

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA
ESCUELA DE CIENCIA E INGENIERÍA EN LOS MATERIALES

“Caracterización de Capas Delgadas de Tungsteno obtenidas mediante High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS)”

Práctica Dirigida para optar por el título de Ingeniero en Materiales con el grado académico de Bachiller

Realizado por: Stephen James Petretti

Profesora Guía: M. Sc. Jeimmy González Masís

Profesora Lectora: Dr. Claudia Chávez Villareal

Asesor Industrial: Dr. Johann Riesch

Múnich, Febrero 2019

Escuela Acreditada por el Canadian Engineering Accreditation Board (CAEB)



RESUMEN

Petretti, Stephen. Febrero, 2019. “*Caracterización de Capas Delgadas de Tungsteno obtenidas mediante High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS)*”, Instituto Tecnológico de Costa Rica. Profesora Asesora: Jeimmy González Masís

El High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS, por sus siglas en inglés) es un método novedoso de procesamiento de capas delgadas cuyas características incluyen mayor densidad, mejor adhesión al sustrato, y superficies menos rugosas en comparación con el método convencional de sputtering por DC (DCms). El Instituto Max-Planck para la Física de Plasmas busca habilitar un dispositivo HiPIMS para mantener su posición destacada en la investigación científica en recubrimientos avanzados.

En este trabajo, se evaluaron los primeros resultados de recubrimientos de W sobre Si y W obtenidos con el nuevo equipo de HiPIMS procesadas con $P = 200$ W, $t_{pulse} = 10$ us y $f = 2000$ Hz. Propiedades físicas como la microestructura, la densidad, la rugosidad, y el contenido de impurezas fueron comparados con películas obtenidas con DCms bajo las mismas condiciones de procesamiento. Se encontró que el método novedoso de HiPIMS logra aumentar en un $\sim 10\%$ la densidad, y eliminar la fase β -W en películas de W sobre Si, comparada con películas obtenidas con el método convencional de DCms. La adición de $V_b = -120$ V disminuyó la media cuadrática (RMS) de la rugosidad en películas de W sobre W obtenidas tanto por DCms como HiPIMS.

ABSTRACT

High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) is a novel thin film processing method to achieve include higher density, better substrate adhesion, and smoother surfaces compared to conventional DC sputtering (DCms). The Max-Planck Institute for Plasma Physics is seeking to enable a HiPIMS device to maintain its leading position in scientific research in advanced coatings.

In this work, the first results of W coatings on Si and W obtained with a new HiPIMS power source, $P = 200$ W, $t_{pulse} = 10$ μ s and $f = 2000$ Hz, were evaluated. Physical properties such as microstructure, density, roughness, and impurity content were compared with films obtained via DCms under the similar processing conditions. It was found that the HiPIMS method achieves a $\sim 10\%$ increase in density, and eliminates the β -W phase in W over Si films, compared to films obtained with the conventional DCms method. The addition of a bias voltage $V_b = -120$ V decreased the root mean square (RMS) of the roughness in W films over W substrate obtained by both DCms and HiPIMS.

ACTA DE ENTREGA DEL INFORME FINAL DE LA PRÁCTICA DIRIGIDA

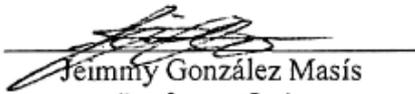
Se certifica que se ha recibido el Informe Final de la Practica Dirigida, realizado por el estudiante STEPHEN JAMES PETRETTI, carne 2013047989, la cual se titula: CARACTERIZACION DE CAPAS DELGADAS DE TUNGSTENO OBTENIDAS MEDIANTE HIGH POWER IMPULSE MAGNETRON SPUTTERING (HIPIMS) y que se realizó en MUNICH, ALEMANIA en el II Semestre del 2018

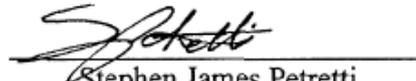
La práctica dirigida es un requisito académico del Programa Bachiller en Ingeniería en Materiales de la Escuela de Ciencia e Ingeniería en Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

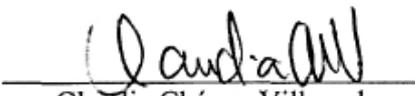
Los contenidos de este documento han sido declarados:

Públicos

Confidenciales


Jeimmy González Masís
Profesora Guía


Stephen James Petretti
Estudiante


Claudia Chávez Villareal
Profesora Lectora


Dr. Óscar Chaverri
Director Escuela de Ciencia e Ingeniería de
los Materiales

Cartago, 7 de 02 de 2019

AGRADECIMIENTOS

De primero, quisiera dar mi gratitud más sincera a mi supervisor de investigación Dr. Johann Riesch del Instituto Max Planck para la Física de Plasmas, quien confió en mi capacidad de trabajar libremente, y por abrirme las puertas a trabajar en uno de los institutos de la investigación de mayor calidad a nivel internacional. Su dedicación al tema y confianza me han dirigido por un buen camino para crecer profesionalmente.

También quiero dar reconocimiento a los expertos de la institución que, sin su apoyo y consejos sabios, no hubiera podido aprovechar al máximo la oportunidad de trabajar en un equipo científico consolidado y apasionado. A Till Höschen por enseñarme un poquito de todo. A Martin Balden y a Hans Maier por sacar de su tiempo y ayudarme a obtener los datos necesarios para completar este trabajo.

A todos los del IPP les doy un último reconocimiento, pero también la más importante. Cuando he necesitado algo, sin importar de cuán restringido era el tiempo o la complejidad de la tarea, en vez de cerrarme las puertas, siempre buscaron cómo solucionar un problema o una duda que les presentaba. El mundo se necesita más de estos comportamientos.

Finalmente, expreso mi agradecimiento profundo a mis padres quienes me han apoyado desde el inicio. Sin ellos, la experiencia adquirida dentro y fuera del laboratorio no hubiera sido posible.

EPÍGRAFES

The only way to be truly satisfied is to do what you believe is great work. And the only way to do great work is to love what you do.

-Steve Jobs.

INDICE GENERAL

RESUMEN	ii
ABSTRACT	iii
ACTA DE ENTREGA DEL INFORME FINAL DE LA PRÁCTICA DIRIGIDA ..	¡Error! Marcador no definido.
CARTA DE ENTENDIMIENTO	¡Error! Marcador no definido.
AGRADECIMIENTOS	v
EPÍGRAFES	vi
INDICE GENERAL	vii
INDICE DE TABLAS	ix
INDICE DE FIGURAS	x
I. INTRODUCCIÓN	1
A. Identificación de la empresa	1
B. Visión y misión	2
C. Antecedentes históricos	2
D. Justificación de la práctica	3
E. Objetivos de la práctica	4
F. Alcances y limitaciones	4
II. MARCO TEORICO	6
A. Introducción	6
B. Los fundamentos del plasma	8
C. El plasma como medio para el procesamiento de materiales	10
D. Dinámica y propiedades de plasma en campos eléctricos y magnéticos.	12
E. Sputtering	15
F. High Powered Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS)	17

G.	Caracterización de películas delgadas.	19
III.	METODOLOGIA DE LA PRÁCTICA	23
A.	Introducción al sistema de sputtering.	23
B.	Diseño de experimentos	25
C.	Microestructura	26
D.	Topografía.....	27
E.	Densidad	27
IV.	ANÁLISIS Y RESULTADOS	28
A.	Grosor de la película, tasa de deposición.	28
B.	Microestructura y morfología.	32
C.	Densidad y composición.	36
D.	Topografía.....	38
V.	CONCLUSIONES	42
VI.	RECOMENDACIONES	42
VII.	BIBLIOGRAFIA.....	43
APÉNDICES;Error! Marcador no definido.	

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de deposición de W sobre sustratos de cuarzo, grafito, y silicio. ...	25
Tabla 2. Deformación en películas de W depositadas mediante DCms y HiPIMS sobre Si.	35
Tabla 3. Densidad de área de W depositado sobre sustratos de Si, tomando en cuenta impurezas de O y Ar.	37

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de densidades de electrones vs. temperatura. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 2. Esquema de un sistema PVD-Plasma usado en el procesamiento de películas delgadas.	11
Figura 3. Regímenes de descargas en gases ionizados [21]	12
Figura 4. Movimiento de una partícula cargada en la presencia de un campo electromagnético. Imagen tomada de Chen F. [20].....	13
Figura 5. Un magnetrón que consiste de un cátodo plano y circular con un arreglo de imanes por detrás.	15
Figura 6. Esquemática de los fenómenos de ionización que ocurren durante una descarga por de plasma por magnetron. Tomado del modelo propuesto por D. Lundin [24]. .	16
Figura 7. Una descarga típica de HiPIMS que muestra el voltaje y corriente.....	17
Figura 8. Esquemática de la columna electrónica de un SEM mostrando la pistola electrónica, lentes magnéticos, y el sistema de desviación.	19
Figura 9. Tipos de experimentos y estaciones de análisis en el acelerador tandem del Instituto Max Planck para la Física de Plasmas.	20
Figura 10. Dispersión Rutherford de iones ligeras por el efecto Coulomb al incidir sobre un elemento pesado.	21
Figura 11. Posicionamiento del sustrato de cuarzo con cinta Kapton para estimar la tasa de deposición a lo largo de L.....	26
Figura 12. Perfil del grosor de películas de W depositadas mediante DCms por 20 mins. sobre sustratos de cuarzo colocados radialmente sobre una meseta rotatoria a diferentes niveles de poder.	28
Figura 13. Curva de homogeneidad de deposición de W sobre la meseta obtenido de los pendientes asociados con la variación en el grosor de película a diferentes niveles de poder.....	29
Figura 14. Curvas de estabilidad del plasma producido por una fuente HiPIMS en el Leybold que relaciona la duración del pulso, t_{pulse} , y su frecuencia (f), con el voltaje (V).....	31
Figura 15. Agrietamiento en una capa de W depositado mediante HiPIMS a 300 W sobre cuarzo. Características del pulso: $t_{pulse} = 10$ us and $f = 2000$ Hz.	31

Figura 16. Imágenes SEM de la superficie (imagen superior) y corte transversal (imagen inferior) de películas delgadas de W depositadas sobre Si. a) DCms, $V_b = 0$ V; b) DCms, $V_b = -120$ V; c) HiPIMS, $V_b = 0$ V; d) HiPIMS, $V_b = -120$ V.....	33
Figura 17. Imágenes SEM de la superficie de películas delgadas de W depositadas sobre W. a) DCms, $V_b = 0$ V; b) DCms, $V_b = -120$ V; c) HiPIMS, $V_b = 0$ V; d) HiPIMS, $V_b = -120$ V.	34
Figura 18. Patrones de difracción de Rayos X de películas delgadas de W depositadas con DCms y HiPIMS sobre Si, con y sin la aplicación de un voltaje de polarización.	35
Figura 19. Espectros experimentales de RBS de las películas delgadas de W depositadas sobre Si.	37
Figura 20. Imágenes AFM de películas delgadas de W depositadas sobre sustrato de Si a 200 W de poder. a) HiPIMS, $V_b = 0$ V; b) HiPIMS, $V_b = -120$ V	39
Figura 21. Rugosidad medida de la superficie de capas de W depositadas sobre sustratos os de Si y W.....	39

I. INTRODUCCIÓN

A. *Identificación de la empresa*

La Sociedad Max Planck es la organización de investigación más exitosa de Alemania, formada por distintos institutos con sus propias líneas de investigación. Desde su fundación en 1948, investigadores destacados han generado al menos 18 premios Nobel en diversos campos de la ciencia; poniéndola a la par de las mejores y más prestigiosas instituciones de investigación a nivel mundial. La publicación de más de 15.000 artículos académicos por año en revistas científicas de renombre internacional es prueba de la investigación sobresaliente conducida en los Institutos Max Planck.

Actualmente existen 84 Institutos e instalaciones ligadas a la Sociedad Max Planck que proveen al público en general el servicio de investigación básica en los campos de ciencias naturales, ciencias de vida, ciencias sociales, y humanidades. Los institutos se enfocan en la innovación investigativa; incluso cuando existen restricciones de tiempo y financiamiento. La formación de nuevos institutos es la respuesta ante la evolución del panorama científico para encontrar soluciones a preguntas emergentes en el mundo de la ciencia, mientras otras son cerradas cuando su campo de investigación ha sido adoptado en gran parte por las universidades. Esta renovación continua preserva el enfoque que la Sociedad Max Planck necesita para reaccionar rápidamente y actuar como pioneros en nuevos desarrollos científicos (Max-Planck-Gesellschaft, 2018a).

En el campo de la fusión nuclear, el Instituto Max-Planck para la Física de Plasmas, (IPP) con sedes ubicadas en las ciudades Garching y Greifswald, es el centro de investigación en fusión más grande de Europa, y uno de los más grandes del mundo. En Garching, manejan un reactor tipo Tokamak (ASDEX Upgrade) y en Greifswald el reactor experimental de fusión tipo Stellarator más grande del mundo (Wendelstein 7-X). La investigación que se lleva a cabo en el IPP es para investigar los fundamentos físicos de una planta de fusión nuclear con el fin de aprovechar la fusión de núcleos atómicos para generar energía eléctrica.

El IPP consta de 10 divisiones científicas que investigan el confinamiento magnético de plasmas de hidrogeno de alta temperatura, calentamiento de plasmas, diagnósticos de plasmas, tecnología de campos magnéticos, procesamiento y adquisición de datos, control de

plasma, teoría de plasma, investigación en materiales, e interacciones plasma-pared (Max-Planck-Gesellschaft, 2018c).

La división “Interacción Plasma-Pared” (conocido internamente como E2M) explora tanto la dinámica y procesos de transporte en plasmas de fusión como los procesos de interacción de este con los materiales que componen las superficies internas de un reactor de fusión. De esta manera, E2M fortalece la investigación interdisciplinaria en los campos de fusión y la física de los materiales para buscar las mejores soluciones ingenieriles en el campo de fusión nuclear (Max-Planck-Gesellschaft, 2018d).

B. Visión y misión

Visión

Soportar la investigación fundamental en las ciencias naturales, ciencias sociales, artes y humanidades entre las 84 instituciones del Max Planck.

Misión

La IPP se desempeña en la investigación experimental y teórica en plasmas de alta temperatura para explicar las preguntas relevantes en el tema de interacciones plasma-pared, y con el objetivo de determinar los principios físicos en el diseño de una planta de fusión nuclear (Max-Planck-Gesellschaft, 2018d).

C. Antecedentes históricos

The Max Planck Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (MPG) – la Sociedad Max-Planck para el fomento de la Ciencia - se fundó en Göttingen en el año 1948 durante la pausa militar de los aliados británicos durante la segunda guerra mundial. Se formó sobre las ruinas de la Kaiser Wilhelm Society (KWS), de la cual heredó su dedicación a la investigación a través de la dirección de sus propias instituciones.

La KWS se fundó en 1911 y rápidamente adquirió gran reconocimiento. Sin embargo, después de la II Guerra Mundial fue desintegrada tras el reclamo por parte de los aliados bajo el hecho de haber colaborado con el régimen nazi. Entonces fue que se estableció La Sociedad

Max-Planck para asegurar la capital científica de la KWS, y convertirla en una estructura democrática.

Durante los años 60, la MPG incorporó los institutos y bienes de la KWS por completo. Poco después, experimentaron un periodo de expansión acelerada y se transformaron en una institución de investigación destacada a nivel mundial que progresivamente modifica sus principales actividades en función de los cambios y retos sociopolíticos (Max-Planck-Gesellschaft, 2018b).

D. Justificación de la práctica

Aprovechar la energía a base de fusión es intrínsecamente un gran reto físico e ingenieril para implementar como una fuente de energía alternativa sostenible. En esta área, la unión entre la física de plasmas y el diseño de materiales avanzados es para solucionar problemas como daño por irradiación y fatiga térmica que limitan la vida útil de los componentes expuestos directos al plasma (Matera & Federici, 1996). Los Plasma Facing Materials (PFM, por sus siglas en inglés), son aquellos materiales o recubrimientos de los componentes expuestos directamente al plasma confinado magnéticamente, cuya función es actuar como el primer medio de protección contra la erosión causado por la naturaleza agresiva del plasma magnéticamente confinado. Este problema es muy notable en los reactores de fusión tipo, donde impurezas en el plasma pueden disminuir su eficiencia e incrementar el costo de operación.

El Instituto Max Planck para la Física de Plasmas (IPP), ubicado en Múnich, Alemania, es uno de los centros de investigación con mayor ventaja en la investigación en nuevos materiales para fusión, demostrado por su fuerte vínculo con los experimentos de fusión más grandes del mundo: el ITER y el Wendelstein 7-X. Actualmente, el tungsteno (W) está siendo investigado como PFM debido a sus propiedades favorables como: buena resistencia al desgaste, alta temperatura de fusión, dureza, densidad, alta retención de deuterio, y moderada energía de activación. El tungsteno ha sido implementado exitosamente como recubrimiento para los componentes internos de los tokamak ASDEX Upgrade y JET, y sirven como un modelo para recubrimientos en el futuro reactor de fusión experimental, ITER (Gruber et al., 2009).

Para fortalecer la investigación en los PFM, es necesario implementar técnicas novedosas de deposición de recubrimientos y creación de compuestos. Basado en el método convencional de deposición por magnetron en corriente directa (DCms), el HiPIMS, se presenta como un método novedoso para alcanzar algunas de las propiedades buscadas en los PFM mediante el mejor control de los parámetros de deposición. El IPP adquirió recientemente una fuente HiPIMS para ampliar su investigación en materiales avanzados.

En esta práctica dirigida, se buscó retomar el proyecto de implementar y establecer la técnica HiPIMS como una técnica de interés para la investigación de materiales en el IPP.

E. Objetivos de la práctica

Objetivo General:

- Implementar una nueva fuente que habilita la técnica novedosa HiPIMS para fortalecer la investigación en materiales avanzados del Instituto Max Planck para la Física de Plasmas en Garching, Alemania.

Objetivos Específicos

- Integrar la fuente de poder para HiPIMS al sistema actual de sputtering.
- Establecer la metodología para producir capas delgadas mediante HiPIMS en contexto con el sistema completo de sputtering.
- Comparar las características físicas en capas delgadas de W obtenidas mediante el DCms y HiPIMS sobre diferentes sustratos y con la aplicación de un voltaje de polarización.

F. Alcances y limitaciones

La instalación de una fuente de poder que habilita el HiPIMS, una técnica novedosa de crecimiento de películas delgadas busca expandir la capacidad investigativa de la IPP en el tema de materiales avanzados. Para dar apoyo adicional, contrataron a mi persona como estudiante pasante para comisionar y generar los primeros resultados con la técnica HiPIMS sobre recubrimientos de W, de acuerdo con el eje temático del grupo de investigación para investigar W y compuestos relacionados como PFM.

La técnica HiPIMS exige mayor control sobre los parámetros en el procesamiento de materiales respecto a métodos convencionales de deposición por DC y RF. Por lo tanto, fue necesario documentar las condiciones de deposición en contexto al sistema entero de sputtering (el cual ya consistía de varias técnicas como DC y RF), y realizar una comparación entre capas delgadas producidas con estas técnicas para entender el efecto de las nuevas posibilidades introducidas por el HiPIMS. El trabajo realizado aceleró la creación de una base de datos de literatura y resultados del cual futuros investigadores pueden referenciar y explorar nuevas oportunidades de investigación. La técnica fue instalada para uso manual, sin gozar de la automatización que posee el sistema.

El sistema de sputtering se presenta como un sistema cuyo propósito es explícitamente experimental. En comparación con sistemas comerciales de deposición, posee además la capacidad de depositar simultáneamente desde cualquiera de los 5 magnetrones, permitiendo diferentes modos de operación, una meseta rotatoria, posicionamiento cátodo-sustrato, entre otras. Su alta flexibilidad, que también implica ser tedioso a la hora de modificar condiciones experimentales, puede dificultar la repetitividad de estos experimentos.

II. MARCO TEORICO

Para describir la formación de películas delgadas formadas por la novedosa técnica HiPIMS, esta sección empieza con una breve historia sobre el uso de capas delgadas y la evolución de su formación de acuerdo a los progresos simultáneos en metodología y demandas tecnológicas. Luego, se introduce al lector a los fundamentos del plasma y como este puede ser aprovechado para el procesamiento de materiales. Seguidamente se detallarán algunos fenómenos físicos encontrados en el plasma que dominan en el procesamiento de materiales. De último, se enlazan los temas presentados para introducir al lector el tema principal de este trabajo, el procesamiento de materiales por sputtering, y sus diferencias respecto a la técnica novedosa HiPIMS.

A. *Introducción*

La formación de capas delgadas metálicas se remonta a Egipto en ca. 3000 BC, cuando el oro fue utilizado para decorar y recubrir artefactos y estatuas de figuras importantes. Los egipcios lograron adelgazarlo mecánicamente hasta 3000 Å gracias a su excelente maleabilidad (Greene, 2014). Principalmente deseado por su lustre amarillento, las propiedades más aprovechadas por la industria hoy en día son su alta resistencia a la corrosión e inactividad química (NMIC, 2016). Milenios después, los inventos en la tecnología de vacío, el descubrimiento de las leyes de la electricidad y el magnetismo, y las innovaciones en la química, dieron las condiciones perfectas para experimentar con formación de películas delgadas.

El uso de una bomba de vacío para crear una descarga luminosa de plasma fue primero reportado por Michael Faraday en 1838 (Hiebert, 1995). Mediante un arreglo simple de electrodos de bronce potenciados a unos cientos de voltios en una cámara de vacío, observó al reducir la presión, que los arcos eléctricos de alto voltaje se expandieron y se convirtieron en una nube luminosa de gas. Algunos años después en 1852, W.R. Grove recreó los experimentos de Faraday para estudiar más en detalle el fenómeno de pulverización catódica. Grove, cuando puso un alambre como el cátodo y una placa de plata como ánodo, logro depositar material del alambre sobre la placa como un resultado inesperado (Seyfert, Heisig, Teschner, & Strümpfel, 2015).

Frans Penning (1939) agregó un arreglo de imanes detrás del cátodo para poder controlar la trayectoria de las especies producidas en el proceso. Este nuevo arreglo llamado *magnetron* enfatizó la necesidad de exhibir mayor control en ciertos aspectos del proceso para el diseño de capas delgadas en aplicaciones de alta tecnología.

Desde entonces, los avances tecnológicos en sistemas de vaciado y de electrónica mejoraron las condiciones del sputtering por introducir más parámetros al proceso, por ejemplo: la reducción de la presencia de gases residuales que empobrecen la microestructura, y mejor control sobre las características de la descarga del plasma, que en turno, mejoran la calidad de recubrimientos. Ahora es posible diseñar recubrimientos con propiedades destacables, como mayor dureza, mayor resistencia a la corrosión y al desgaste, y nuevos comportamientos eléctricos y ópticos. El legado de estos científicos formó la base para el método de crecimiento de películas delgadas conocido ampliamente hoy en día como 'sputtering', un método de deposición física por vapor asistido por el plasma.

Producir recubrimientos con aplicaciones cada vez más específicas es incentivo suficiente para seguir investigando nuevas técnicas de procesamiento. Por lo mismo, hay gran interés de investigar otros parámetros en el sputtering como la temperatura de operación y el flujo de partículas neutras e ionizadas. Son por estas razones que la pulverización catódica por magnetron mediante pulsos cortos y potentes (HiPIMS, por sus siglas en ingles), ha generado mucho interés en los últimos años por su capacidad de producir capas delgadas con mejores propiedades a presiones más altas y temperaturas más bajas que métodos convencionales debido a su mayor control paramétrico.

Un área que se ve beneficiado por el procesamiento por sputtering es la protección de los componentes internos en reactores de fusión. La interacción de plasma sobre las paredes internas en reactores de fusión altera la microestructura y composición química de los primeros milímetros del material de la pared interna, la cual genera impurezas que afecta la estabilidad del plasma. La retención y difusión de deuterio (^2H) y la implantación iónica describen el éxito de un dispositivo de fusión, y son factores que dependen de las propiedades del material expuesta al plasma (Counsell & Wu, 2001; Fundamenski, 2009).

El tungsteno (W) ha sido clasificado como material de interés para utilizarse en como material en exposición directa al plasma, ya que posee propiedades favorables como alta

resistencia al calor y al desgaste, y dureza (Gruber et al., 2009). Actualmente, las técnicas de sputtering por radiofrecuencia (RF) y por corriente directa (DCms) han servido para generar modelos para relacionar las propiedades de recubrimientos de W con su capacidad de retención de deuterio (Wang, Jacob, Gao, Elgeti, & Balden, 2014) y estabilidad térmica (Gordillo et al., 2017). Los resultados indican que la microestructura de capas delgadas de W influye de gran manera en la temperatura de recristalización y en la retención de deuterio.

En comparación con DCms, recubrimientos de WN_x obtenidos mediante HiPIMS revelaron tener propiedades físicas diferentes (Tiron et al., 2017). En recubrimientos de TiO_2 y $TiAlSiN$, encontraron que al introducir un voltaje de polarización en combinación con HiPIMS, se logra el refinar el grano, disminuir la rugosidad, y aumentar la dureza (Ma et al., 2017). El W también ha sido procesado por HiPIMS. En un estudio realizado por Velicu *et al.* (2017) capas delgadas de W depositadas con un arreglo adicional de imanes en modo HiPIMS presentaron superficies menos rugosas, con mayor dureza, y mejor adhesión al sustrato. Sin embargo, existen pocos estudios sobre el efecto del voltaje de polarización en las características del W depositados mediante HiPIMS. Por lo tanto, es esencial entender cómo influyen los parámetros del proceso HiPIMS, sobre las características de la microestructura en los PFM, para continuar mejorando sus propiedades para futuras aplicaciones de fusión de plasma.

B. Los fundamentos del plasma

El término plasma ($\pi\lambda\acute{\alpha}\sigma\mu\alpha$, derivado del antiguo griego) fue introducido por el químico Irving Langmuir en 1929 para describir un gas ionizado que contiene partículas negativas (electrones) y positivas (iones). Hoy en día conocemos el plasma como el cuarto estado de la materia, pero los procesos que llevan a la formación del plasma son diferentes que pasar entre sólidos, líquidos, y gases, ya que con ella se introduce una nueva dimensión de formación; ya no es un proceso físico, sino un proceso *químico*.

En un cambio físico se cambian las propiedades de la materia, pero la composición química es indiferente. El hielo, el agua, y el vapor son claramente tres estados de agregación diferentes, pero, aunque sus propiedades no son las mismas, los tres estados están compuestos por moléculas de H_2O . En contraste, aumentar la temperatura (o energía) de un sistema también aumenta la vibración de sus moléculas hasta superar la energía del enlace

intermolecular. Al elevar aún más la energía, se supera la energía de las fuerzas intranucleares causando la desintegración del átomo a electrones libres, iones cargadas, y partículas neutras para generar plasma. Tanto las propiedades físicas como químicas sufrieron un cambio con esta transición de estado. Hay cierto debate sobre si el cambio de fase al plasma es realmente un cambio físico, o uno químico (Brown, LeMay Jr, Bursten, & Murphy, 1978).

En la práctica, aumentar la energía de un gas mediante el calor no es el método más eficiente para obtener plasma, como lo que ocurre en el Sol. Cuando se aumenta la temperatura de un gas, se está elevando el *nivel energético* de los átomos cuyo comportamiento se describe mediante una distribución estadística de velocidades Maxwell-Boltzmann. Una manera más práctica de aumentar la energía de los átomos en un gas es mediante la aplicación de un campo electromagnético. Con suficiente potencial eléctrico, se logra la ionización de las partículas en un gas, y por tanto, se obtiene el plasma.

El plasma es reconocido como el cuarto estado de la materia, ya que posee propiedades únicas que no se comparten con las otras tres fases. El plasma es como un ‘fluido’, igual que un líquido o un gas, pero está compuesta por partículas cargadas y por tanto se responde a, y se generan, fuerzas electromagnéticas. Existen ecuaciones para describir el movimiento dinámico de fluidos electromagnéticos, como las ecuaciones de Maxwell y la relación de Boltzmann que se basa en la ecuación de Navier-Stokes para líquidos y gases con un componente electromagnético (Chen, 2016).

Los plasmas pueden ser descritos y diferenciados por varias propiedades como temperatura, densidad, grado de ionización, neutralidad, etc. Se puede hablar de plasmas calientes, o plasmas *térmicos*, en donde los electrones y demás partículas están a la misma temperatura, i.e. las especies que componen el plasma están en equilibrio térmico. Cuando las especies no se encuentran en equilibrio, se le categoriza como plasmas fríos, o plasmas *no térmicos*. Para determinar esto, se estudia la distribución de velocidades de las especies en una distribución Maxwell-Boltzmann.

Cuando las especies del plasma cumplen con una distribución de Maxwell-Boltzmann, la energía (E) expresado en electrón-volt (eV), mide su temperatura *electrónica* mediante la ecuación:

$$E = (3/2)k_B T \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde k_B es el constante de Boltzmann y T es la temperatura en Kelvin.

Respecto a la densidad del plasma, la de los iones positivos n_i y de partículas neutras n_n se pueden utilizar para determinar el grado de ionización α , mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Los plasmas calientes se consideran totalmente ionizados cuando $\alpha \rightarrow 1$, mientras los fríos son menores a la unidad o parcialmente ionizados. La densidad electrónica n_e es un parámetro esencial que, junto con la temperatura, posibilita categorizar distintos tipos de plasmas que ocurren tanto en la naturaleza como aquellos producidos en laboratorios. Algunos ejemplos de aplicaciones en donde se utiliza el plasma incluyen bombillos fluorescentes, luces de neón, y como un medio ionizante en el procesamiento de materiales.

C. El plasma como medio para el procesamiento de materiales

En el procesamiento de materiales se utiliza un plasma ‘frio’, a pesar de que la temperatura electrónica está mucha más elevada que la temperatura ambiente. La energía típica de los electrones se encuentra en el orden de unos cuantos eV, donde $1\text{eV} = 11,600\text{ K}$. A pesar de tener temperaturas tan elevadas, no existe ningún riesgo de sobrecalentamiento al dispositivo de generación de plasma y en algunas aplicaciones, hasta se puede entrar en contacto con la piel sin mucha irritación. En muchas técnicas de procesamiento de materiales con plasma se trabajan con un vacío, y por tanto las densidades de los iones y electrones son suficientemente bajas para que la transferencia térmica no afecte el dispositivo.

Como se mencionó en la sección introductoria, un método común para generar plasma es mediante la creación de un campo eléctrico entre dos electrodos metálicos: un ánodo (+) y un cátodo (-). Un campo eléctrico es creado mediante el uso de una fuente externa de corriente directa (DC) o de radio frecuencia conectado al cátodo mientras el ánodo se conecta con Tierra. Una pequeña cantidad de gas precursor, como el Argón (Ar), se introduce a la cámara una vez que se evacua hasta alcanzar una presión alrededor de $\sim 5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$.

El gas precursor sirve como el medio que aporta partículas neutras para ser ionizadas por el campo eléctrico y sostener la descarga. Unos cientos de voltios de potencial negativa se aplica al cátodo para iniciar una descarga caracterizada por una nube luminosa cerca de los electrodos. Una esquemática de un sistema de deposición física asistida por plasma (Plasma-PVD) se observa en la Figura 1.

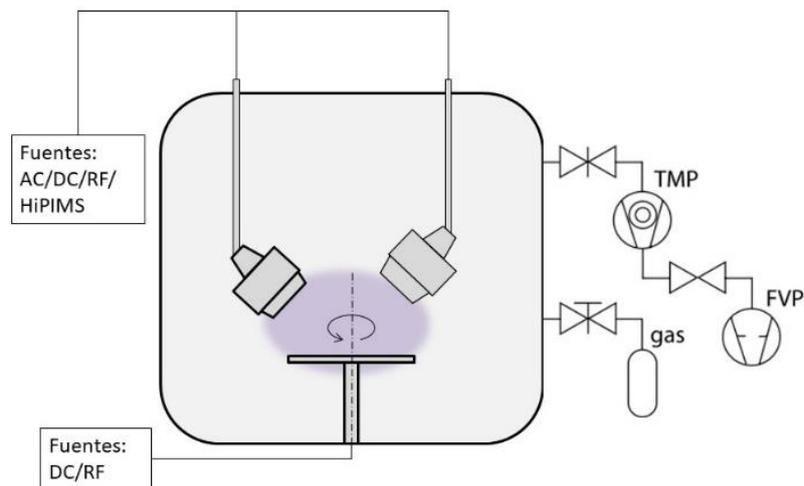


Figura 1. Esquema de un sistema PVD-Plasma usado en el procesamiento de películas delgadas. Elaboración propia.

El mecanismo de descargas en gases funciona en análoga a descargas en medios dieléctricos; donde al alcanzar una corriente crítica, inicia la aceleración de electrones libres en un fenómeno exponencial conocido como una ‘descarga avalancha’ o descarga de Townsend.

Para estudiar la relación entre el campo eléctrico, la corriente, y los tipos de descargas de plasmas, se ilustra esquemáticamente en la Figura 2 los regímenes de descargas DC entre dos electrodos en un gas a baja presión (Roth, 2001).

En primera instancia se observa la no-linealidad de la relación voltaje-corriente. Durante el régimen de Townsend, los electrones libres de fondo aumentan su energía con la magnitud del campo eléctrico, exponencialmente ionizando más átomos neutros en el proceso según la siguiente reacción para el Ar:



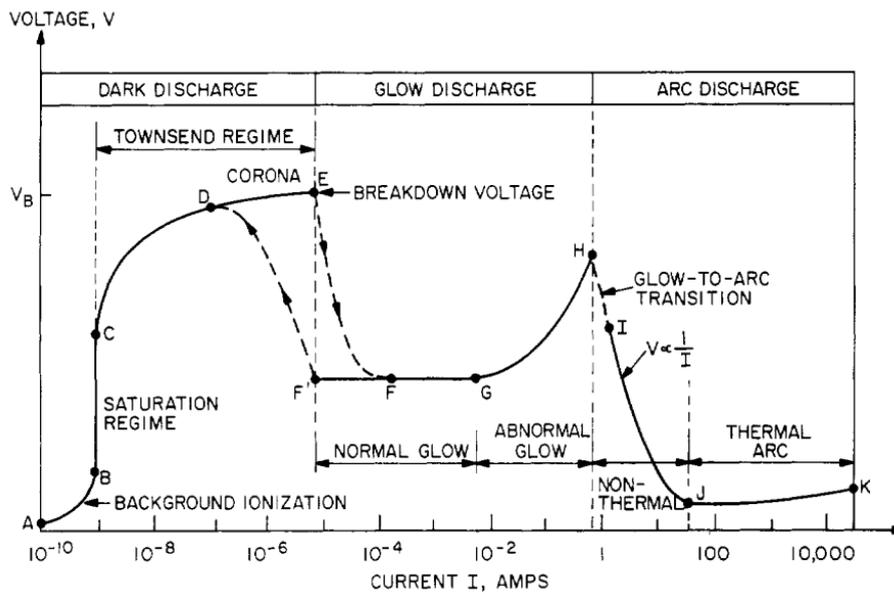


Figura 2. Regímenes de descargas en gases ionizados. (Roth, 2001)

En este punto el voltaje V_b marca el punto crítico en donde se da la ruptura dieléctrica del gas. Aquí existe un equilibrio entre la creación de nuevos electrones secundarios y la regeneración de átomos, implicando una descarga sostenible caracterizada por la transición de dependencia del potencial a la corriente. Luego se da la entrada al régimen de la descarga luminosa caracterizado una nube visible de plasma producto de recombinación del Ar. En este régimen es donde se aprovechen la mayoría de las aplicaciones del procesamiento de materiales con plasma, como por ejemplo el grabado iónico y la pulverización catódica debido a que la energía del plasma es óptima para no dañar tanto el recubrimiento como es dispositivo, y por bajo consumo eléctrico.

D. Dinámica y propiedades de plasma en campos eléctricos y magnéticos.

El plasma se define como “un gas ionizado cuasi-neutral que muestra comportamiento colectivo”. De esta definición, se deducen tres condiciones que debe cumplir un gas para que sea considerado como plasma (Chen, 2016):

1. Ionizado: Cuando un gas se calienta lo suficiente, los átomos neutrales se descomponen en partículas cargadas: los iones y los electrones.
2. Comportamiento colectivo: En gases normales, las partículas se interactúan mediante colisiones binarias entre dos partículas. Estas colisiones tienen un efecto local, ya que solo ocurren en un punto específico del tiempo y espacio. Múltiples colisiones pueden

ocurrir para transmitir el efecto a través del gas. En el plasma se tienen partículas cargadas que interactúan mediante fuerzas electromagnéticas que tienen un efecto a larga distancia. Por lo tanto, partículas individuales pueden interactuar con todas las partículas en un plasma.

3. Quasi-neutral: Las plasmas son creadas por partículas neutras, por tanto, la carga total de un plasma debe ser cero. Sin embargo, pueden existir partes del plasma que poseen diferentes densidades de iones (n_i) y electrones (n_e), lo cual genera campos electromagnéticos locales.

La manera más sencilla de describir el plasma es estudiando solo una de sus partículas en el tiempo y el espacio. La ecuación que describe el movimiento de una partícula cargada bajo la influencia de un campo electromagnético se llama la *ecuación de fuerza de Lorentz*:

$$F = q(E + v \times B) \quad \text{(Ecuación 4)}$$

La fuerza F es la fuerza experimentada por una partícula de carga q y velocidad v , que se encuentra en un campo eléctrico E y un campo magnético B . Esta ecuación dicta que una partícula con carga se acelera en la dirección del campo eléctrico, mientras gira alrededor las líneas del campo magnético generado por un magnetrón, por ejemplo. Si la carga es negativa, se acelera en dirección contraria al campo eléctrico. La trayectoria de la partícula es en efecto una suma vectorial de la aceleración por el campo eléctrico y el radio de giro durante una semi-rotación alrededor las líneas del campo magnético. La sumatoria le da a la partícula cargada una velocidad con dirección perpendicular a E y B , como vista en la Figura 3, y con una magnitud $v_{E/B} \approx |E|/|B|$.

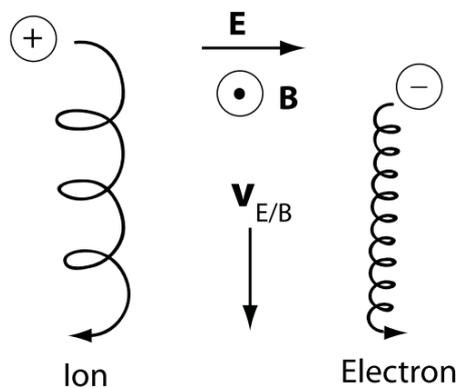


Figura 3. Movimiento de una partícula cargada en la presencia de un campo electromagnético. (Chen, 2016)

El giro de la partícula cargada en un campo magnético uniforme es por la acción de una fuerza Lorentz descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = e(v, B) \quad (\text{Ecuación 5})$$

donde p es el momento de la carga en un tiempo dado, y e es la carga de la partícula con velocidad v . Esta ecuación sirve para determinar el radio de giro de la partícula en cualquier punto de su trayectoria, derivado como el *radio de Larmor*:

$$r = \frac{v_0 t \epsilon}{ec^2 |B|} \quad (\text{Ecuación 6})$$

donde ϵ y v_0 son la energía y la velocidad de la partícula, respectivamente, y son constantes en un campo magnético uniforme. El radio de giro es aproximadamente 1 mm para un electrón y decenas de cm para un ion en un plasma típico de procesamiento por DCms.

Los plasmas son considerados como fluidos con un componente de carga, por tanto, sus partículas responden a las ecuaciones de Maxwell. A continuación, se tiene una de las ecuaciones de Maxwell llamado la ecuación de Poisson, o Ley de Gauss:

$$\nabla \cdot D = \nabla \cdot \epsilon_0 E = e(n_i - n_e) \quad (\text{Ecuación 7})$$

La Ley de Gauss relaciona el campo eléctrico con el balance de carga en un punto dado del plasma. El hecho de que el campo eléctrico se puede derivar del potencial mediante $E = -\nabla V$, se puede derivar la siguiente expresión:

$$\nabla^2 V = -(e/\epsilon_0)(n_i - n_e) \quad (\text{Ecuación 8})$$

La Ecuación 8 se puede resolver con la relación de Boltzmann ($n_e = n_0 e^{V/T_e}$), la aproximación $n_e \approx n_0$, y las condiciones de frontera $V = 0$ cuando $x \rightarrow \pm\infty$. En una dimensión el resultado es $V = V_0 e^{-|x|/\lambda_D}$. Acomodando para λ_D se tiene la ecuación para la *longitud de Debye*:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 T_e}{en_0} \right)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Esta relación dicta la escala en la cual las densidades de carga pueden existir. En el caso de sputtering, esta dimensión se encuentra en el orden de unos micrómetros.

E. Sputtering

En esta sección se explican procesos no relacionados a la dinámica de las descargas en el plasma, pero son igualmente importantes para la formación de capas delgadas. Generalmente, la pulverización catódica (sputtering) por magnetrón, sea alimentada por corriente directa o radiofrecuencia, es un proceso que produce la vaporización de un material sólido denominado ‘blanco’ mediante el bombardeo de iones acelerados por un campo eléctrico. El material vaporizado se deposita sobre un sustrato para formar un recubrimiento con propiedades particulares. El material liberado también puede ser ionizado por el plasma y estar sujeto a reacciones químicas con las especies del gas precursor. El objetivo final es depositar material sobre un sustrato y formar una película delgada de material. Existe la posibilidad de controlar varios parámetros del proceso para generar diferentes características físicas y químicas en la capa depositada.

El concepto de rendimiento de sputtering $S(E)$ se calcula con el número de átomos eyectados por cada partícula incidente. Blancos comunes en el sputtering como Cu, Ti, y Cr poseen valores de $S(E)$ entre 0,2 y 2 para una aceleración de unos cientos de voltios (Seah, Clifford, Green, & Gilmore, 2005). Generalmente es favorable tener el rendimiento lo más alto posible.

Una manera de aumentar el rendimiento de sputtering es por el uso de un arreglo de imanes detrás del blanco, llamado un magnetrón, que produce el entrecruzamiento de campos intensos de E y B (Figura 4).

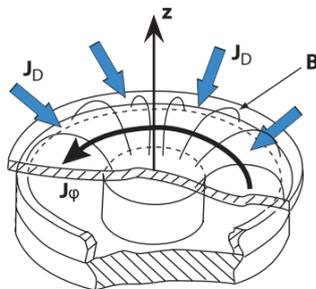


Figura 4. Un magnetrón que consiste de un cátodo plano y circular con un arreglo de imanes por detrás (Lundin, 2010).

El resultado es el atrapamiento de electrones en un toroide radial cerca de la superficie del blanco. El confinamiento de los electrones incrementa la densidad del plasma en la zona toroide, y en efecto produce mayor ionización y pulverización del blanco. La erosión acelerada produce la característica depresión circular sobre la superficie de los blancos. El arreglo de los imanes situados debajo del cátodo es modificable, abriendo la posibilidad de modificar la propagación del campo magnético y, por tanto, el espacio en donde se genera el plasma. La implementación de un magnetrón permite trabajar a presión más altas y voltajes bajos mientras aumenta la tasa de deposición respecto al DCms (Ohring, 2002).

Un modelo para describir las interacciones físicas de las partículas en el sputtering fue elaborado por D. Lundin (2010) y se presenta en la Figura 5. Los números romanos corresponden a los diferentes procesos físicos experimentados por las especies.

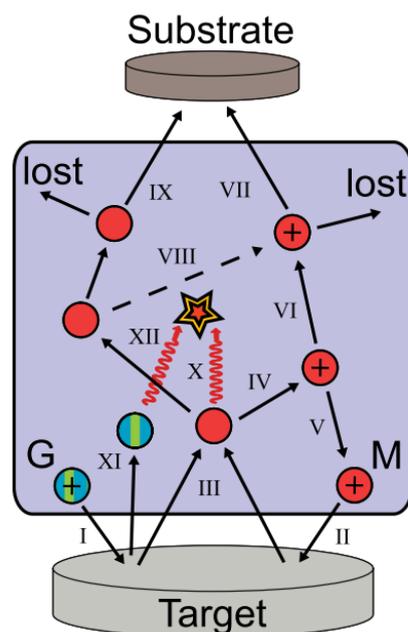


Figura 5. Esquemática de los fenómenos de ionización que ocurren durante una descarga por de plasma por magnetron. Tomado del modelo propuesto por D. Lundin (Lundin, 2010).

Durante el sputtering, es importante tomar en cuenta que dentro del plasma pueden existir átomos neutros e ionizados de tanto el gas precursor G como el material del blanco M . Con suficiente campo eléctrico, los átomos del gas precursor se ionizan (G^+) en el plasma y son acelerados hacia el cátodo (I). En procesos de alta ionización como en el HiPIMS, átomos ionizados del blanco (M^+) pueden participar simultáneamente en la pulverización del cátodo

(II) llamada auto-pulverización (self sputtering), y en general posee un rendimiento menor que el del gas precursor. Algunos iones G^+ logran recombinarse con un electrón y reflejarse del cátodo a grandes velocidades (XI). Los átomos M evaporizados se depositan por todas superficies de la cámara de vacío, y con un buen arreglo cátodo-sustrato, la mayoría se depositan sobre el sustrato (IX) o, durante su trayectoria hacia el sustrato, ionizarse (VIII) y luego depositarse (VII). El uso de una potencial de polarización V_b , ayuda a direccionar una gran porción de los iones de M^+ y G^+ hacia el sustrato con mayor energía de incidencia, afectando la microestructura y rugosidad de la superficie del recubrimiento.

F. High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS)

La pulverización catódica por magnetrón por impulsos de alto poder (HiPIMS, por sus siglas en inglés), es una técnica de sputtering basado en el método convencional de sputtering por magnetrón (DCms). En esta técnica, se generan impulsos cortos de alta densidad de poder en el rango de kW cm^{-2} para alcanzar una mayor ionización en el plasma mientras el poder promediado con tiempo es similar a DCms, alrededor de unos cientos de W. El periodo de una descarga de HiPIMS se observa en la Figura 6.

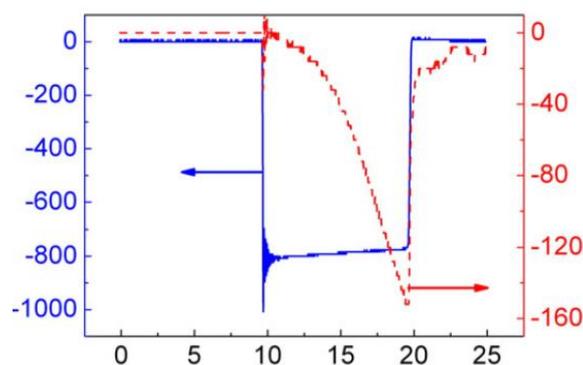


Figura 6. Una descarga temporal de HiPIMS que muestra la relación del voltaje y corriente durante una duración de pulso de 10 us para un arreglo de Ti-Ar. (Sarakinos, Alami, & Konstantinidis, 2010).

Al utilizar pulsos cortos, se limita la posibilidad de creación de arcos. En la Figura 7, durante un periodo corto la descarga luminosa se mantiene en un régimen temporal (caracterizado por la forma triangular de la corriente), de manera que la descarga se apaga al llegar a una corriente crítica de formación de arcos (Sarakinos et al., 2010).

Una descarga por HiPIMS se caracteriza típicamente por la duración del pulso t_{pulse} y la frecuencia f , a la cual se repiten las descargas. La duración del pulso suele estar entre 10-

500 μs con una frecuencia desde tan baja como 1 Hz hasta 2500 Hz. El voltaje típico aplicado en crecimiento de películas delgadas durante un pulso está entre 500-1000 V, también similar a DCms, y las densidades máximas de corriente pueden alcanzar unos $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Böhlmark, 2006).

Como se discutió anteriormente, una alta densidad de poder trae como consecuencia una plasma más densa, o en otras palabras, un mayor nivel de ionización. En la deposición por arco catódico (CAD), por ejemplo, se aprovechan de la alta ionización generado por el arco para introducir más especies activas al plasma para obtener recubrimientos superduros y nanocompuesto, sin embargo, las temperaturas elevadas alcanzadas en este proceso pueden derretir el blanco (Vattanaprteep, Panich, Surinphong, Tungasmita, & Wangyao, 2013). En HiPIMS, es posible alcanzar una densidad de poder similar al CAD, con los siguientes beneficios: (i) el aumento de la corriente por impulso no alcanza el valor crítico de la creación de arcos, (ii) la densidad de poder promediado con el tiempo está en el rango de W cm^{-2} , similar al DCms, y (3) permite al blanco enfriarse durante el tiempo corto sin pulso. De esta manera se logra el beneficio de la alta ionización en el CAD en un proceso de baja temperatura y bajo consumo energético como el DCms.

Un voltaje de polarización puede introducirse al sustrato para acelerar los iones de múltiples cargas y entregar mayor energía cinética al sustrato. Esto crea películas caracterizadas por ser más densas y de una baja rugosidad superficial. La variedad de parámetros de descarga en HiPIMS permite exigir mayor control sobre la microestructura, composición de fases, morfología, composición elemental, y subsecuentemente las propiedades y funcionalidad de una película delgada de una mejor manera que con métodos convencionales (Sarakinis et al., 2010). Sin embargo, la tasa de deposición es una desventaja en procesamiento mediante HiPIMS, llegando a ser 30% del que se obtiene con DCms debido a auto-pulverización en el blanco y sustrato, rendimiento de sputtering no lineal con P , y desbalance magnético debido a campos inducidos a altas corrientes (André Anders, 2009).

En el contexto de procesamiento de materiales para fusión, el plasma producido mediante HiPIMS en la región cerca del blanco logra alcanzar magnitudes comparables con la densidad de poder entregado a los divertores en reactores de fusión ($\sim 10 \text{ MW/m}^2$) (Matera & Federici, 1996).

G. Caracterización de películas delgadas.

Microscopia por escaneo electrónico

La microscopia por escaneo eléctrico (SEM, por sus siglas en inglés), es una técnica popular de caracterización en la industria y la academia por su simplicidad y su alta resolución de imágenes. Con el SEM, es posible distinguir características de una muestra hasta 10 nm.

El SEM utiliza electrones en vez de luz para obtener una imagen. Un haz de electrones es producido por una pistola electrónica y acelerado hacia una muestra por medio de un campo eléctrico. En su trayectoria, lentes magnéticas enfocan el haz en un punto sobre la muestra, mientras una bobina toroide produce el rastreo del haz sobre la muestra. Esta técnica se aprovecha de un vacío dentro de la columna, alrededor de 10^{-4} - 10^{-3} Pa, para aumentar el camino libre de los electrones.

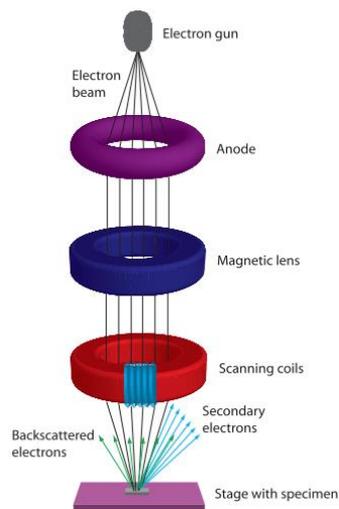


Figura 7. Esquemática de la columna electrónica de un SEM mostrando la pistola electrónica, lentes magnéticas, y el sistema de desviación (Iowa State University, 2018).

Cuando el haz de electrones llega a la muestra, se producen electrones secundarios que son eyectados de la muestra. Un detector recibe a los electrones secundarios emitidos que brindan información sobre la superficie y hasta algunos nanómetros debajo de ella. Algunos equipos de SEM incluyen además la capacidad de producir un haz de iones enfocados (FIB, por sus siglas en inglés), con cuya técnica es posible sustraer material con alta precisión, permitiendo la observación transversal en una muestra.

El SEM también puede ser utilizado para detectar la información de composición de una muestra, ya que se emiten fotones de rayos-X junto con los electrones secundarios. Esta técnica se llama espectroscopia por dispersión de rayos X energéticos (EDX, por sus siglas en inglés), en la cual se identifican los rayos-X característicos de la estructura atómica de un elemento.

Análisis por Haz Iónico

Con un haz de iones en el rango de MeV, es posible obtener el perfil composicional en función de la profundidad debajo la superficie de una muestra, con resoluciones desde algunos nanómetros hasta unos micrómetros. En el análisis cuantitativo de superficies, se aceleran iones livianos mediante un acelerador tándem para observar su dispersión inelástica con elementos más pesados en la muestra. En la Figura 8 se observa una esquemática del acelerador tándem del Instituto Max Planck para la Física de Plasmas (2019).

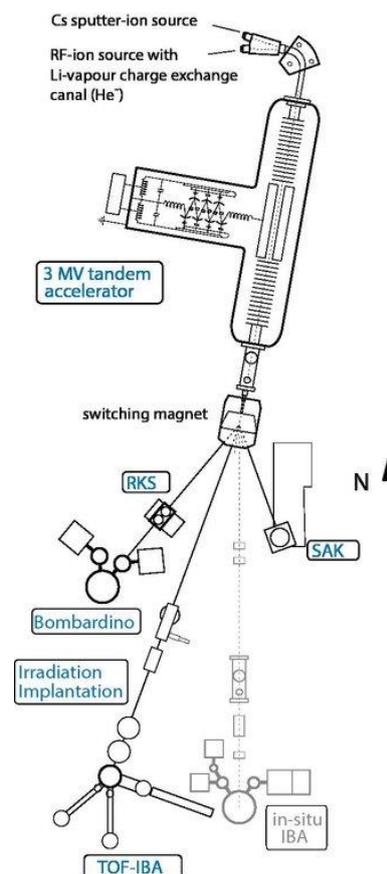


Figura 8. Tipos de experimentos y estaciones de análisis en el acelerador tándem del Instituto Max Planck para la Física de Plasmas (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 2019).

Un acelerador de este tipo permite aprovechar diferentes fenómenos elásticos e inelásticos para obtener espectros de energía de partículas retrodispersadas. Un tipo de análisis de colisiones elásticas, la retrodispersión de Rutherford (RBA), permite la detección de elementos pesados midiendo la energía de iones ligeros que son dispersados por el efecto Coulomb (Figura 9).

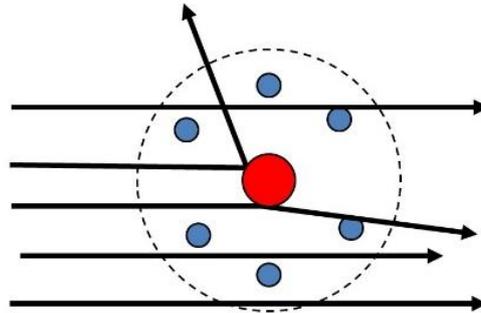


Figura 9. Dispersión Rutherford de iones ligeros por el efecto Coulomb al incidir sobre un elemento pesado. Elaboración propia.

En un acelerador tándem, un blanco de Cesio es vaporizado para generar protones ligeros. Luego una descarga plasma RF con un intercambio de Li permite generar iones de ${}^4\text{He}^+$ que luego son acelerados por un campo eléctrico fuerte e inciden sobre los átomos pesados de una muestra, dispersando sobre un gran rango de ángulos. Para un detector ubicado a una distancia r y a un ángulo θ respecto un haz incidente cuyos iones poseen energía KE , el número de partículas detectadas por unidad de área N se da por la ecuación de Rutherford:

$$N(\theta) = \frac{N_i n L Z^2 k^2 e^4}{4r^2 KE^2 \sin^4(\theta/2)} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde, N_i es la cantidad de iones incidentes, n son los átomos por unidad de volumen en la muestra, L es el grosor de la muestra, e es la carga fundamental, y k es el constante de Coulomb.

El espectro obtenido relaciona la cantidad de partículas detectadas por su respectiva energía de dispersión. Los datos son procesados utilizando software de simulación como SIMNRA que permite aproximar datos experimentales a un espectro simulado.

Difractometría por rayos-X (XRD)

Difracción por rayos X es un método de caracterización para determinar la cristalinidad un compuesto. Se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos en muestras policristalina: Los rayos se generan mediante un tubo catódico, filtrados para producir radiación monocromática, concentradas por un colimador, y luego dirigidos a la muestra. La interacción de rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva y difracción del rayo cuando se cumple la condición de Bragg (Ecuación 11), que relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética λ y el espaciamiento de red en la muestra d :

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \qquad \text{(Ecuación 11)}$$

III. METODOLOGIA DE LA PRÁCTICA

El análisis de resultados en este trabajo es a partir de recubrimientos obtenidos con HiPIMS posteriora la instalación de una fuente que habilita dicha técnica en el sistema de sputtering actual. Previo a los experimentos con el HiPIMS, se estudió el sistema de deposición en su estado actual y se diagnosticó la nueva fuente en su capacidad de producir capas delgadas de W.

A. *Introducción al Leybold y la fuente HiPIMS.*

La UNIVEX 450B es un sistema de deposición física por evaporación catódica que fue diseñado por IPP y fabricado por la empresa Leybold, este también siendo nombre del dispositivo apropiado por los miembros del laboratorio y así se le identificará en este trabajo. El Leybold fue diseñado con la intención de automatizar el proceso de formación de películas delgadas mediante el sputtering en DCms y RF, y se presenta como un sistema modular con alta flexibilidad. Los subsistemas están integrados mediante un panel de control táctil que permite la creación de instrucciones específicas y secuencias que abarcan el proceso entero de sputtering: vaciado, limpieza iónica del sustrato y del cátodo, y el proceso de deposición. Por tanto, existe una coherencia íntima e infalible entre los subsistemas mediante procesos programados y controlado mediante un panel de control.

La fuente MAGPULS 1000/1/200 fabricado por MAGPULS permite generar pulsos potentes y cortos permite habilitar la técnica HiPIMS en sistemas de deposición. Los modos de operación permiten depositar con corriente directa o modo pulsado en ambas polaridades, y además posee un modo pulsado bipolar. El modo DC sirve como cualquiera fuente convencional de DCms: se utilizan parámetros de P , V , e I para generar la descarga; mientras en los modos pulsados además existe la posibilidad de ingresar valores para tiempo del pulso y la frecuencia.

B. *Experimentación previa.*

Antes de modificar el Leybold e instalar la fuente HiPIMS, se identificaron los varios subsistemas que componen el Leybold (la cámara, el equipo de vacío, los magnetrones, la fuente de poder, las entradas de los gases, etc.) y sus roles respectivos en el procesamiento de películas delgadas. Mediante experimentos paramétricos usando las técnicas DCms y RF, se

logró determinar el efecto de algunos parámetros sobre las características físicas en películas de W. Primero, se experimentó con variar parámetros sencillos como el tiempo de deposición y el poder de la fuente. Luego, con parámetros más particulares (y relevantes al presente trabajo), como la temperatura del sustrato y el voltaje de polarización. Los valores de los parámetros estudiados en esta etapa se tomaron del registro de experimentos.

C. Preparación e Instalación de la fuente HiPIMS.

Inicialmente existía una incompatibilidad entre la fuente HiPIMS y el Leybold, específicamente en la conectividad eléctrica. Las conexiones eléctricas de las fuentes existentes de DC y RF se conectan vía cable coaxial a los magnetrones y son controlados a través del panel de control. Por lo tanto, para resolver el problema se tuvieron que convertir las salidas bipolares del equipo HiPIMS a coaxial, la cual permitió crear una conexión directa y segura a uno de los cinco magnetrones del Leybold, sin tener que integrarse a la programación automatizada.

Posterior al acoplamiento, se realizaron algunas pruebas básicas para verificar la integridad del sistema (sistema apagado) y el estado del plasma durante operación normal. Mediante el uso de un ohmímetro, se revisó la resistividad entre varios pares de puntos en el sistema (cátodo-pared, cátodo-sustrato, y sustrato-pared) para revisar la posibilidad de generación de arcos. La estabilidad del plasma generado con la fuente HiPIMS fue estudiado en modo DC ('Cont-' en el panel del control de la fuente) y en modo pulsado ('Up-') a diferentes niveles de poder: 100 W, 200 W, 300 W, y 400 W con $t_{pulso} = 10$ us. Con cada nivel se le incrementó el voltaje hasta obtener un plasma estable. Como un estudio adicional en modo pulsado, para 200 W y 300 W se registró la estabilidad del plasma para un rango de t_{pulso} (8 us – 12 us) a frecuencias de 1500 Hz, 2000 Hz, y 2500 Hz. Los valores de voltaje fueron anotados y se graficaron en curvas de estabilidad $V-f-t$.

La instalación de la fuente HiPIMS incluyó además una búsqueda de información pertinente a la adquisición, justificación de la compra, e intención de aplicación en el IPP, tanto en documentos físicos como digitales guardados en el intranet. Estos fueron recolectados y complementados con documentos elaborados durante la práctica en la forma de normas, protocolos, y resultados iniciales para crear una base de datos centralizada en los servidores internos del IPP.

D. Diseño de experimentos

Películas delgadas de W fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo, Si monocristal, y W utilizando sistema de sputtering UNIVEX 450 B. Las películas fueron obtenidas mediante las técnicas DCms y HiPIMS con condiciones iniciales equivalentes. Se utilizó Ar de alta pureza como gas precursor y un blanco circular de W (99,99% de pureza) 3" en diámetro posicionado a 10 cm a 35° del centro de la mesa rotatoria girando con una velocidad de 5 rpm, sobre el cual se ubicaron las muestras. La temperatura de los sustratos no superó los 40°C. Antes de las deposiciones, la cámara fue evacuada, primero por una bomba de difusión, y luego por una bomba turbo-molecular hasta alcanzar una presión base de $\sim 5 \times 10^{-5}$ mbar. Las condiciones de deposición sobre Si y W se presentan en la Tabla 1 para estudios microestructurales y topográficas.

Tabla 1. Condiciones de deposición de W sobre sustratos de Si y W.

Parámetro	Valor	
	DCMS	HiPIMS
Presión de deposición (mbar)	5×10^{-3}	5×10^{-3}
Voltaje de polarización (V_b)	0, -120	0, -120
Característica del pulso	Continua	10 us @ 2000 Hz
Poder (W)	200 W	200 W

Para asegurar una superficie limpia, todos los sustratos fueron limpiados en un baño ultrasónico de propanol por 5 minutos y, antes de realizar la deposición, mediante un plasma RF a 100 W por 10 minutos con Ar a una presión de 5×10^{-3} mbar.

Sustratos de cuarzo (1mm x 76mm x 40mm) fueron utilizadas para estimar el perfil del grosor de la película (o radialmente respecto a la mesa rotatoria) para películas depositadas en modo DCms, para luego comparar con películas obtenidas con HiPIMS bajo condiciones similares. Previo a las deposiciones, se colocó sobre la superficie una tira de cinta Kapton a lo largo de L (Figura 10. Posicionamiento magnetrón-meseta y del sustrato de cuarzo para estimar la tasa de deposición a lo largo de L).

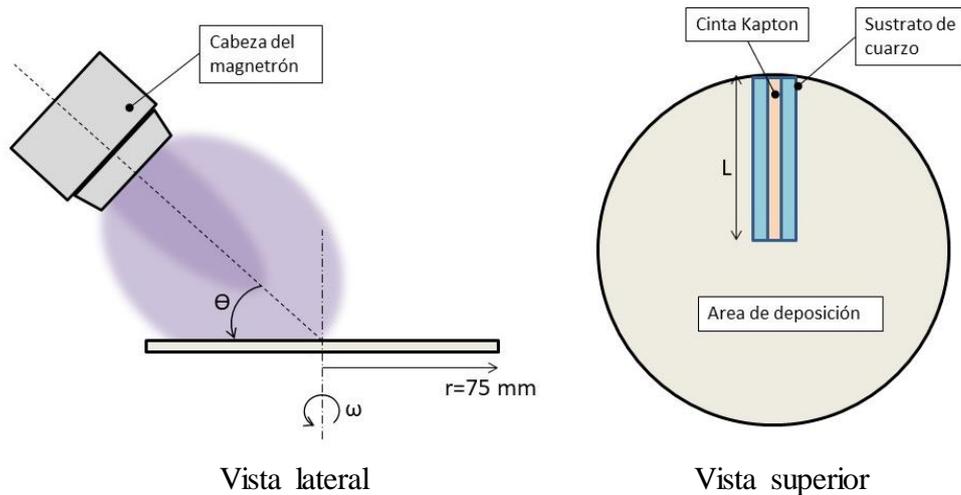


Figura 10. Posicionamiento magnetrón-meseta y del sustrato de cuarzo para estimar la tasa de deposición a lo largo de L .
Elaboración propia.

Se procesaron los sustratos de cuarzo a poderes de $P = 100 \text{ W}$ a 400 W . Después de cada deposición, se removió la cinta para exponer una superficie libre de W . Mediante un perfilómetro OLYMPUS con software LEXT, se midió en intervalos de 10 mm el grosor de la película a lo largo de L . Se promediaron los datos y se estimó la tasa de deposición promedio y la ubicación sobre L que mejor representa este dato.

La tasa de deposición promedio fue usada para estimar un tiempo de 10 min y 30 min para depositar películas de W con un grosor de 200 nm mediante DCms y HiPIMS, respectivamente, a una distancia de 1 cm del centro de la mesa rotatoria. Se seleccionó esta posición por dar los mejores resultados en cuanto a calidad de la película de W sobre cuarzo bajo el criterio de una observación visual (las películas no presentaron fracturas visibles durante ni después de la deposición para todas las condiciones de deposición presentadas) para los subsecuentes deposiciones sobre sustratos Si y W ($10 \times 10 \text{ mm}$) en donde se compararon la microestructura, topografía, y composición entre las técnicas DCms y HiPIMS en la presencia de un voltaje de polarización $V_b = -120 \text{ V}$.

E. Microestructura

Un microscopio FIB/SEM Helios NanoLab 600 fue utilizado para estudiar la morfología de las muestras, tanto en la superficie como en una sección transversal cortada mediante un haz enfocado de iones.

Estudios de difracción de rayos X (XRD) fueron realizados con un difractómetro PANalytical Empyrean de alta resolución con una fuente irradiante Cu/K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Se utilizó la configuración θ - 2θ y las mediciones fueron realizadas desde un ángulo inicial $2\theta = 34^\circ$ hasta 90° , con un tamaño de paso de $2\theta = 0,013^\circ$ y una duración de 29s por paso.

F. Topografía

Un equipo AFM de Asylum Research en modo dinámico fue utilizado para escanear la superficie de las muestras y registrar las características topográficas y la textura. Se utilizó una punta de silicio Olympus AC160TS-R3 con un radio de curvatura de 7 nm resonando a una frecuencia ~ 270 kHz.

G. Grosor y Densidad

Se estimó el grosor (t) de la sección transversal de las películas de W con un microscopio FIB/SEM Helios NanoLab 600. Espectros simulados de RBS permitieron calcular la densidad atómica por área (N_s) con SIMNRA al ajustarse con datos experimentales que fueron obtenidos al acelerar iones de $^4\text{He}^{2+}$ a 2,4 MeV con un acelerador TANDEM. Las mediciones de RBS se llevaron a cabo con un ángulo de incidencia de 0° y un ángulo de detección de 140° . La densidad de las capas de W fue calculada empleando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{N_s \cdot M}{t \cdot N_a} \quad (\text{Ecuación 12})$$

donde M es la masa atómica y N_a es el número de Avogadro.

IV. ANÁLISIS Y RESULTADOS

A. Grosor de la película, tasa de deposición.

Deposiciones iniciales por DCms permitieron estudiar la dispersión de átomos de W sobre la meseta rotatoria a diferentes niveles de poder. Por medio de mediciones mecánicas realizadas por profilometría óptica, fue posible obtener un perfil que muestra la variación del grosor a lo largo de L (Figura 11) para un tiempo de deposición de 20 min.

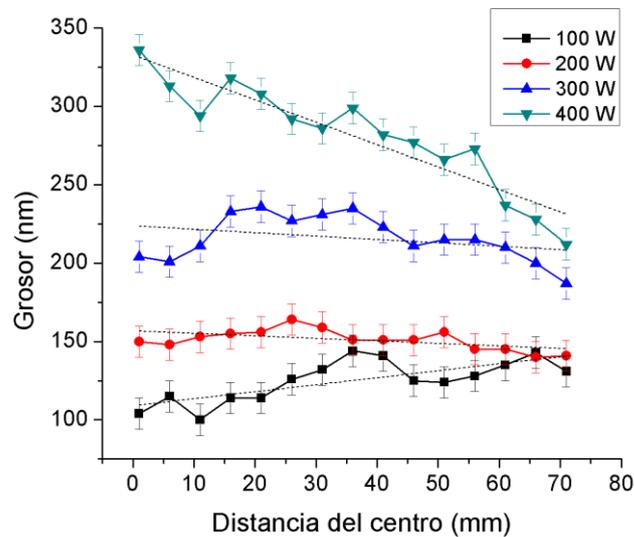


Figura 11. Perfil del grosor de películas de W depositadas mediante DCms a diferentes niveles de poder por 20 mins sobre sustratos de cuarzo colocados radialmente sobre una meseta rotatoria.

Un estudio de la Figura 11 enseña que la ubicación del grosor máximo medido t_{max} tiende a desplazarse hacia la periferia de la meseta al aumentar el poder P . El poder más bajo, $P = 100$ W, el t_{max} fue medido en el borde de la muestra de cuarzo ubicado cerca de la circunferencia de la meseta, mientras a $P = 400$ W el valor de t_{max} fue medido en el borde opuesto, o bien, en el centro de la meseta. A $P = 200$ W, se encontró que la variación del grosor a lo largo de L fue la más baja.

Los perfiles fueron ajustados linealmente donde las pendientes relacionan el grosor de la película respecto a su posición sobre la muestra para una P dada. Revelan que en el rango entre 200 W y 300 W, es posible obtener una deposición homogénea de W por el sustrato de cuarzo (Figura 12).

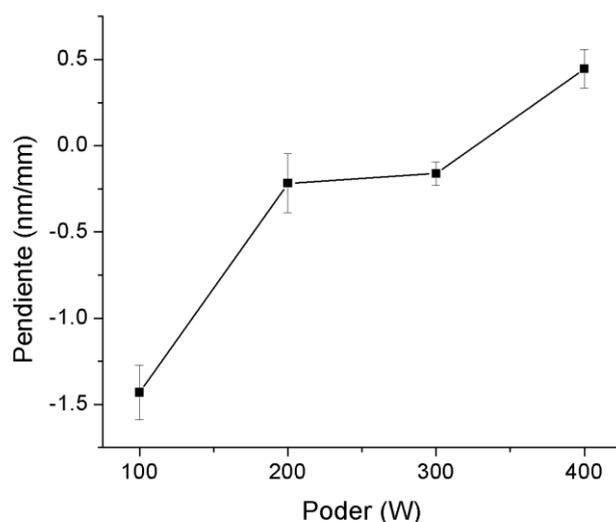


Figura 12. Curva de homogeneidad de deposición de W sobre la meseta obtenido de los pendientes asociados con la variación en el grosor de película a diferentes niveles de poder.

Al aumentar P , también se registró un incremento en la corriente I de la descarga. Para los valores $P = 100$ W, 200 W, 300 W, y 400 W, los valores de la corriente que se registraron fueron $I = 0,22$ A; 0,45 A; 0,62 A; y 0,85 A, respectivamente. El voltaje se mantuvo constante en un valor de $V \approx 450$ V, ya que este parámetro es dependiente de la resistencia entre los electrodos. La relación de P y I se puede explicar con la Ley de Ohm, donde $I = V/R$. Sustituyendo para $R = P/I^2$, la Ley de Ohm se puede modificar en términos de voltaje, corriente, y poder, donde $V = P/I$.

La Figura 11 claramente muestra un aumento en la tasa de deposición para mayores valores de P . Sin embargo, eso no explica directamente el desplazamiento de t_{max} sobre el sustrato. Una teoría puede ser que el aumento en la energía de las partículas incidentes debido a corrientes más altas, eyectaron los átomos del blanco con mayor energía, aumentado su velocidad de salida y convergiendo su vector de salida con el normal del blanco. (ver Figura 10 para una referencia visual). Para entender este fenómeno se tiene que referir al modelo de colisiones elásticas, donde la energía máxima transferida en una colisión se describe por:

$$E_T \sim \frac{4E_i}{\alpha} \quad (\text{Ecuación 13})$$

donde α es un constante determinado por la masa del gas precursor m_{Ar} y los átomos del blanco m_s , lo cual posee un valor promedio dado por $(m_{Ar} + m_s)^2 / m_{Ar}m_s$, y E_i es la energía de la partícula incidente. La tasa de sputtering S es proporcional a E_i , e inversamente proporcional al camino libre medio λ de una partícula incidente sobre el blanco:

$$S = KE_t/\lambda \quad (\text{Ecuación 14})$$

donde λ es una función de la energía de la partícula incidente y la densidad atómica del blanco, y el parámetro K es relacionado a la energía de cohesión del material del blanco (Weissler & Carlson, 1979). Por lo tanto aumentar a la energía de la partícula incidente al aumentar el poder trae con ello un incremento en la tasa de deposición, y en la velocidad de las partículas eyectadas.

Las pruebas en modo HiPIMS iniciaron con un estudio sobre la relación entre la duración del pulso, t_{pulse} y su frecuencia f , contra el voltaje de la descarga V entre los electrodos. Basándose en los resultados previos con DCms sobre cuarzo, se seleccionaron dos niveles de poder, $P = 200$ y $P = 300$ W, mientras se incrementó V con un rango fijo de valores t_{pulso} (8 - 13 us) a tres diferentes frecuencias, 1500, 2000, y 2500 Hz, hasta observar un plasma estable. Las curvas de estabilidad de la Figura 13 indican una reducción en V para frecuencias más altas y para t_{pulse} más largas.

Frecuencias altas y duraciones de pulsos largos aumentan el tiempo de ionización por ciclo y por tanto se producen corrientes más altas y voltajes más bajos. Las curvas de la Figura 13 decrecen de una forma logarítmica, lo cual significa que el parámetro t_{pulse} afecta el voltaje de una forma menos lineal que la frecuencia. Anders, Andersson, Ehasarian. (2007). estudiaron la relación $V-I-t$ en descargas de HiPIMS. Encontraron que la ionización producida por sistemas pulsadas como en HiPIMS, la curva de $V-I$ los primeros μs de un pulso es dependiente de la presión inicial, y conforme transcurre el t_{pulse} , se estabiliza la corriente de la descarga. Los altos valores del voltaje con los pulsos más cortos pueden ser atribuidos a la rarificación del gas cerca del cátodo durante las etapas iniciales de una descarga pulsada

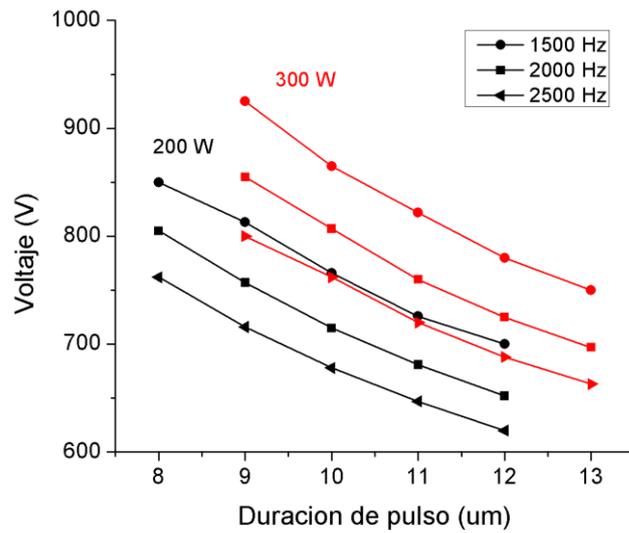


Figura 13. Curvas de estabilidad del plasma producido por una fuente HiPIMS en el Leybold que relaciona la duración del pulso, t_{pulse} , y su frecuencia (f), con el voltaje (V).

Pruebas para estudiar los perfiles de grosor en capas de W sobre cuarzo también fueron realizados en modo HiPIMS, con los parámetros de pulso $t_{pulse} = 10 \mu s$ y $f = 2000 \text{ Hz}$. Sin embargo, deposiciones realizadas a $P > 300 \text{ W}$ y tiempos de deposición más largas (para compensar para la baja tasa de deposición respecto a DCms) generaron fracturas en las capas, como visto en el ejemplo de la Figura 14 para una deposición de W realizada a $P = 300 \text{ W}$ por 60 minutos. Las grietas ocurrieron en el lado de la muestra que se encuentra en la perifería de la meseta. En ninguna prueba en modo HiPIMS se logró depositar una película de W con un grosor mayor a $\sim 250 \text{ nm}$ sin agrietamiento.



Figura 14. Agrietamiento en una capa de W depositado mediante HiPIMS a 300 W sobre cuarzo. Características del pulso: $t_{pulse} = 10 \mu s$ and $f = 2000 \text{ Hz}$.

El ángulo de incidencia del flujo de partículas hacia el sustrato es un factor que influye en el tipo de microestructura que se produce (Thornton, 1986). El agrietamiento ocurrido en el borde del sustrato de la Figura 14 fue el resultado de la acumulación de estreses causado por la intercalación de microestructuras; un efecto del ángulo variante del cátodo-sustrato debido a la gran rotación en el borde de la meseta.

Es importante comentar que cuando ocurrió agrietamiento, comenzaron a propagar desde los bordes del sustrato, presentándose más en la región en donde se encontró el t_{max} en las deposiciones realizadas con DCms.

B. Microestructura y morfología.

Se utilizaron las técnicas DCms y HiPIMS para producir capas delgadas de W sobre sustratos de Si y W para estudiar su microestructura y morfología según las condiciones presentadas en la Tabla 1. En la Figura 15 se observan imágenes tomadas con SEM de la superficie (“Sup.”, imagen superior) y sección transversal (“CS”, imagen inferior) de W sobre Si, y en la Figura 16 imágenes de únicamente la superficie de W sobre W.

Las imágenes SEM de W sobre Si revelan granos nanoestructurados con tamaños de unas decenas de nanómetros, mientras en las películas sobre W se presentan granos de unas decenas de micrómetros. La microestructura observada en la Figura 16 puede ser el resultado de una apropiación microestructural del sustrato de W. En adición, también se encontraron granos nanoestructurados superpuestos en los granos metalúrgicos de películas de W sobre W (no mostrado en este trabajo) con una morfología similar a aquella de la Figura 15. En todas las muestras, la introducción de un voltaje de polarización $V_b = -120$ V transformó los granos de una forma ovoide con alta variación en su tamaño, a granos esféricas de tamaño uniforme.

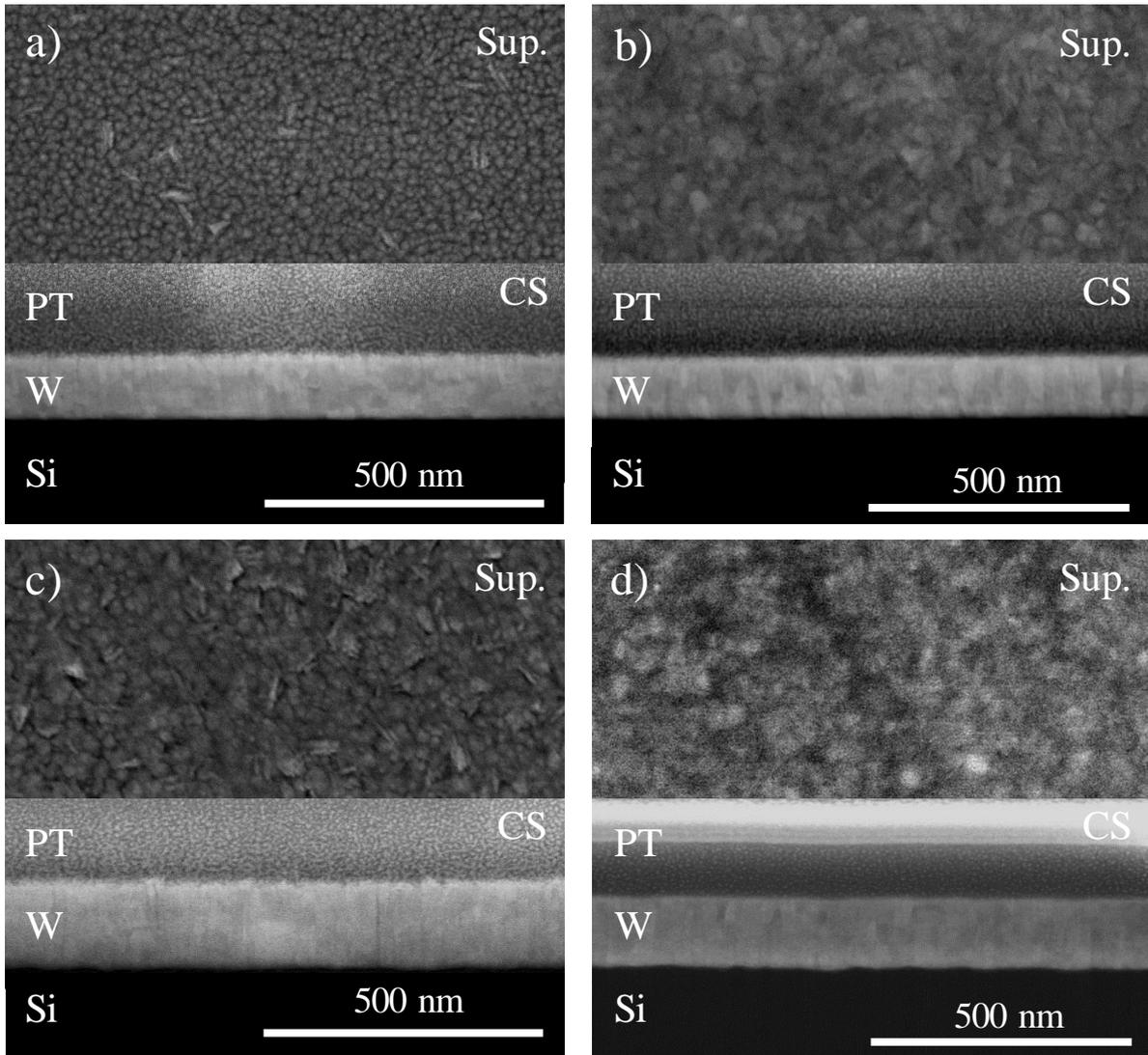


Figura 15. Imágenes SEM de la superficie (imagen superior) y corte transversal (imagen inferior) de películas delgadas de W depositadas sobre Si. a) DCms, $V_b = 0$ V; b) DCms, $V_b = -120$ V; c) HiPIMS, $V_b = 0$ V; d) HiPIMS, $V_b = -120$ V.

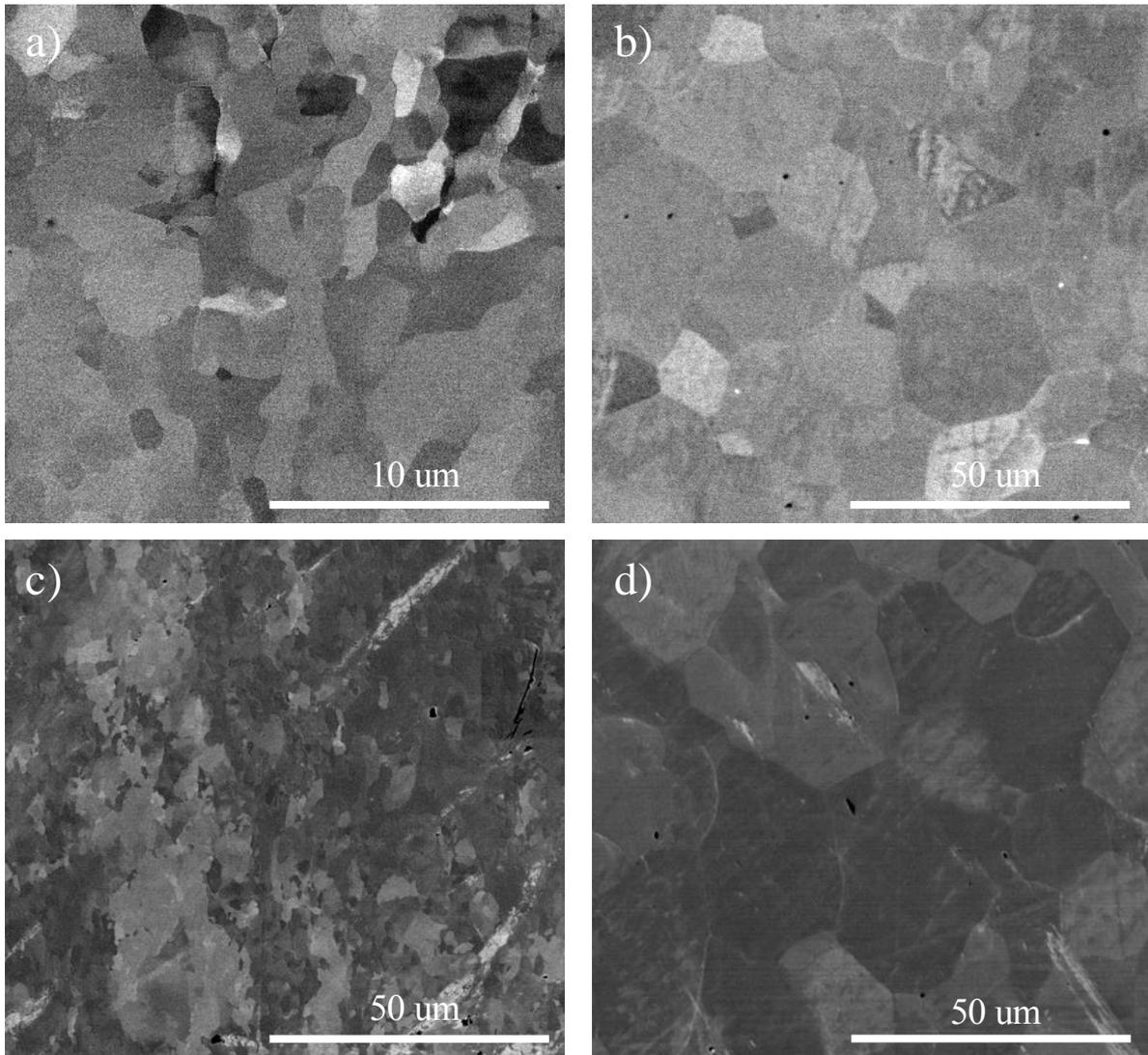


Figura 16. Imágenes SEM de la superficie de películas delgadas de W depositadas sobre W. a) DCms, $V_b = 0$ V; b) DCms, $V_b = -120$ V; c) HiPIMS, $V_b = 0$ V; d) HiPIMS, $V_b = -120$ V.

Independientemente de V_b , los nanogranos de W depositados por DCms sobre Si están constituidos tanto por la fase α -W como la fase metaestable β -W, los cuales están dominados por planos en las orientaciones $\beta(200)$ y $\alpha(110)$, respectivamente, como se evidencia en los patrones XRD (Figura 17). En modo HiPIMS, la microestructura del W sobre Si tuvo mayor texturación debido a la carencia de la fase β y un menor número orientaciones cristalográficas.

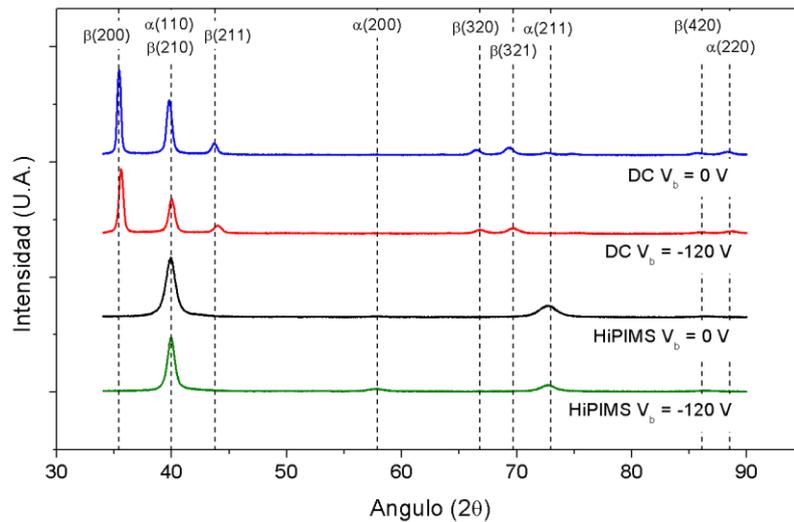


Figura 17. Patrones de difracción de Rayos X de películas delgadas de W depositadas con DCms y HiPIMS sobre Si, con y sin la aplicación de un voltaje de polarización.

El estrés y la deformación causados por impurezas ocupando sitios en la red cristalina son las fuerzas dominantes que desplazan los picos $\alpha(110)$ y $\alpha(211)$ en las muestras. Para tener una idea de la deformación en las películas de W sobre Si, se utilizó la siguiente fórmula convencional (Cullity & Weymouth, 1957):

$$\varepsilon = \frac{d_1 - d_0}{d_0} \quad (\text{Ecuación 15})$$

donde ε es la deformación en la red cristalina, d_0 es el parámetro de red de los picos (110) y (211) sin ninguna deformación inducida, y d_1 es el de los picos medidos experimentalmente. La deformación ε para las películas de W sobre Si para los picos de α con mayor señal se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Deformación en películas de W depositadas mediante DCms y HiPIMS sobre Si.

Método de deposición	Deformación ($\times 10^{-3}$)	
	$\alpha(110)$	$\alpha(211)$
DC, $V_b = 0$ V	13,11	8,75
DC, $V_b = -120$ V	8,28	--
HiPIMS, $V_b = 0$ V	5,75	7,52
HiPIMS, $V_b = -120$ V	5,78	6,27

Las películas procesadas por HiPIMS poseen menos deformación en el plano $\alpha(110)$ que aquellas procesadas por DCms. No se registró una señal detectable para el pico de $\alpha(211)$ para DCms con V_b poder realizar una comparación con HiPIMS, pero, al aplicar $V_b = -120$ V hubo una leve reducción en la deformación del plano $\alpha(211)$ en modo HiPIMS.

En todas las muestras se observó una degradación en la cristalinidad con la aplicación de V_b : en las películas procesadas por DCms, los picos principales se disminuyen y se ensanchan, mientras en las muestras procesadas por HiPIMS se tiene una leve reducción de la señal del pico ubicado en $2\theta \approx 73^\circ$, y la aparición de una pequeña señal en $2\theta \approx 58^\circ$ asociada con la orientación $\alpha(200)$.

Vink *et. al.* (1993) realizó un estudio sobre el efecto de la presión de Ar en la cristalinidad de películas de W depositadas sobre sustratos de cuarzo. Sus resultados demostraron que la proporción inversa entre los picos en $2\theta \approx 35^\circ$ y $2\theta \approx 40^\circ$, correspondiendo a los planos $\beta(200)$ y $\alpha(110)$, respectivamente, está relacionado con la presión del proceso: a bajas presiones, la formación de las películas está dominada por la α -W y se encuentra en un estado de compresión, mientras que la cantidad de β -W aumenta con la presión, y es indicativo de una transición de un estado compresivo a uno de tensión en la película. En general, se observan reducciones en la cantidad de la fase β al incrementar el voltaje de polarización de igual manera que reducir la presión (Haghiri, Ladan, Mayeux, & Launois, 1989). La presión base y la presión de deposición entre todas las muestras fue constante, por tanto, la reducción en la proporción de la fase B observada en los patrones de XRD, puede ser relacionada a la energía demás suministrada por los iones al aplicar V_b para lograr la transformación $\beta \rightarrow \alpha$.

C. Densidad y composición.

Espectros simulados de RBS por el software SIMNRA para películas de W con impurezas de O y Ar sobre Si fueron ajustados sobre datos experimentales (Figura 18). No se compararon aquí las películas de W sobre W debido a que el sustrato y el recubrimiento fueron indiferenciables en los espectros de RBS por ser el mismo material con densidades muy similares. Mediciones adicionales del grosor facilitado por cortes de FIB permitieron evaluar la tasa de deposición y la densidad mediante la Ecuación 12, presentadas en la Tabla 3.

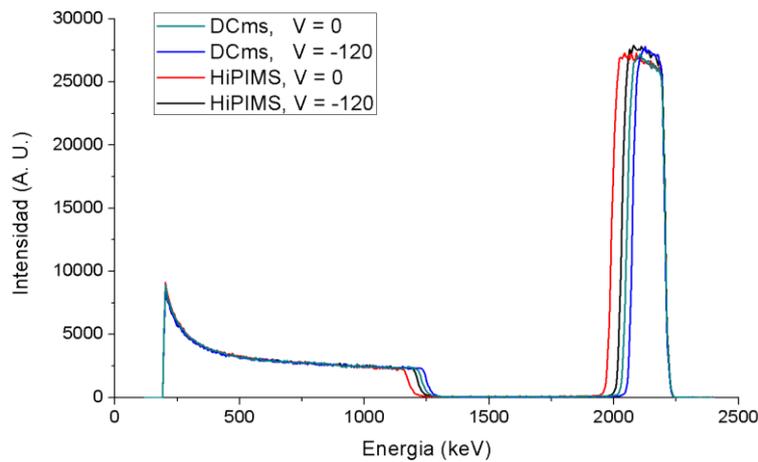


Figura 18. Espectros experimentales de RBS de las películas delgadas de W depositadas sobre Si.

Tabla 3. Composición elemental simulado de películas de W depositado sobre sustratos de Si, en adición a algunas propiedades físicas calculadas.

Técnica	V_b	Composición elemental			Grosor (nm)	Tasa dep. (nm/min)	Densidad (g/cm ²)
		W	O	Ar			
DC	0	0,891	0,058	0,040	145	14,5	15,35
DC	-120	0,951	0,024	0,023	115	11,5	16,95
HiPIMS	0	0,884	0,061	0,043	200	6,6	15,46
HiPIMS	-120	0,945	0,027	0,025	150	5,0	17,11

Un análisis de los espectros de RBS y la composición simulada mediante SIMNRA, indica que al introducir $V_b = -120$ V, se reduce a cerca de la mitad el contenido de impurezas en las películas preparadas por ambos métodos. Aunque se estimó el tiempo de deposición, tanto los espectros de RBS como las cortes FIB revelaron grosores menores a 200 nm. La densidad entre las películas de W depositadas con HiPIMS aumentaron ~9,6% al introducir V_b , mientras entre las películas de DC la densidad aumento ~9,4%. Para la misma condición de $V_b = -120$ V, se logró aumentar la densidad en ~9,9% con HiPIMS, mientras en las condiciones extremas, se observó un aumento de ~10,3% en la densidad de la película de HiPIMS con V_b en comparación con DC sin V_b . A pesar de que con HiPIMS y V_b logró la mayor densidad entre las películas depositadas sobre Si, estas no superaron el 90% del valor real de W ($\rho = 19,3$ g/cm³).

Una posible explicación para la densificación observada entre técnicas, es que el radio atómico del Ar es suficiente grande (1,88 Å) en comparación a los parámetros de red de los planos $\alpha(110)$ y $\alpha(211)$, 2,238 Å y 1,292 Å, respectivamente, para producir una deformación significativa en la red cristalina, como visto en los patrones de XRD y en la Tabla 2. La reducción en la cantidad de impurezas en las películas procesadas con V_b significa menos deformación en la red cristalina por la presencia de inclusiones, resultando en una estructura más densa. La densificación entre las películas procesadas por HiPIMS podría venir de la reducción en la deformación en los planos $\alpha(211)$.

Varios reportes indican que algunos gases residuales como el O_2 y N_2 estabilizan la fase β durante las primeras etapas de deposición, y que la transformación de la fase $\beta \rightarrow \alpha$ se produce termodinámicamente al alcanzar un grosor crítico durante el crecimiento de la película (Petroff, Sheng, Sinha, Rozgonyi, & Alexander, 1973; Rossnagel, Noyan, & Cabral, 2002). Un contenido de O_2 menor 0,2at% produce la fase α -W como la predominante, y por encima de este valor domina β -W (O'Keefe & Grant, 1996). Naturalmente la temperatura y tiempo son factores para la transformación $\beta \rightarrow \alpha$, y son variables según el contenido de O_2 . Shen *et. al.* (2000) revelaron que el porcentaje atómico de O_2 que debe contener la fase β -W para inhibir la transformación a α -W es ~2at.%. En todas las muestras fue simulada un contenido de O_2 mayor a 2at.%, por lo tanto, la proporción de β/α entre las películas procesadas por DCms y la eliminación de β en HiPIMS no pueden ser explicados por este parámetro.

D. Topografía.

Usando la técnica de microscopia de fuerza atómica (AFM), se estudió la topografía de las películas de W sobre sustratos de Si y W. Una inspección de las imágenes AFM en 2D de la Figura 19 muestra una nanoestructuración en las películas depositadas por HiPIMS sobre Si. Se observan granos con una forma columnar con fronteras definidas y abiertas en la película donde $V_b = 0$ V, y luego, al aplicar un voltaje de polarización $V_b = -120$ V, los granos aparentan haber fusionado para formar una estructura más compacta. La nanoestructura más compacta coincide con la densificación observada en las muestras procesadas por HiPIMS sobre Si. Películas depositadas mediante DCms sobre Si mostraron un comportamiento similar.

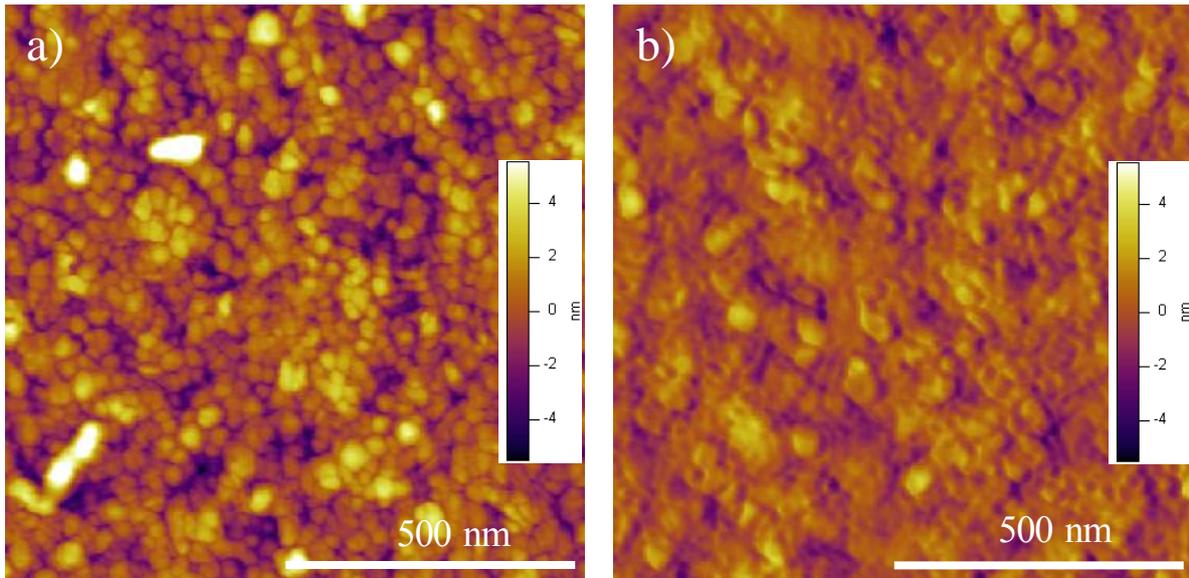


Figura 19. Imágenes AFM de películas delgadas de W depositadas sobre sustrato de Si a 200 W de poder. a) HiPIMS, $V_b = 0$ V; b) HiPIMS, $V_b = -120$ V

La rugosidad de las muestras fue evaluada al calcular la media cuadrática topográfica (RMS, por sus siglas en inglés) sobre un área de $1 \mu\text{m}^2$ y $5 \mu\text{m}^2$ en tres lugares diferentes. Se promediaron los valores de RMS para comparar la rugosidad entre las películas de W (Figura 20).

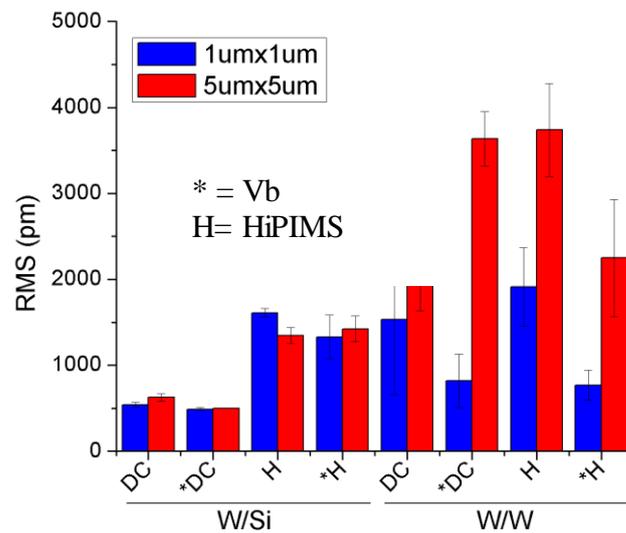


Figura 20. Rugosidad medida de la superficie de capas de W depositadas sobre sustratos de Si y W.

Sobre un área de $1 \mu\text{m}^2$, las películas de W depositadas sobre Si no mostraron el aplanamiento superficial que se espera con la técnica HiPIMS, es más, los valores de RMS

que se calcularon fueron más del doble que aquellos en las películas depositadas por DCms, mientras V_b tuvo poco efecto. Ocurrió lo opuesto en las películas de W sobre W. Entre los dos métodos de deposición, la rugosidad para la misma condición de V_b mostraron ser similares, mientras tanto para la misma técnica de deposición, se nota una gran reducción en la rugosidad con la aplicación de V_b .

La rugosidad sobre un área de $5 \mu\text{m}^2$ se estudió para reforzar el análisis topográfico, considerando la diferencia morfológica entre las películas depositadas sobre Si y W. Como se mencionó, las películas depositadas sobre W mostraron un crecimiento epitaxial del sustrato que se manifestó como nanogranos creciendo con la misma orientación que el grano subyacente del sustrato. La rugosidad del área expandida no compartió la misma tendencia de las mediciones sobre el área más pequeño, ya que en áreas más grandes se incluyen más información de granos epitaxiales adyacentes. Esto no fue problema en las películas sobre Si porque no en estas no ocurrió crecimiento epitaxial y a eso se le debe la poca variación del RMS entre los tamaños de áreas analizados.

De acuerdo con el modelo microestructural de Thornton (1986), se puede relacionar la microestructura de una película depositada por sputtering con los parámetros de su procesamiento, como la presión y la proporción entre la temperatura del sustrato T_s y la temperatura de fusión T_m del material de la película T_s/T_m . La estructura de películas delgadas depositadas a temperatura ambiente ($T_s/T_m < 0,1$) típicamente consisten de una estructura columnar caracterizados por fronteras definidas y abiertas como la de la Figura 19.a, donde los nanogranos están superpuestos sobre una microestructura policristalina definida por fronteras metalúrgicas. Esto ocurre debido a la baja movilidad adatómica que caracteriza una baja T_s/T_m .

La introducción de pulsos potentes ionizantes y un voltaje de polarización posee un efecto similar que al aumentar la proporción T_s/T_m debido al aumento en la energía cinética de las partículas. La Figura 19.b presenta un arreglo de nanogranos fibrosos cuyas fronteras de grano son mal definidas. Esto está de acuerdo con la nanoestructura característica del rango $0,3 > T_s/T_m > 0,1$ según Thornton. Películas con nanoestructura en esta zona poseen granos fibrosos cuyos tamaños y fronteras son indiferenciables, pero son suficientemente densas para ofrecer propiedades respetables.

En HiPIMS igual que en DCms, el flujo de partículas neutras e iones positivos hacia el sustrato es constante, dado condiciones de procesamiento fijas. La aplicación de un voltaje de polarización en el sustrato aumenta la energía cinética de los iones. Al disminuir la presión del sistema, también reduce el camino libre de las partículas e inciden sobre la superficie de la película con mayor energía y por eso se puede comparar el efecto de reducción de la presión con la introducción de un voltaje de polarización. HiPIMS por si solo posee partículas ionizadas en grandes proporciones. Debido a la alta energía de los iones por ionización, se inhibió la formación de la fase β en las primeras monocapas de la película. Introducir un V_b causó el bombardeo energético de iones sobre la superficie, eliminando vacancias y defectos, efectivamente densificando la película.

V. CONCLUSIONES

Se instaló y se comisionó una fuente para habilitar la técnica novedosa HiPIMS en el Instituto Max Planck para la Física de Plasmas (IPP) ubicada en Garching, Alemania. Al concluir la práctica dirigida, investigadores relevantes en el campo de PFM fueron capacitados en la producción de capas delgadas de W mediante HiPIMS, en adición a la generación de un manual de usuario y el análisis de primeros resultados.

Se realizó una comparación de la morfología, topografía, y propiedades físicas entre capas delgadas de W obtenidas mediante DCms y HiPIMS sobre sustratos de Si y W, y procesadas bajo condiciones similares. Películas obtenidas mediante HiPIMS sobre Si presentaron mejor textura que con DCms, consistiendo únicamente de la fase α -W, debido a la alta ionización de las partículas para inducir la transformación $\beta \rightarrow \alpha$. También fue observado un aumento en la densidad $\sim 10\%$ en la película de W procesada con la combinación de HiPIMS y un voltaje de polarización, respecto a la película de W obtenida mediante DCms sin voltaje de polarización. Además, se investigó el efecto de introducir un voltaje de polarización $V_b = -120 \text{ V}$ en ambas técnicas. Fue encontrado para ambos métodos que al introducir un voltaje de polarización, se tiene una reducción en la cantidad de impurezas en las películas de W depositadas sobre Si, que conlleva a menos deformación en los planos (110 y (211), y una densificación de la nanoestructura fibrosa columnar como resultado, mientras en las películas depositadas sobre W, se observaron películas con mayor crecimiento epitaxial y menos rugosidad.

Para que HiPIMS sea una técnica aprovechada para la investigación de materiales avanzadas en el IPP, es necesario automatizar el proceso y realizar una optimización completa del sistema Leybold con HiPIMS con el fin de producir recubrimientos cuyas propiedades del material alcanzan a las propiedades reales.

VI. RECOMENDACIONES

Los grosores de las películas de W fueron variados, a pesar de estimaciones previas. Este hecho pudo haber afectado la cristalinidad presente en las películas, afectando los análisis XRD y SEM. Por lo tanto, es recomendado comparar morfología y composición en películas de W con grosores similares para reducir variables.

VII. BIBLIOGRAFIA

- Anders, A. (2009). *Deposition Rates of High Power Impulse Magnetron Sputtering: Physics and Economics*. Retrieved from <https://escholarship.org/content/qt7cz4g23b/qt7cz4g23b.pdf>
- Anders, A., Andersson, J., & Ehasarian, A. (2007). High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering. *Journal of Applied Physics*, 102(11), 1–11. <https://doi.org/10.1063/1.2817812>
- Böhlmark, J. (2006). *Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering*. Institutionen för fysik, kemi och biologi (Vol. 083302). <https://doi.org/10.1063/1.3700242>
- Brown, T. L., LeMay Jr, H. E., Bursten, B. E., & Murphy, C. J. (1978). *Chemistry: The central science*. Retrieved from <http://files/552/Brown et al. - 1978 - Chemistry The central science.pdf>
- Chen, F. F. (2016). *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. Cham: Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-22309-4>
- Counsell, G. F., & Wu, C. H. (2001). In-situ Detection and Removal of Carbon Debris ? a Challenge for the Next-Step Fusion Device. *Physica Scripta*, T91(1), 70. <https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.091a00070>
- Cullity, B. D., & Weymouth, J. W. (1957). Elements of X-Ray Diffraction. *American Journal of Physics*, 25(6), 394–395. <https://doi.org/10.1119/1.1934486>
- Fundamenski, W. (2009). Power and particle exhaust in tokamaks: Integration of plasma scenarios with plasma facing materials and components. *Journal of Nuclear Materials*, 390–391(1), 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.038>
- Gordillo, N., Gómez de Castro, C., Tejado, E., Pastor, J. Y., Balabanian, G., Panizo-Laiz, M., ... del Rio, J. (2017). On the thermal stability of the nanostructured tungsten coatings. *Surface and Coatings Technology*, 325, 588–593. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.070>
- Greene, J. E. (2014). Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from ~3000 BC to the early 1900s AD. *Applied Physics Reviews*, 1(4), 041302. <https://doi.org/10.1063/1.4902760>
- Gruber, O., Sips, A. C. C., Dux, R., Eich, T., Fuchs, J. C., Herrmann, A., ... Stober, J. (2009). Compatibility of ITER scenarios with full tungsten wall in ASDEX Upgrade. *Nuclear Fusion*, 49(11), 115014. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/49/11/115014>
- Haghiri, A. M., Ladan, F. R., Mayeux, C., & Launois, H. (1989). Stresses in sputtered tungsten thin films, 38, 295–303.
- Hiebert, E. N. (1995). Electric Discharge in Rarefied Gases: The Dominion of Experiment. Faraday. Plücker. Hittorf (pp. 95–134). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0217-9_5
- Iowa State University. (2018). How the SEM Works. Retrieved January 31, 2019, from <https://www.mse.iastate.edu/research/laboratories/sem/microscopy/how-does-the-sem-work/high-school/how-the-sem-works/>
- Lundin, D. (2010). *The HiPIMS Process*. PhD thesis, Linköping University.

- Ma, Q., Li, L., Xu, Y., Gu, J., Wang, L., & Xu, Y. (2017). Effect of bias voltage on TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by HiPIMS. *Applied Surface Science*, 392, 826–833. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.028>
- Matera, R., & Federici, G. (1996). Design requirements for plasma facing materials in ITER. *Journal of Nuclear Materials*, 233–237(PART 1), 17–25. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00317-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00317-0)
- Max-Planck-Gesellschaft. (2018a). A portrait of the Max Planck Society. Retrieved October 29, 2018, from <https://www.mpg.de/short-portrait>
- Max-Planck-Gesellschaft. (2018b). History of the Max Planck Society. Retrieved October 29, 2018, from <https://www.mpg.de/183298/history>
- Max-Planck-Gesellschaft. (2018c). Max Planck Institute for Plasma Physics. Retrieved October 29, 2018, from <http://www.ipp.mpg.de/17180/institut>
- Max-Planck-Gesellschaft. (2018d). Plasma Edge and Wall. Retrieved October 29, 2018, from <http://www.ipp.mpg.de/ippcms/eng/for/bereiche/e2m>
- Max-Planck-Institut für Plasmaphysik. (2019). Tandem Accelerator. Retrieved February 1, 2019, from <https://www.ipp.mpg.de/4218067/accelerator>
- National Minerals Informaitaon Center. (2016). Mineral Commodity Summaries. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.
- O’Keefe, M. J., & Grant, J. T. (1996). Phase transformation of sputter deposited tungsten thin films with A-15 structure. *Journal of Applied Physics*, 79(12), 9134–9141. <https://doi.org/10.1063/1.362584>
- Ohring, M. (2002). *Materials science of thin films : deposition and structure*. Academic Press.
- Penning, F. M. (1939). Coating by cathode disintegration. *United States Patent Office*, 3. Retrieved from <https://patents.google.com/patent/US2146025A/en>
- Petroff, P., Sheng, T. T., Sinha, A. K., Rozgonyi, G. A., & Alexander, F. B. (1973). Microstructure, growth, resistivity, and stresses in thin tungsten films deposited by rf sputtering. *Journal of Applied Physics*, 44(6), 2545–2554. <https://doi.org/10.1063/1.1662611>
- Rossnagel, S. M., Noyan, I. C., & Cabral, C. (2002). Phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 20(5), 2047. <https://doi.org/10.1116/1.1506905>
- Roth, J. R. (2001). *Industrial Plasma Engineering* (Vol. 2). <https://doi.org/10.1887/0750308257>
- Sarakinos, K., Alami, J., & Konstantinidis, S. (2010, February 25). High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface and Coatings Technology*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.013>
- Seah, M. P., Clifford, C. A., Green, F. M., & Gilmore, I. S. (2005). An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions. *Surface and Interface Analysis*, 37(5), 444–458. <https://doi.org/10.1002/sia.2032>

- Seyfert, U., Heisig, U., Teschner, G., & Strümpfel, J. (2015). 40 Years of Industrial Magnetron Sputtering in Europe. *SVC Bulletin*, (Fall), 22–26. <https://doi.org/23/11/4726> [pii]
- Shen, Y. G., Mai, Y. W., Zhang, Q. C., McKenzie, D. R., McFall, W. D., & McBride, W. E. (2000). Residual stress, microstructure, and structure of tungsten thin films deposited by magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 87(1), 177–187. <https://doi.org/10.1063/1.371841>
- Thornton, J. A. (1986). The microstructure of sputter- deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(6), 3059–3065. <https://doi.org/10.1116/1.573628>
- Tiron, V., Velicu, I., Porosnicu, C., Burducea, I., Dinca, P., & Malinský, P. (2017). Tungsten nitride coatings obtained by HiPIMS as plasma facing materials for fusion applications. *Applied Surface Science*, 416, 878–884. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.183>
- Vattanapruteep, N., Panich, N., Surinphong, S., Tungasmita, S., & Wangyao, P. (2013). Structural and Mechanical Properties of Nanostructured TiAlCrN Thin Films Deposited by Cathodic Arc Deposition. *High Temperature Materials and Processes*, 32(2). <https://doi.org/10.1515/htmp-2012-0117>
- Velicu, I. L., Tiron, V., Porosnicu, C., Burducea, I., Lupu, N., Stoian, G., ... Munteanu, D. (2017). Enhanced properties of tungsten thin films deposited with a novel HiPIMS approach. *Applied Surface Science*, 424, 397–406. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.067>
- Vink, T. J., Walrave, W., Daams, J. L. C., Dirks, A. G., Somers, M. A. J., & Van Den Aker, K. J. A. (1993). Stress, strain, and microstructure in thin tungsten films deposited by dc magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 74(2), 988–995. <https://doi.org/10.1063/1.354842>
- Wang, P., Jacob, W., Gao, L., Elgeti, S., & Balden, M. (2014). Deuterium retention in tungsten films deposited by magnetron sputtering. In *Physica Scripta* (Vol. T159, p. 014046). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2014/T159/014046>
- Weissler, G. L., & Carlson, R. W. (Robert W. (1979). *Vacuum physics and technology*. Academic Press.

