

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE**

**FACULTAD DE CIENCIA**

**Departamento de Física**



**Comparación de las propiedades magnéticas de películas delgadas sintetizadas mediante pulverización catódica (sputtering) y deposición de capas atómicas (ALD)**

**Claudia Andrea Arenas Yantorno**

**Profesor Guía: Juan Escrig Murúa**

**Tesis para optar al Título Profesional de  
Ingeniero Físico**

**Santiago – Chile**

**2017**



# Comparación de las propiedades magnéticas de películas delgadas sintetizadas mediante pulverización catódica (sputtering) y deposición de capas atómicas (ALD)

Este trabajo de Graduación fue preparado bajo la supervisión del profesor guía Juan Escrig Murúa, del Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile, y ha sido aprobado por los miembros de la comisión calificadora

Dr. Juan Escrig Murúa .....  
Dr. Alejandro Pereira Abarca .....  
Dr. Roberto Lavín Serrano .....  
Dr. Juliano C. Denardin .....

.....  
Director del Departamento de Física

# Resumen

El trabajo de tesis se fundamentó en el estudio del comportamiento magnético de películas delgadas magnéticas depositadas con distintas técnicas, para comparar sus espesores, morfología y comportamiento magnético. La tesis fue realizada en diversos laboratorios del Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile: Laboratorio de Nanomagnetismo, Laboratorio de Superficies, Laboratorio de Microscopía electrónica y Laboratorio de Magnetismo.

El procedimiento para la fabricación de las películas delgadas consideró el depósito de películas magnéticas de níquel (Ni) y cobalto (Co) desde los 15 a los 30 nm sobre silicio tratado térmicamente mediante pulverización catódica (Sputtering) y deposición de capas atómicas (ALD).

La morfología de las películas fue observada mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM). El espesor de las películas se midió con un elipsómetro espectroscópico. La caracterización magnética se realizó mediante el uso de un magnetómetro magneto-óptico de efecto Kerr (NanoMOKE3). Además, se realizaron simulaciones micromagnéticas para cada espesor de cada material magnético con el objeto de comprender los mecanismos de reversión de la magnetización como función de estas películas.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos para las muestras depositadas mediante distintas técnicas, se obtuvo que el depósito con ALD es más uniforme en comparación al depósito con Sputtering, lo que repercute tanto en su morfología como también en el cambio en el modo de reversión de su magnetización. Sin embargo, es importante considerar que las películas depositadas mediante ALD requieren de un tratamiento térmico adicional para su metalización, que produce un rompimiento de las películas que depende del material y del espesor de las mismas.

**Palabras Clave:** Películas Delgadas, ALD, Sputtering, Propiedades Magnéticas.

# Abstract

The work of this thesis was based on the study of the magnetic behavior of thin magnetic films deposited with different techniques, to compare their thickness, morphology and magnetic behavior. The thesis was carried out in several laboratories of the Physics Department of the University of Santiago de Chile: Laboratory of Nanomagnetism, Laboratory of Surfaces, Electron Microscopy Laboratory and Laboratory of Magnetism.

The process for the fabrication of the thin films considered the deposition of magnetic films of nickel (Ni) and cobalt (Co) from 15 to 30 nm on thermal treated silicon by sputtering and atomic layer deposition (ALD).

The morphology of the films was observed by scanning electron microscopy (SEM). The thickness of the films was measured with a spectroscopic ellipsometer. Magnetic characterization was performed using a Kerr magneto-optical magnetometer (NanoMOKE3). In addition, micromagnetic simulations were performed for each thickness of each magnetic material in order to understand the mechanisms of magnetization reversal as a function of these films.

Finally, from the results obtained for the samples deposited by different techniques, it was obtained that the deposit with ALD is more uniform in comparison to the deposit with Sputtering, which affects both its morphology as well as the change in the mode of magnetization reversal. However, it is important to consider that films deposited by ALD require an additional heat treatment for their metallization, which results in a break of films depending on the material and the thickness thereof.

**keywords:** Thin Films, ALD, Sputtering, Magnetic Properties.

# Agradecimientos

Gracias a la Universidad de Santiago de Chile por la década en que mi vida fue acompañada por sus aulas. Mi formación humana y profesional, y mi consciencia social son mérito de esta universidad. Agradezco a la carrera de Ingeniería Física. Cuando di la PSU en 2006, ésta no era mi primera, segunda ni tercera opción, y tal vez es por eso mismo son 10 los años que me he demorado en cerrar esta etapa.

Gracias al Señor Juan Escrig, profesor tutor de esta memoria, quien estuvo siempre para brindarme su apoyo y comprensión cuando más lo necesité. Profesor, admiro su dedicación, liderazgo, profesionalismo y entrega a la ciencia. Sin usted, estas páginas no existirían.

Gracias a todas las personas que se cruzaron en mi camino durante mi estadía de los edificios de Alameda 3363. Al tío del kiosco que tenía abierto hasta tarde, a Edith y su eterna buena disposición y a todos los funcionarios, en especial a los de la biblioteca central y de los laboratorios, compañeros y profesores que marcaron mi época como usachina.

Gracias a mis amigos. A Nelson por su incondicionalidad. A Rosita por su cariño. A mi *pololis* Cinthya. A Cecilia por su amistad. A Piojo por las risas. A Daniela por su ayuda en la tesis y a Alejandro Pereira por instruirme en el laboratorio. A Morin por sus ojos negros, su sonrisa y por cantar juntas. Al grupo de diez cachorros que nos apoyamos durante el primer año en el ya lejano 2007.

Gracias a mi familia por su apoyo, flexibilidad, comprensión y amor entregado durante todos estos años. A mis padres por entender que esto me gustaba mucho y a mis hermanas por ser mi soporte.

Gracias mi abuelita, que me ayudó indirectamente a ser mejor persona.

Fueron años tratando de entregar esta tesis, pero sin el apoyo, motivación y amor que me dio mi compañero, pololo y amigo Nicolás Cabargas eso no habría sido posible.

Gracias a todos quienes tuvieron fe en mí todos estos años, sobre todo a quienes ya

no están con nosotros.

# Tabla de Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Motivación . . . . .	2
1.2	Objetivos . . . . .	3
1.2.1	Objetivo general . . . . .	3
1.2.2	Objetivos específicos . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Conceptos básicos del magnetismo</b>	<b>4</b>
2.1	Clasificación de los materiales magnéticos . . . . .	4
2.1.1	Diamagnetismo . . . . .	5
2.1.2	Paramagnetismo . . . . .	5
2.1.3	Ferromagnetismo . . . . .	6
2.1.3.1	Níquel . . . . .	6
2.1.3.2	Cobalto . . . . .	7
2.1.3.3	Dominios Magnéticos . . . . .	8
2.1.3.4	Ciclo de Histéresis . . . . .	8
2.1.4	Antiferromagnetismo . . . . .	10
2.1.5	Ferrimagnetismo . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Técnicas experimentales</b>	<b>12</b>
3.1	Deposición de capas atómicas (ALD) . . . . .	12
3.1.1	Introducción . . . . .	13
3.1.2	Proceso básico del ALD . . . . .	16
3.1.3	Rango de temperaturas . . . . .	18
3.1.4	Características del ALD . . . . .	18
3.1.4.1	Sistema ALD Savannah S-100 . . . . .	20
3.1.4.2	Precursores . . . . .	21
3.1.4.3	Reactores . . . . .	21
3.1.5	ALD de materiales magnéticos . . . . .	22
3.1.5.1	Níquel . . . . .	24
3.1.5.2	Cobalto . . . . .	24
3.2	Pulverización catódica (sputtering) . . . . .	25

3.2.1	Introducción . . . . .	25
3.2.2	Componentes de un equipo de pulverización catódica . . . . .	26
3.2.3	Mecanismo físico de pulverización . . . . .	28
3.2.4	Características del flujo de partículas pulverizadas . . . . .	29
3.2.5	Técnicas de pulverización . . . . .	29
3.2.5.1	Vacío . . . . .	30
3.2.5.2	Ionización de los Gases . . . . .	30
3.2.5.3	Proceso diodo a tensión continua o diodo DC . . . . .	32
3.2.5.4	Pulverización en radiofrecuencia o proceso diodo RF . . . . .	33
3.2.5.5	Pulverización magnetrón . . . . .	36
3.3	Elipsometría . . . . .	38
3.3.1	Propiedades ópticas de los materiales . . . . .	38
3.3.2	La interacción de la luz con los materiales . . . . .	39
3.3.3	Mediciones con el elipsómetro . . . . .	40
3.3.4	Análisis de datos . . . . .	42
3.3.5	Medición de espesores . . . . .	43
3.3.6	Constantes Ópticas . . . . .	44
3.3.7	Elipsómetro alpha-SE de J. A. Wollam . . . . .	46
3.3.7.1	Programa . . . . .	47
3.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	47
3.4.1	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) . . . . .	48
3.5	Magnetómetro magneto-óptico de efecto Kerr . . . . .	49
3.5.1	Efecto Kerr . . . . .	50
3.5.2	Magnetómetro Magneto-Óptico de Efecto Kerr: NanoMOKE 3 . . . . .	52
3.5.2.1	Interfaz gráfica . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Síntesis de películas delgadas</b>	<b>56</b>
4.1	Deposición de capas atómicas (ALD) . . . . .	56
4.1.1	Precursores . . . . .	56
4.1.2	Calentamiento de las partes del equipo ALD . . . . .	58
4.1.3	Tiempos para los ciclos del ALD . . . . .	58
4.1.4	Presión y flujo del ozono . . . . .	59
4.1.5	Número de ciclos . . . . .	59
4.1.6	Reducción térmica del Óxido . . . . .	61
4.1.7	Pulverización catódica (sputtering) . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Caracterización de películas delgadas</b>	<b>64</b>
5.1	Caracterización morfológica . . . . .	64
5.2	Caracterización microestructural . . . . .	66
5.3	Caracterización magnética . . . . .	67
	<b>Conclusión General</b>	<b>72</b>

<b>Referencias Bibliográficas</b>	<b>74</b>
<b>A Información adicional sobre la deposición de capas atómicas (ALD)</b>	<b>76</b>
A.1 Requerimientos del reactor modelo Savannah S-100 . . . . .	76
A.2 Control de la temperatura de las piezas del equipo . . . . .	77
A.3 Control de la presión de los gases . . . . .	78
A.3.1 Monitoreo de la presión en las válvulas . . . . .	78
A.3.1.1 Presión de operación de los cilindros de gases . . . . .	78
A.4 Generador de ozono . . . . .	79
A.5 Bomba de vacío . . . . .	79
A.6 Encendido del equipo ALD . . . . .	80
A.7 Configuración del programa computacional . . . . .	81
<b>B Información adicional sobre la pulverización catódica (sputtering)</b>	<b>86</b>
B.1 Componentes del equipo de pulverización catódica . . . . .	86
B.2 Deposición mediante pulverización catódica . . . . .	87
B.2.1 Instalación de muestras . . . . .	87
B.2.2 Vacío de Cámara . . . . .	88
B.2.3 Depósito por Sputtering . . . . .	88
B.2.4 Finalización del proceso . . . . .	89

# Índice de Tabla

3.1	Aplicaciones de la técnica de ALD. . . . .	15
3.2	Tabla comparativa entre ALD y CVD. . . . .	19
4.1	Configuración de tiempos para un ciclo de NiO. . . . .	59
4.2	Configuración de tiempos para un ciclo de CoO. . . . .	59
4.3	Parámetros utilizados para la deposición con ALD . . . . .	61
4.4	Parámetros utilizados para la deposición de material ferromagnético usando la técnica de pulverización catódica. . . . .	63
5.1	Medición del espesor con elipsómetro tanto para las películas de cobalto como de níquel fabricadas mediante pulverización catódica. . . . .	65
5.2	Medición del espesor con elipsómetro tanto para las películas de cobalto como de níquel fabricadas mediante deposición de capas atómicas. . . . .	67
A.1	Temperatura máxima y recomendada para calentar piezas del ALD. . . . .	77
A.2	Presión en psi de los gases en el ALD . . . . .	79
A.3	Modelo de receta empleada para la deposición de los precursores dentro de la cámara del ALD. . . . .	85

# Índice de Ilustraciones

2.1	Momento magnético generado en una espira de área $A$ debido a la circulación de una corriente eléctrica $i$ . . . . .	4
2.2	Sistema con (a) un dominio simple (DS), b) y c) múltiples dominios (MD). . .	8
2.3	Representación de una pared de Bloch. . . . .	9
2.4	Esquema de un ciclo de histéresis magnético. $M_s$ corresponde a la magnetización de saturación, $M_r$ a la magnetización remanente y $H_c$ al campo coercitivo. . . . .	9
2.5	Magnetización versus el campo magnético aplicado para materiales diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos. . . . .	11
2.6	Arreglo de los momentos magnéticos para materiales a) ferromagnéticos, b) ferrimagnéticos y c) antiferromagnéticos. . . . .	11
3.1	Número de publicaciones de ALD durante los años 1980 y 2010 obtenido desde Web of Science. [Miikkulainen et al., 2013] . . . . .	13
3.2	Reactor ALD patentado por Suntola el año 1977 bajo el número US4058430 A [Tian et al., 2003] . . . . .	14
3.3	El esquema muestra la secuencia de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en el ciclo de ALD usando TMA y $\text{H}_2\text{O}$ : (a) Exposición de un reactante A, TMA, sobre el sustrato de silicio que contiene un grupo de hidroxilo (OH). (b) TMA reacciona con el grupo de hidroxilo para formar Al-O sobre la superficie del sustrato. (c) El exceso de TMA y metano son purgados. (d) Exposición del reactante B, $\text{H}_2\text{O}$ . (e) $\text{H}_2\text{O}$ reacciona con el grupo metilo. (f) El exceso de $\text{H}_2\text{O}$ y metano son purgados. Las secuencias son repetidas para formar capa por capa la película de $\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre el sustrato. . . . .	17
3.4	Ventana de temperatura para un proceso de ALD. . . . .	18
3.5	Cobertura y tasa de deposición versus la técnica de deposición. . . . .	20
3.6	Savannah S-100 de Cambridge Nanotech. Equipo ubicado en el Laboratorio de Nanomagnetismo de la Universidad de Santiago de Chile. . . . .	20
3.7	Interfaz de usuario de software LabView del ALD Savannah para el control y monitoreo de las temperaturas y presiones en el reactor. . . . .	23

3.8	Ejemplo de síntesis de material dieléctrico usando la técnica de ALD [Mistry et al., 2007]. . . . .	23
3.9	Esquema del proceso de pulverización catódica. . . . .	25
3.10	Equipo de pulverización catódica ubicado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Santiago de Chile. . . . .	26
3.11	Equipamiento típico para pulverización catódica: C, cámara de procesos; PB, pletina de blancos; PC, pletina de cierre; BP, bombeo primario; BS, bombeo secundario. [Prados, 1995] . . . . .	27
3.12	Cámara de pulverización catódica. [Prados, 1995] . . . . .	27
3.13	Mecanismo físico de pulverización: I expulsión de átomos; II colisión ión-átomo, transferencia de cantidad de movimiento y generación de calor; III neutralización de iones y expulsión de átomos gaseosos; IV absorción de iones gaseosos. [Prados, 1995] . . . . .	28
3.14	Ignición de la descarga. $A$ es un átomo neutro de gas, $A^+$ es un ión de gas, y $e$ es un electrón. [Prados, 1995] . . . . .	31
3.15	Distintos regímenes de descarga: I descarga de Townsend, II descarga normal, III descarga anormal, y IV descarga de arco. [Prados, 1995] . . . . .	32
3.16	Dispositivo típico de pulverización diodo DC: A es el ánodo, C es el cátodo, FA es la fuente de alimentación, G es el grupo de bombeo, $V_1$ es la microválvula de gases, y $V_2$ es la válvula de aislamiento de la cámara. [Prados, 1995] . . . . .	33
3.17	Pulverización de materiales aislantes. En el semiperiodo negativo I tiene lugar la atracción de iones y la pulverización del blanco aislante, $M$ . En II se produce la atracción de electrones y la neutralización. [Prados, 1995] . . . . .	34
3.18	Cámara de pulverización catódica diodo RF: $PS$ es el porta-substratos, $FA$ es la fuente de alimentación, $D$ es el diafragma, $B$ es el blanco, $Cr_f$ es el cátodo de radiofrecuencia, $AI$ es el adaptador de impedancias, y $V$ es la válvula de gases. [Prados, 1995] . . . . .	35
3.19	Principio del efecto magnetrón; a es el sistema diodo, y b es el cátodo magnetrón. [Prados, 1995] . . . . .	37
3.20	La velocidad de fase y el cambio de longitud de onda en cada material depende de su índice de refracción (Film 1: $n = 4$ , Film 2: $n = 2$ ). . . . .	39
3.21	La luz se refleja y refracta en cada interfaz, lo que conduce a múltiples haces en una película delgada. . . . .	41
3.22	Configuración de una elipsometría típica, donde la luz linealmente polarizada se refleja desde la superficie de la muestra y donde se mide el cambio de polarización para determinar la respuesta de la muestra. . . . .	41
3.23	Configuración RAE. Componentes de los elipsómetros. . . . .	42
3.24	Análisis de medición de espesores. . . . .	43

3.25 (Izquierda) Intensidad reflejada y (derecha) delta elipsométrica para dos películas delgadas de óxidos sobre silicio, mostrando alta sensibilidad en Delta en películas del orden de los nanómetros. . . . .	44
3.26 Modelos de dispersión más avanzados, como el Tauc-Lorentz y el Cody-Lorentz, incluyen términos para describir la bandgap de energía . . . . .	46
3.27 Elipsómetro alpha-SE de J. A. Wollam. . . . .	46
3.28 Programa asociado al equipo alpha-SE de J. A. Wollam. . . . .	47
3.29 Microscopio electrónico de barrido (SEM) ubicado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Santiago de Chile. . . . .	48
3.30 Diferentes configuraciones para la medición del efecto Kerr. . . . .	50
3.31 NanoMOKE3 del Laboratorio de Nanomagnetismo de la Universidad de Santiago. . . . .	54
3.32 Interfaz Gráfica de Usuario . . . . .	55
4.1 Cámara de guantes modelo MB200B marca Mbraun ubicada en el Laboratorio de Nanomagnetismo de la Universidad de Santiago de Chile. La cámara cuenta con una atmósfera de nitrógeno. . . . .	57
4.2 Proceso de llenado de una botella con un precursor usando la cámara de guantes. . . . .	57
4.3 Cámara del reactor del ALD con substratos insertos para el depósito de níquel. El plato ubicado en el centro corresponde al portamuestras, mientras que los agujeros corresponden al sector por donde ingresan (izquierda) y son evacuados (derecha) los precursores de la cámara. . . . .	60
4.4 Películas delgadas de NiO (arriba) y CoO (abajo) como función de su espesor, dado por el número de ciclos del ALD. . . . .	61
4.5 Mufla de atmósfera controlada usada para el proceso de reducción térmico. Equipo perteneciente al Laboratorio de Nanomagnetismo de la Universidad de Santiago de Chile. . . . .	62
4.6 Películas delgadas de Ni (arriba) y Co (abajo) como función de su espesor, dado por el número de ciclos del ALD. . . . .	63
5.1 Imágenes SEM de películas de 25 nm de espesor de níquel (izquierda) y cobalto (derecha) obtenidas mediante pulverización catódica. . . . .	64
5.2 Imágenes SEM de películas de 25 nm de espesor obtenidas mediante deposición de capas atómica antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de reducción térmico. . . . .	66
5.3 Espectro EDS para películas de NiO (izquierda) y CoO (derecha) fabricadas mediante deposición de capas atómicas. . . . .	67
5.4 Curvas de histéresis para películas de níquel sintetizadas mediante pulverización catódica (arriba) y deposición de capas atómicas (abajo). . . . .	68

5.5	Coercividad (arriba) y remanencia reducida (abajo) como función del espesor para películas de níquel sintetizadas mediante deposición de capas atómicas (círculos) y pulverización catódica (cuadrados). . . . .	69
5.6	Curvas de histéresis para películas de cobalto sintetizadas mediante pulverización catódica (arriba) y deposición de capas atómicas (abajo). . . . .	71
5.7	Coercividad (arriba) y remanencia reducida (abajo) como función del espesor para películas de cobalto sintetizadas mediante deposición de capas atómicas (círculos) y pulverización catódica (cuadrados). . . . .	72
A.1	Equipo de deposición de capas atómicas (ALD) modelo Savannah S100 de la empresa Cambridge-Nanotech. . . . .	77
A.2	Visualización de las temperaturas en el programa LabView que controla los distintos componentes del ALD. . . . .	78
A.3	Componentes a los que se les aplica calor . . . . .	79
A.4	Presión de la cámara del ALD versus el tiempo. Los picos demuestran que el precursor está siendo suministrado hacia la cámara. . . . .	80
A.5	Interior del reactor Savannah S100 que muestra las botellas con precursor en su interior. . . . .	81
A.6	De izquierda a derecha: Válvulas de nitrógeno, oxígeno y aire comprimido .	81
A.7	Generador de ozono. . . . .	82
A.8	Bomba de vacío marca Edwards. . . . .	83
A.9	Programa computacional que controla el ALD. . . . .	83
A.10	Elegir receta desde la base de datos del equipo. . . . .	84
A.11	Receta cargada y equipo listo para funcionar. . . . .	84
B.1	Equipo de pulverización catódica empleado en el marco de esta tesis. . . .	86
B.2	Cámara de vacío sputtering. En ella se realiza el proceso de vacío y posterior deposición sobre las muestras que están instaladas en su tapa. Cuenta con válvulas que regulan el paso de aire al interior de ella. . . . .	87
B.3	Sistema de regulación del proceso de sputtering que consta del monitoreo del vacío como también del proceso de deposición. . . . .	88
B.4	Monitoreo y control del proceso de deposición. . . . .	89

# Capítulo 1

## Introducción

La nanociencia investiga sistemas cuyas dimensiones se encuentran en el rango de los nanómetros (una millonésima de milímetro), dimensiones características de los átomos y las moléculas. La importancia de esta área es su carácter multidisciplinario que se manifiesta en el trabajo en conjunto de físicos, químicos, ingenieros (químicos, computacionales, en materiales, etc.), biólogos, médicos e incluso matemáticos, todos trabajando con el objetivo de resolver un problema. Es importante hacer notar que este tipo de colaboración es reciente y que ha surgido ante la complejidad de los problemas a tratar.

Actualmente, los nanomateriales forman un campo complejo y muy demandante para científicos de diversas disciplinas. Debido al avance de las ciencias experimentales, ahora se pueden hacer crecer agregados atómicos y estructuras laminares, con dimensiones en el rango de los nanómetros, de manera controlada [López and López, 2012]. Con la síntesis de nuevos materiales de dimensiones nanométricas, como los cuasicristales, películas ultradelgadas, nanohilos, nanopartículas magnéticas y semiconductoras, fullerenos y nanotubos de carbón, etc; es necesario entender sus propiedades y buscar además aplicaciones prácticas que contribuyan al desarrollo y bienestar de la sociedad. Los nanomateriales poseen propiedades exacerbadas si se les compara con un material de mayores dimensiones, o incluso pueden presentar propiedades completamente nuevas e inesperadas. Por ello, resulta indispensable su investigación para una mejor comprensión de sus propiedades, lo que permitirá su uso en aplicaciones tecnológicas de gran relevancia [Grundy, 1998].

Ya en la década de 1950 los investigadores habían reconocido el enorme potencial tecnológico de las películas magnéticas delgadas para su uso en sensores y en dispositivos de almacenamiento de información. Sin embargo, pronto se reconoció que la mala calidad de las muestras se debía, principalmente, a la contaminación química que resultaba inevitable producto de un vacío inadecuado para el crecimiento de las películas delgadas; a pesar de los avances en las técnicas experimentales, y al uso generalizado de la epitaxia

de haces moleculares en la década de 1980, continuaban los intentos frustrados por controlar las propiedades de las películas delgadas y que sus resultados fuesen fiables para realizar experimentos en la búsqueda de propiedades modificadas. Recién a finales de los años 90 aparecieron nuevas técnicas, las que serán utilizadas en este trabajo.

Por otro lado, se ha observado que las propiedades magnéticas y de transporte no son las mismas cuando trabajamos con estructuras nanométricas, tales como películas ultradelgadas (de pocas capas atómicas) en comparación con el mismo material magnético en un bulto macroscópico. Esto se debe a que la estructura electrónica en la superficie del material cambia como función del espesor de la película [Gould, 1987]. Los primeros estudios de monocapas de níquel sobre sustratos de cobre muestran cambios significativos en la densidad de estados como función de la energía superficial. El número de coordinación diferente de átomos y el número de enlaces incompletos en la superficie modifica la densidad local de estados. Por este motivo, las películas delgadas presentarán distintas propiedades magnéticas como función del material y del espesor de las mismas. Más recientemente, nuevos estudios han surgido sobre las propiedades magnéticas de patrones nanométricos sobre sustratos, patrones que pueden estar compuestos de discos, anillos, hilos, tubos, entre otras geometrías.

Trabajos recientes indican que es posible alcanzar densidades de grabación magnética de al menos dos órdenes de magnitud mayor que las actuales [Gai et al., 2005]. Para el uso de las películas delgadas en las nuevas tecnologías es necesario lo siguiente: mejorar la protección de las películas para que sean resistentes al desgaste en medios magnéticos; aumentar la coercitividad media de las películas delgadas aisladas y multicapas para alcanzar un bajo ruido; una alta magnetización y permeabilidad. Para que estos avances sean posibles, se necesitan nuevas técnicas de fabricación, modelos mejorados y nuevos sistemas de adquisición de propiedades magnéticas para estudiar tanto la microestructura magnética como la física de las películas delgadas.

Aunque se espera que la grabación magnética siga dominando la industria de almacenamiento de datos por las próximas dos décadas, es posible que los sistemas de grabación magneto-ópticos desempeñen un papel cada vez más importante como medio de almacenamiento extraíble para grandes archivos de datos relacionados con imágenes y multimedia [Hoagland and Monson, 1991].

## **1.1. Motivación**

La motivación de ésta tesis es investigar y estudiar cómo las propiedades magnéticas se ven afectadas por las variaciones de espesor de monocapas ferromagnéticas deposita-

das sobre silicio debido a los distintos métodos de deposición utilizados. En particular, se utilizará níquel y cobalto depositados tanto con la técnica de pulverización catódica (sputtering) como mediante deposición de capas atómicas (ALD) considerando espesores de 15, 20, 25 y 30 nm sobre una película de SiO<sub>2</sub> térmicamente crecida sobre silicio. La idea es realizar un estudio comparativo del comportamiento morfológico y magnético de las películas depositadas mediante estas dos técnicas de síntesis. Es importante mencionar que la técnica de ALD produce óxidos, y entonces las muestras deben someterse a un proceso de reducción térmico para transformar el NiO a Ni y el CoO a Co, para lo cual se colocan las muestras a una atmósfera controlada de hidrógeno, balanceada en argón, a una temperatura de 400 °C.

Para conocer el espesor de los materiales depositados se utilizará un elipsómetro, que mide el cambio en la polarización de la luz sobre la muestra. Luego, se caracterizarán morfológicamente las muestras mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) y magnéticamente mediante microscopía magneto-óptica de efecto Kerr (NanoMOKE3), sistema que permite medir las curvas de histéresis de las películas depositadas. Además, se estudiará la composición de las muestras mediante dispersión de rayos X (EDS).

## **1.2. Objetivos**

Para el desarrollo del trabajo de tesis, se plantean los siguientes objetivos:

### **1.2.1. Objetivo general**

Determinar las propiedades magnéticas de películas delgadas de níquel y cobalto al variar los espesores y método de deposición.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

Para lograr el objetivo general de este trabajo de tesis se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar películas delgadas de níquel y cobalto con distintos espesores utilizando la técnica de pulverización catódica y de deposición de capas atómicas.
- Caracterizar la morfología y composición de las películas delgadas de níquel y cobalto.
- Caracterizar magnéticamente las películas delgadas de níquel y cobalto.

## Capítulo 2

# Conceptos básicos del magnetismo

A partir del descubrimiento de Oersted se sabe que una corriente eléctrica genera un campo magnético. Por otro lado, existen materiales magnéticos que generan un campo magnético en su vecindad. Estos campos surgen a partir de dos fuentes atómicas: los **momentos angulares orbitales** que corresponden al movimiento de una partícula cargada, como el electrón alrededor del núcleo, que produce un campo magnético similar al que se crea al pasar corriente por una espira, y los **momentos angulares del espín** de los electrones [Blundell, 2001].

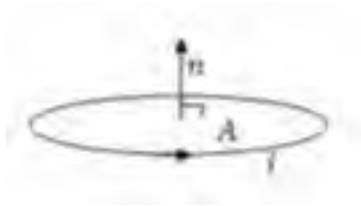


Figura 2.1: Momento magnético generado en una espira de área  $A$  debido a la circulación de una corriente eléctrica  $i$ .

### 2.1. Clasificación de los materiales magnéticos

La respuesta de un material magnético frente a un campo externo depende de muchos factores, siendo los tres más importantes la *susceptibilidad*, la *magnetización*, y la *permeabilidad*. Además, existe un cuarto factor en el caso de los materiales que presentan magnetización espontánea, que es la temperatura de Curie o la de Néel. Estos factores son:

- La **susceptibilidad magnética** corresponde a la respuesta de la magnetización con

respecto al campo magnético externo,  $\chi = M/H$ .

- La **magnetización** corresponde al momento dipolar por unidad de volumen,  $M = \sum_i \frac{\mu_i}{V}$ , y tiene unidades de Ampère por metro en el SI.
- La **permeabilidad** está definida como el cociente entre el módulo de la magnetización por el módulo de la inducción,  $\mu = M/B$ , conocida también como densidad de flujo magnético o campo B, definido por  $B = \mu_o(H + M)$ , y corresponde a la cantidad de flujo magnético o líneas de campo que el material deja que atravesase por él.

Los materiales magnéticos pueden ser clasificados según las propiedades magnéticas que presentan frente a un campo magnético externo o a la temperatura, debido a las energías presentes en estos materiales que provocan distintas configuraciones de los momentos magnéticos. Así, mediante los parámetros previamente definidos podemos distinguir a los materiales magnéticos como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos.

### 2.1.1. Diamagnetismo

El diamagnetismo es una propiedad de los materiales que consiste en repeler los campos magnéticos externos. El fenómeno del diamagnetismo fue descubierto por Faraday en 1845. Un cuerpo se llama diamagnético si al estar frente a un campo magnético externo se magnetiza y adquiere una magnetización proporcional al campo magnético externo pero de sentido opuesto. Su susceptibilidad magnética,  $\chi$ , es negativa y pequeña (del orden de los  $10^{-5}$ ) y es independiente de la temperatura. La permeabilidad relativa,  $\mu_r$ , es menor que la unidad, es decir, la magnitud del campo B dentro de un sólido diamagnético es menor que en el vacío.

El diamagnetismo surge debido al apareamiento completo de los electrones en las órbitas atómicas y, por lo tanto, no existe ningún momento magnético neto por átomo. El diamagnetismo sólo persiste mientras exista un campo magnético externo presente, induciendo un cambio en el movimiento orbital de los electrones. Todos los materiales son diamagnéticos, pero éste fenómeno es débil en comparación con el efecto paramagnético o ferromagnético. Los materiales reconocidos como diamagnéticos son el zinc, el cobre, la plata, el oro, entre otros.

### 2.1.2. Paramagnetismo

Los materiales paramagnéticos tienen un momento magnético distinto de cero, pero no exhiben una magnetización espontánea, debido al ordenamiento aleatorio de éstos. Los

materiales paramagnéticos tienen los espines de sus electrones desapareados en los orbitales, lo que produce momentos magnéticos permanentes, aún en ausencia de campo. Al aplicar un campo magnético externo, los momentos magnéticos tenderán a alinearse en la dirección del campo. La magnetización producida tiene un comportamiento lineal con el campo magnético aplicado, siendo en éste caso, la susceptibilidad magnética positiva, con valores de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  para la mayoría de los materiales paramagnéticos.

Por otro lado, la Ley de Curie indica que existe un comportamiento lineal entre el inverso de la susceptibilidad y la temperatura,  $\chi = \frac{C}{T}$ , donde  $C$  es la constante de Curie. Los materiales paramagnéticos pueden ser atraídos por otros imanes, y los exponentes más reconocidos son el magnesio, el paladio, el aluminio y el titanio.

### **2.1.3. Ferromagnetismo**

En los materiales ferromagnéticos interactúan todos los momentos magnéticos elementales (asociados al espín del electrón) alineándose paralelamente unos con otros, en la misma dirección y sentido. Esto puede ocurrir incluso en ausencia de un campo magnético externo. En comparación con los otros materiales magnéticos, en los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos son muy grandes ya que los átomos tienen sus órbitas parcialmente llenas, o vacías, con varios electrones desapareados, lo que provoca un momento magnético fuerte.

Los materiales ferromagnéticos cambian sus propiedades magnéticas como función de la temperatura. Por debajo de la temperatura de Curie,  $T_c$ , el material exhibe una fuerte magnetización remanente, pero por encima de la temperatura de Curie, el ordenamiento ferromagnético se rompe a causa de la agitación térmica y se comporta como un material paramagnético. Por otro lado, los materiales ferromagnéticos exhiben curvas de histéresis. Los materiales ferromagnéticos son el níquel, el hierro, el cobalto y sus aleaciones.

#### **2.1.3.1. Níquel**

El níquel es un metal plateado-blanco, dúctil y maleable que es bastante abundante: constituye cerca del 0.008 % de la corteza terrestre y 0.01 % de las rocas ígneas. En algunos tipos de meteoritos hay cantidades apreciables de níquel, y se piensa que existen grandes cantidades en el núcleo terrestre. El níquel se presenta en pequeñas cantidades en plantas y animales. Está presente en pequeñas cantidades en el agua de mar, el petróleo y en la mayor parte del carbón.

El níquel en su forma natural es sólido, ferromagnético a temperatura ambiente y pertenece al grupo de los metales de transición. El punto de fusión del níquel es  $1455,85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el punto de ebullición es  $2457,85\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la temperatura de Curie es  $357\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Aplicaciones.** Durante miles de años el níquel se ha utilizado en la acuñación de monedas de aleaciones de níquel y cobre, pero no fue reconocido como sustancia elemental hasta el año 1751, cuando el químico sueco, Axil Frederic Cronstedt, consiguió aislar el metal de una mena de niquelita. En la actualidad el material presenta las siguientes aplicaciones:

- El níquel se emplea como protector y como revestimiento ornamental de los metales; en especial de los que son susceptibles de corrosión como el hierro y el acero.
- El níquel se usa principalmente en aleaciones, y aporta dureza y resistencia a la corrosión en el acero de níquel-cadmio y en la fabricación de instrumentos quirúrgicos, joyas, etc.
- En química, el níquel se utiliza normalmente como un catalizador para una reacción de hidrogenación.
- Las propiedades magnéticas del níquel permiten que sea un material muy importante en la fabricación de discos duros de computadores.

### **2.1.3.2. Cobalto**

El cobalto es un elemento químico de aspecto metálico con tono gris y pertenece al grupo de los metales de transición. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, ocupando el 0.001 % del total de las rocas ígneas de la corteza terrestre. El cobalto se encuentra en meteoritos, estrellas, en el mar, en aguas dulces, suelos, plantas, animales y en los nódulos de manganeso encontrados en el fondo del océano. Se observan trazas de cobalto en muchos minerales de hierro, níquel, cobre, plata, manganeso y zinc; pero los minerales de cobalto que son importantes para el comercio son los arseniuros, óxidos y sulfuros. El cobalto y sus aleaciones son resistentes al desgaste y a la corrosión, aún a temperaturas elevadas.

El cobalto en su forma natural es sólido y ferromagnético. El punto de fusión del cobalto es 1495,85 °C, el punto de ebullición es 2927,85 °C y pierde su estado ferromagnético sobre los 1127 °C.

#### **Aplicaciones.**

- El cobalto se emplea en recubrimientos metálicos mediante deposición electrolítica debido a su aspecto, dureza y resistencia a la oxidación.
- El cobalto se usa en imanes y cintas magnéticas.
- Se utiliza en la fabricación de electrodos de baterías eléctricas.

### 2.1.3.3. Dominios Magnéticos

El concepto de dominios magnéticos fue propuesto por Weiss en 1907. Él proponía que el material magnético estaba dividido en varios dominios o regiones donde existía un ordenamiento de los momentos magnéticos, lo que provocaba una magnetización predominante. Sin embargo, si muchos dominios magnéticos apuntan en direcciones diferentes, la magnetización neta del sistema podría ser cero. Posteriormente Bloch en 1930 propuso que los dominios magnéticos estaban separados por zonas de espesores finitos, denominadas paredes de Bloch. En estas paredes los espines de los electrones no apareados cambian continuamente de un dominio a otro.

Por un lado, los sistemas con un solo dominio reciben el nombre de dominio simple (DS) o monodominio, cuyo proceso de reversión de la magnetización ocurre mediante la rotación simultánea de sus espines. Por otro lado, los sistemas que contienen más de un dominio se les llama dominio múltiple (DM), cuyo proceso de reversión de la magnetización ocurren mediante el movimiento de las paredes de dominio, por la formación de dominios o por la deformación de dominios.

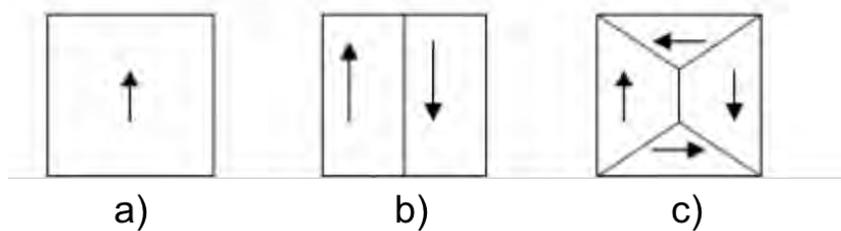


Figura 2.2: Sistema con (a) un dominio simple (DS), b) y c) múltiples dominios (MD).

### 2.1.3.4. Ciclo de Histéresis

Como vimos anteriormente, los dominios magnéticos son regiones en un material magnetizado donde todos los dipolos se encuentran alineados. Si el material no ha sido expuesto a un campo magnético externo, entonces los dominios se encuentran alineados en forma aleatoria. Estos dominios individuales son separados por las paredes de Bloch, que son zonas estrechas donde la dirección del momento magnético cambia continuamente de un dominio al otro. Cuando se aplica un campo magnético al material ferromagnético, los dominios que están alineados con el campo crecen a expensa de los dominios no alineados, mediante el desplazamiento de las paredes de Bloch. Este campo magnético externo proporciona la fuerza requerida para que las paredes logren desplazarse. Mientras mayor

sea el campo, más crecen los dominios que apuntan en la dirección del campo y aumenta entonces la magnetización neta de la muestra.

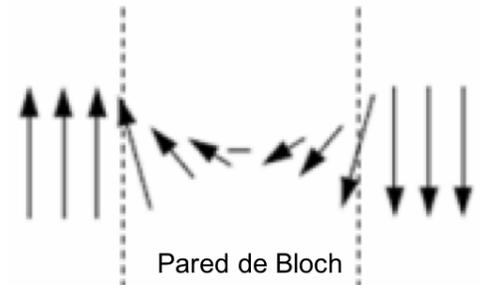


Figura 2.3: Representación de una pared de Bloch.

Lo anterior queda esquematizado como la curva de histéresis o curva de magnetización de un material como función del campo externo aplicado. Esta caracterización magnética se realiza saturando el material (ferromagnético o ferrimagnético) aplicando un campo externo máximo  $H_{max}$  y llevándolo a un estado inverso de magnetización con un campo  $-H_{max}$ , y otra vez aplicando el campo máximo, llevándolo al punto inicial. La curva cerrada que se genera con esta aplicación de campo externo se conoce como la curva de histéresis magnética.

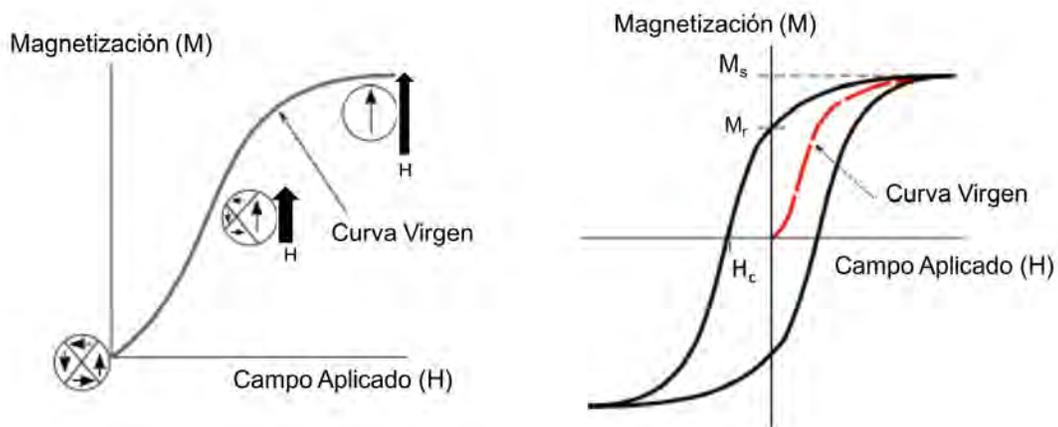


Figura 2.4: Esquema de un ciclo de histéresis magnético.  $M_s$  corresponde a la magnetización de saturación,  $M_r$  a la magnetización remanente y  $H_c$  al campo coercitivo.

La mayor magnetización que puede tener un material magnético se produce cuando todos los dominios están orientados en la misma dirección, siendo ésta la **magnetización de saturación** del material, ( $M_s$ ). Si por otro lado, el campo es nulo, muchos de los

dominios permanecerán orientados en la dirección del campo original y se presenta en el material una magnetización residual conocida como **magnetización remanente**, ( $M_r$ ), que actúa como un imán permanente. Además, si aplicamos un campo magnético en la dirección opuesta, los dominios crecen ahora con una alineación en dicha dirección. Por lo tanto, para forzar a los dominios a orientarse aleatoriamente es necesario aplicar un campo magnético opuesto llamado **campo coercitivo**, ( $H_c$ ). Este campo también se conoce como la dureza magnética, clasificando los materiales como magnéticamente suaves ( $H_c < 10^{-3} Am^{-1}$ ) o magnéticamente duros ( $H_c > 10^{-3} Am^{-1}$ ). Finalmente, un mayor incremento en la intensidad de este campo alinea los dominios hacia la saturación en la dirección opuesta.

Otro factor importante en la curva de histéresis es su forma, que mide específicamente que tan cerca está la curva de histéresis de ser una curva rectangular, y que está dada por la razón entre la magnetización remanente y la saturación:

$$S = \frac{M_r}{M_s}$$

Esta cantidad también se utiliza para describir la magnetización normalizada.

De acuerdo al ciclo de histéresis que presentan los materiales ferromagnéticos, éstos pueden utilizarse en aplicaciones específicas. Un material que exhibe una curva de histéresis ancha resulta adecuado para almacenamiento de información e imanes permanentes. Un ciclo de histéresis con una curva en el rango medio (se magnetiza y desmagnetiza con mayor facilidad) se puede utilizar en memorias magnéticas. Finalmente, un ciclo de histéresis estrecho (implica una pequeña cantidad de energía disipada, invirtiendo repetidamente la magnetización) es útil en transformadores y otros dispositivos de corriente alterna, donde una histéresis nula sería óptima.

#### 2.1.4. Antiferromagnetismo

La alineación de los momentos magnéticos en las sustancias antiferromagnéticas es antiparalela, ya que existen dos subredes ferromagnéticas intercaladas entre sí, con igual magnitud de sus momentos magnéticos pero con sentidos opuestos, produciendo una magnetización resultante nula. Entre las sustancias antiferromagnéticas se encuentran los metales-óxido y los fluoruros.

#### 2.1.5. Ferrimagnetismo

Un ferrimagneto se puede ver como un antiferromagneto pero con distinta intensidad de los momentos magnéticos en cada subred. Los materiales ferrimagnéticos tienen un comportamiento similar a los materiales ferromagnéticos, ya que por debajo de su temperatura de temperatura de Curie presentan una magnetización remanente y por encima de

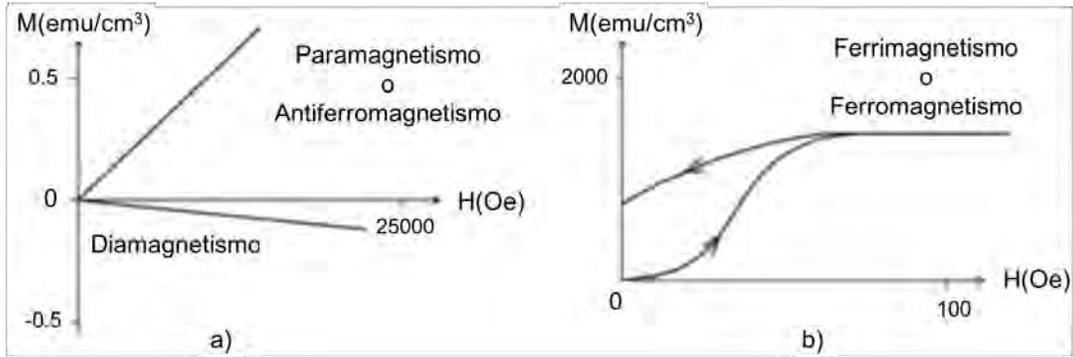


Figura 2.5: Magnetización versus el campo magnético aplicado para materiales diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos.

éstas presentan un comportamiento paramagnético. El comportamiento ferrimagnético depende en particular de su estructura cristalina. La alineación de los momentos magnéticos es antiparalela y de diferente magnitud, por lo tanto, retienen una magnetización débil. Un ejemplo de un mineral ferrimagnético es la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

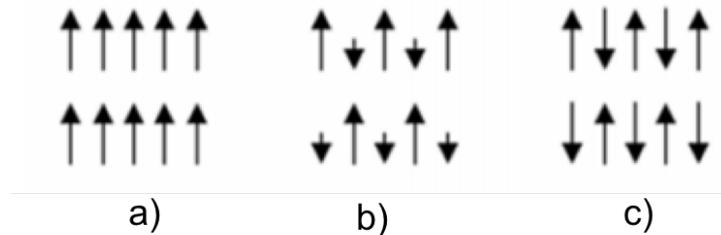


Figura 2.6: Arreglo de los momentos magnéticos para materiales a) ferromagnéticos, b) ferrimagnéticos y c) antiferromagnéticos.

# Capítulo 3

## Técnicas experimentales

Este capítulo describe las técnicas experimentales utilizadas para la fabricación y caracterización de las películas delgadas. Se fabricaron películas delgadas de níquel y cobalto con espesores que van desde los 15 a los 30 nm, los que se fueron variando cada 5 nm. Las muestras fueron fabricadas mediante la técnica de pulverización catódica (sputtering) y la técnica de deposición de capas atómicas (ALD). Luego, la morfología y espesor de las películas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y elipsometría, respectivamente. La composición de las muestras fue caracterizada mediante dispersión de rayos X, y la caracterización magnética se realizó usando un microscopio magneto-óptico de efecto Kerr (NanoMOKE3).

### 3.1. Deposición de capas atómicas (ALD)

Existen muchos estudios sobre el crecimiento y caracterización de películas delgadas. Por ejemplo, podemos mencionar la epitaxia de haces moleculares (MBE), la deposición química de vapores (CVD), la deposición física de vapores (PVD), la deposición mediante láser pulsado (PLD) y la deposición atómica de capas (ALD). Esta última, es una técnica en fase de vapor capaz de producir películas delgadas de una variedad de materiales. Sobre la base de reacciones secuenciales autolimitadas, la técnica de ALD ofrece una conformabilidad excepcional en estructuras con gran razón de aspecto, un control del espesor a nivel atómico (en la escala de los Angstroms) y permite una alta precisión en la composición del material depositado [Gutsche et al., 2003]. Comparado con otras técnicas de deposición, ALD permite depositar a altas temperaturas, el espesor y densidad de la película depositada es uniforme, se obtiene una buena cobertura y una alta calidad en la interfase. Con estas ventajas, la técnica de ALD surge como una poderosa herramienta para muchas aplicaciones industriales y de investigación. En esta tesis, hemos usado la técnica de ALD para la fabricación de películas delgadas de níquel y cobalto, en el Laboratorio de Nanomagnetismo del Prof. Juan Escrig de la Universidad de Santiago de Chile.

### 3.1.1. Introducción

Hace más de 25 años, investigadores en Finlandia se dieron cuenta de que películas nanométricas podrían depositarse uniformemente sobre superficies a través de un proceso novedoso. Este proceso considera que cuando un sustrato, dentro de una cámara de vacío, se expone a un gas reactivo, el sustrato retendrá una monocapa del gas incluso cuando el gas es evacuado de la cámara. Cuando ésta monocapa se expone a un segundo gas reactivo, se produce una reacción química formándose una monocapa sólida. La repetición de este proceso permite crecer películas delgadas de una monocapa a la vez, y a esto se le denomina deposición de capas atómicas (ALD).

Con los años, la capacidad de este proceso para depositar películas delgadas con sorprendente control de espesor, y de manera uniforme sobre las áreas superficiales, ha llevado a un creciente nivel de investigación y desarrollo de la técnica. De hecho, el número de artículos científicos publicados sobre ALD ha crecido considerablemente los últimos años, como se muestra en la siguiente figura:

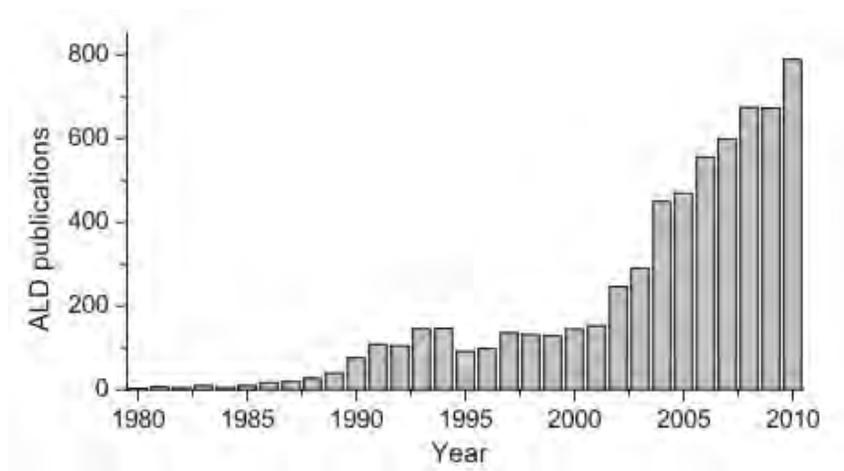


Figura 3.1: Número de publicaciones de ALD durante los años 1980 y 2010 obtenido desde Web of Science. [Miikkulainen et al., 2013]

El primer trabajo sobre ALD, entonces conocida como *capas moleculares*, se llevó a cabo en Rusia por Aleskovski y sus compañeros de trabajo en la década de 1960. El campo del ALD fue desarrollado posteriormente por Suntola y sus colaboradores finlandeses en la década de 1970, como una nueva técnica para el crecimiento de películas delgadas policristalinas dieléctricas con características únicas.

El proceso considera dos reactivos que se exponen por separado a un sustrato. La reacción entre los distintos reactivos que reaccionaron con el sustrato produce una mono-

capa de material. La repetición del proceso permite fabricar películas delgadas. El nombre escogido por Suntola fue *epitaxia de capas atómicas* (ALE). Hoy en día se utiliza el término de *deposición de capas atómicas* (ALD).

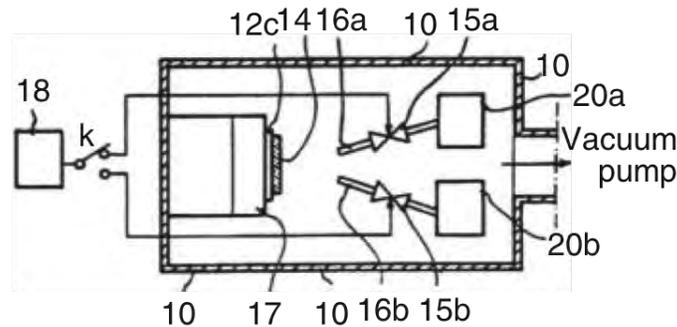


Figura 3.2: Reactor ALD patentado por Suntola el año 1977 bajo el número US4058430 A [Tian et al., 2003]

En el proceso directo de ALD propuesto por Suntola y colaboradores, el sustrato se somete a especies atómicas en vez de compuestos. De esta forma, la temperatura del sustrato tiene que mantenerse en un valor lo suficientemente alto como para evitar la condensación de la primera sustancia reaccionante, y que la monocapa formada permanezca después de que el vapor sobrante del reactivo es evacuado de la cámara. Luego, la superficie se expone entonces a la segunda especie elemental, que reacciona con la primera monocapa elemental para formar un material compuesto. Este proceso se repite tantas veces como sea necesario para crecer una película del espesor deseado.

Años después, Suntola sugirió que el mismo proceso podría llevarse a cabo usando compuestos químicos en lugar de especies elementales. La dificultad en el uso de especies elementales para formar compuestos de ALD es que algunos de los elementos deseados en la película final tienen una presión de vapor baja a menos que se caliente a muy altas temperaturas. Debido a esto, era complicado controlar la adsorción de una monocapa auto-limitante de estos átomos a la superficie de crecimiento. Por otro lado, si se encuentra una especie molecular de mayor presión de vapor que se adsorba fácil sobre el sustrato, entonces es más probable que se forme y permanezca una monocapa autolimitante.

---

---

## Aplicaciones

---

---



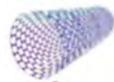
- Celdas solares
- Láser
- Conductores transparentes
- Filtros ópticos
- Revestimientos
- Filtro UV
- Anti-reflejos



- Catalizadores
- Celdas de combustible



- Resistencia al desgaste
- Filos de cuchillos
- Moldes de matrices
- Anti-corrosivo



- Nanotubos
- Puntas de AFM
- Funcionalización del grafeno
- Cobertura de poros y nanotubos



- MEMs
- Revestimientos de tubos
- Nano-pegamentos
- Materiales magnéticos

### 3.1.2. Proceso básico del ALD

La superficie de crecimiento es expuesta de forma alternada a sólo uno de los dos ambientes químicos complementarios, es decir, precursores individuales se suministran al reactor uno a la vez. Los pasos de exposición están separados por purga de gas inerte con el fin de eliminar cualquier fuente de gas residual químicamente activo o subproductos (excepto la monocapa adsorbida), antes de que otro precursor ingrese en el reactor.

El crecimiento de las capas de material por ALD consiste en la repetición de los siguientes cuatro pasos característicos [Puurunen, 2005]:

1. Una reacción autolimitante para el primer precursor sobre el sustrato.
2. Purga o evacuación para eliminar el precursor que no ha reaccionado y los subproductos gaseosos de la reacción.
3. Una reacción autolimitante del segundo precursor u otro tratamiento para activar nuevamente la superficie para la reacción del primer precursor.
4. Purga o evacuación.

Este ciclo de pasos normalmente deposita una sub-monocapa de material. De acuerdo con el proceso de ALD típico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con trimetilaluminio (TMA =  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) como precursor, a continuación se ilustran esquemáticamente dos ciclos de reacción:



donde (s) y (g) indican especies sólidas o gaseosas, respectivamente.

Cada ciclo de reacción añade una cantidad dada de material al sustrato, proceso denominado crecimiento por ciclo (GPC). Para hacer crecer una capa de material, se repiten ciclos de reacción hasta obtener el espesor deseado. Un espesor constante conocido se deposita por ciclo de crecimiento. Por lo general, las tasas de deposición son del orden de 0,1- 1,0 Å/ciclo y son obtenidos con tiempos que van entre uno y diez segundos. El tiempo del ciclo depende críticamente del comportamiento de saturación, el volumen de la cámara y el diseño del reactor.

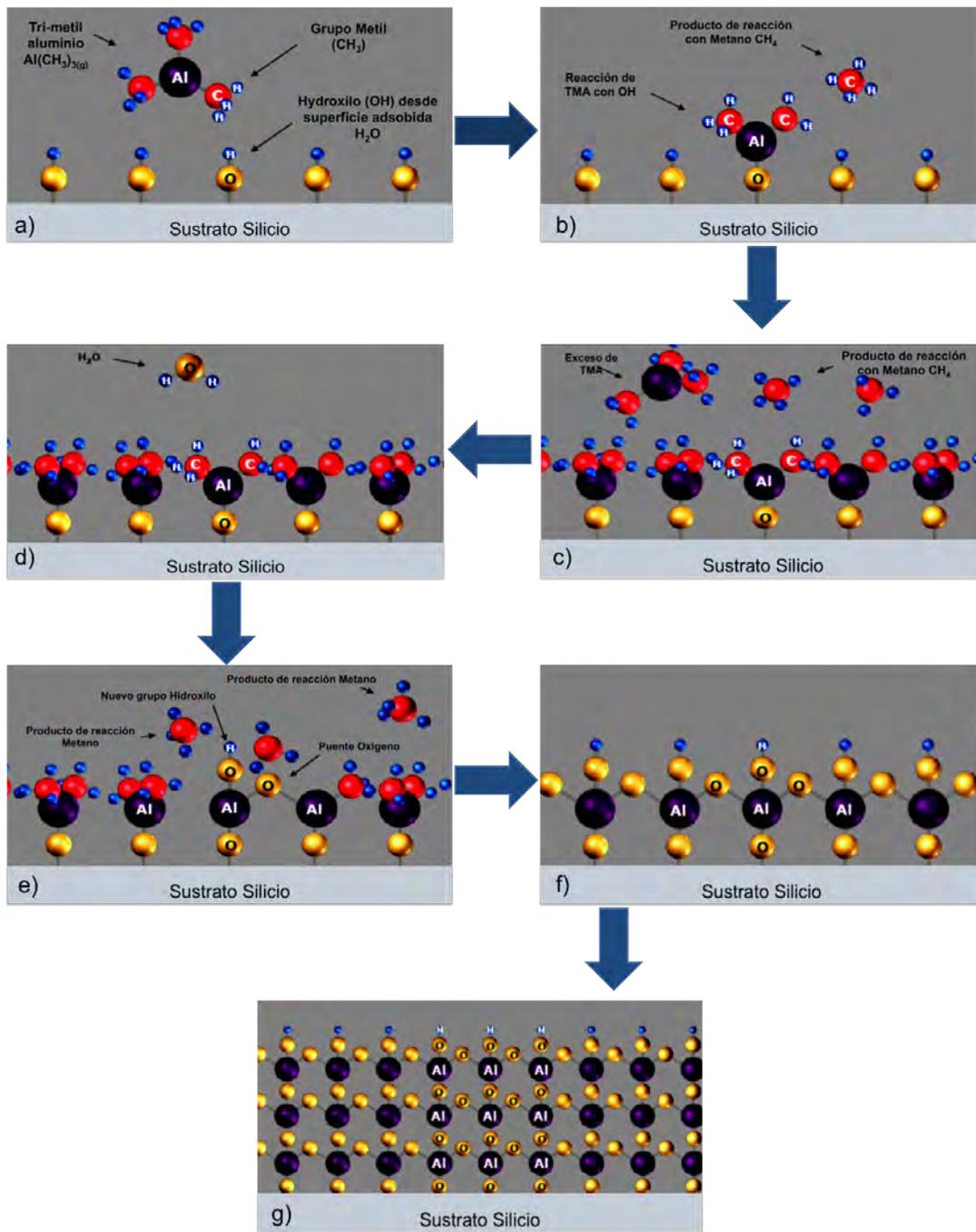


Figura 3.3: El esquema muestra la secuencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el ciclo de ALD usando TMA y  $\text{H}_2\text{O}$ : (a) Exposición de un reactante A, TMA, sobre el sustrato de silicio que contiene un grupo de hidroxilo ( $\text{OH}$ ). (b) TMA reacciona con el grupo de hidroxilo para formar  $\text{Al-O}$  sobre la superficie del sustrato. (c) El exceso de TMA y metano son purgados. (d) Exposición del reactante B,  $\text{H}_2\text{O}$ . (e)  $\text{H}_2\text{O}$  reacciona con el grupo metilo. (f) El exceso de  $\text{H}_2\text{O}$  y metano son purgados. Las secuencias son repetidas para formar capa por capa la película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre el sustrato.

### 3.1.3. Rango de temperaturas

Es importante considerar que existen limitaciones de temperatura para asegurar la viabilidad de llevar a cabo con éxito la deposición de una película en particular. Una representación esquemática de esta situación se muestra en la figura 3.4, donde se muestra la tasa de deposición versus la temperatura de la cámara. Si la temperatura es muy alta, entonces el primer reactivo químico puede descomponerse sobre el sustrato antes de tener tiempo de reaccionar con el segundo reactivo.

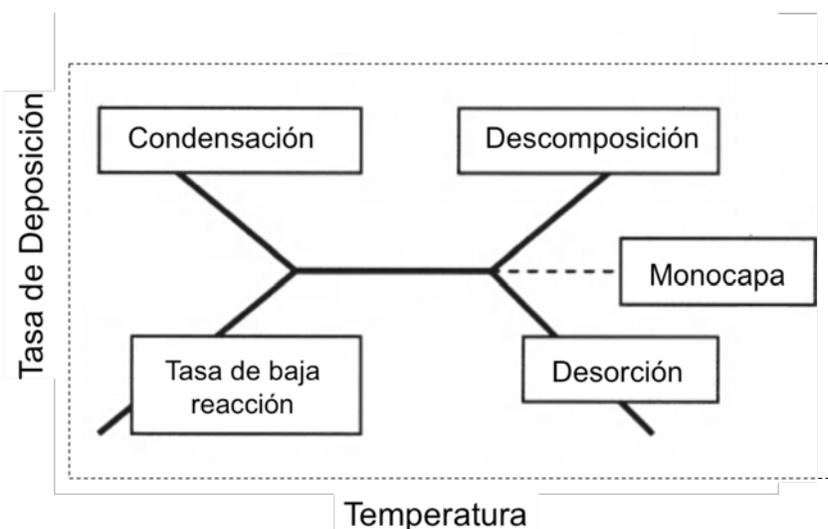


Figura 3.4: Ventana de temperatura para un proceso de ALD.

### 3.1.4. Características del ALD

Las características particulares del proceso de ALD son que las reacciones superficiales deben ser complementarias y autolimitantes [S. et al., 2003]. Complementarias debido a que cada uno de los dos precursores debe preparar el sustrato para su reacción con otro precursor, por lo que los ciclos de deposición deben ser repetitivos. Autolimitante implica que la cantidad de material depositado en cada reacción está saturado. Esto implica que los precursores químicos y las condiciones del proceso de ALD son escogidos de tal manera que ninguna reacción adicional se lleva a cabo una vez que la superficie está completamente saturada.

En la reacción de un precursor gaseoso con una superficie sólida, los átomos que serán incluidos en el crecimiento de la película son adsorbidos en la superficie del sustrato. La adsorción puede ser dividida en dos tipos: Adsorción física y adsorción química. El material adsorbido no debe desadsorberse desde la superficie durante la purga o la evacuación.

Debido a la adsorción física, que es siempre reversible, el requisito de la irreversibilidad restringe el tipo de adsorción a una adsorción química [Puurunen, 2005].

La técnica de ALD es similar a la técnica de CVD. Sin embargo, presentan diferencias que son destacadas en la siguiente tabla:

ALD	CVD
Los precursores reaccionan por separado en la superficie, de modo que se evitan reacciones de precursores en la fase de gas.	Los precursores reaccionan simultáneamente en la superficie.
Los precursores no se pueden descomponer en procesos a bajas temperaturas.	Los precursores se descomponen en procesos térmicos de alta temperatura.
La saturación asegura un crecimiento uniforme de la película.	Se requiere un flujo uniforme para la uniformidad de la película.
El espesor se controla mediante el recuento del número de ciclos de reacción.	El espesor es controlado por monitoreo y control de procesos.
La sobredosis de precursores no provoca aumento de deposición.	La dosis del precursor es importante.

Tabla 3.2: Tabla comparativa entre ALD y CVD.

Por otro lado, la figura 3.5 muestra las diversas técnicas de deposición de películas delgadas en función de su tasa de deposición.

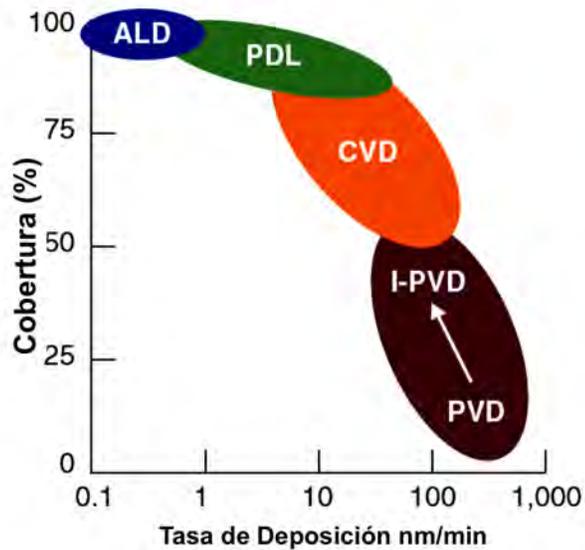


Figura 3.5: Cobertura y tasa de deposición versus la técnica de deposición.

### 3.1.4.1. Sistema ALD Savannah S-100

El equipo Savannah S-100 es un sistema de deposición de capas atómicas (ALD) fabricado por la empresa Cambridge Nanotech. Este equipo fue utilizado para el depósito de níquel y cobalto sobre silicio, muestras que luego fueron comparadas con las obtenidas mediante pulverización catódica.



Figura 3.6: Savannah S-100 de Cambridge Nanotech. Equipo ubicado en el Laboratorio de Nanomagnetismo de la Universidad de Santiago de Chile.

### 3.1.4.2. Precursores

Los precursores del ALD pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos y necesitan satisfacer las siguientes características:

- Volátiles, con presión de vapor adecuada para el transporte de masa efectiva al reactor ALD.
- Térmicamente estable para que no exista la descomposición de los precursores, lo que destruiría la naturaleza autolimitante del proceso de ALD.
- Reactividad razonable, de modo que los precursores puedan ser quimisorbidos sobre la superficie o reaccionen con los sitios de la superficie sin atacar la película o sustrato.
- No agresivo, con sub-productos volátiles para que la película depositada no sea dañada y la contaminación pueda ser eliminada.
- Fácil de manejar

Existen dos tipos de precursores para los procesos de ALD: los precursores metálicos, que por lo general contienen un ion metálico, como cloruros y compuestos organometálicos; y los precursores no metálicos, que generalmente reaccionan con precursores de metal para formar una reacción completa, como por ejemplo el agua, el oxígeno y el ozono para formar óxidos.

### 3.1.4.3. Reactores

Es necesaria una cierta energía de activación para que los precursores reaccionen entre sí durante cada ciclo de ALD. La mayoría de los sistemas de ALD proporcionan energía por calentamiento (ALD térmico). Otros introducen esta energía utilizando un plasma (PEALD) o irradiación UV. En esta tesis se utilizó un sistema de ALD térmico, que es un método más apropiado para la deposición de estructuras de gran razón de aspecto, y que se compone de:

- Una cámara de reacción, donde se inicia la reacción en el sustrato para la deposición de la película.
- Suministro de gas portador ( $N_2$ ) que mejora el flujo de moléculas precursoras y evita que el precursor circule a otras líneas de gas precursor.
- Fuentes precursoras.

- Sistema de bombeo que mantiene el flujo a través del sistema de control de la calefacción y la temperatura del sistema, tanto para los precursores, válvulas, reactor y sistema de bombeo. La calefacción permite que las reacciones se produzcan en el reactor y evita así la condensación de los precursores en otras partes del sistema.

Para obtener resultados óptimos, se toma en consideración los siguiente puntos:

- La temperatura del reactor se fija generalmente a la temperatura más alta que en las válvulas para evitar la condensación del precursor en las válvulas.
- La naturaleza secuencial del proceso de ALD se garantiza mediante la pulsación independiente de reactivos.
- El tiempo de pulsación depende de la presión parcial de los precursores. Un tiempo de pulsación suficientemente largo permite la saturación de los precursores en el interior del reactor y garantiza una deposición homogénea.
- Para precursores con alta presión de vapor, tales como el ozono, se utiliza un tiempo de pulso corto de 0,5 s, mientras que los precursores con baja presión de vapor (por ejemplo, metalocenos) requieren un tiempo de pulsación larga de 2 s.
- El tiempo de purga depende de la geometría del substrato, así como de las características de adsorción de los precursores.
- Para los substratos con geometría compleja o razones de aspecto grandes, se requiere un tiempo de purga largo para que los reactivos o subproductos difundan fuera de los canales/poros para prevenir la CVD que ocurre dentro de ellos en el medio ciclo posterior.
- Al mismo tiempo, para los precursores adhesivo, también se requiere un tiempo de purga largo para bombear los precursores sin reaccionar.

Para controlar las temperaturas, el tiempo de exposición de los gases sobre la muestra y purga, y el funcionamiento de las válvulas, el sistema de ALD se controla mediante la interface LabView. Además, el equipo de ALD posee una e-box que contiene el sistema electrónico que hace que las configuraciones del software sean ejecutadas.

### **3.1.5. ALD de materiales magnéticos**

Hasta la fecha, la mayoría de los equipos de ALD han trabajado enfocados en aplicaciones de materiales con una alta constante dieléctrica que pueden ser usados en electrónica [Nilsen et al., 2004]. Sin embargo, hay pocos informes sobre la deposición de materiales magnéticos por medio de ALD.

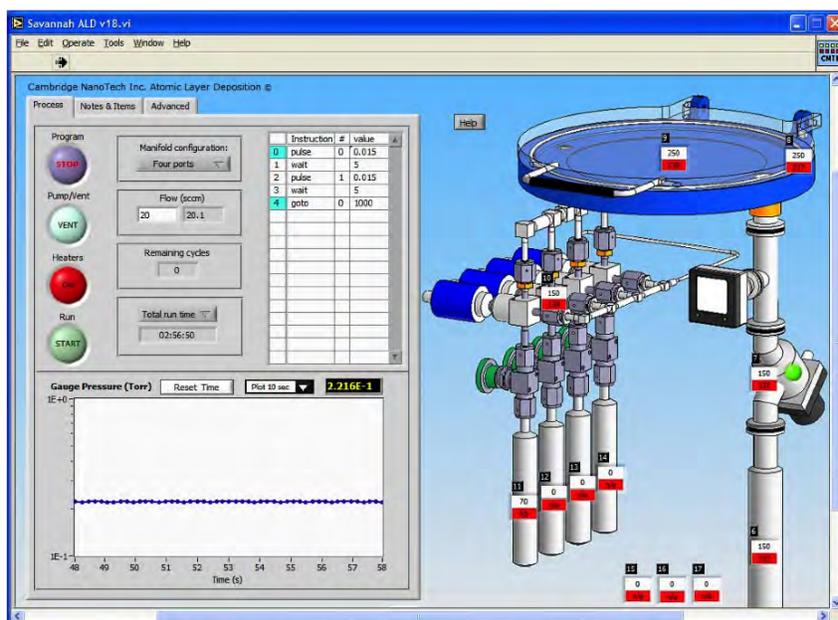


Figura 3.7: Interfaz de usuario de software LabView del ALD Savannah para el control y monitoreo de las temperaturas y presiones en el reactor.

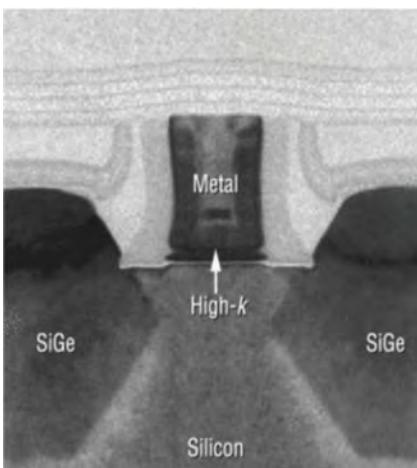


Figura 3.8: Ejemplo de síntesis de material dieléctrico usando la técnica de ALD [Mistry et al., 2007].

Películas delgadas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  crecidas con ALD fueron desarrolladas en 2005 en Noruega. Para el proceso de ALD se utilizó agua y ozono como precursores, y el rango de temperaturas de la cámara iba entre 160 y 210 °C.

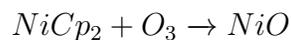
La investigación más reciente sobre ALD de materiales magnéticos fue realizada en el grupo del Prof. Dr. Nielsch en el MPI-Halle. Niqueloceno o cobaltoceno, y agua u ozono fueron utilizados como precursores para la fabricación de nanotubos de níquel o cobalto en membranas de alúmina porosa usando la técnica de ALD. En particular, se registraron dos métodos para la síntesis de nanotubos magnéticos: el primer método consiste en un proceso de tres pasos, que incluye un paso adicional de hidrógeno; el segundo método fue un proceso de dos etapas convencionales de óxido de metal, después de lo cual las muestras se reducen a metal bajo una atmósfera de hidrógeno. Con el método de dos pasos, el tamaño de grano de los nanotubos es más pequeño que para los tubos con el método de tres pasos.

### 3.1.5.1. Níquel

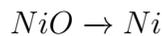
Para la síntesis de películas delgadas de níquel se usan los siguientes reactivos:

- Niqueloceno ( $NiCp_2$ )
- Ozono ( $O_3$ )

Por supuesto que el número de ciclos dependerá del espesor que se quiere depositar. Es importante mencionar que la síntesis en el ALD produce NiO:



por lo que es necesario extraer el óxido de la muestra para obtener níquel metálico,



para lo cual se utiliza una mufla con atmósfera controlada que permite realizar el proceso de reducción térmico.

### 3.1.5.2. Cobalto

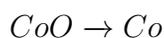
Para la síntesis de películas delgadas de cobalto se usan los siguientes reactivos:

- Cobaltoceno
- Ozono

Nuevamente es importante recordar que la síntesis en el ALD produce CoO:



para lo cual se utiliza una mufla con atmósfera controlada que permite realizar el proceso de reducción térmico.



para lo cual se utiliza una mufla con atmósfera controlada que permite realizar el proceso de reducción térmico.

## 3.2. Pulverización catódica (sputtering)

### 3.2.1. Introducción

La pulverización catódica (sputtering) es un proceso de deposición físico que ocurre a través de un plasma luminiscente mantenido a baja presión. Mediante la aplicación de un campo eléctrico, los iones del plasma se aceleran contra el material a depositar, denominado blanco (target). La energía transmitida a los átomos del blanco, a través de la interacción mecánica del choque, hace que algunos de ellos se desprendan y finalmente se depositen sobre un sustrato. Esta técnica permite depositar todo tipo de materiales, simples o compuestos, conductores o dieléctricos y, dependiendo del material y del espesor deseado, será la tasa de deposición.

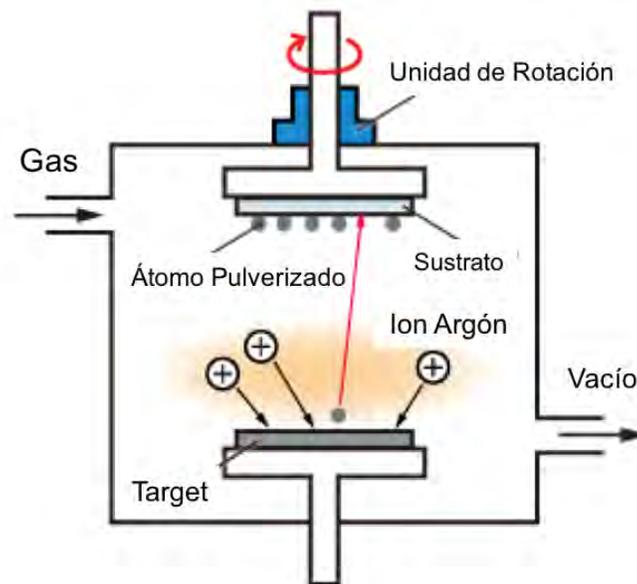


Figura 3.9: Esquema del proceso de pulverización catódica.

El proceso de pulverización catódica se realiza dentro de una cámara que tiene un vacío del orden de  $10^{-6} - 10^{-7}$  mbar, que permite obtener una mayor homogeneidad en la película depositada. Una vez que se logra el vacío, se hace ingresar argón, gas inerte que evita las reacciones químicas con el blanco, para luego aplicar una diferencia de potencial entre el sustrato y el blanco, creándose así un plasma, que para mantenerlo se necesita aplicar una presión de argón del orden de los  $10^{-3}$  mbar en el interior de la cámara.

El depósito se produce cuando los iones de argón energizados por el plasma chocan contra el blanco, arrancando átomos del material mediante la transferencia de momento, y haciendo que éstos sean acelerados en la dirección del sustrato. Las colisiones múltiples hacen posible que algunos átomos del material adquieran una energía suficientemente alta como para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo éste disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo.

Las fuentes para acelerar los iones contra el blanco dependen del tipo de material. Para materiales metálicos se utiliza una fuente DC que utiliza corriente continua y para los materiales aislantes, una fuente RF que utiliza radio frecuencias típicamente del orden de 13,6 MHz. Para los blancos magnéticos se debe utilizar el sistema de magnetrón-sputtering que usa un imán bajo el blanco para así concentrar las colisiones de los iones sobre él, evitando así la pérdida de eficiencia en la tasa de deposición.



Figura 3.10: Equipo de pulverización catódica ubicado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Santiago de Chile.

### 3.2.2. Componentes de un equipo de pulverización catódica

Un equipo de pulverización catódica consta fundamentalmente de los siguientes elementos:

- Una cámara de depósito equipada para pulverización catódica.
- Un grupo de bombeo en dos etapas (primaria y secundaria), capaz de llegar a presiones inferiores a  $10^{-5}$  mbar y de bombear eficazmente contra  $10^{-2}$  mbar.

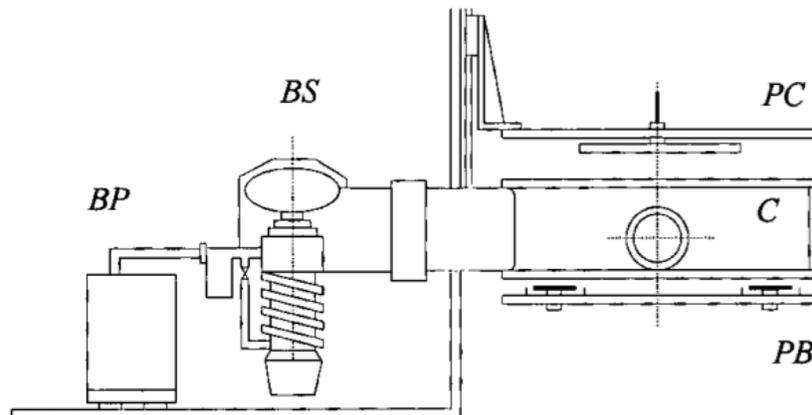


Figura 3.11: Equipamiento típico para pulverización catódica: C, cámara de procesos; PB, pletina de blancos; PC, pletina de cierre; BP, bombeo primario; BS, bombeo secundario. [Prados, 1995]

- Una fuente de alimentación eléctrica de alta tensión, continua o de alta frecuencia dependiendo del proceso.

El blanco está situado en la cámara de vacío y tiene la forma de una placa de unos milímetros de espesor y una superficie similar a la zona a recubrir. El blanco se fija sobre un electrodo refrigerado (cátodo), el que se polariza a una tensión continua o de radiofrecuencia, dependiendo del tipo de pulverización que se vaya a realizar. Otro electrodo (ánodo), se sitúa paralelo al blanco y a unos pocos centímetros de distancia; en muchos casos, el ánodo es al mismo tiempo el porta sustrato y se conecta a una masa para facilitar su ionización.

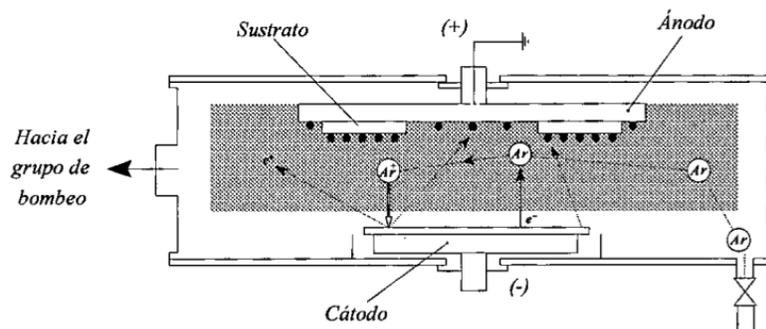


Figura 3.12: Cámara de pulverización catódica. [Prados, 1995]

### 3.2.3. Mecanismo físico de pulverización

A diferencia de lo que ocurre en un proceso de evaporación, donde se requiere energía térmica para desprender átomos, en el proceso de pulverización catódica, la eyección de átomos es un proceso puramente mecánico debido al choque de los iones del gas luminoso sobre los átomos del material a depositar (blanco). Este mecanismo confiere a la pulverización tres características diferenciadoras respecto a otros procesos de deposición:

- El proceso es puramente mecánico y el blanco se mantiene a temperatura ambiente. En la práctica, el blanco se calienta ligeramente debido al bombardeo iónico, y por lo tanto necesita refrigeración.
- El carácter mecánico del proceso hace que el banco compuesto por varios elementos se pulverice de igual forma que un elemento puro, y que la aleación se deposite en la misma proporción que la del blanco. En la práctica, suele haber cierta pérdida de estequiometría; en los óxidos, esto se compensa debido a la pulverización reactiva.
- La energía de las partículas pulverizadas es mucho mayor que la de las evaporadas. La energía media es de 1 a 10 eV, lo que correspondería a temperaturas de evaporación superiores a 10000 °C [Gallego et al., 1995].

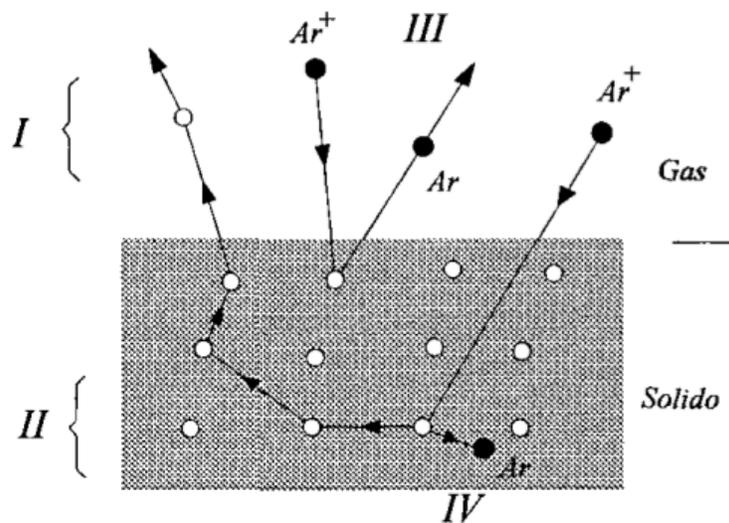


Figura 3.13: Mecanismo físico de pulverización: I expulsión de átomos; II colisión ión-átomo, transferencia de cantidad de movimiento y generación de calor; III neutralización de iones y expulsión de átomos gaseosos; IV absorción de iones gaseosos. [Prados, 1995]

### 3.2.4. Características del flujo de partículas pulverizadas

Las partículas expulsadas bajo el impacto de los iones son eléctricamente neutras. Al atravesar el plasma sólo se ioniza una fracción de las partículas que no sobrepasa el 1 %. Esto permite utilizar este proceso para recubrir materiales aislantes (cerámicos, vidrios, plásticos). En sistemas convencionales, el bombardeo iónico es normal al plano del blanco y la eyección de material se realiza preferentemente en la dirección perpendicular. Las velocidades de los átomos evaporados térmicamente siguen una ley de distribución, donde el máximo se sitúa alrededor de 0.2 eV. En pulverización catódica, la velocidad media corresponde a una energía de 4 eV y una fracción apreciable de partículas alcanza los 50 eV [Gallego et al., 1995]. De esta forma, los átomos pulverizados llegan al sustrato con energías 50 o 100 veces superiores a las de los evaporados. Como consecuencia de esto:

- La energía de los átomos pulverizados es suficiente como para producir la expulsión de los gases adsorbidos por el sustrato, por lo que se realiza un desgaste parcial de la superficie a recubrir.
- Una parte de los átomos pulverizados, altamente energéticos (50 a 100 eV), es capaz de pulverizar el sustrato y crear así centros de nucleación [Schuller, 1980].

Los fenómenos de nucleación y crecimiento en las capas pulverizadas son análogos a los que se presentan en el proceso de evaporación, aunque es posible resaltar dos particularidades:

- El reparto uniforme y la mayor densidad de islotes de crecimiento hacen que sea posible obtener películas continuas de mayor espesor. Se atribuye a esta característica el hecho de que las capas pulverizadas sean, en general, más adherentes que las evaporadas.
- Una consecuencia de la mayor densidad de islotes es que el tamaño de los granos cristalinos es, en general, menor que en las capas evaporadas (10 a 20 nm).

Finalmente, es importante mencionar que las películas no crecen de manera uniforme. La rugosidad del sustrato, los efectos de sombra y la distribución de los islotes de crecimiento conducen a un crecimiento preferencial del depósito según la dirección normal al sustrato. De esta forma, aparece una estructura columnar como la descrita en el modelo de Movchan y Demchishin [Hernando et al., 1995]. La estructura depende esencialmente de dos factores: la **temperatura** y la **presión de argón**.

### 3.2.5. Técnicas de pulverización

La fabricación de una película delgada mediante la técnica de pulverización catódica supone dos condiciones iniciales: realización de vacío en el interior de la cámara y mantención de una presión constante entre  $10^{-3}$  y 1 mbar del gas de trabajo. La presión de

depósito depende de la técnica utilizada y de las condiciones de crecimiento de la película. En segundo lugar, es necesario ionizar el gas de la cámara (en general argón) para conseguir un flujo importante de iones mediante la polarización del blanco.

### 3.2.5.1. Vacío

La calidad del vacío que se obtiene en la cámara es crucial para la deposición. Por ejemplo, para la pulverización de metales como el cobalto, se necesita un vacío mejor que  $10^{-6}$  mbar con el fin de evitar el crecimiento de óxidos. La naturaleza del gas de descarga, durante el proceso de pulverización, interviene en tres aspectos:

- La **presión del gas** de descarga determina el camino libre medio de las moléculas pulverizadas y la cantidad de moléculas gaseosas que llegan al sustrato por unidad de tiempo.
- El **flujo gaseoso**,  $Q$ , se define como el producto de la velocidad de bombeo,  $S$ , medida en litros por segundo y la presión en la cámara,  $P$ .
- **Pureza del gas residual**. Si el gas introducido fuera puro, la presión de vapor de los materiales que ponemos en vacío fuese nula, y las superficies de la cámara no desgasificaran, entonces el flujo gaseoso,  $Q$ , estaría constituido únicamente por argón y se obtendrían películas de excelente calidad. La desviación de las condiciones anteriormente citadas empeora la pureza del gas de depósito.

Por todo lo anteriormente mencionado, la mejora de la pureza del gas residual pasa por la disminución del flujo de desgasificación de las paredes y el aumento de la velocidad de bombeo del gas considerado a la presión de trabajo.

### 3.2.5.2. Ionización de los Gases

El fenómeno de ionización de un gas es un proceso físico por el cual el gas, que en condiciones normales es un aislante eléctrico, se hace conductor. El mecanismo físico es el siguiente: el gas colocado entre dos electrodos siempre contiene algunos electrones libres. De manera natural, debido a la acción de los rayos ultravioletas y cósmicos ambientales, algunos átomos del gas se ionizan. Al aplicar un campo eléctrico entre los electrodos, estos electrones se aceleran, chocan contra átomos de gas, e inducen nuevas ionizaciones.

Los iones, al quedar cargados positivamente, son atraídos por el electrodo negativo (donde se sitúa el blanco en un sistema de pulverización), y expulsan, por efecto del choque, átomos y electrones. Estos electrones, también acelerados por el campo eléctrico, encuentran en su recorrido nuevos átomos a los que también ionizan, repitiéndose así todo el proceso. Si la presión del gas está comprendida entre ciertos valores, el fenómeno se amplificará hasta un estado de equilibrio donde las neutralizaciones compensen a las

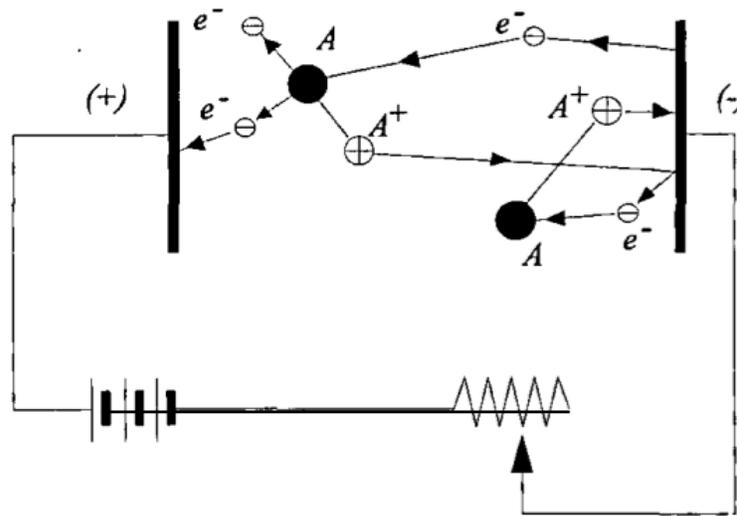


Figura 3.14: Ignición de la descarga.  $A$  es un átomo neutro de gas,  $A^+$  es un ión de gas, y  $e^-$  es un electrón. [Prados, 1995]

ionizaciones. Estos procesos reciben el nombre genérico de descarga.

Según su evolución con la corriente y el voltaje en el cátodo, se distinguen tres etapas en la descarga:

- **Descarga de Townsend** no luminiscente, caracterizada por su baja densidad iónica. Esta es la región en la que trabajan los tubos de ionización.
- **Descarga luminiscente**, también conocida como descarga anormal. Se obtiene una vez que el bombardeo iónico alcanza toda la superficie del blanco. Aumentos posteriores de la potencia de la fuente producen incrementos del voltaje y de la densidad de corriente. Es el régimen que se usa en la deposición catódica. Si no se refrigera el blanco, se producen electrones térmicos que se unen a los secundarios, lo que da lugar a una posterior avalancha o arco.
- **Descarga en régimen de arco**. Se utiliza en soldadura y metalurgia dada su elevada temperatura. Generalmente no se utiliza en procesos de deposición debido a su inestabilidad. Se manifiesta como un fenómeno parasitario en las cámaras de pulverización, al perturbar la alimentación eléctrica. Se caracteriza por una fuerte luminosidad y una densidad iónica muy elevada (más del 10% de los átomos están ionizados).

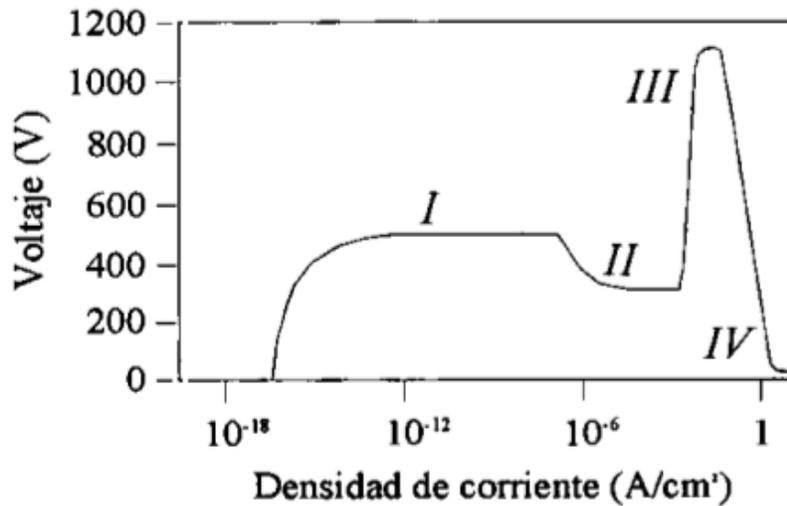


Figura 3.15: Distintos regímenes de descarga: I descarga de Townsend, II descarga normal, III descarga anormal, y IV descarga de arco. [Prados, 1995]

### 3.2.5.3. Proceso diodo a tensión continua o diodo DC

La siguiente figura representa la disposición típica de una cámara de depósito que hace uso de este proceso. Está equipada con dos electrodos: un cátodo conectado al polo negativo de una fuente de alimentación de alta tensión (3 a 5 kV), y un ánodo situado a algunos centímetros del anterior. La cámara está conectada a un grupo de bombeo con dos misiones principales: evacuar el aire hasta alcanzar un vacío inferior a  $10^{-5}$  mbar y mantener una presión constante del gas de descarga durante el proceso de pulverización (típicamente, entre  $10^{-2}$  y 1 mbar). De esta manera, se mantiene una corriente de gas de depósito lo más puro posible. En nuestro caso el gas utilizado es argón.

El proceso diodo DC permite depositar cualquier tipo de material conductor (metales y sus aleaciones) y algunos ligeramente conductores o semiconductores (como el carbono, el germanio, el silicio y el carburo de silicio). No permite la pulverización de materiales dieléctricos como el sílice, la alúmina, etc, ya que las cargas eléctricas aportadas por los iones sobre el blanco no pueden ser conducidas por el material aislante. Para estos casos, es necesario utilizar el proceso RF. En cuanto al tipo de materiales que pueden ser recubiertos, no existe prácticamente limitación, si se exceptúan aquellos que no pueden ser puestos en vacío, y los que no resisten un ligero calentamiento.

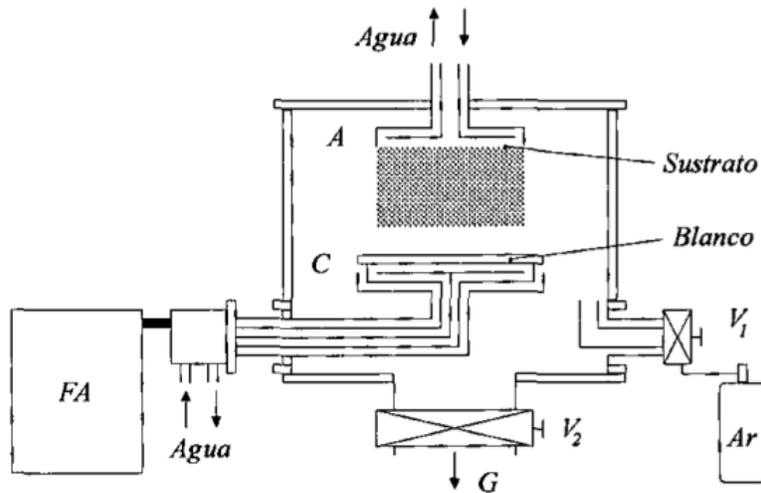


Figura 3.16: Dispositivo típico de pulverización diodo DC: A es el ánodo, C es el cátodo, FA es la fuente de alimentación, G es el grupo de bombeo,  $V_1$  es la microválvula de gases, y  $V_2$  es la válvula de aislamiento de la cámara. [Prados, 1995]

#### 3.2.5.4. Pulverización en radiofrecuencia o proceso diodo RF

Mediante este proceso es posible la pulverización de blancos constituidos por materiales aislantes y que, por lo tanto, no son susceptibles de ser utilizados en procesos diodo DC. El plasma está constituido por tantos iones como electrones. Durante la polarización negativa del blanco, éste atrae los iones positivos que lo pulverizan y cargan positivamente. En el semiperíodo positivo, el blanco atrae electrones, que lo descargan.

Cuando la frecuencia es suficientemente baja (por debajo de los 150 kHz), la movilidad de los iones es tal que, teniendo en cuenta las dimensiones típicas de estos sistemas, pueden llegar a alcanzar ambos electrodos durante un periodo, y así, pulverizan alternativamente cátodo y ánodo. Al incrementar la frecuencia se consiguen dos importantes efectos:

- Por un lado, los electrones del plasma oscilan con suficiente energía como para ionizar los átomos gaseosos. Se reduce la dependencia de la descarga respecto a la emisión de electrones secundarios por el blanco. De ello resulta una disminución de la tensión de ignición de la descarga para una presión dada, o alternativamente, una disminución de la presión mínima para una tensión de polarización dada. Mientras que en el caso de procesos diodo DC se necesitan típicamente 1000 V para iniciar la descarga, en RF pueden ser suficientes 100 V, y la presión mínima se reduce en un orden de magnitud.

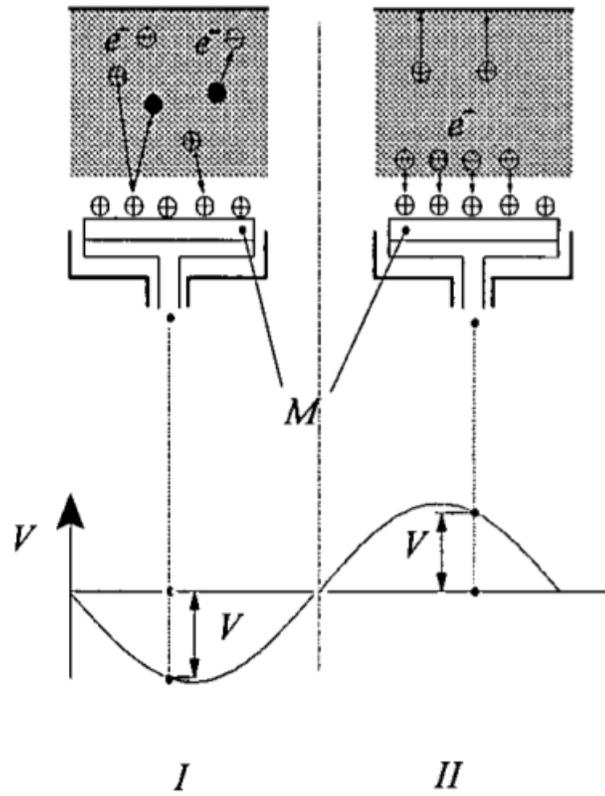


Figura 3.17: Pulverización de materiales aislantes. En el semiperiodo negativo I tiene lugar la atracción de iones y la pulverización del blanco aislante,  $M$ . En II se produce la atracción de electrones y la neutralización. [Prados, 1995]

- Otro efecto del incremento de frecuencia es que dada la elevada masa de los iones, éstos permanecen lo suficientemente inmóviles como para que sea despreciable el bombardeo de los electrodos.

Es importante mencionar que en este caso aparece un exceso de corriente electrónica en comparación a la corriente ionica. Esto debido a que durante el semiperiodo positivo, se atrae hacia el electrodo una gran cantidad de electrones negativos, mientras que en el semiperiodo negativo, la densidad de iones es baja. Si el electrodo se acopla capacitivamente a la fuente de alimentación, la imposibilidad de transporte neto de carga hace que se desarrolle un potencial negativo pulsado en este electrodo [ Ślowska Waniewska A. et al., 1994, Hernando and Kulik, 1994]. El valor medio de este potencial se denomina potencial de autopolarización,  $V_c$ , y gracias a él se consigue la pulverización efectiva del cátodo en RF. La unión capacitiva se consigue a través del propio blanco, si está constituido por un material dieléctrico, o mediante un capacitor de bloqueo en serie, para permitir la pulverización de blancos construidos con materiales conductores.

La frecuencia a la que aparecen los fenómenos anteriormente descritos se sitúa entre los 1 y 30 MHz. Al encontrarse dentro de la banda de radiocomunicación, sólo se permite el uso de la frecuencia 13.56 MHz y sus armónicos. De esta forma, el equipo usado en esta tesis sólo utiliza 13.56 MHz.

La siguiente figura describe un sistema típico de pulverización RF. Al igual que en el sistema diodo DC, éste puede estar constituido por varios cátodos de distintas formas y tamaños situados a distancia variable del sustrato:

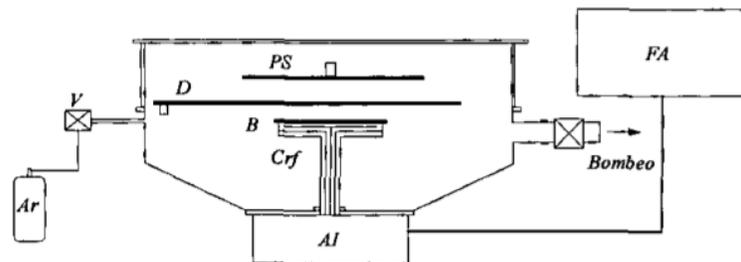


Figura 3.18: Cámara de pulverización catódica diodo RF: *PS* es el porta-sustratos, *FA* es la fuente de alimentación, *D* es el diafragma, *B* es el blanco, *CrF* es el cátodo de radiofrecuencia, *AI* es el adaptador de impedancias, y *V* es la válvula de gases. [Prados, 1995]

Dada la naturaleza de la polarización RF, y con el fin de situar apropiadamente en el cátodo la mayor parte posible de la potencia generada por la fuente, es necesario ajustar la

impedancia de ambos sistemas. La impedancia del cátodo varía con el tipo y dimensiones del blanco, la presión del gas de descarga, la posición del sustrato, etc. Por consiguiente, se utiliza un dispositivo adaptador de impedancias constituido por una red de condensadores e inductancias ajustables de manera automática o manual. Cuando se alcanza la condición de ajuste de impedancias, se anula la potencia reflejada y toda la potencia generada se transmite hacia el sistema.

Las limitaciones en cuanto a los materiales que se pueden utilizar como sustrato son las mismas que en el caso de procesos diodo DC.

### **3.2.5.5. Pulverización magnetrón**

El cátodo magnetrón es un perfeccionamiento del cátodo utilizado en la pulverización diodo clásica, y que permite aumentar la velocidad de depósito. Este perfeccionamiento consiste en la aplicación de un campo magnético intenso, perpendicular al campo eléctrico en las proximidades del cátodo, y por lo tanto paralelo a su superficie.

Como se ha mencionado anteriormente, una descarga diodo DC se mantiene debido a los electrones secundarios eyectados desde el cátodo como consecuencia del bombardeo iónico. Los electrones que no chocan con moléculas de gas, se alinean con el campo eléctrico (perpendiculares al cátodo), y finalmente son captados por el ánodo. En un sistema magnetrón, en las proximidades de la superficie del blanco, se superpone al campo eléctrico existente con un campo magnético perpendicular. De este modo, los electrones describen trayectorias helicoidales alrededor de las líneas del campo magnético, y aumentan considerablemente las posibilidades de ionizar moléculas de gas en las proximidades del cátodo.

La eficacia de ionización de los electrones secundarios, que son emitidos por el cátodo, crece al alargar sus trayectorias. El aumento de la densidad iónica se produce en una zona próxima al blanco, donde los iones tienen más posibilidades de ser atraídos por el cátodo. Las consecuencias más inmediatas son el aumento de la velocidad de depósito y la posibilidad de disminuir la presión de trabajo. Las velocidades de depósito pueden llegar a ser 50 veces superiores a las que se obtienen en los procesos diodo bajo similares condiciones. La disminución de la presión mínima de trabajo hace que sea posible realizar pulverizaciones magnetrón en DC a presiones de  $10^{-3}$  mbar.

Generalmente se distinguen dos tipos de cátodos magnetrón como función de su forma geométrica: magnetrones planos (circulares y rectangulares) y magnetrones cilíndricos (en barras o magnetrones cilíndricos huecos, también llamados post-magnetrones). En nuestro caso se han utilizado magnetrones planos constituidos por imanes permanentes, los cuales, dada su disposición, producen un campo inhomogéneo paralelo a la superficie del

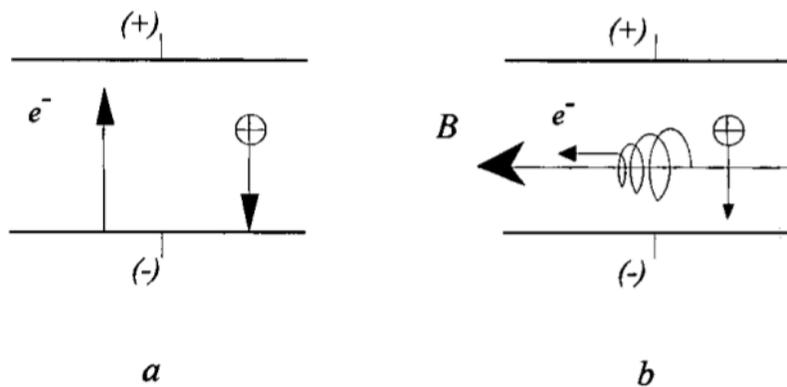


Figura 3.19: Principio del efecto magnetrón; a es el sistema diodo, y b es el cátodo magnetrón. [Prados, 1995]

cátodo. El máximo de la componente transversal está comprendido entre 200 y 500 Oe, y el mínimo de intensidad, alrededor de 80 ó 90 Oe. La inhomogeneidad del campo magnético se traduce en una inhomogeneidad en el rendimiento de pulverización a lo largo de la superficie del blanco, y por lo tanto, en el desgaste desigual del mismo. Como se comentará más adelante, este fenómeno cobra especial importancia en el caso de blancos compuestos. Un caso importante en la técnica magnetrón se presenta a la hora de pulverizar materiales que son magnéticos a temperatura ambiente. Si el espesor del blanco es demasiado grande, las líneas de campo del magnetrón se ciegan a través del propio blanco, con lo que se disminuye, e incluso se anula, la eficacia del mismo. Por otro lado, si se reduce demasiado su espesor, debido a la inhomogeneidad del desgaste, se corre el peligro de perforar el propio cátodo durante la pulverización.

Los materiales magnéticos más utilizados en los cátodos magnetrón son ferritas de bario, alnico o imanes de tierras raras. Estos últimos, al poseer un campo coercitivo elevado y producto energético máximo, saturan los blancos magnéticos y son capaces de mantener un campo suficientemente alto en frente del blanco. La refrigeración de un magnetrón es fundamental, debido a la cantidad de potencia eléctrica que se disipa en forma de calor. Sólo una pequeña parte de la energía que proviene del bombardeo iónico se emplea en la eyección de átomos. Dada la inhomogeneidad en la distribución del campo magnético, el bombardeo iónico y la producción de calor se concentra en ciertas zonas del blanco.

### 3.3. Elipsometría

La elipsometría mide el cambio en la polarización de la luz reflejada o transmitida a partir de la estructura de un material. Este cambio está representado como la relación entre la amplitud  $\psi$  y el cambio de fase  $\Delta$ . La respuesta medida depende de las propiedades ópticas y el espesor de cada material, por lo tanto, la elipsometría se utiliza principalmente para determinar el espesor y las constantes ópticas de películas delgadas. Sin embargo, también se aplica para caracterizar la composición, la cristalinidad, la rugosidad, la concentración de dopaje, y otras propiedades de los materiales asociados con un cambio en la respuesta óptica [Fujiwara, 2007].

Desde la década de 1960 que la elipsometría viene siendo desarrollada para alcanzar la sensibilidad necesaria para medir películas nanométricas usadas en microelectrónica. Hoy en día, la variedad de sus aplicaciones se ha extendido a la investigación básica en ciencias físicas, semiconductores y almacenamiento de datos, comunicación, bio-sensores y en industrias de revestimiento óptico. Este uso generalizado se explica debido a un aumento del uso de películas delgadas en diversas áreas, así como en la flexibilidad de la técnica para medir diversos tipos de materiales, ya sean dieléctricos, semiconductores, metálicos, superconductores, materiales orgánicos, recubrimientos biológicos y materiales compuestos.

#### 3.3.1. Propiedades ópticas de los materiales

Para describir las propiedades ópticas que determinan cómo la luz interactúa con un material se utilizan dos valores que, por lo general, se representan como un número complejo. El índice de refracción complejo ( $N$ ) consiste en el índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ):

$$N = n + ik. \quad (3.3)$$

De forma alternativa, las propiedades ópticas pueden ser representadas como una función dieléctrica compleja:

$$\varepsilon = N^2. \quad (3.4)$$

Es importante mencionar que la luz disminuye su velocidad a medida que ingresa en un material con mayor índice de refracción. Ahora, como la frecuencia de las ondas de luz se mantiene constante, es la longitud de onda la que se acorta. Además, el coeficiente de extinción describe la pérdida de energía de las ondas en el material, y está relacionado con el coeficiente de absorción  $\alpha$  como:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (3.5)$$

Por otro lado, la luz pierde intensidad en un material absorbente de acuerdo con la ley de Beer:

$$I(z) = I(0)e^{-\alpha z}, \quad (3.6)$$

por lo tanto, el coeficiente de extinción se refiere la rapidez con que la luz se desvanece en un material, tal como se muestra en la figura 3.20:

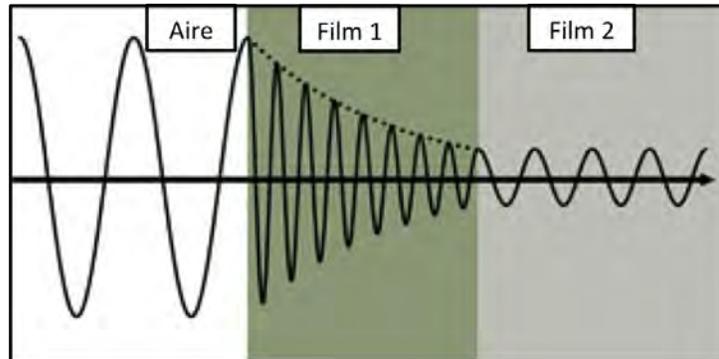


Figura 3.20: La velocidad de fase y el cambio de longitud de onda en cada material depende de su índice de refracción (Film 1:  $n = 4$ , Film 2:  $n = 2$ ).

### 3.3.2. La interacción de la luz con los materiales

Las ecuaciones de Maxwell deben permanecer invariantes aún cuando la luz interactúa con un material que conduce a condiciones de borde en la interface. La luz incidente se refleja y refracta en la interfaz. El ángulo entre el rayo incidente y la normal ( $\Phi_i$ ) debe ser igual al ángulo reflejado ( $\Phi_r$ ), por lo que la luz que ingresa al material se refracta en un ángulo ( $\Phi_t$ ) dado por:

$$n_o \sin(\Phi_i) = n_l \sin(\Phi_t). \quad (3.7)$$

Lo mismo ocurre en cada interfaz donde una porción de la luz se refleja y el resto se transmite en el ángulo refractado. Las condiciones de borde proporcionan diferentes soluciones para los campos eléctricos paralelos y perpendiculares a la superficie de la muestra, por lo tanto, la luz puede ser separada en componentes ortogonales con respecto al plano de incidencia. Los campos eléctricos paralelos y perpendiculares al plano de incidencia se consideran P y S-polarizados, respectivamente. Estas dos componentes son independientes y pueden calcularse por separado.

Fresnel describe la cantidad de luz reflejada y transmitida en una interfaz entre materiales:

$$r_s = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}}\right)_s = \frac{n_i \cos(\Phi_i) - n_t \cos(\Phi_t)}{n_i \cos(\Phi_i) + n_t \cos(\Phi_t)} \quad (3.8)$$

$$r_p = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}}\right)_p = \frac{n_t \cos(\Phi_i) - n_i \cos(\Phi_t)}{n_i \cos(\Phi_t) + n_t \cos(\Phi_i)} \quad (3.9)$$

$$t_s = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}}\right)_s = \frac{2n_i \cos(\Phi_i)}{n_i \cos(\Phi_i) + n_t \cos(\Phi_t)} \quad (3.10)$$

$$t_p = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}}\right)_p = \frac{2n_i \cos(\Phi_i)}{n_i \cos(\Phi_t) + n_t \cos(\Phi_i)} \quad (3.11)$$

Las películas delgadas y estructuras multicapas implican múltiples interfaces, con la reflexión de Fresnel y coeficientes de transmisión aplicables a cada una. Es importante realizar un seguimiento de la fase relativa de cada componente de luz para determinar correctamente el haz reflejado o transmitido en general. Para este propósito, se define el espesor de la película como:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{t_1}{\lambda}\right) n_l \cos(\Phi_l) \quad (3.12)$$

La superposición de múltiples ondas de luz introduce interferencia que depende de la fase relativa de cada onda de luz. La figura 3.21 ilustra la combinación de las ondas de luz en el haz reflejado y sus cálculos de Fresnel correspondientes.

### 3.3.3. Mediciones con el elipsómetro

La elipsometría está principalmente interesada en cómo los componentes P y S cambian después de una reflexión o transmisión en relación del uno con el otro. De esta manera, un haz de referencia es parte del experimento. Una polarización conocida es reflejada o transmitida desde la muestra y se mide la polarización de salida. El cambio en la polarización es la medición elipsométrica, comúnmente escrita como:

$$\rho = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (3.13)$$

La luz incidente es lineal con ambas componentes P y S. La luz reflejada ha sufrido cambios de amplitud y fase para ambas componentes, los que son medidos con el elipsómetro.

Las herramientas principales para recopilar datos en elipsometría incluyen una fuente de luz, un generador de polarización, la muestra, un analizador de polarización y el detector. El generador de polarización y el analizador se construyen de componentes ópticos que manipulan la polarización: polarizadores, compensadores y moduladores de fase. Las configuraciones más comunes en un elipsómetro incluyen un analizador giratorio (RAE),

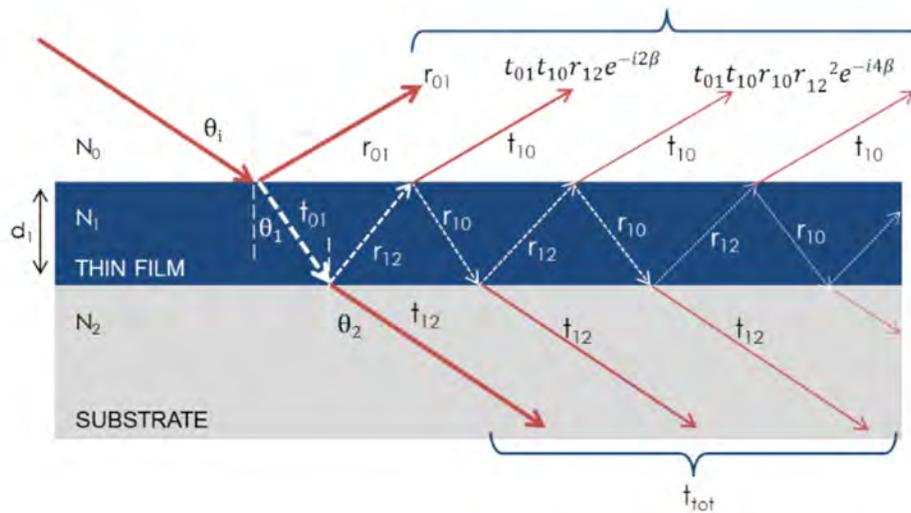


Figura 3.21: La luz se refleja y refracta en cada interfaz, lo que conduce a múltiples haces en una película delgada.

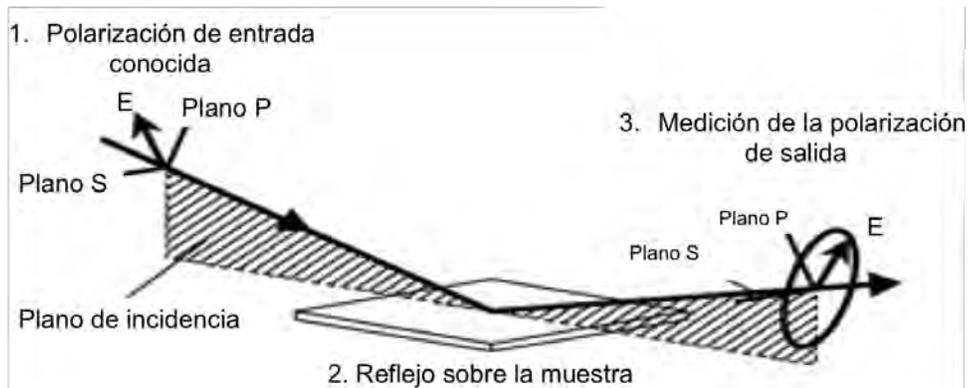


Figura 3.22: Configuración de una elipsometría típica, donde la luz linealmente polarizada se refleja desde la superficie de la muestra y donde se mide el cambio de polarización para determinar la respuesta de la muestra.

un polarizador giratorio (RPE), un compensador giratorio (RCE) y la modulación de fase (PME).

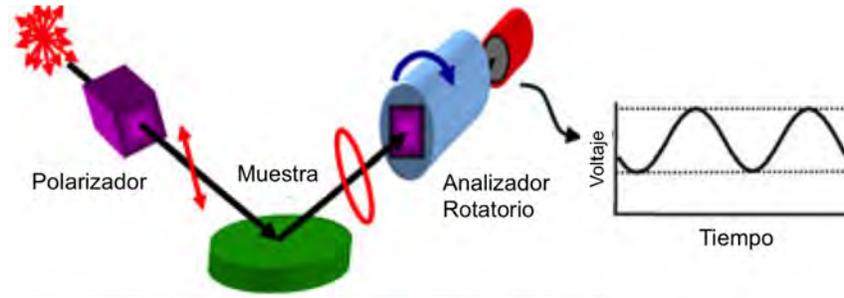


Figura 3.23: Configuración RAE. Componentes de los elipsómetros.

La configuración RAE se muestra en la figura 3.23. Una fuente de luz produce luz no polarizada, que se envía a la muestra a través de un polarizador. El polarizador permite que la luz tenga una orientación de campo eléctrico preferencial. El eje polarizador está orientado entre los planos P y S, de tal manera que llegan a la superficie de la muestra. La luz polarizada linealmente se refleja desde la superficie de la muestra, se convierte en elípticamente polarizada, y viaja a través de un polarizador que gira continuamente (referido como el analizador). La cantidad de luz que se permite pasar dependerá de la orientación del polarizador en relación con el campo eléctrico elíptico procedente de la muestra. El detector convierte la luz en señal electrónica que permite determinar la polarización reflejada. Esta información se compara con la polarización de entrada conocida, que permite determinar el cambio de polarización causada por la reflexión de la muestra.

### 3.3.4. Análisis de datos

La elipsometría mide los cambios en la polarización de luz para determinar las propiedades del material, tales como su espesor o constantes ópticas. En el caso de un material bulto, las ecuaciones derivadas para una sola reflexión se pueden invertir directamente para proporcionar las pseudo constantes ópticas de la medición elipsométrica:

$$\langle \tilde{\epsilon} \rangle = \sin^2(\phi) \left[ 1 + \tan^2(\phi) \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right] \quad (3.14)$$

Esta ecuación asume que no hay películas superficiales. Sin embargo, en cualquier material bulto existe típicamente un óxido superficial o rugosidad, y la inversión directa incluiría estos como parte de sus constantes ópticas. El procedimiento más usado para deducir las propiedades del material a partir de mediciones elipsométricas sigue el diagrama de flujo de la figura 3.24. Se requiere un análisis de regresión debido a que no se puede escribir

una ecuación exacta. A menudo, la respuesta está sobre-determinada con cientos de puntos de datos experimentales para un par de incógnitas. El análisis de regresión permite que todos los datos medidos puedan ser usados para determinar la solución.

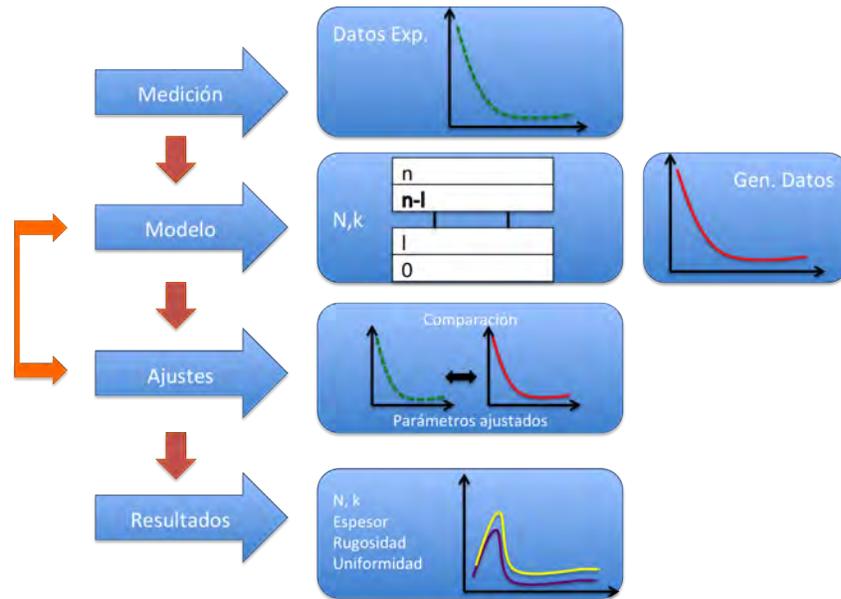


Figura 3.24: Análisis de medición de espesores.

El análisis de datos procede con la medición de la muestra, luego de lo cual se construye un modelo para describirla. El modelo se utiliza para calcular la respuesta predicha a partir de las ecuaciones de Fresnel que describen cada material con espesor y constantes ópticas. Si no se conocen estos valores, se realiza una estimación para poder realizar un cálculo preliminar. Los valores calculados se comparan con los datos experimentales. Todas las propiedades desconocidas se varían para mejorar la correspondencia entre el experimento y el cálculo. El número de propiedades desconocidas no debe exceder la cantidad de información contenida en los datos experimentales. Para encontrar la mejor combinación entre el modelo y el experimento se usa generalmente una regresión. Un estimador, como el Error Cuadrático Medio (MSE), se utiliza para cuantificar la diferencia entre las curvas. Los parámetros desconocidos pueden variar hasta que se alcanza el MSE mínimo. La mejor respuesta se corresponde con el MSE más bajo.

### 3.3.5. Medición de espesores

El espesor de una película se determina a través de la interferencia entre la luz que se refleja desde la superficie y la luz que viaja a través de la película. Dependiendo de

la fase relativa de la luz, la interferencia se puede definir como constructiva o destructiva. La interferencia implica tanto la información de amplitud como de fase. La información de la fase,  $\Delta$ , es muy sensible a películas con espesores menores que una sub-monocapa. [Tompkins, 1993]

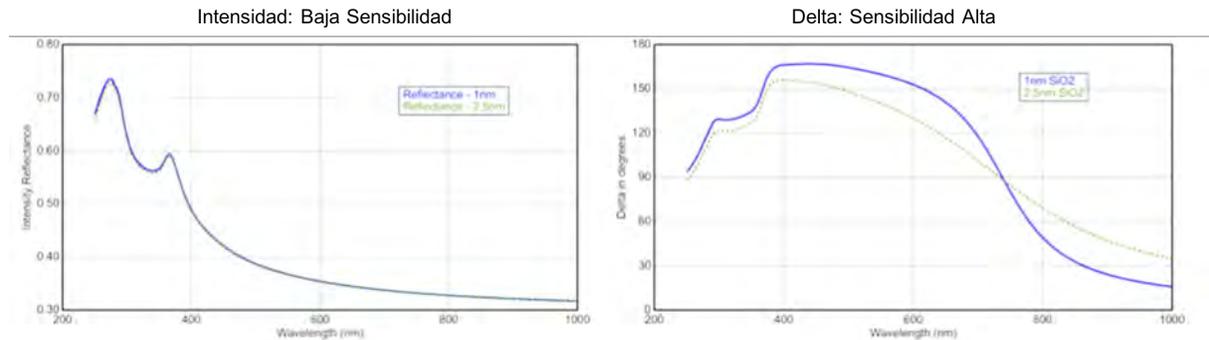


Figura 3.25: (Izquierda) Intensidad reflejada y (derecha) delta elipsométrica para dos películas delgadas de óxidos sobre silicio, mostrando alta sensibilidad en Delta en películas del orden de los nanómetros.

### 3.3.6. Constantes Ópticas

La medición del espesor no es independiente de las constantes ópticas. El espesor de la película afecta a la longitud de la trayectoria de la luz que viaja a través de la película, pero el índice determina la velocidad de las ondas de luz y el ángulo refractado. Por lo tanto, ambos contribuyen a la demora entre la reflexión de la superficie y la luz que viaja a través de la película. Tanto  $n$  y  $k$  deben ser conocidos o determinados junto con el espesor para obtener los resultados correctos de una medición óptica. [Višňovský et al., 2001]

Las constantes ópticas de un material variarán para diferentes longitudes de onda y deben ser descritos en términos de la longitud de onda determinada con el elipsómetro. Una tabla de constantes ópticas se puede utilizar para predecir la respuesta del material en cada longitud de onda. Sin embargo, no es muy conveniente ajustar constantes ópticas desconocidas sobre una base de longitudes de onda, sino que es más ventajoso utilizar todas las longitudes de onda simultáneamente. Una relación de dispersión a menudo resuelve este problema, mediante la descripción de la constante óptica frente a la longitud de onda. Los parámetros ajustables de la relación de dispersión permiten que la forma general de la constante óptica coincida con los resultados experimentales.

Para materiales transparentes, el índice  $n$  se describe a menudo utilizando la relación de Cauchy o Sellmeier. La relación de Cauchy está dada por:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (3.15)$$

donde los tres términos son ajustados para que coincidan con el índice de refracción del material. Cauchy no está limitado por la consistencia Kramers-Kronig (KK) y puede producir dispersión no física. La relación Sellmeier aplica KK, lo que asegura que la dispersión óptica conserve una forma real. La relación Sellmeier se puede escribir como:

$$\varepsilon_1 = \frac{A\lambda^2\lambda_o^2}{(\lambda^2 - \lambda_o^2)} \quad (3.16)$$

Los materiales absorbentes a menudo tienen una región de longitud de onda transparente que se puede modelar con Cauchy o Sellmeier. Sin embargo, la región de absorción debe tener en cuenta ambas constantes ópticas reales e imaginarias. Muchas relaciones de dispersión usan la teoría del oscilador para describir la absorción de diversos materiales. Estos incluyen los osciladores armónicos, de Lorentz y Gauss. Todos comparten atributos similares, donde las características de absorción se describen con la amplitud (A), ampliación (B) y el centro de energía (Ec) (relacionada con la frecuencia de la luz). La consistencia de Kramers-Kronig se utiliza para calcular la forma de la componente real después de la descripción del comportamiento imaginario dado por el oscilador. Un desplazamiento a la componente real se añade para dar cuenta de la absorción adicional fuera de la región espectral medida. El oscilador de Lorentz se puede escribir como:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1,offset} + \frac{AE_C}{E_c^2 - E^2 - iBE} \quad (3.17)$$

La figura 3.27 muestra también los parámetros de amplitud (A), ampliación (B), centro de energía (Ec), y el desplazamiento ( $\varepsilon_{1,offset}$ ) para un típico oscilador de Lorentz.

La energía, E, está relacionada con la frecuencia de una onda,  $\nu$ :

$$E = h\nu \cong \frac{1240}{\lambda_{nm}} \quad (3.18)$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $\lambda$  la longitud de onda dada en nanómetros. Más modelos de dispersión de avanzada, como el Tauc-Lorentz y Cody-Lorentz, incluirán términos para describir la energía de banda prohibida.

Elipsometría es una técnica óptica común para la medición de películas delgadas y materiales en el bulto. Se basa en los cambios de polarización causada por la reflexión o la transmisión de una estructura de material para deducir las propiedades del material, como técnica de espesor y constantes ópticas. Ésta técnica continúa su desarrollo a medida que aumenta la demanda de caracterización de películas delgadas.

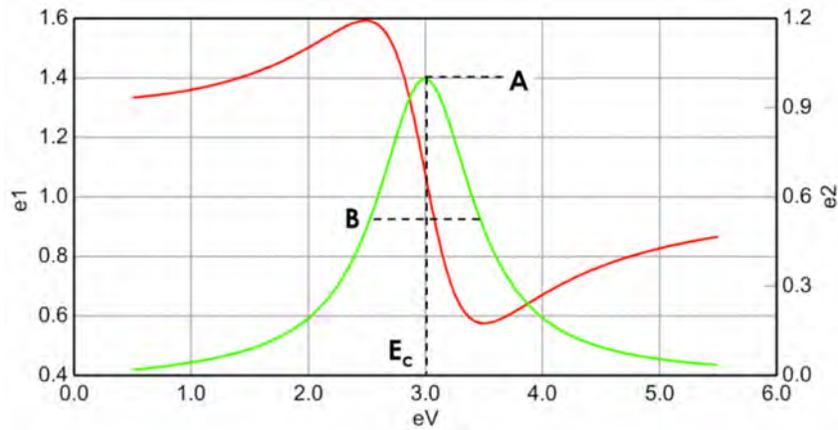


Figura 3.26: Modelos de dispersión más avanzados, como el Tauc-Lorentz y el Cody-Lorentz, incluyen términos para describir la bandgap de energía .

### 3.3.7. Elipsómetro alpha-SE de J. A. Wollam

El elipsómetro utilizado en esta tesis es un alpha-SE de ángulo variable ubicado en el Laboratorio de Nanomagnetismo de la Universidad de Santiago de Chile. El equipo cuenta con un programa de adquisición de datos que permite determinar el espesor e índice de refracción de los materiales.



Figura 3.27: Elipsómetro alpha-SE de J. A. Wollam.

### 3.3.7.1. Programa

El programa de control y medición CompleteEASE, es una interfaz gráfica que permite configurar y analizar la muestra a medir para determinar su espesor, mediante la configuración de los ángulos de incidencia sobre la muestra, índice de refracción del material depositado sobre silicio termal, etc.

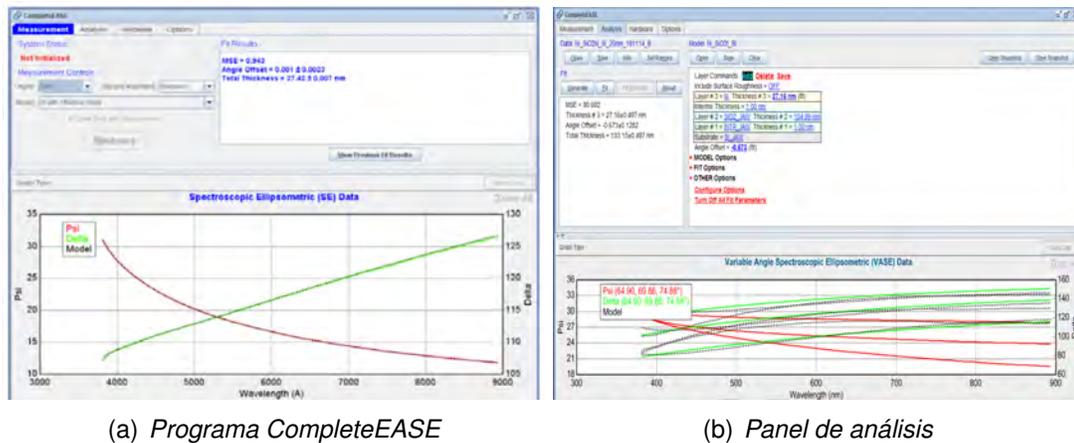


Figura 3.28: Programa asociado al equipo alpha-SE de J. A. Wollam.

## 3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización morfológica y microestructural de las muestras fue realizada por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM) Carls Zeiss EVO 10 MA. El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) en una cámara de vacío que genera un haz de electrones que ilumina la muestra. Luego, con diferentes detectores se recogen los electrones generados de la interacción con la superficie, que permiten crear una imagen que refleja las características superficiales de la muestra, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra.

Los electrones del haz, llamados electrones primarios, son acelerados mediante una diferencia de potencial hacia la muestra. Estos electrones penetran una pequeña distancia en la muestra llamada distancia de penetración. Al entrar en la muestra, los electrones primarios interactúan con los electrones de la muestra, produciendo una dispersión de los primeros. Estas interacciones ocurren dentro de una zona llamada volumen de interac-

ción. Algunos electrones primarios son dispersados de regreso hacia atrás (BSE), aunque también es posible dispersar electrones provenientes desde los átomos de la muestra, que cuentan con una energía menor a los 50 kV, los que reciben el nombre de electrones secundarios (SE). Los SE son captados y dependiendo de la topografía de la muestra, existirán más o menos SE, por lo que es posible obtener un perfil de intensidad de la muestra. Es decir, la emisión de SE es sensible a las condiciones superficiales de la muestra.

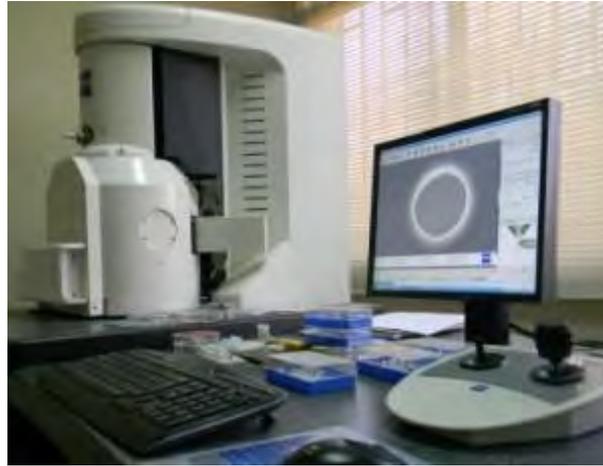


Figura 3.29: Microscopio electrónico de barrido (SEM) ubicado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Santiago de Chile.

### 3.4.1. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Estos electrones, con energía del orden de las decenas de keV, producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente  $1 \mu\text{m}^3$ . Estas transiciones, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo y, en la mayoría de los casos, permiten identificarlos inequívocamente y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ella.

La técnica consiste en bombardear la muestra con electrones primarios provenientes del haz de electrones, los cuales tienen la energía necesaria para producir una emisión de rayos X característica de la muestra. Cuando el haz de electrones altamente energético interactúa con la muestra, expulsa electrones de las capas internas de los átomos dejando vacancias. Con el tiempo, este átomo ionizado regresa a su estado fundamental emitiendo rayos X característicos. Dado que estas emisiones son específicas para cada elemento, es

posible determinar la composición del material, debido a que el detector mide la energía de los rayos X. Esto se puede utilizar para proporcionar información cualitativa o cuantitativa acerca de los elementos presentes en distintos puntos de las muestras. El componente principal de un espectrómetro EDS es un detector de estado sólido el cual produce por cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Para las mediciones de EDS utilizamos el microscopio electrónico de barrido (SEM).

### 3.5. Magnetómetro magneto-óptico de efecto Kerr

El efecto Kerr magneto-óptico es un efecto que aparece cuando una emisión de luz, generada por una fuente luminosa, se propaga a través de un medio en presencia de un campo magnético [Kerr and LL.D., 1878]. Los efectos magneto-ópticos han sido aplicados recientemente a películas delgadas, pero su historia comienza a mediados del siglo XIX con su descubrimiento por Michael Faraday. Tanto Faraday como John Kerr, a mediados de 1800, desarrollaron experimentos en los cuales estudiaron la polarización de la luz en la transmisión y reflexión a través de medios no magnetizados. El uso del efecto Kerr magneto-óptico en el estudio de las propiedades magnéticas de materiales es una opción muy versátil que se presenta como una herramienta útil en el estudio de nuevos materiales magnéticos. Las aplicaciones del efecto Kerr magneto-óptico se realizan por medio del magnetómetro Kerr, que presenta como resultado de su proceso una curva de histéresis del material analizado.

El efecto Kerr magneto-óptico (MOKE) consiste en la rotación del plano de polarización de un haz de luz linealmente polarizado tras incidir sobre una muestra magnética. En palabras simples, los electrones de la superficie de la muestra están sometidos al campo eléctrico de la luz que induce un movimiento oscilatorio, y además, se someten a la fuerza de Lorentz debido a la magnetización del propio material.

El comportamiento óptico está directamente relacionado con el tensor de la permitividad eléctrica,  $\varepsilon$ , que incorpora elementos directamente dependientes del valor de la magnetización fuera de la diagonal principal. Como resultado, aparece una componente oscilatoria perpendicular simultáneamente a la magnetización y al campo eléctrico. Esta oscilación genera la emisión desde la superficie de luz linealmente polarizada de menor amplitud con un plano de oscilación rotado  $\theta$  respecto al de la luz incidente. Además, a partir de la superposición con el haz reflejado sin rotar, puede aparecer un haz de luz elípticamente polarizado.

Dependiendo de la orientación del campo  $E$  del haz polarizado incidente, de la imanación y del plano de la superficie, se pueden tener tres tipos de configuraciones diferentes

para la medición del efecto Kerr: configuración polar, longitudinal y transversal.

- *Configuración transversal*: el vector de magnetización es perpendicular al plano óptico y paralelo al plano de la superficie de incidencia de la muestra. En este caso, el efecto Kerr afecta solo a la componente paralela del campo eléctrico, obteniendo así un haz reflejado linealmente polarizado cuya intensidad depende de la magnitud y orientación de la magnetización.
- *Configuración longitudinal*: se produce cuando la magnetización está en el plano de la superficie de la muestra y su dirección coincide con el plano óptico del sistema, esto es, el de incidencia de la luz.
- *Configuración polar*: en esta configuración el campo magnético es aplicado en dirección normal al plano de la superficie, y la magnetización es paralela a la normal de la superficie.

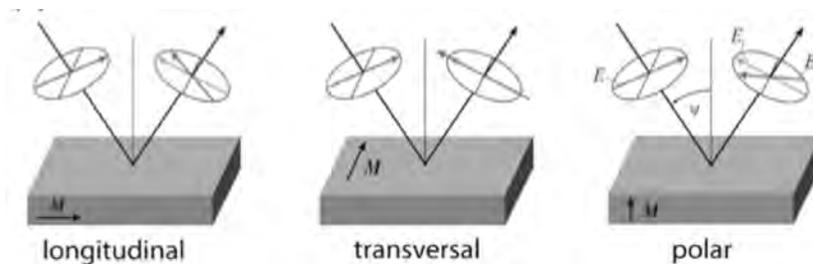


Figura 3.30: Diferentes configuraciones para la medición del efecto Kerr.

### 3.5.1. Efecto Kerr

Como se mencionó anteriormente, el efecto Kerr magneto-óptico (MOKE) es producto del acoplamiento entre el campo eléctrico de la luz y las funciones de onda del espín del electrón de la muestra; vía interacción espín-órbita. Este acoplamiento provoca un cambio en la polarización de la luz al ser reflejada, en donde la magnitud del cambio de la polarización es proporcional a la magnetización de la muestra, lo que permite el análisis de materiales magnéticos. Una descripción fenomenológica completa del MOKE a nivel macroscópico puede ser presentada mediante la teoría de reflexión de Fresnel al relacionar las amplitud de la onda reflejada con la incidente en términos de la matriz de reflexión de Fresnel.

$$\begin{pmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

siendo:

$$R = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix}$$

donde los superíndices  $i$  y  $r$  denotan las ondas incidentes y reflejadas, respectivamente, y los subíndices  $p$  y  $s$  definen las componentes de campo eléctrico paralelo y perpendicular al plano de reflexión, respectivamente. Para el cálculo de los coeficientes de la matriz de reflexión de Fresnel se asume una continuidad en los componentes tangenciales de los campos eléctrico y magnético para una superficie reflectora, donde el ángulo  $\theta_1$  es el ángulo incidente y el ángulo  $\theta_2$  es el ángulo de reflexión de la luz incidente.

Utilizando las relaciones provenientes de las condiciones de continuidad obtenemos las relaciones entre las amplitudes de los campos eléctrico y magnético, y a través de estas dos definimos los coeficientes de la matriz de reflexión (R)

$$r_{pp} = \left( \frac{E_p^r}{E_p^i} \right), r_{ps} = \left( \frac{E_p^r}{E_s^i} \right), r_{sp} = \left( \frac{E_s^r}{E_p^i} \right), r_{ss} = \left( \frac{E_s^r}{E_s^i} \right) \quad (3.20)$$

Los coeficientes de la matriz de reflexión de  $r_{pp}$ ,  $r_{ps}$ ,  $r_{sp}$ ,  $r_{ss}$  se determinan mediante un manejo matemático del tensor dieléctrico,  $\varepsilon$ , ya que las propiedades ópticas de un medio se determinan mediante este tensor, que se define por los movimientos de los electrones en dicho medio [Qiu and Bader, 2000]. Esta descripción fenomenológica se realiza examinando el tensor dieléctrico generalizado  $3 \times 3$   $\varepsilon_{ij}$ , con  $i, j = 1, 2, 3$ , y sus elementos antisimétricos fuera de la diagonal, para obtener los elementos de la matriz R, ya que este tensor caracteriza óptimamente el medio. Una forma equivalente utilizada para el tensor de permitividad eléctrica es:

$$\varepsilon(M) = R \begin{pmatrix} \varepsilon_o & -\varepsilon_o Q & 0 \\ i\varepsilon_o Q & \varepsilon_o & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_o \end{pmatrix}$$

donde  $\varepsilon_o$  es independiente de la dirección de la magnetización; y  $Q$  es la constante compleja magneto-óptica que caracteriza al medio, la que puede ser expresada de la forma  $Q = Q_o e^{-iq}$ , donde la magnitud de  $Q_o$  es linealmente proporcional a la magnetización del material y  $q$  es su fase. Por ejemplo, para hierro (Fe) la magnetización de saturación es  $Q_{Fe} = 0,0215^{-i0,073}$ . Una vez que la parte imaginaria es muy pequeña y la parte real es de unas pocas milésimas, podemos expandir  $Q$  y tener apenas términos de primer orden. En términos generales, un campo magnético aplicado y las componentes del campo eléctrico ( $E_p^i$ ) y ( $E_s^i$ ) de luz no coinciden en los ejes principales de magnetización.

El MOKE también se puede describir en términos de un vector de campo eléctrico llamado vector de Jones, técnica desarrollada en 1941 por Clark Jones [Višňovský et al., 2001].

$$E = R \begin{pmatrix} E_{op} e^{i\varphi_p} \\ E_{os} e^{i\varphi_s} \end{pmatrix}$$

donde  $\varphi_p$  y  $\varphi_s$  son las fases de las componentes de la luz horizontal y vertical, respectivamente, y los sub-índices ( $s$ ) y ( $p$ ) definen las componentes del campo eléctrico paralelo y perpendicular al plano de reflexión, respectivamente. El resultado de experimentar con MOKE es un ciclo de histéresis M-H del material al que se le aplica este efecto, siendo esta respuesta un lenguaje entendido en todo el mundo. Mediante esta práctica se obtiene rápidamente información cualitativa acerca de las características magnéticas de un material. Este efecto magneto-óptico ha tenido una variedad de usos en el estudio de las propiedades magnéticas de materiales para diferentes aplicaciones.

### 3.5.2. Magnetómetro Magneto-Óptico de Efecto Kerr: NanoMOKE 3

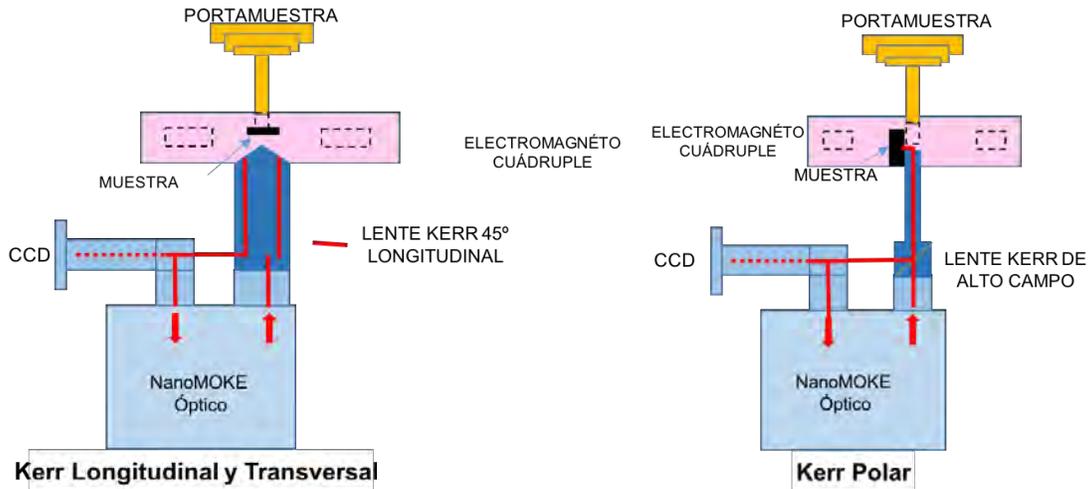
El NanoMOKE 3 es un magnetómetro magneto-óptico de efecto Kerr (MOKE). El equipo permite medir la magnetización de una superficie al medir cambios muy pequeños en la polarización de un láser polarizado que refleja sobre esta superficie. El sistema permite variar el tiempo de los campos magnéticos que se aplican a la muestra y el cambio de polarización (se hace referencia como la señal Kerr), medición que se hace como función del campo aplicado, obteniendo una curva de histéresis magnética de la muestra. En comparación con las técnicas de magnetometría tradicionales, como el magnetómetro de muestra vibrante (VSM), MOKE ofrece mediciones mucho más rápidas, con mayor sensibilidad y capaz de localizar la medición dentro de unas pocas micras, siendo ideal para las mediciones sobre películas magnéticas delgadas, microestructuras y nanoestructuras.

Los componentes de hardware del NanoMOKE 3 son los siguientes:

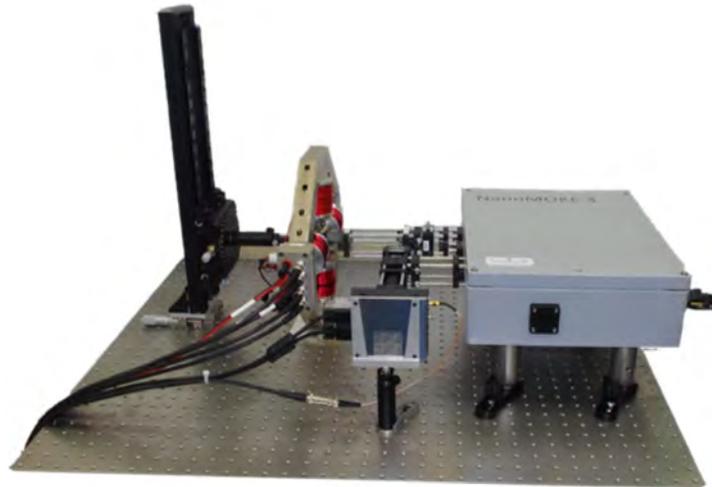
- *Mesa óptica*: El sistema óptico está situado sobre ésta, de tal forma que se aísla de vibraciones a la muestra.
- *Portamuestra*: En el portamuestra se dispone un pin donde la muestra a analizar va adherida. Luego se ubica sobre un soporte que permite el movimiento de la muestra en 4 ejes:  $X$  (horizontal),  $Y$  (vertical) y  $Z$  (profundidad) en micrómetros, y además posee una rotación alrededor del eje  $Z$ . En el arreglo longitudinal, la profundidad del micrómetro se utiliza para enfocar.
- *Magnetómetro Cuádruple*: En la base del sistema, el electromagneto cuádruple rodea la muestra, permitiendo que campos magnéticos de  $\pm 1250$  Oe puedan ser aplicados sobre la muestra en dos direcciones ortogonales diferentes. Los sensores de campo magnético ubicados en las bobinas del electromagneto permiten medir la fuerza del campo aplicado. Un ciclo de control electrónico ajusta automáticamente la corriente

en las bobinas del electromagneto en tiempo real para mantener el campo aplicado deseado.

- *Cabezal óptico*: La óptica- láser está contenida dentro de la unidad conocida como el cabezal óptico. Una fuente de láser semiconductor de 660 nm se somete a la desviación por un par de espejos galvanométricos controlados con el computador. Estos espejos pueden ser usados para sostener la viga fija en una dirección determinada o para realizar un trazo  $X - Y$ , construyendo así una imagen. La frecuencia de cuadros de estas imágenes puede variar desde cinco cuadros por segundos a un cuadro cada cuatro segundos. El haz sale del interior del cabezal óptico a través del punto de salida. El láser se enfoca sobre la muestra con un bloque de lentes intercambiables, los que permiten que el haz sea incidente a lo largo de la superficie normal (para MOKE polar) o a  $45^\circ$  o  $25^\circ$  de la superficie normal (para un MOKE longitudinal y transversal). La luz reflejada en la muestra es recogida por el bloque de lentes para medir su intensidad y polarización.



(a) *Funcionamiento del NanoMOKE3 en su modo transversal y longitudinal.* (b) *Funcionamiento del NanoMOKE3 en su modo polar.*



(c) *Hardware*

Figura 3.31: NanoMOKE3 del Laboratorio de Nanomagnetismo de la Universidad de Santiago.

### 3.5.2.1. Interfaz gráfica

La interfaz gráfica de usuario nos permite visualizar la muestra, seleccionar el área a analizar, escoger el campo magnético que se aplicará, el tiempo de exposición de la muestra, encender el láser y controlar la señal Kerr.

Una vez situada la muestra a medir sobre el portamuestras y habiendo configurado



Figura 3.32: Interfaz Gráfica de Usuario

el sistema óptico-magnético para la medición, se escoge un punto a medir. Luego, se reduce la señal Kerr y se aplica el campo magnético escogido, generándose una curva de histéresis.

# Capítulo 4

## Síntesis de películas delgadas

### 4.1. Deposición de capas atómicas (ALD)

En primer lugar se realizó la síntesis de películas delgadas de níquel y cobalto usando la técnica de deposición de capas atómicas (ALD). En particular, usamos el reactor modelo Savannah S-100 de Cambridge-Nanotech ubicado en el Laboratorio de Nanomagnetismo de la Universidad de Santiago de Chile. El proceso de síntesis consideró los siguientes pasos:

#### 4.1.1. Precursores

Para la síntesis de películas de NiO se usaron como precursores níqueloceno,  $NiCp_2$ , y ozono,  $O_3$ , mientras que para obtener CoO se utilizó cobaltoceno,  $CoCp_2$ , y ozono,  $O_3$ . Es importante mencionar que el ozono,  $O_3$ , se obtiene a partir de un generador de ozono disponible en el Laboratorio de Nanomagnetismo, el cual convierte el oxígeno diatómico,  $O_2$ , en ozono,  $O_3$ . Tanto el níqueloceno como el cobaltoceno se presentan en botellas de acero especialmente diseñadas para el ALD.

Para cargar los precursores dentro de las botellas se utiliza una cámara de guantes con una atmósfera de nitrógeno, esto debido a que ambos precursores reaccionan violentamente con el oxígeno y la humedad. Usando una balanza de precisión se masa la botella antes y después de rellenarla con el precursor de interés. La idea es que por diferencias de masas se consiga depositar 2,6 gr del precursor deseado, para lo cual usamos una espátula pequeña. Este proceso permite reducir considerablemente los costos de los precursores usados en el ALD.



Figura 4.1: Cámara de guantes modelo MB200B marca Mbraun ubicada en el Laboratorio de Nanomagnetismo de la Universidad de Santiago de Chile. La cámara cuenta con una atmósfera de nitrógeno.



Figura 4.2: Proceso de llenado de una botella con un precursor usando la cámara de guantes.

En este punto, es interesante recordar que el proceso de ALD se produce mediante la interacción de los precursores en su estado gaseoso con el sustrato. De esta forma,

cada precursor debe ingresar a la cámara del ALD en su estado gaseoso. Sin embargo, los precursores que hemos cargado en las botellas de acero son sólidos, tanto el níqueloceno como el cobaltoceno, por lo que cada botella debe ser calentada a 100 °C para que los precursores cambien a su estado gaseoso y puedan ser depositados sobre el sustrato de Si(100) con 208,11 nm de SiO<sub>2</sub> crecido térmicamente. Por otro parte, no es necesario aplicarle temperatura al ozono, ya que es gaseoso a temperatura ambiente.

#### 4.1.2. Calentamiento de las partes del equipo ALD

Antes de iniciar el proceso de deposición de capas atómicas, se deben calentar algunas partes del equipo para que los precursores se mantengan en estado gaseoso. Para la deposición de los materiales investigados en esta tesis se requiere que la cámara del reactor, donde se produce el proceso de deposición, alcance una temperatura de 200 °C, mientras que las válvulas del equipo deben estar a 130 °C.

#### 4.1.3. Tiempos para los ciclos del ALD

Los tiempos implicados en el proceso de deposición en el ALD corresponden a:

- El **tiempo de pulso del gas**, que corresponde a la cantidad de material del precursor que se utilizará en la reacción.
- El **tiempo de exposición**, que es el tiempo de exposición del precursor en la cámara, de forma que pueda ser adsorbido sobre el sustrato.
- El **tiempo de evacuación**, que es el tiempo de salida del gas que no fue adsorbido por el sustrato, así como los subproductos generados por las reacciones químicas al interior de la cámara.

La configuración de los tiempos, lo que se conoce como *la receta* que se configura en el programa de LabView, dependerá del tipo de sustrato (película delgada, película rugosa, membrana porosa, entre otras) y del precursor a depositar (níqueloceno, cobaltoceno, ozono, entre otros). Un ciclo de ALD considera la suma de los tiempos del pulso del gas, exposición y evacuación para cada uno de los precursores considerados.

Para sintetizar una película delgada de 15 nm de NiO sobre un sustrato de Si(100) se utilizaron 1250 ciclos de la siguiente configuración:

Para sintetizar una película delgada de 15 nm de CoO sobre un sustrato de Si(100) se utilizaron 285 ciclos de la siguiente configuración:

Precursor	Tiempo pulso del gas (s)	Tiempo exposición (s)	Tiempo evacuación (s)
Níqueloceno	4	10	30
Ozono	0,2	10	30

Tabla 4.1: Configuración de tiempos para un ciclo de NiO.

Precursor	Tiempo pulso del gas (s)	Tiempo exposición (s)	Tiempo evacuación (s)
Cobaltoceno	4	10	30
Ozono	0.2	10	30

Tabla 4.2: Configuración de tiempos para un ciclo de CoO.

#### 4.1.4. Presión y flujo del ozono

El ozono que se provee al reactor como el segundo precursor debe tener una presión de 3 psi, que se regula con el cilindro exterior de oxígeno diatómico y la válvula de presión que alimenta al sistema generador de ozono. Además, en el equipo generador de ozono se debe corroborar que el sistema está entregando ozono a la presión requerida con el manómetro del equipo. Adicionalmente, el equipo generador de ozono cuenta con un regulador de flujo que debe ser regulado a 0.15 litros/min.

#### 4.1.5. Número de ciclos

El número de ciclos corresponde al número de veces que se realiza el proceso de inyectar los precursores a la cámara y evacuar el exceso de estos y sus subproductos. Además, está relacionado con la tasa de material depositado sobre el sustrato, que en este caso es silicio termal. El equipo cuenta con fichas técnicas para encontrar las curvas de calibración de distintos materiales. En el caso del níquel y del cobalto, se realizó una calibración en el Laboratorio de Nanomagnetismo del espesor en función del número de ciclos, determinando así el número de éstos para alcanzar los espesores deseados.

Para la preparación de las películas de NiO, se colocaron cuatro muestras en forma simultáneas. La idea fue depositar 1250 ciclos sobre las cuatro muestras, y extraer una de éstas (con un espesor aproximado de 15 nm). Luego depositar otros 500 ciclos sobre las tres muestras restantes, y extraer una de ellas (con un espesor aproximado de 20 nm), depositar nuevamente 500 ciclos sobre las dos muestras restantes, y extraer una de ellas

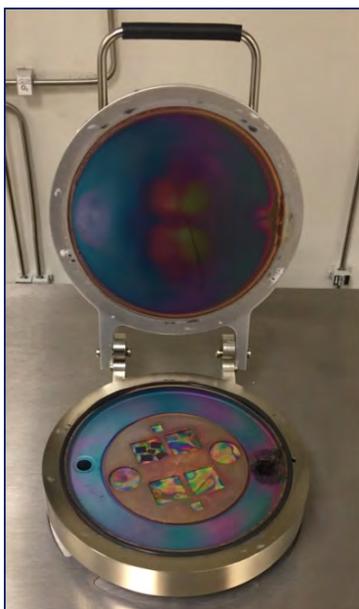


Figura 4.3: Cámara del reactor del ALD con substratos insertos para el depósito de níquel. El plato ubicado en el centro corresponde al portamuestras, mientras que los agujeros corresponden al sector por donde ingresan (izquierda) y son evacuados (derecha) los precursores de la cámara.

(con un espesor aproximado de 25 nm), y finalmente depositar 500 ciclos sobre la muestra restante (con un espesor aproximado de 30 nm).

Para la preparación de las películas de CoO, se colocaron cuatro muestras en forma simultáneas. La idea fue depositar 285 ciclos sobre las cuatro muestras, y extraer una de éstas (con un espesor aproximado de 15 nm). Luego depositar otros 35 ciclos sobre las tres muestras restantes, y extraer una de ellas (con un espesor aproximado de 20 nm), depositar nuevamente 35 ciclos sobre las dos muestras restantes, y extraer una de ellas (con un espesor aproximado de 25 nm), y finalmente depositar 35 ciclos sobre la muestra restante (con un espesor aproximado de 30 nm).

Material	Tasa de deposición (nm/ciclos)	Número de ciclos	Espesor aprox. (nm)
Níquel	0,0159	315	5
Cobalto	0,0596	83	5

Tabla 4.3: Parámetros utilizados para la deposición con ALD

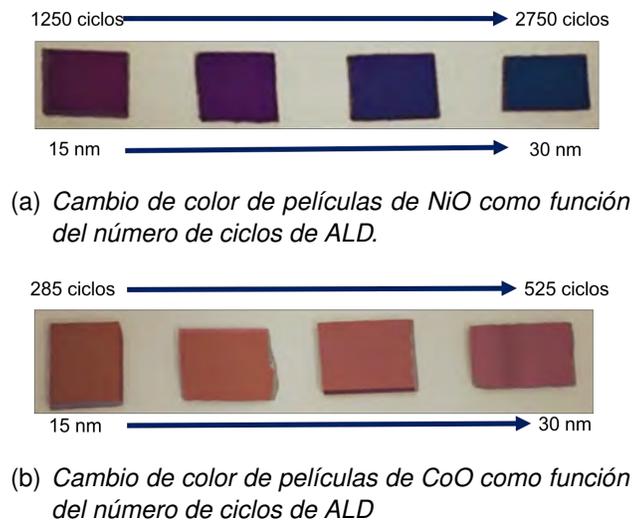


Figura 4.4: Películas delgadas de NiO (arriba) y CoO (abajo) como función de su espesor, dado por el número de ciclos del ALD.

#### 4.1.6. Reducción térmica del Óxido

Para transformar las películas de NiO y CoO a Ni y Co, respectivamente, se necesita realizar un proceso adicional denominado reducción térmica. Para esto, utilizamos una mufla con atmósfera controlada.

El proceso considera los siguientes pasos:

- Se introducen las muestras a las cuales se les quiere eliminar el oxígeno.
- Se abre la llave de gas que introduce una mezcla de 96 % de argón y 4 % de hidrógeno.



Figura 4.5: Mufla de atmósfera controlada usada para el proceso de reducción térmica. Equipo perteneciente al Laboratorio de Nanomagnetismo de la Universidad de Santiago de Chile.

- Se realiza una breve purga de la cámara, de modo de extraer el aire dentro de la mufla y reemplazarlo por el gas que contiene el hidrógeno.
- Se cierra herméticamente la mufla.
- Se aumenta la temperatura en forma gradual, configurando los tiempos de cada temperatura según receta de reducción.

Tanto las muestras de NiO como las de CoO han sido expuestas durante 4 horas a 430 °C. En ese tiempo, el hidrógeno reacciona con el oxígeno, formando vapor de agua, el que después puede ser evacuado junto al argón. Las películas reducidas son ferromagnéticas, y por lo tanto, deben exhibir una curva de histéresis (mecanismo para verificar el éxito del proceso). Una vez finalizado el proceso, las muestras quedan de la siguiente forma:

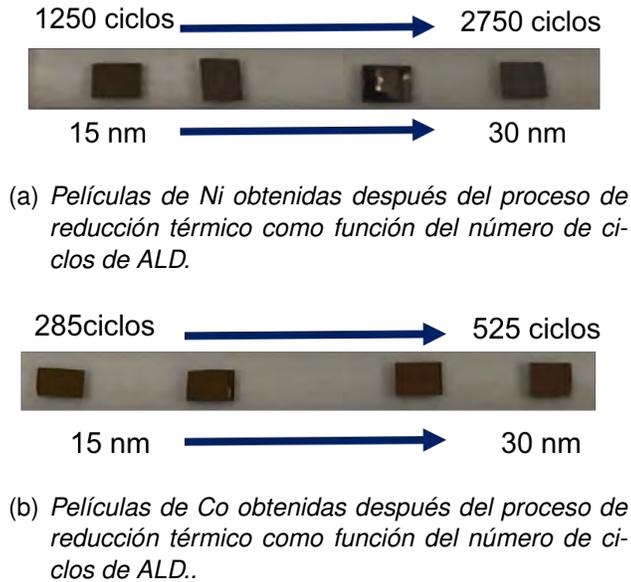


Figura 4.6: Películas delgadas de Ni (arriba) y Co (abajo) como función de su espesor, dado por el número de ciclos del ALD.

#### 4.1.7. Pulverización catódica (sputtering)

Para la fabricación de las películas delgadas mediante pulverización catódica, se utilizó una fuente RF para el níquel y una fuente DC para el cobalto. El vacío base de la cámara fue de  $2 \times 10^{-7}$  Torr y la presión del argón usado durante la deposición fue de  $5,2 \times 10^{-3}$  Torr con un flujo constante de 20 sccm. El control del espesor depositado se realizó a partir del tiempo de exposición, información contenida en los documentos técnicos del equipo usado en el Laboratorio de Microscopía electrónica de la Universidad de Santiago de Chile, los que se muestran en la siguiente tabla:

Material	Tasa de Deposición	Tiempo (seg)	Espesor (nm)
Níquel	3 nm/min	300	15
Cobalto	2,6 nm/min	346	15

Tabla 4.4: Parámetros utilizados para la deposición de material ferromagnético usando la técnica de pulverización catódica.

# Capítulo 5

## Caracterización de películas delgadas

En este capítulo presentaremos los resultados obtenidos a partir de la caracterización morfológica, microestructural y magnética de las películas delgadas sintetizadas mediante deposición de capas atómicas y pulverización catódica. La idea es poder comparar ambas técnicas de síntesis y analizar ventajas y desventajas de cada una de ellas.

### 5.1. Caracterización morfológica

Como se mencionó en el capítulo anterior, se prepararon películas delgadas de níquel y cobalto de 15, 20, 25 y 30 nm aproximadamente, mediante las técnicas de deposición de capas atómicas (ALD) y pulverización catódica (sputtering). La siguiente figura muestra imágenes SEM de las películas con 25 nm de espesor fabricadas mediante pulverización catódica (la caracterización morfológica no varía mucho con el espesor).

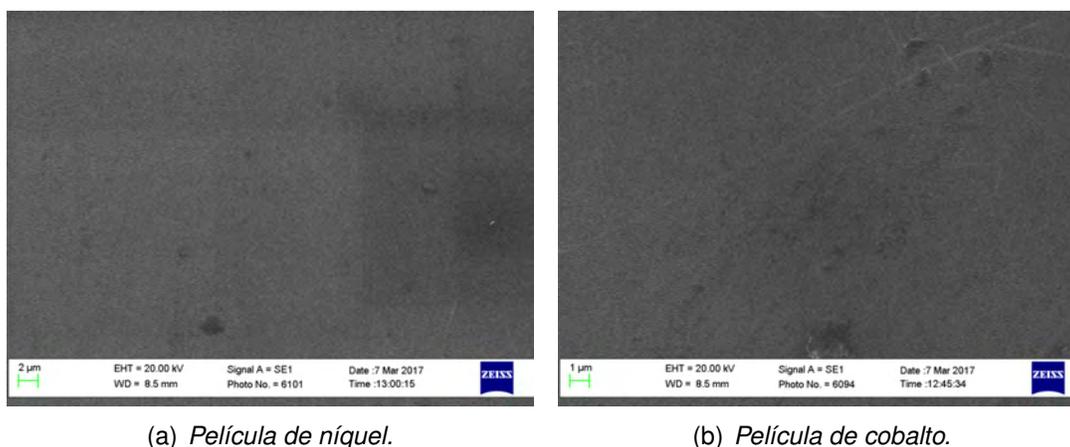


Figura 5.1: Imágenes SEM de películas de 25 nm de espesor de níquel (izquierda) y cobalto (derecha) obtenidas mediante pulverización catódica.

A partir de la figura anterior se observa que las películas presentan algunas inhomogeneidades, las que afectarán la homogeneidad en el espesor depositado. Esto también queda demostrado con las medidas de espesor obtenidas mediante elipsometría (ver Tabla 5.1): el espesor varía considerablemente si se miden distintos sectores de la muestra.

Espesor ideal [nm]	Espesor cobalto [nm]	Error (%)	Espesor níquel [nm]	Error (%)
15	9,92	33,8	12,89	14,1
20	12,58	37,8	14,82	25,9
25	16,97	32,1	17,69	29,2
30	22,43	25,2	12,58	58,0

Tabla 5.1: Medición del espesor con elipsómetro tanto para las películas de cobalto como de níquel fabricadas mediante pulverización catódica.

A partir de la tabla anterior se observa que es muy difícil controlar el espesor de las películas magnéticas crecidas mediante pulverización catódica. El error asociado con el espesor puede incluso alcanzar un 58 %, que corresponde a la muestra de níquel con, supuestamente, 30 nm de espesor. El error promedio en el espesor de las películas es de un 32 %, independientemente del material depositado.

La siguiente figura muestra imágenes SEM de las películas con 25 nm de espesor fabricadas mediante deposición de capas atómicas antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de reducción térmico. A partir de estas imágenes se observa que las películas son bastante homogéneas antes del proceso de reducción, es decir, cuando tenemos NiO y CoO. Una vez que las muestras se someten al proceso de reducción térmico, se observa que el oxígeno abandona la muestra generando agujeros, por lo que la película delgada se transforma en una suerte de antidots magnéticos. Es importante mencionar que las mediciones del espesor, a partir de elipsometría, presenta un acuerdo bastante grande entre el valor esperado y el valor real medido, con un error del 1,2 % para las muestras de cobalto, y del 11 % para las muestras de níquel. Esta diferencia se debe a que las muestras de níquel presentan una estructura de agujeros más pronunciada que las muestras de cobalto, lo que introduce un error mayor a la hora de medir el espesor usando elipsometría.

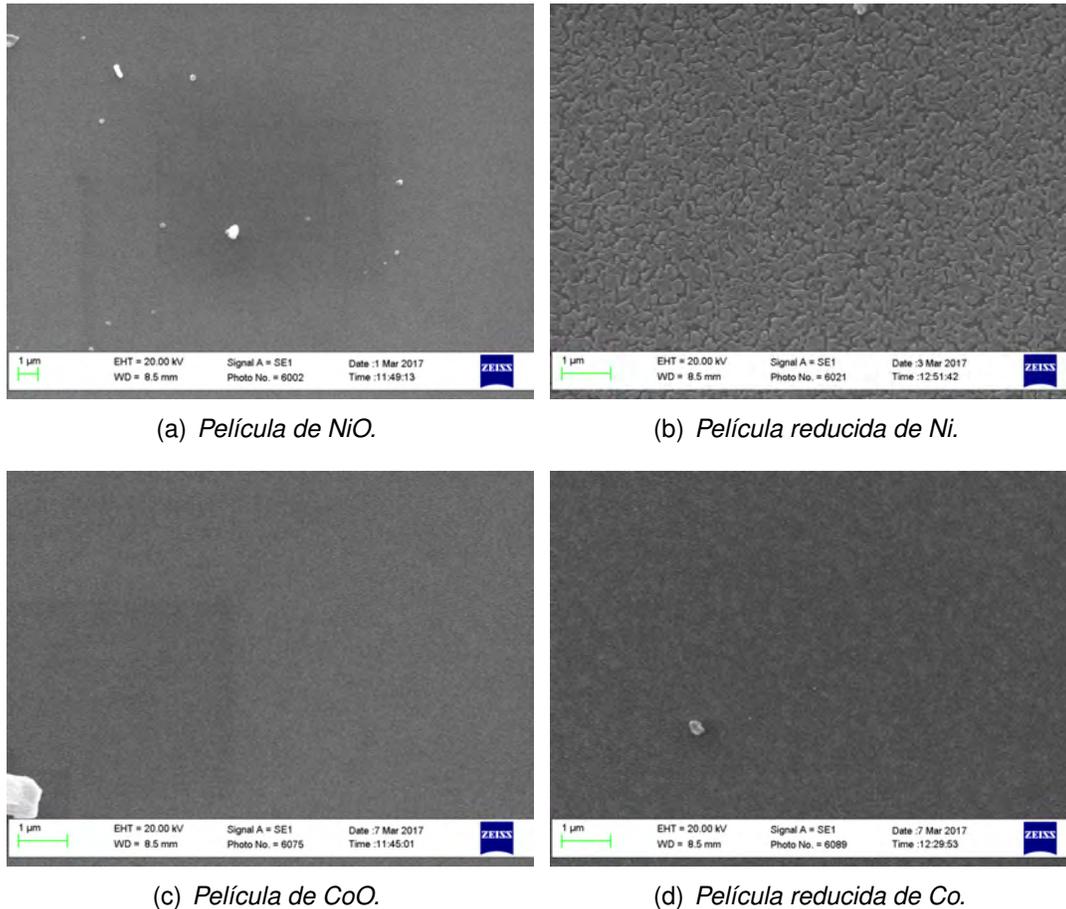


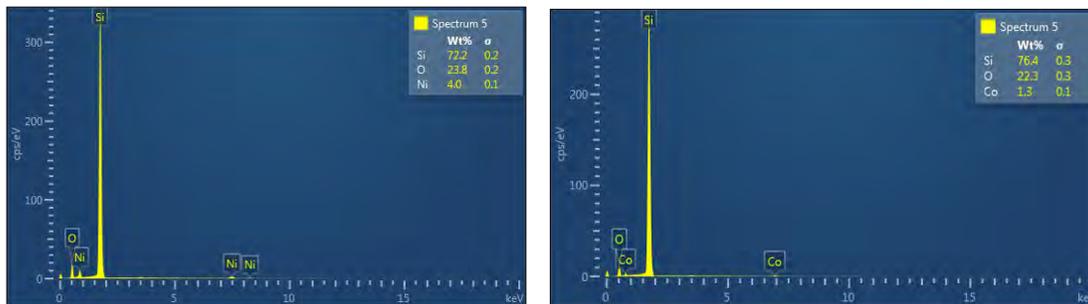
Figura 5.2: Imágenes SEM de películas de 25 nm de espesor obtenidas mediante deposición de capas atómicas antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de reducción térmico.

## 5.2. Caracterización microestructural

Para comprobar que las películas depositadas mediante deposición de capas atómicas contenían efectivamente níquel o cobalto, según correspondiera, se les realizó un estudio de composición química mediante el análisis del espectro EDS que se obtiene a partir de las imágenes SEM. A partir de estos espectros se comprueba que efectivamente se depositaron los materiales deseados sobre el sustrato. Otra forma alternativa de comprobar que efectivamente existe depósito de níquel o cobalto sobre los sustratos es reducir las muestras y medir las propiedades magnéticas de éstas. Si exhiben un comportamiento ferromagnético, entonces se verifica también la síntesis de materiales ferromagnéticos.

Espesor ideal [nm]	Espesor cobalto [nm]	Error (%)	Espesor níquel [nm]	Error (%)
15	15,44	2,9	14,3	4,7
20	19,92	0,4	19,2	4,0
25	24,91	0,4	27,35	9,4
30	29,67	1,1	38,11	27

Tabla 5.2: Medición del espesor con elipsómetro tanto para las películas de cobalto como de níquel fabricadas mediante deposición de capas atómicas.



(a) Espectro EDS para películas de NiO.

(b) Espectro EDS para películas de CoO.

Figura 5.3: Espectro EDS para películas de NiO (izquierda) y CoO (derecha) fabricadas mediante deposición de capas atómicas.

### 5.3. Caracterización magnética

La idea ahora es realizar una comparación de las propiedades magnéticas de las películas fabricadas como función de la técnica de síntesis utilizada. Comenzaremos investigando las películas delgadas de níquel. En la figura 5.4 se presentan las curvas de histéresis para películas de 15, 20, 25 y 30 nm de espesor sintetizadas mediante la técnica de pulverización catódica (arriba) y de deposición de capas atómicas (abajo). A partir de esta figura se observa que, aunque las películas son supuestamente del mismo espesor y del mismo material, claramente se observan diferencias notorias entre ambas curvas de histéresis. En particular, lo más destacable es el ensachamiento de las curvas de histéresis fabricadas mediante deposición de capas atómicas en comparación a las películas

sintetizadas mediante pulverización catódica.

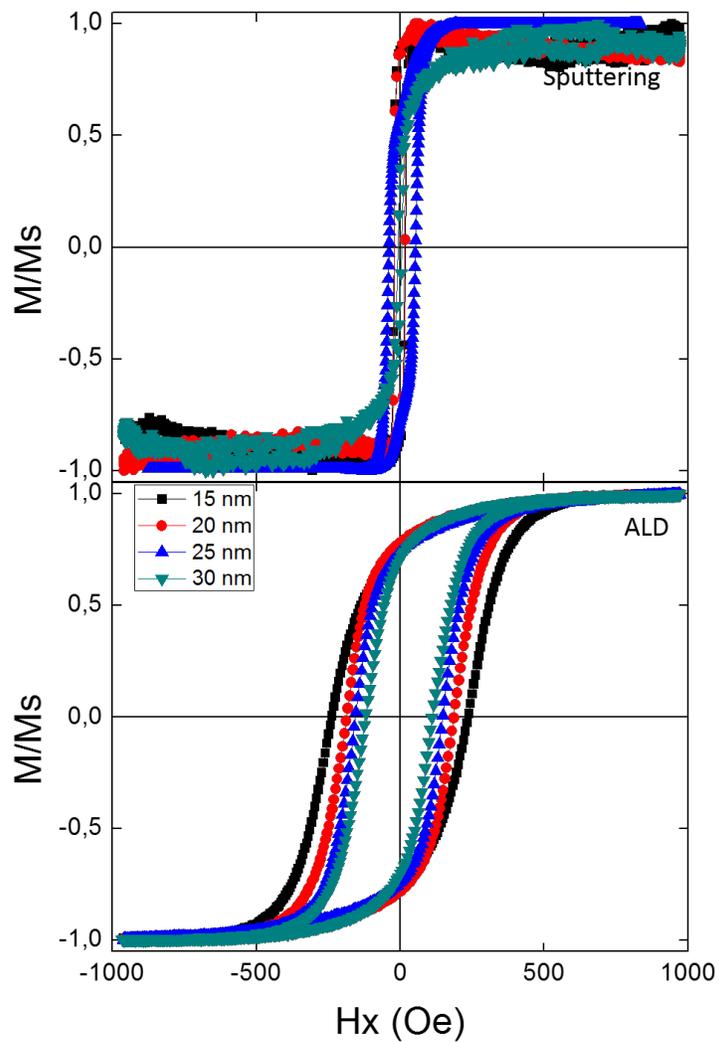


Figura 5.4: Curvas de histéresis para películas de níquel sintetizadas mediante pulverización catódica (arriba) y deposición de capas atómicas (abajo).

La figura 5.5 presenta un resumen de las propiedades magnéticas de las películas de níquel. En particular, se presenta la coercividad (arriba) y la remanencia reducida (abajo) como función del espesor de las películas sintetizadas mediante deposición de capas atómicas (círculos) y pulverización catódica (cuadrados). A partir de esta figura se observa que la coercividad de las películas sintetizadas mediante ALD es mayor la de las películas

sintetizadas mediante sputtering. Además se observa que la coercividad de las películas de ALD disminuye a medida que se aumenta el espesor de las películas, mientras que la coercividad de las películas sintetizadas mediante sputtering no varía como función del espesor de las películas.

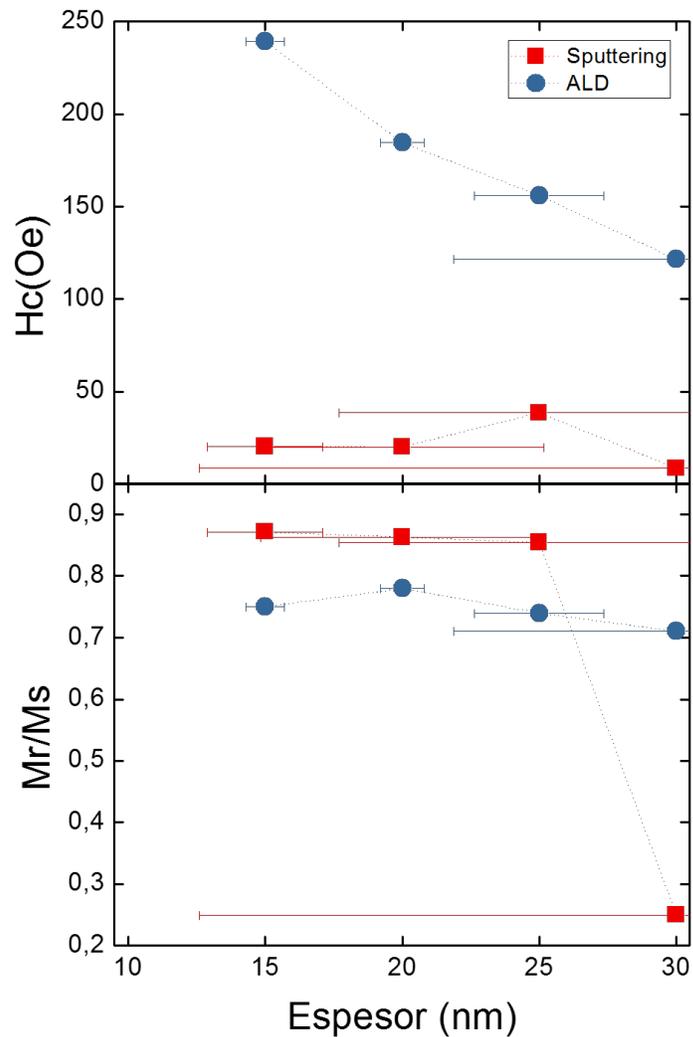


Figura 5.5: Coercividad (arriba) y remanencia reducida (abajo) como función del espesor para películas de níquel sintetizadas mediante deposición de capas atómicas (círculos) y pulverización catódica (cuadrados).

Por otro lado, a partir de la figura 5.5 se observa que las remanencias exhibidas por las películas de níquel son altas, variando entre 0,8 y 0,9 para las películas sintetizadas me-

diante pulverización catódica, con excepción de la película con 30 nm de espesor, donde la remanencia cae abruptamente hasta 0,25. Las remanencias para las películas sintetizadas mediante deposición de capas atómicas permanecen aproximadamente constantes entre 0,7 y 0,8 independientemente del espesor de las películas.

En la figura 5.6 se presentan las curvas de histéresis para películas de cobalto de 15, 20, 25 y 30 nm de espesor sintetizadas mediante la técnica de pulverización catódica (arriba) y de deposición de capas atómicas (abajo). A partir de esta figura se observa que las curvas de histéresis fabricadas mediante deposición de capas atómicas son mucho más anchas que las curvas de las películas sintetizadas mediante pulverización catódica.

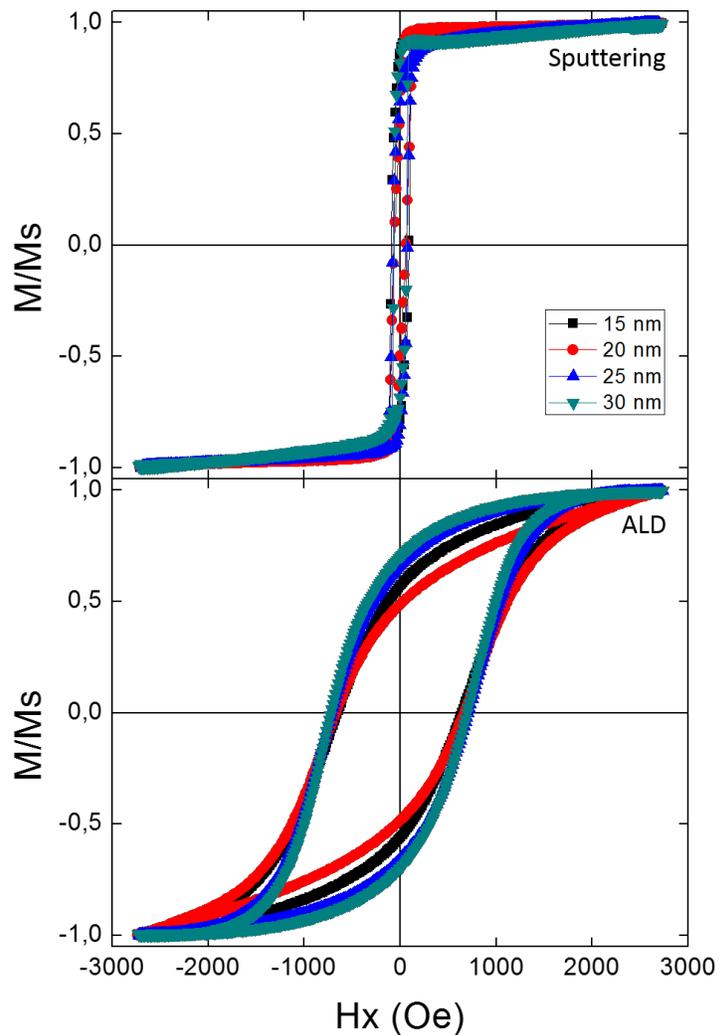


Figura 5.6: Curvas de histéresis para películas de cobalto sintetizadas mediante pulverización catódica (arriba) y deposición de capas atómicas (abajo).

La figura 5.7 presenta un resumen de las propiedades magnéticas de las películas de cobalto. En particular, se presenta la coercividad (arriba) y la remanencia reducida (abajo) como función del espesor de las películas sintetizadas mediante deposición de capas atómicas (círculos) y pulverización catódica (cuadrados). A partir de esta figura se observa que la coercividad de las películas sintetizadas mediante ALD es mayor la de las películas sintetizadas mediante sputtering. Además se observa que la coercividad de las películas de ALD aumenta a medida que se aumenta el espesor de las películas (comportamiento

opuesto al observado para las películas de níquel), mientras que la coercividad de las películas sintetizadas mediante sputtering disminuye levemente y luego permanece constante como función del espesor de las películas. Por otro lado, se observa que la remanencia exhibe un comportamiento complejo como función del espesor de las películas, aunque se observa que las películas sintetizadas mediante pulverización catódica exhibe una remanencia mayor que las sintetizadas mediante deposición de capas atómicas.

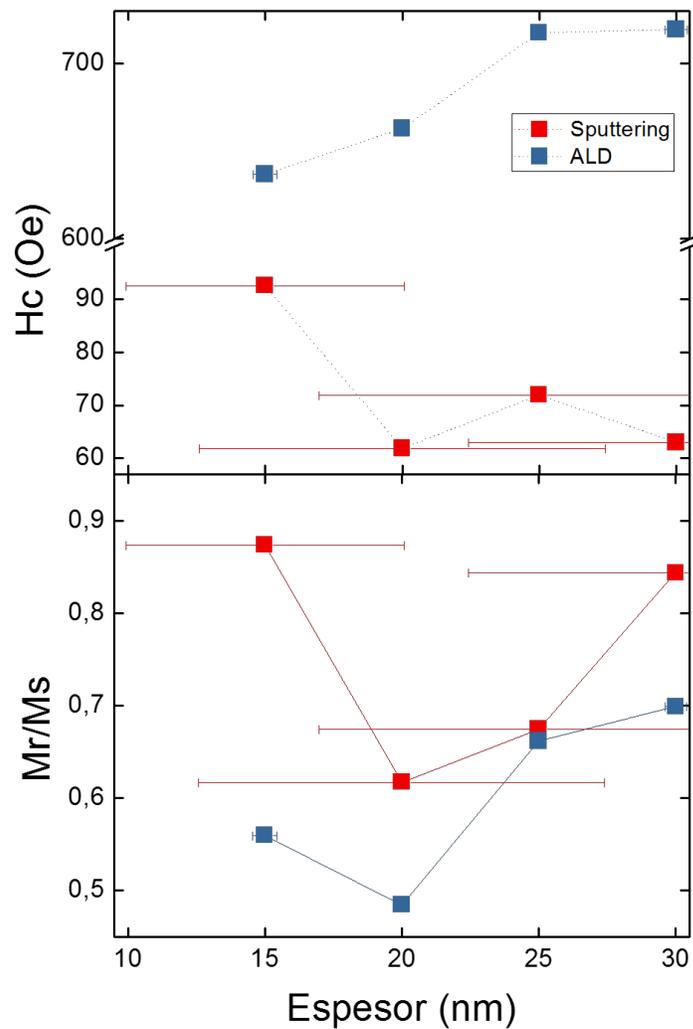


Figura 5.7: Coercividad (arriba) y remanencia reducida (abajo) como función del espesor para películas de cobalto sintetizadas mediante deposición de capas atómicas (círculos) y pulverización catódica (cuadrados).

En conclusión, en el marco de esta tesis se sintetizaron películas delgadas de níquel y cobalto con 15, 20, 25 y 30 nm de espesor mediante deposición de capas atómicas y pulverización catódica. Se realizó una caracterización morfológica, microestructural y magnética de las muestras, y se realizó un estudio comparativo de las distintas técnicas de deposición de películas delgadas.

Las películas sintetizadas mediante pulverización catódica presentaron un crecimiento bastante inhomogéneo, con un error en el espesor de las películas de un 32 %, independientemente del material depositado. Estas películas delgadas exhibieron coercividades que no variaron mucho como función del espesor, con valores inferiores a los 100 Oe. En general, las remanencias exhibidas son altas, a excepción de la películas de níquel con 30 nm de espesor, en cuyo caso cae a 0,25.

Las películas sintetizadas mediante deposición de capas atómicas presentaron un crecimiento bastante homogéneo, con un error del 1,2 % para las muestras de cobalto, y del 11 % para las muestras de níquel. Esta diferencia se debe a que las muestras de níquel, luego del proceso de reducción térmico, presentan una estructura de agujeros más pronunciada que las muestras de cobalto, lo que introduce un error mayor a la hora de medir el espesor usando elipsometría. Estas películas delgadas exhibieron coercividades mucho mayores que las exhibidas por las películas sintetizadas mediante pulverización catódica, superando incluso los 700 Oe en algunos casos. Mientras que la coercividad disminuye a medida que se aumenta el espesor de las películas de níquel, la coercividad aumenta para las películas de cobalto. En general las remanencias son levemente inferiores a las obtenidas mediante pulverización catódica.

Finalmente, como conclusión final, se recomienda usar la técnica de deposición de capas atómicas para obtener películas con una gran coercividad y un buen control en su espesor, mientras que se recomienda la técnica de pulverización catódica para obtener una mayor remanencia.

# Referencias Bibliográficas

- Blundell, S. (2001). *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics.
- Fujiwara, H. (2007). *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley and Sons.
- Gai, Z., Howe, J. Y., Guo, J., Blom, D. A., Plummer, E. W., and Shen, J. (2005). Self-assembled fept nanodot arrays with mono-dispersion and -orientation. *Applied Physics Letters*.
- Gallego, J., Kim, S., Moran, T., Lederman, D., and Schuller, I. K. (1995). Growth and structural characterization of ni/co superlattices. *Phys. Rev. B*.
- Gould, R. O. (1987). The physics of magnetic recording. *Acta Crystallographica Section A*.
- Grundy, P. J. (1998). Thin film magnetic recording media. *Journal of Physics D: Applied Physics*.
- Gutsche, M., Seidl, H., Hecht, T., Kudelka, S., and Schroeder, U. (2003). Atomic layer deposition for advanced dram applications. *Future Fab International*.
- Hernando, A. and Kulik, T. (1994). Exchange interactions through amorphous paramagnetic layers in ferromagnetic nanocrystals. *Phys. Rev. B*.
- Hernando, A., Navarro, I., and Gorría, P. (1995). Iron exchange-field penetration into the amorphous interphase of nanocrystalline materials. *Phys. Rev. B*, 51(0).
- Hoagland, A. S. and Monson, J. E. (1991). Digital magnetic recording. *Wiley Interscience*.
- Ślawska Waniewska A., P., N., K., L. H., P., G., M., B. J., and Hernando, A. (1994). Magnetic interactions in fe-zr-b-cu nanocrystalline materials at elevated temperatures. *Phys. Rev. B*.
- Kerr, J. and LL.D. (1878). Xxiv. on reflection of polarized light from the equatorial surface of a magnet. *Philosophical Magazine*.

- López, J. L. M. and López, J. L. R. (2012). *Los materiales nanoestructurados. Sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo XXI*. Sociedad Mexicana de Física.
- Miikkulainen, V., Leskelä, M., Ritala, M., and Puurunen, R. L. (2013). Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. *Journal of Applied Physics*.
- Mistry, K., Allen, C., Auth, C., Beattie, B., Bergstrom, D., Bost, M., Brazier, M., Buehler, M., Cappellani, A., Chau, R., Choi, C. H., Ding, G., Fischer, K., Ghani, T., Grover, R., Han, W., Hanken, D., Hattendorf, M., He, J., Hicks, J., Huessner, R., Ingerly, D., Jain, P., James, R., Jong, L., Joshi, S., Kenyon, C., Kuhn, K., Lee, K., Liu, H., Maiz, J., McIntyre, B., Moon, P., Neiryneck, J., Pae, S., Parker, C., Parsons, D., Prasad, C., Pipes, L., Prince, M., Ranade, P., Reynolds, T., Sandford, J., Shifren, L., Sebastian, J., Seiple, J., Simon, D., Sivakumar, S., Smith, P., Thomas, C., Troeger, T., Vandervoorn, P., Williams, S., and Zawadzki, K. (2007). A 45nm logic technology with high-k+metal gate transistors, strained silicon, 9 cu interconnect layers, 193nm dry patterning, and 100packaging. In *2007 IEEE International Electron Devices Meeting*.
- Nilsen, O., Lie, M., Foss, S., Fjellvåg, H., and Kjekshus, A. (2004). Effect of magnetic field on the growth of  $Fe_2O_3$  thin films by atomic layer deposition. *Applied Surface Science*.
- Prados, C. (1995). Tratamiento y resolución de las descripciones definidas y su aplicación en sistemas de extracción de información. In *Departamento de Física de Materiales. Universidad Complutense de Madrid*.
- Puurunen, R. L. (2005). Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*.
- Qiu, Z. Q. and Bader, S. D. (2000). Surface magneto-optic kerr effect. *Review of Scientific Instruments*.
- S., L. B., Antti, R., and Gordon, R. G. (2003). Atomic layer deposition of transition metals. *Nat Mater*.
- Schuller, I. K. (1980). New class of layered materials. *Phys. Rev. Lett*.
- Tian, Y., Bastawros, A. F., Lo, C. C. H., Constant, A. P., Russell, A. M., and Cook, B. A. (2003). Superhard self-lubricating almg14 films for microelectromechanical devices. *Applied Physics Letters*.
- Tompkins, H. (1993). *A Users Guide to Ellipsometry*. Academic Press.
- Višňovský, Š., Postava, K., and Yamaguchi, T. (2001). Magneto-optic polar kerr and faraday effects in periodic multilayers. *Opt. Express*.

# Anexo A

## Información adicional sobre la deposición de capas atómicas (ALD)

### A.1. Requerimientos del reactor modelo Savannah S-100

Para la deposición con ALD, es necesario que el reactor cuente con los siguientes componentes eléctricos:

- Voltaje de operación 115 V AC.
- Corriente 10 A.
- Un transformador de 220-115 V AC.
- Un notebook conectado a la corriente y con batería interna.

Conexión de gas:

- Gas de transporte (carrier): recomendado nitrógeno diatómico de alta pureza  $N_2$  (99.9995 %).
- Gas para abrir/cerrar válvulas: Aire seco con una presión de 60-80 psi.

Temperatura de la sala de operación del equipo:

- 15 - 40 °C. Para esto, el Laboratorio de Nanomagnetismo cuenta con un equipo de aire acondicionado instalado.

Humedad:

- Máximos 80 % a 30 °C y 50 % a 40 °C

Altitud de operación del equipo:

- Altura máxima 2000 m.



Figura A.1: Equipo de deposición de capas atómicas (ALD) modelo Savannah S100 de la empresa Cambridge-Nanotech.

## A.2. Control de la temperatura de las piezas del equipo

Mediante el programa en Labview que incluye el sistema ALD, es posible manipular y controlar las temperaturas a las que se someten los precursores a utilizar, que varían dependiendo del tipo de precursor, como también partes del ALD que son calentados para el proceso de deposición.

Pieza	Temperaturas máximas (C) / Temperatura recomendada
Válvula	120/120.
Calentador central	400 / 250-300
Línea de bombeo	180 / 150
Codo	180 / 150
Calentador exterior	250 / <200

Tabla A.1: Temperatura máxima y recomendada para calentar piezas del ALD.

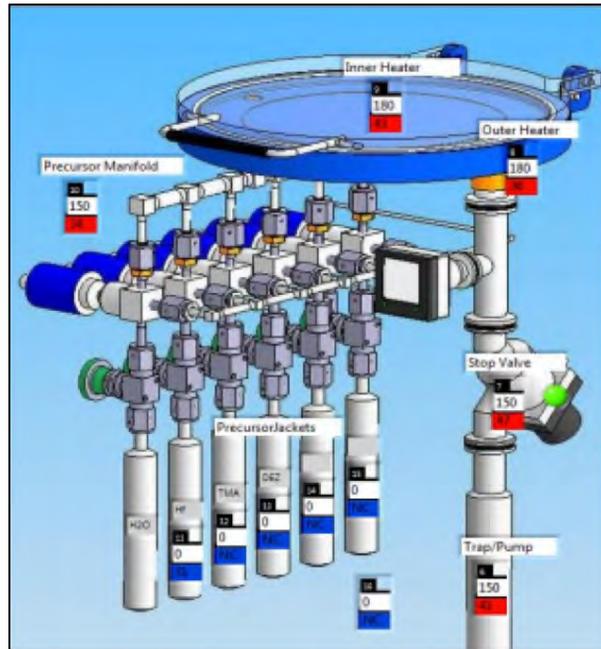


Figura A.2: Visualización de las temperaturas en el programa LabView que controla los distintos componentes del ALD.

## A.3. Control de la presión de los gases

### A.3.1. Monitoreo de la presión en las válvulas

El equipo posee un sensor de presión el que monitorea en tiempo real la presión de las válvulas que suministran el precursor a la cámara del reactor. Se puede correr una receta de prueba para verificar si existe paso de precursores a la cámara del reactor, tal y como muestra la figura A.4:

Obviamente, cuando la botella del precursor está vacía, tapada o sin la temperatura de operación, no se observará el gráfico anterior.

#### A.3.1.1. Presión de operación de los cilindros de gases

Para la correcta deposición de material, es fundamental verificar la presión de las válvulas de los gases, que debieran ser:

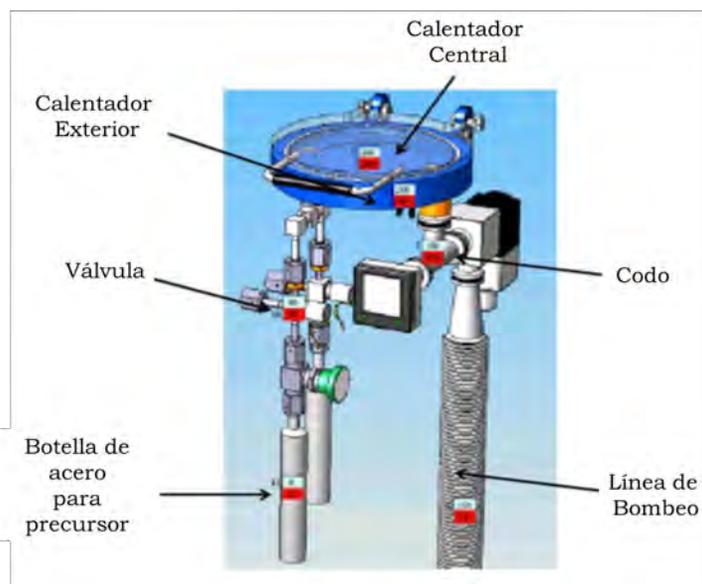


Figura A.3: Componentes a los que se les aplica calor .

Gas	Presión (psi)
Nitrógeno	20-30
Aire	60-80
Oxígeno	5

Tabla A.2: Presión en psi de los gases en el ALD

## A.4. Generador de ozono

Para la deposición de materiales dentro del reactor, generalmente se requiere agua u ozono ( $O_3$ ), este último producido por un generador de ozono, que lo genera a partir de oxígeno diatómico que está en los cilindros de gas en el exterior del Laboratorio de Nanomagnetismo. Este generador posee un medidor de presión que regula el paso de gas hacia el ALD.

## A.5. Bomba de vacío

La bomba de vacío utilizada en el ALD cumple la función de evacuar el exceso de precursor y de los subproductos generados en la cámara del reactor durante la reacción.

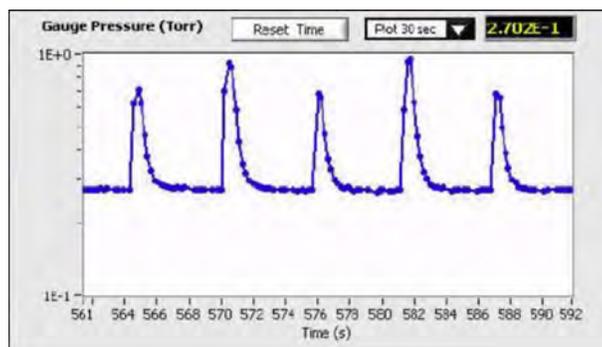


Figura A.4: Presión de la cámara del ALD versus el tiempo. Los picos demuestran que el precursor está siendo suministrado hacia la cámara.

Las presiones alcanzadas ahí están en el rango de los  $10^{-4}$  mbar.

## A.6. Encendido del equipo ALD

Para realizar una correcta deposición con ALD, se deben realizar los siguientes pasos:

- Revisar las presiones de los cilindros exteriores al Laboratorio de Nanomagnetismo.
- Encender computador.
- Encender bomba de vacío.
- Encender el reactor Savannah S-100.
- Encender caja electrónica para comunicar el programa y el equipo. Esta caja electrónica está ubicada al interior del ALD.
- Encender generador de ozono.
- Revisar las presiones de los gases con las válvulas interiores para luego ajustarlas.
- Abrir programa del equipo Savannah S-100 para su control y monitoreo. Una vez iniciado, se presiona el botón ON para encender las temperaturas de cada componente del ALD y observar que la cámara del reactor llegue a 80°C para luego presionar el botón PUMP (ventilar).
- Abrir la tapa del reactor, colocar el portamuestra y situar el sustrato en alguno de los orificios de éste. Cerrar la tapa del ALD y presionar en el software PUMP para lograr vacío.



Figura A.5: Interior del reactor Savannah S100 que muestra las botellas con precursor en su interior.



Figura A.6: De izquierda a derecha: Válvulas de nitrógeno, oxígeno y aire comprimido .

- Abrir botella de los precursores a utilizar. Calentar el precursor a la temperatura requerida.

## A.7. Configuración del programa computacional

Se configura el software con los tiempos de pulso, exposición y evacuación como función de los precursores utilizados y el espesor a depositar. Cambridge Nanotech incluye los manuales de funcionamiento, instalación y mantención, además de las recetas para realizar la síntesis de algunos materiales en el ALD, donde aparecen los precursores y tiempos requeridos para la correcta deposición de los materiales.

Los pasos a realizar son los siguientes:

- Presionar el botón PROCESS para luego presionar LOAD RECIPIENT.
- Abrir uno de los archivos que son utilizados como plantillas dependiendo de cada película a sintetizar, para ingresar los siguientes datos dependiendo de las condiciones



Figura A.7: Generador de ozono.

experimentales:



Figura A.8: Bomba de vacío marca Edwards.

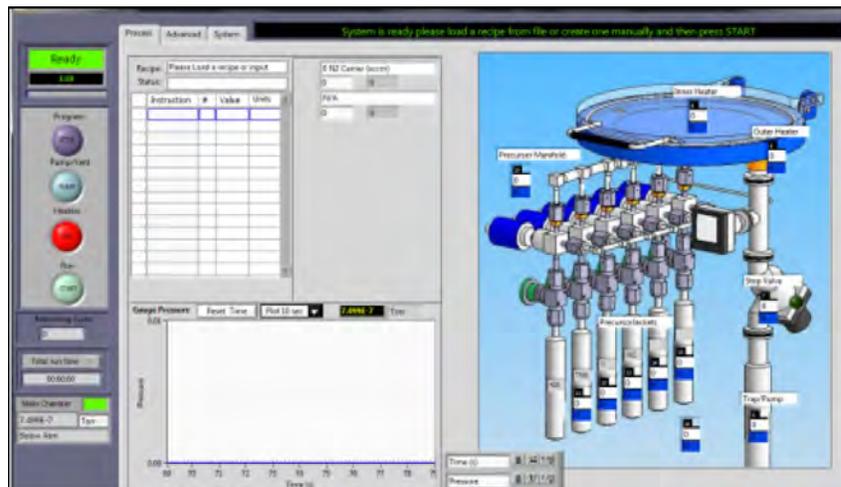


Figura A.9: Programa computacional que controla el ALD.

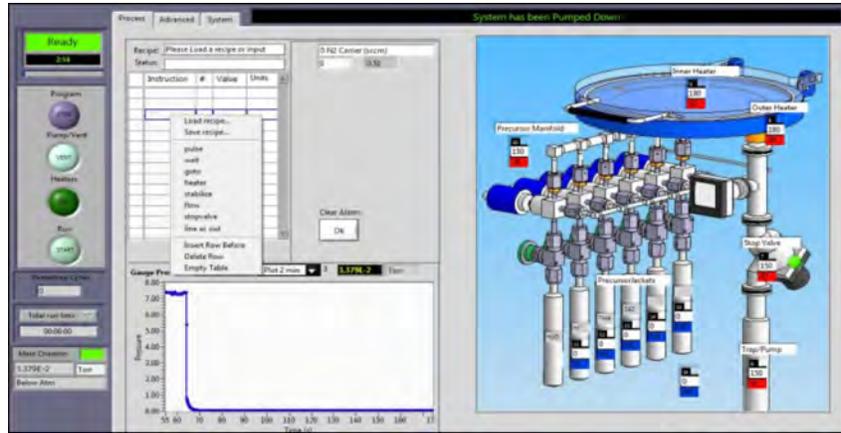


Figura A.10: Elegir receta desde la base de datos del equipo.

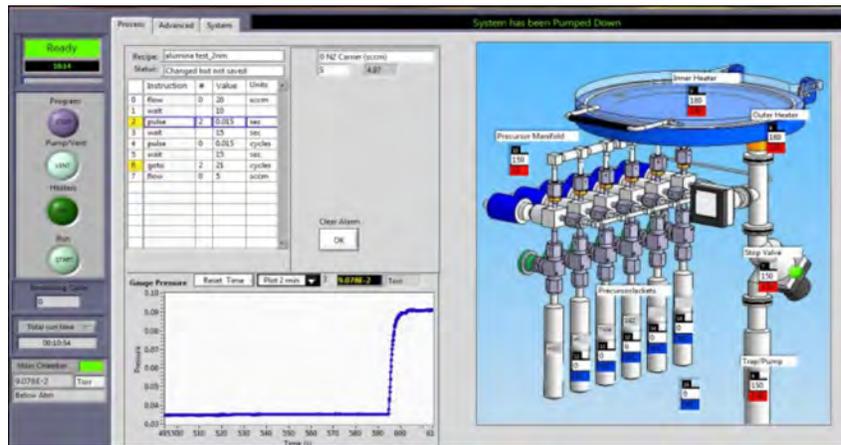


Figura A.11: Receta cargada y equipo listo para funcionar.

	Instruction	#	Value	Units
0	Flow		20	Sscm
1	heater	8	200	
2	heater	9	200	
3	stabilize	8		
4	stabilize	9		
5	wait		600	
6	line ac out	1	1	
7	line ac out	0	1	
8	wait		10	
9	stopvalve		0	
10	pulse		4	
11	wait		10	
12	stopvalve		1	
13	wait		30	sec
14	stopvalve		0	
15	pulse	5	0.2	sec
16	wait		10	sec
17	stopvalve		1	
18	wait		30	sec
19	stopvalve		0	
20	pulse	0	2	
21	wait		10	
22	stopvalve		1	
23	wait		30	
24	stopvalve		0	
25	pulse	5	0.2	
26	wait		10	
27	stopvalve		1	
28	wait		30	
29	goto	9	500	

Tabla A.3: Modelo de receta empleada para la deposición de los precursores dentro de la cámara del ALD.

## Anexo B

# Información adicional sobre la pulverización catódica (sputtering)

### B.1. Componentes del equipo de pulverización catódica



Figura B.1: Equipo de pulverización catódica empleado en el marco de esta tesis.

Para la realización del depósito mediante pulverización catódica, son necesarios los siguientes componentes:

- **Cámara de Vacío.** La cámara de vacío contiene en su interior cuatro compartimentos donde son instaladas las obleas de los materiales a depositar. Cada uno de ellos posee tapas (shutters) que son controlados desde el panel de control. En la tapa de la cámara, que rota durante el proceso, se instalan los substratos con cinta doble faz. Además, la cámara cuenta con dos válvulas, la principal y la aguja, que controlan el paso del aire dentro de la cámara.

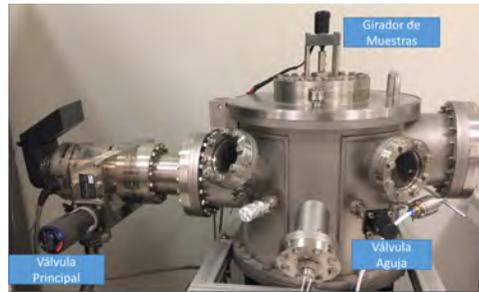


Figura B.2: Cámara de vacío sputtering. En ella se realiza el proceso de vacío y posterior deposición sobre las muestras que están instaladas en su tapa. Cuenta con válvulas que regulan el paso de aire al interior de ella.

- **Panel de Control.** El panel de control está dividido por el sector de control de presión del interior de la cámara: para el proceso de deposición es necesario llegar a un vacío máximo que permita un ambiente libre de partículas que pudiesen interferir en éste proceso, lo que es posible a través de la bomba mecánica que llega a los  $10^{-2}$  Torr y por el motor turbo que llega a los  $10^{-6}$  Torr.

El sector del voltaje y regulación de presión permiten controlar la tasa de deposición del material a depositar sobre el sustrato escogido. El *sector voltaje* permite controlar la potencia que se le dará al sistema durante el proceso de sputtering. Los *shutters* controlan las tapas donde están dispuestas las obleas de los materiales a depositar. En el proceso de deposición, se abrirá la tapa correspondiente del material escogido durante el tiempo calibrado para el espesor deseado y el *regulador de argón* permite el control del paso de este gas noble para la realización del proceso.

## B.2. Deposición mediante pulverización catódica

### B.2.1. Instalación de muestras

Para abrir la cámara principal, debemos realizar los siguientes pasos:

- Tomar en cuenta que la válvula principal esté cerrada.
- Abrir válvula aguja lentamente para ventilar la cámara, lo que hará que la presión aumente dentro de ésta hasta los  $10^2$  Torr, que permitirá abrir su tapa.
- Cerrar válvula aguja.
- Instalar sobre el plato las muestras a depositar.



Figura B.3: Sistema de regulación del proceso de sputtering que consta del monitoreo del vacío como también del proceso de deposición.

### B.2.2. Vacío de Cámara

Debemos tomar la precaución que el ambiente donde se realizará el depósito tiene que estar libre de impurezas que afecten el proceso, por lo que realizamos el vacío de la cámara:

- Encender bomba mecánica.
- Abrir válvula principal y esperar a que ésta llegue a los  $10^{-2}$  Torr.
- Encender el motor turbo.
- Esperar el tiempo necesario para que al interior de la cámara se llegue al vacío estimado.

### B.2.3. Depósito por Sputtering

Una vez alcanzado el vacío necesario, se procede a depositar el material sobre las muestras:

- Encender agua para enfriar la cámara.



(a) Panel de regulación de presión.

(b) Panel de regulación de voltaje y deposición.

Figura B.4: Monitoreo y control del proceso de deposición.

- Hacer girar las muestras.
- Revisar conexión de las muestras al voltaje.
- Abrir lentamente la válvula que conecta al Argón, regulándolo hasta 20 sccm.
- Encender panel de voltaje y subir a la potencia requerida.
- Subir tapa del Shutter donde está inserta la oblea del material a depositar el tiempo necesario para realizar el correcto depósito del espesor deseado.

#### B.2.4. Finalización del proceso

Una vez terminado el proceso de deposición, se procede a apagar el sistema:

- Bajar la tapa del Shutter.
- Bajar potencia lentamente hasta llegar a cero y apaga el panel de voltaje.
- Cerrar cilindro de argón.
- Cerrar válvula principal.
- Apagar motor turbo.
- Aumentar al máximo el argón dentro de la cámara.
- Esperar a que el motor turbo llegue a las 10000 rps para bajar la válvula de argón y abrir la válvula aguja, para así aumentar la presión dentro de la cámara.

- Esperar a que la cámara llegue a los  $10^2$  Torr.
- Apagar el agua.
- Abrir tapa de la cámara principal para sacar muestras.