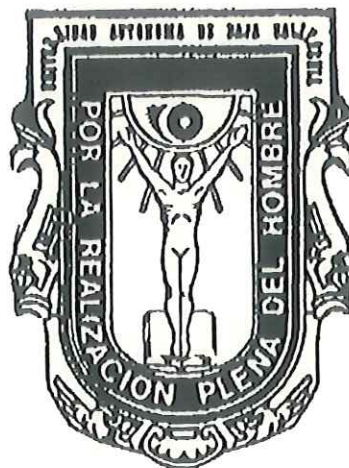


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS



EFFECTOS DE LA RUGOSIDAD EN EL ESTUDIO
DE LA DIFUSION DE Au EN RUTILO.

TESIS PROFESIONAL
QUE COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL TITULO DE

FISICO

PRESENTA

LAURA ELENA TALAVERA BALBUENA

ENSENADA, B. C.

MARZO 1991

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTOS DE LA RUGOSIDAD EN EL ESTUDIO DE LA DIFUSION
DE Au EN RUTILO

TESIS PROFESIONAL

QUE PRESENTA:

LAURA ELENA TALAVERA BALBUENA

APROBADO POR:



DR. MARIO FARIAS S.

Presidente



DR. ROBERTO MACHORRO M.

Primer Vocal



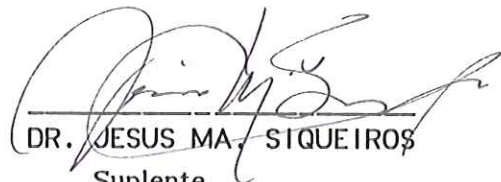
DR. LEONEL COTA ARAIZA

Secretario



DR. DONALD H. GALVAN

Suplente



DR. JESUS MA. SIQUEIROS

Suplente

A las mujeres mas importantes en mi vida:

 Mi abuela, mi madre, mi hermana...

 y claro a mi tfa mago.

 A MIS FAMILIARES Y AMIGOS

 A mis maestros

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Mario H. Farfás Sánchez, por dirigir este trabajo, además de brindarme apoyo académico durante el transcurso de mi educación profesional.

A la Sra. Claudia Valdés de Farfás por el famoso teorema de la Patita y todo lo que este implica, Gracias Cuagua.

Al Dr. Leonel Cota Araiza por la revisión del trabajo escrito, así como el uso y asesoramiento del equipo necesario para la realización del mismo.

Al Dr. Jesús Siqueiros de una manera muy especial, por los consejos dados para el desarrollo de este trabajo entre tantos otros.

Al Dr. Homero Galván por la paciencia que tuvo en la revisión del escrito, por ser una gran persona.

Al Dr. Roberto Machorro por la revisión detallada del trabajo y por su noble carácter humano.

Al M.C. Faustino Camarena por las consideraciones y apoyo que tuvo para el desempeño de este trabajo, durante mi estancia como empleado universitario.

Al Dr. Rene Asomoza por la ayuda dada en la medición de los espesores de las películas depositadas, así como en el envío de las especificaciones técnicas del equipo utilizado.

A los Sres. Técnicos Francisco Ruiz, Gerardo Soto, David Salazar y Alejandro Tiznado por las enseñanzas y consejos prácticos recibidos para el desarrollo fundamental de mi tesis.

Al Instituto de Física-UNAM, Laboratorio Ensenada, por la prestación de las instalaciones durante la realización del trabajo.

A mis amigos, por soportarme y acompañarme.

RESUMEN

EFFECTOS DE LA RUGOSIDAD EN EL ESTUDIO DE LA DIFUSION DE Au EN RUTILO

Utilizando espectroscopía de electrones Auger (AES) se estudia el proceso de difusión de oro en monocristales de dióxido de titanio (TiO_2) en fase rutilo. Las muestras fueron preparadas depositándolas por evaporación al vacío película de oro sobre la cara perpendicular al eje C de cristales de rutilo previamente pulidos y lavados. Con el propósito de inducir la difusión las muestras fueron horneadas en vacío a temperaturas entre 400 y 850 °C durante tiempo del orden de 60 minutos. Al analizar los resultados se observa que el efecto de la rugosidad es más importante que el de la difusión a estas temperaturas.

ABSTRACT

In the present work, we studied the diffusion of gold on singlecrystals of titanium dioxide (TiO_2) by Auger Electron Spectroscopy (AES).

Sample were prepared by vacuum evaporation of gold onto the "C" plane of the rutil phase. To induce diffusion, samples were then annealed in vacuum at temperatures between 400 and 850 °C for 60 minutes. Results show that surface roughness is more important than diffusion.

INDICE

	Pag.
INTRODUCCION	1
CAP. I ANTECEDENTES GENERALES	3
I.1 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER	3
I.2 DIFUSION	9
CAP. II RUGOSIDAD	19
CAP. III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	23
III.1 PREPARACION DE MUESTRAS	23
III.2 ANALISIS AUGER DE LAS MUESTRAS	27
CAP. IV ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	35
CAP. V CONCLUSIONES	65
BIBLIOGRAFIA	66
APENDICE A	68
APENDICE B	75
APENDICE C	81
APENDICE D	83

INTRODUCCION

El estudio de sólidos compuestos de metales o semiconductores con oxígeno es importante tanto desde el punto de vista tecnológico como de la física básica. El conocimiento de propiedades ópticas, magnéticas, térmicas, fotoelectrónicas, de absorción atómica y de transporte iónico y electrónico de estos materiales permite aproximarse a la solución de problemas de interés práctico como son: la corrosión de materiales, la catálisis, la electrólisis y la manufactura de cerámicas.

La importancia tecnológica y lo peculiar (alta movilidad atómica del proceso de difusión de átomos en óxidos), justifican estudios de la detección de impurezas, la medición de su coeficiente de difusión y de la rugosidad superficial en estos materiales.

El dióxido de titanio es un material comúnmente usado en la industria. Se conocen muchas de sus propiedades físicas y químicas. Se sabe que presenta una gran facilidad para la difusión de impurezas de elementos. Sin embargo, no se conocen muchos de los coeficientes de difusión de metales

pesados en dicho material. Además, en la mayoría de los artículos de la literatura no se hace mención de la rugosidad superficial de las muestras usadas.

En este trabajo se midió el efecto de la rugosidad en el estudio de la difusión de Au en monocristales de TiO_2 fase rutilo. La conveniencia de usar Au para estudiar difusión en este material está en su baja reactividad, lo cual simplifica el análisis del perfil de concentración. La obtención de los perfiles de concentración se hizo mediante la técnica de espectroscopía Auger (AES), la cual es capaz de proporcionar información cuantitativa hasta de una milésima de monocapa cristalina y medir en forma casi continua perfiles de concentración de los elementos constituyentes de materiales sólidos.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

I.1 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (Auger Electron Spectroscopy, AES)

La Espectroscopía de electrones Auger se utiliza experimentalmente en el análisis de superficies sólidas y líquidas. La sensibilidad es cercana al 1 % de monocapa. Dicha técnica provee información de la constitución química de la superficie y, en algunos casos, nos permite conocer el estado químico de los elementos.

Esta técnica se basa en la emisión de electrones "Auger", nombrada así en honor de P. Auger (1925), quién fué el primero en observar trazas de electrones en fotoplacas, los cuales habían sido expuestos a una fuerte radiación de rayos X. Interpretó la generación de estos electrones como el resultado inicial de una transición sin radiación en átomos excitados por los fotones primarios de rayos X,

doblemente ionizado. El electrón que ha sido expulsado a causa de un proceso de desexcitación, es un electrón secundario, con energía característica del átomo donde ocurrió la transición, llamado electrón Auger. El cálculo de la energía de transición Auger^[2] en un elemento cualquiera es

$$E_{\alpha\beta\gamma}^z = E_{\alpha}^z - E_{\beta}^z - E_{\gamma}^z - \frac{1}{2} \left(E_{\gamma}^{z+1} E_{\gamma}^z - E_{\beta}^{z+1} E_{\beta}^z \right)$$

para un proceso Auger $\alpha\beta\gamma$ donde:

E_{α}^z = Energía de la vacancia en el nivel α .

E_{β}^z = Energía del electrón del nivel β que llega a la vacancia en el nivel α .

E_{γ}^z = Energía del electrón del nivel γ que se libera, o es expulsado del átomo.

Como el efecto Auger requiere de tres electrones para ser llevado a cabo, no es posible producirlo en átomos de helio e hidrógeno. Ilustramos en la figura [1], el proceso de emisión de electrones Auger^[3].

Un equipo de espectroscopía Auger se compone principalmente de una fuente para excitación primaria, la muestra, un analizador y un sistema detector.

La fuente puede, en principio, dar cualquier tipo de

EMISION DE ELECTRONES AUGER

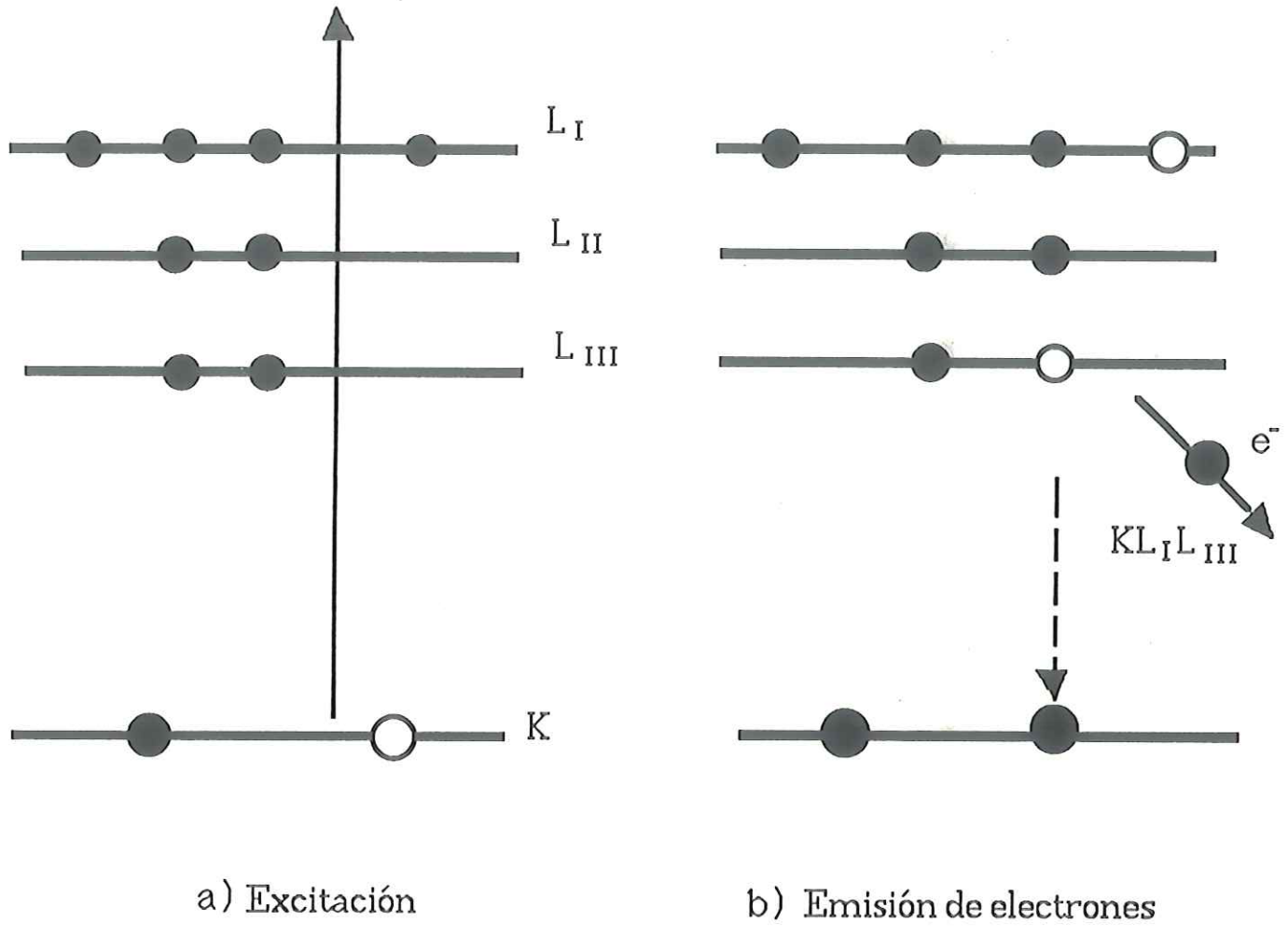


Fig.[1] Esquema del proceso de emisión electrónica Auger.

radiación que sea suficiente para ionizar átomos capaces de excitar electrones Auger. El más convenientemente usado es el haz de electrones, que hoy en día es prácticamente la fuente estándar, con una emisión de corriente superior a los 200 μA y con energías de 3-5 keV. Un punto importante es la dependencia de la emisión Auger con respecto al ángulo de incidencia de los electrones primarios. Los mejores resultados han sido obtenidos con un ángulo de incidencia entre los 10 y 15° con respecto al plano X-Y.

En principio cualquier sólido, simple o policristalino, puede ser usado como muestra. Un pulido plano o liso de la superficie mejora la calidad del espectro, pero no es esencial. Es muy importante que la muestra esté correctamente colocada con respecto al analizador, especialmente si éste es del tipo CMA, ya que cualquier simple desalineamiento da una severa distorsión del espectro. Los efectos de carga deben ser evitados en muestras de metal y semiconductores. Si el material tiene baja conductancia (aisladores) es necesario producir un "transportador" de carga para evitar el exceso de ella sobre la muestra.

Un análisis cuantitativo de los espectros AES^[4-5] se

puede hacer comparando la corriente Auger de la muestra contra la de un patrón, por ejemplo, la plata pura. La sensibilidad relativa, S_x , y la sensibilidad relativa recíproca, α_x , del elemento x , respecto a la plata están dadas por:

$$\frac{1}{S_x} = \alpha_x = \frac{K_x}{I_x^H} \frac{I_{Ag}^H}{A_g}$$

donde I_x^H e I_{Ag}^H son las amplitudes AES obtenidas de un manual de espectros de elementos puros, y K_x es un factor de escala que depende de los parámetros experimentales usados.

El porcentaje de la concentración del elemento x , se obtiene de la siguiente ecuación :

$$C_x = \frac{\alpha_x I_x}{\sum_j \alpha_j I_j} \times 100$$

donde I_x es la amplitud del elemento x , y la suma incluye todos los elementos del espécimen^[6].

I.2 DIFUSION.

La primera pregunta que uno se hace al trabajar con difusión es, ¿cual es la causa de que un átomo en particular se mueva de un lado a otro?. En los gases, por ejemplo, las moléculas viajan en línea recta hasta que colisionan con cualquier otra molécula o con las paredes del contenedor. Estos choques cambian las velocidades y direcciones de movimiento de las moléculas.

En los líquidos, la situación es más compleja. Aquí, una molécula no se puede mover libremente entre las moléculas que la rodean. Su movimiento es probablemente mejor descrito como un movimiento de empujes irregulares. Esto es muy difícil de representar con exactitud. Otro proceso que es difícil de describir es la difusión en sólidos amorfos, donde los átomos no se encuentran ordenados periódicamente.

En sólidos cristalinos, existe una manera de describir el proceso de difusión en términos de mecanismos relativamente simples. Todo ello depende de los arreglos

periódicos en la red, ya que la difusión de un átomo se dice que es por medio de una serie de saltos entre los varios sitios de equilibrio en la red. Estos saltos son más o menos en direcciones aleatorias a través del cristal^[7].

En términos generales se obtiene difusión cuando se tiene un gradiente de concentración de impurezas atómicas o vacancias en un sólido, con las cuales se podrá hacer un flujo a través del sólido. En equilibrio las impurezas o vacancias podrán ser distribuidas uniformemente. El flujo neto de átomos de una especie en un sólido está relacionado a el gradiente de concentración de estas especies por una relación fenomenológica conocida como la ley de Fick, la cual describiremos mas adelante.

Por todo esto decimos, de manera sencilla, que difusión es el proceso por el cual la materia es transportada de una parte a otra, o de un sistema a otro, mediante un cambio de concentración de átomos o vacancias en un medio^[8].

Hipótesis básica de la teoría de la difusión:

Fick en 1855^[9], puso la difusión sobre bases cuantitativas, adaptando una ecuación matemática para

conducción de calor derivada años antes por Fourier (1822).

La teoría matemática de la difusión para sustancias isotrópicas fue hecha sobre la hipótesis de que la razón de transferencia de la sustancia difusora a través de una sección de área es proporcional al gradiente de concentración medido en la dirección normal:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \dots (1.1)$$

donde:

F = La razón de transferencia por sección de unidad de área.

C = La concentración de la sustancia difusora.

x = La coordenada espacial medida a lo largo de la normal a la sección de área.

D = Coeficiente de difusión.

Las unidades para el coeficiente de difusión son cm^2/seg . Nótese que el signo negativo de la ecuación (1.1) aparece porque la difusión ocurre en dirección opuesta al incremento de concentración. Esto sólo es estrictamente cierto para medios isotrópicos.

La contribución de estas dos caras da la razón de incremento de la sustancia difusora en el elemento. Dicha razón de incremento es:

$$- 8 \, dx \, dy \, dz \, \frac{\partial F_x}{\partial x}$$

De la misma forma de las otras caras se obtiene:

$$- 8 \, dx \, dy \, dz \, \frac{\partial F_y}{\partial y} \quad \text{y} \quad - 8 \, dx \, dy \, dz \, \frac{\partial F_z}{\partial z}$$

Pero la razón a la que la sustancia difusora se incrementa, también está dada por:

$$8 \, dx \, dy \, dz \, \frac{\partial C}{\partial t}$$

de donde se obtiene:

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \dots (1.2)$$

Si el coeficiente de difusión es constante, F_x , F_y , F_z están dados por la ec. (1.1) y, la ec. (1.2) se transforma en:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad \dots (1.3)$$

si la difusión es unidimensional, o sea que existe un gradiente de concentración únicamente a lo largo del eje x , la ec.(1.3) se reduce a

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots (1.4)$$

Las expresiones (1.1) y (1.4) son conocidas como la primera y segunda ley de Fick, respectivamente.

En muchos fenómenos como, por ejemplo, interdifusión de metales, D depende de la concentración de la sustancia difusora C . En este caso y también cuando el medio no es homogéneo tal que D varía de punto a punto, la ec. (1.2) cambia a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad \dots (1.5)$$

donde D es función de x, y, z y C .

Si D depende únicamente del tiempo durante el cual la difusión toma lugar, decimos que:

$$D = f(t)$$

entonces, al introducir una nueva escala de tiempo T , tal que

$$dT = f(t) dt,$$

la ecuación de difusión se vuelve:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \dots(1.6)$$

que es la misma que la ec. (1.3) para un coeficiente de difusión constante igual a la unidad.

MODELO TEORICO DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

Método de solución cuando el coeficiente de difusión es constante con respecto al tiempo.

Se pueden obtener soluciones generales para la ecuación de difusión para una variedad de condiciones iniciales para el caso en que el coeficiente de difusión sea constante. Tales soluciones tienen dos formas estándar. Son compuestas por una serie de funciones de error o integrales relacionadas, en cuyo caso son útiles para evaluación numérica en tiempos cortos, esto es, en las principales etapas de la difusión. O presentan la forma de series trigonométricas que convergen satisfactoriamente para grandes intervalos de tiempo.

Si consideramos la concentración como: $c=f(x^2/t)$, o más

explícitamente igual a la $\exp(-\lambda x^2/t)$, sustituyéndola en la ec.(1.4), y derivando, se puede ver que:

$$C = \frac{A}{t^{1/2}} \exp(-x^2/4Dt) \quad \dots(1.7)$$

donde A es una constante arbitraria. La ecuación (1.7) es a su vez simétrica con respecto a $x = 0$. Para $t > 0$, tiende a cero, cuando x se aproxima a infinito positiva o negativamente. Para $t=0$ se hace cero en todo el dominio, excepto en $x=0$, donde es infinito^[10]. El total de sustancia M difundándose, por ejemplo, en un cilindro de longitud infinita y de sección de corte unitaria, está dada por:

$$M = (1\text{cm}) \int_{-\infty}^{\infty} C dx \quad \dots(1.8)$$

Por consiguiente, la ley de conservación de masas requiere que esta integral permanezca invariante, lo cual, por supuesto, también sigue un razonamiento matemático. Integrando la ec. (1.8) mediante sustitución de:

$$x^2/4Dt = \xi^2, \quad dx = 2(Dt)^{1/2} d\xi \quad \dots(1.9)$$

tenemos que, a partir de la fórmula

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = \sqrt{\pi},$$

obtenemos que la cantidad de sustancia difundiendo permanece constante e igual a la cantidad originalmente depositada en el plano $x=0$.

$$M = 2AD^{1/2}\sqrt{\pi} = 2A(\pi D)^{1/2} \quad \dots(2.0)$$

A partir de la ec.(2.0), podemos ver que: $A = \frac{M}{2\sqrt{\pi D}}$ y consecuentemente:

$$C = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp(-x^2/4Dt) \quad \dots(2.1)$$

esta solución describe el desvanecimiento de la cantidad de sustancia M depositado en $t=0$ en el plano $x=0$. Si se introduce una frontera impermeable en $x=0$, la ec. (2.1) se duplica, ya que el material se refleja en la frontera. La reflexión en $x=0$ significa superposición de dos soluciones de la ec.(1.4), las cuales en nuestro caso especial son iguales. Como la ecuación diferencial es lineal, tal superposición es permisible. Para que se satisfaga la reflexión en la frontera impermeable, las condiciones son :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{y} \quad x = 0$$

Estas condiciones satisfacen las reglas generales para estudiar un cilindro de longitud seminfinita con su frontera en $x=0$, el cual es de importancia mucho más práctica que el

cilindro infinito considerado al principio, así como el método más adecuado de acuerdo a nuestro sistema experimental^[9-10]. La ecuación de la concentración para este caso resulta ser:

$$C = \frac{M}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp(-x^2/4Dt) \quad \dots(2.2)$$

CAPITULO II

LA RUGOSIDAD

La rugosidad es la medida del relieve topográfico de una superficie⁽¹¹⁾. En la Figura [2] mostramos una representación esquemática de una superficie rugosa. La altura, medida en Å, se mide con respecto al punto medio de las rugosidades. Dicho punto marca la posición del cero, y representa la escala. La gráfica representativa de una superficie rugosa es la altura (Å) contra la longitud de barrido.

Las películas depositadas sobre el contorno de una superficie pulida tienen, por causa de las irregularidades de la superficie, granularidades que son características del material de la película. Otro tipo de materiales para hacer una película, como el fluoruro de calcio, producen superficies cuya rugosidad se incrementa con el espesor de la película (tales superficies se emplean para producir rugosidad artificial y estudiarla). El dióxido de titanio

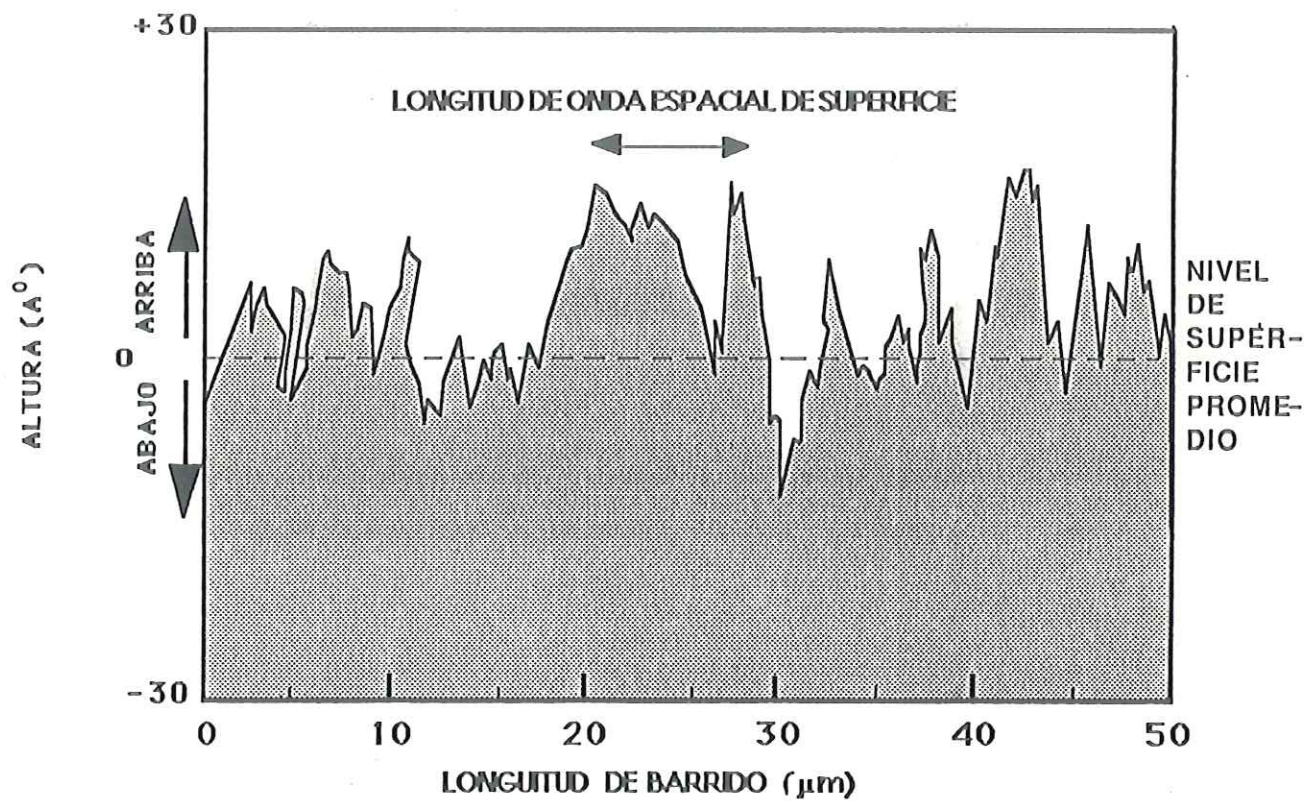


Fig.[2] Representación esquemática de una superficie rugosa.
La rugosidad es de $4.7 \text{ \AA}^0 \text{ rms}$.

puede tener superficies lisas o rugosas dependiendo de las condiciones de depósito. Algo importante también es el hecho de que el crecimiento de películas metálicas como la plata, el oro y el aluminio, los átomos tienen una alta movilidad lateral. Estas películas disminuyen su rugosidad cuando son depositadas sobre sustratos previamente calentados o sustratos a temperatura ambiente que después son expuestos a tratamiento térmico.

Existen diversas formas de ver la rugosidad, la más sencilla de ellas es exponiendo la superficie a una luz uniforme y mover ésta en diferentes direcciones. Las grietas o deformaciones en la superficie son visibles entonces por el contraste de la sombra producida. Las figuras de las superficies muy pequeñas se pueden ver en uno o varios tipos de microscopios, que usan electrones en vez de ondas de luz para formar imágenes. Algunos de estos microscopios son el microscopio electrónico de transmisión TEM (por las siglas en inglés de transmission electron microscope), el microscopio electrónico de barrido SEM (por las siglas en inglés de scanning electron microscope), el microscopio electrónico de transmisión por barrido STEM (por las siglas en inglés de scanning transmission electron microscope), los cuales están disponibles comercialmente.

El microscopio de barrido por tunelaje electrónico, STM (por las siglas en inglés de scanning tunneling microscope) es el instrumento de la más alta resolución, que nos puede dar información acerca de la densidad electrónica en la superficie de un cristal a escala atómica. En el visible la forma elemental de observar rugosidad es por medio de un microscopio tipo Nomarsky de contraste de fase.

La rugosidad puede ser medida directamente de un perfil de superficie o puede ser calculada a partir de la medida de dispersión de la superficie. Cada tipo de medida tiene sus ventajas y desventajas, por ejemplo, la medida del perfil de superficie nos da información acerca de las variaciones de alturas existentes sobre la superficie, mientras que la dispersión nos brinda un conocimiento más profundo de estas variaciones.

Los equipos empleados para la obtención de los perfiles de superficie son: 1) los medidores ópticos como los elipsómetros y los microscopios láser interferométricos, y 2) los medidores de contacto superficial como el perfilómetro Talystep o el WYKO TOPO-2D.

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

Las muestras estudiadas es este trabajo se tomaron de un monocristal de TiO_2 (dióxido de titanio) fase rutilo, con corte perpendicular al eje C. Cada una de las muestras era de un tamaño aproximado de 3 mm de ancho por 5 mm de largo. Se emplearon seis muestras para el desarrollo del experimento, donde tres de ellas tenían un espesor aproximado de 2 mm, y las otras tres restantes, de ~ 4 mm.

Las muestras de TiO_2 se pulieron en un pulidor, modelo Minimen polisher, marca Buehler LTD, sobre fieltros para micropulido de 7.2 cm de diámetro, en una solución de agua destilada y alúmina. Las alúminas utilizadas para el pulido fueron de dos tipos:

Tipo 1) A No.2 de estructura cristalina hexagonal con un tamaño de partícula de 0.3 micrometros.

Tipo 2) B No.3, la cual tiene una estructura cristalina cúbica y un tamaño de grano de 0.05 micrometros.

Después del pulido se les dió un baño en acetona y alcohol en un limpiador ultrasónico. El grado de pulido de las muestras fue observado mediante un microscopio óptico de reflexión y finalmente analizado con un SEM.

Las muestras se dividieron en dos grupos, en base al espesor del cristal. Sobre cada grupo se depositó una película delgada de oro (Au) mediante la técnica de evaporación PVD (Ver apéndice B) de diferente espesor. En el primer grupo de tres muestras, se depositó una película de Au de un espesor de 530 Å. Y el segundo grupo fue cubierto con una película de Au de 280 Å de espesor. Las películas de Au se depositaron por medio de evaporación en una cámara de vacío de acero inoxidable. Dentro de la cámara se colocó un filamento de tungsteno, a través del cual se hacía circular una corriente de 14 amperes con el propósito de calentarlo y provocar la evaporación del Au que estaba colocado en la punta de dicho filamento. La cantidad de oro utilizado fue de 12 miligramos. Los depósitos se

hicieron con una presión de gases residuales de 10^{-6} Torr. El vacío en la cámara se logró mediante una bomba de vacío turbo molecular. El diseño experimental se presenta en la figura [3]. El espesor de la película de Au se midió con un perfilómetro marca TALYSTEP.

Con el propósito de inducir la difusión, se hornearon las muestras por separado durante un tiempo de 60 minutos, cada una con diferente temperatura, en un sistema al vacío. El sistema al vacío permaneció con una presión de gases residuales de 10^{-5} torr. Se mantuvo evacuando al sistema continuamente durante el tiempo de la difusión. En el primer grupo, las temperaturas fueron: 600, 800 y 850 grados centígrados, mientras que en el segundo grupo sólo fueron horneadas dos muestras a 400 y 500 °C. La muestra que no tuvo tratamiento térmico fue empleada para calcular la velocidad de decaído iónico.

Se preparó un horno al vacío mediante una modificación del sistema empleado anteriormente para evaporar las películas. En esta ocasión el filamento fue eliminado del sistema. Se colocó un atravesador que contenía dos barras de cobre con aislamiento eléctrico por las cuales se hacía circular una corriente para provocar un aumento de

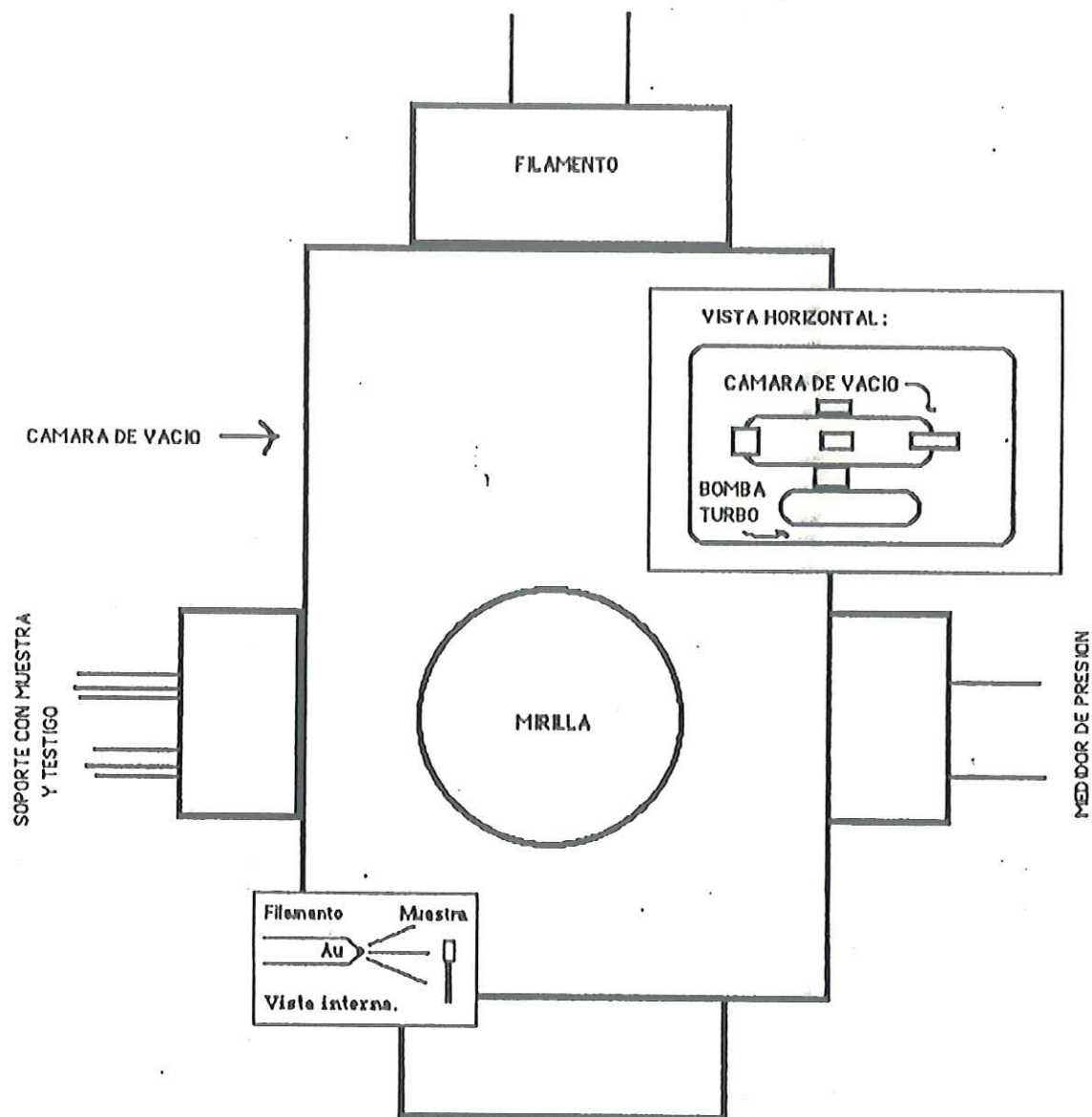


Fig.3 Dispositivo experimental, utilizado en la evaporación de películas delgadas.

temperatura en la zona frontal donde era colocada la muestra para su calentamiento. Sobre una parte de la muestra se colocó un pequeño termopar de cromo-aluminio para medir la temperatura en la muestra. El control del flujo de corriente fue necesario para mantener la temperatura del horno durante una hora, requerida para el tratamiento térmico. Para evitar un aumento considerable de la temperatura en la parte externa del atravesador, se empleó nitrógeno líquido, para que, por medio de conducción térmica se disipara el calor, figura [4].

III.2 ANALISIS AUGER DE LAS MUESTRAS.

El análisis Auger de las muestras se realizó con un espectrómetro Auger de Barrido (SAM-SEM) marca Physical-Electronics, Modelo PHI-595. El sistema tiene una presión base de 2×10^{-10} Torr. Un esquema de este instrumento se muestra en la figura [5].

El primer paso fue tomar un espectro Auger (inducido con electrones) de la superficie original de las muestras, las cuales presentaron contaminación por carbón. Seguidamente, se hizo erosión iónica con un haz de argón.

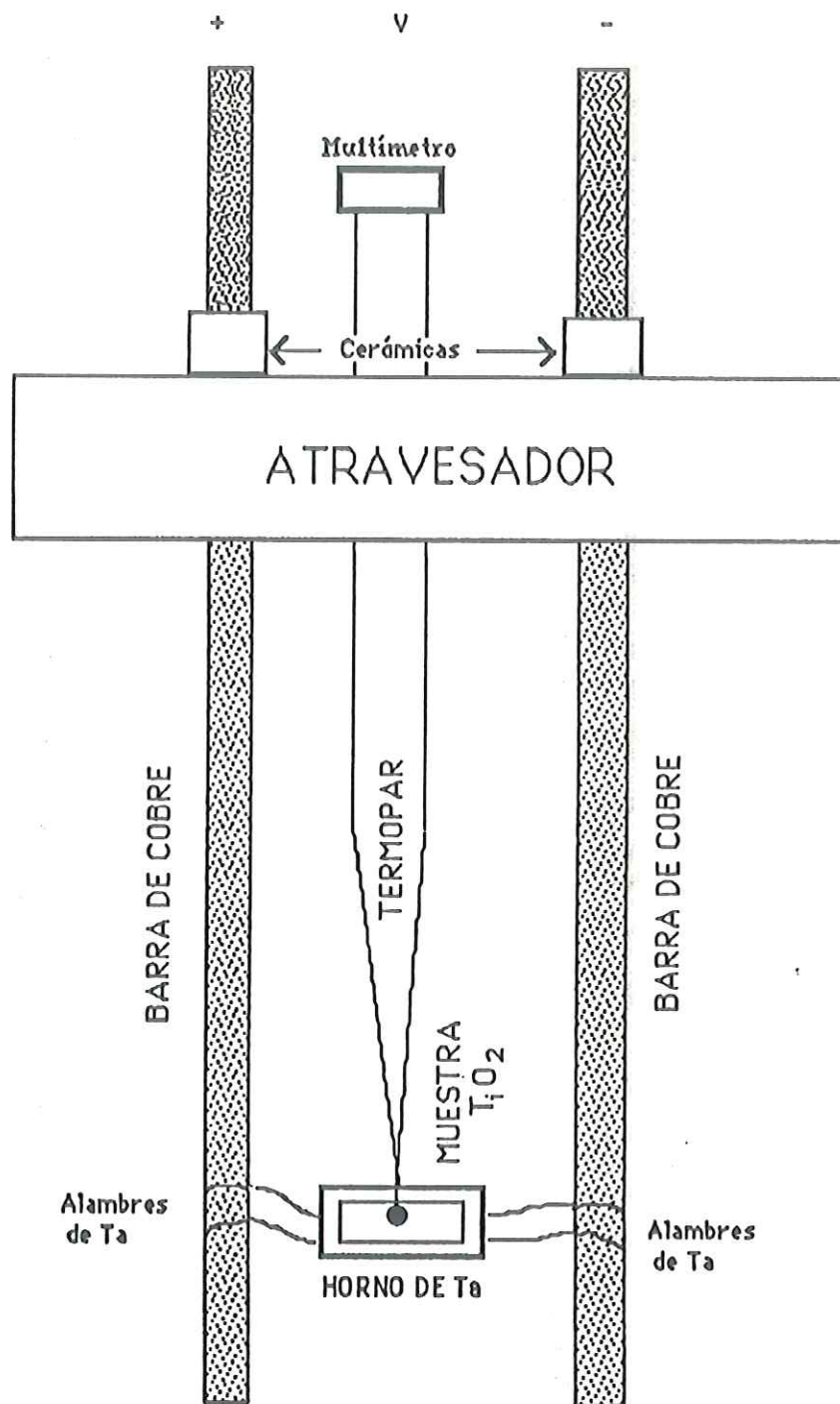


Fig. [4] Diseño del horno, para el tratamiento térmico de las muestras de TiO_2 .

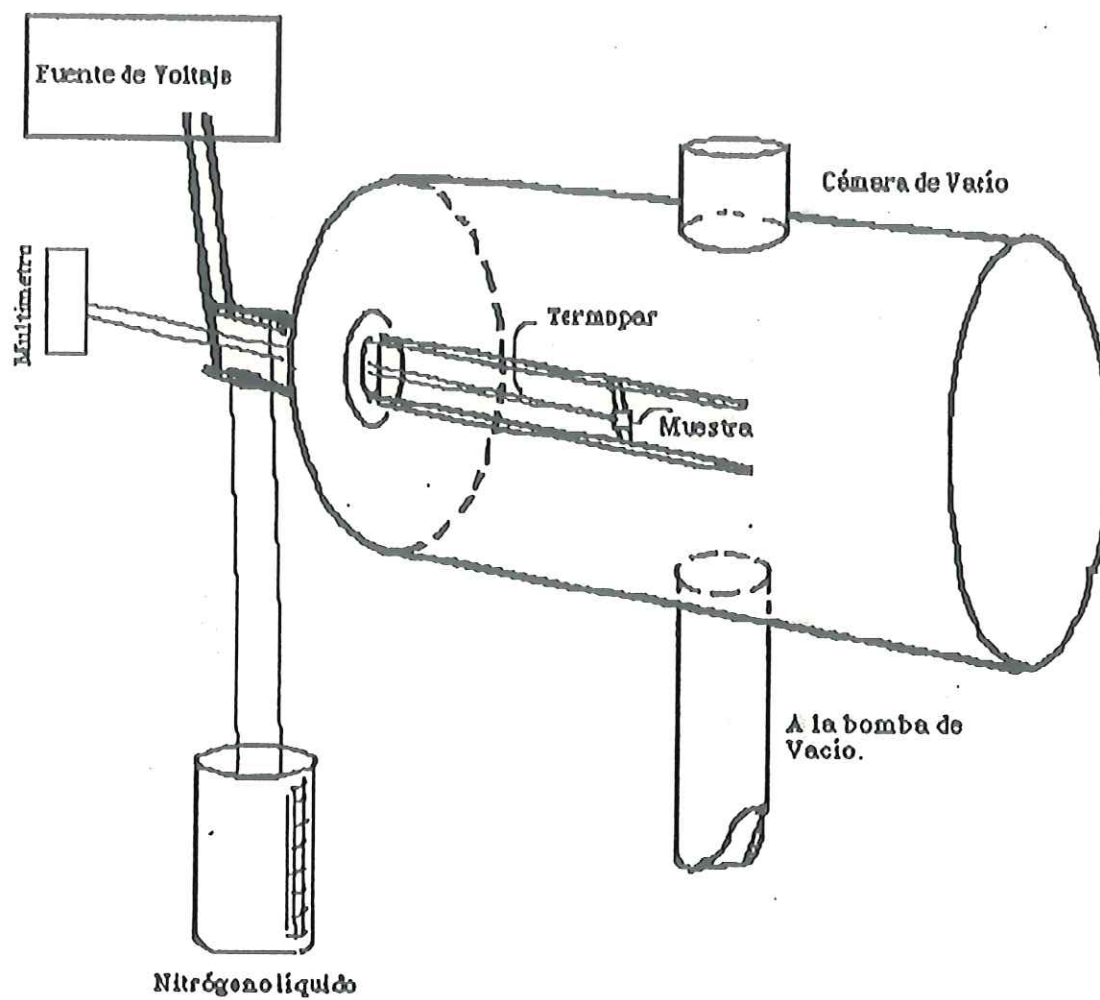


Fig. 4.1 Dispositivo experimental del horno.

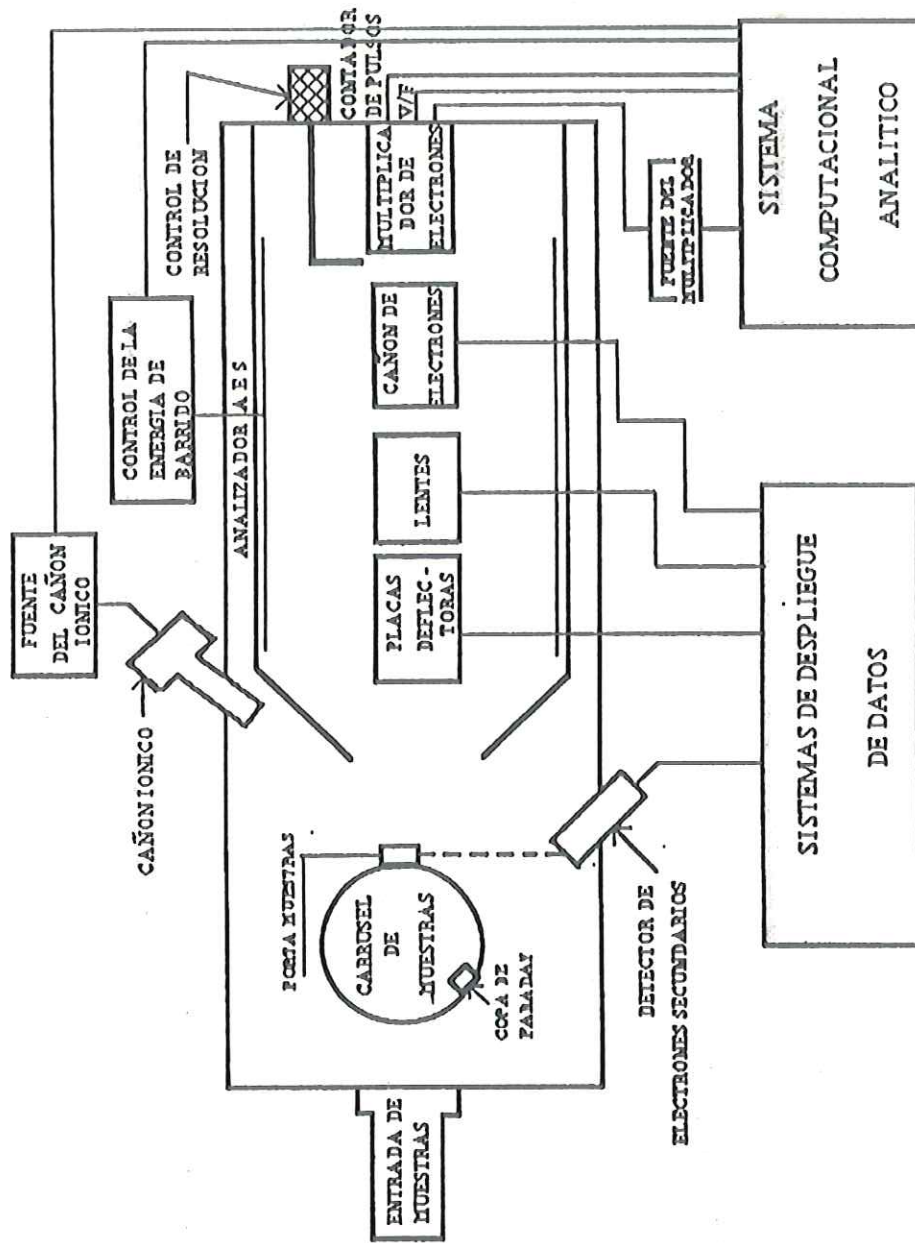


Fig. 15] Diagrama del microscopio de barrido Auger SAM-SEM, Modelo PHI-595. (Palmberg et. al, 1976).

La energía de los iones fue, en todos los casos, de 2 keV, con una corriente de emisión de filamento de 30 mA y una presión parcial de argón de 1×10^{-8} Torr. Bajo estas condiciones el diámetro del haz de iones es de aproximadamente 400 micrometros. El tiempo de erosión fue de aproximadamente 2 minutos en cada una de las muestras. Posteriormente al proceso de erosión se llevó a cabo, en cada una de las muestras, la obtención del perfil de concentración. Para ello se utilizó la espectroscopía Auger, bombardeándose las muestras con un cañón de electrones Auger con energías de 3 keV y corriente de 50 nA. Los electrones Auger se colectaron en un analizador de espejo cilíndrico (CMA, por sus siglas en inglés de cylindrical mirror analyzer) y los datos fueron almacenados en una computadora.

Todas las muestras se montaron en un portamuestras inclinado 60° con respecto al eje de simetría del CMA (eje z). Ver figura [6] y figura [7].

El cañón de iones de argón está colocado sobre la cámara formando un ángulo de 15 grados con respecto al plano X-Y y un ángulo de 30 grados con respecto al plano Y-Z. Ver figura [6] y figura [7].

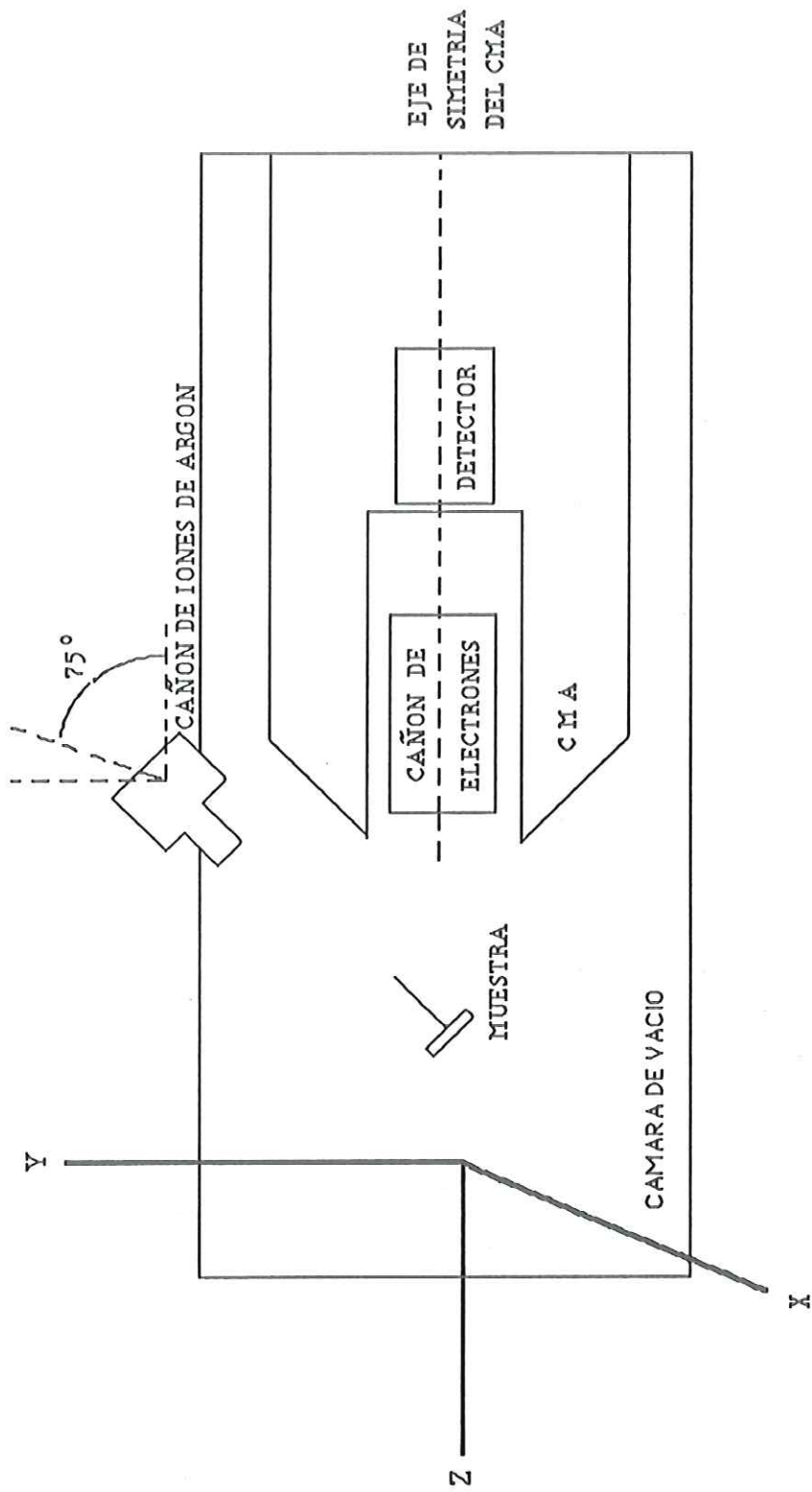


Fig. [6] Esquema de la posición del cañón de iones de Argón en el espectrómetro SAM-SEM.

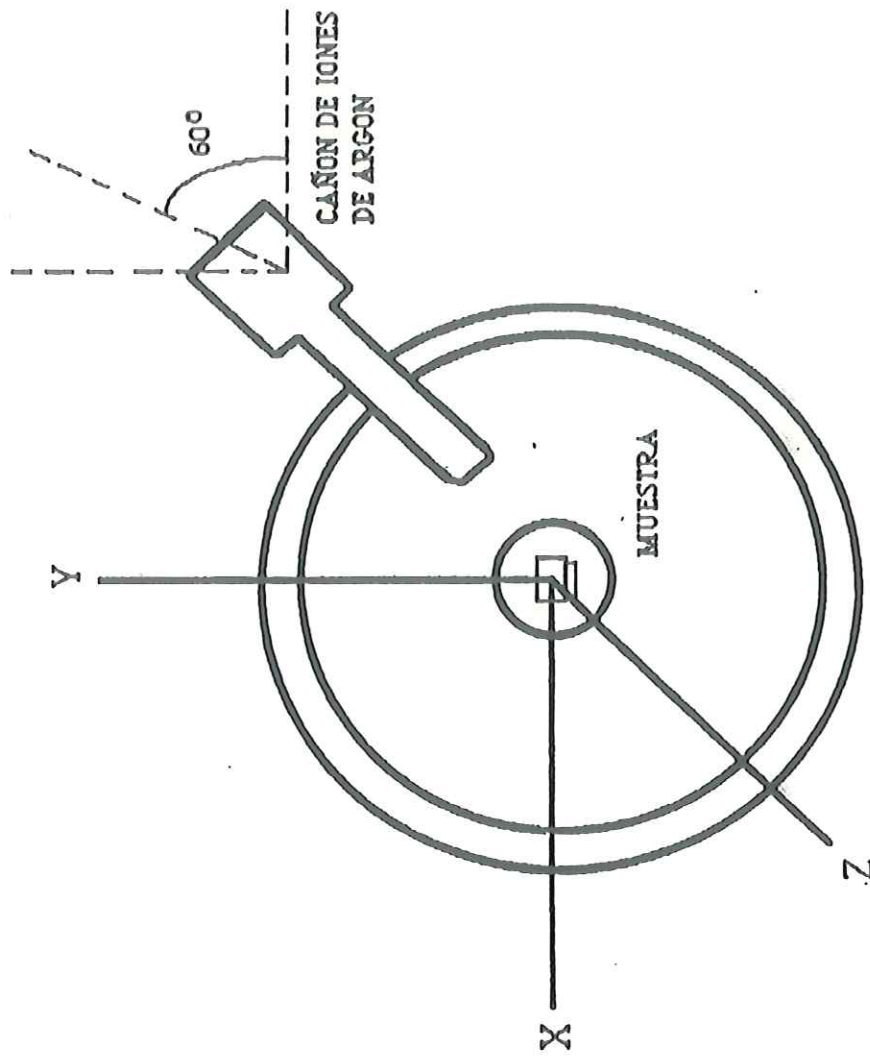


Fig. [7] Corte transversal perpendicular al eje de simetría del CMA. El cañón de iones de argón forma un ángulo de 30° con respecto al plano Y-Z.

A partir de los perfiles de concentración se intentó calcular el coeficiente de difusión de Au en el rutilo.

CAPITULO IV

ANALISIS Y DISCUSION

En este capítulo analizaremos los espectros correspondientes a cada una de las muestras estudiadas, discutiremos el tratamiento de los datos obtenidos y presentaremos, al finalizar el análisis de cada una, los espectros, las gráficas y el procesamiento de datos concernientes a la misma.

Una primera fase de nuestro proceso, la obtención de resultados experimentales, consistió en el análisis de las superficies de las muestras empleadas por medio de la técnica de espectroscopía Auger, así como la obtención de los perfiles de concentración para cada una de las muestras.

En el espectro de superficie tomado de la muestra que no se puso bajo tratamiento térmico, y a la cual llamaremos muestra M0 podemos apreciar claramente la presencia de Au,

además del pico de azufre y el de carbón, Figura [8]. El S y el C son contaminantes que provienen probablemente de la interacción de la muestra con el medio ambiente. Por otra parte, el perfil de concentración de esta muestra nos presenta una alta cantidad de Au durante un tiempo de erosión de 130 minutos, indicando la película de Au. A partir de ese momento comienza una disminución en la concentración de oro y un aumento evidente en la concentración de oxígeno y titanio, hasta llegar a un punto en que el oro disminuye abruptamente con respecto al oxígeno y al titanio, lo que se podría interpretar como el fin de la película de oro y el inicio del cristal de TiO_2 , Figura [9].

Para medir la velocidad de decapado iónico en nuestro sistema, se utilizó la película de Au de la muestra M0 concerniente al perfil Figura [9]. La muestra analizada, de 280 Å de espesor y la cual se expuso al haz de iones de Argón durante 130 minutos, nos da una velocidad de decapado de 3.6×10^{-10} cm/seg. Con este dato pudimos obtener la profundidad de la erosión de las restantes muestras.

Todas las muestras siguientes recibieron un tratamiento térmico. Su análisis se verá por separado y en forma de casos para facilitar un poco su exposición.

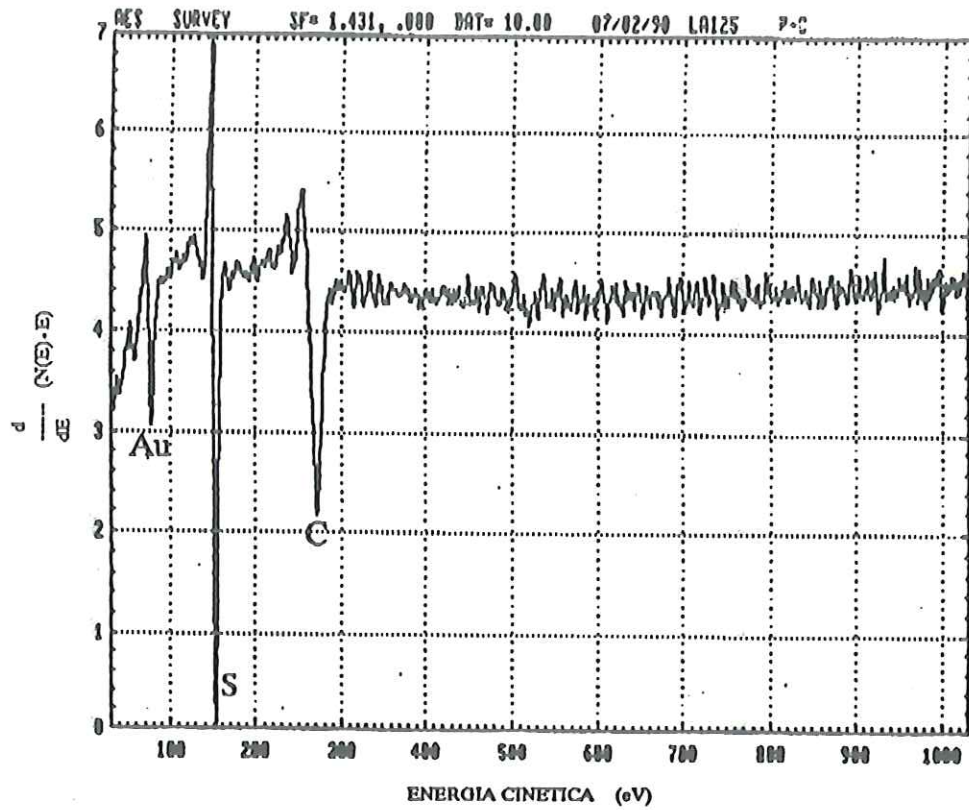


Fig. [8] Patrón de superficie tomado sobre la muestra de TiO_2 con una película de espesor de 280 Å, sin tratamiento térmico.

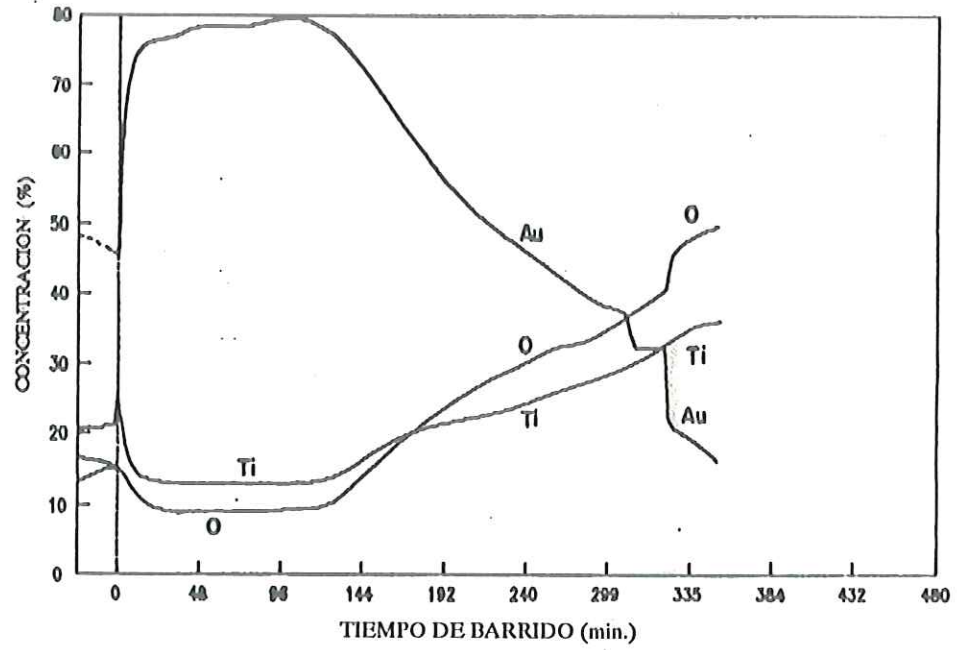


Fig.[9] Perfil de concentración [Concentración (%) vs. Tiempo de Barrido (min.)]. Cristal de TiO_2 con una película de Au de espesor de 280 Å sin tratamiento térmico.

Caso 1) Muestra M1, tratada térmicamente a 400 °C. Analizando primero el patrón de superficie figura [10], tenemos la presencia de oxígeno, titanio, oro, carbón y argón. El hecho de que estén presentes los picos característicos de Ti, O y Au nos indica que o la película de oro se difundió en el rutilo, o bien, tenemos una película parte intacta en la superficie y parte difundida dentro del material. El carbón que se detecta es debido principalmente, como habíamos dicho, a contaminantes en la muestra, y el argón detectado proviene de implantación parcial del haz de iones con el cual se bombardeó la muestra.

Por otro lado, el perfil de concentración de la muestra M1 figura [11], nos refleja una película intacta de oro hasta un tiempo de erosión de 48 minutos. A partir de ese momento tenemos una disminución de oro y un aumento poco notable de titanio y oxígeno. Posteriormente surge un crecimiento de estos dos últimos elementos y el decrecimiento considerable del oro.

Caso 2) Este caso se requiere a la muestra (M2), expuesta a 500 °C. En el patrón de superficie figura [12]

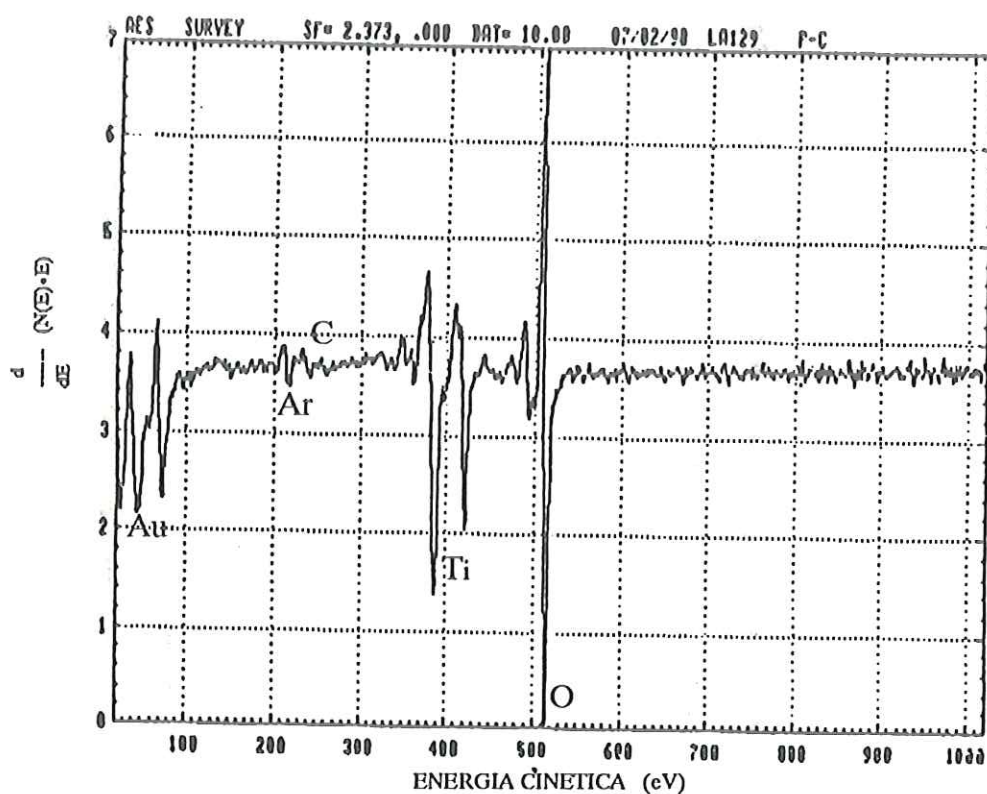


Fig. [10] Patrón de superficie, tomado mediante bombardeo de electrones por un tiempo de 2 minutos sobre una muestra de TiO_2 con Au previamente difundido a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

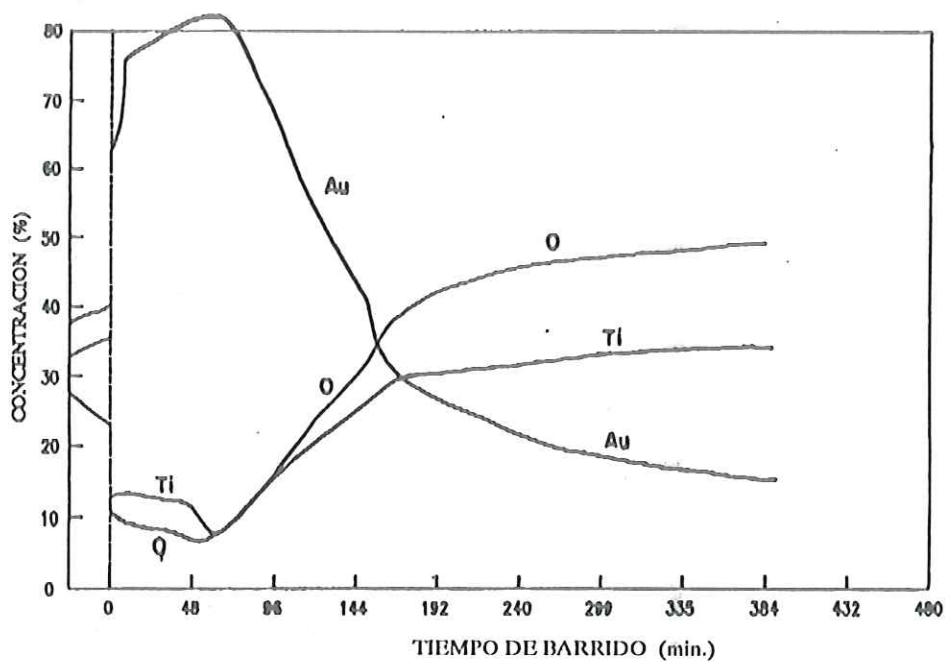


Fig.[11] Perfil de concentración [Concentración (%) vs. Tiempo de Barrido (min.)]. Cristal de TiO_2 con una película de Au de espesor de 280 Å. Tratamiento térmico a 400 °C por un tiempo de 60 minutos.

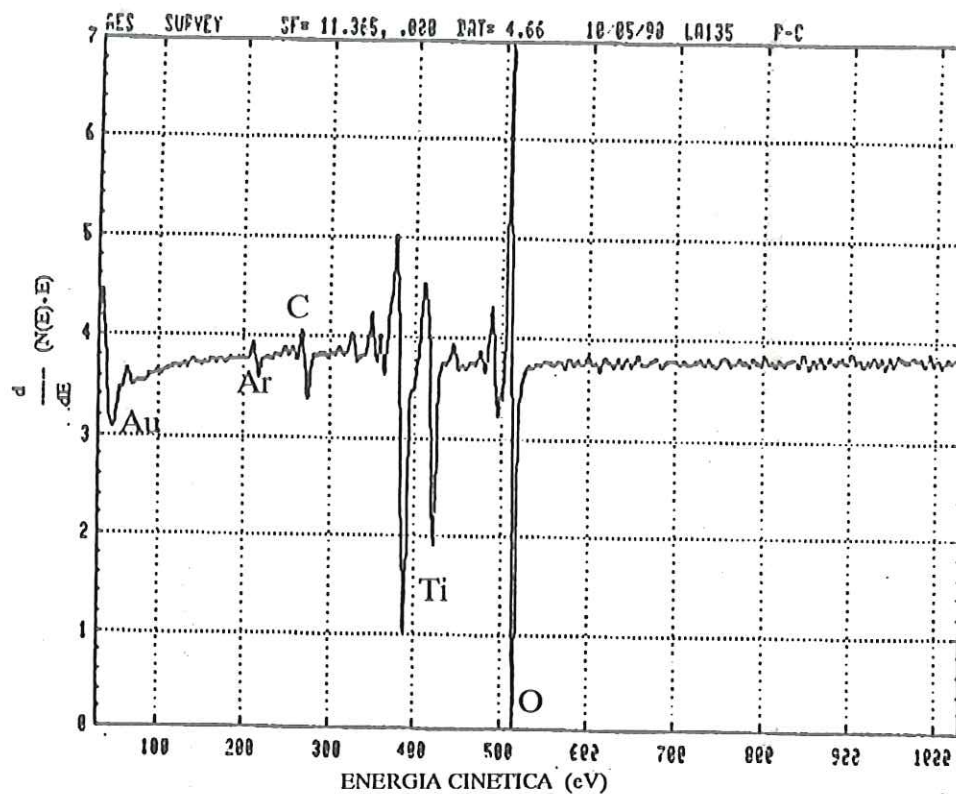


Fig. [12] Patrón de superficie mediante bombardeo de electrones por un tiempo de 2 minutos, sobre una muestra de rutilo con oro previamente difundido a una temperatura de 500 °C. El espesor original de la película fue de 280 Å.

se denotan claramente los picos característicos de oxígeno y titanio, así como la presencia de carbón y argón. Estos dos últimos en mayores cantidades que en el caso 1). El oro, en cambio, se presenta en menores proporciones. Esto indica que el espectrómetro detecta el cristal de rutilo mezclado con oro.

El perfil de concentración de esta muestra es una evidencia clara de la mezcla de ambos componentes, el rutilo y el oro figura [13]. Podemos apreciar la presencia de carbón a un nivel muy bajo, que casi está al nivel del ruido electrónico en el equipo. La proporción de oxígeno con respecto al titanio corresponde a lo esperado por la constitución química del cristal. La disminución de concentración del oro en el perfil indica la disminución de éste en el cristal.

Caso 3) En la Figura [14] presentamos el patrón de superficie de la muestra M3, expuesta a la temperatura de 600 °C por 60 min. En este espectro tenemos en forma dominante el oxígeno y el titanio. Se manifiesta también la existencia de argón y carbón debido a lo anteriormente expuesto. La cantidad de oro que aparece en el patrón es mínima, comparado con el patrón anterior, como puede verse

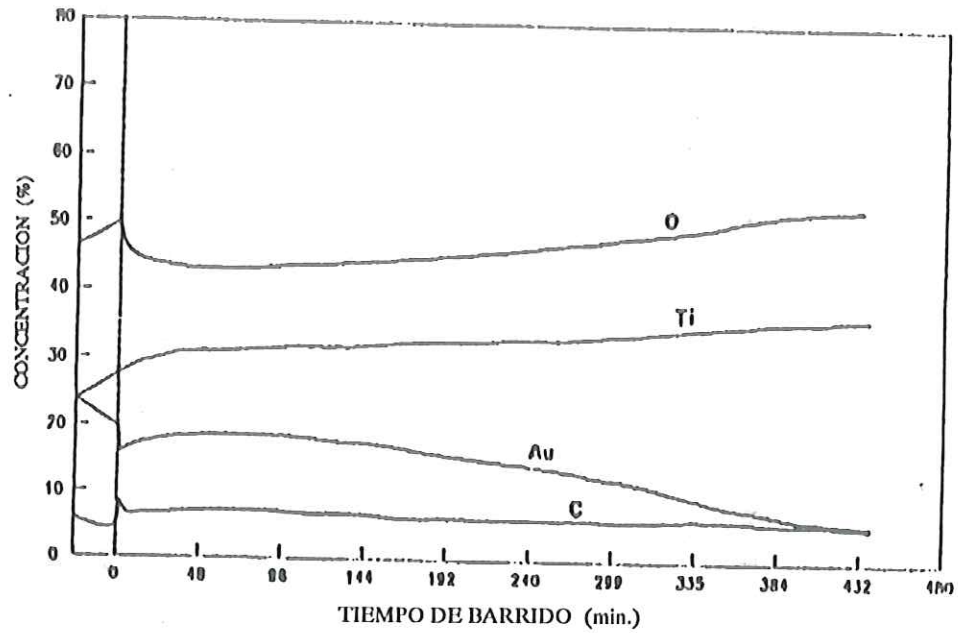


Fig.[13] Perfil de concentración [Concentración (%) vs. Tiempo de Barrido (min.)]. Cristal de TiO_2 con una película de Au de espesor de 280 Å. Tratamiento térmico a 500 °C por un tiempo de 60 minutos.

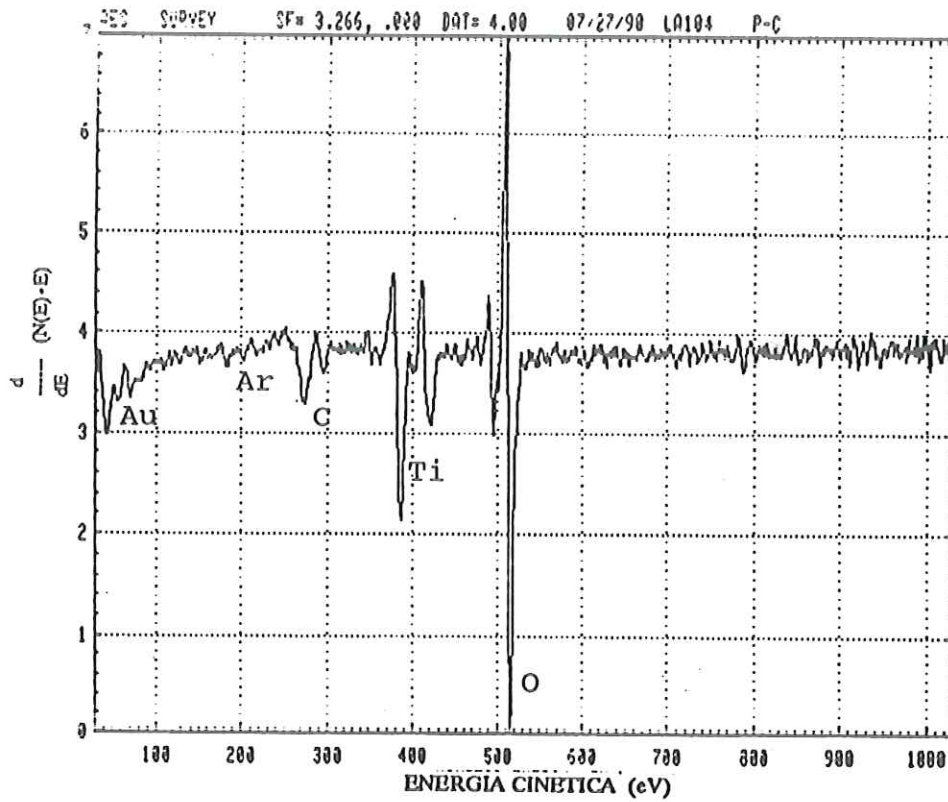


Fig.[14] Espectro diferencial AES sobre la superficie de una muestra de Au difundido en rutilo, a una temperatura de 600 °C.

en el pico de Au.

La cantidad de oro en esta muestra es de aproximadamente el 11 % de la concentración atómica total de la misma del 16 % esperado, lo cual es razonable considerando la incertidumbre en la medición de la temperatura y en la espectroscopía Auger. La notoria disminución del oro creemos que es debida a que parte de la película se evaporó durante el tratamiento térmico. La porción de carbono existente está al nivel de ruido, y no se manifiesta ya como un contaminante en la muestra. El oxígeno y el titanio aparecen en cantidades cercanas a la estequiometría del TiO_2 , esto es, el espectrómetro detecta la presencia del cristal desde el inicio del análisis, Figura [15].

Caso 4) En este patrón de superficie, Figura [16], tenemos además de los elementos esperados, silicio debido a contaminación en la cámara. La proporción de oro es casi nula comparada con la cantidad de película depositada sobre la muestra M4 (tratada a una temperatura de 800 °C). Después de los 192 minutos de erosión iónica, el oro desaparece en el perfil de concentración. Es notorio que sólo se encontraron algunos residuos de oro sobre el

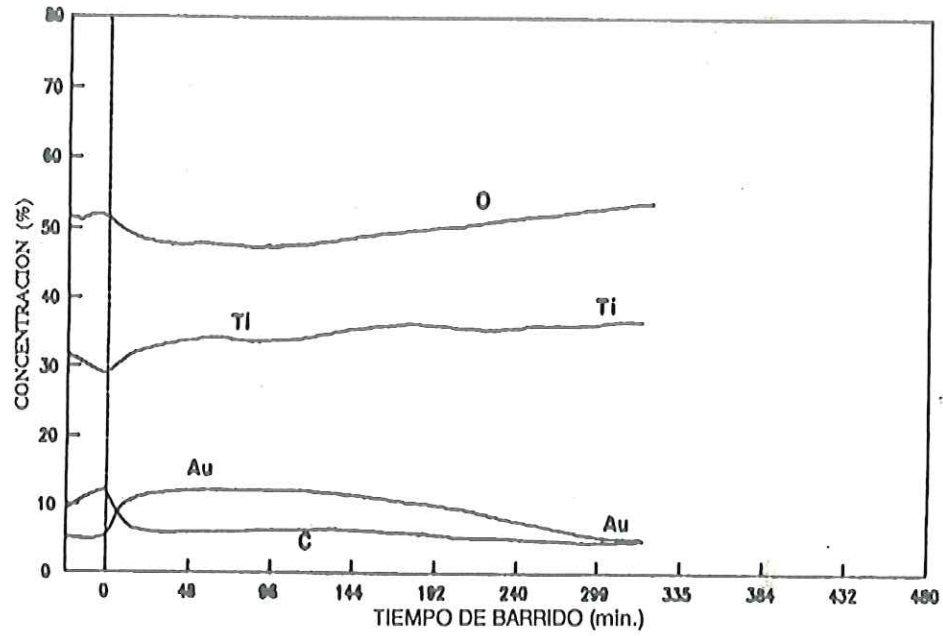


Fig.[15] Perfiles de concentración AES de Ti, O, Au y C, de rutilo con Au previamente difundido a una temperatura de 600 °C. Obtenidos mediante dekapado iónico con un haz de Ar⁺.

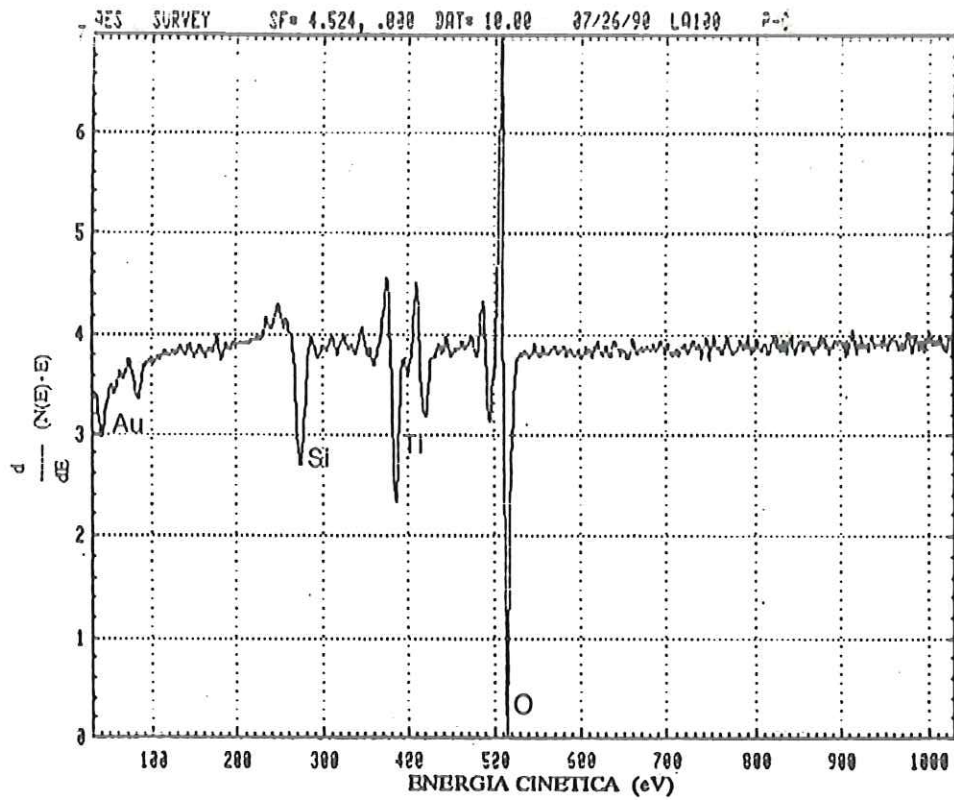


Fig.[16] Espectro diferencial AES de rutilo. Análisis hecho sobre la superficie de la muestra después de difundir Au en ella. El espesor de la película de Au previamente difundido fue de 530 Å° y el tratamiento térmico para su difusión fue a 800 °C.

sustrato, Figura [17].

Caso 5) Muestra M5 de rutilo con una película de oro de un espesor de 530 Å, horneada durante una hora bajo una temperatura de 850 °C. En el patrón de superficie de esta muestra, figura [18], se detecta la presencia de oro en la superficie, y los elementos habituales de titanio y oxígeno se manifiestan en las mismas cantidades que el patrón de superficie anterior. También aparece C como contaminante. Haciendo una revisión de la gráfica (Figura [19]) que representa el estudio de la concentración de los elementos químicos de la muestra, podemos observar que no hay ni carbón ni oro en la muestra. El oro depositado sobre el cristal desapareció del mismo debido a que se evaporó totalmente cuando fue sometido al tratamiento térmico.

La concentración de Au en el TiO_2 disminuye al aumentar la temperatura. Nos basamos para este argumento en el hecho de que la cantidad de átomos depositados originalmente no es la misma a la encontrada después del tratamiento térmico. La estimación teórica del número de átomos de Au perdidos por evaporación durante el tratamiento térmico se puede obtener de la siguiente manera:

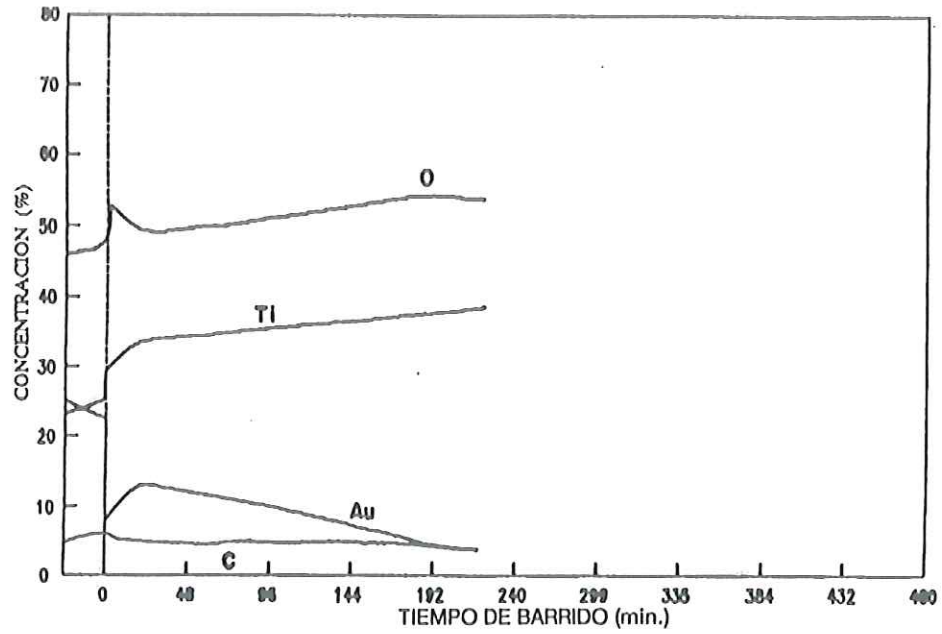


Fig.[17] Perfiles de concentración AES de Ti, O, Au y C, de rutilo con Au previamente difundido a una temperatura de 800 °C. Obtenidos mediante decapado iónico con un haz de Ar⁺.

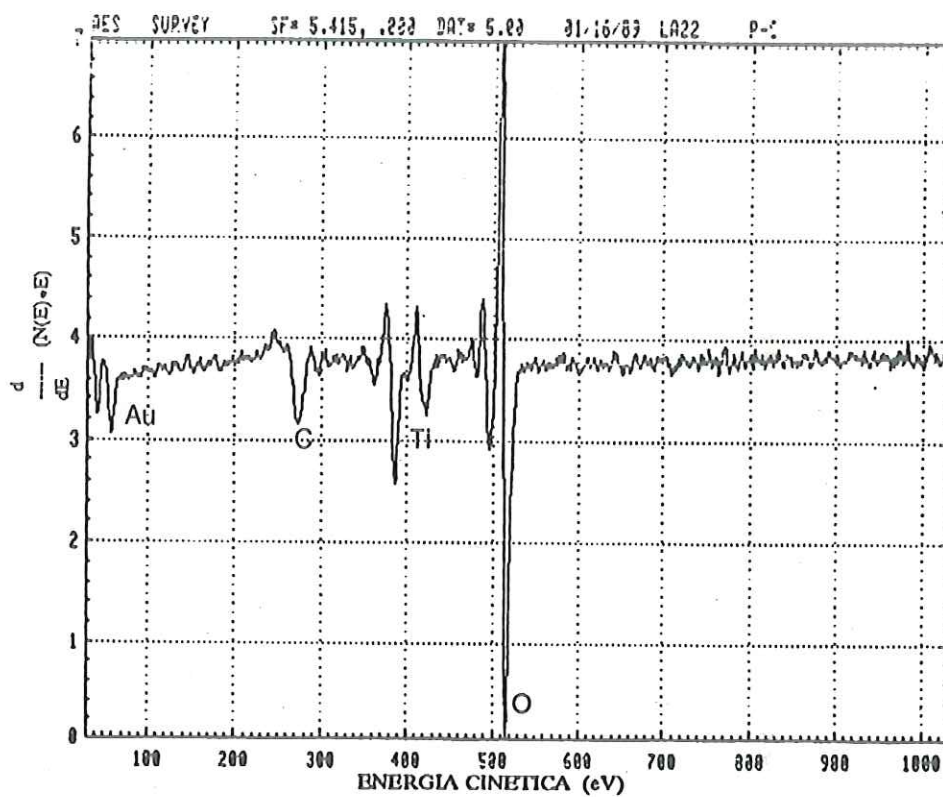


Fig.[18] Espectro diferencial AES de rutilo. Análisis hecho sobre la superficie de la muestra después de difundir Au en ella. El espesor de la película de Au previamente difundido fue de 530 Å^o y el tratamiento térmico para su difusión fue a 850 °C.

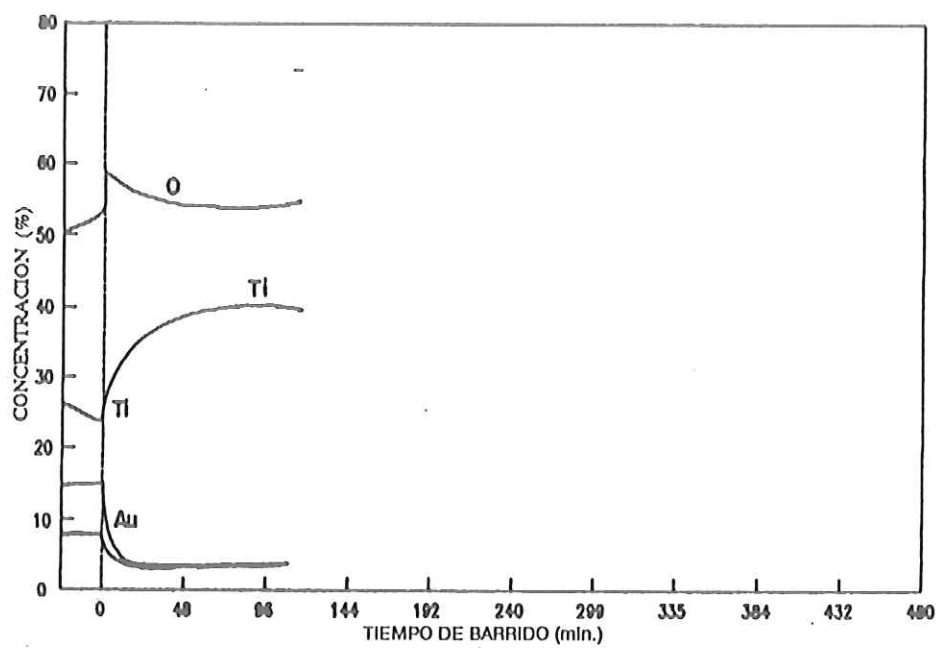


Fig.[19] Perfiles de concentración AES de Ti, O, Au y C, de rutilo con Au previamente difundido a una temperatura de 850 °C. Obtenidos mediante decapado iónico con un haz de Ar⁺.

El número de partículas que chocan contra una superficie por unidad de tiempo y área es^[11]

$$\Gamma = \frac{1}{4} \rho v_m \quad \dots \text{ec. (1)}$$

donde ρ es la densidad numérica de partículas contenidas en un recipiente, y v_m , la velocidad media de estas partículas.

Para obtener equilibrio termodinámico, el número de átomos de Au que se evaporan debe ser el mismo que el de los que chocan y se adhieren a la superficie. Como se está evacuando el sistema en forma continua, podemos deducir que casi ninguno de los átomos que se desprenden de la película de oro regresan a ésta. Por lo tanto el número de partículas que se pierden durante el tratamiento térmico es Γ .

Como $\rho = 3.24 \times 10^{16} P^{[12]}$, donde P es la presión de vapor (en Torr) para el oro a 850 °C y

$$v_m = (8kT/\pi m)^{1/2} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ cm/seg} \quad \dots \text{ec. (2)},$$

tenemos que el valor de $\Gamma = 2.8 \times 10^{13}$ átomos/segundo.

Para un tratamiento térmico de una hora, la cantidad de átomos que se evapora es de $\Gamma t = 1.01 \times 10^{17}$, lo que nos demuestra que para la cantidad de átomos depositados sobre la película $\sim 3.2 \times 10^{17}$ átomos, después de someterla al

tratamiento térmico, se sufre una pérdida considerable.

Para la obtención del coeficiente de difusión de las muestras analizadas, empleamos solamente las muestras M1, M2, M3 y M4. Un valor importante para la obtención de la profundidad a partir de los perfiles de concentración atómica de dichas muestras, es el cálculo del 100% de la concentración atómica de los perfiles. Este fue obtenido mediante la siguiente relación:

$$100 \% \text{ concentración} = \frac{N_A}{\rho} = 1.407 \times 10^{23} \frac{\text{Atomos}}{\text{cm}^3} \dots \text{ec. (3)}$$

donde ρ es la densidad del rutilo (ver Apéndice A) y N_A es el número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol).

Los resultados obtenidos a través de la ec. (3), en cada uno de los perfiles de concentración, son expuestos en la Tabla I. De aquí obtuvimos la información necesaria para el cálculo de los coeficientes de difusión de las muestras analizadas.

De los datos de cada muestra graficamos la concentración contra la profundidad. Entendemos como profundidad la coordenada espacial \times perpendicular a la

TABLA I. Datos experimentales

t	P	CONCENTRACION			
		M1	M2	M3	M4
24	0.519			1.85	1.95
48	1.04		2.59	1.84	1.85
72	1.60			1.94	1.67
96	2.07			1.85	1.57
120	2.59			1.76	1.29
144	3.10		2.50	1.67	1.11
168	3.63			1.57	
192	4.15	3.89	2.22	1.48	0.93
216	4.67	5.6		1.3	0.74
240	5.19	3.24	2.04	1.11	
264	5.70	2.96		0.93	
288	6.22	2.77	1.67	0.93	
312	6.73	2.22			
336	7.26	2.59	1.3		
360	7.80	2.40			
384	8.3	2.23	1.11		
408	8.8				
432	9.3		0.93		
480	10.4				

CONCENTRACION: $\frac{\text{Atomos de Au}}{\text{cm}^3} / 10^{22}$

t = TIEMPO (Minutos)

P = PROFUNDIDAD ($X^2 / 10^{-11} \text{ cm}^2$)

M1= 400 GRADOS CENTIGRADOS.

M2= 500 GRADOS CENTIGRADOS.

M3= 600 GRADOS CENTIGRADOS.

M4= 800 GRADOS CENTIGRADOS.

interface en dirección de la difusión hecha en el plano. La Figura [20] presenta el ajuste mediante el método de mínimos cuadrados de la expresión $C = \frac{M}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$. Se obtiene para el coeficiente de difusión (Apéndice D) de Au en la muestra M1 en dirección paralela al eje C, un valor $D_{M1} = 4.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{seg.}$, que se encuentra dentro del orden de magnitud observado para el coeficiente de difusión de átomos con radio iónico semejante al Au^[13]. Asimismo, para las restantes muestras obtuvimos los diferentes coeficientes de difusión. En la Figura [21] observamos el ajuste para la muestra M2, y su coeficiente de difusión es $D_{M2} = 6.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{seg.}$ Para la muestra M3, su ajuste está representado por la Figura [22] y su coeficiente de difusión es $D_{M3} = 3.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{seg.}$ La Figura [23] es, a su vez, el ajuste de la muestra M4, cuyo coeficiente de difusión es $D_{M4} = 3.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{seg.}$ La muestra M5 no recibió este tipo de tratamiento ya que en su perfil de concentración notamos que no existía una cantidad considerable de Au, por lo que no pudimos calcular su coeficiente de difusión.

El cálculo de la energía de activación para la difusión de Au en TiO₂ se obtiene de la gráfica de los coeficientes de difusión contra el inverso de la temperatura, Figura [24].

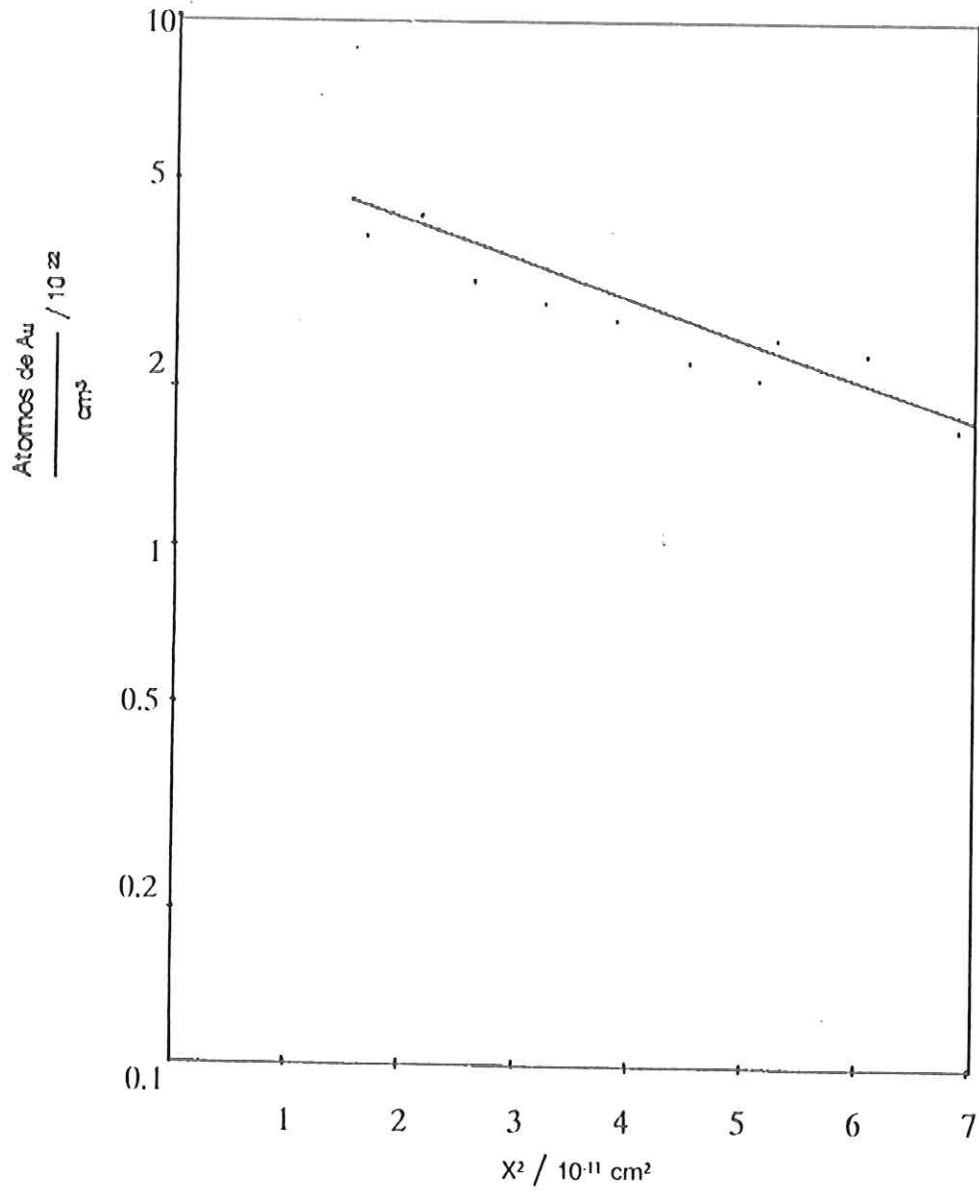


Fig. [20] Ajuste de la ecuación de difusión con fuente finita (Apéndice [D]) con los resultados experimentales del perfil de concentración para Au en la Fig.[10], M1=400 Centígrados.

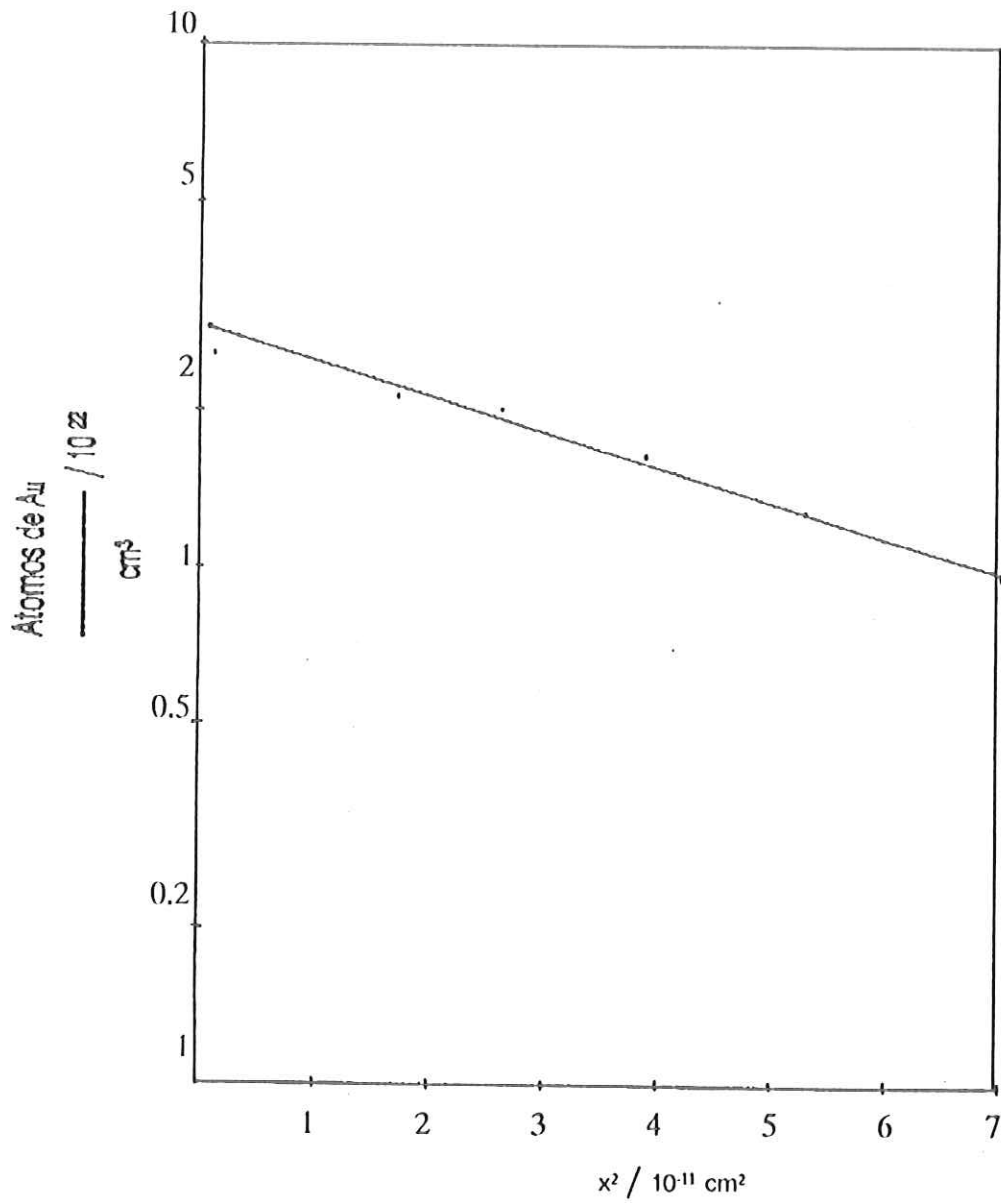


Fig. [21] Ajuste de la ecuación de difusión con fuente finita (Apéndice [D]) con los resultados experimentales del perfil de concentración para Au en la Fig.[13], $M_2 = 500$ Centígrados.

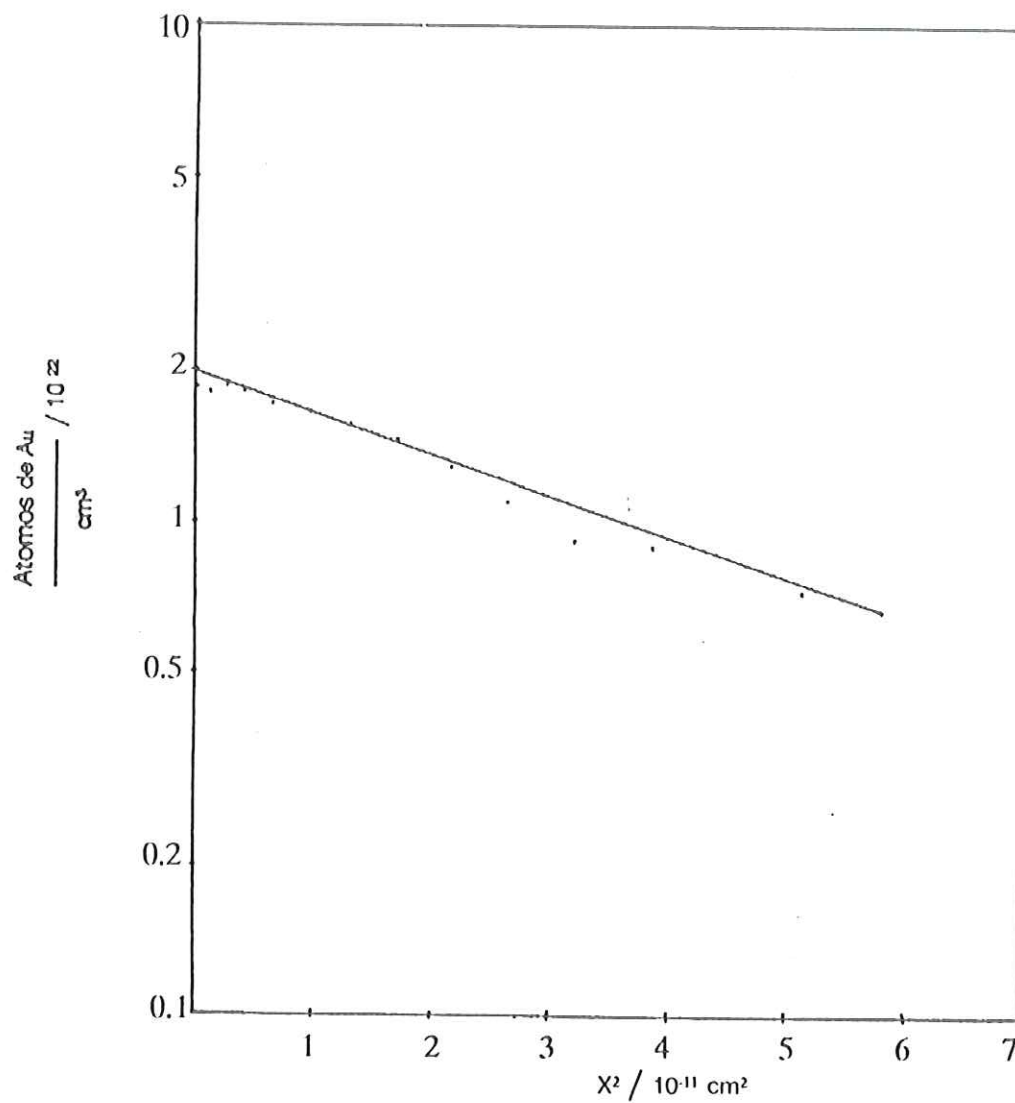


Fig. [22] Ajuste de la ecuación de difusión con fuente finita (Apéndice [D]) con los resultados experimentales del perfil de concentración para Au en la Fig.[15], M3 = 600 Centígrados.

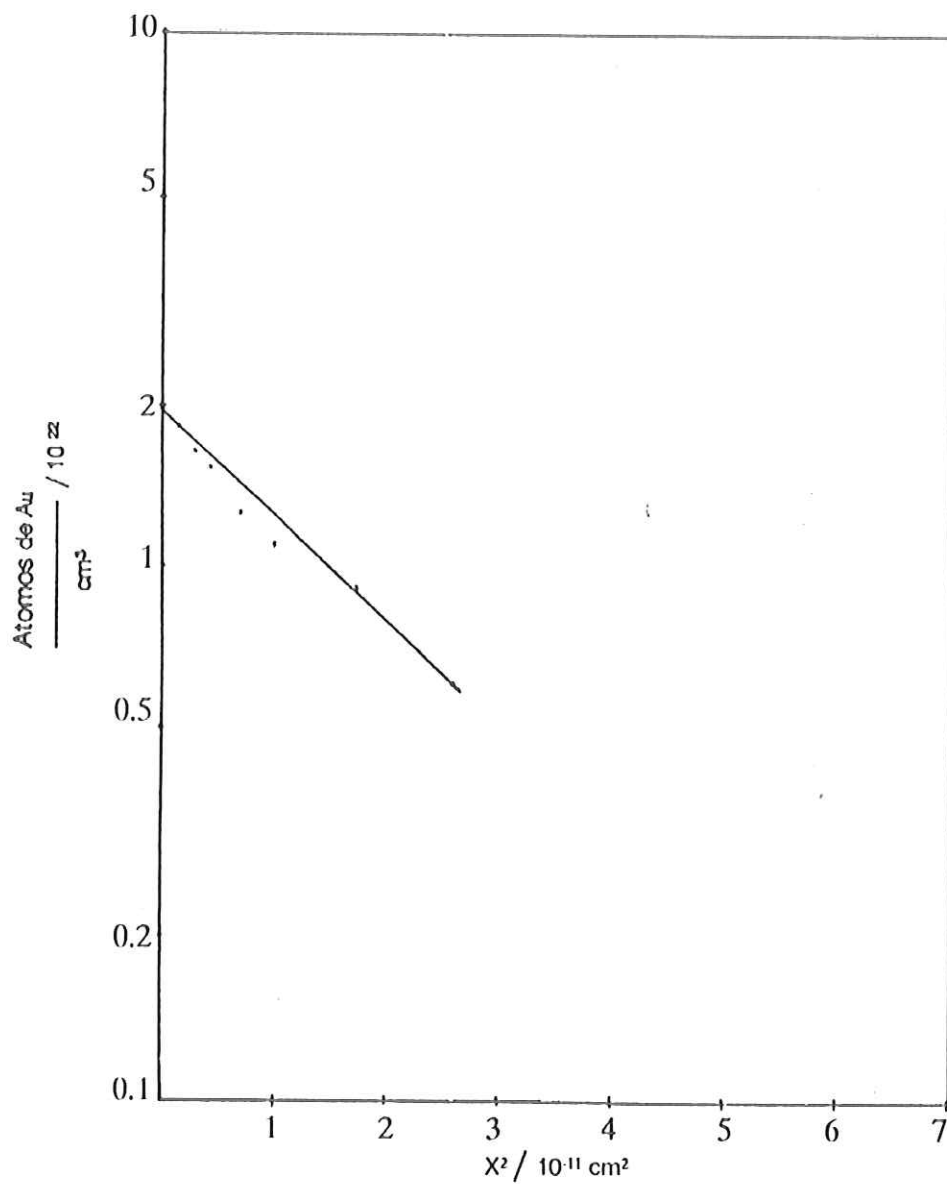


Fig. [23] Ajuste de la ecuación de difusión con fuente finita (Apéndice [D]) con los resultados experimentales del perfil de concentración para Au en la Fig.[17], M4=800 Centígrados.

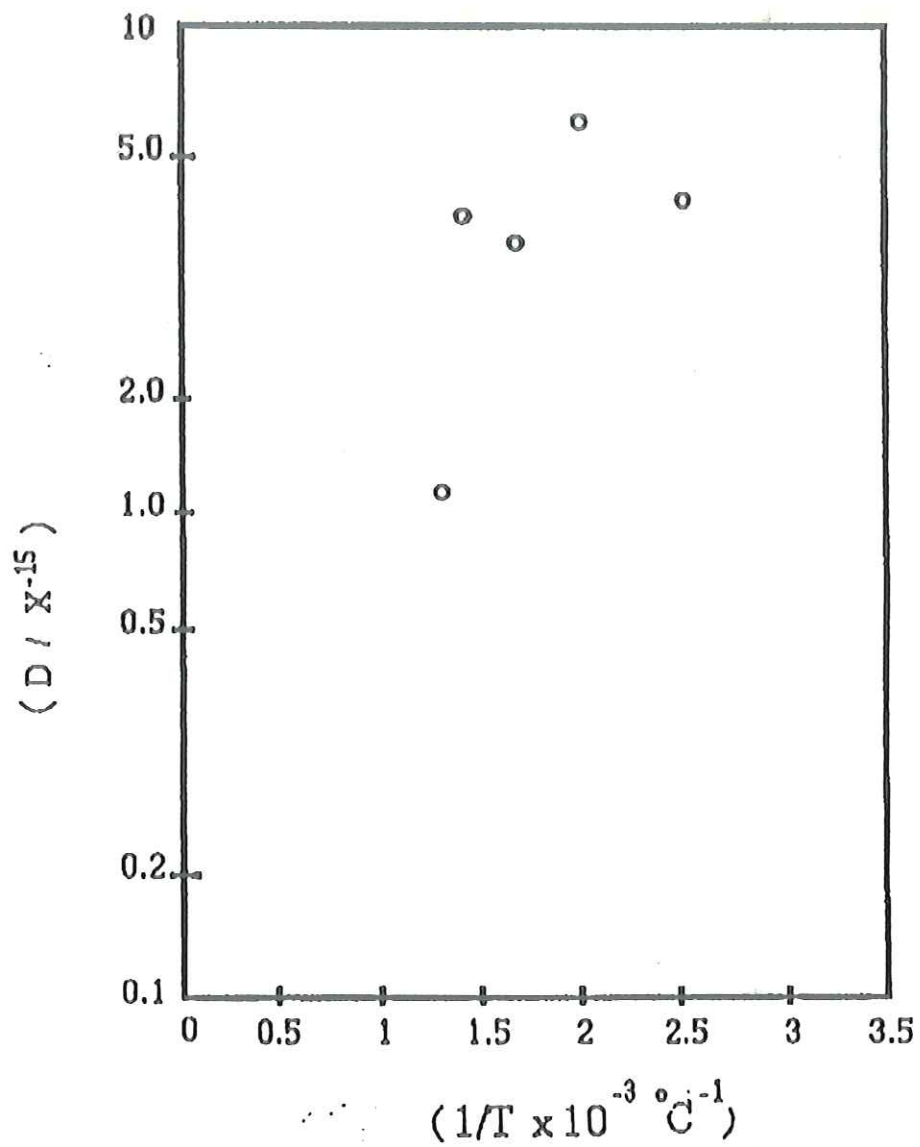


Fig. [24] Gráfica correspondiente al cálculo de la energía de activación.

Los puntos de la Figura [24] no se ajustan a una recta, o a dos rectas con pendiente distinta como se ha encontrado en algunos estudios de difusión. De hecho, el valor del coeficiente de difusión obtenido para 850 °C es menor que el obtenido para 500 °C, lo cual no es entendible a partir de la ecuación de la energía de activación para la difusión. Todo esto indica que los perfiles Auger observados no están reflejando únicamente la difusión del Au en rutilo, sino además otro efecto que trataremos de explicar a continuación.

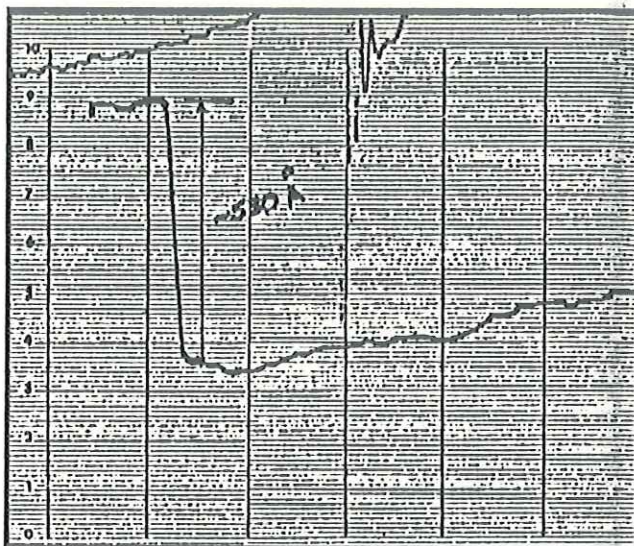
Por otro lado, las muestras fueron pulidas con pasta de alúmina, por lo que es de esperarse que la superficie, aunque es plana a espejo, no lo es a nivel atómico. Como se describe en la parte experimental, el pulido final de la superficie se hizo con granos de diámetro de 0.05 micrometros. De los perfiles Auger de Au, tomando las distancias entre el 90 % y el 10 % de la altura máxima, se ve que este valor no aumenta consistentemente como se esperaría y en promedio se estima un valor de 4.8×10^{-6} cm para esta coordenada, que concuerda con el tamaño de los granos de alúmina con los que se hizo el pulido. Entonces, los perfiles Auger medidos deben ser un indicativo de la

rugosidad de la superficie de las muestras más que de la difusión del Au. En la Figura [25] presentamos la medición de los espesores de las diferentes películas utilizadas para la realización del experimento. En ella podemos ver como el perfilómetro nos muestra una superficie con una rugosidad considerable. Probablemente la difusión de Au en rutilo sea despreciable a estas temperaturas, o cuando menos, menor que el límite impuesto por el efecto de la rugosidad.

El valor promedio estimado de 480 Å para la distancia entre el 90 % y el 10 % de la altura máxima del pico Auger de Au resulta ser cercano al espesor mas de las películas depositadas (530 Å) y casi el doble que de otras (280 Å). Entonces, se espera que durante el proceso de depósito, como la superficie no es lisa, el espesor de la película no es uniforme. De hecho, si la rugosidad es del orden o mayor que el espesor promedio de la película, es probable tener regiones de la superficie prácticamente sin película.

Esto se puede apreciar de los perfiles Auger de las diferentes muestras. Por ejemplo, en la Figura [9] de la muestra M0 aparece Ti y O desde la superficie y continúa aumentando conforme disminuye la concentración de Au como función de la profundidad.

Muestra 1



Muestra 2

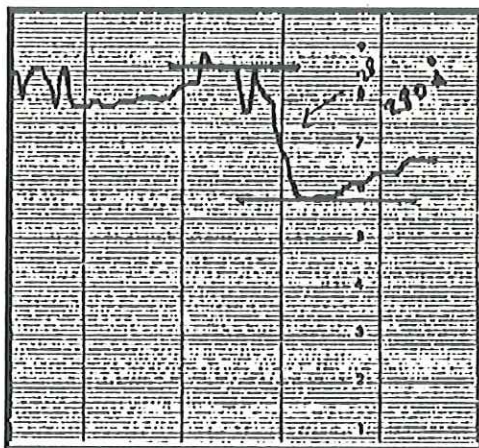


Fig.[25] Mediciones de los espesores de las películas de oro, utilizadas durante el experimento para el estudio de los efectos de la rugosidad en la difusión de Au en TiO_2 . Hecho en un perfilómetro Talystep.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

De los resultados de los perfiles Auger de Au en TiO_2 se puede ver que la distancia característica del espesor donde hay oro mezclado con TiO_2 no aumenta al aumentar la temperatura, de lo cual concluimos que no reflejan lo esperado en un proceso de difusión activado térmicamente.

Por otro lado, considerando que el pulido de los sustratos se hizo con pasta de alúmina, de las mediciones de los perfiles Auger y de la rugosidad observada en las películas con el perfilómetro, concluimos que los perfiles mostrados reflejan más bien una medición de la rugosidad que el de una difusión térmica. Probablemente la difusión de Au en TiO_2 es despreciable (menor que $10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$) a estas temperaturas. La rugosidad promedio estimada mediante el perfil de oro es de 480 Å.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- G. Ertl, J. Küppers. Low energy electrons and Surface Chemistry. VCH Publishers, 1985.
- 2.- L.C. Feldman, J.W. Mayer. Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis. North-Holland, 1988.
- 3.- G.A. Somorjai. Chemistry in two dimensions: Surfaces. Cornell University Press, 1981, 72.
- 4.- G. Hirata. Tesis de Maestria, 1988.
- 5.- P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E. Weber. Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd. Edition. Physical Electronics Industries Inc. Minnesota, 1976.
- 6.- M. Farias. Tesis de Mestría, 1978.
- 7.- J.R. Manning. Diffusion kinetics for atoms in crystals. D.Van Nostrand Company, Inc., 1968.
- 8.- W.Jost. Diffusion in solids, liquids, gases. Academic Press, Inc.(1960).
- 9.- C.Kittel. Introductory to Solid State Physics, 5th Edition. 17, 542, (John Wiley & Sons, Inc., 1976).
- 10.- J.Crank. The Mathematics of Diffusion. Second Edition. Oxford Science Publications.
- 11.- J.M. Bennett and L. Mattson. Introduction to Surface

- Roughness and Scattering. Optical Society of America (1989).
- 12.- F.Reif, Fundamentos de Física Estadística y Térmica, McGraw-Hill, 1968, ec. 7-11-12.
 - 13.- W.J. Moore, Seven Solid States, Benjamin, 1967, p. 155.
 - 14.- H.B. Huntington and G.A. Sullivan, Interstitial Diffusion Mechanism in Rutile, Phys. Rev. Lett., 14, 177, (1975).
 - 15.- M. Bargalló. Tratado de Química Inorgánica. Ed. Purrúa, México 1972.
 - 16.- F.A. Grant, Propierties of Rutile (Titanium Dioxide), 31, (1959), 3.
 - 17.- W. Schmidt, Ann. Phys. 9, 919 (1902).
 - 18.- W. Schmidt, Ann. Phys. 11, 114 (1903).
 - 19.- R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 2, 782 (1934).
 - 20.- C.A. Coulson, Valence (Clarendon Press, Oxford, 1951).
 - 21.- A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, (Oxford University Press, New York, 1950).
 - 22.- K.K. Schuegraf. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques., Noyes Publications, 1988.
 - 23.- J.L. Vossen and K. Werner. Thin Film Processes. Academic Press., 1978.
 - 24.- R.F. Bunshah et. al. Deposition Technolougies for Films and Coatings. Noyes Publications, 1982.

APENDICE A
PROPIEDADES DEL DIOXIDO DE TITANIO
FASE RUTILO

Dióxido de titanio, TiO_2 constituye en la naturaleza tres minerales: rutilo, anatasa y brookita. Los dos primeros cristalizan en la singonía tetragonal y el tercero en la rómbica. El rutilo es un mineral secundario de las rocas eruptivas; apareciendo a veces en cristales muy pequeños^[14].

El rutilo es un óxido semiconductor, que difiere de otros semiconductores fundamentales (p. ej. silicio o germanio) principalmente por su alto punto de fusión (1560 °C), lo que dificulta la obtención de especímenes de alta pureza^[15]. Se caracteriza por la alta concentración de vacancias. Se cree que las vacancias de oxígeno exceden las vacancias catiónicas en el rutilo. La conducción eléctrica en este material es menor que en otros semiconductores por su baja movilidad electrónica.

Finalmente, como es difícilmente distinguible el oxígeno químicamente absorbido y el que forma parte del material, nuestro concepto de una superficie es menos precisa que en el caso de un sólido elemental.

Estructura Cristalina

La estructura cristalina del rutilo, es usualmente descrita en términos de un modelo iónico basado en los iones Ti^{4+} y O^{2-} . La separación entre el oxígeno y el titanio es explicada como resultado de la repulsión entre un ión de oxígeno y los cuatro iones de oxígeno equidistantes en el mismo octaedro.

Los iones de oxígeno son arreglados en forma de octaedros distorsionados, cada porción de un octaedro se une con un miembro adyacente de la cadena. Alternativamente, la estructura cristalina puede ser visualizada como cadenas de iones $-O-Ti-O-O-Ti-O$. Todas las cadenas en la misma capa son paralelas, y las cadenas en capas adyacentes son perpendiculares unas a otras y al eje c , Figura [26].

ARREGLO TETRAGONAL DE UN CRISTAL DE RUTILO.

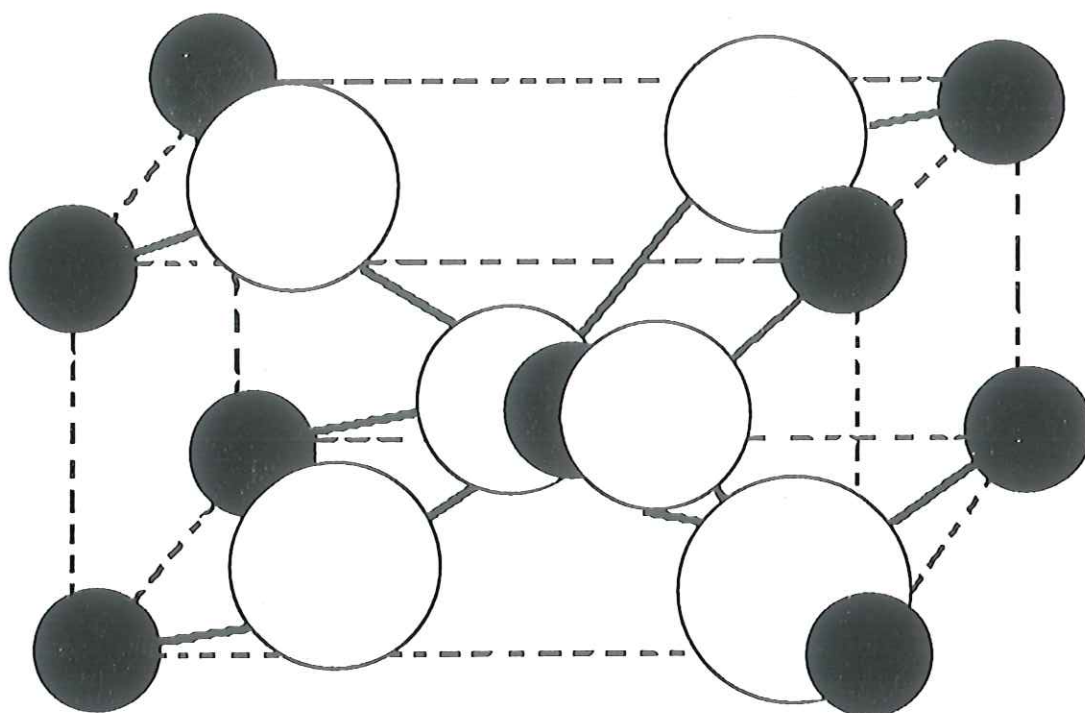


Fig. [26] Rutilo (dióxido de titanio TiO_2). Red cristalina: cada átomo de titanio resulta rodeado de seis átomos de oxígeno dispuestos en los vértices de un octaedro y cada átomo de oxígeno ocupa el centro de un triángulo equilátero formado por tres átomos de titanio.

Parámetros de celda unitaria

La celda unitaria del rutilo es tetragonal (Figura [27]). Los valores obtenidos, para los parámetros de la celda unitaria, son: $a=4.594\pm 0.003 \text{ \AA}$, $c=2.959\pm 0.002 \text{ \AA}$, $c/a=0.6441$ y $x=0.306\pm 0.001$.

Los iones de titanio están en las posiciones $(0,0,0)$ y $(1/2,1/2,1/2)$, y los cuatro iones de oxígeno están en las posiciones $\pm(x,x,0)$, y $\pm(1/2 + x, 1/2 - x, 1/2)$.

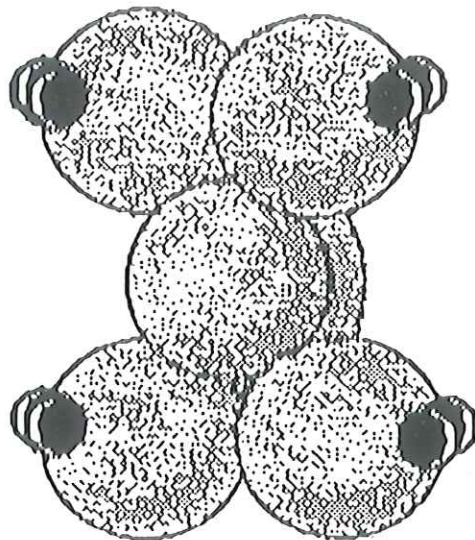


Fig. [27] Aspecto de la celda de rutilo: el átomo Ti central queda oculto por el átomo O. (Círculos negros, átomos de Ti; círculos mayores, átomos de O).

Constante Dieléctrica

Las constantes dieléctricas estática y óptica^[16-17] de cristales covalentes son casi iguales. En contraste, la constante dieléctrica estática en cristales altamente iónicos es considerablemente mucho mayor que la constante dieléctrica óptica. Los valores para los cristales simples de rutilo son $K=173$ y $K_{opt}=8.4$ en la dirección c , indicativos de la característica fuertemente iónica, mencionada con anterioridad.

Electronegatividad

Mulliken^[18-21] define la electronegatividad de un átomo como su potencial de ionización y su afinidad electrónica. El concepto de electronegatividad es menos preciso cuando más de un electrón de valencia contiene el átomo según los cálculos de Hannay y Smyth, los cuales derivaran una fórmula para conocer el carácter iónico de una banda, y será estimado de las electronegatividades de la banda patrón. Estas aproximaciones nos dan un valor de 43% de carácter iónico para la banda Ti-O en Rutilo.

Densidad

La densidad del rutilo es de 4.28 gr/cm^3 , calculada por medio de rayos X.

Punto de Ebullición

El punto de ebullición del rutilo es de $1840 \pm 10^\circ\text{C}$.

Compresibilidad

La compresibilidad de un monocristal de rutilo es de $p = 12\,000 \text{ kg/cm}^2$.

Dureza

Para cristales de rutilo sintéticos, el valor de la dureza está dado entre 7 y 7.5 (escala de Mohs), dicho valor manifiesta una dureza ligeramente superior al cuarzo.

APENDICE B

TÉCNICAS DE DEPÓSITO PARA PELÍCULAS DELGADAS

I. Evaporación.

Entre las técnicas de depósito de películas delgadas, los métodos de evaporación son los más antiguos de que se tiene conocimiento. Las primeras evaporaciones fueron elaboradas por Faraday en 1857, cuando investigaba alambres metálicos al vacío. Actualmente hay diferentes equipos para lograr películas por medio de estas técnicas. Las razones de depósito van desde 10 hasta 750,000 Å por minuto^[22].

En los procesos de evaporación, los vapores son formados de un material localizado en una "fuente", el cual es calentado por cualquiera de las siguientes formas: resistencia directa, radiación, haz de electrones, corrientes de eddy, haz láser, o una descarga de arco. Toda técnica de evaporación es una forma del PVD^[23-24] (ver abajo).

II. Proceso de depósito por vapor.

El proceso básico de PVD (por sus siglas en inglés: Process Vapor Deposition) es conocido bajo técnicas de EVAPORACIÓN, SPUTTERING ó IMPLANTACIÓN DE IONES. Cada proceso de PVD puede ser descrito en 3 pasos:

(a) *Creación de la especie a evaporarse:* Esto es, pasando el material a depositarse como película, de su estado actual (sólido o líquido) a vapor.

(b) *Transporte de la fuente al sustrato:* El transporte de la sustancia o elemento en fase de vapor de la fuente al sustrato, puede ocurrir bajo condiciones de flujo molecular (fuera de colisiones entre átomos y moléculas). Alternativamente, si la presión parcial del vapor de metal y/o las clases de gas en el vapor son lo suficientemente grandes o algunas de estas especies están iónizadas (por crear un plasma), existen entonces muchas colisiones en la fase de vapor durante el transporte al sustrato.

(c) *Crecimiento de películas sobre el sustrato:* Esta

envuelve el depósito de películas por nucleación y procesos de crecimiento. La microestructura y composición de la película puede ser modificada por bombardeo de iones durante el crecimiento de la película.

III. *Equipo de evaporación.*

Un sistema para evaporaciones consiste de una cámara para hacer vacío, puede ser de aluminio, acero o vidrio (pyrex). Dentro de ella se coloca todo lo necesario para hacer la película o el recubrimiento con las características deseadas: los medidores de presión total o parcial, medidores de vacío, filamentos, medidores de temperatura en la cámara, en el sustrato o en la fuente, sostenedores para los sustratos, así como las fuentes de diversos gases, medidores del espesor de la película, la fuente donde se coloca el material a evaporarse para formar la película y la conexión de las bombas de vacío, entre otras cosas. A la parte externa de la cámara se conectan las bombas de vacío, fuentes de poder, sistemas de control de temperatura para los componentes de la cámara, etc., (figura [28]).

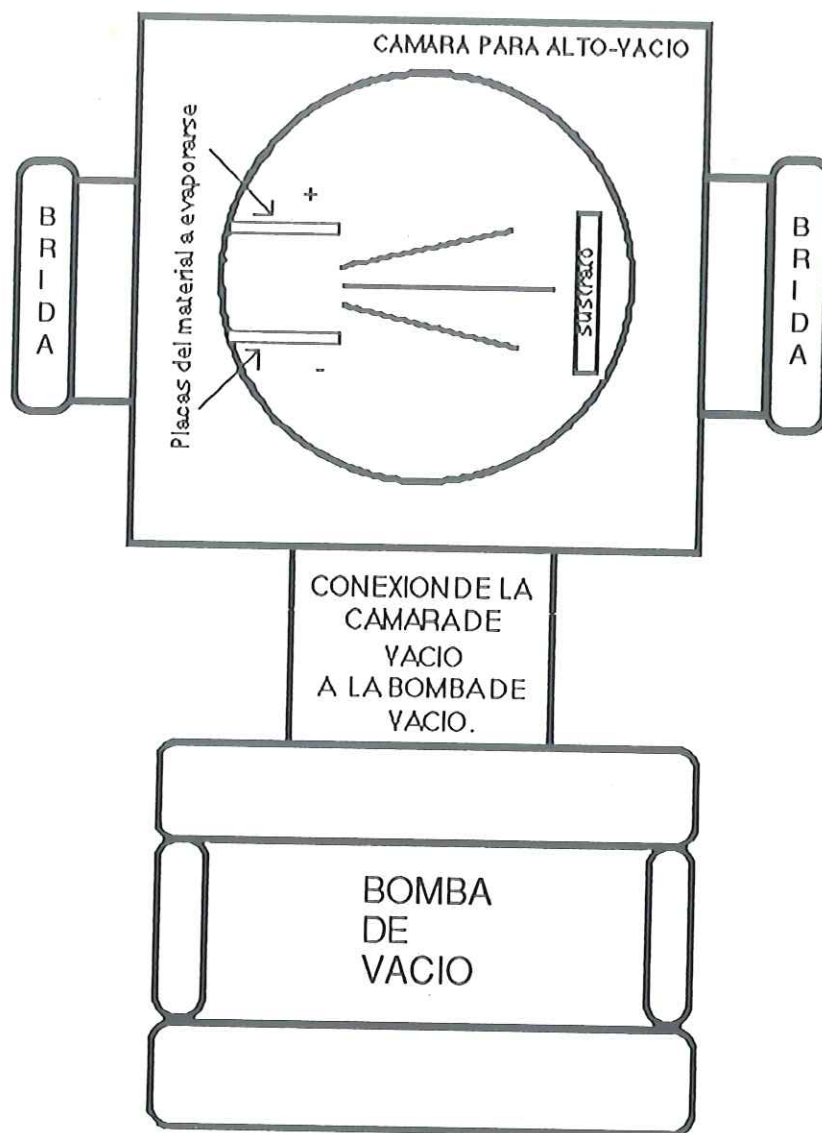


Fig. [28] Representación esquemática de un sistema de vacío.

3.1 Fuentes para la evaporación.

Las fuentes para evaporación son clasificadas por su tamaño, forma, el material del que se fabricarán y la manera en que se calentarán, para pasar el material que formará la película de su estado actual líquido o sólido a vapor. Existen entonces una gran variedad de depósitos "chalupas" de distintos materiales con diversas formas de calentarlos. Un hecho importante es que no se puede evaporar cada material por cada uno de los tipos de calentamiento, por las siguientes razones:

(a) Interacción química entre el material a evaporarse y la fuente, puede ocasionar contaminación en el depósito, eg. evaporación de titanio en una fuente de MgO causa contaminación de oxígeno y magnesio en el depósito.

(b) Cuidar que no ocurran reacciones metálicas entre el evaporante y el evaporador.

Para el desarrollo del trabajo experimental utilizamos una fuente simple de evaporación. Un filamento formado por alambre de tungsteno, el cual es conocido como un medio de evaporación por resistencia. El empleo del tungsteno fue por

su alto punto de fusión (3410 °C) y baja presión de vapor.

El control del espesor de la película se logra si conocemos las características de emisión de la fuente. Además del control de proporción, que se obtiene controlando la fuente de poder. Por medio de ella tenemos control de temperatura según la corriente que apliquemos, manejando de esta forma la razón de evaporación.

En cualquier proceso de evaporación se requiere de vacío para tener una atmósfera libre de elementos no deseados durante el proceso. El proceso de evaporación que a continuación expondremos, fue el manejado en nuestro desarrollo experimental: *Evaporación directa (evaporación convencional al vacío)*.

Evaporación directa es el proceso donde metales, aleaciones o compuestos refractarios son vaporizados y depositados en una atmósfera libre (al vacío con presión atmosférica entre 10^{-2} y 10^{-10} torr), el sustrato puede ser flotante, a tierra o eléctricamente predispuesto.

APENDICE C

PROPIEDADES DEL ORO

El símbolo del oro es Au, su número atómico es 79 y su color es amarillo. El oro tiene un punto de fusión de 1063°C. Este material fue uno de los primeros metales conocidos por el hombre. Su estructura cristalina (Figura [29]) es de red cúbica centrada en las caras con una arista $a = 4.069 \text{ \AA}$, que se conserva a todas las temperaturas. No tiene alótropos. Es uno de los mejores conductores de calor y electricidad, así como el más dúctil de los metales, ya que por ejemplo, con un gramo de este material se puede conseguir un hilo de hasta 2 km de longitud^[14].

