Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

ESTUDIO DE LA DIFUSION TERMICA ENTRE PELICULAS DE Al_2O_3 y Al

TESIS
MAESTRIA EN CIENCIAS

MANUEL GARCIA MENDEZ

ENSENADA B.C. MEXICO FEBRERO DE 1996

TESIS DEFENDIDA POR

MANUEL GARCIA MENDEZ

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE

Dr. Mario Humberto Farías Sánchez

Director del Comité

Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Miembro del Comité

Dr. Jesús Ma. Siqueiros Beltrones

Miembro del Comité

Dr. Enrique Cuauhtémoc Sámano Tirado

Miembro del Comité

Dr. Alfonso García Weidner

Miembro del Comité

Dr. Ernesto Cota Araiza

Jefe del Departamento de Física de Materiales

Dra. Ma. Luisa Argote Espinoza

Director de Estudios de Posgrado

29 de Febrero de 1996.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA

DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA

ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN TÉRMICA ENTRE PELÍCULAS DE Al_2O_3 Y Al

TESIS

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

MANUEL GARCÍA MÉNDEZ

ENSENADA, B.C., FEBRERO DE 1996.

RESUMEN de la tesis de **MANUEL GARCÍA MÉNDEZ** presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **MAESTRO en CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, México. Febrero de 1996.

ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN TÉRMICA ENTRE PELÍCULAS DE Al_2O_3 Y DE Al

Resumen aprobado por:

Dr. Mario H. Farías Sánchez
Director de tesis

En este trabajo se prepararon películas delgadas de Al_2O_3 y de Al sobre un sustrato de vidrio. Estas películas fueron depositadas por métodos físicos de evaporación dentro de un sistema de alto vacío. La película de aluminio se depositó por el método de evaporación por resistencia sobre un sustrato de vidrio y la película de alúmina se depositó por el método de cañón de electrones sobre la película de aluminio. Posteriormente a la fabricación de la interfaz, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico dentro de una cámara de alto vacío, cada una a un distinto valor de temperatura, con el propósito de promover en el sistema un mecanismo de difusión atómica por agitación térmica. Para estudiar el proceso de difusión, las muestras se analizaron mediante espectroscopía electrónica Auger en la modalidad de perfiles, que nos proporciona como información la relación de concentraciones en función de la profundidad a partir de la superficie de la muestra. Para estudiar las características morfológicas de la superficie, las muestras se analizaron por medio de un microscopio electrónico de barrido. Se calcularon los coeficientes de difusión para cada valor de temperatura de la muestra utilizando dos métodos de ajuste. En base a los resultados derivados del cálculo de los coeficientes de difusión, de la información obtenida a partir de los perfiles de concentración y de las micrografías, se hace un análisis del efecto que tienen los tratamientos térmicos a que fue sometido este sistema de películas delgadas en la difusión por agitación térmica. Se concluye que en la interfaz de las películas alúmina-aluminio se presenta un fuerte efecto de rugosidad y las temperaturas aplicadas no producen una difusión térmica apreciable, sino hasta temperaturas cercanas a 500^0C cuando ésta cobra importancia.

ABSTRACT of the thesis of **MANUEL GARCÍA MÉNDEZ** submitted to the **CENTRO de INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA y EDUCACIÓN SUPERIOR de ENSENADA** in partial fulfillment of the requirements for the degree of **MASTER in SCIENCES** with speciality in **PHYSICS OF MATERIALS**. Ensenada, Baja California, México. February, 1996.

STUDY OF THE THERMAL DIFFUSION BETWEEN Al_2O_3 AND Al THIN FILMS

Abstract approved by:

Dr. Mario H. Farías Sánchez
Thesis Director

In this work, thin films of Al_2O_3 and Al on a glass substrate were prepared. These films were deposited by physical evaporation methods inside a high vacuum system. The aluminium film was deposited by resistive evaporation method, and the alumina, by an electron gun on top of the aluminium film. After the interface fabrication, samples were submitted to a thermal treatment inside a high vacuum chamber, each one to a different temperature value with the purpose to promote in this system a mechanism of atomic diffusion by thermal agitation. In order to study the diffusion process, the samples were analized by means of Auger electron spectroscopy in the depth profile mode, that gives information about the relationship of the concentration as a function of the depth starting from the sample surface. To study the morfologic features of the surface, samples were analyzed by a scanning electronic microscope. The diffusion coefficients were calculated for each sample temperature value ussing two fitting methods. From the results obtained from the calculation of the diffusion coefficients, and the information of the concentration profiles and electron micrographies, an analysis is performed about the effects that the thermal treatment had on the diffusion by thermal agitation in this thin film system. It is concluded that the aluminium-alumina thin film interface presents a strong roughness effect and the applied temperatures do not produce an appreciable thermal diffusion, until temperatures of about 500^0C when it becomes important.

"La ciencia es un árbol con raíces muy

amargas, pero produce frutos muy dulces"

Aristóteles (384-322 a.C.)

DEDICATORIA

A quienes creyeron siempre en mí desde el inicio de mi carrera profesional:

Lic. Manuel García García

Esperanza Méndez de García,

mis padres.

A Manuel Alejandro y Luz Janette García Méndez,

mis hermanos.

A mis familiares.

A todos mis amigos.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Física de la UNAM-Laboratorio de Ensenada, a su personal académico y al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, por el apoyo que me brindaron durante mis estudios y realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado en el transcurso de mis estudios de maestría.

A mi amigo y director de tesis Dr. Mario H. Farías Sánchez, por la paciencia, experiencia y apoyo que recibí de su parte, quien siempre se dió el tiempo para resolver y atender todas mis dudas, dándome absoluta confianza y libertad para realizar mi trabajo, pero sin descuidar en ningún momento el seguimiento de mis actividades para que esta investigación pudiera concluirse.

A mi comité de tesis formado por el Dr. Leonel S. Cota Araiza, Dr. Jesús Ma. Siqueiros Beltrones, Dr. Enrique C. Sámano Tirado y Dr. Alfonso García Weiner, por sus atinados consejos y valiosas sugerencias.

Al personal técnico del IFUNAME, especialmente al Sr. Jesús Nieto, quien se extendió más allá de su deber, trabajando incluso horas extras para llevar a buén término la fabricación de las muestras. Al Ing. Gerardo Soto por el apoyo ofrecido durante al análisis con el SAM y al Ing. Israel Gradilla en la parte de análisis con el microscopio electrónico de barrido. Al técnico Alejandro Tiznado por su asistencia en el taller mecánico y al Sr. Gumesindo Vilchis por el trabajo efectuado en el laboratorio de fotografía.

A mi tía Lic. Josefina García García. A mi tío M.C. Alejandro García García, quien desde el inicio de mi carrera profesional me dió el empuje y la motivación para superarme y seguir estudiando.

A mis amigos y compañeros de Instituto: John Bulictz, Cuauhtémoc Arteaga, Ricardo Rangel, Lamberto Castro, Gabriel Alonso, Jesús Antonio "Olaf", Jorge Villavicencio, Oscar E. Contreras, Armando Reyes, María de la Paz, Lydia.

A mis amigos dondequiera que yo esté: Néstor Valles, Rodolfo "el profe" Cortés, Salomé Canepa, Víctor Coello.

Muy especialmente a Blanca y a Zulema, gracias por su apoyo y hermosa amistad.

Para alguien que ha sido y es muy especial para mí:

Nelly (TQM).

A TODOS MUCHAS GRACIAS.

CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Antecedentes	1
I.2. Interfaz alúmina-aluminio	4
II. MATERIALES Y MÉTODOS	7
II.1. Técnicas de depósito	9
II.1.1. Fuentes de evaporación	10
II.1.1.1. Fuentes de calentamiento por resistencia	11
II.1.1.2. Fuentes de calentamiento por haz de electrones	11
II.2. Fabricación de las películas delgadas	12
II.2.1. Depósito de las películas de aluminio	13
II.2.2. Depósito de las películas de alúmina	13
II.3. Técnicas de análisis y caracterización de las películas	14
II.3.1. Espectroscopía electrónica Auger	16
II.3.1.1. Analizadores de energía para electrones Auger	19
II.3.2. Microscopía electrónica de barrido	22
II.3.3 Análisis de las películas	23
III. DIFUSIÓN	26
III.1. Energía de activación	29
III.2. Mecanismos de difusión	30
III.3. Coeficientes de difusión	33
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
IV. CONCLUSIONES	62

CONTENIDO (Continuación)

	Página
LITERATURA CITADA	64

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Arreglo experimental para el depósito de las películas de Al_2O_3/Al sobre un sustrato de vidrio.	8
2	Volumen de interacción. Las regiones de energía a b y c, se indican en la figura 1.	15
3	Respuesta de la superficie del sólido a un haz primario de fotones o electrones.	16
4	Transición Auger KMN.	17
5	Analizador de espejo cilíndrico (CMA por sus siglas en inglés).	20
6	Diagrama esquemático de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés).	23
7	Flujo de partículas a través de una sección transversal de área.	27
8	Placas rectangulares con concentraciones iniciales C_0 y C_1, donde C_0 se difunde hacia C_1 y viceversa.	36
9	Gráfica de la función de concentración que describe la distribución del aluminio y de la alúmina al difundirse en una región Δx, a través de su interfaz.	36
10	Ilustración esquemática del modelo utilizado para obtener los coeficientes de difusión por medio de la fórmula de la intensidades, entre el 84% y 16% de señal de perfil Auger de concentración.	37
11	Perfil de profundidad por espectroscopía Auger para la muestra no sometida a tratamiento térmico (PP-EA).	41
12	PP-EA para la muestra sometida a tratamiento térmico de 200^0C.	41
13	PP-EA para la muestra sometida a tratamiento térmico de 400^0C.	42
14	PP-EA para la muestra sometida a tratamiento térmico de 500^0C.	42
15	PP-EA para la muestra sometida a tratamiento térmico de 600^0C.	43
16	Micrografía de SEM para la muestra no sometida a tratamiento térmico.	46
17	Micrografía de SEM para la muestra sometida a tratamiento térmico de 200^0C.	46
18	Micrografía de SEM para la muestra sometida a tratamiento térmico de 400^0C.	47

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
19	Micrografía de SEM para la muestra sometida a tratamiento térmico de 500^0C.	47
20	Micrografía de SEM para la muestra sometida a tratamiento térmico de 600^0C.	48
21	a.Curva de ajuste por el método 2, región A, para la muestra sin someter a tratamiento térmico. b.Curva de ajuste por el método 2, región B, para la muestra sin someter a tratamiento térmico.	51
22	a. Curva de ajuste por el método 2, región A, para la muestra a 200^0C. b. Curva de ajuste por el método 2, región B, para la muestra a 200^0C.	52
23	a. Curva de ajuste por el método 2, región A, para la muestra a 400^0C. b. Curva de ajuste por el método 2, región B, para la muestra a 400^0C.	53
24	Curva de ajuste por el método 2 para la muestra a 500^0C. En este valor de temperatura han desaparecido las regiones A y B presentándose, en consecuencia, una sola región de ajuste.	54
25	a. Ajuste de los puntos del coeficiente de difusión del aluminio, como función de la temperatura. b. Ajuste de los puntos del coeficiente de difusión de la alúmina, como función de la temperatura.	57
26	Ajuste de los puntos del coeficiente de difusión para el aluminio y la alúmina, región A, método 2, como función de la temperatura.	58
27	Ajuste de los puntos de coeficiente de difusión para el aluminio y la alúmina, región B, método 2, como función de la temperatura.	58

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Propiedades físicas del aluminio y la alúmina.	6
II	Coeficientes de difusión obtenidos directamente de los PP-EA, por medio de la fórmula de las concentraciones (método 1).	45
III	Coeficientes de difusión obtenidos por medio del ajuste de la solución de la segunda Ley de Fick (método 2).	55
IV	Coeficientes de difusión del oxígeno calculados por Sternitzke y Muller, 1994, para un sistema de películas delgadas Al_2O_3/AlN.	60

ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN TÉRMICA ENTRE PELÍCULAS DE Al_2O_3 Y Al

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Antecedentes

El desarrollo y fabricación de nuevos materiales que posean propiedades distintas a las que la naturaleza nos puede ofrecer, adquiere cada día mayor importancia tanto en el aspecto científico como tecnológico. La necesidad de encontrar materiales que ofrezcan mayor resistencia a los cambios térmicos, a colisiones, que posean mayor conductividad eléctrica o que sean aislantes, entre otras propiedades, ha dado lugar a la creación de nuevos materiales como pueden ser: superconductores, cerámicas ultrafinas con capacidad de resistir calor intenso, aleaciones con constantes físicas modificadas, plásticos ultraduros y otros. Estos materiales se utilizan en componentes que mejorarán el desempeño de aviones, vehículos espaciales, automóviles, circuitos electrónicos y toda una gama de aplicaciones. Por ejemplo, las alas de los transbordadores espaciales están recubiertas de un material compuesto, fabricado a base de una combinación de materiales metal-cerámica que por sus características, permite al vehículo resistir temperaturas extremas al ingresar a la atmósfera. La cola de los aviones F-15 está fabricada con este tipo de materiales, obteniéndose una disminución en el peso total del avión, con el consiguiente ahorro de combustible (Strauch, 1994).

Una parte importante en el campo de investigación de los materiales, consiste en el estudio de las interfaces óxido-metal, definiéndose a la interfaz como la frontera o "superficie intermedia" entre dos materiales diferentes. Estas interfaces óxido-metal tienen la particularidad de que los metales y los óxidos difieren sensiblemente en sus propiedades. Contrario a los metales los óxidos son usualmente quebradizos, su respuesta elástica tiende a

ser más rígida, mientras que eléctrica y térmicamente son aislantes. Por otra parte, las interacciones atómicas de los metales difieren ampliamente de las interacciones atómicas de los óxidos. La estructura atómica de los metales consiste principalmente en la presencia de electrones libres o de conducción por arriba del nivel de Fermi, mientras que en los óxidos predominan los enlaces iónicos y parcialmente covalentes. Debido a esto y a la interacción atómica entre óxido y metal, se deriva la interacción atractiva y la relativa estabilidad termodinámica que presenta la interfaz de estos materiales. Las interfaces óxido-metal constituyen una estructura de dos capas, conteniendo al menos tres elementos químicos (componentes); debido a esto, las interfaces óxido-metal tienden a presentar un comportamiento más complejo que las interfaces constituídas por un sistema de dos componentes. Las interfaces óxido-metal en su mayoría, pueden experimentar reacciones de difusión (Ernst, 1995). La reacción de difusión más simple que puede ocurrir en una interfaz óxido-metal del tipo B_xO_y-A, es la disolución de una capa dentro de la otra, predominando inicialmente la difusión del metal hacia el óxido. El proceso de difusión puede alterar significativamente la estructura microscópica de la interfaz y a su vez, las propiedades macroscópicas del material. La reacción de difusión puede variar con la difusividad de las componentes individuales del sistema y de la estructura cristalina de la especie que posea menor movilidad (Brunner y Hauert, 1991). Sin embargo, las reacciones de difusión adquieren mayor importancia cuando la interfaz se somete a temperaturas altas, a un valor tal que las componentes del óxido comiencen a disociarse.

Dada la importancia de estudio que tiene este tipo de sistemas, es necesario contar con sistemas modelo de interfaces que generen información fundamental acerca de sus

propiedades y características. Un procedimiento experimental para generar este tipo de sistemas es fabricándolas en forma de películas delgadas. Las películas delgadas son sistemas bidimensionales con área superficial mucho mayor a sus dimensiones volumétricas, de espesor menor que 1 micra (Wagendristel y Wang, 1994). Como se requieren cantidades pequeñas de material (decenas a centenas de monocapas), éstas se comportan como superficies o interfaces. Al conocer las propiedades de materiales formados en películas delgadas se pueden mejorar los ya existentes o bien, pueden obtenerse nuevos materiales que amplíen las posibilidades de las aplicaciones tecnológicas, existiendo diversas técnicas para la fabricación de películas delgadas. En la sección II.1 se explicará la técnica de fabricación empleada en este trabajo para la formación de las películas delgadas.

En base a los antecedentes mencionados, aquí se presenta un estudio para una interfaz de alúmina-aluminio. Esta interfaz fue fabricada en forma de película delgada por un método de evaporación física. Posterior al proceso de fabricación, el sistema se sometió a un proceso de difusión por agitación térmica en un intervalo de temperaturas determinado. Después de los tratamientos térmicos, las muestras se analizaron por medio de espectroscopía de electrones Auger (AES por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) para cada valor de temperatura. El foco de interés en este estudio está centrado en los efectos que la temperatura tiene sobre la interfaz, por medio de una evaluación de la movilidad que adquieren las componentes que constituyen al sistema. La evaluación cuantitativa de la movilidad se hace mediante la difusión que adquieren las partículas a través de la medida de los coeficientes de difusión. Al obtener los coeficientes de difusión se podría conocer: qué tanto se afectan las propiedades de este

sistema de películas delgadas óxido-metal debido a la movilidad de sus componentes, si estos cambios modifican las propiedades del sistema y, sobretodo, se pretende que los resultados y conclusiones que se obtengan de este trabajo deriven en información útil para efectos de futuros estudios o aplicaciones. Esta interfaz alúmina-aluminio puede presentarse en un tipo especial de materiales llamados materiales compuestos (Yuen *et al.*, 1993) que resultan de una combinación metal-cerámica con diferentes proporciones de cada una de sus componentes. Los materiales compuestos se empiezan a utilizar mucho en la industria aeronáutica-espacial (Strauch, 1994) y automovilística (Manzano-Ramírez *et al.*, 1993). En forma de película delgada se utilizan como recubrimientos duros. Como resultado de la combinación de estos materiales se obtiene: el aumento de su dureza, resistencia a la fatiga, resistencia a fractura y alta resistencia a los choques térmicos (Strauch, 1994). Cuando la interfaz óxido-metal de estos materiales se somete a temperaturas altas, se presenta la difusión de cada una de sus componentes. Esta difusión a nivel microscópico puede, en consecuencia, alterar las propiedades mecánicas y térmicas del material a nivel macroscópico (Ernst, 1995). Al haber una alteración de sus propiedades, se puede debilitar la estructura del material haciéndose más susceptible a fracturas, perdiendo también su capacidad de resistir valores extremos de temperatura.

I.2. Interfaz alúmina-aluminio

Para fabricar la interfaz óxido-metal, se depositó sobre un sustrato de vidrio una película delgada de aluminio y sobre ella, se depositó una película delgada de alúmina (óxido

de aluminio, Al_2O_3) dentro de un sistema de vacío. Enseguida, se hará una descripción de la características del aluminio y de la alúmina.

El aluminio es un material ligero debido a su baja densidad, es el segundo en maleabilidad dentro de los metales y el sexto en maleabilidad de todos los materiales. En forma de recubrimientos tiene una alta reflectividad a la luz visible y al calor radiante, presentando una alta conductividad térmica (Hammond, 1994). Por su gran afinidad con el oxígeno, casi siempre está cubierto por una capa de oxígeno de 2-3 nm de espesor (Shimizu *et al.*, 1990), formando de esta manera una capa de óxido que lo vuelve estable, protegiéndolo de un posterior ataque por corrosión (O'Connor *et al.*, 1993).

La alúmina es un material insoluble en agua y muy poco soluble en ácidos fuertes, presenta la más alta dureza dentro de los compuestos óxidos y alta resistencia mecánica; su conductividad térmica es relativamente grande dentro de los óxidos y además posee una alta resistividad eléctrica (Miyayama *et al.*, 1991). La alúmina tiene una estequiometría muy bien definida, con una tendencia mínima a formar óxidos diferentes de Al_2O_3 (Contini *et al.*, 1992). En la naturaleza, el Al_2O_3 se encuentra en forma de zafiro. En la tabla I, se hace una lista de algunas propiedades físicas del aluminio y la alúmina.

Para la fabricación de la interfaz, se escogieron ambos materiales por las siguientes razones:

a) Aluminio, por ser un metal resistente a la oxidación.

b) Alúmina, al ser termodinámicamente estable y de estequiometría muy bien definida, aseguraba un depósito estequiométrico (Al_2O_3) al evaporarlo sobre la película de aluminio.

Para el análisis y caracterización se escogieron ambos materiales por la siguiente razón: la técnica de análisis por espectroscopía electrónica Auger es capaz de detectar al aluminio y al óxido de aluminio como si fueran dos elementos distintos. Cada uno de ellos tiene una transición Auger claramente definida, efecto que no se presenta para muchos metales y sus respectivos óxidos. Esto se debe a que el pico Auger característico del aluminio (68 eV) y de la alúmina (51 eV) están lo suficientemente separados y de esta manera, pueden ser detectados con facilidad por el equipo de análisis.

En base a estas razones, se consideró al sistema en película delgada alúmina/aluminio como representativo de una interfaz óxido-metal.

Tabla I. Propiedades físicas del aluminio y de la alúmina.

Propiedad	**Aluminio**	**Alúmina**
Color	Blanco metálico	Blanco translúcido
Estructura cristalina	FCC	Hexagonal
Temperatura de fusión	660.4^{0}C	2050^{0}C
Coeficiente de expansión térmica	23.6 x 10^{-16} / ^{0}C	8.8 x 10^{-6} / ^{0}C
Conductividad térmica	247 W / m-K	39 W / m-K
Conductividad eléctrica	3.8 x 10^7 / ohm-m	10^{-10} - 10^{-12} / ohm-m
Constante dieléctrica	*	10.1
Resistividad eléctrica	2.709 x 10^{-8} ohm-m	10^{10} - 10^{12} ohm-m
Densidad	2.70 g/cm^3	3.97 g/cm^3

II. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se describen los aspectos experimentales para el depósito de las películas delgadas de aluminio y alúmina (Al_2O_3) crecidas sobre un portaobjetos de vidrio. Se describe también el método de depósito efectuado para cada material, así como el análisis y caracterización de las películas.

La película de aluminio se depositó por el método de evaporación por resistencia y la película de alúmina por el método de cañón de electrones. Como el propósito de este trabajo es estudiar la difusión térmica, el sistema de películas delgadas fue sometido a tratamientos térmicos a fin de promover la difusión atómica. El análisis y la caracterización de las muestras multicapas de alúmina/aluminio/vidrio posterior a los tratamientos térmicos, se realizaron con el apoyo de dos técnicas: SEM y AES. Para confirmar la exactitud en la medida del espesor de las películas delgadas, se utilizó un perfilómetro de aguja Dektak-3030 después de que las muestras fueron analizadas y sometidas a tratamientos térmicos.

Los depósitos, tanto del aluminio como de la alúmina, fueron hechos dentro de una cámara de vacío con una presión base de 1.4×10^{-6} Torr. El sustrato fue colocado en una base giratoria para evitar el tener que abrir la cámara después de efectuar el depósito de algún material. La base giratoria se controla por computadora a fin de que el sustrato se coloque en la posición adecuada, justo arriba del material a evaporar (ver figura 1). El sistema de vacío consiste de una bomba mecánica Varian sd-700 y una bomba criogénica Varian 323-0306. Al momento de introducir las muestras, se comienza a operar con la bomba mecánica desde presión atmosférica, hasta una presión final del 1×10^{-2} Torr. En este valor de presión se pone en funcionamiento la bomba criogénica, hasta llegar finalmente a

una presión de 1.4 x 10^{-6} Torr. Este es el valor de la presión base de la cámara de vacío al momento de iniciar el depósito de material. Durante los depósitos, se monitoreó el crecimiento de las películas mediante un monitor de espesor. En un monitor de espesor, se utiliza a una celda de cuarzo como un resonador piezo-eléctrico con una frecuencia característica de vibración (Wagendristel y Wang, 1994). Cuando se deposita sobre la celda de cuarzo un material en película delgada proveniente de la sustancia evaporante, se aumenta la masa del sistema que está oscilando mecánicamente, disminuyendo la frecuencia de resonancia. La masa que incide se registra por el cuarzo como si su espesor se incrementara en un valor ΔD_q, donde D_q es el espesor inicial de la celda de cuarzo. La frecuencia de resonancia cambia como: $f = f_0 - \Delta f$, donde f_0 es la frecuencia característica de vibración de la celda de cuarzoy Δf está relacionado con los parámetros físicos del cuarzo y del material que se está evaporando (densidad y masa atómica).

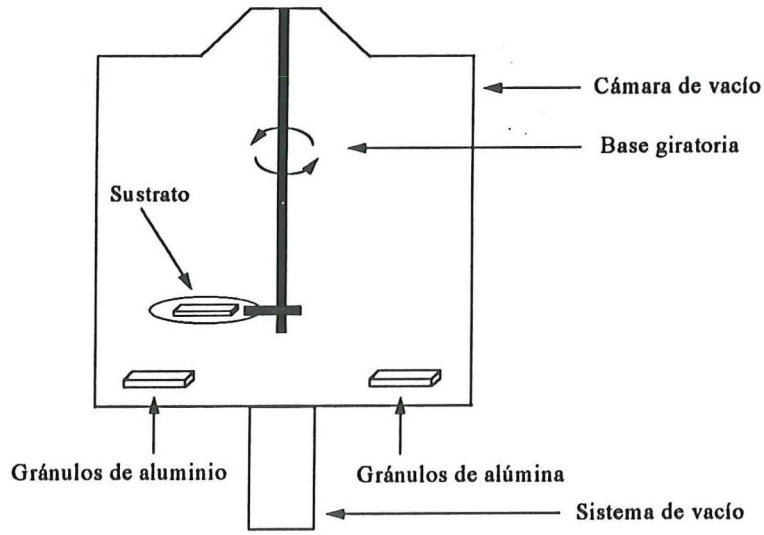

Figura 1. Arreglo experimental para el depósito de las películas de Al_2O_3/Al sobre un sustrato de vidrio.

II.1. Técnicas de depósito

Los métodos de fabricación de películas delgadas se pueden dividir en dos grupos (Campbell, 1974): métodos físicos y métodos químicos.

Los métodos físicos (PVD por sus siglas en inglés) incluyen las técnicas de depósito que dependen de la evaporación o expulsión de material de una fuente.

Los métodos químicos (CVD por sus siglas en inglés) incluyen las técnicas que dependen de una reacción química específica.

Para la fabricación de las películas utilizadas en este trabajo, se empleó la técnica de depósito físico por evaporación. Enseguida, se hará una descripción del método.

Un proceso físico de depósito consiste en general, de tres pasos (Wagendristel y Wang, 1994):

1.- Emisión de partículas desde una fuente.

2.- Su transporte hacia el sustrato.

3.- Su condensación en el sustrato.

En un proceso de evaporación, un vapor es producido por un material localizado en una fuente que puede ser una resistencia eléctrica, un haz de electrones, un haz láser o una descarga de arco. Un gran número de materiales pueden ser evaporados por medio de estas técnicas. La presión necesaria en el sistema de vacío para llevar a cabo un depósito satisfactorio (reducción de óxidos y de impurezas durante el depósito), deber ser menor de 10^{-4} Torr. Las velocidades de evaporación y condensación pueden variar en un amplio intervalo dependiendo del tipo de fuente, de la temperatura y del material utilizado como evaporante.

II.1.1. Fuentes de evaporación

La función de las fuentes de evaporación es convertir al material evaporante en fase vapor por medio de un calentamiento inducido y son clasificadas por el modo de calentamiento utilizado para convertir al material en fase vapor.

Para evaporar materiales en vacío se requiere una fuente de vapor que sostendrá al evaporante durante el proceso de depósito. La fuente de vapor proporciona el calor de vaporización que permite al material evaporante alcanzar una temperatura suficientemente alta, que produzca la presión de vapor y la velocidad de evaporación deseadas sin reaccionar con la fuente. Para evitar la contaminación del material evaporante y en consecuencia, de la película en crecimiento, el material de soporte debe tener una presión de vapor y disociación despreciable a la temperatura de operación. Hay dos tipos de materiales que pueden ser utilizados para este fin: metales refractarios o cierto tipo de materiales no metálicos tales como óxidos y nitruros, habiendo tablas disponibles para encontrar el material de soporte más adecuado para cada elemento evaporante. La velocidad de evaporación de estas fuentes puede cambiar considerablemente debido a condiciones localizadas de variación en la temperatura, humedad y otros factores. Por lo tanto, para un espesor dado de la película, el procedimiento a seguir es colocar en la fuente una cantidad fija en peso de material evaporante, controlando el depósito a través de un monitor de espesor para obtener la velocidad de evaporación y espesor deseado en la película. Estas fuentes de evaporación requieren de una fuente de calentamiento que eleve al material evaporante a la temperatura necesaria para iniciar el proceso de depósito.

II.1.1.1. Fuentes de calentamiento por resistencia

Las fuentes de vapor utilizadas a base de calentamiento por resistencia, son alambres u hojas metálicas que son calentadas al hacerse pasar una corriente entre dos terminales a las cuales se les aplica un voltaje. Estas fuentes de vapor se fabrican de metales tales como tungsteno, molibdeno o tántalo, los cuales tienen altos puntos de fusión y baja presión de vapor, tal que no contaminan al depósito. Se pueden encontrar de varias formas y geometrías, como estructuras en forma de alambre o en forma de lámina; pudiendo tomar estas últimas la forma de botes abiertos.

La alúmina es ampliamente utilizada como material de soporte y puede operar hasta temperaturas de 1900^{0}C, teniendo una conductividad térmica moderadamente alta (39 W/m-K). La alúmina permite transferir la energía de calentamiento de la hoja de metal al material evaporante colocado sobre el recubrimiento de alúmina. La potencia que se le aplica al material de soporte, lo determina el material que se va a evaporar: valores de 1 a 3 kW generalmente son suficientes. La corriente en la fuente puede variar desde 20 hasta 500 Amperes en corriente alterna (Bunshah *et al.*, 1982).

II.1.1.2. Fuentes de calentamiento por haz de electrones

En este tipo de sistema, un haz de electrones es acelerado a energías por arriba de 10 keV y enfocados sobre la superficie del material evaporante. Por este mecanismo, se pueden obtener altas temperaturas, permitiendo evaporar materiales que por medio de otros métodos sería imposible. Además, el haz de electrones se puede enfocar hacia un punto específico del blanco. De esta manera, se puede evaporar material en cantidad limitada,

dentro de un área muy reducida. Un sistema de cañón de electrones consiste en al menos de dos elementos: un cátodo y un ánodo. Es necesario contener este sistema en una cámara de alto vacío con el fin de producir y controlar el flujo de electrones, ya que estos son fácilmente desviados por moléculas de gas. Se mantiene una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo. Esta diferencia va desde algunos kilovolts hasta cientos de kilovolts. Un intervalo normal de operación está entre 10 y 40 kV. En una estructura de cañón de electrones autoacelerada, los electrones abandonan la superficie del cátodo y son acelerados por una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, pasando después a través de un orificio en el cátodo para continuar viajando hasta incidir sobre el material blanco. Los electrones, a su vez, son generados por emisión termiónica. En la emisión termiónica, un alambre de metal o aleación, generalmente de tungsteno o tántalo, se calienta a alta temperatura mediante la aplicación de un voltaje, dando como resultado la emisión de electrones.

Las fuentes de calentamiento por haz de electrones tienen dos ventajas: una densidad de potencia muy alta (Watts/cm^2) y en consecuencia, un amplio margen de control sobre la velocidad de evaporación. Esta técnica se utiliza ampliamente para la preparación de películas de alta pureza (Campbell, 1974).

II.2. Fabricación de las películas delgadas

En esta sección se describen los parámetros técnicos utilizados en la fabricación de las películas de aluminio y alúmina.

II.2.1. Depósito de las películas de aluminio

Dentro de la cámara de vacío, se colocaron para su evaporación los granos de aluminio (granos de 2-10 mm, 99.99% pureza atómica), sobre un bote de molibdeno con una resistencia de 6.5×10^{-3} ohms. El aluminio se depositó sobre un sustrato de vidrio por medio de evaporación térmica. En estas condiciones, se aplicó al bote una corriente alterna de 150 A al momento de iniciar la evaporación, manipulándose el voltaje hasta llegar a una corriente final de 200 A al momento de terminar el depósito. La potencia máxima utilizada fue de 260 Watts. Este fue el único parámetro controlable y la velocidad de depósito fue muy variable durante la evaporación. La presión medida dentro de la cámara durante el tiempo de depósito pasó de 1.4×10^{-6} Torr de presión base al inicio del proceso a 4×10^{-5} Torr al momento de terminar el depósito. El espesor de cada película fue medido durante el depósito utilizando un monitor de espesor Leybold-Inficon con sensor de cuarzo de 6 Mhz (frecuencia característica de vibración), colocado dentro de la cámara junto al sustrato.

II.2.2. Depósito de las películas de alúmina

Dentro de la cámara de vacío se colocó la alúmina (Al_2O_3) en forma de granos de 1-3 mm (99.99% de pureza atómica), evaporándola por medio del cañón de electrones sobre la película de aluminio previamente depositada. Como la alúmina es un material muy estable y con una estequiometría poco variable (Contini *et al*, 1992), primeramente se dejó degasificar durante una hora antes de comenzar el depósito. Para generar el haz de electrones se empleó una fuente con voltaje total de salida de 4 kV. Se varió la corriente de la fuente de120 mA a 150 mA al iniciar y terminar el depósito, respectivamente. El tiempo de evaporación hasta

obtener el espesor deseado fue de 12 min. La presión base al inicio del depósito de alúmina fue de 3.2 x 10^{-5} Torr y de 4 x 10^{-5} Torr al término de éste. Al final de las evaporaciones se obtuvo una capa de alúmina depositada sobre una capa de aluminio, depositado el aluminio a su vez sobre el sustrato de vidrio y conformar en conjunto, el sistema de películas delgadas alúmina/aluminio/vidrio. El espesor medido con el monitor de cuarzo fue de 100 nm aprox. para cada material depositado; sin embargo, al medirse el espesor total del sistema por medio de perfilómetro, éste marcó un valor de 267 nm, donde la mitad de este valor corresponde al espesor de la película de alúmina y la otra mitad al espesor de la película de aluminio.

II.3. Técnicas de análisis y caracterización de las películas

En esta sección se describe en qué consiste cada método utilizado para la caracterización y posterior análisis de las películas delgadas. Se hará primeramente una descripción general de las técnicas de espectroscopías electrónicas de superficies.

En las técnicas espectroscópicas de superficies, un haz de electrones o fotones (comúnmente de rayos X) inciden sobre una muestra, transfiriéndole su energía para excitar y expulsar a otros electrones, ya sea de las capas internas o de la banda de valencia. Los electrones escapan del sólido dentro de un intervalo definido de energías, basándose estas técnicas en el análisis de la distribución de energía de los electrones emitidos de la superficie del sólido. La región en la cual los electrones penetran en la muestra es conocida como el volumen de interacción (figura 2), y alrededor de él se generan varias radiaciones como resultado de una dispersión inelástica (Goodhew y Humphreys, 1988). Aunque se haya

generado radiación dentro del volumen, ésta no es detectable a menos que escape de la muestra. Por esta razón, el análisis que se obtenga de la superficie en estudio, dependerá del tipo de analizador con que se cuente.

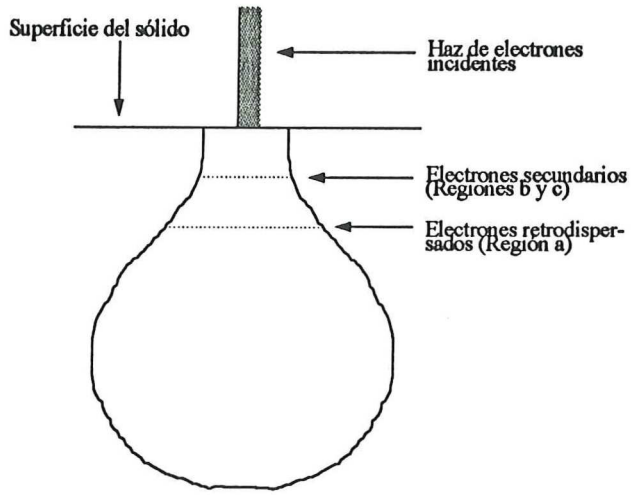

Figura 2. Volumen de interacción. Las regiones de energía, a, b, y c, se indican en la fig.1.

Cuando un haz de electrones emitido de una fuente o cañón de electrones con una energía cinética E_p, llamado haz primario, incide sobre una muestra sólida, ésta, a su vez, emite electrones, llamados electrones secundarios. La respuesta del haz primario consta de tres regiones (figura 3): a) electrones dispersados elásticamente a la energía del haz incidente, b) electrones que han perdido cantidades discretas de energía al ser reflejados por la superficie del sólido, y c) electrones que habiendo perdido su energía cinética dentro del sólido son reemitidos del mismo por procesos indirectos y específicos. La energía que los electrones primarios ceden al sólido es absorbida por los electrones secundarios, que así adquieren la suficiente energía para escapar del sólido. Estos electrones secundarios tienen energía cinética que no excede de algunas decenas de eV y es independiente de la energía de

los electrones primarios. Por su escasa energía, estos electrones secundarios son sumamente sensibles a cambios en la función de trabajo del material. Los rayos X, entre otras aplicaciones, son utilizados para análisis químico. La señal utilizada para el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) es la producida por los electrones secundarios en un intervalo de energía entre 10 y 50 eV aproximadamente (parte c), y en la parte comprendida entre b y c en la figura 3, se encuentra la región en la que se produce la emisión de los electrones Auger.

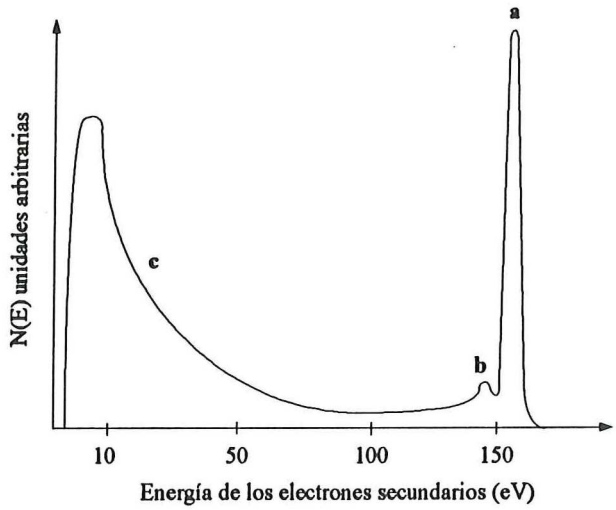

Figura 3. Respuesta de la superficie del sólido a un haz primario de fotones o electrones.

II.3.1. Espectroscopía electrónica Auger

La espectroscopía electrónica Auger, es una técnica que permite obtener la composición química (elemental) de la superficie de un sólido, entendiéndose ésta como las capas atómicas superiores del sólido (de 5 a 20 Angstroms). La emisión Auger y la emisión de rayos X son procesos que se derivan de la desexcitación de un átomo ionizado a un nivel

de menor de energía. La ionización se lleva a cabo, principalmente, durante el paso de los electrones primarios a través del material.

Cuando un átomo se ioniza al removerse un electrón de una de sus capas internas (por ejemplo, la capa K) debido al bombardeo por un haz de electrones o de rayos X, el átomo adquiere un exceso de energía lo cual causa que el ión rearregle sus niveles de energía haciendo que un electrón de una capa superior (capa M) baje a ocupar el agujero inicial. Esto origina una liberación de energía sobrante E(K)-E(M). Esta energía puede disiparse en forma de emisión de un fotón o puede ser transferida a un tercer electrón que se encuentra en una capa superior (en este caso la capa N). Si este electrón adquiere la suficiente energía puede escapar del átomo, llamándosele electrón Auger. El electrón Auger tiene una energía característica para cada elemento químico (figura 4).

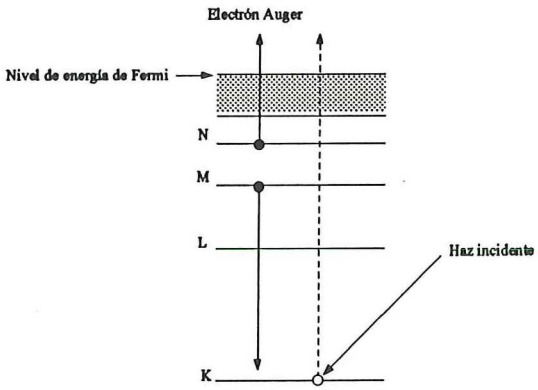

Figura 4. Transición Auger KMN.

En este caso, por lo tanto, la energía cinética del electrón Auger será:

$$E_A = E_K - E_M - E_N - Ø_A, \qquad (1)$$

donde $Ø_A$ es la función de trabajo del material del que está constituído el analizador.

El proceso de emisión de este electrón Auger se llama transición Auger KMN. También se pueden presentar otro tipo de transiciones, tales como KLL, LMM, MNN y otras, teniendo cada una de ellas diferentes probabilidades de ocurrencia. Debido a que las interacciones electrón-electrón son muy fuertes entre electrones cuyas órbitas están muy cercanas, las transiciones más probables son del tipo KLL y LMM. Al menos dos niveles de energía y tres electrones toman parte en el proceso Auger, por lo que esta técnica detecta elementos químicos, con excepción del hidrógeno y el helio.

La alta sensibilidad superficial de la técnica de espectroscopía Auger está determinada por el camino libre medio inelástico de los electrones dentro del material. El camino libre medio inelástico es la distancia promedio que puede viajar un electrón con energía cinética E_K sin sufrir pérdidas de energía. Otros electrones que normalmente son producidos a mayor profundidad, pierden energía mediante interacciones con el plasma electrónico, por excitaciones de orbitales internos o por transiciones interbanda, y al alcanzar la superficie ya no tienen energía definida, esto es, su contribución al espectro electrónico es la de un fondo uniforme sobre el cual destacan las transiciones Auger.

Para llevar a cabo la espectroscopía electrónica Auger, es necesario contar con un sistema de ultra-alto vacío (1×10^{-10} Torr) para que la muestra se mantenga limpia de contaminación. Debido a lo pequeño del camino libre medio inelástico de los electrones Auger. Una contaminación de pocas monocapas atómicas de moléculas adsorbidas en la superficie, o la presencia de moléculas de aire dentro de la cámara, puede oscurecer al espectro Auger.

II.3.1.1. Analizadores de energía para electrones Auger

Para efectuar el análisis por espectroscopía electrónica Auger, existen diversos tipos de dispositivos que permiten colectar a los electrones provenientes de la muestra y analizar su energía cinética, dentro de una ventana energética lo suficientemente pequeña que pueda diferenciar entre las distintas emisiones. Las características más importantes de un analizador de energía es su poder de resolución y la fracción de ángulo sólido $\frac{\Omega}{2\pi}$ que acepta para el análisis. El poder de resolución ρ, se determina por condiciones geométricas del diseño y está relacionada con la energía E de los electrones y del ancho de ventana que permite el analizador, esto es:

$$\rho = \frac{E}{\Delta E}. \qquad (2)$$

El analizador de más uso que se encuentra en los equipos Auger incluyendo el de este laboratorio, es el analizador de espejo cilíndrico (CMA por sus siglas en inglés). Este dispositivo consta de dos cilindros concéntricos entre los cuales pasan los electrones para ser analizados en energía. Dentro del cilindro interno, está colocado el cañón de electrones que efectúa el bombardeo para la excitación (figura 5). La energía del haz primario es típicamente de 2 a 10 keV y el haz de electrones se puede enfocar en la muestra con un diámetro menor a 0.1 μm. Los electrones secundarios emitidos por la muestra pasan por la rejilla de entrada al espacio entre los cilindros, en donde sienten la acción de un campo eléctrico generado por la aplicación de un potencial negativo que se aplica al cilindro externo. Este campo deflecta a los electrones y los enfoca en el detector. Barriendo el

potencial V sobre el intervalo deseado de energía se obtiene directamente el espectro $E \cdot N(E)$, donde N(E) es el número de electrones por unidad de energía.

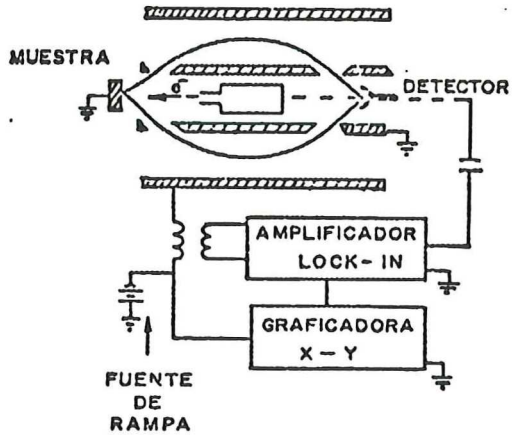

Figura 5. Analizador de espejo cilíndrico (CMA por sus siglas en inglés).

El análisis cuantitativo en la espectroscopía Auger depende de la sensibilidad de las transiciones Auger de los elementos puros. Está dada como: $S = \phi\, \rho$, donde

S = sensibilidad,

ϕ = probabilidad de ionización en el estado inicial,

ρ = probabilidad de emisión de un electrón Auger,

encontrándose tabulado el valor correspondiente a la transición Auger más intensa de cada elemento. La sensibilidad de la plata se toma como referencia, esto es, $S_{Plata} = 1$ para energías del haz primario de 3, 5 y 10 keV. En este método se mide la altura pico-pico en el modo derivado $\frac{dE \cdot N(E)}{dE}$, o el área del pico en el modo directo N(E) de una transición dada, para cada uno de los elementos presentes en la muestra por analizar.

La concentración atómica, C_i, para el elemento I está dada como:

$$Ci = \frac{\frac{Ii}{KiSi}}{\sum \frac{Ij}{KjSj}}, \qquad (3)$$

donde I_i es la altura pico-pico de la transición Auger, S_i es la sensibilidad y K_i es el factor de amplificación del elemento. La suma se efectúa sobre los elementos presentes y la concentración C_i se expresa en porcentaje atómico. Los picos Auger en el espectro de energía son característicos del átomo donde se originan debido a que cada elemento químico tiene distribuídos sus electrones en distintos niveles y subniveles de energía.

Las muestras a ser analizadas en la cámara de vacío tienen una capa de contaminación superficial. Antes de iniciar el análisis por AES, esta capa de contaminación debe removerse, por lo que la muestra es sometida a limpieza por bombardeo de iones de gases nobles. Al limpiar la muestra, se produce una erosión de material en las capas superficiales. Usualmente el gas noble es argón. El bombardeo con iones de argón también es utilizado para remover material de la muestra y hacer análisis Auger simultáneo. Este método es llamado perfil de profundidad por espectroscopía Auger (PP-EA). En PP-EA se utiliza erosión con iones de argón (con energías entre 0.5 y 5 keV) para remover continuamente y de manera controlada, los átomos de la superficie del material, exponiendo cada vez capas más profundas de la muestra para ser analizadas por AES. En este tipo de análisis, se registran las intensidades i de las transiciones Auger de los elementos de interés como función del tiempo de erosión iónica. Después de calibrar estos datos en función de la concentración y espesor erosionado, se obtiene un perfil de profundidad que muestra la composición como función de la profundidad de la muestra, C(x) vs x. La ventaja de esta técnica en el caso de una remoción por erosión homogénea, es que se pueden obtener

resoluciones de profundidad de ~1nm, limitada por la profundidad de escape de los electrones Auger. Aun en caso de no presentarse condiciones de homogeneidad, la resolución de profundidad es de aproximadamente 10 nm. El problema más importante a resolver en un perfil Auger de profundidad es el de calibrar la intensidad Auger i y el tiempo de erosión, en términos de la concentración C y la profundidad x, respectivamente. Para la intensidad y la concentración, las señales Auger son cuantificadas por medio de factores de sensibilidad tabulados en manuales. Para el tiempo de erosión y la profundidad del análisis, el problema puede ser resuelto midiendo experimentalmente *in situ* el espesor de la muestra (Pamler, 1987).

II.3.2. Microscopía electrónica de barrido

El SEM emplea un haz de electrones que inciden sobre la muestra. El microscopio electrónico de barrido se utiliza para estudiar las características topográficas de la superficie. La imagen se obtiene por medio de los electrones secundarios que emergen de la muestra cuando es sometida a un bombardeo de un haz de electrones. Cuando se producen electrones por medio de emisión termiónica, éstos son acelerados a una energía entre 2 y 40 keV, dos o tres lentes condensadores coliman al haz de electrones teniendo un diámetro de 2 a 10 nm cuando incide sobre la muestra. El haz colimado de electrones se barre a través de la muestra por medio de bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía u otro tipo de radiación que se emite de cada punto sobre la superficie de la muestra en análisis. Los electrones provenientes de la muestra se envían a un centellador en una pantalla de fósforo. La luz es transmitida a un

fotomultiplicador que convierte a los fotones en pulsos de electrones y los pulsos son amplificados y utilizados para modular la intensidad del tubo de rayos catódicos (CRT por sus siglas en inglés). Cuando el haz de electrones golpea en la pantalla del CRT se produce un punto luminoso. El CRT absorbe la energía cinética de los electrones bombardeados, reemitiendo energía a una frecuencia baja en el espectro visible (figura 6). El punto luminoso dentro del CRT barre de un modo similar a un receptor de televisión, obteniéndose de esta manera una imagen de la muestra, que permite observar en detalle sus características morfológicas (Goodhew y Humphreys, 1988).

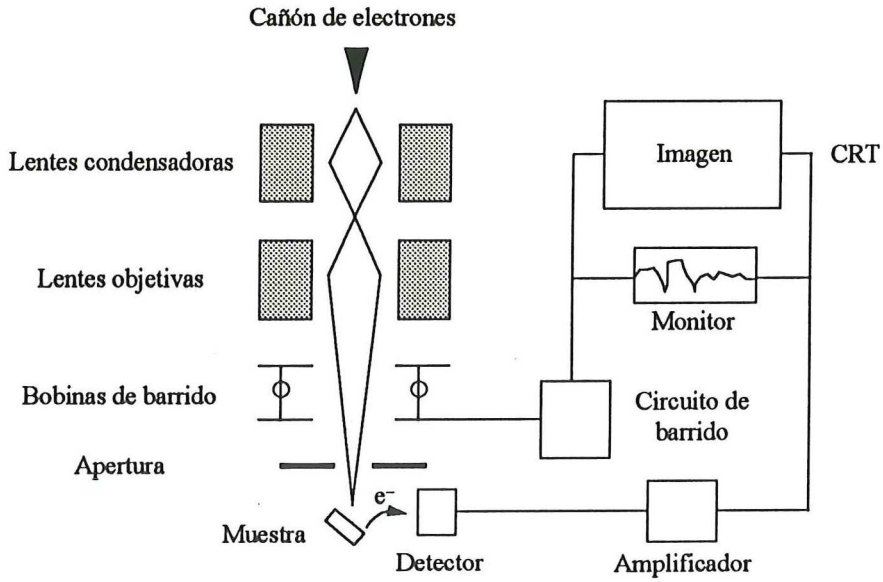

Figura 6. Diagrama esquemático de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

II.3.3. Análisis de las películas

Las películas delgadas de alúmina/aluminio/vidrio se analizaron mediante la técnica de PP-EA. Las muestras fueron previamente sometidas a tratamientos térmicos dentro de una cápsula de cuarzo a la que se le hizo un vacío por medio de una bomba turbomolecular,

que alcanza una presión de aprox. 1 x 10^{-5} Torr, esto con el fin de evitar la adsorción de contaminantes durante el proceso de calentamiento. Las muestras fueron divididas en 6 partes y cada pieza se calentó a una temperatura distinta durante un tiempo de dos horas. Las temperaturas fueron las siguientes: 200, 400, 500 y 600^{0}C, dejando también para análisis Auger una muestra sin calentar. Posteriormente se analizaron en un sistema Auger Perkin-Elmer PHI-595 con una presión base de 1 x 10^{-10} Torr, a una energía del haz incidente de 3 keV para cada espectro. El análisis de cada muestra se hizo mediante el siguiente procedimiento: se obtuvo cada espectro por medio de análisis Auger puntual (PAES por sus siglas en inglés). El diámetro del haz de electrones utilizado en el análisis es de 0.5 μm^2 aprox. Después de obtener el primer espectro, se realizó erosión con iones de argón durante un tiempo de 5 minutos y se obtuvo el segundo espectro. Posteriormente se volvió a erosionar obteniéndose el siguiente espectro y así sucesivamente. La presión de argón al momento de realizar las erosiones fue de 1 x 10^{-8} Torr y la energía de los iones de argón de 4 keV. El análisis dejaba de realizarse cuando los espectros Auger detectaban la señal de silicio proveniente del sustrato, al final de las películas. De cada espectro, correspondiente a cada muestra, se obtuvo directamente la intensidad de cada elemento en función del tiempo de erosión. Las concentraciones fueron obtenidas de las intensidades de los espectros Auger en modo derivado, tomando en cuenta el factor de sensibilidad de cada elemento. Posterior al análisis de PP-EA, se obtuvieron micrografías con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300. Después del análisis por PP-EA y SEM, se midió el espesor de las muestras con un perfilómetro Dektak-3030. Dado que los tiempos de erosión de las películas fueron similares, se hizo la conversión de la escala del tiempo de erosión a

profundidad de la muestra utilizando una relación lineal, esto es, el espesor total dividido entre el tiempo de erosión. Finalmente se obtuvieron gráficas de concentración *vs* profundidad y por medio de éstas, se calcularon los coeficientes de difusión para cada valor de temperatura.

Los análisis por PP-EA en lugar de mostrar para el sistema Al_2O_3/Al/vidrio una capa de aluminio y sobre ésta una capa de alúmina con una interfaz alúmina-aluminio claramente definida, éstos mostraron un efecto de mezclado entre la película de aluminio y la película de alúmina; esta mezcla entre ambos materiales pudo ocasionar que los tiempos de erosión fueran iguales a lo largo del análisis por PP-EA. Por esta razón se consideró una relación lineal, siendo que la razón de erosión (átomos expulsados del material al incidir sobre él un átomo de argón) para el aluminio y la alúmina difieren en un factor de 10 aprox. Estos efectos de mezclado en las películas y la evidencia de este comportamiento en los PP-EA se discutirán más adelante en el capítulo IV.

III. DIFUSIÓN

En esta sección se presenta una descripción del fenómeno la difusión, así como una explicación y justificación del modelo matemático utilizado en este trabajo con el fin de obtener los coeficientes de difusión para el sistema de películas delgadas alúmina/aluminio/vidrio.

La difusión es el proceso de transporte de materia de un lugar a otro o de un sistema a otro como resultado de un movimiento atómico; es decir, un transporte de materia a través de las superficies y dentro del volumen. Por ejemplo, se produce difusión de partículas de gas a través de un orificio desde una región de mayor presión hasta una región de menor presión. Las partículas en general (sólidos, líquidos y gases), se difunden por un gradiente de concentración hasta llegar al equilibrio. Otros ejemplos de fenómenos de transporte son: la conducción térmica, que es el transporte de energía calorífica en un gradiente de temperatura. La conducción eléctrica es el transporte de carga (por iones o electrones) en un gradiente de potencial eléctrico (Atkins,1991).

Si un componente tiene gradientes de concentración y si el sistema se mantiene a temperatura (T) y presión (P) constantes, habrá una tendencia a una condición de equilibrio en la cual se igualen los gradientes de concentración. La componente se difundirá al pasar de una región de alta concentración a otra de baja concentración.

Observaciones experimentales sobre fenómenos de transporte, han demostrado que el flujo (J) o cantidad de partículas que pasan a través de una área unitaria por unidad de tiempo, es proporcional a un gradiente de concentración por unidad de longitud, medido este gradiente en un eje normal a la sección transversal de área (figura 7).

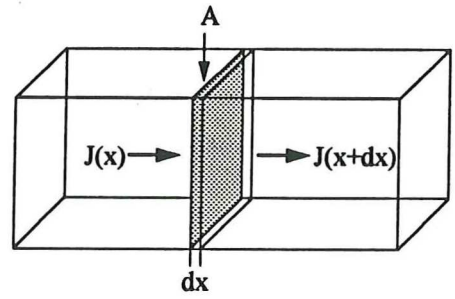

Figura 7. Flujo de partículas a través de una sección transversal de área.

Sea:

J = número de partículas de las especies difusivas pasando a través de una unidad de área por un plano normal a un eje (átomos/tiempo-área).

C = concentración de partículas de estas especies en este plano (átomos/volumen).

Partiendo del enunciado se tiene:

$$J \propto \frac{\partial C}{\partial x}, \tag{4}$$

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x}, \tag{5}$$

donde D es el coeficiente de difusión. El coeficiente de difusión mide la movilidad de las partículas debido a su energía térmica. Las unidades para este coeficiente de difusión más comúnmente utilizadas para D son cm^2/seg. La ecuación (5) se conoce como la primera ley de Fick de la difusión. El signo negativo significa que la difusión tiene lugar en la dirección opuesta al incremento de la concentración.

Consideremos ahora una placa delgada de sección transversal A extendiéndose desde x hasta x+dx, donde su densidad de partículas (concentración) en x al instante t es C y JA es el número de partículas que entran en la placa por unidad de tiempo (figura 7). Entonces, el aumento de concentración en el interior de la placa con volumen Adx debido al flujo proveniente de la izquierda es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J(x)A}{Adx}, \tag{6}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J(x)}{dx}. \tag{7}$$

El flujo de salida a través de la derecha será:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J(x+dx)A}{Adx}, \tag{8}$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{J(x+dx)}{dx}. \tag{9}$$

El flujo neto en la región dx es la diferencia entre el flujo que entra desde la región de concentración alta (izquierda) y el flujo que sale hacia la región de concentración baja (derecha). La velocidad en la variación de la concentración será:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{[J(x) - J(x+dx)\ ]}{dx}, \tag{10}$$

obteniéndose en el límite el siguiente resultado:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}. \tag{11}$$

Derivando la ecuación (5) con respecto a x se tiene:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \tag{12}$$

sustituyendo la expresión (11) en (12), se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \tag{13}$$

La ecuación (13) es la segunda ley de difusión de Fick. Para la formulación de ambas leyes (ecs.5 y 13) se consideró una difusión unidimensional: el flujo de partículas a través del medio ocurre solamente en dirección perpendicular a la sección transversal de área.

III.1. Energía de activación

Si en un sólido hay un gradiente de concentración de vacancias o de átomos de impurezas, habrá un flujo de ellos moviéndose a través del sólido de una región de mayor concentración a otra de menor concentación hasta llegar a la condición de equilibrio. Partiendo de esta consideración, se llegó a la formulación de la primera y segunda Ley de Fick de la difusión (ecuaciones 5 y 13). Sin embargo, aun cuando existe un gradiente de concentración, el átomo se encuentra en una posición de equilibrio dentro de la red y para comenzar a difundirse, tiene que superar la barrera de energía potencial que lo rodea (Gravil y Holloway, 1994), en donde la cantidad de energía necesaria para que el átomo escape de su posición de equilibrio, depende de la altura de esta barrera de energía. Experimentalmente, se ha encontrado que el coeficiente de difusión varía con la temperatura según la siguiente expresión:

$$\mathrm{D(T)} = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{KT}\right), \tag{14}$$

donde D_0 es la difusividad o valor máximo que tomaría D conforme T se incrementa grandemente (tendiendo a infinito), T es la temperatura, K es la constante de Boltzmann y E_A es la energía de activación, la cual representa la altura en barrera de energía que tiene que superar el átomo para comenzar a migrar de un sitio a otro.

Graficando logarítmicamente los coeficientes de difusión contra el inverso de la temperatura, se obtiene una gráfica llamada curva de Arrhenius (figs.25a y 25b), donde la pendiente nos da la energía de activación E_A y la intersección de la recta con el eje lnD nos da la difusividad D_0 (Wu y Tsong, 1994).

III.2. Mecanismos de difusión

Los mecanismos de difusión atómica describen cómo se mueven los átomos dentro del sólido y a través de la superficie. La difusión de un átomo activado térmicamente, saltando de un sitio a otro, ocurre después de que ha superado la barrera de potencial estático que lo rodea (sección III.1). Cada mecanismo de difusión se distingue de otro por el tipo de movimiento o salto que efectúa el átomo para moverse a través de la red cristalina. Para estudiar el mecanismo de difusión atómica, se considera que el movimiento de los átomos ocurre a través de un arreglo cristalino altamente ordenado, esto permite describir a los mecanismos de difusión en términos simples. En una red cristalina se restringen los posibles movimentos de los átomos a sitios energéticamente favorables. Estos saltos siguen direcciones al azar, emigrando el átomo de un sitio a otro del cristal

Los mecanismos de difusión son los siguientes (Manning, 1968):

1. Por intercambio.

2. De anillo.

3. Intersticial.

4. Intersticial indirecto.

5. Por grupo.

6. Por vacancias.

7. Por divacancias.

8. Por relajación.

9. Por dislocaciones de tubo.

10. Por fronteras de grano.

11. Por superficies.

Mecanismo de difusión por intercambio.- Este mecanismo consiste en el intercambio directo de dos átomos vecinos. En este caso, los átomos requieren comprimirse considerablemente para efectuar el salto e intercambiar posiciones, por lo que este mecanismo se puede pesentar en estructuras cristalinas poco empaquetadas.

Mecanismo de difusión de anillo.- Este mecanismo es una variante del mecanismo de intercambio. En este caso, un número de átomos, tres o más, están colocados a manera de círculo, moviéndose en rotación con un radio de una distancia atómica.

Mecanismo de difusión intersticial.- En este mecanismo, el átomo se mueve a través del cristal, saltando directamente de un sitio intersticial a otro. Este mecanismo puede ocurrir debido a la presencia de impurezas atómicas en la red cristalina y es llamado también mecanismo intersticial directo.

Mecanismo intersticial indirecto.- En este mecanismo, el átomo no se mueve directamente hacia un sitio intersticial, sino que se mueve a través de la red empujando a otro átomo colocado en un sitio intersticial y el átomo desplazado se mueve hacia otro sitio intersticial vecino.

Mecanismo de difusión por grupo.- En este mecanismo, un átomo adicional se introduce en una hilera de átomos altamente empaquetada. Cada átomo en la hilera es desplazado de su posición de equilibrio en la red hacia algún otro sitio. Este mecanismo desplaza a cada átomo del grupo en una distancia atómica.

Mecanismo de difusión por vacancia.- Cuando un cristal está en equilibrio térmico a una temperatura por arriba del cero absoluto, contiene un cierto número de sitios vacantes en la red. Estos sitios vacantes proporcionan a los átomos sitios para emigrar de un lugar a otro. En este mecanismo, un átomo se mueve hacia un lugar vacante, ocupándolo en su lugar otro átomo.

Mecanismo de difusión por divacancia.- La difusión por medio del mecanismo de divacancias o pares de vacancias ligadas, puede presentarse a temperaturas altas, siendo esta la condición bajo la cual el cristal es capaz de crear sitios vacantes por pares.

Mecanismo de difusión por relajación.- Este es un mecanismo modificado de vacancias. Cuando se pierde la estructura regular del cristal en una región específica, se forman sitios vacantes. Los átomos que se encuentran en esta región se difunden por medio de un movimiento similar al que describe un grupo de átomos dentro de un líquido.

En los últimos tres mecanismos mencionados se presenta difusión donde la estructura regular de la red se rompe. La difusión puede ocurrir más fácilmente en regiones

abiertas del cristal, como son dislocaciones, fronteras de grano y superficies. Debido a que el número de dislocaciones es poco dependiente de la temperatura, hace que el mecanismo por dislocaciones tenga un comportamiento diferente a los que involucran defectos puntuales, como son las vacancias o los átomos intersticiales, cuya concentración se incrementa con la temperatura. Esto permite que los defectos se puedan dividir en dos categorías:

a) Defectos que presenta la red cristalina cuando su estructura regular se pierde: dislocaciones, fronteras de grano, superficies.

b) Defectos puntuales que presenta la red cristalina dentro del volumen: vacancias, átomos intersticiales.

III.3. Coeficientes de difusión

En esta sección se hará una explicación de la metodología utilizada para obtener los coeficientes de difusión de nuestro sistema de películas delgadas alúmina/aluminio/vidrio.

Para la parte experimental del estudio del proceso de difusión, se debe contar con un método que provea como información necesaria la medida de la composición como función de la profundidad (espesor) de la muestra esto es, $C=C(x)$. Esta información se obtuvo por medio de la técnica de PP-EA.

Después de obtener las gráficas de concentración como función del espesor de las muestras, lo siguiente es aplicar un modelo matemático que permita obtener los coeficientes de difusión a partir de los datos experimentales. Para aplicar la técnica de perfiles de profundidad por espectroscopía Auger en el estudio del proceso de difusión, es necesario resolver la ecuación de Fick con las condiciones de frontera apropiadas.

Resolviendo la segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \tag{13}$$

aplicando las condiciones iniciales: $C = C_{0Al}$, $x > 0$, $t = 0$, y las condiciones de frontera: $C = C_{1(Al2O3)}$, para $x = 0$, $t > 0$ (Crank, 1975), se llega a la siguiente solución:

$$C(x,t) = C_{0Al}erf(x,t) + C_{1Al_2O_3}erfc(x,t), \tag{15}$$

donde:

$$C_{0Al}erf(x,t) = \frac{C_{0Al}}{\sqrt{\pi Dt}}\int_0^x \exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right)d\xi \tag{16}$$

$$C_{1Al_2O_3}erfc(x,t) = \frac{C_{1Al_2O_3}}{\sqrt{\pi Dt}}\int_x^\infty \exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right)d\xi\ , \tag{17}$$

y erf es la función error definida de la siguiente manera:

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \exp\left(-\eta^2\right)d\eta, \text{ y} \tag{18}$$

$$erfc(x) = 1 - erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^\infty \exp\left(-\eta^2\right)d\eta. \tag{19}$$

Si se realiza la sustitución , $\eta = \frac{\xi}{2\sqrt{Dt}}$ (Crank, 1975) en las ecuaciones (16) y (17), se llegará a la siguiente forma para la solución de la ecuación (15):

$$C(x,t) = C_{0Al} erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + C_{1Al_2O_3} erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \tag{20}$$

Esta ecuación es la solución de la segunda Ley de Fick para una placa rectangular en un medio semiinfinito con las concentraciones C_{0Al} y C_{1Al2O3} mantenidas como constantes, D es el coeficiente de difusión independiente de la concentración, donde la longitud de difusión es menor que el espesor de la placa.

En nuestro caso particular, consideramos a las películas de alúmina y de aluminio, como dos placas rectangulares unidas una a la otra, donde el espesor de cada una de ellas es mayor que la longitud de difusión. C_{1Al2O3} es la concentración inicial de alúmina y C_{0Al} es la concentración inicial de aluminio (figura 8). El primer término del lado derecho de la ecuación (20) es el comportamiento que describe la distribución de la concentración del aluminio al difundirse hacia la capa de alúmina, mientras que el segundo término describe el comportamiento de la distribución de la concentración de alúmina al difundirse hacia la capa de aluminio (figura 9).

El coeficiente de difusión D puede obtenerse calculando directamente del perfil de composición, entre el 84% y 16% de los puntos (Viefhaus *et al.*, 1994). Si el ancho de la composición obedece a la función error, la localización de la interfaz puede determinarse por la desviación standard σ. La resolución de profundidad Δx, se define por el valor 2σ, que

corresponde a la duración del tiempo de erosión para el decrecimiento de la señal Auger del 84% al 16% de su intensidad (figura 10).

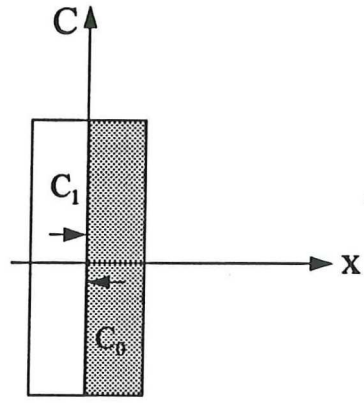

Figura 8. Placas rectangulares con concentraciones iniciales C_{0Al} y C_{1Al2O3}, donde C_{0Al} se difunde hacia C_{1Al2O3}, y viceversa.

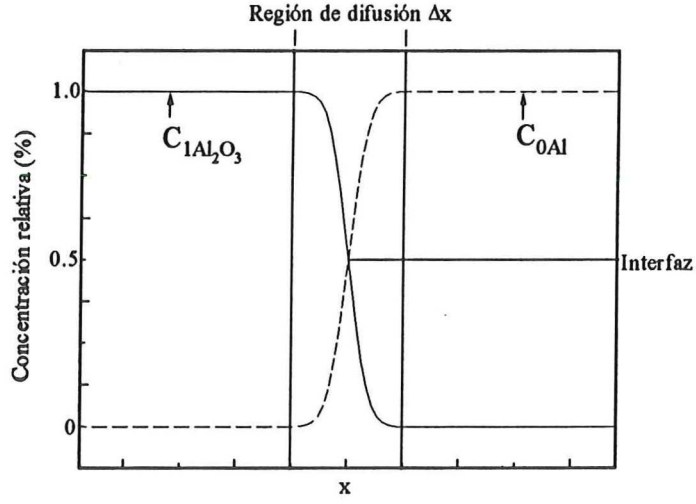

Figura 9. Gráfica de la función de concentración, que describe la distribución del aluminio y de la alúmina al difundirse en una región Δx a través de su interfaz, donde $x = \frac{x_T}{2\sqrt{Dt}}$, y x_T es el espesor total del sistema.

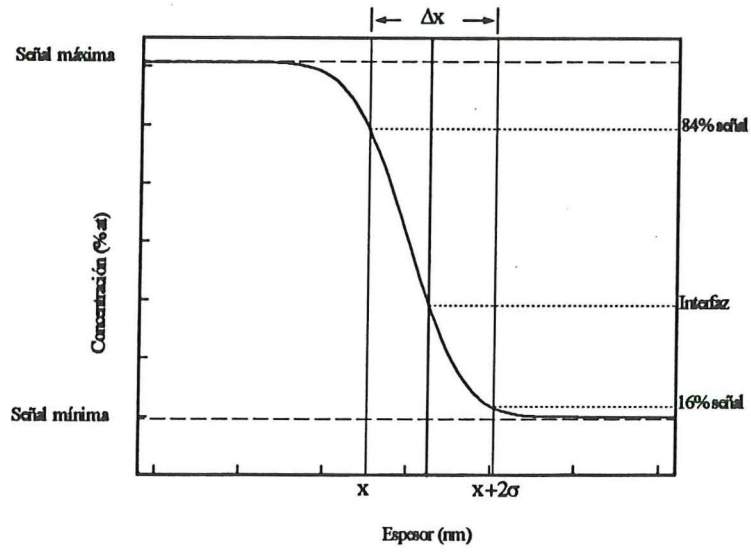

Figura 10. Ilustración esquemática del modelo utilizado para obtener los coeficientes de difusión, por medio de la fórmula de la intensidades, entre el 84% y 16% de señal en el perfil de concentraciones Auger.

Por otro lado, la función gaussiana se define de la siguiente manera:

$$P(x_1 < x < x_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{x_1}^{x_2} \exp - \frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{x}}{\sigma}\right)^2 dx . \tag{21}$$

Comparando los exponenciales de las ecuaciones (16) y (17) con el de la ecuación (21), se tiene: $\xi = x - \bar{x}$ y $2\sigma^2 = 4Dt$, por lo tanto,

$$\sigma = \sqrt{2Dt} . \tag{22}$$

Como la resolución en profundidad tiene un valor 2σ para el intervalo Δx (definido arriba), entonces, los límites para la integral de la ecuación (21) serán:

$$P(\bar{x},\bar{x}+2\sigma)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\int_{\bar{x}}^{\bar{x}+2\sigma}\exp-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x^2}{\sigma^2}\right)dx. \tag{23}$$

Tomando un intervalo de [$0.84C_{0Al}$, $0.16C_{0Al}$], y de [$0.84C_{1Al2O3}$, $0.16C_{1Al2O3}$] para los límites de las integrales de las ecuaciones (16) y (17), respectivamente, se tiene:

$$\Delta C_{Al_2O_3}=\frac{C_{1Al_2O_3}}{2\sqrt{\pi Dt}}\int_{x_{84\%}}^{x_{16\%}}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right)d\xi, \tag{24}$$

$$\Delta C_{Al}=\frac{C_{0Al}}{2\sqrt{\pi Dt}}\int_{x_{16\%}}^{x_{84\%}}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right)d\xi. \tag{25}$$

Comparando el límite de la integral de la ecuación (24) con el límite de la integral de la ecuación (23) obtenemos:

$$x_{16\%}=\bar{x}+2\sigma, \tag{26}$$

$$x_{84\%}=\bar{x}. \tag{27}$$

Restando la ecuación (26) de (27) resulta:

$$\Delta x=2\sigma, \tag{28}$$

y sustituyendo en (28) el valor encontrado para σ en la ecuación (22), obtenemos el siguiente resultado:

$$\Delta x=\sqrt{8Dt}, \tag{29}$$

donde Δx es la separación entre el 84 % y el 16 % de la señal de concentración del PP-EA (figura 10), D es el coeficiente de difusión y t el tiempo de calentamiento.

De esta manera, queda demostrada la fórmula utilizada en este trabajo para obtener los coeficientes de difusión a partir de nuestros datos experimentales.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 11 a 15 muestran los PP-EA de nuestro sistema de películas delgadas para cada valor de temperatura. En cada PP-EA, de izquierda a derecha, se encuentra la capa de alúmina, siguiendo después la interfaz, la capa de aluminio y finalmente el sustrato.

En la figura 11, correspondiente a la muestra a temperatura ambiente (TA) o no sometida a tratamiento térmico, se puede observar la interfaz entre la capa de aluminio y la de alúmina. La interfaz se define como el punto donde la concentración del aluminio crece rápidamente y la de la alúmina decrece (145 nm en la figura 11). La concentración de oxígeno presenta cambios conjuntos con la concentración de alúmina, ya que ambos elementos forman el compuesto Al_2O_3. A pesar de que la capa superficial corresponde al depósito de alúmina, la gráfica muestra una concentración aproximada del 40% de aluminio al inicio del análisis. Al llegar a la interfaz, la señal de aluminio se incrementa y la señal de alúmina comienza a decrecer. Sin embargo, se puede observar que la interfaz no es abrupta, presentando ambas capas una aparente tendencia de intermezclarse una con la otra. Este aparente intermezclado entre capas puede deberse a varios factores, entre ellos: a un efecto de rugosidad superficial entre la película de alúmina y la de aluminio, debido a posibles granos de tamaño considerable de cada material que pudieron ser generados durante el proceso mismo de depósito, o al análisis por AES al bombardear a la muestra con iones de argón. Al estar en contacto entre sí ambas capas de material, los sitios vacantes o islas pueden favorecer que granos de cada capa se erosionen conjuntamente en la interfaz durante el proceso de análisis aun sin darle tratamientos térmicos a las muestras. La figura 12, correspondiente a la muestra sometida a tratamiento térmico de 200^0C, presenta también una

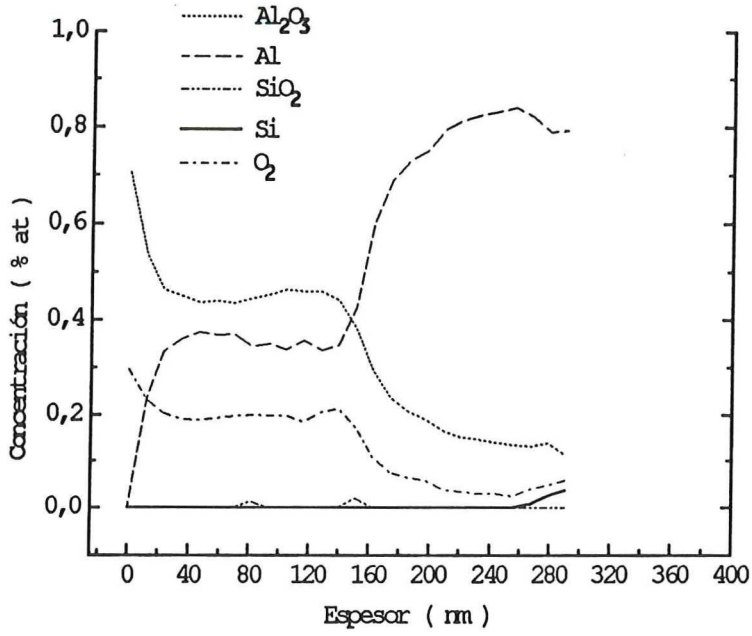

Figura 11. PP-EA para la muestra no sometida a tratamiento térmico.

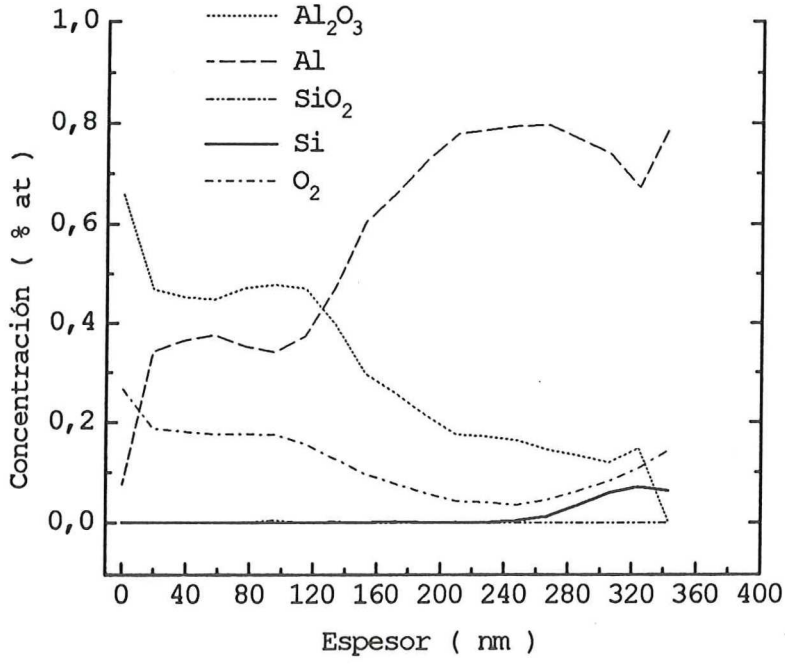

Figura 12. PP-EA para la muestra sometida a tratamiento térmico de 200^{0}C.

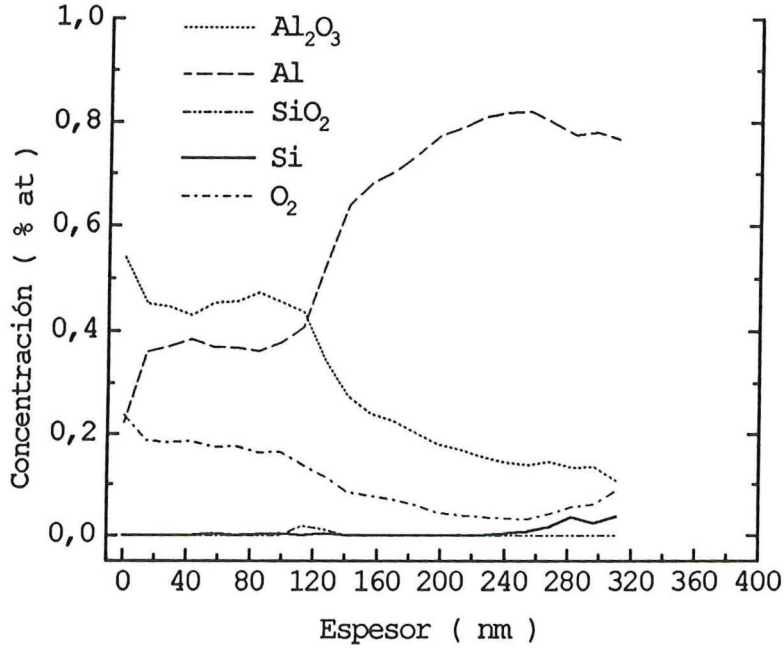

Figura 13. PP-EA para la muestra sometida a tratamiento térmico de 400^{0}C.

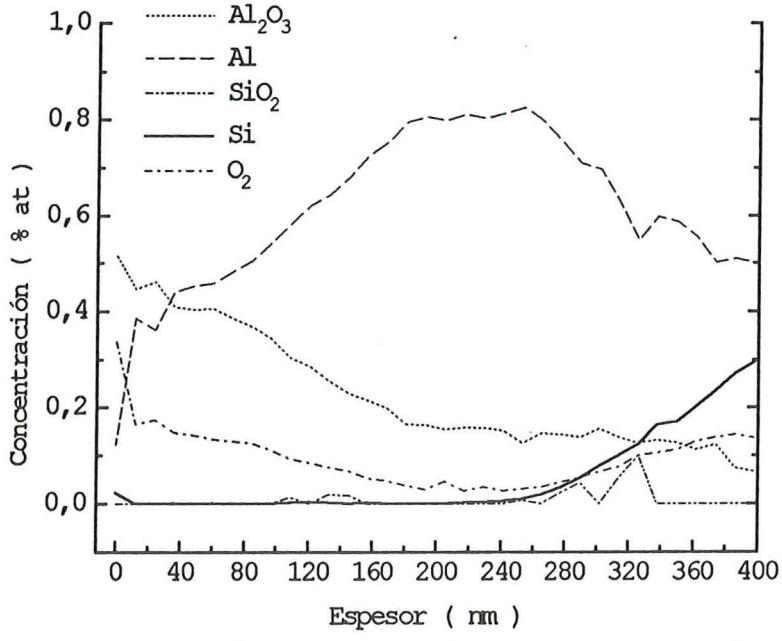

Figura 14. PP-EA para la muestra sometida a tratamiento térmico de 500^{0}C.

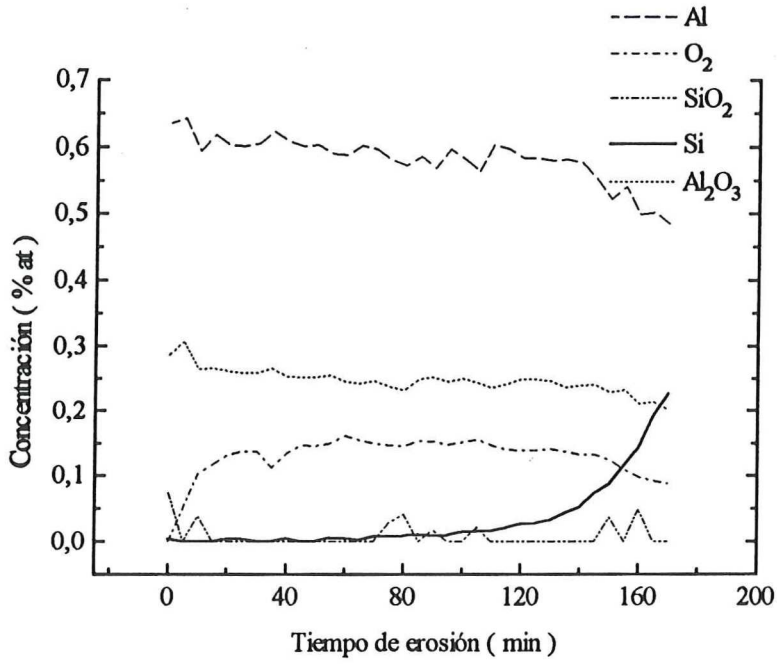

Figura 15. PP-EA para la muestra sometida a tratamiento térmico de 600^0C.

aparente tendencia de intermezclado entre capas de material, predominando principalmente de la capa de aluminio hacia la de alúmina. Se puede también notar que la interfaz en esta figura está más corrida hacia la izquierda, que la interfaz de la figura 11. Esto debido a la difusión de un material hacia el otro.

Comparando cualitativamente la muestra sometida a tratamiento térmico de 200^{0}C (figura 12), con la muestra sometida a tratamiento térmico de 400^{0}C (figura 13), se observa que los perfiles son parecidos, con la misma tendencia de la interfaz en recorrerse hacia la izquierda, aunque no de manera tan significativa como en el caso anterior.

Comparando cualitativamente la figura 11, de la muestra sin tratamiento térmico, con la figura 14, correspondiente a la muestra sometida a tratamiento térmico a 500^{0}C, se pueden observar grandes diferencias entre ellas. La figura 14 muestra que el aluminio está presente en ambas películas en concentraciones importantes, casi desapareciendo la definición de las capas.

La figura 15 corresponde a la muestra sometida a tratamiento térmico de 600^{0}C. En esta muestra, como era de esperarse, las capas se han mezclado completamente debido a la difusión inducida por el tratamiento térmico cerca del punto de fusión del aluminio. Este resultado se complementa con las observaciones anteriores en las cuales, conforme la temperatura se incrementa, la interfaz se hace cada vez más difusa.

En la tabla II, se incluyen los cálculos de los valores de los coeficientes de difusión para el aluminio y la alúmina usando la ecuación (29), teniendo como parámetros el tiempo de calentamiento y el espesor medido en cada una de las muestras, para cada valor de temperatura. A este procedimiento se le llamó método 1.

Tabla II. Coeficientes de difusión obtenidos directamente de los perfiles de concentración Auger por medio de la fórmula de las concentraciones (método 1).

Temperatura	Tiempo de erosión (min)	Espesor (nm)	$D_{Al}(cm^2/seg)$	$D_{Al_2O_3}(cm^2/seg)$
Temp.ambiente	130	267	4.1×10^{-16}	4.3×10^{-16}
200^0C	90	267	7.6×10^{-16}	7.3×10^{-16}
400^0C	110	268	8.8×10^{-16}	9.6×10^{-16}
500^0C	165	265	1.2×10^{-15}	1.3×10^{-15}
600^0C	170	*	*	*

En base a los datos arrojados por la tabla II, se observa que los valores de los coeficientes de difusión presentan poca variación, en el orden de 10^{-16} cm^2/seg. El cambio más apreciable es el presentado por el coeficiente de difusión proveniente de la muestra sometida a tratamiento térmico de 500^0C. Este aumento en el valor del coeficiente de difusión, se debe al aumento de la movilidad de las partículas hacia ambos lados de la interfaz debido a la alta temperatura.

Las figuras 16 a la 20 muestran las micrografías obtenidas por SEM donde se observan las características morfológicas de cada muestra.

En las figuras 16 y 17 se observa que la superficie de las muestras a TA y 200^0C, no presentan cambios significativos en su morfología. Ambas lucen prácticamente lisas a una amplificación de 15,000X. La figura 18, correspondiente a la superficie de la muestra a 400^0C, presenta zonas claras y oscuras. Este cambio en brillantez puede ser por cambios de orientación en los granos del material de la muestra. Sin embargo, aún a esta temperatura de 400^0C, no se aprecian grietas en la película mostrándose lisa al igual que en las figuras 16 y 17. En la figura 19, correspondiente a la muestra a 500^0C, se observa que la película

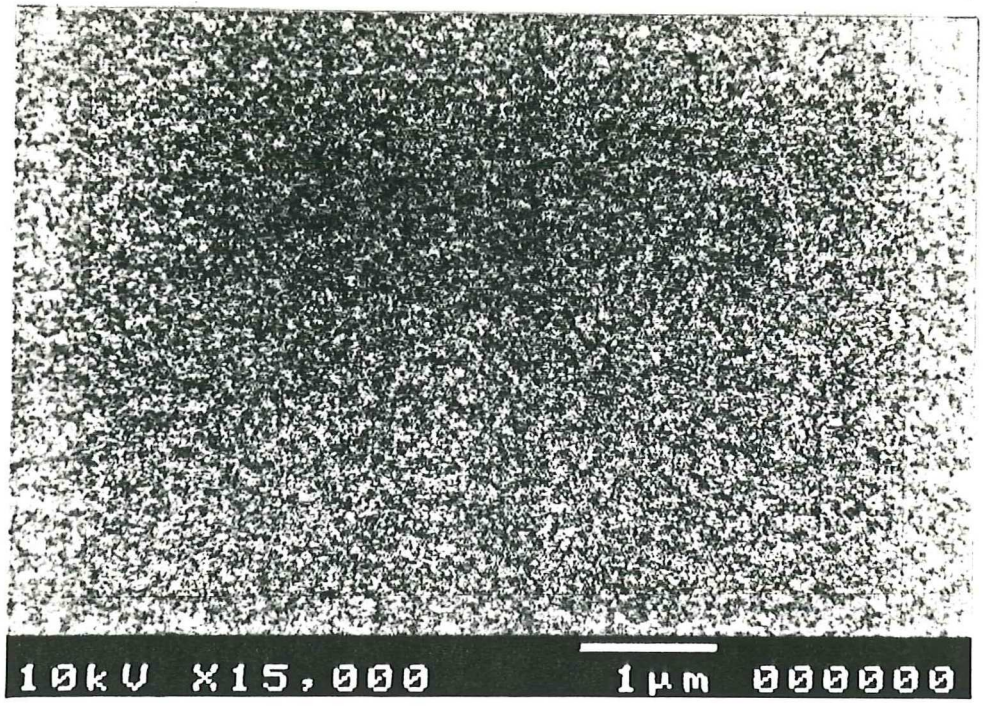

Figura 16. Micrografía de SEM para la muestra sin someter a tratamiento térmico.

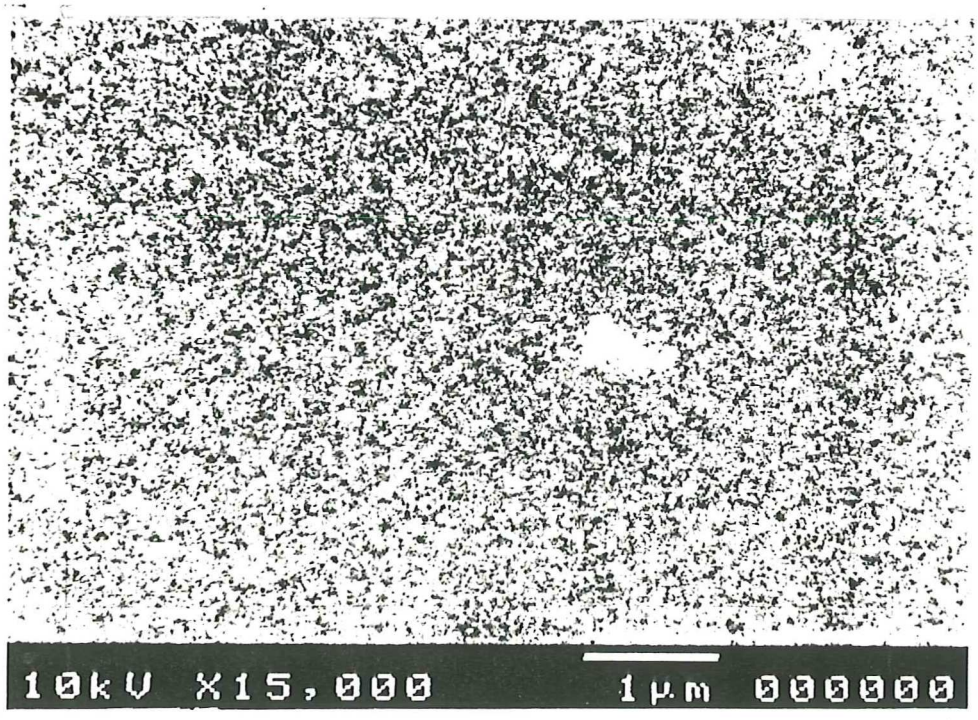

Figura 17. Micrografía de SEM para la muestra sometida a tratamiento térmico de 200^0C.

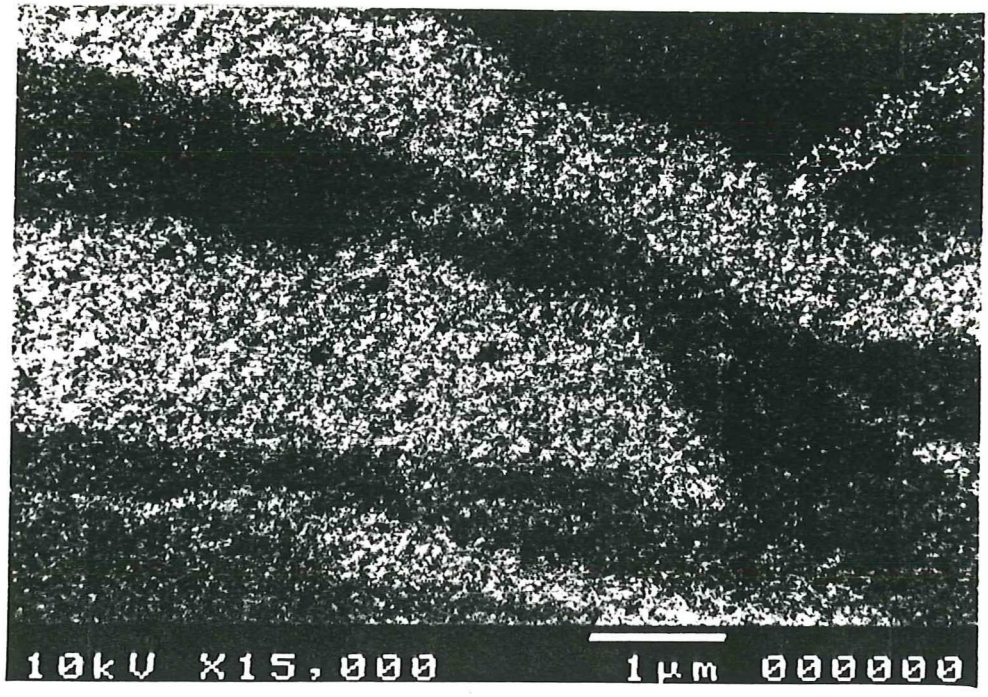

Figura 18. Micrografía de SEM para la muestra sometida a tratamiento térmico de 400^{0}C.

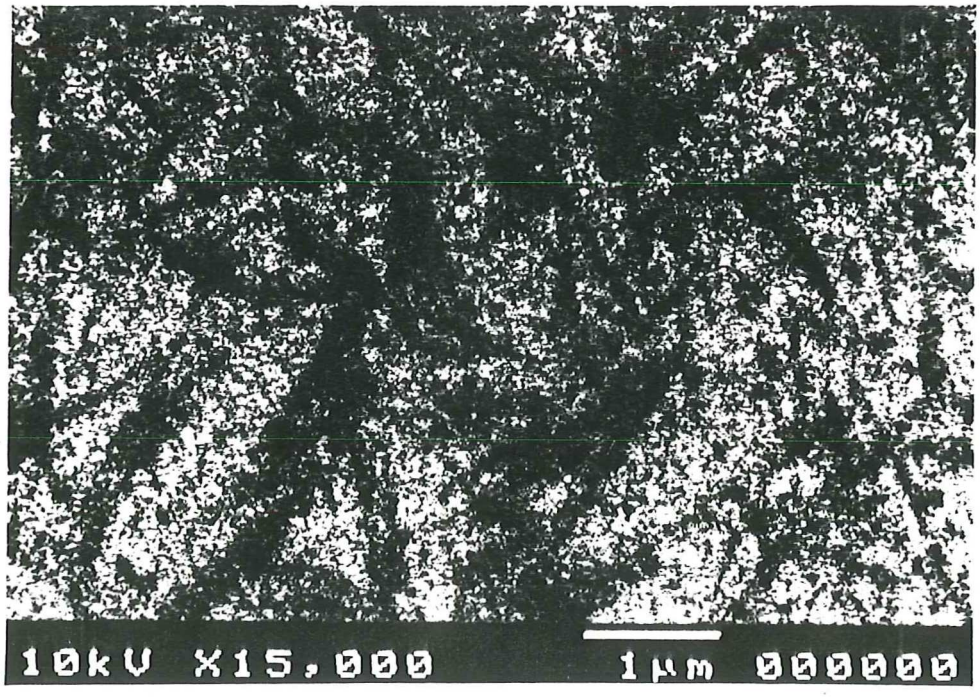

Figura 19. Micrografía de SEM para la muestra sometida a tratamiento térmico de 500^{0}C.

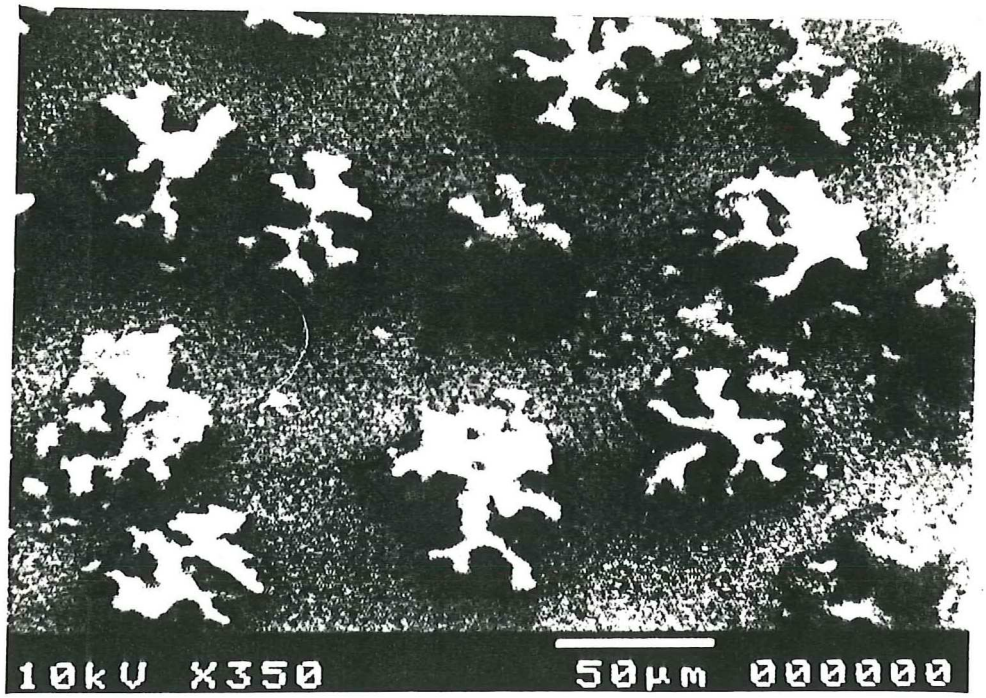

Figura 20. Micrografía de SEM para la muestra sometida a tratamiento térmico de 600^0C.

comienza a presentar grietas. En la figura 20, correspondiente a la muestra tratada a la temperatura límite de 600^{0}C, se aprecia que la película se rompió completamente generándose gránulos de formas caprichosas.

En base a las comparaciones cualitativas realizadas para cada PP-EA (figuras 11 a 15), a las observaciones de las características topográficas de la superficie para cada micrografía (figuras 16 a la 20) y a los valores de los coeficientes de difusión obtenidos para cada una de las muestras (tabla II), se puede observar que las muestras sometidas a calentamientos de 200 y 400^{0}C presentan un comportamiento muy similar al que presenta la muestra que no fue sometida a tratamiento térmico alguno. Por lo tanto, el mecanismo de difusión por agitación térmica en este sistema de películas delgadas no parece ser significativo para este intervalo de temperaturas. Para estas muestras, la mezcla entre los dos materiales puede deberse a rugosidad superficial entre las dos capas (Hall y Morabito, 1975), a una difusión durante el proceso de depósito, o a un efecto de mezclado atómico inducido por el bombardeo con iones de argón durante la obtención de los espectros Auger, que causa un daño en la muestra debido al proceso de erosión (Contini *et al.*, 1992). Al analizar con AES, el diámetro del haz de electrones que incide sobre la muestra es mayor al tamaño de los granos de cada material y al estar ambas capas intermezcladas entre sí, el equipo detecta una concentración importante de aluminio aun en la región donde debe aparecer una concentración casi total de alúmina (40 a 150 nm aprox., figura 1). Un efecto notorio es que las muestras parecen presentar un pequeño quiebre en el perfil de difusión al lado derecho de la interfaz, donde parece romperse la continuidad de la concavidad en la

curva de concentración del aluminio y la alúmina. Más adelante se explicará el procedimiento de ajuste que se siguió, tomando en cuenta dicho comportamiento.

De los resultados observados en nuestro sistema de películas delgadas, notamos que el mecanismo de difusión por calentamiento comienza a cobrar importancia cuando las muestras son llevadas a temperaturas cercanas a los 500^0C. Cuando se llega a este valor de temperatura, se presenta en el sistema una energía de activación, que es la mínima energía que debe tener un átomo para reaccionar como resultado de las colisiones con los otros átomos, debido a la energía que se le suministra al sistema en forma de calor.

Por otro lado, la tabla III muestra los valores de los coeficientes de difusión obtenidos por medio de la ecuación (20), colocando a C_{0Al} (concentración inicial de aluminio), C_{1Al2O3} (concentración inicial de alúmina) y t (tiempo de difusión) como parámetros fijos, con D (coeficiente de difusión), como parámetro variable (figura 9) hasta obtener la curva teórica con mejor ajuste a su respectiva gráfica experimental. Considerando el comportamiento observado en las muestras respecto a la presencia de un punto de quiebre (ver, por ejemplo, a 200 nm en la figura 21a), se tomaron en cuenta dos regiones para propósitos de ajuste, llamadas región A y región B. A este procedimiento se le llamó método 2, para las regiones A y B. En las figuras 21 a 24, se muestran los PP-EA, con las curvas de ajuste para cada región.

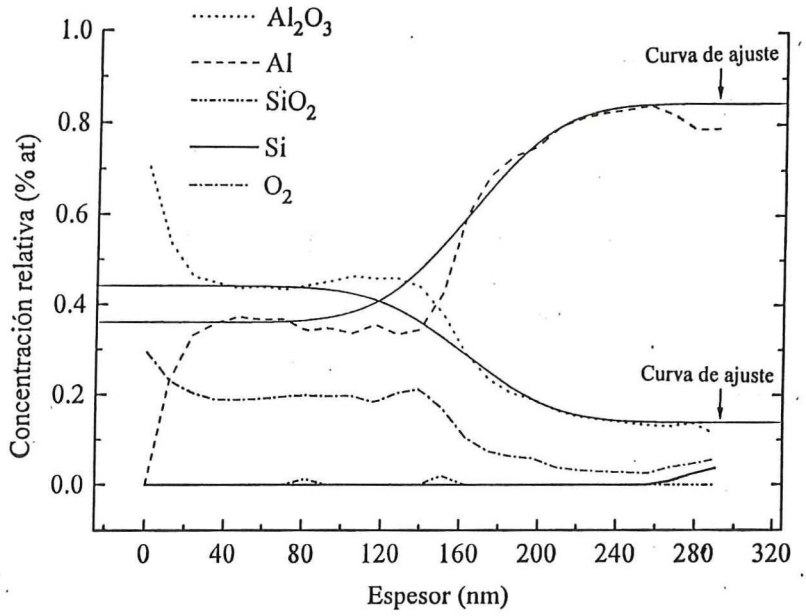

Figura 21a. Curva de ajuste por el método 2, región A, para la muestra sin someter a tratamiento térmico.

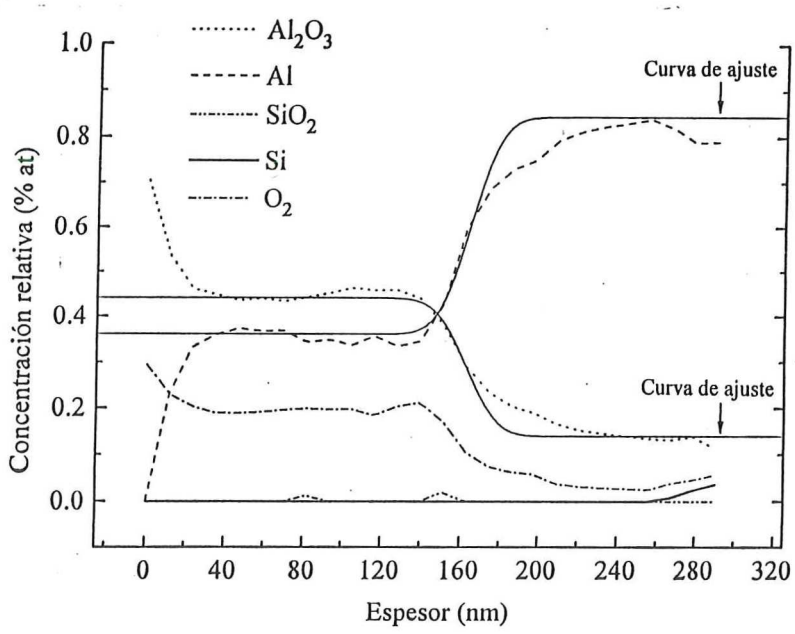

Figura 21b. Curva de ajuste por el método 2, región B, para la muestra sin someter a tratamiento térmico.

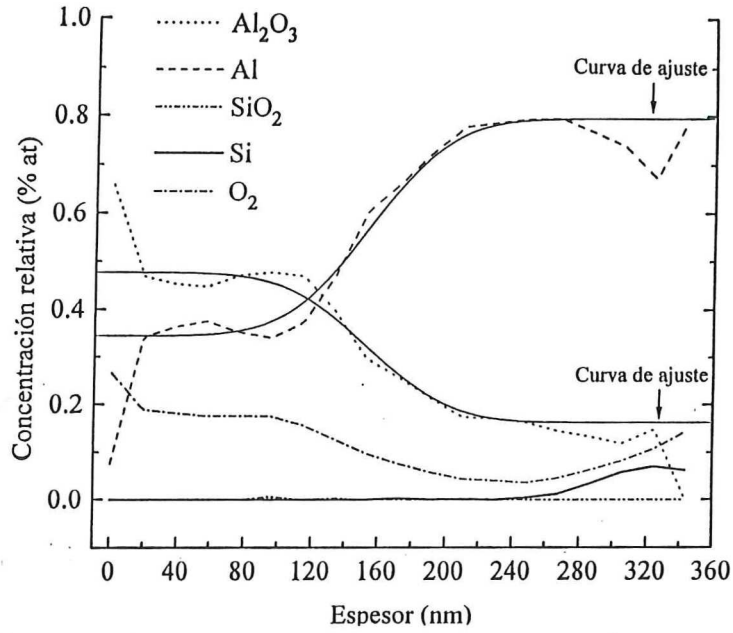

Figura 22a. Curva de ajuste por el método 2, región A, para la muestra sometida a 200^{0}C.

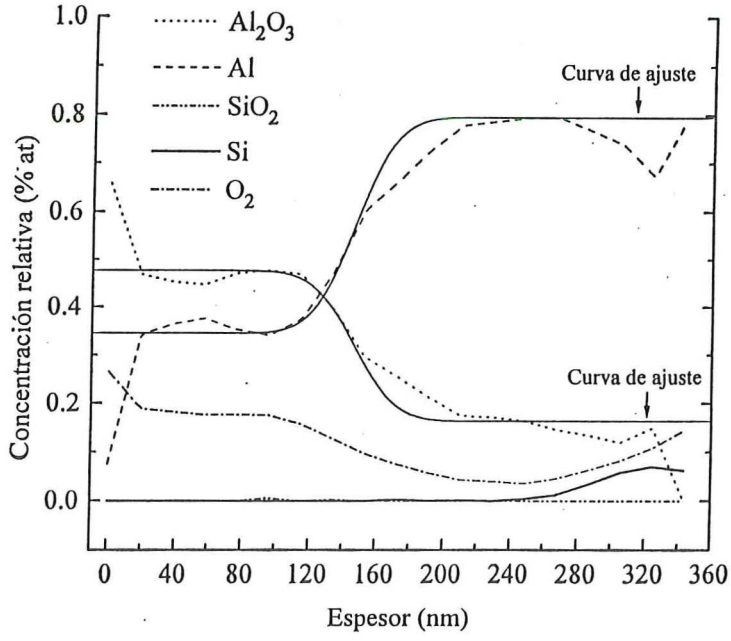

Figura 22b. Curva de ajuste por el método 2, región B, para la muestra sometida a 200^{0}C.

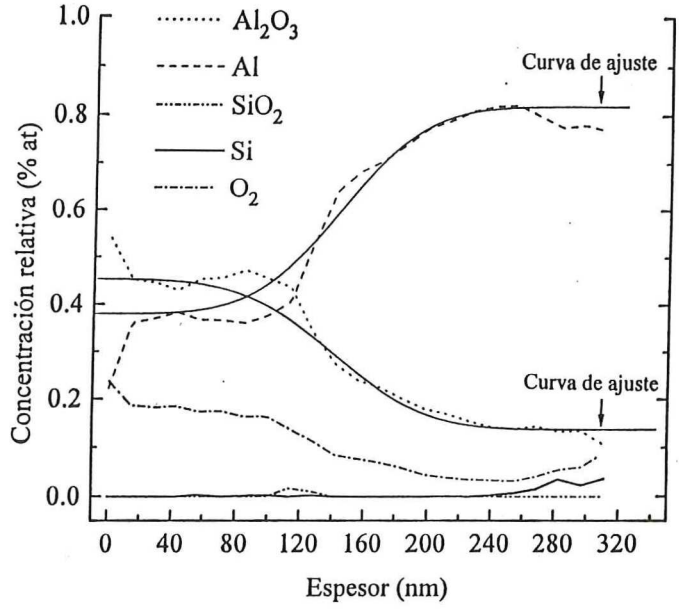

Figura 23a. Curva de ajuste por el método 2, región A, para la muestra sometida 400^{0}C.

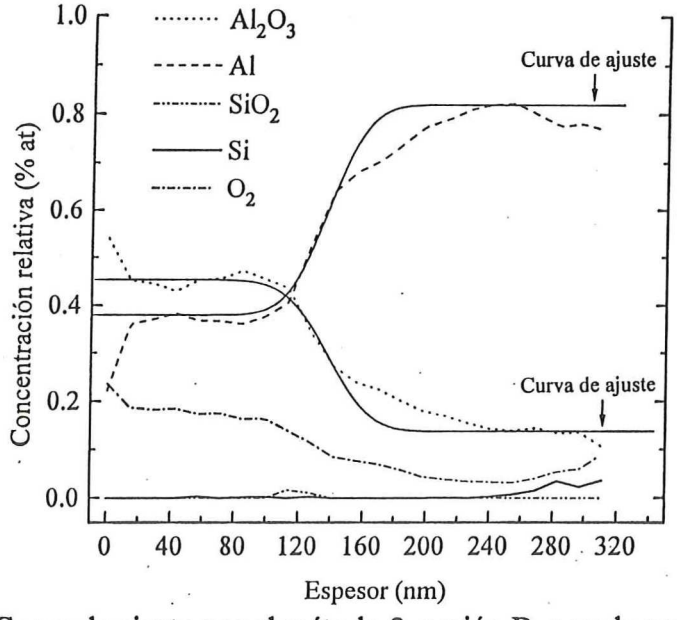

Figura 23b. Curva de ajuste por el método 2, región B, para la muestra sometida a 400^{0}C.

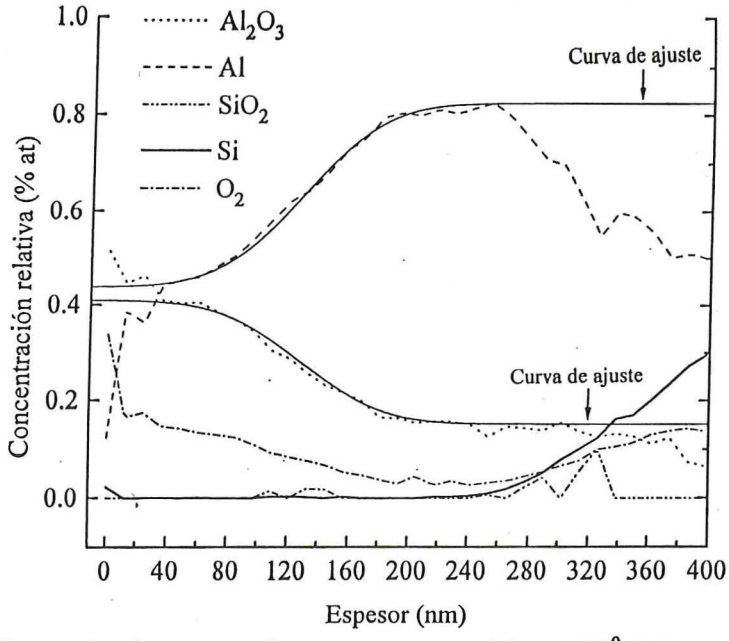

Figura 24. Curva de ajuste para la muestra sometida a 500^0C. En este valor de temperatura las regiones A y B han desaparecido, presentándose, en consecuencia, una sola región de ajuste.

Tabla III. Coeficientes de difusión obtenidos por medio del ajuste de la solución de la segunda Ley de Fick (método 2).

	REGIÓN A		REGIÓN B	
Temperatura	D_{Al} (cm^2/seg)	D_{Al2O3} (cm^2/seg)	D_{Al}(cm^2/seg)	D_{Al2O3} (cm^2/seg)
T.amb	5×10^{-16}	5×10^{-16}	5.8×10^{-17}	5.8×10^{-17}
200^0C	5.2×10^{-16}	5.2×10^{-16}	1.3×10^{-16}	1.3×10^{-16}
400^0C	7.6×10^{-16}	7.8×10^{-16}	1.6×10^{-16}	1.6×10^{-16}
500^0C	1.2×10^{-15}	1.2×10^{-15}	1.2×10^{-15}	1.2×10^{-15}

De los datos arrojados por la tabla III para la región de ajuste A, se observa que los valores de los coeficientes de difusión presentan poca variación, en el orden de 10^{-16} cm^2/seg hasta llegar al valor límite en el orden de 10^{-15} cm^2/seg para la muestra a 500^0C. Para la región de ajuste B, se observa que los valores de los coeficientes de difusión presentan una mayor variación en su valor que los obtenidos para la región de ajuste A. En la región B, el orden varía desde 10^{-17} cm^2/seg para la muestra sin someter a tratamiento térmico hasta 10^{-15} cm^2/seg para la muestra a 500^0C. En la región B, ambos materiales (aluminio y alúmina) presentan el mismo valor de D cuando se encuentran a una misma temperatura.

En base a los valores de los coeficientes de difusión obtenidos para ambas regiones, se puede observar que en la región de ajuste B, sitio donde se localiza la interfaz, las partículas presentan una movilidad menor que la presentada por las partículas ubicadas en la región de ajuste A. Por las observaciones realizadas en los espectros Auger (figuras 11-15) y los valores obtenidos para D en las regiones de ajuste A y B (tabla III), se puede concluir que el material localizado en la región A tiende a moverse hacia la región B, originando que la interfaz se desplace hacia la izquierda; sin embargo, este efecto ocurre de manera muy

gradual para las temperaturas intermedias (TA, 200^{0}C y 400^{0}C). Esto ocasiona que las partículas ubicadas en la región B sientan este efecto de desplazamiento hasta que se llega a una temperatura de 500^{0}C. Esto lo podemos confirmar observando la figura 24, en donde las regiones A y B tienden a ser una sola. Debido a esto, la muestra a 500^{0}C presentó una sola región de ajuste. Para este valor de temperatura, se presenta en el sistema la energía de activación que precede al mecanismo de difusión.

Las figuras 25a, 25b, 26 y 27 muestran las curvas de Arrhenius con sus correspondientes energías de activación (E). Cada valor de E se obtuvo al graficar logarítmicamente D vs 1000/T, haciendo después un ajuste por medio de la ecuación (14). En cada gráfica,la energía de activación se obtiene a partir de la la relación E=-(m)(1000)K, donde m es la pendiente de la recta y K la constante de Boltzmann (8.6288 x 10^{-5} eV). La difusividad se obtiene a partir de la relación b=lnD_0, donde b es la ordenada en el origen.

Las energías de activación para el aluminio y la alúmina, graficando los logaritmos naturales de los coeficientes de difusión de la tabla II vs 1000/T son respectivamente: $E_{aluminio}$=4.83 x 10^{-2} eV (figura 25a) y $E_{alúmina}$=4.91 x 10^{-2} eV (figura 25b). Las energías de activación graficando los logaritmos naturales de los coeficientes de difusión de la tabla III región A y región B, vs 1000/T son: E_A=3.62 x 10^{-2} eV para el aluminio y la alúmina de la región A (figura 26); y E_B=11.2 x 10^{-2} eV para el aluminio y la alúmina de la región B (figura 27).

Por las características presentadas en nuestro sistema de películas Al_2O_3/Al/vidrio, se puede concluir que el aparente efecto de intermezclado observado en las películas, que puede deberse a rugosidad o al proceso mismo de análisis al bombardear a la muestra con

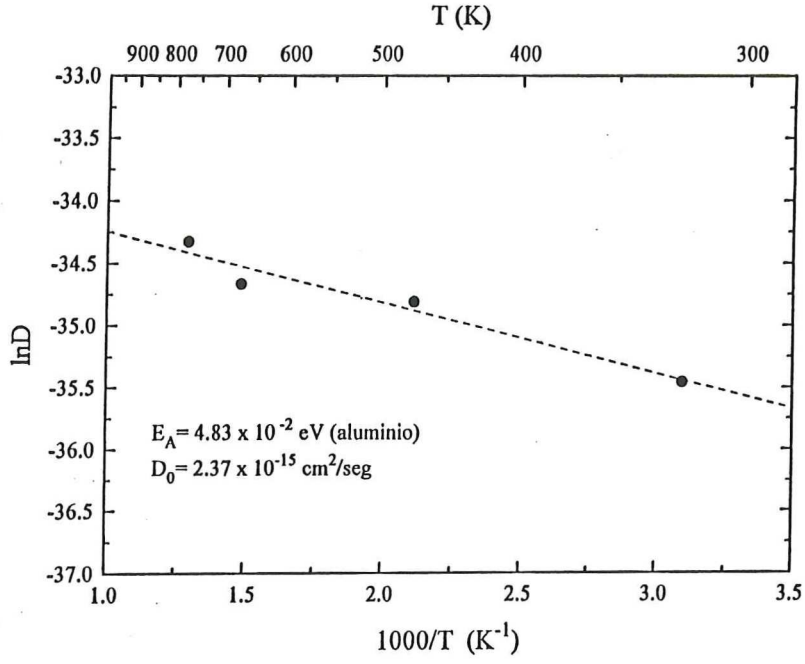

Figura 25a. Ajuste de los puntos del coeficiente de difusión del aluminio, método 1, como función de la temperatura.

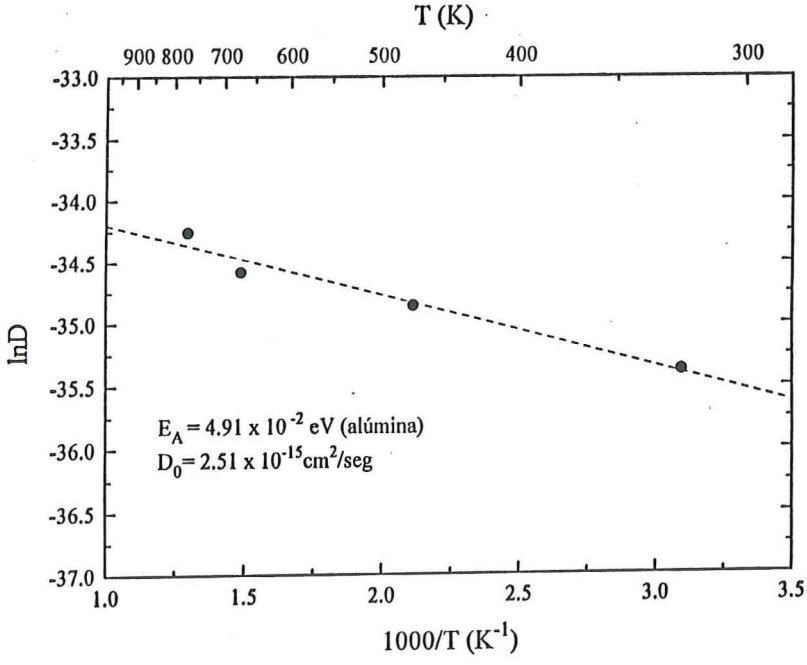

Figura 25b. Ajuste de los puntos del coeficiente de difusión de la alúmina, método 1, como función de la temperatura.

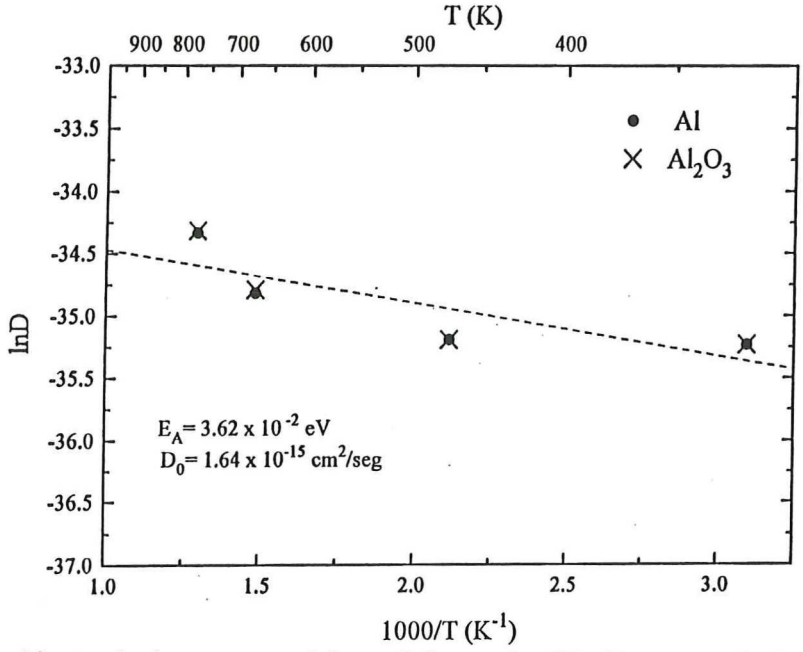

Figura 26. Ajuste de los puntos del coeficiente de difusión para el aluminio y la alúmina, región A, método 2, como función de la temperatura.

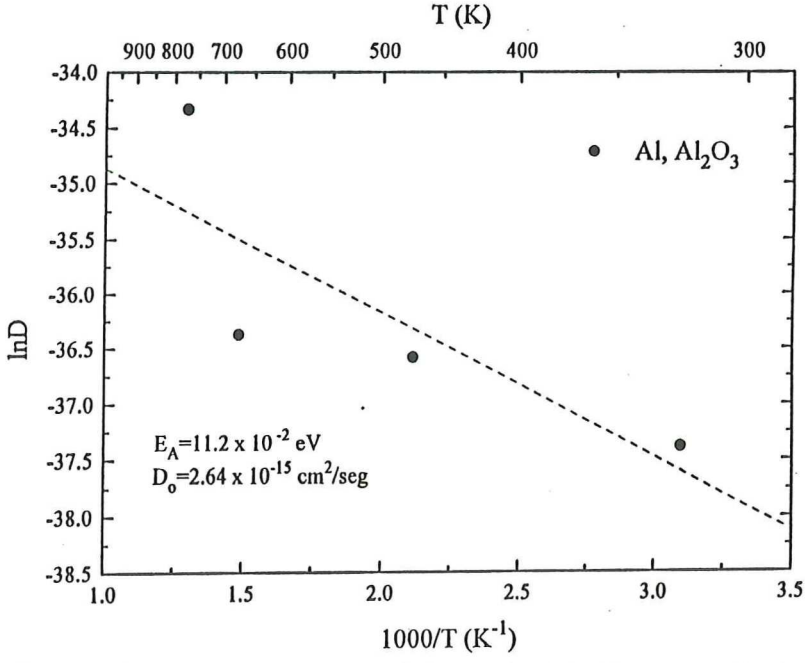

Figura 27. Ajuste de los puntos del coeficiente de difusión para el aluminio y la alúmina, región B, método 2, como función de la temperatura.

iones de argón, está predominando sobre el mecanismo de difusión térmica. El coeficiente de difusión calculado para la muestra a 500^{0}C dió aproximadamente el mismo valor por medio de ambos métodos (ver tablas II y III para 500^{0}C). Para esta muestra, la similitud en el valor de los coeficientes de difusión, se debe posiblemente a que el mecanismo de difusión térmica cobra importancia para este valor de temperatura y los valores de D calculados representen principalmente al efecto térmico, siendo de menor importancia los factores de rugosidad que dominan en las otras muestras. Para las muestras a TA, a 200^{0}C y a 400^{0}C, la difusión por agitación térmica tiene una contribución mínima que no fue detectada por el equipo de análisis, donde los coeficientes de difusión medidos para estos valores de temperatura se deben a este mismo efecto de intermezclado. Por lo tanto, es muy probable que las curvas de Arrhenius (figuras 25a, 25b, 26 y 27), no representen la energía de activación real del sistema. Además, estas gráficas muestran una aparente tendencia a presentar dos zonas de ajuste, haciéndose esto más notorio en la curva de Arrhenius correspondiente a la figura 27. Una posible alternativa para obtener la energía de activación correspondiente al sistema Al_2O_3/Al, es la de calcular coeficientes de difusión para valores altos de temperatura, desde 500^{0}C hasta cerca de 600^{0}C y graficando estos datos en una curva de Arrhenius. De esta manera se pueden generar dos regiones de ajuste: una para temperaturas altas (de 500 a 600^{0}C) donde predomine el mecanismo de difusión por agitación térmica y otra región de ajuste para temperaturas más bajas ($\leq$ 500^{0}C) en donde predomine un efecto de difusión por intermezclado sobre el mecanismo de difusión por agitación térmica.

Enseguida, se presentan algunos resultados para valores de coeficientes de difusión reportados en la literatura para distintos sistemas de interfaces:

a) Sternitzke y Muller, 1994, realizaron un estudio de la difusión de oxígeno en películas de nitruro de aluminio por medio de análisis por espectroscopía de pérdidas de energía electrónica (EELS por sus siglas en inglés). Al calentar sus muestras dentro de una atmósfera de argón, encontraron los valores descritos en la tabla IV para los coeficientes de difusión del oxígeno.

Tabla IV. Coeficientes de difusión del oxígeno, calculados por Sternitzke y Muller, 1994, para un sistema de películas delgadas Al_2O_3/AlN.

Temperatura (^{0}C)	Tiempo de calentamiento (h)	D (cm^2/seg)
1500	5	8×10^{-16}
1600	1	2.5×10^{-15}
1600	5	1.9×10^{-15}
1600	10	6.9×10^{-15}
1600	70	2.8×10^{-15}
1700	5	6.7×10^{-14}
1800	5	1.3×10^{-14}
1900	5	1.9×10^{-14}

Podemos observar que para un mismo valor de temperatura, los coeficientes de difusión conservan el mismo valor, independientemente del tiempo de calentamiento. El valor de D se incrementa a medida que aumenta la temperatura. El sistema se lleva a una temperatura en la cual el oxígeno se disocia del Al_2O_3, difundiéndose hacia la película de AlN. Estos materiales soportan altas temperaturas, mientras que en nuestro sistema, al llegar a 600^{0}C las componentes se mezclan por completo debido al bajo punto de fusión del aluminio. Debido a las diferencias entre el sistema de Al_2O_3/AlN y el nuestro, de Al_2O_3/Al, es difícil hacer una comparación directa para el valor de los coeficientes de difusión.

b) Hall y Morabito, 1975, realizaron medidas de coeficientes de difusión para una interface Pd/Au por medio de PP-EA. Calentaron las muestras a 250^{0}C a presión ambiental durante un tiempo de 5 horas obteniendo: $D = 3 \times 10^{-15}$ cm^2/seg. Sometieron también a tratamientos térmicos de 250^{0}C durante 2 horas a una interface en película delgada de Ti/Pd y otra de Ti/Au, obteniendo para ambos casos coeficientes de difusión en un orden de magnitud de 10^{-16}cm^2/seg.

En los dos trabajos descritos anteriormente, se obtuvieron coeficientes de difusión en el orden de 10^{-16} a 10^{-15} cm^2/seg. Sin embargo, la temperatura empleada en cada caso fue muy diferente.

En base a estos resultados reportados en la literatura, se observa que puede existir una gran variedad de interfaces entre películas delgadas en las cuales se efectúa el proceso de difusión por agitación térmica. En consecuencia, los coeficientes de difusión presentan una gran variedad de valores, dependiendo del tipo de interfaz. Entre los factores que pueden causar diferencias en estos valores están los que son propios de cada interfaz, como pueden ser: dislocaciones, fronteras de grano o rugosidad superficial. Los factores externos o experimentales: temperatura, tiempo de calentamiento, condiciones de presión (difusión llevada a cabo en condiciones de vacío o a presión atmosférica) y algún posible daño que se le cause a la muestra durante el mismo proceso de análisis.

V. CONCLUSIONES

Como resultado de las curvas de concentración C(x) vs. x obtenidas por PP-EA del sistema Al_2O_3/Al/vidrio, en muestras tratadas térmicamente durante 2 horas en un vacío de 1 x 10^{-5} Torr a diversas temperaturas, concluimos lo siguiente:

En las muestras tratadas a TA, 200^{0}C y 400^{0}C, debido a rugosidad de la interfaz y/o los efectos de la erosión iónica durante el análisis por espectros Auger, se presentan interfaces entre Al_2O_3 y Al con anchuras de 38, 63 y 70 nm respectivamente. Además, hay aluminio metálico en la película de alúmina, poco cambio en la posición de la interfaz y sus PP-EA son parecidos. Estos efectos hacen menos abrupta la interfaz y en consecuencia, las temperaturas aplicadas no producen una difusión térmica apreciable en el sistema.

En la muestra a 500^{0}C, la interfaz se desplazó hacia la superficie, su perfil es mucho menos abrupto y los coeficientes de difusión térmica obtenidos mediante la fórmula de las intensidades (método 1) y la curva de ajuste (método 2) para cada material son: D_{Al} = 1.2 x 10^{-15} cm^2/s, y D_{Al2O3} = 1.3 x 10^{-15} cm^2/s. Los valores de D medidos para esta temperatura corresponden principalmente a efectos de difusión térmica.

Los valores de D que se obtuvieron para al aluminio y la alúmina a 500^{0}C son muy similares entre sí debido a dos factores: la interdifusión entre ambas capas de materiales y al efecto de mezclado durante el depósito.

En la muestra a 600^{0}C debido a la alta difusión, desapareció la interfaz y las componentes del sistema se mezclaron completamente.

De los resultados y experiencia adquiridos durante el desarrollo de este trabajo y en base a las aplicaciones que pueden derivar del estudio de esta interfaz, se hace evidente la

necesidad de una investigación más detallada para conocer más a fondo el efecto que tiene la temperatura sobre el mecanismo de difusión en el sistema alúmina-aluminio. Como trabajo a futuro, el sistema puede ser sometido a tratamientos térmicos en un intervalo de temperaturas de 400^{0}C a 500^{0}C e incluso cercanas a 600^{0}C, empleando incrementos de 20^{0}C ó 30^{0}C y estudiar el comportamiento de D dentro de estos valores de temperatura. Para conocer más sobre las características de la interfaz aluminio-alúmina, ésta puede fabricarse utilizando un sustrato de alúmina, evaporando sobre él aluminio metálico o viceversa y analizarla por medio del microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). Otra técnica con la cual se puede estudiar esta interfaz es por medio del microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), (Wiesendanger, 1994). Con este microscopio es posible estudiar las características morfológicas de la muestra sin producirle daño o alteraciones, contrario a lo que sucede con AES y TEM. Al estudiar con AFM se podría confirmar si el efecto de rugosidad que presenta las interfaz entre las capas de material se origina por el bombardeo de electrones al ser analizado por AES, o es una propiedad intrínseca de este sistema.

LITERATURA CITADA

Atkins, P.W. 1991. "Fisicoquímica". Addison-Wesley iberoamericana. Tercera edición. Wilmington. 1001 pp.

Brunner, A.J., R. Hauert. 1991. "The thermally activated diffusion of Si into large and small-grained aluminium substrates". Phys.Stat.Sol. 125: 553-560 p.

Bunshah, R.F., 1982. "Deposition technologies for films and coatings". Noyes publications. Primera edición. Park Ridge. 585 pp.

Campbell D.S. 1974. "Preparation methods for thin films". En: C.H.S. Dupuy y A. Cachard. "Physics of nonmetallic thin films". Plenum Press. Segunda edición. New York. 9-49 p.

Contini, V., C.Presilla, F.Saccetti y S.Tosto. 1992. "Auger electron spectroscopy study of the interface between bulk aluminum and bulk aluminum oxide". Surface Science. 276: 50-58 p.

Crank, J. 1975. "The mathematics of diffusion". Claredon Press, Oxford. Segunda edición. New York. 414 pp.

Ernst, F. 1995. "Metal-oxide interfaces". Mat.Sci.and Eng. R-14: 97-156 p.

Goodhew, P.J. y F.J.Humpreys. 1988. "Electron Microscopy and analysis". Taylor & Francis. Segunda edición. London. 232 pp.

Gravil, P.A. y S.Holloway. 1994. "Exchange mechanisms for self-diffusion on aluminium surfaces". Surface Science. 310: 267-272 p.

Hall, P.M. y J.M.Morabito. 1975. "A formalism for extracting diffusion coefficients from concentration profiles". Surface Science. 54: 79-90 p.

Hammond, C.R. 1994. "The elements". En: D.R.Lide, 75 edición. "CRC Handbook of chemistry and physics". CRC Press. Boca Raton. 4: 1 p.

Manning, J.R. 1968. "Diffusion kinetics for atoms in crystals". D. Van Nostrand Company, Inc. Primera edición. New York. 257 pp.

Manzano-Ramirez, A., E.Nava-Vazquez y C.Vazquez-Lopez. 1993. "Surface analysis of an aluminium metal matrix composite". Scripta Metallurgica et Materialia. 29: 1241-1246 p.

Miyayama, M., K.Koumoto y H.Yanagida. 1991. "Engineering properties of single oxides". En: S.J.Schneider, primera edición. "Engineered materials handbook". ASM International. Washington, D.C. 4: 752 p.

O'Connor, D.J., E.R.Wouters, A.W.Denier van der Gon, J.F. van der Veen, P.M.Zagwijn y J.W.M.Frenken. 1993. "The initial stages of the oxidation of Al(111)I." Surface Science. 296: 131-140 p.

Pamler, W. 1987. "Aplication of Auger Electron Depth Profile Analysis to thin film interdiffusion studies". Appl.Phys.A. 42: 219-226 p.

Shimizu, K., R.C.Furneaux, G.E.Thompson, G.C.Wood, A.Gotoh y K.Kobayashi. 1991."On the nature of 'easy paths' for the diffusion of oxygen in thermal Oxide films on Aluminium". Oxidation of metals. 35: 427-439 p.

Sternitzke, M. y G.Muller. 1994. "EELS study of Oxygen diffusion in Aluminium Nitride". J.Am.Ceram.Soc. 77: 737-742 p.

Strauch, M. 1994. "La era de los nuevos materiales". Información científica y tecnológica. 16 (217): 32-35 p.

Viefhaus, H., K.Hennesen, M.Lucas, E.M.Muller-Lorenz y H.J.Grabke. 1994. "Ion sputter rates and yields for Iron, Chromium and Aluminium Oxide layers". Surface and Interface An. 21: 665-672 p.

Wangendristel, A. y Y.Wang. 1994. "An introduction to physics and technology of thin films". World Scientific. Primera edición. Singapore. 147 pp.

Wiesendanger, R. 1994. "Scanning probe microscopy and spectroscopy, methods and applications". Cambridge University Press. Primera edición. New York. 637 pp.

Wu, Hao-tse y Tsong. 1994. "Overlayer formation and interdiffusion of Rh atoms at the Pt(100) surface". Surface Science. 318: 358-362 p.

Yuen, H.C., B.Ralph y W.B.Lee. 1993. "A novel preparation technique for an aluminium-alumina MMC by a roll bonding process". Scripta Metallurgica et Materialia. 29: 695-700 p.