

Problem 1

¿Qué es el Sputtering o erosión iónica?

Solution: Es uno de los muchos efectos que tienen parte cuando partículas energéticas o altamente energéticas impactan en un sólido, en específico en su superficie. A manera de resumen el Sputtering es la expulsión de átomos superficiales debido a una transferencia de cantidad de movimiento que se da a través de una cascada de colisiones.

También se le conoce como erosión iónica por que el sólido usado o también llamado blanco es erosionado debido a los impactos de las partículas energéticas o iones (partículas cargadas), lo cual implica que el blanco debe de estar a un potencial negativo para atraer al mayor número de iones y que estos sean acelerados con un campo eléctrico para que puedan impactar la superficie del blanco con la suficiente cantidad de movimiento para que los átomos superficiales del blanco salgan eyectados y vayan a depositarse al sustrato formando una estructura sólida llámese película delgada o recubrimiento.

Existen distintos conceptos y factores a tomar en cuenta previo a la colisión, eyección y depósito del material. Uno de estos es la producción de iones ya que estos son los portadores de energía, son la razón del efecto Sputtering, además de que si tenemos clara su naturaleza, sabremos o tendremos una idea del comportamiento macroscópico del plasma (fuente de iones).

A continuación escribo los conceptos que me parecen importantes tomar en cuenta al momento de la producción de iones y doy una pequeña descripción de cada uno.

- **Ionización:** Es la mínima cantidad de energía para arrancar un electrón de la banda de valencia de un átomo, esta energía tiene un comportamiento que va creciendo de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba en la tabla periódica con algunas excepciones, debido al apantallamiento que sufre el electrón de la última capa con los de los niveles más internos, también si el átomo tiene electrones apareados o no.
- **Excitación:** Es la mínima cantidad de energía para que un electrón pase de estar de un estado de baja energía a una mayor en el átomo.
- **Relajación:** Es el caso inverso a la excitación el electrón que a sido promovido a un estado de mayor energía tiende a regresar a su estado base por así decirlo en ese ínter se emite un fotón con energía igual a la diferencia entre el estado excitado y el estado base del electrón.
- **Recombinación:** Es el caso inverso a la ionización, se da cuando un átomo ionizado atrapa a un electrón libre para formar un átomo neutro, esto se da más que nada en la superficie del sólido.

Es menester también tomar en cuenta la interacción ión-sólido. Como sabemos al potencial de ionización se le estudia usando átomos en su estado gaseoso, esto es por que no hay influencia de los átomos vecinos y por lo tanto no existen fuerzas intermoleculares. Pero para el caso del Sputtering se utiliza un sólido por lo que se debe tomar en cuenta la función de potencial de intercambio, aunque se puede optar por algo menos riguroso pero efectivo que es considerar solo las interacciones a primeros vecinos incluyendo al ión, esto por que las interacciones ión-blanco son de corto alcance.

También podríamos decir que el Sputtering es un proceso estadístico que se presenta como el resultado de un intercambio lineal, también podríamos hablar sobre los casos frontera donde un ión presenta una masa mucho menor a la masa de los átomos superficiales y sus consecuencias en el sistema pero creo que esa información queda fuera del objetivo de la pregunta.

Problem 2

¿Cuales son los Sputtering que existen?

Solution: Normalmente el proceso de erosión catódica esta dividido en 4 categorías principales:

- DC (Corriente directa)
- RF (Radio Frecuencia)
- Magnetron
- Reactiva

Entre estas cuatro variantes existen variantes importantes e inclusive en combinaciones híbridas (Por ejemplo, RF reactivo). Sin embargo las técnicas de erosión catódica más utilizada son el magnetron dc y Sputtering rf. En todos los casos las partículas son expulsadas por el mismo mecanismo de transferencia de momento entre las partículas de energía y los átomos de la superficie del blanco.

Problem 3

¿Qué es la fuente de Sputtering tipo magnetron? Especifica y ilustra

Solution: Es una fuente de iones asistido por un campo magnético, para aumentar el ritmo del deposito, es decir se incrementa la porción de ionización del gas de proceso. El campo magnético tiene que ser perpendicular al campo eléctrico que genera la descarga. Para que de esta manera, los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo, y así ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso (debido al choque entre los átomos del gas de proceso y los electrones) con el siguiente aumento de la corriente iónica y el resultado de un mayor ritmo de deposito.

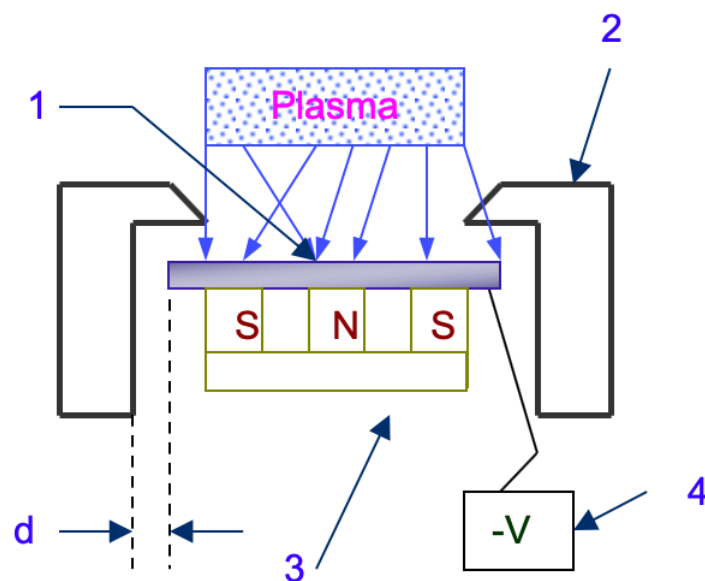


Figura 1: Diagrama de un Sputtering con magnetron. Imagen tomada de la tesis [1]

Donde:

1. Corresponde al blanco (Que esta expuesto a los iones provenientes del plasma) que proveerá los átomos superficiales para ser depositados en el sustrato.
2. Es el escudo conectado a tierra, además de ser el electrodo positivo. Este puede tener diversas geometrías solo que siempre se debe de conservar la distancia $-d-$ entre el escudo y el electrodo negativo.

3. Es el arreglo magnético que se instala en la parte posterior del material solido, tiene como limitantes blancos no magnéticos.
4. Es el potencial negativo que se le aplica al material solido o blanco a través de una fuente(que puede ser de cd o RF), este potencial negativo es el responsable de la atracción de los iones positivos hacia el blanco, y en consecuencia de la aceleración de estos.

Problem 4

Menciona algunas aplicaciones del Sputtering y las ventajas que tiene sobre otros métodos de deposito, por ejemplo, la evaporación térmica.

Solution: El Sputtering cuenta con las siguientes aplicaciones:

- Limpieza
- Gravado de superficies
- Deposito de películas delgadas y recubrimientos

Sus ventajas son las siguientes:

- Puede ser aplicado incluso en materiales con un elevado punto de fusión a diferencia de técnicas de evaporación por calentamiento.
- Se puede realizar de manera top-down.
- Se pueden obtener acabados superficiales de la misma calidad del sustrato.
- Gran variedad en la naturaleza de los depósitos, ya que puede ser cualquier metal, aleaciones, compuestos refractarios, materiales dieléctricos(Sputtering con RF), algunos polímeros, etc.
- Parámetros de deposito reproducibles.
- Control del espesor del recubrimiento.

Por otra parte sus desventajas son:

- No se puede controlar exactamente el lugar al que los átomos liberados se dirigen.
- El gas utilizado puede quedar como impurezas en la capa que se esta formando.
- Se requiere de un control activo complejo para realizar los crecimientos capa por capa.

Problem 5

Investiga cual es la clasificación de los métodos de crecimiento de películas delgadas la general y las subdivisiones particulares.

Solution: El conocimiento de algunos principios físicos, la infraestructura actual y el avance tecnológico han hecho posible el desarrollo de una metodología capaz de realizar procesos de crecimiento de películas delgadas y recubrimientos de cualquier material que se desee.

Algunas de las técnicas de preparación de recubrimientos se basan en la deposición física y química de películas delgadas a partir de la fase vapor ("physical vapor deposicion"(PVD) y "Chemical vapor deposicion"(CVD), respectivamente). Las técnicas englobadas en ambos grupos parten de la formación de un vapor de algún material a depositar, con la finalidad de que el vapor se condense sobre la superficie de un sustrato formando una capa delgada.[2] Este proceso, se realiza generalmente al vacío, o bien, en una atmósfera controlada con el objeto de evitar que el vapor generado del solido interactué con la atmósfera del aire que contiene materiales contaminantes.

En el grupo de las técnicas **físicas**, se parte de un material sólido que se vaporiza mediante calentamiento (*evaporación*) o bien, a partir del bombardeo con iones energéticos; así, el material termina condensándose sobre la superficie de un sustrato en forma de una capa o película delgada.

En el grupo de las técnicas **químicas** se parte directamente de gases o líquidos que luego pasan al estado gaseoso. Estos gases, mediante reacciones que se condensan sobre la superficie del sustrato, tal y como sucede con el grupo anterior.

Procesos Físicos

- Sputtering
- Evaporación Térmica
 - Evaporación térmica del vacío
 - Ablación Laser
 - Crecimiento Epitaxial
 - Cañón de iones
 - Cañón de electrones
- MBE

Procesos Químicos

- Sol-Gel
- Spray-pirólisis
- Plasma CVD
- Baño Químico
- Láser CVD

Problem 6

Una vez que hayas investigado lo anterior, menciona a grosso modo los métodos de depósito más relevantes y que continuamente mencionamos en clase.

Solution:

- **Deposito mediante Spray pirólisis:** Esta técnica tomó fuerza en los años de 1970 y durante los años de 1980, no siendo retomada de forma generalizada hasta el final de los años de 1990 cuando se demostró que además de ser simple, continua y por tanto fácilmente escalable era muy versátil. En concreto, el detonante fue el trabajo del grupo Brinker publicado en la revista Nature en el año de 1999 en el que demostraba que se podía utilizar para la obtención de materiales con porosidad controlada.[3]

El rocío químico o rocío pirolítico consiste en la pirólisis y /o hidrólisis de un aerosol que llega a un sustrato donde ocurre la descomposición térmica de un compuesto. Esta es una técnica relativamente simple y económica, para obtener películas homogéneas y con buena adherencia al sustrato donde crecen. Si la forma de producir el rocío es a partir de un nebulizador neumático, el método de producir películas se conoce como rocío pirolítico neumático. Si el rocío se obtiene a partir de un generador ultrasónico, se le llama rocío piroso. [4]

Una de las principales ventajas que tienen las técnicas de pirólisis de aerosoles, radica en el proceso de romper la solución de partida en gotas independientes mediante la atomización, donde cada gota contiene la estequiometría y composición de la solución original. Cuando el aerosol atomizado llega a las cercanías del sustrato caliente, el disolvente contenido se evapora y los productos resultantes de la reacción pirolítica se depositan sobre la superficie del sustrato.

Con la temperatura se tiene el control de la reacción química durante el proceso de depósito lo cual determina las propiedades del material depositado. La cristalinidad es un ejemplo de las propiedades que dependen de la temperatura de síntesis y de la cual se desprenden el resto de las propiedades del material.

En cuanto a las propiedades del sustrato, este debe ser elegido en función de sus propiedades térmicas ya que la temperatura de depósito debe de permanecer estable a lo largo del crecimiento. La naturaleza del sustrato tiene gran influencia en la morfología superficial, la adherencia y la cristalinidad de la película depositada. Para un sustrato policristalino, por ejemplo, se inducirá el crecimiento policristalino del material debido a la gran cantidad de centros de nucleación presentes. La tasa de depósito es un parámetro que depende de la temperatura, de la concentración de la solución y de la cantidad de aerosol que llega al sustrato.

- **Metodo Sol-gel:** El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). Se parte de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido o lo que se conoce como “sol” que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. La técnica de sol-gel es un método que tiene muchas ventajas entre las que se pueden mencionar: bajas temperaturas involucradas en la deposición y síntesis de recubrimientos, se puede controlar el espesor, el tamaño de partícula, la morfología y sobre todo es una técnica económica. Como se mencionó antes, este método se basa en transformaciones químicas en los coloides. Los coloides son partículas sólidas con diámetros de 1 a 100 nm. En estas suspensiones, la fase dispersada es tan pequeña que las fuerzas gravitacionales son nulas y las interacciones son dominadas por las fuerzas de corto alcance como la atracción de Van der Waals y las cargas de superficie. Existen diferentes tipos de coloides, como son: Sol- aerosol (neblina y humo) y emulsión. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. [5]
- **Deposito por baño químico:** El método de depósito por baño químico (CBD) fue descrito por primera vez en 1869, y ha sido utilizada desde entonces para la síntesis de películas de diferentes semiconductores. En esta técnica, se parte de una solución acuosa de sales de los elementos del compuesto que se desea obtener. El sustrato es sumergido en esta solución y a la vez la solución es sometida a calentamiento constante por un tiempo determinado, siendo estos los parámetros de depósito y los que proporcionan las propiedades de la película, juntos con las concentraciones de elementos en la solución. En la superficie del sustrato ocurre una reacción química provocando la formación de la película.

Los compuestos que pueden ser depositados deben ser relativamente insolubles, químicamente estables en la solución y deben presentar una precipitación simple en una reacción iónica. Los elementos que forman esta solución serían, un compuesto que aporte los iones metálicos, otro que sea la fuente de los iones no metálicos, un agente complejante y uno que proporcione radicales OH para regular el pH.[6]

- **Evaporación Termica:** Esta técnica en general consiste en evaporar un material sólido, dentro de una cámara que se mantiene a una presión total menor a 1×10^{-6} Torr ($1,3 \times 10^{-4}$ Pa), así, las partículas en la fase de vapor se mueven a través de un medio de baja densidad molecular para finalmente condensar sobre la superficie del sustrato. [7]

Sin embargo esta técnica requiere de diferentes metodologías para poder aumentar la temperatura del material sólido dentro de un vacío del cual se genera el vapor. Uno de ellos, trata de un filamento que se calienta cuando se aplica una diferencia de potencial (Efecto Joule) el cual generalmente está hecho de Tungsteno. Este método se conoce formalmente como evaporación térmica al vacío. Una de las variantes de esta técnica de crecimiento, es la evaporación térmica reactiva. Para este caso en particular el procedimiento es exactamente el mismo, con excepción de la introducción, dentro de la cámara de proceso, de uno o más gases que originan una reacción química con el vapor eyectado del

material sólido; lo que consecuentemente, genera que la naturaleza del depósito sea diferente a la del blanco.

- **Sputtering:** El proceso de erosión catódica básicamente es un método de bombardeo iónico de un material sólido debido al impacto de distintas partículas energéticas, como: iones, átomos, neutrones y electrones; que consigue la deposición en fase de vapor del material bombardeado sobre una superficie, denominada sustrato. En esta técnica, la intensidad del campo eléctrico en las cercanías del cátodo es elevada, de forma que la caída de potencial se produce prácticamente en una región próxima a la superficie del cátodo. En esta pequeña zona los iones, formados en un plasma, son acelerados hacia el material que se desea depositar, es decir el blanco.

Referencias

- [1] Hernandez Colorado Perla Patricia. *Elaboracion y optimizacion de espejos concentradores dobles (Al/-SiO₂/Al/SiO₂) de primera superficie para el sistema hibrido solar-geotermico*. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingenieria, None 2006.
- [2] Milton Ohring. *Materials science of thin films*. Elsevier, 2001.
- [3] Michael L Hitchman and Klavs F Jensen. *Chemical vapor deposition: principles and applications*. Academic Press, 1993.
- [4] Robert G Palgrave and Ivan P Parkin. Aerosol assisted chemical vapor deposition of gold and nano-composite thin films from hydrogen tetrachloroaurate (iii). *Chemistry of Materials*, 19(19):4639–4647, 2007.
- [5] Gaoling Zhao, Hiromitsu Kozuka, Hong Lin, and Toshinobu Yoko. Sol-gel preparation of Ti_{1-x}V_xO₂ solid solution film electrodes with conspicuous photoresponse in the visible region. *Thin Solid Films*, 339(1-2):123–128, 1999.
- [6] Donald M Mattox. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, 2010.
- [7] Jacques Livage. Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesized from alkoxides. *Coordination chemistry reviews*, 190:391–403, 1999.