramic-based coatings on mild steel. *Anticorrosion*. 6:4-10.
- Alonzo-Medina, G. M., Oliva, A. I. 2007. An in situ technique to measure gold resistance oscillations during the first stages of growth. *Microelectronics Journal* 38:388-391.
- Askeland, D. R., Phulé, P. P. Aleaciones ferrosas. 2004. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Ed. Thomson. 4ª Edición. México D. F., México. pp. 543.
- Avilés, F., Oliva, A. I., Aznárez, J. A. 2003. Dynamical thermal model for thin metallic film-substrate system with resistive heating. *Appl. Surf. Sci.*, 206:336-344.
- Bid, A., Bora, A., Raychaudhuri, A.K. 2006. Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter ≥ 15 nm: Applicability of Bloch-Grüneisen theorem. *Phys. Rev. B*.74: 035426- 035433.
- Boucinha, M., Brogueira, P., Chu, V., Conde, J. P. 2000. Amorphous silicon air-gap resonators on large-area substrates. *Appl. Phys. Lett.* 77 :907(1)-909(3).
- Bourell, L. D. 1995. Minerals-metals. *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powders*. Ed. TMS. USA. pp. 40.
- Brundle, C. Richard, Evans, Charles A. Jr., Wilson, Shaun. 1992. Imaging Techniques (Microscopy). *Encyclopedia of materials characterization*, Materials Characterization Series, Ed. Butterworth-Heinemann, ISBN 0- 7506-9168-9. USA. pp. 85-98.

- Brundle, C. Richard, Evans, Charles A. Jr., Wilson, Shaun. 1992. Electron Beam Instruments. *Encyclopedia of materials characterization*, Materials Characterization Series, Ed. Butterworth-Heinemann, ISBN 0- 7506-9168-9. USA. pp. 117-134.
- Brundle, C. Richard, Evans, Charles A. Jr., Wilson, Shaun. 1992. Structure determination by diffraction and scattering. *Encyclopedia of materials characterization*, Materials Characterization Series, Ed. Butterworth-Heinemann, ISBN 0- 7506-9168-9. USA. pp. 193-213.
- Camacho, J. M. y Oliva, A. I. 2005. Morphology and electrical resistivity of metallic nanostructures. *Microelectronics Journal*. 36:555-558.
- Camacho, J. M., Oliva, A. I. 2006. Surface and grain boundaries in the electrical resistivity of metallic nanofilms. *Thin Solid Films*. 515:1881-1885.
- Campisano, S. U., Foti, G., Rimini, E., Lau, S. S., Mayer, J. W. 1975. Kinetics of phase formation in Au—Al thin films. *Philos. Mag.*, 31:903-917.
- Corona, J. E., Camacho, J. M. y Oliva, A. I. 2004. Porta-Sustratos rotatorio para el depósito múltiple de capas delgadas. XIX Congreso Nacional de Instrumentación (SOMI). Pachuca, Hidalgo.
- Corona, J. E., Maldonado, R. D. y Oliva, A. I. 2007. Vacuum oven to control the annealing process in alloyed nanolayers. *Rev. Mex. Fís.* 53:318-322.
- de la Cruz Herrera José Manuel, Tesis de licenciatura en Ing. Mecánica. Diciembre de 2003. *Diseño y construcción de un sistema de vacío para el depósito de metales con geometría de capa delgada*. Instituto Tecnológico de Mérida, Mérida, México.
- Eckertová, L. 1986. Thermal evaporation growth. *Physics of Thin Films*, Plenum Press. Second edition. ISBN: 0306417987. New York, USA. pp. 26
- Edelstein, A. S., Cammarata, R.C. 1996. Thin films alloys. *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*. Ed. IPP Bristol. ISBN-10: 0750305789. pp. 192-195.
- Essick, J. 1999. PID thermal controller. *Advanced LabView Labs*, Ed. Prentice Hall, ISBN 0-13-833949-X. pp. 345-360.

- Francombe, M. H., Noreika, A. J., Takei, W. J. 1967. Thin film and bulk structures of phases in the system gold-aluminum. *Thin Solid Films*.1:353-366.
- Fuchs, K. 1938. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 34:100-108.
- Gaspar, J., Chu, V., Louro, N., Cabeca, R., Conde, J. P. 2002. Thermal actuation of thin film microelectromechanical structures. *J. Non-Crystalline Solids*. 299:1224-1228.
- Hanaoka, Y., Hinode, K., Takeda, K., y Kodama, D. 2002. Increase in electrical resistivity of copper and aluminum fine lines. *Mater. Trans.* 22:1621-1623.
- Hayden, H. W., Moffat, W. G., Wulff, J. 1966. Propiedades mecánicas. *Ciencia de los materiales III*, traducción de la 1ª ed. en inglés. Ed. Limusa Wiley, México D. F., México. pp. 35.
- Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J. y Baro, A. M. 2007. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology *Rev. Sci. Instrum.* 013705(1)- 013705(8).
- Hutcheson, G. Dan. 2004. The first nanochips: overview/smaller, faster, better chips. *Scientific American*. 4:48-55.
- Iida, A., Nakamura, S. 1997. The study of initial mechanism for Al–Au solid phase diffusion flip-chip bonding. *Jpn. J. Appl. Phys.* 36:3655-3661.
- Ilene, J., Busch-Vishniac. 1998. Transduction mechanism. *Electromechanical Sensors and Actuators*. Ed. Springer. New York, USA. pp 55-275.
- Inagaki T., Arakawa E. T., Callcott T. A. 1981. Optical properties of diffusion-formed Au₂Al. *J. Appl. Phys.* 52:5597-5602.
- JCPDS-International Centre for Diffraction Data. 2000. Standard Reference 34-1302, USA.
- Johansson, C. H., Linde, T. O. 1936. Röntgenographische und elektrische untersuchungen des CuAu-systems. *Ann. Physik.* 25:1-48.
- Karmous, A., Berbezier, I. y Ronda, A. 2006. Formation and ordering of Ge nanocrystals on SiO₂. *Phy. Rev. B.* 73:075323-075327.
- Keithley. 1998. *Low Level Measurements*. Ed. Keithley. 5a. Edicion. USA. pp. 83-85

- Kosec, T., Milošev, I. 2007. Comparison of a ternary Cu–18Ni–20Zn alloy and binary Cu-based alloys in alkaline solutions. *Mat. Chem. & Phys.* 104:44-49.
- Kuczynski, G. C., Hochman, R. F., y Doyama, M. 1955. Study of the kinetics of ordering in the alloy AuCu. *J. Appl. Phys.* 26:871-878.
- Lacour, S. P., Wagner, S., Huang, S. y Suo, Z. 2003. Stretchable gold conductors on elastomeric substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 82:2404(1)-2404(3).
- Lai, J., Perazzo, T., Shi, Z., Majundar, A. 1997. Optimization and performance of high-resolution micro-optomechanical thermal sensors. *Sensors & Actuators A.* 58:113-119.
- Lo, H. C., Das, D., Hwang, J. S., Chen, K. H., Hsu, C. H., Chen, C. F. y Chen, L. C. 2003. SiC-capped nanotip arrays for field emission with ultralow turn-on field. *Appl. Phys. Lett.*, 83:1420(1)-1420(3).
- Lolesnikov, D. P., Andrushko, A. F., Sukhinina, Ye., I. 1972. Interaction of Aluminum with Gold in Thin Films. *Fiz. Metal. Metalloved.* 34:529-534.
- Maiocco, L., Smyers, D., Munroe, P. R. y Baker I. 1990. Correlation between electrical resistance and microstructure in gold wirebonds on aluminum films. *IEEE Transactions on components, hybrids and manufacturing technology.* 13:592-595.
- Maldonado, R. D., Oliva, A. I., Riveros, H. G. 2006. Physical properties obtained from measured thermal profiles in the film/substrate bimaterial system. *Surf. Rev. Lett.* 13:557-565.
- Malishev, A., Nikolaiev, G. y Shuvalov, Y. 1975. Aleaciones ferrosas. *Tecnología de los metales.* Ed. Mir. Moscú, Rusia. pp.12-45.
- Maluf, N. y Williams, K. 2000. Materials for MEM's. *An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering.* Artech House. 2da. Ed. ISBN 1580535909. Boston, USA.
- Mayadas, A. F., Shatzkes, M. y Janak, J.F. 1969. Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of specular reflection at external surfaces. *Appl. Phys. Lett.* 14:345(1)-345(3).

- Mesa-Laguna, V. H., Hernandez-Peréz, C. D., Alvarez-Pérez, M. A., Guzmán, J. 2005. Nuevas aplicaciones decorativas de aleaciones a base de aluminio-molibdeno. *Rev. Mex. Fis.* 51:320-324.
- Noolu, N., Murdeshwar, N., Ely, K., Lippold, J. y Baeslack W. III. 2004. Phase transformations in thermally exposed Au-Al ball bonds. *J. Electron. Mater.* 33:340-352.
- Nowak, D. E., Blank, B., Deyhim, A., y Baker, S. P. 2003. Development of an Ultra-High Vacuum Oven for High Temperature X-Ray Studies. "AIP Conf. Proc. San Francisco, USA. pp. 705:1146-1149.
- Ohring, M. 1992. Physical vapor deposition. *Materials Science of Thin Films*, Academic Press. Stevens Institute of Technology, Hoboken, New Jersey, USA. pp. 79-144.
- Oudar, J. 1975. Alloys. *Physics and Chemistry of Surfaces*. Ed. Blackie & Son. ISBN 0216900204. USA. pp. 116–127.
- Passagrilli, C., Gobbato, L., Tiziani, R. 2002. Reliability of Au/Al bonding in plastic packages for high temperature (200°C) and high current applications. *Microelectron. Reliab.* 42:1523-1528.
- Pfeiler, W. y Sprusil, B. 2002. Atomic ordering in alloys: stable states and kinetics. *Mater. Sci. Eng. A*, 324:34-42.
- Puers, R., Cozma, A., De Bruyker, D. 1998. On the mechanisms in thermally actuated composite diaphragms. *Sensors & Actuators A*. 67:13-17.
- Quintana, P., Oliva, A. I., Aguilar, D.H., Corona, J.E., Bartolo-Pérez, P., Aguilar, M. 2005. Induced effects by DC electrical current cycling on aluminum thin films. *Surf. Coat. Technol.* 195:314-319.
- Rastelli, A., Von Kanel, H., Spencer, B. J. y Tersoff, J. 2003. Prepyramid-to-pyramid transition of SiGe islands on Si(001). *Phy. Rev. B*. 68:115301(1)-115301(6).
- Rodríguez-Cañas, E., Munuera, C., Oliva, A. I., Sacedón, J. L. y Aznárez, J. A. 2004. Study of rough growth fronts of evaporated polycrystalline gold films. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 22:1767-1772.

- Rodríguez-Cañas, E., Sacedón, J. L., Munuera, C., Oliva, A. I. y Aznárez, J. A. 2005. Surface protrusions parameters in film columnar growth *Phys. Rev. B.* 72:195413(1)-195413(11).
- Rodríguez-Cañas, E., Vasco, E., Sacedón, J. L. y Aznárez, J. A. 2007. Interpretation of the roughness for a competitive columnar growth. *Appl. Phys. Lett.* 90:013112(1)- 013112(3).
- Rodríguez-Cañas, E., Vasco, E., Sacedón, J. L., Aznárez, J. A. y Oliva, A. I. 2006. Relationship between the surface morphology and the height distribution curve in thermal evaporated Au thin films. *Surface Science.* 600:3110-3120.
- Rodríguez-Cañas, E., Vasco, E., Sacedón, J. L., y Aznárez, J. A. 2006. A minimalist study of the surface growth front evolution of Au(111) polycrystalline thin films. *International Congress on Solid Films and Surface 13*, San Carlos Bariloche, Argentina.
- Rodríguez-López, J. L., Montejano-Carrizales, J. M., José-Yacamán, M. 2003. Molecular dynamics study of bimetallic nanoparticles: the case of AuCu alloy clusters. *Appl. Surf. Sci.* 219:56-63.
- Shaian, B., Hassul M. 1993. PID controller. *Control System Design using MathLab*, Ed. Prentice Hall, ISBN 0-13-174061-X. pp. 158-165.
- Shi, L., Hao, Q., Yu., Ch., Mingo, N., Kong, X. y Wang, Z. L. 2004. Thermal conductivities of individual tin dioxide nanobelts. *Appl. Phys. Lett.* 84: 2638(1)-2638(3).
- Sondheimer, E. H. 1952. The thermal conductivity of metals at low temperatures. *Proc. Phys. Soc. A.* 65:562-564.
- Song, D., Chen, G. 2004. Thermal conductivity of periodic microporous silicon films. *Appl. Phys. Lett.* 84:687(1)-687(3).
- Steigerwald, D. A. y Egelhoff, W. F. Jr. 1989. Two simple metal vapor deposition sources for downward evaporation in ultrahigh vacuum. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 7:3123:3124.
- Suryanarayana, C., 1995. Mechanical properties in alloys. *Nanocrystalline Materials*, International, Mater. Rev. ISSN 0950-6608. 40:41-64.

-
- Takei, W. J., Francombe, M. H. 1968. Measurement of diffusion-induced strains at metal bond interfaces. *Solid-State Electron.* 11:205-208.
 - Timoshenko, S. 1925. Analysis of bi-metal thermostats *J. Opt. Soc. Am.* 11:233-256.
 - Uno, T., Tatsumi, K. 2000. Thermal reliability of gold–aluminum bonds encapsulated in bi-phenyl epoxy resin. *Microelectron. Reliab.* 40:145-153.
 - Wang, Y. M., Jankowski, A. F. y Hamza, A. V. 2007. Strength and thermal stability of nanocrystalline gold alloys. *Scripta Materialia.* 57:301-304.
 - Weaver C. y Parkinson D. T. 1970. Diffusion in Gold-Aluminum. *Philos. Mag.* 22:377-389.
 - Weaver C., Brown L. C. 1962. Diffusion in evaporated films of gold-aluminium. *Philos. Mag.* 7:1-16.
 - Weller, R. A. 2001. An algorithm for computing linear four-point probe thickness correction factors. *Rev. Sci. Instrum.* 72:3580(1)-3580(4).
 - Wetzig, K. y Schneider C. M. 2003. The thin film systems: basic aspects. *Metal Based Thin Films for Electronics*, Ed. Wiley-Vch. ISBN 3527403655. pp. 7-112.
 - Xu C., Sritharan T., Mhaisalkar S. G. 2007. Thin film aluminum–gold interface interactions. *Scripta Materialia*, 56:549-552.
 - Zhang M., Efremov Yu. M., Schiettekatte F., Olson E.A., Kwan A.T., Lai S.L., Wisleder T., Greene J.E., Allen L.H. 2000. Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements. *Phys. Rev. B.* 62:10548-10557.
 - Zhang W., Brongersma S. H., Richard O., Brijs B., Palmans R., Froyen L., Maex K. 2004. Microstructure and resistivity characterization of AuCu I superlattice formed in Cu/Au thin films. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 22:2715-2718.

Congresos y Publicaciones

Congresos Nacionales:

- ❖ **R. D. Maldonado**, A. I. Oliva-Avilés, J. E. Corona, A. I. Oliva, “*Propiedades Físicas de Nanoestructuras AuCu/Si(100)*”, “*XLIX Congreso Nacional de Física*”, San Luís Potosí, México, 16-20 de Octubre 2006 (Poster).

Congresos Internacionales:

- ❖ **R. D. Maldonado**, A. I. Oliva, “*Annealing effects in the electrical resistivity in AuCu/Si thin films*”, enviado a “*3rd International Conference on Electrical and Electronics Engineering and XII Conference on Electrical Engineering 2006*”, Veracruz, Mexico, September 6 – 8 , 2006 (Extenso).
- ❖ **R. D. Maldonado**, A. I. Oliva, A. I. Oliva-Aviles, W. Cauich, J. E. Corona, O. Ceh, “*AuCu nanolayer: deposition and characterization*”, XVIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES 2006), Noviembre 20-24, Puebla México (Resumen).
- ❖ **R. D. Maldonado**, A. I. Oliva, “*Annealing effects in the electrical resistivity in AuAl/Si thin films alloys*”, XVI International Materials Research Congress (IMRC-2007), Agosto 19 – 23 Agosto de 2007, Cancún, Quintana Roo (Presentación oral).
- ❖ **R. D. Maldonado**, A. I. Oliva, M. Miki-Yoshida, P. Bartolo, “*Annealing effects on diffusion profiles in AuAl/Si thin films alloys*”, XVII International Materials Research Congress (IMRC-2008), 17 – 21 Agosto, 2008, Cancún, Quintana Roo (Presentación oral).
- ❖ **R. D. Maldonado**, A. I. Oliva, M. Miki-Yoshida, P. Bartolo, “*Diffusion profiles in AuAl/Si thin films alloys*”, XXVIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, 29 Sept-3 Oct, 2008, Veracruz, Veracruz (Poster).

Publicaciones Internacionales:

- ❖ J. E. Corona, **R. D. Maldonado**, A. I. Oliva, “*Vacuum oven to control the annealing process in alloyed nanolayers*”, *Revista Mexicana de Física*, Vol. 53 No.4 (2007) 318-322.
- ❖ **R. D. Maldonado**, A. I. Oliva, “*Morphology and electrical resistivity of AuCu nanofilms alloys*”, *Surfaces Review and Letters SRL*, Vol 15, No.6 (2008) 881-888.
- ❖ **R. D. Maldonado**, A. I. Oliva, J. E. Corona, “*Annealing effects on the electrical resistivity of AuAl thin films alloys*”, *Mater. Chem. Phys.*, doi:10.1016/j.matchemphys.2009.04.003.

Apéndice A

Horno de Vacío para el Control de Aleaciones Nanoestructuradas

A.1 Introducción

Los hornos convencionales son diseñados para la difusión de metales y crear aleaciones, éstos permiten un buen control en las propiedades físicas del material. Las propiedades y caracterización de las propiedades físicas y morfológicas de aleaciones de película delgada, son una nueva oportunidad para el desarrollo de dispositivos de alta integración (ULSI). Conforme pasa el tiempo, la industria electrónica demanda dispositivos de menor tamaño, y como consecuencia, nuevas técnicas y metodologías para la preparación y caracterización de los nuevos materiales. Existen varios tipos de hornos para diferentes aplicaciones, sin embargo; los más comunes son para la aleación de materiales (Steigerwald y Egelhoff, 1989; Nowak, *et al.*, 2003). Para que una aleación pueda ser llevada a cabo, el horno requiere de un buen control en los algunos parámetros como: el rango de operación en la temperatura, la temperatura a controlar, la presión, el tipo de atmósfera, las velocidad o razones de calentamiento o enfriamiento, etc.

A.2 Importancia de los sistemas de control

El control automático es de vital importancia en el mundo de la ingeniería. Además de resultar imprescindible en sistemas robóticos o procesos de manufactura moderna, se ha vuelto esencial en operaciones industriales como el control de presión, temperatura, humedad, viscosidad, y flujo en las industrias de transformación (Shaian y Hassul, 1993). Un controlador automático es un dispositivo basado en hardware y software, que funciona mediante el monitoreo

de una señal de error E, que es la diferencia entre los valores establecidos (el valor de temperatura, velocidad, campo magnético, etc. que se requiere que el controlador mantenga) y los valores reales o medidos que el parámetro a controlar tiene. La combinación del sistema a controlar y el controlador empleado tienen generalmente una disposición de lazo cerrado como se muestra en la *Figura A.1*.

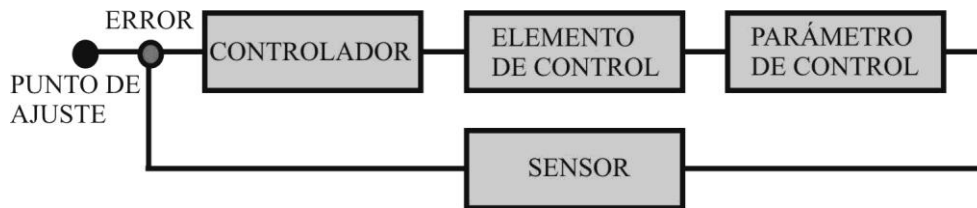


Figura A.1. Diagrama de bloques del sistema de control de temperatura.

A.3 Diseño del horno de Vacío

El propósito del horno de vacío es difundir sistemas bimetálicos para generar aleaciones con diferentes concentraciones atómicas. El horno de vacío consiste en un tubo de cristal de cuarzo (SiO_2) cilíndrico con un diámetro de 80 mm, 220 mm de longitud y 2 mm de espesor (Ver *Figura A.2*).

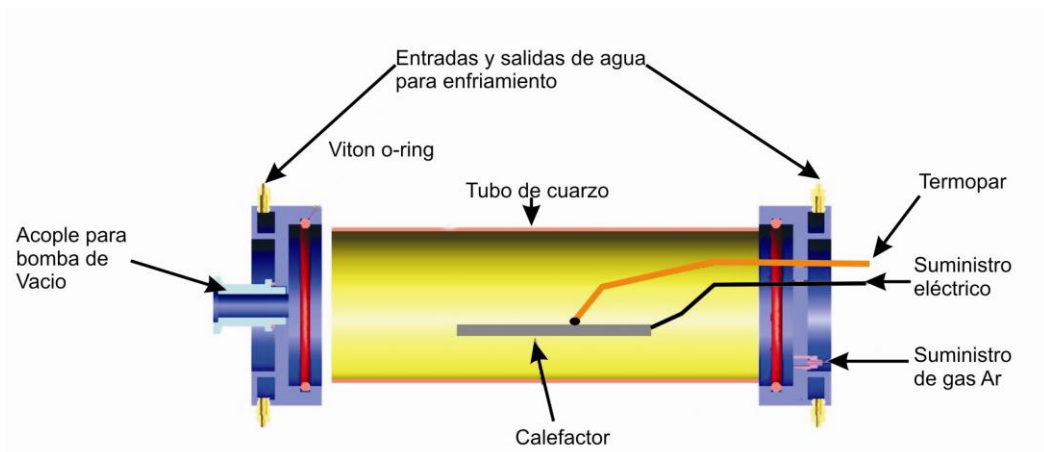


Figura A.2. Esquema del horno para el recocido de las bicapas metálicas y las partes que lo componen.

El tubo de cuarzo se encuentra abierto en ambos extremos y alcanza temperaturas de operación por encima de los 1500°C y permite tener una

atmosfera sin contaminación. El coeficiente de expansión térmica es muy pequeño ($5.5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) y es casi completamente impermeable a los gases. Los extremos del horno fueron sellados con unas tapas de aluminio las cuales fueron diseñadas con una doble cámara por donde circula agua fría. Las tapas fueron selladas mediante O-rings de vitón para mantener las condiciones de vacío mientras que el aire del interior es sustraído mediante una bomba mecánica. La tapa del lado derecho tiene las entradas para el suministro eléctrico (entrada de corriente), termopares para la medición de la temperatura y para el suministro del gas inerte. La tapa izquierda del horno de vacío contiene un conector NW16 para la bomba mecánica. Este lado puede ser removido para poder introducir las muestras. Las muestras a difundir son colocadas sobre un plato rectangular de cerámica de $10 \times 5 \text{ cm}^2$, el cual es calentado uniformemente por una resistencia de nicromel a través de una fuente de poder HP 3458A programable. Este plato cerámico se encuentra en el centro del horno cilíndrico sobre una base cerámica como se muestra en la *Figura A.3*. La temperatura interior es monitoreada por medio de un termopar tipo K con una precisión de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. La temperatura deseada es controlada mediante una tarjeta GPIB a través de un programa diseñado en LabView 7.0.

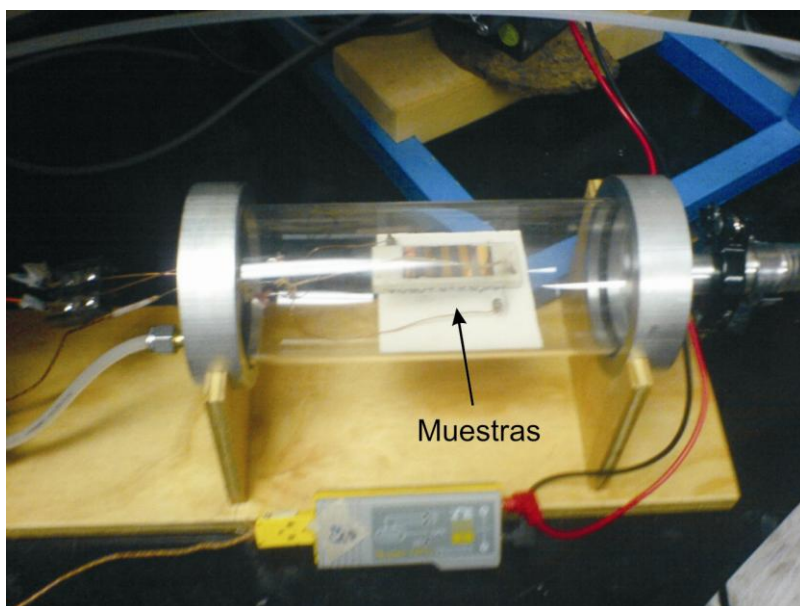


Figura A.3. Horno de vacío diseñado para la difusión de aleaciones binarias.

A.4 Sistema de control del horno de vacío

Un controlador Proporcional-Integral-Derivativo (PID) es uno de los sistemas de control más usados en la industria (Shaian y Hassul, 1993). En un sistema PID la variable a controlar normalmente V_{in} está representada por:

$$V_{in} = PE + I \int E dt + D \frac{dE}{dt} \quad (A.1)$$

Donde P , I y D son parámetros que se determinan de manera experimental. V_{in} es el voltaje aplicado al sistema. En nuestro caso la variable a controlar es la temperatura del horno. Para una situación discreta en donde el error E se determina cada intervalo Δt el voltaje V_{in} puede ser aproximado por (Essick, 1999):

$$V_{in} = PE + I\Delta t \sum_i^n E_i + \frac{D}{\Delta t} \{E_n - E_{n-1}\} \quad (A.2)$$

Donde $\sum E_i$ es la suma de todos los errores desde que comienza a operar el algoritmo y E_n es el error de la muestra n -ésima.

Los parámetros P , I y D serán obtenidos por el método de Ziegler-Nichols y pueden ser aproximados por (Essick, 1999):

$$P = 0.6K_m \quad I = P \frac{\omega_m}{\pi} \quad D = P \frac{\pi}{4\omega_n} \quad (A.3)$$

Donde constante K_m es la ganancia de la parte proporcional y ω_m es la frecuencia de oscilación. El periodo de oscilación T puede ser determinado realizando un ciclo de lazo cerrado con $P=K_m$ y $D=I=0$. Cuando el sistema alcanza la temperatura deseada, el sistema oscila alrededor de la temperatura. Es necesario obtener el periodo de oscilación para ajustar los parámetros del sistema PID. Los parámetros PID de las ecuaciones (3) pueden ser redefinidos en términos del periodo de oscilación $T = \frac{2\pi}{\omega_n}$ entonces:

$$P = 0.6K_m \quad I = \frac{PT}{8} \quad D = \frac{2P}{T} \quad (\text{A.4})$$

Los parámetros P , I y D , de las ecuaciones (4) serán usados para estimar los parámetros PID del sistema y obtener la estabilidad en el horno de vacío.

A.5 Sintonización de los parámetros PID del horno de vacío

Para poder llevar a cabo la sintonización de los parámetros PID del horno de vacío, se propuso una ganancia arbitraria K_m , y se realizó la medición del periodo de oscilación T . Para el caso del horno de vacío se propuso una ganancia $K_m=0.5$ y usando los parámetros PID de la ecuación (4) se obtuvo que $P=0.5$, $I=3.375$ y $D=0.0066$, proporcionan estabilidad al horno de vacío. Estos grupos de parámetros fueron determinados para este horno en específico, sin embargo; estos pueden variar dependiendo de las características físicas del horno, tales como dimensiones, masa, temperatura, presión, etc. Por tanto estos parámetros tienen que ser calculados si se modificara este horno. Por otro lado, cuando se tienen altos valores de K_m , causan grandes errores en la primera oscilación alrededor de la temperatura de ajuste. Cuando K_m es pequeño el error de oscilación es muy pequeño en la primera oscilación pero el tiempo en que estabiliza el sistema es mucho mayor. Por tanto, existe un compromiso entre la respuesta de la temperatura con respecto al tiempo y el error del punto de ajuste a controlar. La *Figura A.4* muestra el panel de control diseñado en LabView 7.0 para el horno de vacío.



Figura A.4. Panel de control del horno para el recocido de las bicapas metálicas diseñada en LabView 7.0.

En este panel de control pueden ser controlados desde la PC: encendido y apagado, temperatura de ajuste, archivo, valores PID. Además de los controles es posible visualizar la temperatura en tiempo real del horno como función del tiempo, el valor del error (diferencia de temperaturas) y la potencia aplicada por la fuente de poder (corriente y voltajes). La *Figura A.5* muestra el diagrama de bloques del sistema de control de temperatura del horno de vacío. Para la realización de la difusión de las bicapas metálicas en el horno de vacío, se utiliza la siguiente metodología:

Se enciende la bomba mecánica que sire para evacuar el aire que hay dentro del tubo de cuarzo hasta llegar a una presión de aproximadamente 10^{-2} Torr. Esta presión es alcanzada después de aproximadamente 10 minutos. Posteriormente se abre el tanque de Argón para mantener un ambiente inerte y evitar procesos de oxidación. Una vez abierto el tanque de Ar, se ejecuta el programa proporcionando un valor de temperatura de ajuste. Esta temperatura de ajuste es comparada con la temperatura real de la placa calefactora que es medida por el multímetro mediante el termopar y es enviado a través de la tarjeta GPIB a la computadora.

Mediante el algoritmo de la ecuación (A.2) se calcula el error entre la temperatura actual y la temperatura de ajuste. Una vez obtenido el error de temperatura, este valor es enviado a la fuente de poder en términos del voltaje a la resistencia de nicromel la cual provoca el calentamiento de la placa cerámica.

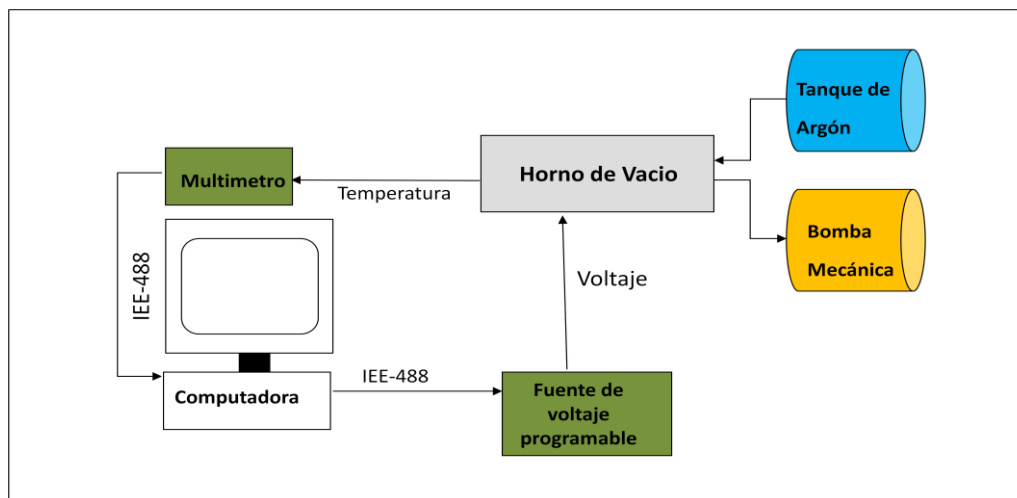


Figura A.5. Diagrama de bloques del sistema de control de temperatura del horno de vacío.

A.6 Resultados

La Figura A.6 muestra algunas curvas típicas de calentamiento (100, 200, 300 y 400°C). Cada curva muestra el error porcentual obtenido para cada temperatura. En esta figura podemos observar que el error es menor para la temperatura de 400°C que para la de 100°C; esto significa que el horno de vacío es más estable para altas temperaturas. Este comportamiento puede deberse a efectos de la masa del horno, siendo más fácil controlar altas temperaturas.

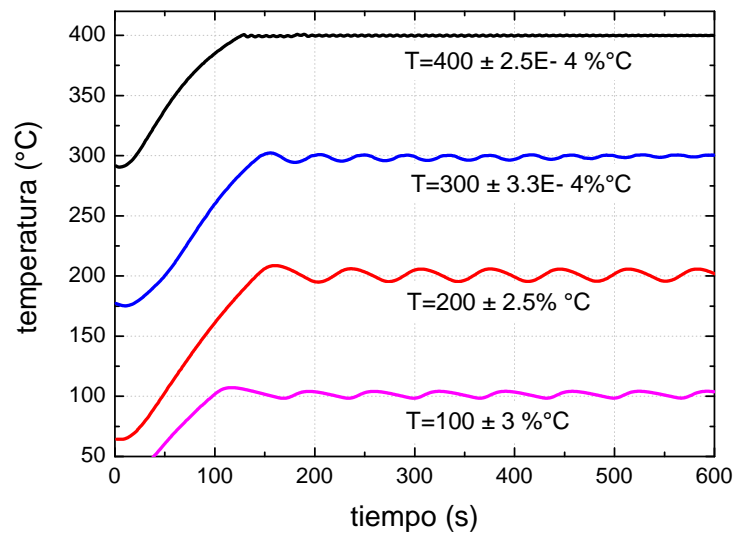


Figura A.6. Curvas de calentamiento para diferentes temperaturas controladas. En esta figura se muestra el error porcentual.

La Figura A.7 muestra un acercamiento para una curva de calentamiento a 300°C. En esta curva puede observarse que el error se decrementa y tiende a un valor constante ($300 \pm 0.1^\circ\text{C}$) después de que el control de temperatura fue encendido.

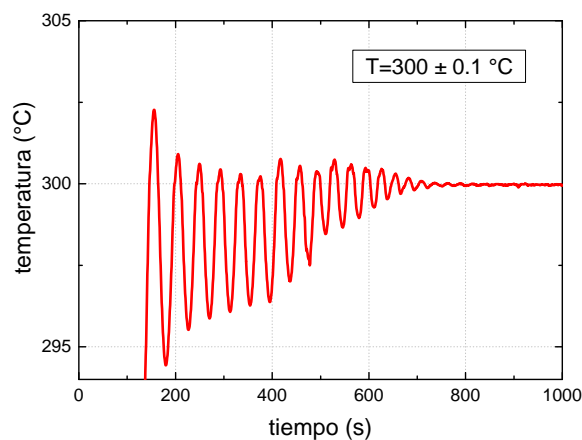


Figura A.7. Curvas de calentamiento para la temperatura de 300°C. El error experimental es de alrededor de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

La *Figura A.8* muestra el comportamiento del calentamiento cuando se realiza un calentamiento paso a paso desde una temperatura de 50 hasta 400°C con pasos de 50°C. De esta figura se puede observar que la temperatura entre paso y paso se alcanza en aproximadamente 2 minutos. En esta figura podemos observar también que hay una mejor estabilidad para altas temperaturas.

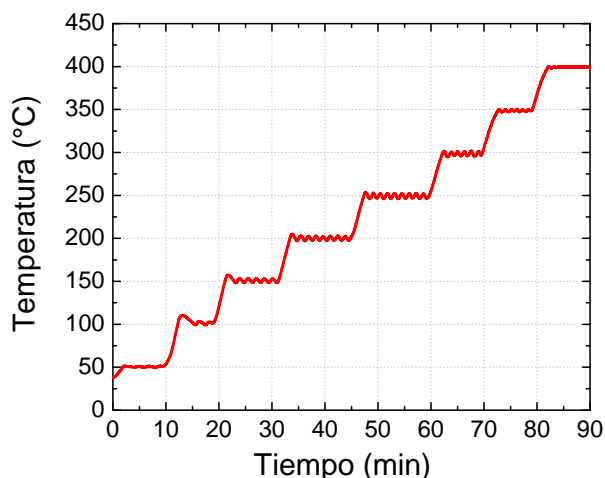


Figura A.8. Curvas de calentamiento para un rango de temperaturas desde 50°C hasta 400°C con pasos de 50°C. El error experimental es de alrededor de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

A.7 Conclusiones

Se presentó el diseño y construcción de un horno de vacío para la formación de aleaciones de película delgada. Se implementó un programa para controlar la temperatura del horno de vacío desde la computadora mediante una tarjeta GPIB y un programa realizado en LabView 7.0. Se realizó la sintonización de los parámetros de control PID para darle al horno de vacío una estabilidad en un rango de temperaturas desde RT hasta por arriba de los 400°C con un error menor del 3%. El horno de vacío es útil para el estudio de los procesos de difusión de aleaciones binarias en una atmósfera inerte.