



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERÍA

Elaboración y optimización de espejos concentradores  
dobles ( $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ ) de primera superficie para el  
Sistema Híbrido Solar-Geotérmico

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERIA**

Energía-Procesos y Uso Eficiente de la Energía

P R E S E N T A :

Perla Patricia Hernández Colorado

TUTOR:

Dr. Rafael Almanza Salgado

2006



## **A MIS PADRES**

Jaime Hernández Romero  
Patricia Colorado Ruiz

Por su amor, apoyo y comprensión de toda la vida.  
Los quiero mucho a los dos.

## **A EDGAR (BB)**

Por hacerme sentir especial y amada todos los días  
e impulsarme a ser siempre la mejor. Confío en que un día tengas todo lo que  
necesitas.

## **A MIS HERMANOS**

Alondra y Jaime.

## AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO POR SER MI CASA DE ESTUDIOS TODA LA VIDA.

A mi asesor, Dr. Rafael Almanza Salgado, por sus valiosos consejos, apoyo y por la dirección, que hicieron posible la culminación de este trabajo.

A mis sinodales: Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre  
Dr. Juan Carlos Cheang Wong  
M. en I. Jesús Chávez Galán  
Dr. Iván Galileo Martínez Cienfuegos

Por la paciencia, dedicación y apoyo en la revisión de este trabajo.

Al Dr. José Luis Ruvalcaba Sil y al personal del Acelerador Peletrón del Instituto de Física por su ayuda y colaboración en la realización de los espectros RBS.

Al Fis. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso, por su invaluable apoyo, discusión, dirección, paciencia y dedicación; fundamentales para mi trabajo. GRACIAS.

Al Fis. Luis Flores Morales, por sus importantísimos consejos y asesoría en la construcción del magnetrón y por la realización de los análisis AFM, en el Taller de Materiales del Edificio Tlahuizcalpan de la Facultad de Ciencias de la UNAM.

Al Sr. Moisés Zurita, por su ayuda en la fabricación de las piezas del magnetrón.

Al Ing. Marco Antonio Veytia y a todo el personal que labora en el Taller Mecánico del IFUNAM.

Al Sr. Carlos Valencia, por el apoyo diario para mi trabajo.

A la Facultad de Ingeniería y al Instituto de Ingeniería de la UNAM, donde recibí mi formación docente.

Al Instituto de Física de la UNAM, por la infraestructura, gracias a la cual fue posible la elaboración de este trabajo.

A todos aquellos cuya aportación contribuyó a que este trabajo se llevara a cabo con éxito.

A CONACYT, por la beca otorgada durante el periodo de estudios de mi Maestría en Ingeniería.

<b>ÍNDICE</b>	<b>1</b>
<b>Introducción</b>	<b>4</b>
<b>Objetivo</b>	<b>8</b>
<b>Capítulo I: Procesos en la interacción de partículas energéticas con materiales sólidos</b>	<b>10</b>
1.1. Partículas de alta energía y sólidos	10
1.2. Interacción ión-sólido	13
1.3. Colisiones elásticas	13
1.4. Producción de iones	15
1.4.1. Ionización	16
1.4.2. Excitación	17
1.4.3. Relajación	17
1.4.4. Recombinación	18
1.4.5. Movimiento de las partículas eyectadas	18
<b>Capítulo II: Sputtering</b>	<b>20</b>
2.1 Mecanismo de Sputtering	21
2.2 Principio físico asociado al proceso de depósito por Sputtering	22
2.3 Parámetros de Sputtering	22
2.3.1 Energía de los iones	23
2.3.2 Material del blanco	24
2.3.3 Ángulo de incidencia de los iones	24
2.3.4 Estructura del material blanco	26
2.4 Sputtering de aleaciones	27
2.5 Técnicas de depósito de películas delgadas y Recubrimientos	27
2.5.1. Depósitos por procesos físicos (PVD)	29
2.5.1.1. Evaporación Térmica	29
2.5.1.2. Resistencia Eléctrica	29
2.5.1.3. Ablación Láser	30
2.5.1.4. Crecimiento epitaxial por haces moleculares	31

2.5.1.5	Cañón de electrones	31
2.5.2.	Depósitos por procesos químicos (CVD)	32
2.5.2.1	Depósito por procesos químicos asistidos por plasma (PCVD)	33
2.5.3.	Algunas ventajas del método de Sputtering	34
2.6.	La descarga gaseosa con corriente directa (CD) y el método de Sputtering	35
2.7.	Proceso de Sputtering con Radiofrecuencia (RF) (13.56 MHz)	36
2.8.	La descarga gaseosa con CD	37
2.9.	La descarga gaseosa con RF	39
2.10.	Fuentes de Sputtering tipo magnetrón	40
2.10.1	Movimiento de una partícula cargada en un campo magnético uniforme	41
<b>Capítulo III:</b>	<b>Películas Delgadas y Recubrimientos</b>	<b>46</b>
3.1.	Crecimiento de películas delgadas y Recubrimientos en vacío	46
3.2.	Recubrimientos y películas delgadas	48
3.3.	El vidrio común	50
3.4.	Reflexión	51
3.4.1.	La ley de la reflexión	52
3.4.1.1.	Rayos de luz incidente	52
3.5.	Espejos de primera superficie	56
3.6.	La reflectancia	59
3.7.	Concentradores de Energía Solar	62
3.7.1.	Concentradores Parabólicos	63
3.8.	Estado actual de la tecnología de los concentradores solares	65
3.9.	Caracterización de los espejos dobles de primera superficie	68
<b>Capítulo IV:</b>	<b>Metodología Experimental</b>	<b>71</b>
4.1.	Descripción del sistema de crecimiento	71
4.1.1.	Cámara de proceso	73
4.1.2.	Tapa superior del sistema de crecimiento	73

4.1.3. Bomba mecánica de paletas deslizantes	73
4.1.4. Válvula de bajo vacío	74
4.1.5. Válvula de alto vacío	75
4.1.6. Bomba Turbo-Molecular	75
4.1.6.1 Bomba de apoyo de la turbo-molecular	75
4.1.7. Sistema de control e inyección del gas de trabajo	75
4.1.8. Sensor de bajo vacío	76
4.1.9. Sensor de alto vacío	76
4.1.10. Válvula de ventilación	77
4.1.11. Porta sustratos	77
4.1.12. Fuente de Sputtering tipo magnetrón	77
4.2. La presión base y la presión de trabajo del sistema	79
4.3. Parámetros de crecimiento	81
4.4. Preparación de las muestras	81
<b>Capítulo V: Resultados</b>	<b>87</b>
5.1. Estructuras construidas y sus parámetros óptimos de depósito	87
5.2. Evaluación de muestras representativas	89
<b>Capítulo VI: Conclusiones</b>	<b>101</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>105</b>
<b>Apéndice</b>	<b>107</b>

## **INTRODUCCIÓN**

La mayor parte de la energía en el mundo se ha obtenido hasta ahora a partir de las reservas fósiles de carbón y petróleo, pero al ser ya previsible el agotamiento de estas, es preciso considerar su conservación y el empleo de otras fuentes. Aunque no se espera que la conservación por sí sola resuelva todos los problemas energéticos, es claro que sí constituye un elemento importante. Varias alternativas energéticas ya han empezado a surgir.

Desde luego, esta medida no se hará urgente hasta que la disminución de las reservas actuales sea inminente. Sin embargo, los diseñadores de Política Energética deberían empezar desde ahora, a considerar la necesidad de modificar las estructuras industriales existentes, así como las tecnologías y los hábitos de consumo, para contribuir con ello a disminuir las demandas energéticas existentes y poder estar en condiciones de lograr un desarrollo sustentable.

La historia muestra que desde hace siglos el hombre ha tratado de aprovechar la energía solar. Empero, sólo hasta la década de 1970 es cuando se incrementó la investigación y el desarrollo de distintos sistemas para la captación y el aprovechamiento de la energía solar, la cual es abundante y no requiere de transporte. No obstante, la energía solar es intermitente y difusa. Su baja intensidad es uno de los mayores obstáculos para un aprovechamiento mayor.

Por supuesto que la energía solar puede ser utilizada para la producción de trabajo mecánico, pero hay muchas otras aplicaciones en donde la conversión fototérmica resulta atractiva: calentamiento de agua para consumo doméstico, procesos de secado, destilación de agua, calefacción y enfriamiento de ambientes, bombeo de agua y/o generación de cantidades moderadas de electricidad para áreas rurales remotas, desalación de agua de mar, y por supuesto, como en el caso del presente trabajo, la aplicación en un campo concentrador solar que aunado al campo geotérmico -ubicado en Cerro Prieto, al Noroeste de México-, dará como resultado un sistema híbrido que incrementará la producción de electricidad a lo largo del día en dicha planta generadora.

En relación con el tema de las aplicaciones, es relevante mencionar que mediante pruebas hechas a lo largo de los últimos 20 años, primero en plantas piloto y

después en plantas comerciales generadoras de electricidad , se ha comprobado que una de las tecnologías que más competitividad ofrece en el ámbito tecnológico es la de canal parabólico, que en conjunto con sistemas de ciclo combinado, o como se mencionó ya con sistemas geotérmicos, tiene como fin minimizar costos de producción y eficientar el servicio de abasto eléctrico al usuario.

Los físicos, ingenieros y arquitectos tienen ahora una oportunidad excepcional para contribuir con sus conocimientos a la satisfacción de las necesidades energéticas, pero es necesario que los principios en que se basa el aprovechamiento de la energía solar sean bien conocidos.

Por otra parte, la potencialidad económica de un país depende de sus recursos energéticos, y como se ha mencionado líneas arriba, el mundo se acerca inexorablemente al agotamiento de las existencias de los combustibles fósiles: carbón, petróleo y gas natural. Es por esto, que ante la avidez de energía que manifiesta la vida actual, y la supervivencia ya comprometida de la población de nuestro planeta por la grave escasez de energéticos que es posible vislumbrar, resulta necesario y evidente, tener consciencia plena de lo que significan las investigaciones de nuevas fuentes de energía para satisfacer las demandas presentes y futuras.

En México se han iniciado ya en universidades e institutos tecnológicos, trabajos de desarrollo de sistemas de aprovechamiento de energías “no convencionales”, así como organismos gubernamentales que dedican atención especial al problema de los energéticos.

En relación a la problemática expuesta anteriormente, el Instituto de Física en conjunto con el Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, trabajan en la búsqueda de nuevas tecnologías que resulten una alternativa de generación eléctrica, de manera particular, en el Laboratorio de Alto Vacío y Películas Delgadas del Instituto de Física y en la planta termosolar del Instituto de Ingeniería, se ha desarrollado a través de la ciencia de películas delgadas, la metodología e instrumentación para preparar dispositivos multicapa, específicamente, espejos de primera superficie cuya aplicación fundamental es ser

el elemento óptico de sistemas que aprovechan la irradiancia directa solar mediante concentradores solares para la generación de electricidad.

En este trabajo se desarrollarán los espejos dobles de primera superficie a ser utilizados en un campo de concentradores solares en la planta geotérmica de Cerro Prieto.

Para el desarrollo del presente trabajo se utilizará la infraestructura existente en el Laboratorio de Alto Vacío y Películas Delgadas, la instrumentación existente incluye cámaras de crecimiento de películas delgadas por el método físico de sputtering o erosión con iones, así como las fuentes de sputtering tipo magnetrón de diferentes dimensiones y geometrías.

La estructura del presente trabajo se divide en cinco capítulos. En el primer capítulo se tratan los distintos fenómenos que se presentan cuando ocurre cierta interacción entre partículas altamente energéticas y un sólido, que en éste caso en particular, se refiere al blanco del cual se extraerá el material para crecer las películas delgadas que construirán a los espejos dobles de primera superficie.

El capítulo II está dedicado al proceso físico del sputtering, se revisan sus antecedentes históricos, sus mecanismos y parámetros de operación, los procesos físicos involucrados, sus ventajas sobre otros procesos de deposición de materiales sólidos; además, se describen brevemente las distintas opciones existentes de procesos de depósitos de películas delgadas y recubrimientos.

En lo que respecta al tercer capítulo, tiene como punto central el proceso de crecimiento de las películas delgadas, además se mencionan las diferencias entre el concepto de película delgada y recubrimiento. Dentro de este capítulo se revisan brevemente los conceptos ópticos para los espejos dobles de primera superficie, así como la importancia de caracterizar los espejos de primera superficie.

La metodología experimental se describe de manera detallada en el capítulo IV, incluyendo la revisión del sistema de crecimiento con su respectiva instrumentación; por supuesto, se describe el proceso experimental seguido,

llegando hasta las diferentes técnicas de caracterización disponibles que se utilizaron. Es pertinente mencionar que las películas generadas, es decir, los espejos dobles de primera superficie, se caracterizaron de manera general, puesto que un proceso de caracterización completo incluiría una inversión extensa de tiempo y tecnología; mismos a los que no se tuvo acceso durante el desarrollo de éste trabajo. En el capítulo V se presentan los resultados y las conclusiones del trabajo se exponen en el capítulo VI.

Cabe indicar que Cerro Prieto es el campo geotérmico más importante en México; esta área tiene los niveles más altos de irradiancia en la región. Gracias a ellos se hace factible la idea de instalar un campo de concentración solar en un campo geotérmico, para obtener así un sistema híbrido que tenga como propósito incrementar la cantidad de vapor y así la producción de electricidad a lo largo del día.

La irradiancia promedio pico en la zona de la planta geotérmica a través de todo el año es de  $734 \text{ W/m}^2$ , es relevante mencionar que anteriormente se habían propuesto algunos sistemas híbridos solar-geotérmicos, que se han orientado al calentamiento y enfriamiento de edificios o bien, a la desalación de agua de mar. Sin embargo, esta es la primera vez que el sistema solar-geotermia se propone para generar energía eléctrica.

## OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es determinar los parámetros óptimos para la preparación de espejos dobles de primera superficie Vidrio-Al-SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub> de alta reflectancia por el método de sputtering, que tendrán una aplicación directa en concentradores solares parabólicos a utilizar en la Planta Geotérmica de Cerro Prieto localizada en el Noroeste de México.

La idea de construir espejos dobles es de establecer un comparativo entre las distintas propiedades (reflectancia, espesor y adherencia) tanto de estructuras dobles como sencillas, por supuesto, también para diferentes arreglos como: SiO<sub>2</sub>, Al, SiO<sub>2</sub>-Al, SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub>, Al-SiO<sub>2</sub>, Al-SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub>, entre las más importantes; para poder establecer la estructura más apropiada para la aplicación requerida, pensando que las estructuras dobles tendrían una ventaja sobre el resto, por supuesto, habrá que verificar la hipótesis. Es importante mencionar que todas las combinaciones se crecieron sobre vidrio comercial y están ordenadas de izquierda a derecha porque es el orden de depósito de cada una de las capas.

El propósito de la instalación del campo de concentradores solares parabólicos en la planta geotérmica, es la creación de un sistema híbrido solar-geotérmico cuya finalidad es incrementar el flujo de vapor en la mezcla vapor-salmuera en el ciclo geotérmico actual, es decir, la energía generada se sumará al flujo geotérmico de los pozos para incrementar la tasa de generación de vapor disponible para la generación de energía eléctrica. Con esta configuración se pretende incrementar el factor de capacidad de la planta durante las horas pico de demanda; ya que algunas veces por diferentes razones los pozos geotérmicos no proveen suficiente vapor al ciclo con lo que el flujo de vapor decrece, adicionalmente debe tomarse en cuenta que la producción de un pozo disminuye a lo largo de su vida útil. A esta problemática se suma la cuestión de que a lo largo de todo el verano la temperatura ambiente alcanza los 45°C o más, lo que lleva a los habitantes de la región a utilizar aire acondicionado; y por tanto a un aumento en la demanda de energía. Es por eso que la razón de este proyecto es preparar los espejos dobles de primera superficie, que en principio se suponen como los mejores y que en un arreglo parabólico, permitan utilizar el recurso solar para satisfacer este incremento

en la demanda. Los concentradores solares parabólicos se evaluarán alineándose en la dirección Norte-Sur y Este-Oeste.

Una vez que se han preparado los espejos dobles de primera superficie Al-SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub> de alta reflectancia, se procede a caracterizar las capas reflectiva (Al) y protectora (SiO<sub>2</sub>), buscando definir parámetros pertinentes, como: espesor, uniformidad (parámetro secundario), reflectancia, adherencia, etc.

Para evaluar la resistencia de los espejos al medio ambiente extremo, se tomarán como referencia las propiedades de algunos espejos construidos en años anteriores, cuyas capas reflectiva y protectora fueron crecidas por el mismo método que los del presente trabajo y que por consiguiente, pueden tomarse como un patrón comparativo.

En este sentido, lo ideal sería que a las muestras se les realizaran pruebas de intemperismo, las cuales resultan muy útiles pues reducen el tiempo de evaluación, es decir, el tiempo de exposición, a 2 ó 3 meses en lugar de 1 ó 2 años. En una cámara de intemperismo puede evaluarse la resistencia de los espejos a factores como: ambiente húmedo, ciclos térmicos, medio ambiente salino, medio ambiente azufroso, etc.

Todos estos parámetros determinan la calidad de los espejos, la cual tiene que ser sumamente alta, puesto que tendrán que soportar condiciones de medio ambiente extremo, ya que obviamente la zona de Cerro Prieto –donde se pretende instalar el campo concentrador– presenta una elevada insolación, además de un medio ambiente azufroso y salino, que existe debido a la naturaleza de la planta geotérmica.

# CAPÍTULO I: PROCESOS EN LA INTERACCIÓN DE PARTÍCULAS ENERGÉTICAS CON MATERIALES SÓLIDOS

## 1.1 Interacción de partículas de alta energía con sólidos

Los efectos físicos que resultan de la interacción entre partículas energéticas y superficies sólidas, y en consecuencia, el depósito de películas delgadas sobre sustratos, dependen básicamente de la masa, flujo y obviamente, de la energía de las partículas que inciden sobre la superficie sólida.

En la Figura 1.1, se pueden observar los distintos efectos posibles sobre la superficie y la subcapa del blanco (superficie sólida), cuando las partículas energéticas inciden sobre éste.

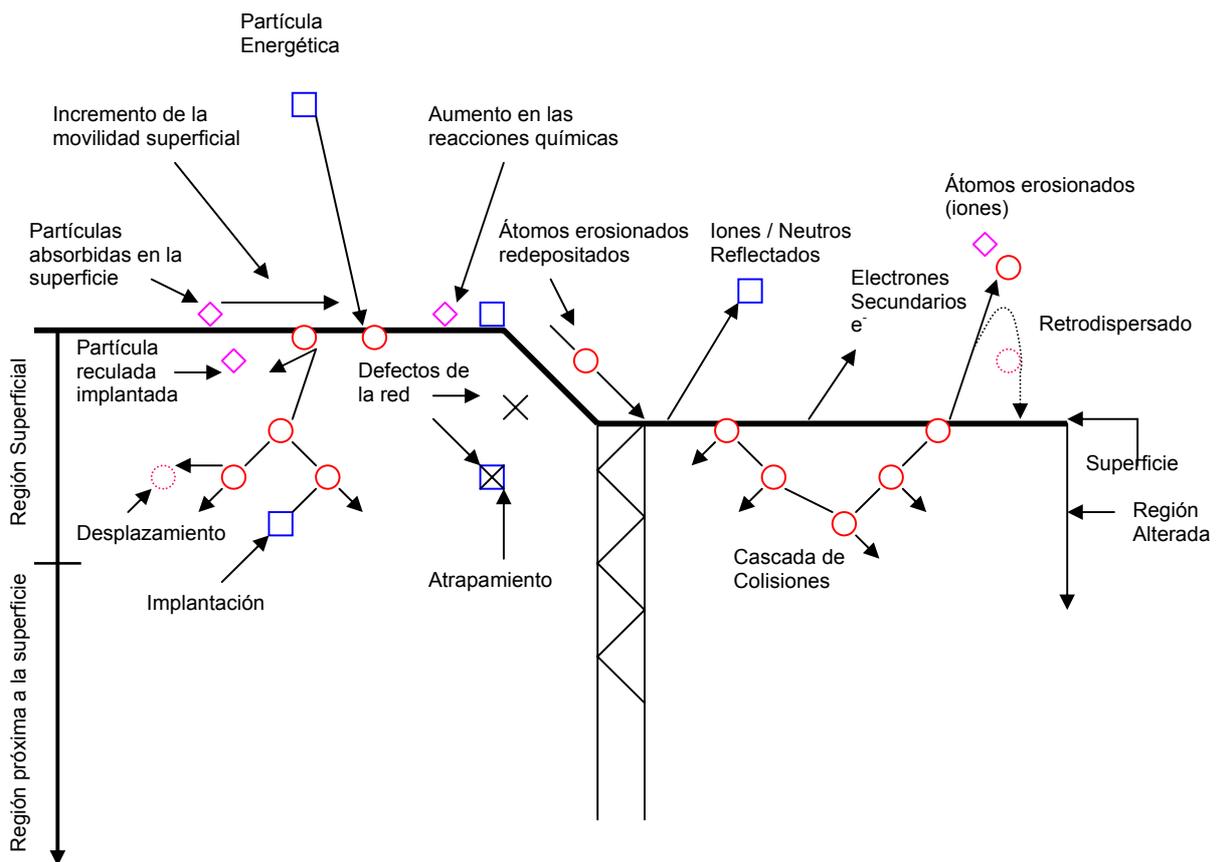


Figura 1.1 Descripción esquemática de los efectos posibles con la incidencia de partículas energéticas sobre la superficie de un material sólido.

De la figura anterior, se pueden distinguir distintos efectos en la superficie y en las primeras capas atómicas del sólido, de los que destacan los siguientes:

#### **Efectos en la superficie:**

- Incremento de la movilidad de los átomos en la superficie.
- Incremento de las reacciones químicas entre las partículas adsorbidas y las partículas superficiales del material sólido.
- Desorción de las partículas superficiales que tienen enlaces débiles.
- Eyección de electrones secundarios.
- Reflexión de partículas energéticas neutras.
- Eyección de átomos superficiales debido a la transferencia de cantidad de movimiento que se da a través de una cascada de colisiones, es decir, el fenómeno de Sputtering.

#### **Efectos en las primeras capas atómicas del sólido:**

- La cascada de colisiones que se produce origina el desplazamiento de algunos de los átomos de la red y crear: vacancias –ausencia de átomos–; defectos intersticiales –átomos fuera de posición–; defectos de gran tamaño que pueden provocar cambios en la estequiometría de aleaciones ó blancos compuestos, es decir, puede existir una modificación en las propiedades relativas de los elementos del compuesto; o bien, se puede dar el caso de cambios en los niveles de carga eléctrica y en la distribución.
- Se puede dar la implantación de las partículas que inciden en la superficie.
- Las partículas superficiales pueden retroceder para implantarse en la red.
- Algunas partículas al difundirse pueden quedar atrapadas en los defectos de la red.
- Una buena parte de la energía cinética de las partículas incidentes se transforma en calor, es decir, en algunos casos la incidencia de los iones sobre el sólido se traduce sólo en el calentamiento de la superficie del mismo.

De entre todos los fenómenos que se han mencionado, destacaremos el fenómeno del Sputtering, puesto que es el fenómeno relevante para el presente trabajo. Este fenómeno se produce en un blanco –material sólido– cuando un ión energético interacciona con los átomos del material sólido, de tal forma que, a través de un intercambio de cantidad de momento del ión a los átomos del sólido, los átomos son desplazados de su posición en la red. La cinética del fenómeno de Sputtering en un blanco se puede describir a partir de principios de conservación de energía y cantidad de movimiento.

Cuando los átomos que salen eyectados (desprendidos) del sólido se utilizan para crecer estructuras sólidas –películas delgadas y/o recubrimientos– sobre superficies –sustratos– el proceso se denomina, Sputtering. Los átomos eyectados por el fenómeno del Sputtering se pueden aprovechar con un arreglo simple como el esquematizado en la Figura 1.2.

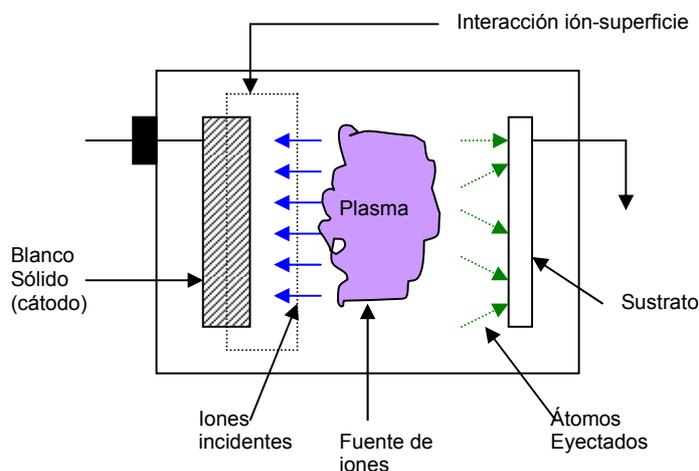


Figura 1.2. Arreglo básico para preparar películas y/o recubrimientos a partir del vapor del Sputtering

En el diagrama de la Figura 1.2, el blanco es el material sólido en donde inciden los iones de alta energía, este proceso se da cuando el sólido se mantiene a un potencial

negativo necesario, puesto que el plasma elegido en éste trabajo –Argón ( $\text{Ar}^+$ )– es positivo. El plasma cercano a la superficie del blanco es la fuente de iones positivos y se genera por la presencia del campo eléctrico intenso debido a la diferencia de potencial.

### 1.2 Interacción ión-sólido

Si se considera un enfoque riguroso de la interacción ión-sólido, se tendría que contemplar la función del potencial interatómico. Sin embargo, el proceso se simplifica puesto que las interacciones en los blancos son de corto alcance, de tal manera que basta considerar sólo las interacciones a primeros vecinos, incluyendo por supuesto, el ión incidente. Bajo dicho enfoque, el Sputtering puede pensarse como un proceso de colisiones binarias, pues éste es un modelo sencillo de la colisión entre dos partículas. Las interacciones mencionadas dan lugar a colisiones elásticas ó inelásticas, es decir, son procesos en los que la energía interna se mantiene constante o que existe un intercambio de energía interna de las partículas que colisionan, respectivamente.

### 1.3 Colisiones elásticas

Para nuestro análisis particular de las colisiones involucradas en el fenómeno del Sputtering, consideraremos que la partícula incidente (ión) tiene una masa denotada por  $m_i$ , con una rapidez  $v_i$ , en tanto que la partícula eyectada del blanco tiene una masa representada por  $m_f$  y se considera inicialmente en reposo, es decir,  $v=0$ .

Ahora bien, de acuerdo a los principios de conservación de cantidad de movimiento y de energía, las relaciones masa-energía de ambas partículas se expresa matemáticamente de la siguiente forma:

$$m_i v_i \cos \theta = (m_i u_i + m_f u_f) \quad 1.1$$

donde  $u_i$  y  $u_f$  corresponden a las velocidades relativas antes del impacto y  $\theta$  es el ángulo existente entre la línea de unión de los centros de las masas y la horizontal; el caso más simple es cuando  $\theta$  es cero.

Además:

$$\frac{1}{2}(m_i v_i^2) = \frac{1}{2}m_i(u_i^2 + v_i^2 \text{sen}^2 \theta) + \frac{1}{2}(m_f u_f^2) \quad 1.2$$

si despejamos  $u_i$  en la ecuación (1.1) y sustituimos en (1.2), obtenemos la siguiente expresión:

$$m_i v_i^2 \cos^2 \theta = \left( \frac{m_i}{m_f} \right) (m_i v_i \cos \theta - m_f u_f)^2 + m_f u_f^2 \quad 1.3$$

De lo anterior, se puede deducir que la fracción de energía transferida de la masa  $m_i$  a la masa  $m_f$  es:

$$\frac{E_f}{E_i} = \frac{4m_i m_f}{(m_i + m_f)^2} \cos^2 \theta \quad 1.4$$

Como se puede observar, ésta ecuación tiene un valor máximo (considerándola función de  $\cos\theta$ ), cuando  $m_i = m_f$  y además resulta útil, puesto que a partir de ésta se puede estimar la eficiencia del Sputtering. La eficiencia de Sputtering se verá de manera formal en el siguiente capítulo, sin embargo, como una primera aproximación, se puede ver que para que la fracción de energía sea máxima, es decir, para que el fenómeno del sputtering sea más factible; las masas de las partículas debieran ser aproximadamente del mismo orden.

Los átomos involucrados en éste trabajo, son el Argón (Ar), que se utiliza para producir la descarga gaseosa y cuyo peso atómico es de 39.948 g/mol y los átomos del sólido, es decir, del blanco de Aluminio que tiene un peso atómico de 26.98 g/mol. Como se aprecia, los pesos atómicos no están tan alejados numéricamente, por lo que se estima teóricamente que la eficiencia del sputtering será alta.

Ahora nos referiremos a la colisión elástica que existe entre los electrones secundarios (que hacen posible el autosostenimiento de la descarga) y los átomos del gas responsable de ésta; en principio, la energía cinética se conserva. Además, como el electrón y el átomo tienen masas muy diferentes, se puede deducir de la función de transferencia de energía:

$$f(m_i, m_f) = \frac{4m_i m_f}{(m_i + m_f)^2} \quad 1.5$$

que la energía transferida en una colisión electrón-átomo es muy pequeña; con esto, el electrón sólo cambia de dirección sin que su velocidad se modifique significativamente (Figura 1.3).

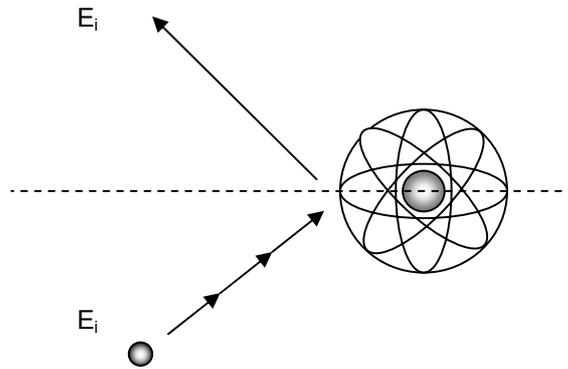


Figura 1.3. Colisión elástica electrón-átomo

Cabe aclarar, que si la colisión ocurre cuando los electrones están en presencia de un campo eléctrico; su velocidad y dirección estarán restringidas a la dirección del campo; sin embargo, aún en éste caso, la colisión con los átomos no afecta la posición de éstos. Para éste caso, se puede introducir el concepto de sección eficaz, que hace referencia a la probabilidad de que se presente una colisión; para nuestro caso en particular, la probabilidad de que un electrón sea dispersado por un átomo de argón, depende de la energía del electrón.

Es bueno recordar que para el proceso de Sputtering, las partículas incidentes responsables del fenómeno, son partículas altamente energéticas, por lo general son iones positivos de algún plasma de alguno de los gases nobles. En el presente trabajo se utilizará Argón ( $Ar^+$ ) como se ha mencionado ya.

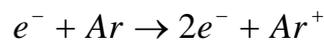
#### 1.4 Producción de iones

En la fase gaseosa de una descarga luminosa existen electrones, iones, átomos neutros, moléculas y fotones; en un enfoque estricto, se pueden considerar las colisiones entre todos los pares posibles de partículas; sin embargo, en la descarga luminosa algunas colisiones son más importantes que otras y en general, las que

dominan el comportamiento macroscópico de la descarga son las que involucran a los electrones. En las siguientes líneas se revisan brevemente algunos de los procesos sobresalientes que se presentan en una descarga gaseosa.

### 1.4.1 Ionización

La ionización por impacto de un electrón es la más relevante de las colisiones inelásticas en una descarga luminosa. En la Figura 1.4, se describe esquemáticamente como un electrón primario por impacto, remueve un electrón del átomo. Para nuestro caso en particular, tenemos un plasma de Argón ( $Ar^+$ ) y la reacción que se cumple es:



los dos electrones que resultan de la reacción, se aceleran nuevamente por efecto del campo eléctrico; produciendo con esto una ionización en cadena de los átomos neutros del Argón. Este proceso es el que permite mantener la descarga luminosa, es decir, permite la existencia de un plasma de Argón ( $Ar^+$ ) autosostenido.

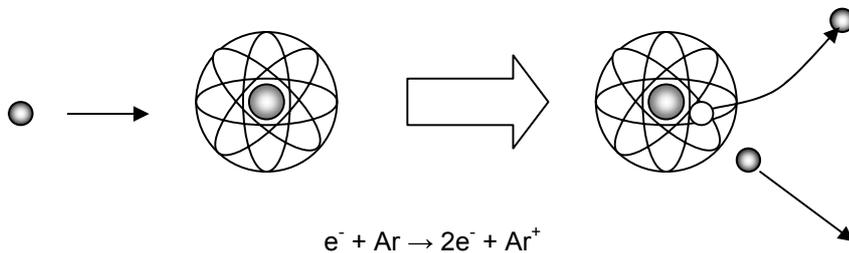


Figura 1.4. Ionización de un átomo neutro por impacto electrónico

El potencial de ionización es la energía necesaria para remover al electrón más débilmente ligado al átomo, es decir, es la energía mínima requerida para que ocurra la ionización.

El proceso de ionización es sin duda el más importante para el fenómeno del Sputtering y por supuesto, para cualquier sistema de crecimiento de películas delgadas; puesto que éste proceso es el responsable de la existencia del plasma autosostenido que contiene a las partículas energéticas. Sin embargo, también existen otros procesos que ocurren en la descarga luminosa, como la excitación, la relajación y la recombinación.

A continuación se mencionan algunos de los detalles más relevantes de cada uno de estos procesos.

### 1.4.2 Excitación

Como se revisó líneas arriba, en el proceso de ionización se remueve un electrón ligado del átomo; sin embargo, si existiera una transferencia de energía menos drástica, esto permitiría que electrón sólo “saltara” a un nivel de mayor energía. Este proceso se conoce como excitación, y al igual que la ionización puede ser el resultado del impacto de un electrón, de la foto-excitación ó de la excitación térmica. En la Figura 1.5 se observa la representación de este fenómeno:

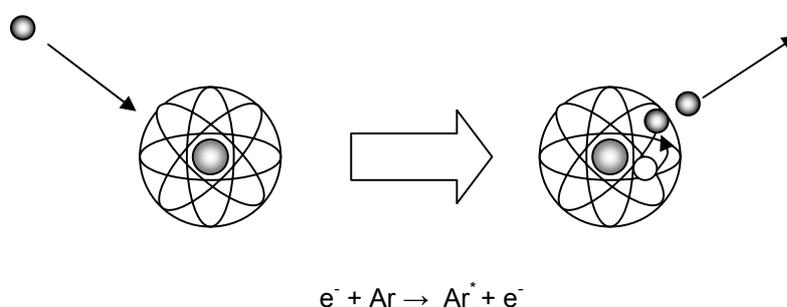


Figura 1.5. Excitación causada por el impacto de un electrón

El asterisco ( $\text{Ar}^{*}$ ) representa el estado excitado y al igual que con el proceso de ionización, para que el fenómeno de excitación ocurra se necesita un umbral de energía. El valor del potencial de excitación para el Argón ( $\text{Ar}^{*}$ ) es 11.56 eV, algo menor que el potencial de ionización, que es de aproximadamente 15.80 eV. En una colisión de excitación, el electrón primario incidente perderá energía cinética igual al potencial de excitación y por supuesto, también será dispersado.

### 1.4.3 Relajación

El resplandor de la descarga luminosa es una de sus características más relevantes. Dicho resplandor se origina en el fenómeno conocido como *relajación* o bien, desexcitación de moléculas y átomos que se encuentran excitados electrónicamente; es decir, como el estado excitado es inestable, el electrón tiende a regresar pronto a su estado base ya sea en una o varias transiciones; además cada una de éstas

transiciones se acompaña de la emisión de un fotón de energía igual a la diferencia de energía entre los niveles cuánticos en los que osciló el electrón. En la Figura 1.6, observamos esquemáticamente dicho fenómeno.

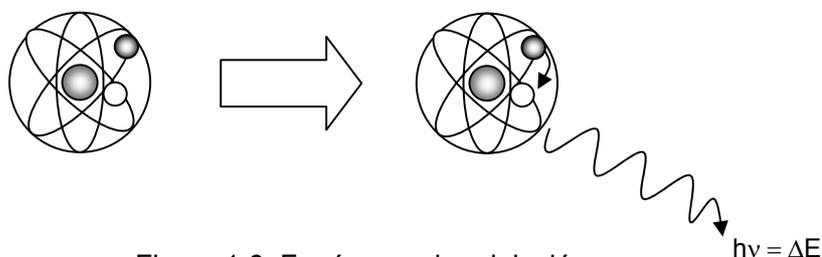


Figura 1.6. Fenómeno de relajación

#### 1.4.4 Recombinación

El proceso inverso de la ionización es justamente el proceso de recombinación, éste ocurre cuando un ión positivo (en éste caso, del plasma) captura un electrón libre para formar así, un átomo neutro (Figura 1.7). En el fenómeno del Sputtering, la recombinación se realiza de manera más frecuente cuando los iones acelerados del plasma impactan la superficie del sólido (blanco).

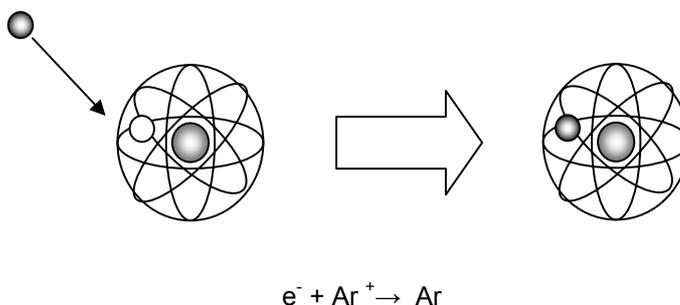


Figura 1.7. Fenómeno de recombinación

#### 1.4.5 Movimiento de las partículas eyectadas

Podemos considerar que un plasma de descarga luminosa es un medio en el que se transmite energía eléctrica a un gas, a través de un campo eléctrico. Así, las partículas del gas, es decir, del plasma; se utilizan ya sea para generar reacciones químicas o para que interactúen con algún sólido, lo que da lugar a diferentes fenómenos tales como el Sputtering. Es por todo esto que es importante mencionar los procesos de intercambio energético de las partículas del plasma.

La distancia promedio que recorre una partícula entre colisiones sucesivas, se denomina camino libre medio  $\lambda$  (CLM), y es en términos de este parámetro que se puede determinar la probabilidad de colisión en la fase gaseosa.

Existe una relación simple, que considera a las partículas como esferas, para definir el CLM y la sección eficaz de colisión. El camino libre medio de los electrones que pasan a través de un gas, con una cierta densidad de partículas N es:

$$\lambda = \frac{1}{N\sigma} \quad 1.6$$

en la ecuación anterior,  $\lambda$  está dado en centímetros y  $\sigma$  es la sección eficaz.

En el crecimiento de películas delgadas, el concepto de camino libre medio resulta ser fundamental, puesto que deben considerarse los recorridos libres medios de los electrones libres, los electrones secundarios, los iones acelerados, y, por supuesto, de los átomos eyectados del blanco. Este último recorrido es aún más importante que todos los anteriores, ya que los átomos eyectados por el Sputtering recorren un medio gaseoso de alta densidad (el plasma) antes de llegar y depositarse sobre el sustrato. Es por esto que se necesita que el CLM de los átomos eyectados sea del orden de la distancia que exista entre el blanco y el sustrato, ya que esto asegura que una mayor cantidad de átomos eyectados lleguen a depositarse en el sustrato.

El camino libre medio de cualquier molécula y/o átomo, se puede obtener por la siguiente relación matemática:

$$\lambda = \left( \frac{1}{\sqrt{2}\pi} \right) \left( \frac{kT}{\phi^2 p} \right) \quad 1.7$$

donde k, es la Constante de Boltzmann ( $1.3806 \times 10^{-23}$  Joules/Kelvin), T es la temperatura absoluta en Kelvin,  $\Phi$  es el diámetro molecular en metros y p la presión en Pascales.

## **CAPÍTULO II: SPUTTERING**

Grove (1852) [9,15] observó por primera vez el fenómeno de Sputtering en un tubo de descarga gaseosa con corriente directa, encontró que la superficie del cátodo se erosionó por el impacto de los iones energéticos durante el proceso y consecuentemente, el material del cátodo se depósito sobre las paredes del tubo. En ese instante, se consideró al Sputtering como un fenómeno indeseado, puesto que el cátodo y la rejilla que existían dentro del tubo; se destruían continuamente. Sin embargo, años después, dicho fenómeno se utilizó para producir películas metálicas, como capa reflejante en espejos y en años siguientes se usó de igual forma para otras aplicaciones.

Con la ayuda de la tecnología del vacío, el sputtering se ha convertido en una técnica moderna, que tiene un sinnúmero de aplicaciones, entre las que destacan; la limpieza y grabado de superficies, así como el depósito de películas delgadas, entre las más importantes.

En el proceso de Sputtering, un material sólido se erosiona por el impacto de distintas partículas energéticas, como: iones, átomos neutros, electrones; el material que se erosiona en forma de vapor, se deposita sobre una superficie, denominada sustrato, y forma capas. En la técnica conocida como erosión por magnetrón, el material base del depósito, es decir, el blanco, es el electrodo (cátodo) al que se le aplica una diferencia de potencial negativa.

Cuando se quiere producir un depósito, la cámara de crecimiento debe mantenerse a una presión baja del gas formador del plasma, que para éste trabajo en particular es Argón (Ar). El gas de trabajo se ioniza por la presencia de un campo eléctrico intenso, ésta ionización genera un plasma autosostenido, que es confinado por un campo magnético en la región cercana al cátodo; como se ha mencionado ya, los electrones secundarios en la región cercana al material sólido tienen un camino libre medio corto y en consecuencia, la ionización se incrementa y además se hace continua. Los iones positivos de Argón ( $Ar^+$ ) se aceleran hacia el cátodo, debido al potencial negativo de éste, y lo golpean. La energía de los iones positivos es de varios cientos de

electronvolts (eV), es por esto que la colisión con el blanco erosiona el material superficial, que sale en forma de vapor y posteriormente se adhiere a la superficie del sustrato, mediante distintos fenómenos superficiales, principalmente por adsorción y/o interdifusión de uno u otro material.

En líneas arriba se ha revisado ya de manera superficial las principales características del Sputtering, sin embargo, por ser uno de los conceptos relevantes en el desarrollo de éste trabajo; en el presente capítulo se hará una revisión más detallada.

## 2.1 Mecanismo del Sputtering

El sputtering es un proceso estadístico que se presenta como el resultado de un intercambio lineal de cierta cantidad de movimiento [9,16] en un proceso de colisiones que se origina cerca de la superficie del blanco; dicho proceso de colisiones se crea debido a la incidencia de los proyectiles energéticos. Las interacciones pueden tratarse como una serie de colisiones binarias, en donde por supuesto, hay una transferencia de energía.

Si consideramos que la colisión se da entre dos partículas de masas  $m$  y  $M$ , además consideramos a la masa  $M$  en reposo y que la masa  $m$  colisiona con una velocidad  $v_i$  y a un cierto ángulo  $\theta$  entre la línea de unión de los centros de las masas  $m$  y  $M$  y la horizontal. Si consideramos el instante de la colisión y las leyes de conservación de momento lineal y conservación de energía tenemos, que la fracción de la cantidad de energía cinética que se transfiere en dicha colisión elástica es:

$$f(m, M) = \frac{4mM}{(m+M)^2} \quad 2.1$$

Donde  $f$  es la función de transferencia de energía y el segundo término corresponde a la fracción de energía que se transmite en la colisión (ver apartado 1.3).

Los casos frontera se dan, cuando las masas de ambas partículas son semejantes y el otro cuando una masa es mucho mayor que la otra. Este último caso frontera, implica que tendríamos iones con una masa muy pequeña comparada con la masa de los átomos del material sólido (blanco), es decir, tendríamos una transferencia de energía

muy pobre, lo que nos daría como resultado una probabilidad muy baja de eyección y por el contrario, aumentaría la probabilidad de choques con un consecuente aumento de temperatura. Este hecho nos permite evaluar a nivel macroscópico la eficiencia de Sputtering, aunque es bueno mencionar, que no sólo la transferencia de energía la determina [9,19]. Para el presente trabajo, se ha establecido ya que las masas de al menos dos de los elementos con los que se trabajará (Ar y Al), son aproximadamente del mismo orden, por lo que se puede adelantar que no existirá ningún problema en cuanto a la transferencia de energía.

## **2.2 Principio físico asociado al proceso de depósito por Sputtering**

El término Sputtering se aplica al proceso físico en el que los átomos de un sólido son removidos de la superficie del mismo debido a la transferencia de momento lineal entre una partícula energética que incide sobre el sólido y es generalmente un ión, y los átomos de la superficie del sólido (blanco); debido a éstas colisiones, un gran número de átomos superficiales sufren una desviación, provocando con esto un desplazamiento de su posición normal en la red cristalina del sólido, dando como resultado una estructura desordenada que puede contener también algunas de las partículas incidentes, que en ocasiones se implantan en la red. Dentro de ésta serie de procesos puede lograrse que algunos de los átomos del blanco sean desplazados de la superficie del mismo, y si éstos tienen la energía suficiente, escapan del blanco como átomos, moléculas ó cúmulos libres, dependiendo de la energía con la que hayan sido removidos.

La producción de Sputtering, es decir, el número de átomos eyectados libres por ión incidente, está regida casi linealmente con la energía del ión y como una consecuencia del proceso de transferencia de momento, la producción depende también de las masas relativas del átomo y del ión.

## **2.3 Parámetros de Sputtering**

La eficiencia de Sputtering  $S$ , se refiere a la proporción de átomos eyectados de la superficie del sólido debido al bombardeo de los incidentes, y se define como el número de átomos removidos de la superficie del sólido por ión incidente, es decir:

$$S = \frac{\text{átomos removidos}}{\text{iones incidentes}}$$

Además, la eficiencia de Sputtering depende en cierta medida de los siguientes factores:

- Energía de los iones
- Material del blanco
- Ángulo de incidencia de los iones
- Estructura del blanco

La eficiencia de Sputtering se incrementa casi linealmente con la energía, hasta casi 500 eV. Los valores típicos de la eficiencia de sputtering van de 0.1 a 3 átomos/ión para una energía iónica final de 1000 eV. En este trabajo se usa Argón (Ar) para producir la descarga gaseosa, su peso atómico es de 39.948 g/mol y los átomos del sólido tienen un peso atómico de 26.98 g/mol para el Aluminio (Al) y 60.08 g/mol para la molécula del Dióxido de Silicio (SiO<sub>2</sub>). Así para los materiales involucrados en este trabajo [11]:

$$S(\text{Al}) = 0.74 \text{ a } 600 \text{ eV}$$

$$S(\text{SiO}_2) = 0.47 \text{ a } 600 \text{ eV}$$

### 2.3.1 Energía de los iones

En la Figura 2.1 observamos una curva que muestra la variación típica de la eficiencia de Sputtering con la energía del ión incidente.

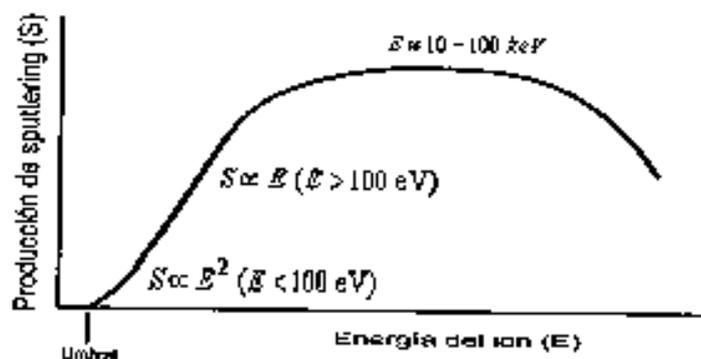


Figura 2.1. Eficiencia de Sputtering vs Energía del ión incidente [9].

De la curva anterior podemos deducir dos puntos importantes:

1. Existe una energía umbral en la región de baja energía para que se presente el Sputtering.
2. En el intervalo de energía de 10-100 keV, la eficiencia ó producción de Sputtering tiene un valor máximo.

En repetidas ocasiones se ha estudiado el umbral de energía de Sputtering; debido a que se relaciona con el mecanismo propio del proceso y los valores que se han encontrado oscilan entre 50 y 300 eV, estos valores de energía se determinaron [9] midiendo la pérdida de peso del cátodo en el intervalo de  $10^{-4}$  átomos / ión.

La energía umbral en el Sputtering es muy sensible a la contaminación del cátodo, a la estructura cristalina que presentan algunos materiales sólidos (En el Aluminio no existe dicha cristalinidad, el tipo de estructura que presenta puede ser cristalina ó amorfa) y por supuesto, al ángulo de incidencia de los iones.

### 2.3.2 Material del Blanco

Experimentalmente [19], la eficiencia del Sputtering  $S$  se determina por la expresión:

$$S = 10^5 \left( \frac{W}{AIt} \right) \quad 2.2$$

donde  $W$  es la pérdida de peso del material sólido durante el tiempo  $t$  durante el proceso de Sputtering,  $I$  denota la corriente y  $A$  es el número atómico del material blanco.

En la Figura 2.2, se observan algunos de los resultados típicos de  $S$  en función del número atómico.

### 2.3.3 Ángulo de incidencia de los iones

Cuando los iones bombardean al sólido, la dirección en la que lo hacen no se puede controlar, sin embargo, existen ciertos arreglos geométricos del campo magnético externo con los que se puede establecer una dirección de incidencia preferente, de tal manera que la eficiencia del Sputtering se incrementa con el ángulo de incidencia de los iones. Se ha encontrado [9] un máximo para ángulos entre  $60^\circ$  y  $80^\circ$ , y disminuye

de manera rápida para ángulos mayores; cuando el ángulo de incidencia de los iones es normal a la superficie, la producción de Sputtering se reduce a un valor muy cercano al cero y además, los iones energéticos tienen una alta probabilidad de implantarse dentro del sólido.

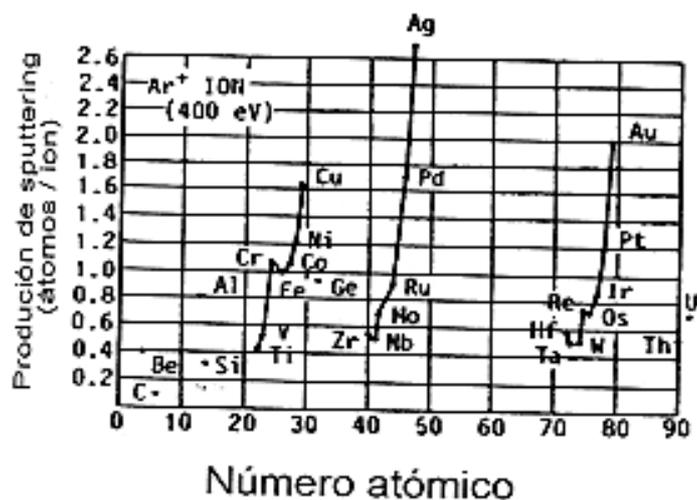


Figura 2.2. Eficiencia de Sputtering vs Número atómico de distintos elementos.

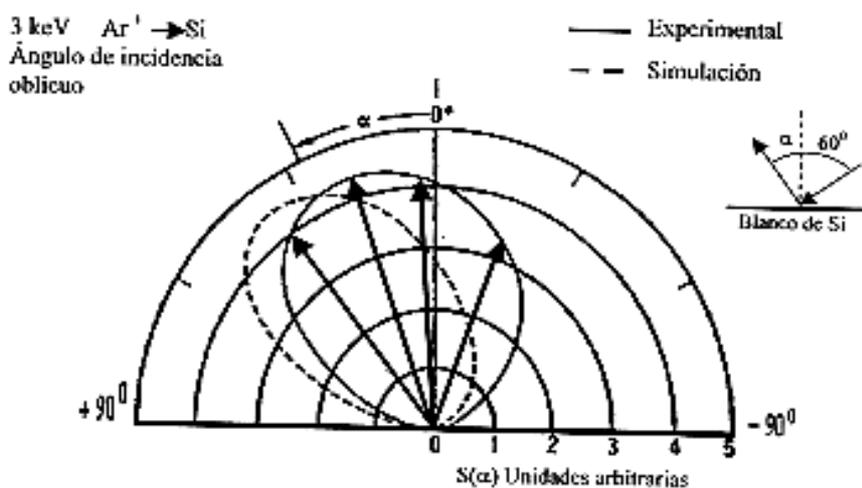


Figura 2.3. Distribución angular de los átomos superficiales removidos

Se observa en la Figura 2.3, que los iones de Argón (Ar<sup>+</sup>) inciden sobre la superficie de un blanco de Silicio (Si) amorfo a  $60^\circ$ , la probabilidad de dirección de la partícula eyectada se representa por la longitud de las flechas. Los átomos que salen expulsados de la superficie del sólido muestran preferencia de viajar hacia el frente, la

distribución angular de los átomos removidos del blanco está regida por la Ley del Coseno de Knudsen (Figura 2.4); donde  $E$  es la energía de los átomos eyectados.

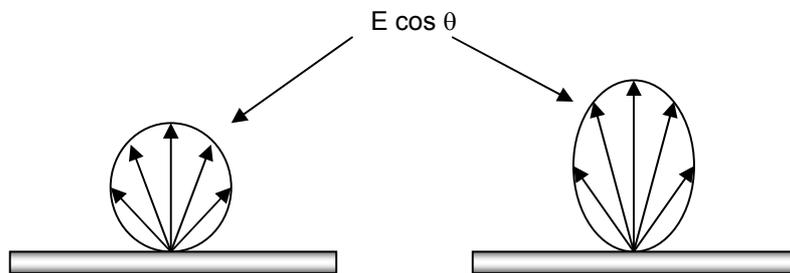


Figura 2.4. Ley del Coseno de Knudsen

Resulta claro, de la ley del coseno de Knudsen, que la probabilidad de que los átomos sean eyectados en una dirección paralela al blanco es nula [9].

### 2.3.4 Estructura del material blanco

La estructura de la superficie del material sólido afecta la eficiencia de Sputtering y la distribución angular, es por esto que, para el caso de blancos compuestos de materiales policristalinos o amorfos, se pueden obtener distribuciones “bajo cosenoidales”, es decir, hay mayor concentración de material expulsado hacia los lados, que en la dirección normal de la superficie del blanco (Figura 2.5). Para el caso de energías altas, se obtiene una distribución cosenoidal y para energías mayores a 10 keV se tiene una distribución “sobrecosenoidal”. En el caso de blancos que son monocristalinos, generalmente no se tiene una distribución angular uniforme.

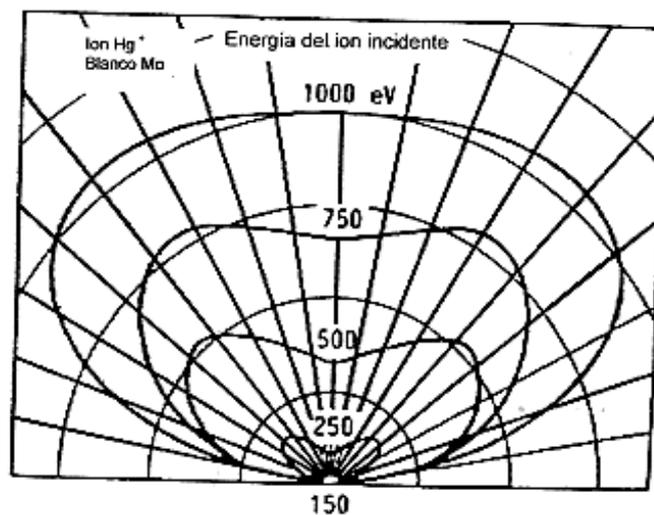


Figura 2.5. Distribución angular para un blanco policristalino

## **2.4 Sputtering de aleaciones**

En el Sputtering, la composición química de las películas delgadas que se depositan a partir de un material sólido de una aleación, es muy cercana a la composición química de dicho blanco; esto nos sugiere que en el proceso de Sputtering, los procesos térmicos no gobiernan, es decir, esto nos confirma que lo que gobierna son los procesos de transferencia de momento.

Sin embargo, cuando la temperatura del blanco se eleva demasiado, la composición química puede cambiar, debido a la difusión térmica de los materiales; por lo tanto, obtenemos un depósito que tiene una composición química diferente a la del blanco e incluso, también la película puede presentar una composición química diferente cuando el sustrato tenga una temperatura alta (debida a la cercanía extrema con el plasma), puesto que esto ocasionaría la reevaporación del material depositado. Otra variante del Sputtering de aleaciones ó reactivo, es cuando se produce una reacción química entre el vapor producido del material sólido y uno (o más) gases que se introducen en la cámara de proceso, lo que origina un depósito cuya naturaleza será diferente a la del blanco.

## **2.5 Técnicas de depósito de películas delgadas y recubrimientos**

La infraestructura actual, el avance tecnológico y el conocimiento de algunos principios físicos han hecho posible desarrollar la metodología y la instrumentación necesaria para crecer películas delgadas y recubrimientos de cualquier material que se desee. Las técnicas de preparación de recubrimientos se dividen en dos grandes grupos: el depósito físico de vapores (PVD) y el depósito químico de vapores (CVD).

Las técnicas englobadas en ambos grupos parten de la formación de un vapor de material a depositar, con la finalidad de que el vapor se condense sobre la superficie de un sustrato formando una capa delgada. Este proceso, se realiza generalmente al vacío, o bien, en una atmósfera controlada con el objeto de evitar que el vapor generado del sólido interactúe con la atmósfera del aire. Figura 2.6.

En el grupo de los depósitos físicos de vapores (PVD), se parte de un material sólido que se vaporiza mediante calentamiento (evaporación térmica) o bien, a partir del

bombardeo con iones; así, el material termina condensándose sobre la superficie de un sustrato en forma de una capa ó película delgada. En las técnicas químicas (CVD) se parte directamente de gases o de líquidos que luego pasan al estado gaseoso. Estos gases, mediante reacciones químicas, dan origen a un nuevo compuesto que se condensa y de igual forma que en el grupo anterior, se condensa sobre la superficie del sustrato. Las subdivisiones de ambos grupos de depósito, se muestran en el Diagrama 2.1.

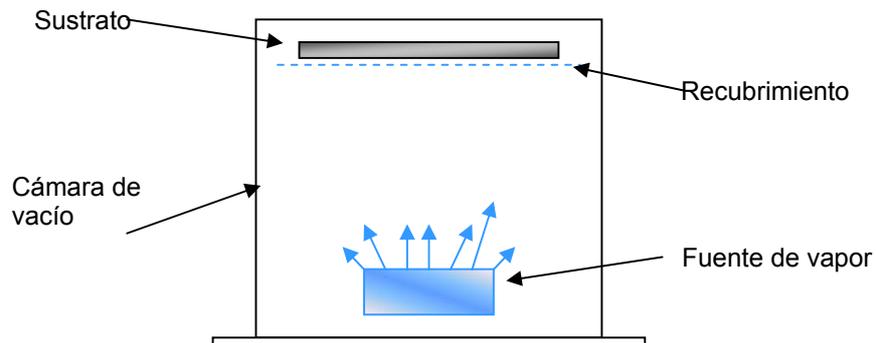


Figura 2.6. Esquema del proceso de depósito de películas delgadas

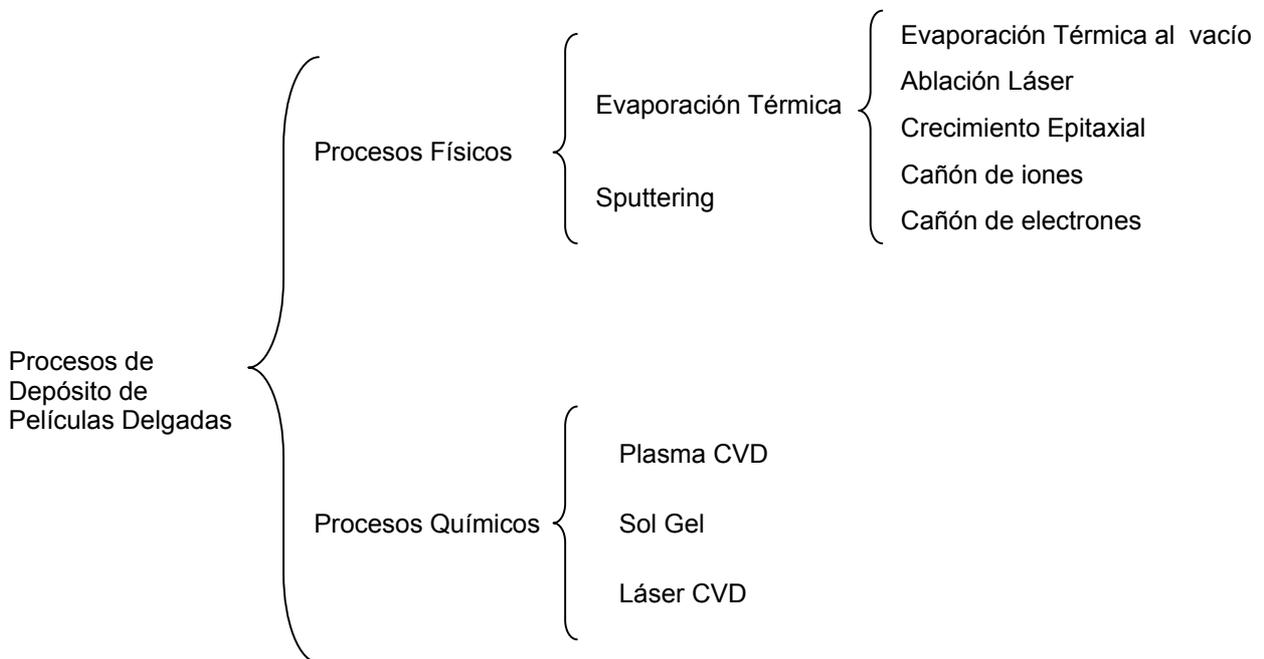


Diagrama 2.1. Clasificación de los procesos de depósito

Como se ha mencionado ya, para los fines del presente trabajo y de acuerdo a la tecnología a la que se tiene acceso, se optó por trabajar con el proceso de Sputtering, cuyos detalles se verán a lo largo de este capítulo; sin embargo, se consideró pertinente revisar de manera breve las demás técnicas de depósito, con la finalidad de resaltar las ventajas de la técnica elegida.

### **2.5.1 Depósitos por Procesos Físicos (PVD)**

Se denomina Depósito Físico de Vapor (PVD), al recubrimiento de superficies sólidas con “capas” (películas) delgadas mediante la condensación de un cierto vapor proveniente de un sólido; en éstos procesos sólo están involucrados procesos físicos. Existe el caso en el que el proceso de crecimiento de la película delgada involucra reacciones químicas, pero se trata de un caso particular de evaporación reactiva.

En cualquier método físico, el crecimiento de una película delgada se lleva a cabo en tres etapas:

1. Generación del vapor
2. Transporte de las partículas en su fase de vapor, desde el material sólido hasta el sustrato.
3. Y finalmente, la condensación del vapor para producir la estructura sólida sobre la superficie del sustrato.

Sin embargo, cada uno de los procesos físicos que se incluyen en éste grupo tienen sus particularidades, por lo que a continuación se revisan los más importantes.

#### **2.5.1.1 Evaporación Térmica**

Ésta técnica en general consiste en evaporar un material sólido, dentro de una cámara que se mantiene a una presión total menor a  $1 \times 10^{-6}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-4}$  Pa), así, las partículas en la fase de vapor se mueven a través de un medio de baja densidad molecular para finalmente condensar sobre la superficie del sustrato.

#### **2.5.1.2 Resistencia Eléctrica**

El término “evaporación térmica” resulta muy general y además comprende varias técnicas para aumentar la temperatura del material sólido del cual se genera el vapor.

El mecanismo de calentamiento del sólido más común, trata de un filamento que se calienta cuando se aplica una diferencia de potencial (Efecto Joule). El material a depositar se evapora por el calentamiento de una resistencia en forma de filamento, que generalmente es de Tungsteno, o en un crisol, que pueden ser de cuarzo, grafito, alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), berilia ( $\text{BeO}$ ), nitruro de boro ( $\text{BN}$ ) y zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ). Éste método se conoce formalmente como evaporación térmica al vacío.

Una de las variantes de esta técnica de crecimiento, es la evaporación térmica reactiva. Para este caso en particular el procedimiento es exactamente el mismo, con excepción de la introducción, dentro de la cámara de proceso, de uno o más gases que originan una reacción química con el vapor eyectado del material sólido; lo que consecuentemente genera, que la naturaleza del depósito sea diferente a la del blanco.

### 2.5.1.3 Ablación Láser

El método de ablación láser se aplica para el depósito de aleaciones y/o compuestos que requieren una composición química controlada.

En este método se usa un láser pulsado de alta potencia, la energía se irradia al interior de la cámara de crecimiento a través de una ventana de cuarzo; el haz pulsado incide sobre la superficie del material sólido (blanco), Figura 2.7, y en consecuencia, la temperatura aumenta de manera rápida en forma local. El material sólido se mantiene fijo o puede instalarse un sistema (portablancos) que permita moverlos con patrones fijos de barrido.

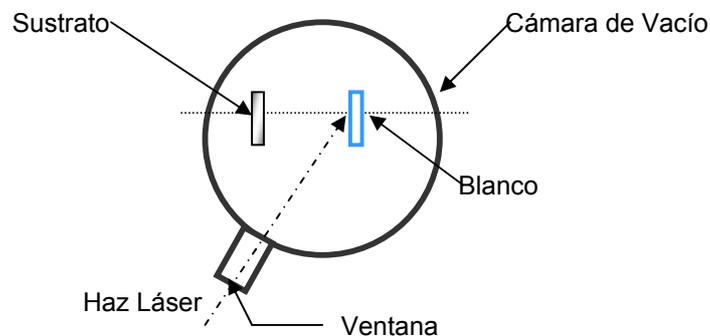


Figura 2.7. Esquema de un sistema de crecimiento por Ablación Láser.

#### 2.5.1.4 Crecimiento epitaxial por haces moleculares

El método de evaporación por crecimiento epitaxial (MBE) es un proceso totalmente controlado, en el cual la velocidad de evaporación de los distintos materiales se controla en el sitio mismo por una unidad computarizada que controla el proceso. A diferencia de los otros procesos por evaporación térmica, la fuente de vapor es un sistema sofisticado llamado Celda K o bien, Celda de Knudsen (Figura 2.8).

Dentro de dicha celda, se coloca el material que se va a evaporar y consecuentemente, la temperatura se aumenta de manera uniforme y controlada, para generar así el vapor a una tasa muy baja; las partículas en la fase gaseosa ocupan el volumen de la celda y posteriormente, salen a la cámara de crecimiento a través de una apertura circular de diámetro pequeño.

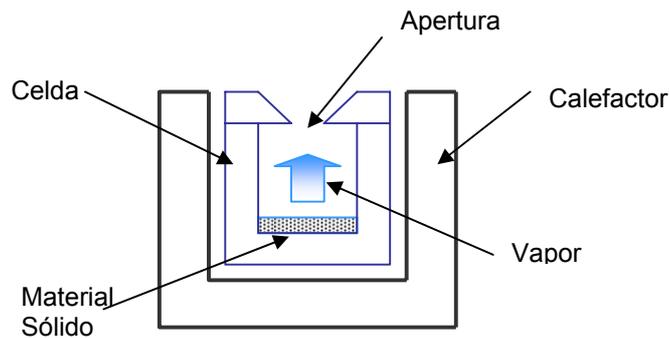


Figura 2.8 Celda de Knudsen

Las partículas en fase de vapor que salen de la celda, siguen una distribución cosenoidal, y de acuerdo a la distribución cosenoidal de Knudsen, la dirección preferencial de salida es en la dirección normal al plano de la tapa de la celda; esto nos permite establecer un haz del vapor (haz molecular) que viaja hasta la superficie del sustrato en una dirección establecida, lo que nos permite realizar un depósito en dicha dirección preferencial.

#### 2.5.1.5 Cañón de Electrones

Éste método consiste en aumentar la temperatura del blanco, que en este caso se trata de material en forma de polvo ó granos, con un haz de electrones de corriente alta.

El material base se coloca en un crisol, la fuente de energía en éste caso, es un filamento a una temperatura mayor a 2000° C. El filamento produce electrones térmicos que se coliman y aceleran a través de una fuente de alimentación externa. Éste haz de electrones se dirige hasta la parte donde el polvo se encuentra expuesto, gracias a un campo magnético que lo defleca 270°. Al incidir el haz de electrones directamente ocasiona que la temperatura aumente localmente hasta el punto de fusión del material base y en consecuencia, se inicia el proceso de evaporación. Obviamente, el dispositivo se tiene que colocar en una atmósfera controlada, o bien en una cámara de vacío; esto es para evitar cualquier tipo de contaminación o reacción con el aire.

Entre una de las ventajas de éste método, está la posibilidad de evaporar varios materiales sobre un mismo sustrato, es decir, el crecimiento de películas multicapa. Esta característica es posible gracias a que el soporte de los crisoles puede ser tipo revólver ó lineal. Además, ésta técnica tiene grandes aplicaciones en la industria, debido a su tasa de evaporación muy alta y como se mencionó; a su capacidad de depósitos multicapa.

### **2.5.2 Depósitos por Procesos Químicos (CVD)**

En el grupo de depósitos químicos, se engloban todos los procesos que consisten en obtener una estructura sólida a partir de la reacción química de dos o más gases, o bien vapores reactivos, que son denominados precursores o promotores. En la mayoría de estos procesos, es a través de una fuente externa que se inicia y se mantiene la reacción química y es precisamente; a partir del tipo de fuente externa, que se nombran los diferentes métodos existentes.

Los procesos químicos, a diferencia de los procesos físicos (PVD), se originan en reactores que tienen una presión base que oscila en el intervalo de presión cercano a la presión atmosférica; una vez que se estabiliza la presión base, se procede a inyectar los precursores, lo que ocasiona que se tenga una nueva presión estable que está por encima de la presión atmosférica. En la mayoría de los procesos químicos se tiene una temperatura alta, sin embargo, en el caso de gases reactivos, la temperatura es cercana al ambiente.

### 2.5.2.1 Depósito por procesos químicos asistido por plasma (PCVD)

Esta técnica es una variante de los procesos CVD convencionales. En la Figura 2.9 se observa un sistema típico del depósito de vapor químico asistido por plasma (PCVD).

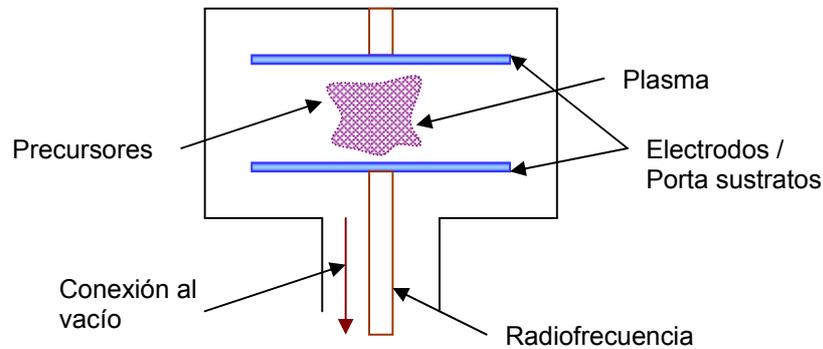


Figura 2.9. Diagrama simple, sistema PCVD

La potencia eléctrica en el sistema PCVD que se suministra al reactor, tiene como objetivo producir el plasma que es el responsable de la reacción química; la presión de trabajo en éste sistema oscila en el intervalo de 0.1 a 1.0 Torr. El plasma se produce debido a la radiofrecuencia, y en éste existen iones y electrones que se desplazan a través de las partículas neutras adquiriendo la energía del campo eléctrico. Generalmente, la temperatura de los iones dentro del plasma oscila alrededor de los 500K.

En ésta técnica se puede controlar la temperatura del proceso de crecimiento de películas delgadas sobre el sustrato, mediante sistemas de refrigeración o bien, de calefactores en el caso de que se requiera una temperatura alta. Este método tiene gran importancia dentro de la industria electrónica. Además, el método PCVD, es más sofisticado que el método CVD convencional, puesto que presenta el uso de radiofrecuencia aplicada entre los electrodos, y en consecuencia la generación de un plasma; además se requiere de una presión base más baja, lo que implica equipos de alto vacío. Para finalizar, se enlistan algunas de las ventajas más sobresalientes de los depósitos por procesos químicos.

Ventajas del proceso CVD:

- Alta Densidad
- Cristalinidad mejorada
- Control de alta temperatura
- Alta adherencia
- Excelente velocidad de crecimiento
- Control de la estabilidad térmica
- Velocidad de crecimiento alta

Para finalizar este apartado, remarcaremos una vez más algunas de las ventajas del método de Sputtering, a partir del análisis precedente de los otros métodos de depósito de películas delgadas.

### **2.5.3 Algunas Ventajas del Método de Sputtering**

- Alta pureza en los depósitos.
- Control del espesor del recubrimiento.
- Tiene la opción de producir diferentes microestructuras, así como modificaciones cristalográficas, como es el caso de depósitos amorfos.
- Excelente “anclaje” del recubrimiento con la superficie del sustrato.
- Gran variedad en la naturaleza de los depósitos, ya que puede ser cualquier metal, aleaciones, compuestos refractarios, materiales dieléctricos (Sputtering con RF), algunos polímeros, etc.
- Acabados superficiales de la misma calidad del sustrato.
- Control de la temperatura del sustrato, ésta puede variar desde temperaturas bajo cero, hasta altas temperaturas.
- Parámetros de depósito reproducibles, es decir, una vez encontrados los parámetros óptimos, éstos se pueden repetir infinidad de veces teniendo la seguridad de que la calidad del depósito será la misma (por supuesto, depende de la limpieza del sustrato).
- Eliminación de ciertos contaminantes y flujo de gases durante el proceso.
- Puede reproducir recubrimientos a altas temperaturas.

## 2.6 La descarga gaseosa con corriente directa y el método de Sputtering

El arreglo más simple que existe para las aplicaciones de depósito de películas delgadas y recubrimientos, es el arreglo tipo diodo; dicho arreglo se muestra en la Figura 2.10.

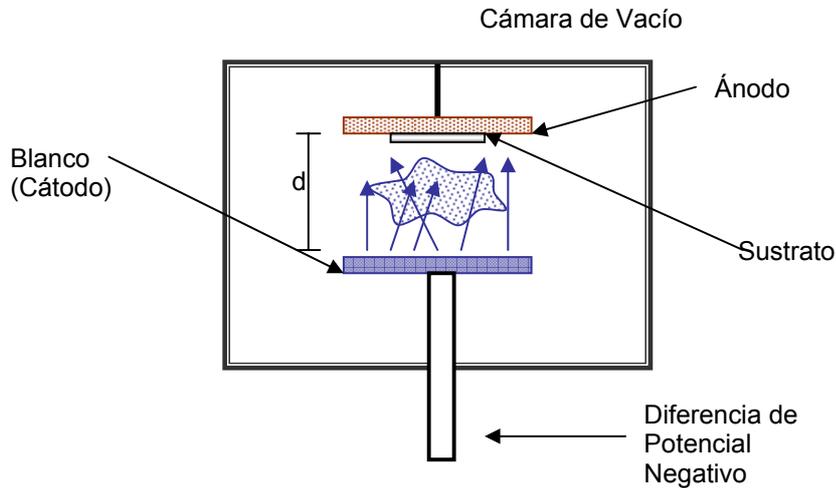


Figura 2.10 Arreglo simple de diodo con cd.

Como se observa en la Figura 2.10, los electrodos, que son circulares o rectangulares, se mantienen paralelos y pueden estar separados una distancia  $d$  que oscila entre los 2 y los 12 cm; justo en ésta distancia de separación se produce la descarga gaseosa debido a la diferencia de potencial que se aplica al cátodo y por supuesto, al gas de trabajo, que es generalmente un gas noble; y que como ya se ha mencionado en repetidas ocasiones, para este trabajo se trata de Argón. El sistema se alimenta con una fuente de corriente directa, y como se observa en la Figura 2.10, el cátodo tiene dos funciones: como blanco, puesto que se trata del material sólido del cual se extraen átomos, y como electrodo negativo. Por otra parte, el blanco aumenta de manera considerable su temperatura durante el proceso de Sputtering, esto se debe al impacto de átomos neutros, iones y electrones secundarios y por esta razón es que debe tener un sistema de enfriamiento mediante un circuito de agua, ó bien, de otro refrigerante.

El arreglo que se muestra en la Figura 2.10 es un circuito eléctrico, en el cual la resistencia depende específicamente de la naturaleza del gas de trabajo y por

supuesto, de su presión; lo anterior nos obliga a mantener el dispositivo en una atmósfera que pueda ser controlada.

La descarga gaseosa puede existir en diferentes intervalos de presión, pero esto depende directamente del gas de trabajo, de la diferencia de potencial y de la distancia entre el sustrato y el blanco, sin embargo, en base a experiencias anteriores, se puede ubicar a la presión en el intervalo de .01 Torr y los 10 Torr, esto para voltajes que sean menores a 10 000 Volts.

## **2.7 Proceso de Sputtering con radiofrecuencia (13.56 MHz)**

En el punto anterior se analizó un dispositivo que se alimenta con una fuente de corriente directa, sin embargo, el mismo arreglo puede ser alimentado con una fuente de corriente alterna y, aunque el resultado es muy similar; los principios físicos asociados al proceso son más complicados en el sentido de que además de la resistencia del sistema se involucra una frecuencia. Debido a lo anterior, deben incluirse otros parámetros eléctricos tales como las reactancias capacitivas e inductivas asociadas al sistema en cuestión.

Como se ha mencionado ya, el proceso de Sputtering tiene la ventaja de poder depositar materiales conductores, semiconductores y aislantes, en el caso de los últimos la única restricción es que el proceso sólo puede llevarse a cabo con radiofrecuencia, es decir, con la aplicación de voltajes alternos. Dicha restricción se da debido a que cuando los iones del gas de trabajo colisionan con la superficie del blanco, la carga de éstos se neutraliza, lo que hace difícil que el potencial de aceleración entre la superficie del blanco y el plasma se mantenga.

En la Figura 2.11, se observa el circuito eléctrico asociado a este dispositivo. De la figura destacamos la fuente y su circuito RLC, que comúnmente se denomina autoentonador.

En la figura 2.11 destaca el autoentonador, éste es un dispositivo que consta de un circuito RLC; éste tiene como función acoplar la impedancia del sistema de crecimiento de películas a la fuente de alimentación. En éste tipo de dispositivo, los factores que

son determinantes son: la presión del gas de trabajo, la resistencia del sistema de crecimiento y la longitud del cable de interconexión entre la fuente y el sistema de crecimiento; puesto que, a mayor longitud del cable, mayor disipación de potencia de la fuente en forma de calor.

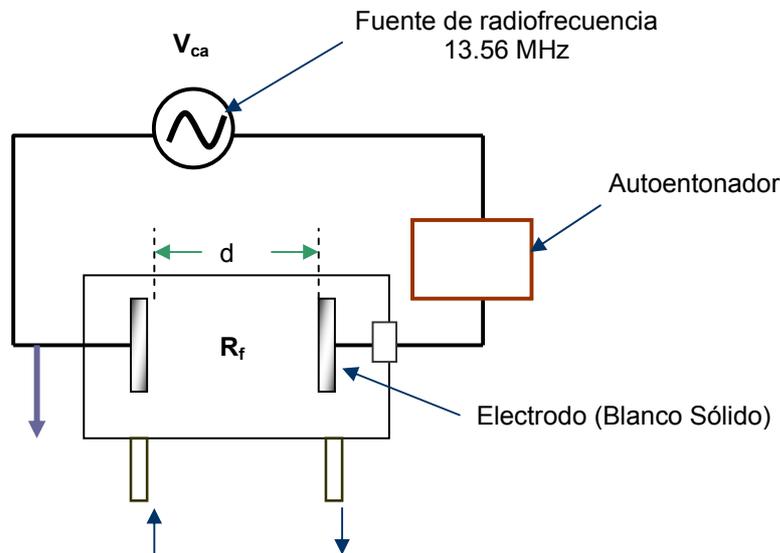


Figura 2.11. Circuito eléctrico con RF.

## 2.8 La descarga gaseosa con CD

A través de las historia, la descarga gaseosa se ha utilizado porque proporciona un medio simple mediante el cual se puede dirigir un flujo uniforme de iones hacia un blanco sólido de metal (ó no metal), para producir los efectos del proceso de Sputtering; incluso hasta nuestros días, la descarga gaseosa sigue siendo una fuente de iones principalmente. Como hemos visto, la descarga gaseosa puede formarse con corriente directa (cd) ó por radiofrecuencia (rf); en ambos procesos, se considera que el sistema tiene una presión inicial del gas de trabajo  $P_0$  y que consta de dos electrodos que se conectan a una fuente cd, con un cierto voltaje de fuente  $V_f$  y una resistencia de la fuente  $R_f$ , Figura 2.12.

Cuando el proceso inicia la resistencia del gas de trabajo es mucho mayor que la resistencia de la fuente  $R_f$ , esto da como resultado que el voltaje total a través de la descarga sea  $V = V_f$ ; por otra parte, existe un electrón libre que probablemente se haya formado por algún rayo cósmico ó algún fotón ultravioleta cerca del cátodo. El electrón

libre se acelerará hacia el ánodo por efecto del campo eléctrico, dicha aceleración ocasionará que el electrón gane energía y produzca la ionización del gas, que provoca una multiplicación en el número de electrones libres, lo que da origen a una corriente eléctrica que se emite desde el cátodo:

$$I_d = I_0 \exp(\alpha d) \quad 2.3$$

donde  $\alpha$  es la probabilidad de que se provoque la ionización y  $d$ , la distancia de separación de los electrodos.

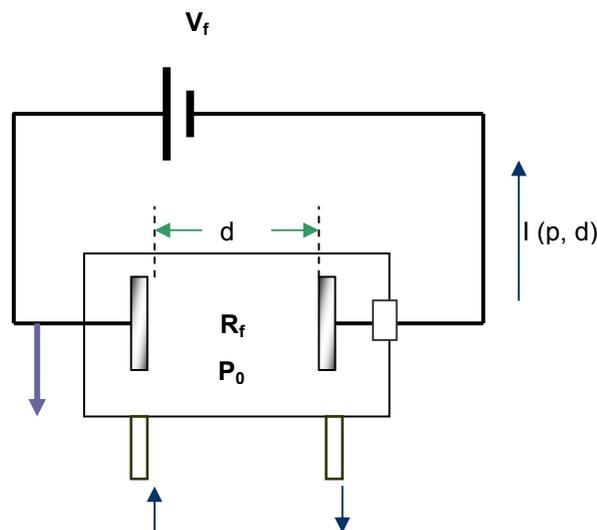


Figura 2.12 Circuito eléctrico cd.

Los iones se acelerarán también por efecto del campo eléctrico, y cuando éstos impacten la superficie del cátodo (blanco), se emitirán electrones secundarios que también serán acelerados por el campo eléctrico. Éstos electrones secundarios generarán más ionización, es decir, más iones; con este efecto, la corriente  $I(p, d)$  se incrementa de manera rápida y se conoce como condición de descarga. El voltaje mínimo para poder iniciar la descarga se conoce como la Ley de Paschen; esta ley afirma que las características de la descarga en un “hueco”, es decir, entre la distancia de separación de los electrodos, son una función lineal, del producto de la presión del gas y la longitud del hueco, normalmente se expresa:  $V = f(p, d)$ ; donde  $p$  es la presión y  $d$  la distancia. En la realidad, la presión se sustituye por la densidad del gas.

De todo lo anterior se resume, que la descarga luminosa con cd se obtiene cuando se aplica un potencial entre dos electrodos con un gas en el medio, y en la mayoría del espacio entre los electrodos se genera el resplandor de la descarga luminosa, que generalmente se conoce como descarga negativa; ésta es el resultado de los procesos de excitación y la subsecuente recombinación. La región de transición entre el plasma y la superficie sólida que se encuentra en contacto con él, se denomina espacio oscuro y es en ésta región en donde se produce una carga espacial debido a que se acumulan electrones o iones.

## **2.9 La descarga gaseosa con RF**

En el método de Sputtering para materiales dieléctricos se utiliza una fuente de radiofrecuencia (RF), en éste proceso una superficie se acopla capacitivamente con la descarga gaseosa, produciéndose un voltaje negativo que se conoce como "bias". Este acoplamiento exige que la corriente neta para cada ciclo de RF sea cero, puesto que en cada medio ciclo los electrones se cargan con la misma cantidad de cargas positivas que negativas.

Para provocar la erosión en un blanco sólido y depositar una película, se requiere que exista alguna asimetría en el dispositivo, por ejemplo, que el electrodo (blanco) sea más pequeño comparado con el otro que está a tierra; ésta es la configuración que se utiliza comúnmente en un sistema de Sputtering debido a que un electrodo está en contacto con las paredes de la cámara.

La capacitancia del espacio oscuro frente a cada electrodo aumenta con el área y disminuye con la distancia, los electrodos están dispuestos de tal manera que forman un divisor de capacitancia y la mayor caída de potencial se origina en el electrodo más pequeño. El valor de  $V_{cd}$  para el blanco será mucho más grande que para el electrodo a tierra, puesto que el área del blanco es menor que el área del otro electrodo, con esto la erosión por sputtering se origina primero (y con más probabilidad) en el blanco [1].

## 2.10 Fuentes de Sputtering tipo magnetrón

El proceso de Sputtering es uno de los más eficientes para la producción de películas delgadas y recubrimientos, sin embargo, a nivel comercial ó de laboratorio dicha eficiencia requiere mantener una producción de iones durante períodos largos, es decir, se tiene que tener un control de la producción del plasma.

A mediados de los años 70, se construyeron diferentes prototipos de fuentes magnéticas con geometría circular que se agregaron al dispositivo de diodos ya existente; es decir, se tuvo como resultado la superposición de los campos magnético y eléctrico. Estos campos cruzados, propician un mecanismo de ionización eficiente, pero sobre todo, un confinamiento efectivo del plasma en la zona cercana a la superficie del blanco y que está cercada por un escudo a tierra; a éstos dispositivos para depósito por Sputtering en el que se tiene una combinación de un campo eléctrico intenso y un campo magnético, se les conoce como Fuentes de Sputtering tipo Magnetron. Un esquema de dichas fuentes se observa en la Figura 2.13.

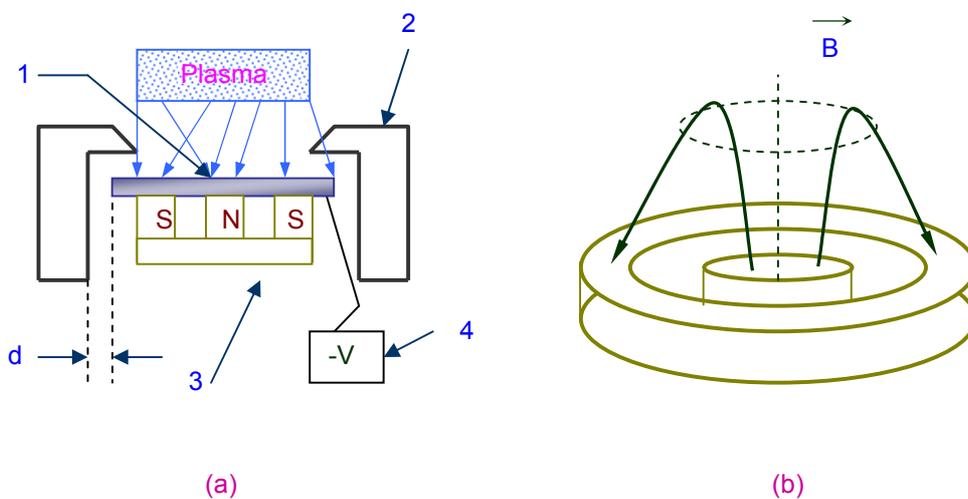


Figura 2.13. Diagrama de una fuente de sputtering tipo magnetron circular

Donde en la parte (a):

1. Corresponde al material sólido (blanco), del cual se extraerán los átomos de la superficie que está expuesta a la zona del plasma; ésta se erosiona por el

impacto de los iones que han sido acelerados por la presencia del potencial negativo en el blanco.

2. Se refiere al escudo conectado a tierra, y que es al mismo tiempo, el electrodo positivo del diodo. El escudo puede tener diferentes geometrías, conservando siempre la distancia  $d$  entre el escudo y el electrodo negativo. Esa distancia  $d$  corresponde al “espacio oscuro” de Faraday y puede obtenerse a partir de la intensidad del campo eléctrico, de la naturaleza de la especie electrónica, es decir, de los electrones secundarios que provienen del material sólido y de la intensidad del campo magnético.
3. Es el arreglo magnético que se instala en la parte posterior del material sólido, tiene como limitantes blancos no magnéticos, o bien, los blancos pueden ser magnéticos pero muy delgados (para este caso en particular trabajaremos con blancos no magnéticos de 3 mm de espesor).

En la parte (b) de la Figura 2.13, observamos el campo de inducción magnético generado por el arreglo de un botón y un anillo magnéticos; este campo es uniforme, lo que nos asegura una distribución iónica constante, que además está cercana a la superficie del blanco.

4. Es el potencial negativo que se aplica al material sólido a través de una fuente (que puede ser de cd ó RF), este potencial negativo es el responsable de la atracción de los iones positivos hacia el blanco; y en consecuencia de la aceleración de éstos.

### 2.10.1 Movimiento de una partícula cargada en un campo magnético uniforme

La expresión matemática que establece la fuerza magnética que recibe una carga en movimiento es:

$$\vec{F}_m = q\vec{v} \times \vec{B} \quad 2.4$$

que por definición del producto vectorial,  $\vec{F}_m$  no sólo es perpendicular a la velocidad  $\vec{v}$ , sino también lo es al campo magnético  $\vec{B}$ ; además de lo anterior, de la ecuación se deduce que cuando la velocidad  $\vec{v}$  es paralela al campo  $\vec{B}$ , la fuerza magnética es cero.

Por otro lado, si la fuerza depende de la velocidad, entonces no es posible asociar una energía potencial con la interacción magnética, además, la fuerza no puede hacer ningún trabajo; esto es, una partícula que se mueve a través de un campo magnético constante no tiene cambios en su energía cinética. Lo anterior nos lleva a concluir que, una partícula sometida a una fuerza magnética cambiará la dirección de su velocidad, pero no su valor, es decir, será desviada pero su energía permanecerá constante.

Dentro de ésta aseveración podemos considerar tres casos importantes:

1.  $\mathbf{v}$  paralela o antiparalela a  $\mathbf{B}$
2.  $\mathbf{v}$  perpendicular a  $\mathbf{B}$
3. Otros ángulos entre  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{B}$ .

#### Caso 1

Para éste caso, la partícula cargada se mueve al principio en la dirección del campo magnético y avanza en esa dirección sin cambiar el valor de su velocidad, tal y como se muestra en la Figura 2.14 (a).

#### Caso 2

En la Figura 2.14 (b) observamos, que si la velocidad de la partícula es perpendicular al campo magnético, entonces se tiene un movimiento circular uniforme. La dirección de la fuerza magnética es siempre hacia el centro de la trayectoria circular en la que se está moviendo la partícula cargada con un valor constante de su velocidad  $\mathbf{v}$ ; además, la partícula cargada rodea las líneas del campo magnético en un plano que es perpendicular a  $\mathbf{B}$ .

#### Caso 3

De la segunda ley de Newton:

$$F_r = ma_r \quad 2.5$$

donde  $\mathbf{F}_r$  (la fuerza radial resultante) es la fuerza magnética:

$$F_m = qv_{\perp}B \quad 2.6$$

y la aceleración radial es:

$$a_r = \frac{v_{\perp}^2}{r} = \omega^2 r \quad 2.7$$

sustituyendo el valor de la aceleración de la ecuación 2.7 en la expresión 2.5, obtenemos:

$$qv_{\perp}B = \frac{mv_{\perp}^2}{r} = m\omega^2 r \quad 2.8$$

en donde  $r$ , es el radio del círculo y  $\omega$  es la velocidad angular de la partícula cargada, así finalmente:

$$r = \frac{mv}{qB} \quad 2.9$$

En el caso de que la trayectoria de la partícula cargada de velocidad  $\mathbf{v}$  no sea perpendicular a  $\mathbf{B}$ , existe una componente de la velocidad  $\mathbf{v}_{\parallel} = \mathbf{v} \cos \theta$  a lo largo del campo magnético  $\mathbf{B}$ , dicha componente no cambia de dirección ni de magnitud, a parte existe la componente perpendicular a  $\mathbf{B}$ ,  $v_{\perp} = v \sin \theta$ , ésta componente cambia su dirección continuamente y mantiene constante su magnitud; entonces, el movimiento resultante será la superposición de un movimiento en línea recta con velocidad constante y de un movimiento circular uniforme en un plano que es perpendicular a dicha recta, lo que ocasiona que, la partícula cargada se mueva con una trayectoria helicoidal cuyo eje de simetría es la dirección del campo magnético en cada punto. Figura 2.14 (c).

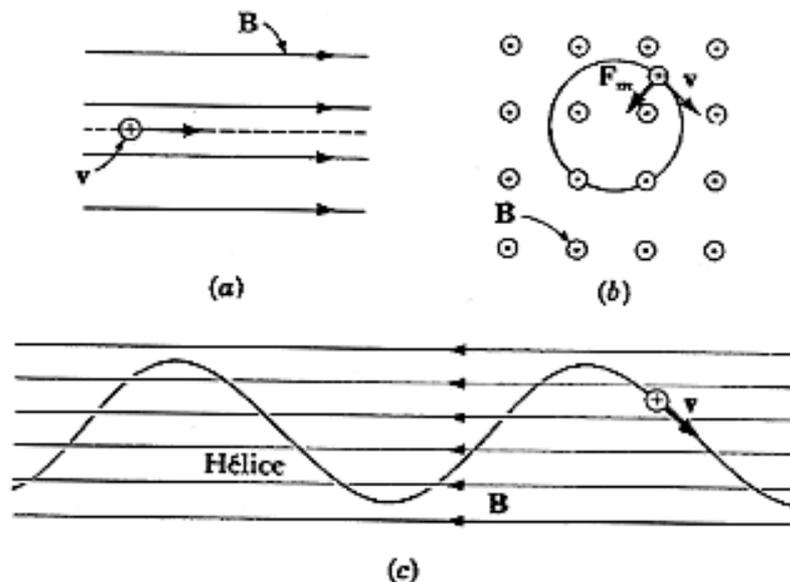


Figura 2.14. Trayectorias de una partícula cargada moviéndose en un campo uniforme, (a) con  $\mathbf{v}$  paralela a  $\mathbf{B}$ ; (b) con  $\mathbf{v}$  perpendicular a  $\mathbf{B}$ ; (c) para otros ángulos entre  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{B}$ .

Siempre que una partícula cargada se proyecta en un campo magnético uniforme, se mueve en una hélice enrollada alrededor de las líneas del campo magnético con rapidez constante; en el caso de que las partículas cargadas sean electrones, que difieren entre ellos en su velocidad y energía inicial, y que sean inyectados en un campo magnético uniforme, cada electrón se moverá en una trayectoria inicial; y aunque los electrones tienen diferentes velocidades entre sí, cada uno mantendrá constante su velocidad. Otro punto importante de mencionar es que todos los electrones, a pesar de que difieren en sus velocidades, trayectorias y energías; completan una vuelta en el mismo tiempo, lo que origina que tengan la misma frecuencia. A ésta frecuencia se le conoce como Frecuencia del Ciclotrón.

En la ecuación 2.9, la velocidad  $v$  se desconoce, por lo que hay que encontrarla en términos de la diferencia de potencial. Suponiendo que no hay pérdida de energía, y por la ley de la conservación de la energía, tenemos que la energía potencial es igual a la energía cinética, entonces:

$$v = \left( \frac{2q\phi}{m} \right)^{1/2} \quad 2.10$$

sustituyendo esta expresión en la ecuación 2.9, obtenemos finalmente:

$$r = \left( \frac{2\phi m}{q} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{B} \right) = \left( \frac{2m}{e} \right)^{1/2} (\phi)^{1/2} \left( \frac{1}{B} \right) \quad 2.11$$

donde:  $m$ , es la masa del electrón secundario proveniente del blanco en [kg];  $e$ , la carga del electrón en [Coulombs];  $\phi$ , la diferencia de potencial (del blanco) en [Volts];  $B$ , el campo magnético en [Teslas] y  $r$ , es el radio de giro de los electrones cuando se encuentran inmersos en un campo  $B$ .

Esta expresión establece también el ancho del “espacio oscuro” que corresponde a  $2r$ , o sea, dos veces el radio electrónico que está en función del voltaje aplicado al blanco y por supuesto, de la intensidad de campo magnético que se instala en la fuente de Sputtering tipo magnetrón.

Para finalizar es importante remarcar que además, la presencia del campo magnético optimiza la ionización al hacer que la trayectoria de los electrones sea helicoidal; lo que incrementa la distancia que éstos viajan y en consecuencia, aumenta la probabilidad de ionización, además de reducir los desplazamientos laterales de los electrones hacia las paredes de la cámara de crecimiento.

### CAPÍTULO III: PELÍCULAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS

En los últimos años la investigación sobre la estructura y propiedades de los materiales han ido en aumento, esto ha ocasionado que la Física se haya dividido en distintas (y nuevas) áreas bien definidas y diferentes unas de otras; tal es el caso del área que estudia los procesos físicos asociados a las Películas Delgadas. Esta área se refiere a estructuras cuya propiedad en común es tener un espesor mucho menor que su superficie (generalmente, menor que 1  $\mu\text{m}$ ), por supuesto, incluye también el estudio de otras propiedades como uniformidad, adherencia, método de preparación, etc. Y que no necesariamente son iguales para todas las películas delgadas.

#### 3.1 Crecimiento de Películas Delgadas y Recubrimientos en Vacío

En el capítulo anterior se mencionó que existen diferentes técnicas de crecimiento de películas delgadas, de las que hemos destacado el fenómeno del Sputtering, a partir de observación directa del proceso se ha encontrado la existencia de diferentes etapas perfectamente definidas, dentro de las cuales se involucran distintos fenómenos físicos como los fenómenos de transporte y los fenómenos superficiales, entre los más importantes.

En general, el proceso de depósito de una película delgada que se produce por un método físico tiene tres fases:

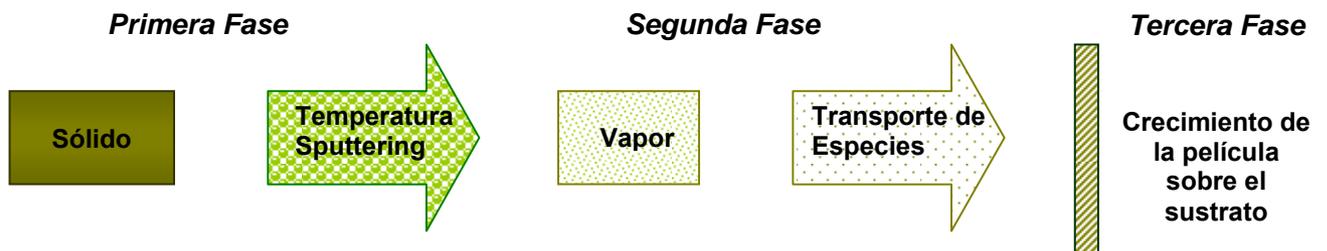


Figura 3.1. Diagrama del proceso de depósito de películas delgadas y recubrimientos.

En la primera fase, se aumenta la temperatura del sólido hasta la temperatura de fusión y desde luego la de evaporación, que depende de la presión total del medio. Este proceso se puede llevar a cabo por distintos métodos como la evaporación térmica al vacío, cañón de electrones y el Sputtering, que como hemos mencionado ya, consiste en la eyección de átomos, moléculas o cúmulos debido a la interacción de partículas de alta energía que inciden sobre la superficie del material sólido. [17]

En la segunda fase, una vez que se ha generado el vapor a partir del sólido, las partículas poseen cierta energía cinética con la que se desplazan a través del medio en el que se encuentren inmersas, por supuesto, si este medio tiene una baja concentración de moléculas, el camino libre medio de las partículas es mucho mayor a sus dimensiones lo que asegura que un número mayor de partículas alcance el sustrato.

Las especies en fase de vapor que alcanzan el sustrato, se adsorben y se difunden superficialmente para finalmente iniciar el proceso de recubrimiento, en este punto la formación de la película se resume en cinco etapas [2]:

1. Transporte. Los átomos eyectados del sólido viajan para aproximarse al sustrato, donde caen para su posterior nucleación y crecimiento de la película delgada. La mayoría de las propiedades de las películas delgadas se define en esta etapa, debido a que existe una disipación de energía de los átomos provocada por la movilidad de éstos sobre el sustrato, a través del fenómeno de difusión superficial. Esta disipación de energía puede aumentar la migración de los átomos adsorbidos.
2. Nucleación. Consiste en la formación de pequeños núcleos de materia a partir de dobletes y tripletes que resultan de la movilidad de las partículas que se adsorben y se desplazan sobre la superficie del sustrato debido a su energía térmica y a su energía de amarre a la temperatura del sustrato.

3. Coalescencia. En esta etapa, los pequeños núcleos se unen para formar cúmulos de mayores dimensiones y que se denominan pequeñas islas. Las islas son estructuras cuasi-estables, cada una contiene decenas o cientos de átomos cuya densidad típica es de  $10^{10}$  átomos/cm<sup>2</sup>. La formación de nuevos núcleos y nuevas islas continúa con la incidencia de nuevas partículas.
4. En una segunda etapa de coalescencia, las pequeñas islas se unen para formar grandes islas que sólo están separadas por pequeños canales que se van llenando con las partículas que continúan incidiendo. En algunas observaciones “in situ” se ha notado que dichas islas en la fase de coalescencia se comportan de manera semejante a los líquidos, presentando además una cierta reorientación cristalográfica, que depende principalmente de la temperatura del sustrato. Dicho fenómeno es más probable cuando la temperatura del sustrato es alta.
5. En la última etapa, la superficie del sustrato se cubre por completo y las partículas incidentes aumentan el espesor de la película. Es importante destacar que la calidad de la película producida depende entre otras cosas de las condiciones de temperatura, limpieza y estructura del sustrato.

Las etapas de formación de películas mencionadas líneas arriba no son específicas del método del Sputtering, es decir, es general para el crecimiento de películas delgadas.

### **3.2 Recubrimientos y películas delgadas**

Para remarcar las diferencias entre películas delgadas y recubrimientos, es necesario definir que, un recubrimiento es una región próxima a la superficie de un sustrato cuyas propiedades son diferentes a las del material y es obtenido al agregar a la superficie un material que cambia su composición, fase o propiedades.

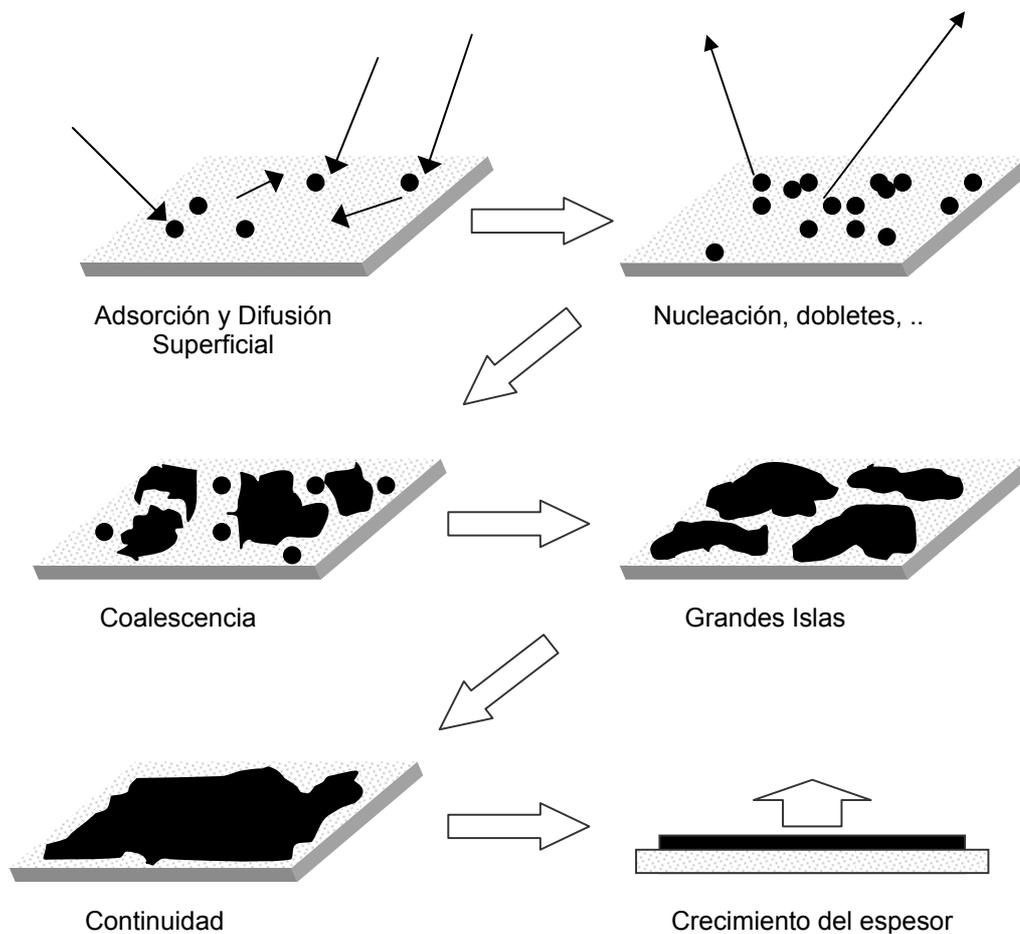


Figura 3.2. El crecimiento de una película delgada sobre el sustrato.

La definición mencionada generalmente implica una característica entre la capa del material y el sustrato, es decir, un recubrimiento remarca y separa las propiedades tanto de la película como del sustrato, lo que permite separar las propiedades de la superficie de los requisitos estructurales. Sin embargo, los recubrimientos presentan ciertas desventajas:

- La ausencia de procesos de control impide productos que sean reproducibles.
- La necesidad de adherencia debido a la existencia de una interfase entre el depósito y el sustrato.

- La interfase existente origina una discontinuidad en las propiedades del material en esta zona.
- Las propiedades del depósito dependen del proceso de fabricación.
- Se necesitan métodos especiales de producción que en ocasiones resultan caros.

En base a lo anterior, puede definirse a una película delgada como un recubrimiento cuyo espesor es menor que  $1 \mu\text{m}$  y consecuentemente, su relación superficie vs volumen resulta muy grande.

En general, tanto las películas delgadas como los recubrimientos pueden producirse a partir de distintas composiciones, ocasionando distintas configuraciones, morfología, etc., puesto que, en la mayoría de los casos las propiedades únicas dependen de la técnica, los parámetros de crecimiento y el espesor, entre otros.

### **3.3 El vidrio común**

Cuando la irradiancia solar incide en un cuerpo, este la absorbe, refleja ó transmite según ciertas características del cuerpo. Por energía reflejada se entiende aquella energía que “rebota” sobre la superficie, por absorbida la que se “atrapa” dentro del material y que se transforma en energía térmica, en tanto que por transmitida, se entiende la energía que atraviesa el cuerpo según su transparencia, como el caso del aire o el vidrio.

El vidrio es uno de los materiales utilizado para distintas aplicaciones, como el caso de ventanas y espejos. Su composición química varía según los materiales y el proceso que se utilicen para su fabricación. En nuestro país, el vidrio más comercializado, y el que se utilizó para la realización del presente trabajo, es el soda-lime (cal-sosa). La composición química aproximada de este tipo de vidrio es [13]: 67.7%  $\text{SiO}_2$ , 15.6%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5.6%  $\text{CaO}$ , 0.6%  $\text{K}_2\text{O}$ , 2%  $\text{BaO}$ , 4%  $\text{MgO}$ , 2.8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.5%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0.2% ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Este tipo de vidrio es conocido también como *vidrio común*, debido a su amplia comercialización y uso.

Como se mencionó líneas arriba, los cuerpos varían su comportamiento cuando reciben energía radiante, solar en este caso, lo que significa que la cantidad de energía que absorben, reflejan o transmiten depende de la longitud de onda del rayo incidente y de la superficie del material, entre otras cosas. En el caso del vidrio común, este es muy transparente a las longitudes de onda entre 400 y 2800 nm, es decir, en una banda que incluye casi todas las longitudes de onda que nos interesan, que van de 100 a 1000 nm, de lo que puede decirse que el vidrio común resulta transparente para toda la radiación solar. A partir de éste límite, la transmisión desciende rápidamente y después de los 4000 nm el vidrio empieza a comportarse como un material opaco para dichas radiaciones [3].

### **3.4 Reflexión**

Cuando un rayo de luz incide en la superficie de un material transparente, como el caso de una lámina de vidrio, la onda de luz “ve” una gran distribución superficial de átomos muy próximos entre sí que causarán un esparcimiento de la onda. Recordemos que la onda puede medir alrededor de 500 nm, mientras que los átomos y sus separaciones son miles de veces más pequeños ( $\approx 0.2$  nm). En el caso de la transmisión a través de un medio denso, los trenes de onda se anulan mutuamente en todas las direcciones excepto en la frontal, por lo que sólo se mantiene el rayo que avanza hacia adelante. Pero esto sólo sucede cuando hay discontinuidades. Este no es el caso en una interfaz entre dos medios transparentes diferentes, como el aire y el vidrio, donde se produce una discontinuidad de salto. Cuando un haz de luz alcanza una interfase siempre hay una cierta cantidad de la luz que se esparce hacia atrás, a este fenómeno se le llama *reflexión* [8].

Si la transmisión entre dos medios es gradual-es decir, si la constante dieléctrica (o el índice de refracción) cambia de un medio a otro en una distancia de al menos una longitud de onda- la reflexión será muy pequeña y realmente la interfaz se desvanece. Sin embargo, en el caso de una transición de un medio a otro en una distancia de un cuarto de longitud de onda o menos, se tratará de un cambio totalmente discontinuo.

### 3.4.1 La ley de la reflexión

La figura 3.3 muestra un haz de luz compuesto de una serie de trenes de onda planos que inciden con un determinado ángulo sobre la superficie suave y plana de un medio ópticamente denso, por ejemplo, el vidrio y suponemos que el medio de alrededor es el vacío. Sigamos la trayectoria de un frente de onda a medida que va adentrándose por entre las moléculas de la superficie. En las figuras 3.4 y 3.5 se ha omitido todo excepto una capa molecular en la interfaz, esto con la finalidad de simplificar las cosas. A medida que el frente de onda va descendiendo, activa y reactiva a cada dispersor (i.e., partícula por partícula), cada uno de los cuales radia un flujo fotónico que puede considerarse como un tren de ondas hemisférico en el medio incidente. Como ya se ha mencionado, debido a que la longitud de onda es mucho mayor que la separación entre las moléculas, los trenes de onda que son radiados hacia atrás del medio incidente avanzan juntos y se unen constructivamente en una sola dirección, de ahí que sólo hay un haz reflejado perfectamente definido. Es importante mencionar que la dirección del haz reflejado viene determinada por la constante de fase existente entre los dispersores atómicos. Ésta a su vez se determina por el ángulo con que incide la onda en la superficie, que se denomina ángulo de incidencia.

*En la primera ley de la reflexión se establece que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión.*

#### 3.4.1.1 Rayos

El dibujar los frentes de onda, puede confundir un poco la perspectiva, así que vamos a utilizar una mejor forma para visualizar la progresión de la luz. Un rayo es una línea dibujada en el espacio que corresponde a la dirección del flujo de energía radiante. Se trata de una entidad matemática y no física. En un medio uniforme los rayos son rectos. Si el medio se comporta del mismo modo en todas las direcciones (i.e., isótropo), *los rayos serán perpendiculares a los frentes de onda*. Así, para una fuente puntual que emita ondas esféricas, los rayos perpendiculares a éstas, apuntarán radialmente hacia fuera de la fuente y para el caso de las ondas planas, todos los rayos son paralelos [8].

Ahora, en lugar de esbozar haces de rayos, lo que podemos hacer es simplemente dibujar un rayo incidente y otro reflejado (Figura 3.6 a).

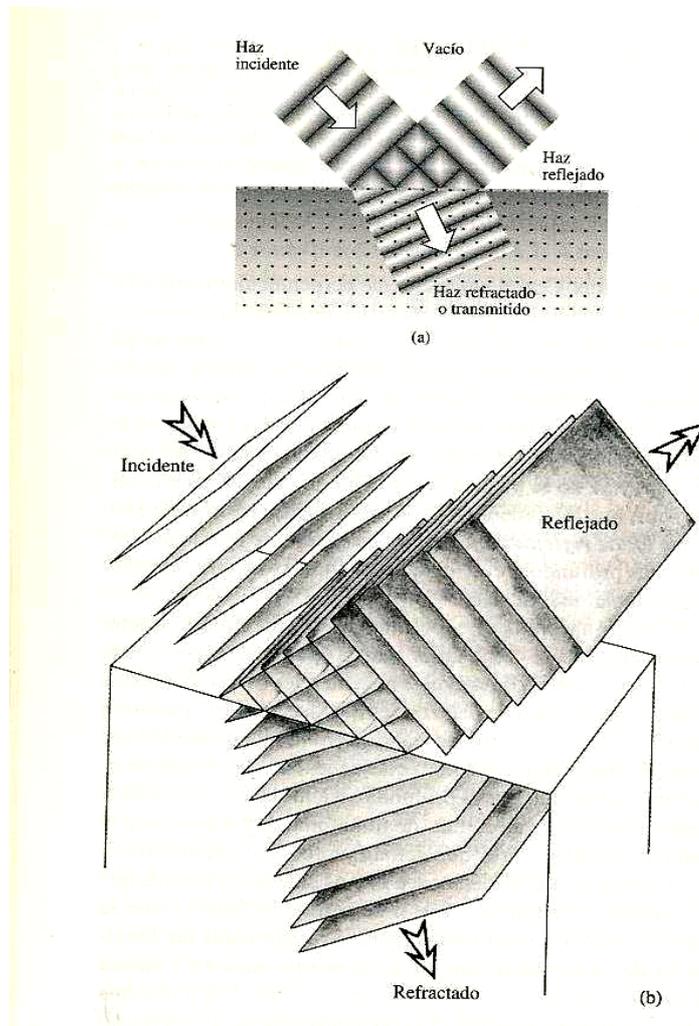


Figura 3.3 Un haz de ondas planas incidentes en una distribución de moléculas que forman un trozo de vidrio. Parte de la onda incidente se refleja y parte se refracta.

La segunda parte de la ley de la reflexión establece que *el rayo incidente, la perpendicular a la superficie y el rayo reflejado se encuentran todos en un mismo plano* que se denomina: *plano de incidencia* (Figura 3.6 b), por supuesto, estamos hablando de un fenómeno tridimensional. Por ejemplo, si se intenta enfocar la luz de una linterna a un punto determinado en una habitación reflejando en un espejo quieto: la importancia de esta segunda parte de la ley será obvia.

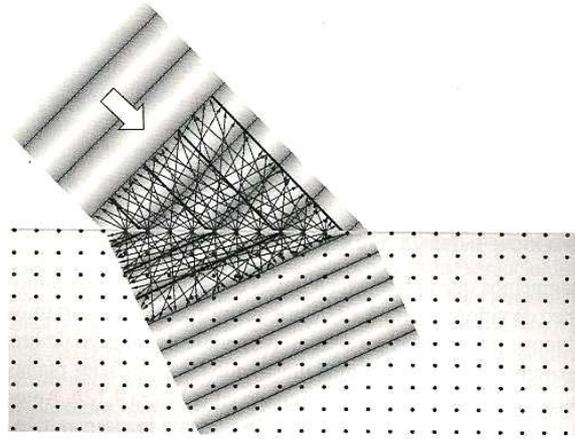


Figura 3.4 Una onda plana hace un barrido estimulando átomos a través de la interfaz. Estos radian y reradian casi continuamente, por lo que dan lugar tanto a ondas reflejadas como transmitidas.

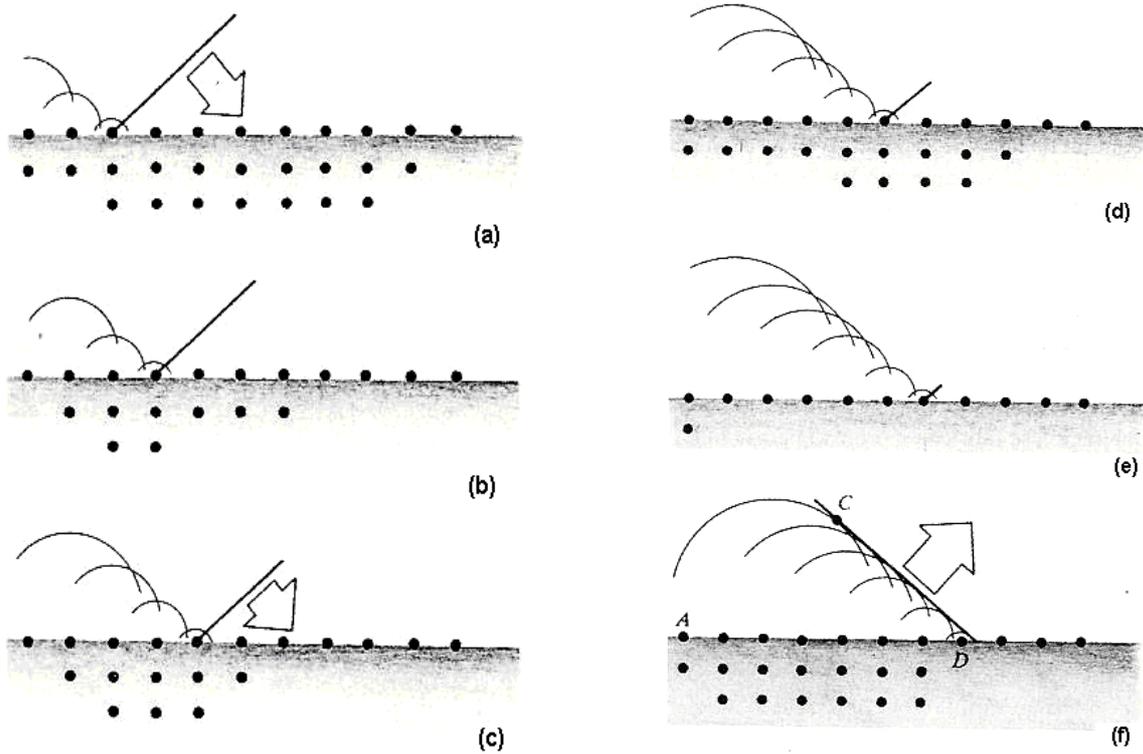


Figura 3.5 La reflexión de una onda como resultado del esparcimiento.

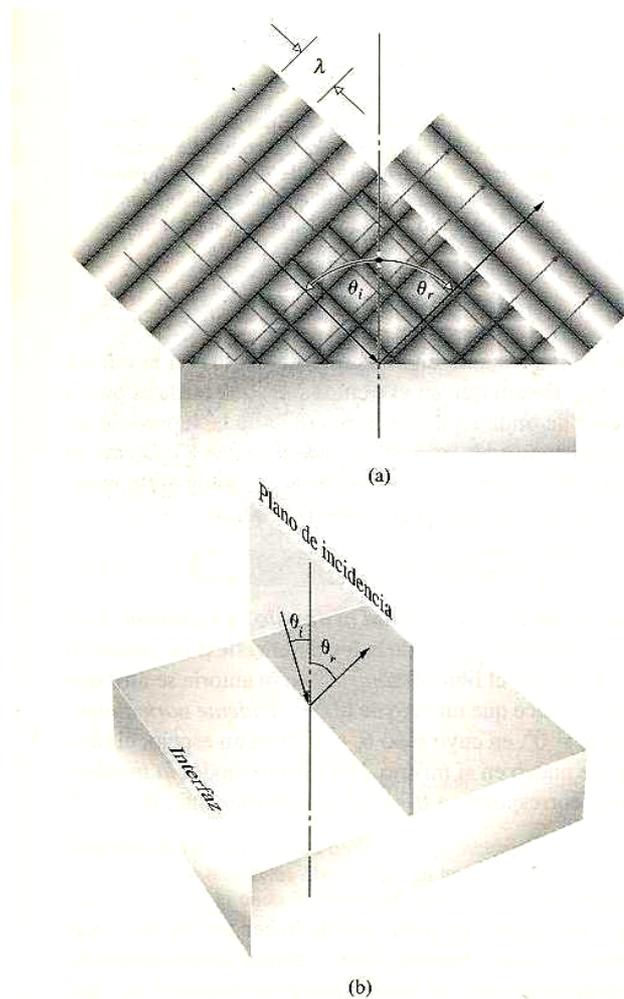


Figura 3.6 (a) Selección de un rayo que representa al haz de ondas planas. Tanto el ángulo de incidencia  $\theta_i$  como el ángulo de reflexión  $\theta_r$  se miden desde una perpendicular trazada en la superficie reflectora. (b) El rayo incidente y el reflejado determinan el plano de incidencia, que es perpendicular a la superficie reflectora.

La Figura 3.7 muestra un rayo de luz incidente sobre una superficie reflectora lisa, es decir, aquella en la que cualquier irregularidad existente sea pequeña comparada con la longitud de onda incidente. En este caso, la luz reemitida por millones y millones de átomos se combinará para formar un haz único bien definido en un proceso denominado *reflexión especular* (del término *speculum*, empleado en la antigüedad para designar la aleación común del espejo). Siempre que las irregularidades de la

superficie sean pequeñas comparadas con  $\lambda$ , los trenes de onda dispersados seguirán llegando más o menos en fase.

Por otro lado, cuando la superficie es rugosa comparada con  $\lambda$ , pese a que el ángulo de incidencia será igual al ángulo de reflexión para cada rayo, el conjunto de todos ellos aparecerá por doquier, constituyendo lo que se denomina la *reflexión difusa* (Figura 3.7 b). Estas dos condiciones son extremas, el comportamiento de reflexión de la mayoría de las superficies se encuentra en algún punto entre ambas.

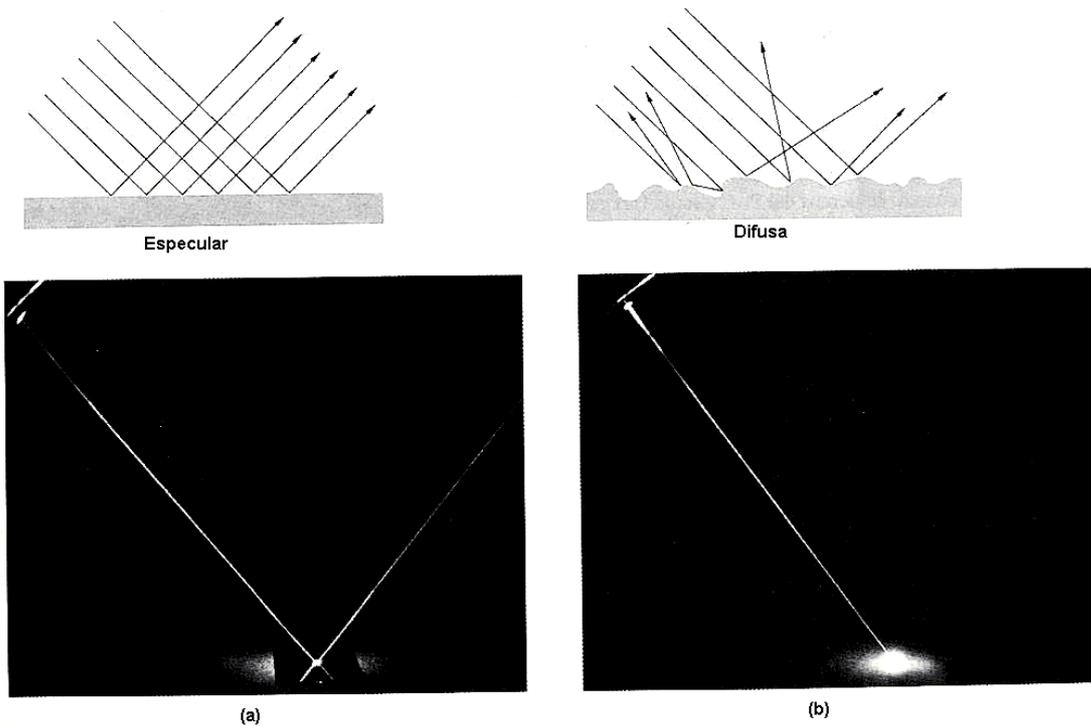


Figura 3.7 (a) Reflexión especular. (b) Reflexión difusa. [8]

### 3.5 Espejos de Primera Superficie

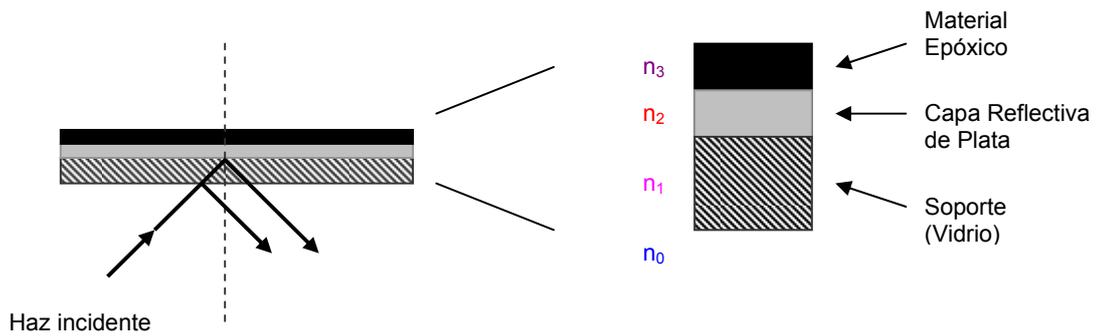
Para construir concentradores y hornos solares y en general para cualquier dispositivo con aplicaciones ópticas, se requiere de superficies reflectivas de alta calidad con la propiedad de alta reflectancia, por lo menos en el intervalo visible del espectro electromagnético [11,14].

En el caso de los espejos de primera superficie para aplicaciones solares generalmente, las condiciones ambientales a las que son sometidos son extremas, por lo que resulta necesario proteger la capa reflectiva con un recubrimiento duro que soporte dichas situaciones extremas pero que al mismo tiempo no interfiera con las propiedades ópticas de la capa reflectiva [11,6].

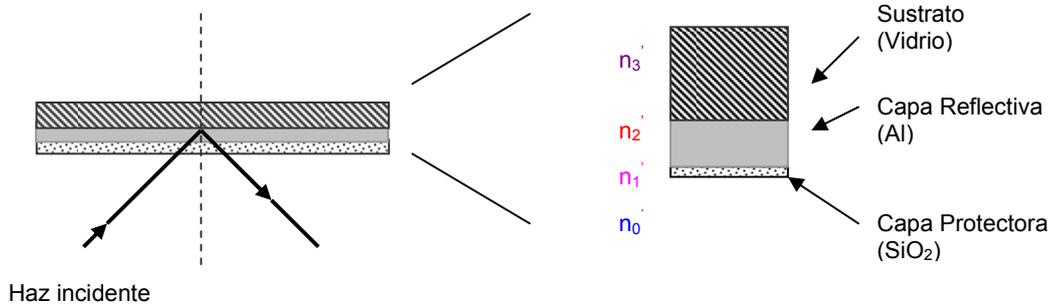
En este trabajo se considera un espejo de primera superficie como aquél que posee una capa reflectiva (sobre la que incide el haz) sobre un soporte mecánico, que para este caso es vidrio. Con el objeto de destacar las características de estos dispositivos con respecto a los espejos convencionales, en la Figura 3.8 se hace la comparación entre ambos espejos.

En la Figura 3.8 (a) se muestra el arreglo que corresponde a un espejo común, donde el soporte mecánico es un material sólido transparente como es el caso del vidrio, acrílico o PVC, por citar algunos. La capa reflectiva de plata, se deposita en la superficie interna del soporte (generalmente se deposita por electrólisis química), además, una capa de material polimérico o epóxico (absorbente de luz) protege a la capa reflectiva de las agresiones del medio ambiente, por ejemplo, de la humedad, del oxígeno y de los abrasivos ambientales.

Cuando se coloca una fuente luminosa frente a este arreglo, el haz incide sobre el soporte mecánico antes de que alcance la capa reflectiva. Debido a este primer paso por el medio del soporte, se generan pérdidas por una primera reflexión en la superficie y como consecuencia, el haz incidente en la capa reflectiva se ve disminuido en función del índice de refracción y el espesor del soporte. Al producto espesor-índice de refracción ( $d \cdot n_m$ ) se le denomina espesor óptico. Una vez que el haz incide en la capa reflectiva, este se refleja y el efecto absorbente se repite por lo que haz reflejado es sólo una fracción del haz incidente. Cabe destacar que en los espejos comunes de segunda superficie, el espesor óptico de la capa reflectiva y la calidad del soporte mecánico no son factores relevantes para su diseño y construcción [6].



a) Espejo común de segunda superficie



b) Espejo de primera superficie

Figura 3.8 Estructura de un espejo común y un espejo de primera superficie. Las letras  $n$ , se refieren a los índices de refracción de cada medio.

En la Figura 3.8 (b), se muestra el arreglo que corresponde a un espejo de primera superficie, donde el haz incidente que viaja por el aire ( $n_0 = 1$ ) incide directamente en la capa reflectiva de índice de refracción  $n_2$ . El resultado es que una fracción mayor del haz incidente se refleja debido a la ausencia de un material intermedio. Sin embargo, en el diseño y construcción de los espejos de primera superficie es necesario controlar las propiedades ópticas de la capa reflectiva.

En la mayoría de las aplicaciones de los espejos de primera superficie, la capa reflectiva está expuesta al medio ambiente por lo que sufre degradación en su

capacidad de reflexión, además de que se mantiene expuesta a ralladuras por un manejo inadecuado, entre otras cosas. Para evitar el proceso de degradación por oxidación, corrosión o daños físicos provocados, la película reflectiva se recubre con una capa delgada protectora y transparente. La selección de las capas reflectiva y protectora dependen directamente de la aplicación que se le dé al espejo y para este trabajo los espejos tendrán aplicaciones solares, por lo que resulta óptimo elegir al Aluminio (Al) como capa reflectiva, por sus propiedades ópticas; y al Dióxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ) como capa protectora, puesto que es totalmente transparente y por lo tanto, no afecta las propiedades de la capa reflectiva.

### 3.6 La reflectancia

Los materiales se comportan selectivamente con respecto a la radiación incidente, esto significa que la cantidad de energía que absorben, reflejan y transmiten es diferente para cada longitud de onda y para la dirección que incide esta energía. Por supuesto, depende también de la naturaleza y superficie de los materiales.

Un espejo es un dispositivo óptico capaz de reflejar especularmente un haz de luz incidente. En los espejos planos, el haz de luz **I** incide con un ángulo  $\alpha$  y se refleja con ese mismo ángulo, Figura 3.9. **R** en la Figura 3.9, representa el haz reflejado y **T** el haz transmitido, por supuesto, la relación directa es:  $I = R + T$ .

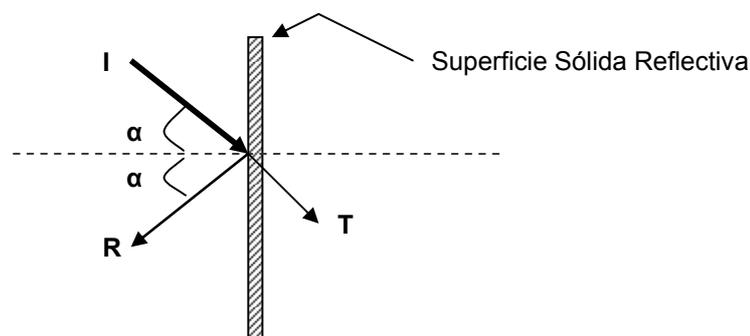


Figura 3.9 Haz Incidente, Reflejado y Transmitido.

Si consideramos el caso más simple para el arreglo mostrado en la Figura 3.9, **I** es un haz monocromático en el intervalo visible de la radiación solar, es decir, de 100 nm a 1000 nm para este trabajo. **R** es el haz reflejado por la superficie y **T** la fracción transmitida del haz, que depende directamente del espesor, el acabado superficial y la naturaleza de la capa reflectiva. Sin embargo, en el caso real el haz es policromático y en consecuencia **R** es la suma de todos los haces monocromáticos reflejados, es decir, **R<sub>i</sub>** es diferente para cada longitud de onda en el intervalo.

De tal forma, tenemos:

$$I = N_1(\lambda_1) + N_2(\lambda_2) + N_3(\lambda_3) + N_4(\lambda_4) + \dots + N_i(\lambda_i) \quad 3.1$$

$$R = N'_1(\lambda_1) + N'_2(\lambda_2) + N'_3(\lambda_3) + N'_4(\lambda_4) + \dots + N'_i(\lambda_i) \quad 3.2$$

En donde **N<sub>i</sub>** es el número de fotones incidente por unidad de tiempo y **N'<sub>i</sub>** es el número de fotones reflejados.

En el caso ideal **N = N'**, es decir, el rayo incidente sería igual al reflejado, sin embargo en el caso real **N > N'** y la fracción depende de la absorptividad (**a**) y del espesor de la capa reflectiva. Por supuesto, la calidad de la superficie reflectiva es fundamental para evitar al máximo la reflexión difusa del sistema y el espesor para reducir la transmitancia.

En el caso de los espejos de segunda superficie, antes de que el haz incida sobre la capa reflectiva, incide sobre el soporte mecánico transparente, el vidrio para este caso. Debido a lo anterior, el haz incidente tiene pérdidas debido a la reflexión primaria y a la absorptancia, para después incidir en la capa reflectiva; a la salida el haz reflejado vuelve a tener pérdidas al atravesar nuevamente el soporte mecánico, por lo que la reflexión total dará como resultado un haz mucho menos intenso que el incidente.

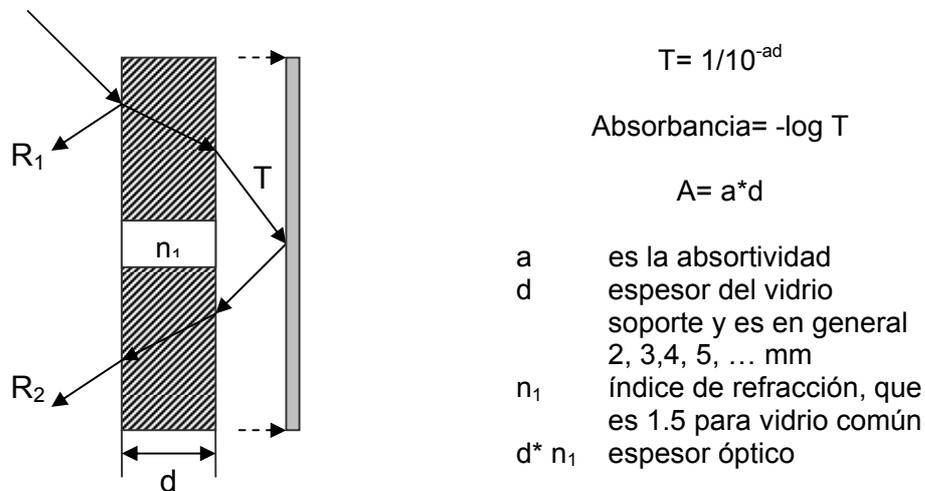


Figura 3.10 La transmitancia, la absorbancia y la reflectancia.

En la Figura 3.10, el material soporte tiene un coeficiente de absorción  $a$  y un espesor  $d$ , ambos parámetros se relacionan con la transmitancia  $T$  de acuerdo a la siguiente relación:

$$T = 1/10^{-ad} \quad 3.3$$

Si el espesor  $d$  tiende a cero, entonces la transmitancia tiende al 100%, por supuesto, el valor del coeficiente de absorción (absortividad)  $a$  es una constante que depende del material y tiene variaciones respecto de la longitud de onda del haz incidente. [8].

Para este trabajo la capa reflectiva de Aluminio (Al) se protege con un recubrimiento duro y "transparente", Dióxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ), en forma de capa muy delgada que debe cumplir con la condición de máxima transmitancia en todas las longitudes de onda, para que no interfiera con las propiedades ópticas de la capa reflectiva y que al mismo tiempo la proteja de las agresiones del medio ambiente y evite su degradación.

En base a lo anterior y con el objeto de que tengamos un sistema autosostenido, la película reflectiva se deposita sobre un soporte mecánico transparente (vidrio, para este caso), como se muestra en la Figura 3.11.

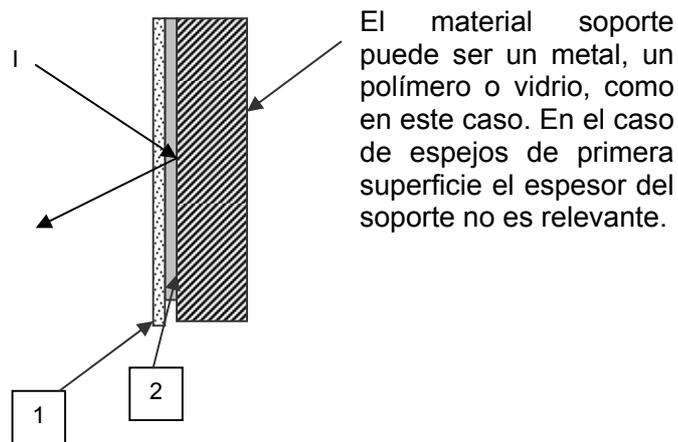


Figura 3.11 Espejo de primera superficie recubierto.

De acuerdo a la Figura 3.11, la capa protectora (1) debe cubrir completamente la capa reflectiva (2) y el espesor de la capa reflectiva deberá ser lo suficientemente grueso para así minimizar la transmitancia del haz incidente  $I$ .

### 3.7 Concentradores de energía solar

Con la finalidad de ofrecer una mejor visión de la aplicación que tendrán los espejos de primera superficie que se construyeron en este trabajo, se revisa brevemente el concepto de *concentradores solares* y algunas de sus propiedades relevantes.

La energía solar que incide sobre la superficie de la Tierra es de baja intensidad, en consecuencia, para lograr relativamente altas temperaturas en un sistema se hace necesario incrementar la densidad de la energía solar a través de concentradores. En la mayoría de los concentradores solares se recurre a una gran superficie reflejante o refractante en donde se capta la energía –el sistema óptico– para posteriormente dirigir la radiación hacia un receptor, que incluye un absorbedor. En este último paso, la energía resulta ya del orden de 1.5 ó 2, hasta varias miles de veces la radiación solar que está llegando al sistema óptico. [11]

Las pérdidas de calor en un concentrador solar se pueden reducir a partir de la disminución del área del absorbedor con respecto a la del sistema óptico, sin embargo,

existen otras pérdidas que de igual forma son relevantes, tal es el caso de las pérdidas ópticas resultado del sistema óptico y el receptor ó las pérdidas que se dan cuando no se toma en cuenta la radiación difusa, puesto que, en la mayoría de los concentradores se opera únicamente con la componente directa de la radiación solar.

Existe una variedad muy grande de concentradores solares, sin embargo, en la práctica se clasifican en dos grandes grupos: de *enfoque* y *fijos*.

Los del primer grupo, permiten concentrar la radiación e incrementar la temperatura de operación del sistema de manera muy significativa, pero presentan muchas dificultades técnicas. Por ejemplo, deben orientarse continuamente con gran exactitud para seguir al Sol y así poder dirigir de manera precisa la radiación directa hacia el receptor; además, el acabado de las superficies que componen el sistema óptico no sólo deben ser de alta calidad, sino también deben mantener esta alta calidad por largos periodos, es decir, que su deterioro por la lluvia, la oxidación, el polvo, etc. sea mínima. De igual manera, las exigencias para las demás propiedades son mayores: altas temperaturas en el absorbedor, en el fluido de trabajo, en los aislantes, etc. [11]

Por otra parte, los concentradores fijos poseen menos desventajas que los de enfoque, pero a diferencia de los anteriores, sólo permiten incrementar de forma moderada la radiación solar.

Los espejos de primera superficie construidos en el presente trabajo, se pretenden utilizar en un concentrador solar tipo parabólico, es decir, de *enfoque*, puesto que, a pesar de las desventajas mencionadas resultan arreglos eficientes en el sentido de incremento de la radiación. Además, el Instituto de Ingeniería tiene ya experiencia con este tipo de concentradores, pues son los que están instalados en su Planta Solar.

### **3.7.1 Concentradores Parabólicos**

En este apartado se revisan brevemente las propiedades más importantes de los concentradores parabólicos, esto con la finalidad de tener noción de lo que será la principal aplicación de los espejos construidos en este trabajo, pues aunque la finalidad

del trabajo no son los concentradores solares, ni su análisis, se considera pertinente conocer al menos como es que funcionan. De igual forma se mencionan algunas cifras de eficiencias esperadas y reales de este tipo de concentradores.

En todos los concentradores de enfoque, la *razón de concentración*  $C$  se define como el cociente del área efectiva de apertura  $A_a$  –es decir, el área proyectada no sombreada del sistema óptico– al área del absorbedor de energía solar  $A_r$ . en el caso de un colector plano resulta obvio que  $C = A_a / A_r$  es la unidad. [11]

En la Figura 3.12 se muestra el esquema de un concentrador tipo parabólico, que como se mencionó, permite alcanzar razones de concentración muy altas. El disco solar visto desde la tierra, subtende un ángulo de  $32'$  de arco cuando se encuentra a la distancia media del Sol. Por otro lado, en todos los concentradores de enfoque es de suma importancia que el disco solar sea enfocado por el sistema óptico sobre el absorbedor. Si observamos el concentrador de enfoque lineal mostrado en la Figura 3.12 vemos que, el ducto de sección elíptica localizado en el foco de la parábola permite la extracción del calor útil a través de un fluido de trabajo. El foco se encuentra en la línea  $B-B'$  a una distancia  $a/2$  del punto  $A$  y al doble de la distancia del punto  $B$ . De aquí que la mayor concentración que puede obtenerse, sería con un absorbedor de tamaño mínimo que contenga la imagen del disco solar. El eje mayor  $E$  de la elipse puede determinarse por el haz reflejado por el sistema óptico en el borde de éste. O bien,  $E = (a) (\text{sen } 32')$ . De igual forma, el eje menor de la elipse se determina por la relación:  $e = (a/2) (\text{sen } 32')$ . Dado que la elipse tiene semiejes  $E/2$  y  $E/4$ , su perímetro será aproximadamente:  $(4/3)\pi E$ . Así tenemos que finalmente, la *razón de concentración máxima* para un arreglo como éste es igual a [11]:

$$C = A_a / A_r \approx 2a / (4/3 \pi E) = 8 / (3 \pi \text{sen} 32') = 91 \quad 3.4$$

Sin embargo este valor calculado no es posible conseguirlo en la práctica, puesto que aunque la razón de concentración es independiente del tamaño, existen pérdidas inherentes por reflexión en el sistema óptico, además de suciedad, sombreado, etc. Este tipo de concentrador se emplea comúnmente en aplicaciones que requieren altas

temperaturas, debido que se pueden calentar gases o líquidos hasta temperaturas del orden de 300 °C.

### **3.8 Estado actual de la tecnología de los concentradores solares**

En las líneas siguientes se revisa brevemente el estado de la tecnología solar, incluyendo algunos valores referentes a eficiencias de las plantas solares más comunes, como las de *Canal Parabólico*, que es el tipo que se pretende construir con los espejos dobles producidos, las plantas de generación por *Torres de Receptor Central* y el *Sistema de Platos Parabólicos con motor*, entre los más importantes. Con esta revisión se pretende dar una visión acerca del desarrollo de la Energía Solar, sobre todo con respecto al tipo de plantas solares para el que finalmente se utilizarán los espejos de primera superficie.

En la Figura 3.12 [22], se presenta un esquema de los tres tipos de plantas solares mencionados. El primero, es de tipo *Canal Parabólico*, en este tipo de sistemas se utilizan concentradores parabólicos lineales que como ya se mencionó, enfocan la luz solar hacia un receptor que se localiza a lo largo de toda la línea focal del receptor. La energía solar es absorbida por un fluido de trabajo (generalmente, aceite sintético, o en sistemas avanzados, vapor), que corre a través de tuberías hasta llegar a una estación central con una turbina de vapor convencional. En el caso de las *Torres de Receptor Central* se trabaja con un campo de espejos montados en un riel de dos ejes, los espejos reflejan la energía solar hacia un receptor que se coloca en la parte más alta de una torre localizada en el centro, de igual forma, la energía es absorbida por un fluido de trabajo (en este caso es aire o sales eutécticas, que cambian de fase con la temperatura), que de igual manera se usa para generar vapor que pasa a una turbina de vapor común. Finalmente, el sistema de platos con motor, utiliza platos concentradores parabólicos para enfocar la luz solar hacia un receptor térmico –que tiene un generador de calor y que se localiza en el foco del plato– para así, generar la potencia.

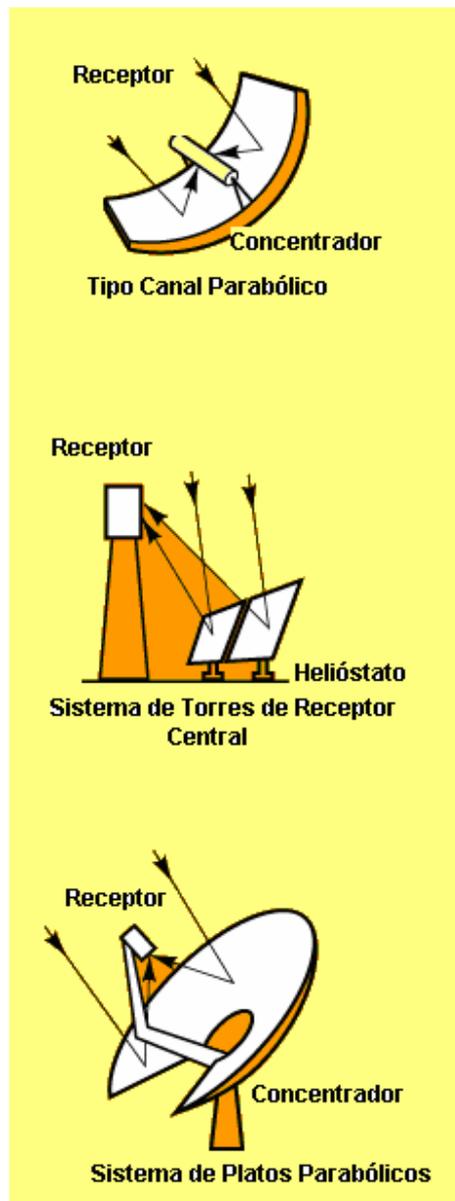


Figura 3.12 Sistemas típicos de generación de potencia con energía solar.

Adicionalmente, en la Tabla 3.1 [22] se muestran algunas cifras de la eficiencia de estos sistemas.

<b>Características de los Sistemas de Potencia con Concentradores Solares</b>			
<b>Tipo de Sistema</b>	<b>Eficiencia Pico</b>	<b>Eficiencia Anual</b>	<b>Factor de Capacidad Anual</b>
Canal Parabólico	21%	10 a 12% (d) 14 a 18% (p)	24% (d)
Torre de Potencia	23%	14 a 19% (p)	25 a 70% (p)
Plato Parabólico	29%	18 a 23% (p)	25% (p)
(d) = demostrada; (p) = proyectada; El factor de capacidad anual se refiere a la fracción del año en que los sistemas pueden entregar la tasa de potencia esperada.			

Tabla 3.1 Factores de Eficiencia de los sistemas típicos de generación a partir de energía solar [22].

Durante los últimos 5 años este tipo de sistemas han evolucionado y presentan hasta un 30% de reducción en costos de operación y mantenimiento, este es el resultado del desarrollo de nuevas tecnologías y programas de investigación y desarrollo. De manera particular, en los sistemas tipo *canal parabólico*, además de la reducción de costos, se han conseguido avances a partir de ciertas modificaciones:

- Mejorar los campos colectores a partir de bajos costos y de la construcción de concentradores durables con estructuras de soporte ligeras que posean además, controladores optimizados.
- Aumentar la eficiencia del sistema a partir de la sustitución del agua por un aceite sintético como el fluido para transferir el calor.
- Optimización de los procesos de encendido y en las estrategias de control.
- Desarrollo de proyectos avanzados de sistemas híbridos de energía solar con energéticos fósiles, especialmente, el acoplamiento con plantas de ciclo combinado.

Todas estas modificaciones se han implementado en los distintos lugares del mundo donde existen sistemas de generación de potencia a partir de energía solar. En la Figura 3.13 [22], se observan imágenes de algunas plantas instaladas en diferentes lugares del mundo.



Torres de Receptor Central, Barstow, California.



Sistemas tipo Canal Parabólico, Suroeste de California.



Platos Parabólicos, Planta Solar de Almería, España

Figura 3.13 Imágenes de sistemas solares instalados en distintos lugares.

### 3.9 Caracterización de los espejos dobles de primera superficie

Como se ha mencionado ya, a partir de la correcta aplicación de un método de crecimiento (físico o químico) se obtiene una película o recubrimiento, según sea el caso, sin embargo, no todas las propiedades del depósito se pueden conocer a partir

del proceso de crecimiento; puesto que hay ciertos factores que son ajenos al mismo y que pueden modificar una o varias de las propiedades predecibles. Es por todo lo anterior que resulta necesario hacer una evaluación directa de las propiedades del depósito, por supuesto, se evaluarán las propiedades relevantes de acuerdo a la aplicación de la película. Al conjunto de pruebas y evaluación directa de las propiedades relevantes se le denomina generalmente, *caracterización*.

Durante los últimos años, la necesidad de caracterizar películas y recubrimientos se ha hecho cada vez más necesaria, lo que ha ocasionado la optimización de las técnicas de análisis, buscando una mayor cantidad de información acerca de las propiedades de las películas delgadas. La información que puede obtenerse de una película delgada, depende del proceso de crecimiento, del tipo de sustrato y de la elección correcta de la técnica de análisis, considerando por supuesto, que las técnicas tienen sensibilidad y resoluciones diferentes, además de que algunas resultan destructivas [5].

La caracterización de una película delgada permite entre otras cosas:

- Determinar el efecto de las condiciones de depósito sobre las propiedades y la estructura del material.
- Establece los límites y funcionalidad del depósito para una cierta aplicación.
- Puede establecer las condiciones de degradación del material base.

La ciencia y tecnología de las películas delgadas surgió con el aumento en el uso de éste tipo de películas para fines científicos, por ejemplo, la industria microelectrónica y en la actualidad, la energía solar. Lo anterior obliga a entender la naturaleza intrínseca de los depósitos, lo que se da a partir de la aplicación de las técnicas de análisis. En general, la evaluación de las siguientes tres categorías proporciona la información básica de un depósito, dependiendo claro de la aplicación: *el espesor, la morfología y estructura y la composición química*.

Para este caso resulta necesario evaluar el *espesor de las capas depositadas, la reflectancia de la capa metálica, la composición química de los depósitos y la adherencia de las capas*. La morfología resulta una propiedad opcional para este caso.

Para evaluar las propiedades mencionadas, se utilizaron las siguientes técnicas de análisis: *AFM (Atomic Force Microscopy)* para determinación de espesores y topografía de las muestras y *RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)*, para análisis químico estequiométrico, espesores y evaluación de la adherencia. La reflectancia especular solar total se evaluó con un *Reflectómetro*. Los resultados obtenidos con éstas técnicas se revisan en el siguiente capítulo.

## **CAPÍTULO IV: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

En este capítulo se revisan la instrumentación y los métodos utilizados para la construcción de los espejos concentradores dobles de primera superficie, por supuesto, se incluye la descripción del sistema de crecimiento de películas delgadas ubicado en el Laboratorio de Alto Vacío y Películas Delgadas del Departamento de Física Experimental del Instituto de Física. Hemos dicho ya que para crecer las películas delgadas, es necesario tener un sustrato sólido que soporte las distintas capas de depósito, en este trabajo se utilizaron sustratos de vidrio comercial de dimensiones 2 pulg. x 2 pulg. con 2 mm de espesor. Las dimensiones de los sustratos dependen básicamente del tamaño de las fuentes de Sputtering tipo magnetrón (3 pulg. de diámetro), que se utilizaron en el proceso.

El proceso de construcción de los espejos de primera superficie inicia con la limpieza de los sustratos de vidrio, para eliminar al máximo la contaminación superficial. La limpieza es fundamental en la caracterización y calidad de las películas delgadas, puesto que ofrece seguridad sobre la pureza del depósito y además hay una mejor adherencia de la película con el sustrato.

### **4.1 Descripción del sistema de crecimiento**

El sistema de crecimiento está integrado por una cámara de alto vacío con su respectivo sistema de bombeo. En la Figura 4.1 se muestra el arreglo del sistema de crecimiento con todos sus componentes.

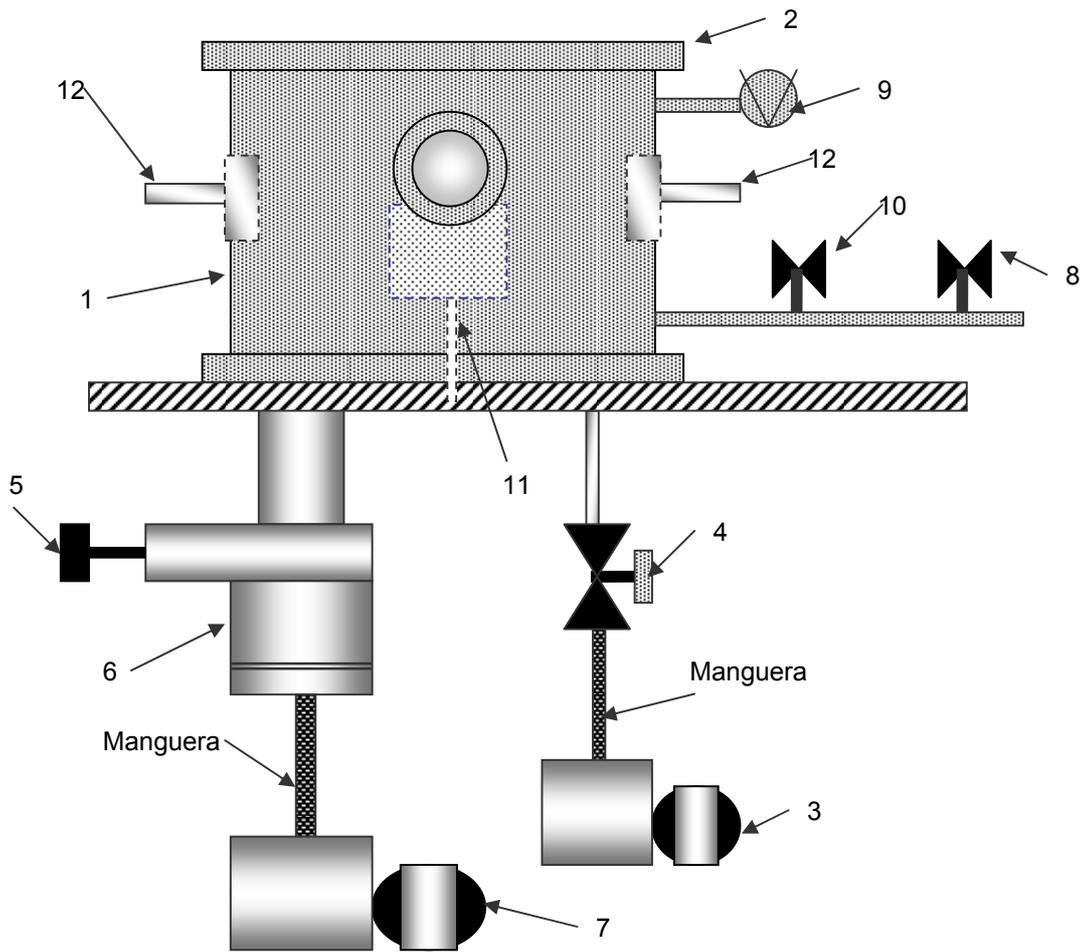


Figura 4.1 Sistema de crecimiento de películas delgadas.

Donde:

1. Cámara de Proceso.
2. Tapa del Sistema de Crecimiento.
3. Bomba de Paletas Deslizantes para el prevacío.
4. Válvula de succión de la línea de prevacío.
5. Válvula de succión de la línea de alto vacío.
6. Bomba Turbo Molecular de 150 lt/seg en brida ISO 100.
7. Bomba de apoyo de la bomba turbo molecular.
8. Sistema de inyección y control de gas de trabajo.
9. Sensores de vacío.

- 10. Válvulas de ventilación.
- 11. Porta sustratos
- 12. Magnetrones con sistema de enfriamiento.

#### 4.1.1 Cámara de Proceso

La cámara de proceso utilizada para crecer las películas delgadas, es de geometría cilíndrica y está construida en Acero Inoxidable tipo 304L, el cual posee las propiedades químicas y físicas que permiten su uso para el alto y ultra alto vacío. La cámara de proceso cuenta con diferentes puertos, dos para los dos sensores de bajo y alto vacío, 2 ventanas de observación, 1 válvula de control para la entrada del gas de trabajo, 4 puertos de ventilación, 1 puerto para cada bomba de alto y bajo vacío; además de los dos puertos de ensamble de las dos fuentes de sputtering tipo magnetrón, cuyo cuerpo se encuentra dentro de la cámara de proceso. La cámara tiene como dimensiones, 38.5 cm de altura y 43.18 cm de diámetro interno. A partir de estos datos, es posible calcular la carga de inicial (C.I.) de gas con ayuda de la expresión:

$$pV = C.I. \quad 4.1$$

donde  $V = 56378 \text{ cm}^3$  y con una presión atmosférica de 580 mm de Hg (presión para la Ciudad de México) y  $20^\circ\text{C}$  como temperatura promedio en el Laboratorio, obtenemos una carga inicial de:  $32\ 712 \text{ Torr} \times \text{Lt}$ .

Con:  $1 \text{ mm de Hg} = 1 \text{ Torr} = 133 \text{ Pa}$

$1 \text{ Lt} = 1000 \text{ cm}^3$

#### 4.1.2 Tapa superior del sistema de crecimiento

El material para la brida circular ciega (tapa) de la cámara de crecimiento, tiene que ser resistente al esfuerzo mecánico que se genera cuando baja la presión dentro de la cámara de proceso. La tapa de la cámara de crecimiento es de Acero Inoxidable tipo 304L, tiene un diámetro de 51.0 cm con un espesor de 1.3 cm.

#### 4.1.3 Bomba Mecánica de Paletas Deslizantes

La bomba mecánica de paletas deslizantes, también llamada bomba de bajo vacío, baja la presión en la cámara de proceso, que inicialmente es la presión atmosférica

(580 Torr), hasta una presión de  $10^{-3}$  Torr. Es importante que la bomba de bajo vacío alcance por completo este valor de presión, puesto que es necesario para que entre en funcionamiento la bomba de alto vacío (bomba turbomolecular), pues ésta opera justo a partir de este intervalo de presión.

La bomba remueve los gases que se encuentran dentro de la cámara, a través del principio de expansión-compresión con una presión mayor que la atmósfera, permitiendo expulsarlos hacia fuera.

El tiempo de bombeo teórico  $t$ , se puede calcular a partir de la siguiente ecuación de bombeo,

$$p = p_0 e^{-St/V} \quad 4.2$$

En donde  $p$  es la presión obtenida,  $p_0$  es la presión inicial,  $S$  es la velocidad de bombeo de la bomba en l/seg y  $V$  el volumen de la cámara. Sin embargo, en la realidad, el tiempo de bombeo depende de otros factores ajenos a esta ecuación, como la conductancia de la línea, las condiciones de limpieza de la cámara, la humedad dentro de la misma, la limpieza de los sustratos y en general, de cualquier cosa que se encuentre dentro de la cámara de proceso.

La bomba de bajo vacío que está acoplada al sistema de crecimiento tiene un desplazamiento de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ .

#### **4.1.4 Válvula de bajo vacío**

Una válvula en la línea de vacío tiene como objetivo aislar o interconectar secciones para mantener la hermeticidad del sistema. Generalmente, se usan válvulas manuales que tienen un arosello como elemento de cierre; la atmósfera se aísla mediante un fuelle o manguera flexible de acero inoxidable.

La válvula de la línea de bajo vacío es lineal y tiene como función principal aislar la cámara de crecimiento de la bomba de bajo vacío, la válvula debe mantenerse abierta sólo hasta que la presión atmosférica baje a  $10^{-3}$  Torr y debe cerrarse antes de que la bomba turbo molecular entre en operación, esto con la finalidad de evitar la contaminación de la cámara con vapores de aceite de la bomba.

#### **4.1.5 Válvula de alto vacío**

Esta válvula tiene por objeto aislar la región de alto vacío en la brida de succión de la bomba turbo molecular de la cámara de proceso. La válvula es de acero inoxidable y sus bridas de acoplamiento son tipo ISO 100 K con arosellos de vitón, que tienen una baja presión de vapor y cada uno con sus centradores de acero inoxidable tipo 304L.

#### **4.1.6 Bomba Turbo Molecular**

La bomba de alto vacío del sistema del crecimiento es una bomba turbo molecular de 150 lt/seg nominal, está instalada en la cámara a través de una válvula de alto vacío y tiene como función seguir bajando y manteniendo el alto vacío dentro de la cámara a partir de  $10^{-3}$  Torr, y hasta aproximadamente  $10^{-6}$  Torr. Este tipo de bombas mantienen su velocidad de bombeo constante en el intervalo que va de  $10^{-3}$  Torr hasta  $10^{-9}$  Torr; esta característica permite que la bomba sea eficiente en todo el intervalo de operación. Las bombas turbo moleculares funcionan en base al principio de arrastre molecular, provocado por una serie de “cuchillas” ordenadas de manera semejante a la turbina de un avión y que se localizan en el interior del cuerpo de la bomba. La posición de estas cuchillas provoca la expulsión de las partículas provenientes de la cámara de proceso hacia la parte baja, en donde se localiza la salida de la bomba. Después de la válvula de alto vacío, la bomba reduce su velocidad de bombeo nominal a una velocidad efectiva de 80 lt/seg.

##### **4.1.6.1 Bomba de apoyo de la bomba turbo molecular**

La bomba de apoyo para la bomba turbo molecular, es una bomba de paletas deslizantes que se coloca a la salida de la bomba de alto vacío y permite expulsar los gases provenientes de la cámara hacia la atmósfera.

#### **4.1.7 Sistema de control e inyección del gas de trabajo**

El proceso del sputtering necesita de un gas de trabajo que se ionizará y será el responsable de la erosión del material blanco, además el flujo del gas de trabajo debe ser continuo y estacionario. Para lograr lo anterior la cámara de proceso tiene instalado un sistema automatizado de control de gas que se compone de una válvula electrónica que permite un gasto en el intervalo de 0 a 50 Sccs (Estándar centímetros cúbicos por

segundo). Un medidor absoluto total de tipo capacitivo, que está acoplado a la cámara, provee la señal de control. Este módulo de control de presión permite predeterminar la presión del estado estacionario y su intervalo de control va de  $8 \times 10^{-4}$  Torr hasta 1 Torr, cuando la presión del gas de trabajo en la línea de entrada es de 20 PSIA. La precisión del sensor es alta gracias a que está compensado en temperatura. Para este trabajo se utilizó como gas de trabajo Argón de alta pureza y como la línea del sistema de introducción es de Acero Inoxidable 304, se asegura la pureza del gas desde el tanque hasta la cámara de crecimiento.

#### **4.1.8 Sensor de bajo vacío**

Su función primordial es determinar la presión en el intervalo que va de la presión atmosférica, hasta que la bomba turbo molecular entra en operación (a partir de  $10^{-3}$  Torr). Es un medidor indirecto y de presión parcial, el principio físico asociado a él es la conductividad térmica de los gases; tiene como elemento sensible un filamento que se mantiene a una cierta temperatura que va cambiando de acuerdo al aumento o disminución de la densidad de los gases que se encuentran presentes en la cámara de proceso. El filamento se complementa con un par termoeléctrico que genera una diferencia de potencial proveniente de la temperatura de la unión, el cambio de temperatura por cambio de presión se traduce en un cambio de voltaje en el par al que se le asocia una presión.

Uno de los problemas asociados a estos instrumentos es que los gases residuales de la cámara de crecimiento tienen cierta conductividad térmica asociada a su naturaleza; por lo anterior, la presión que registra el medidor no es la real, sino la presión parcial del gas cuya conductividad térmica sea la más alta.

#### **4.1.9 Sensor de alto vacío**

El sensor de alto vacío es un cátodo frío tipo Pening. Un sensor de cátodo frío se compone de un ánodo central y un cátodo cilíndrico, un imán permanente produce un campo magnético perpendicular al campo eléctrico producido entre los electrodos (cuando se aplica un voltaje de por lo menos -2000 VCD). Las partículas del gas residual de la cámara se ionizan y generan una corriente que se amplifica

electrónicamente, la corriente iónica generada es proporcional a la medida de la presión de la cámara. El medidor deja de funcionar cuando la presión es alta, cercana a  $10^{-2}$  Torr, tiene la ventaja de soportar descargas y es de fácil mantenimiento y limpieza, por supuesto, el sensor está instalado dentro de la cámara de proceso y se enciende cuando la presión es menor a  $10^{-3}$  Torr.

#### **4.1.10 Válvula de ventilación**

El sistema cuenta con 4 válvulas de ventilación que sirven para “inyectar” gas a la cámara de crecimiento una vez que se ha realizado todo el proceso de depósito; esto es con la finalidad de romper el vacío al que se encuentra la cámara y poder sacar la muestra producida para después iniciar un nuevo proceso de crecimiento. En este caso se utilizó nitrógeno seco para ventear la cámara, puesto que evita un poco la oxidación y contaminación tanto de las películas delgadas como de la cámara.

#### **4.1.11 Porta-sustratos**

Para poder soportar los sustratos de vidrio frente a las fuentes de sputtering tipo magnetrón, se usó una placa de acero inoxidable de 5 pulg. x 5 pulg. la cual se fijó a una varilla (también de INOX) que se localiza en el centro de la cámara de crecimiento. La varilla central se puede mover desde el exterior de la cámara sin romper el vacío, esto es a través de un pasamuros de movimiento y para este caso el movimiento de la varilla se realizó manualmente. La idea de movimiento del sustrato es con la finalidad de que cuando se inicia la descarga, la parte trasera del porta-sustrato (que no sostiene al sustrato), reciba las impurezas de la primera erosión del blanco. Una vez que se limpia la superficie del blanco, se gira el porta sustrato para iniciar el crecimiento de la película delgada y poder así asegurar la pureza del depósito.

#### **4.1.12 Fuente de Sputtering tipo magnetrón**

Para generar el vapor que se deposita sobre el sustrato, es decir, la película delgada, se usan dos fuentes de sputtering tipo magnetrón idénticas. Cada fuente de sputtering tipo magnetrón es de geometría circular y ambas se construyeron en el Taller general del IFUNAM, los materiales que se usaron para la construcción de sus piezas son Aluminio 6063 y Acero Inoxidable 304 no magnético. La fuente de sputtering circular

permite erosionar blancos de 3 pulgadas de diámetro y de espesores de 0.127 mm hasta 3 mm, en el caso de blancos no magnéticos. Para blancos magnéticos la restricción es: 3 pulgadas de diámetro pero con sólo 0.127 mm de espesor.

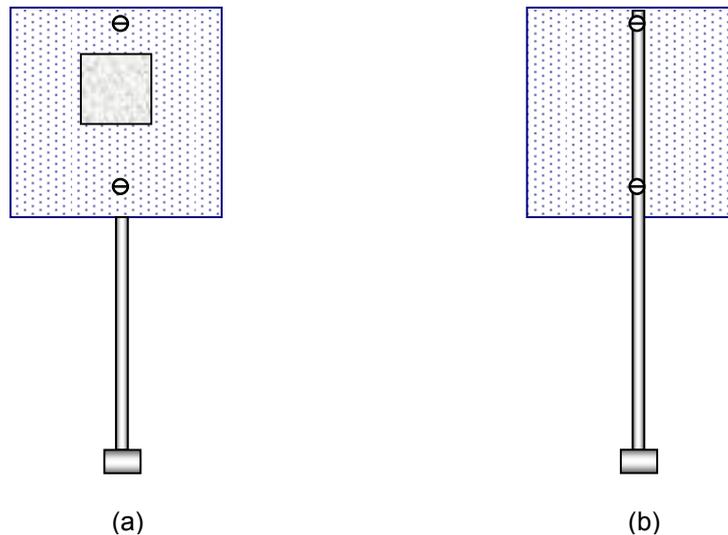


Figura 4.2 Porta sustratos, (a) vista frontal, la placa soporta el sustrato fijo, (b) vista trasera del sustrato que “recoge” las impurezas del blanco.

El campo magnético de la fuente de sputtering se encuentra compuesto por dos imanes de Samario-Cobalto (Sm-Co) [ver Figura 2.13] cuya intensidad máxima es de 2 kGauss. Es importante mencionar que las fuentes están diseñadas de tal manera que permiten que se alimenten con corriente directa, a través de una fuente de 1.5 kWatts, o bien, con una fuente de corriente alterna –en el intervalo de la radiofrecuencia– a 13.56 MHz y con potencia máxima de 600 Watts.

Las fuentes tipo magnetrón se encuentran ensambladas dentro de la cámara de proceso y se localizan una enfrente de la otra, esto con la finalidad de poder depositar las dos capas (Al y SiO<sub>2</sub>) sobre el mismo sustrato (girando el porta sustratos) sin romper el vacío alcanzado durante el proceso.

## 4.2 La presión base y la presión de trabajo del sistema

Sea la ecuación:

$$p = Q/S \quad 4.3$$

en donde  $p$  es la presión de la cámara en Torr,  $Q_{Ar}$  el gasto en Torr•litro/seg del gas de trabajo y  $S_{Ar}$  la velocidad de bombeo de la turbomolecular en litros/seg para el argón.

Cuando el gasto es igual a la velocidad de bombeo, la presión se convierte en la del estado estacionario y cuando  $Q$  tiende a cero, la presión dentro de la cámara disminuye hasta alcanzar lo que se conoce como *presión base* del sistema. Para nuestro caso, la presión base promedio del sistema es:

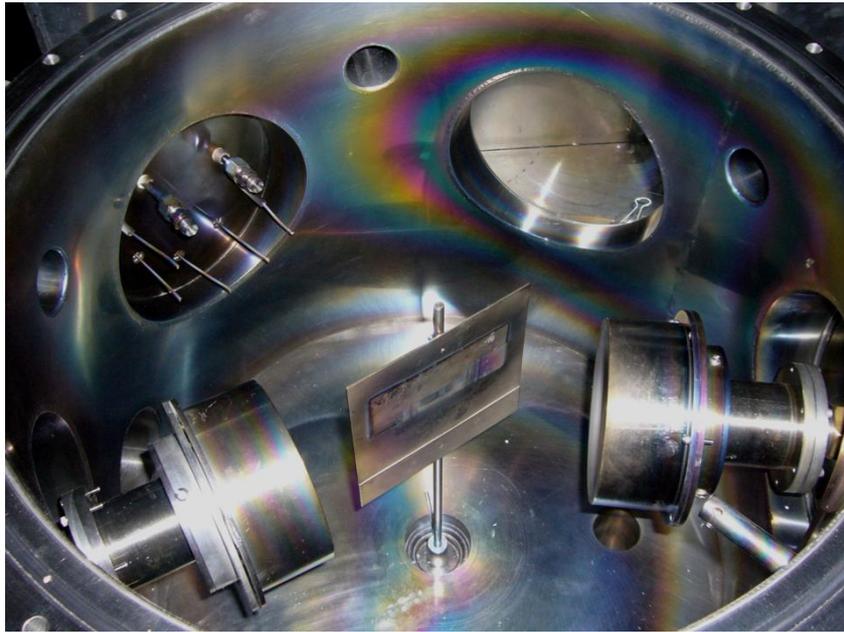
$$p_{base} = 9 \times 10^{-6} \text{ Torr}$$

Por otra parte, la *presión del estado estacionario* o *presión de trabajo* que se utilizó en los procesos:

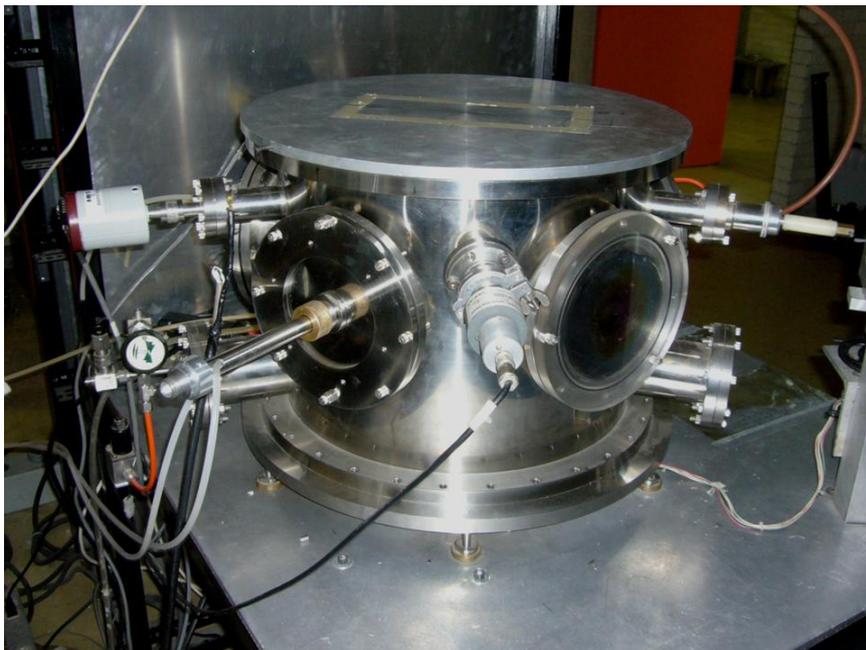
$$p_{trabajo} = p_{base} + p_{Ar} = 1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$$

La presión base de  $9 \times 10^{-6}$  Torr, asegura una presión parcial de oxígeno baja, lo que se traduce en una menor probabilidad de oxidación de las especies de sputtering que se transportan en forma de vapor; asegurando así una excelente calidad en los recubrimientos producidos; si la diferencia entre  $p_{trabajo}$  y  $p_{base}$  es grande, se asegura una muy alta producción de iones con lo que la corriente iónica en el cátodo aumenta considerablemente y en consecuencia, la tasa de erosión también crece.

En las Fotografías 4.1 y 4.2, se observa el interior y exterior, respectivamente, del sistema de crecimiento.



Fotografía 4.1 Sistema de Crecimiento, vista interior. En los costados se observan las dos fuentes de sputtering (magnetrones).



Fotografía 4.2 Sistema de crecimiento, vista exterior.

### 4.3 Parámetros de Crecimiento

Los parámetros que se tomaron en cuenta para el crecimiento de las capas reflectiva (Al) y protectora (SiO<sub>2</sub>) por el método de Sputtering fueron:

- La presión base de la cámara de proceso:  $9 \times 10^{-6}$  Torr
- La presión de trabajo de la cámara de proceso:  $1 \times 10^{-3}$  Torr
- La cantidad de argón de alta pureza (gas de trabajo) suministrada, dada en mV de acuerdo a las especificaciones del controlador del medidor capacitivo acoplado a la válvula de entrada del gas.
- La potencia suministrada al sistema: 214 W y 65 W, para el Aluminio y el Dióxido de silicio, respectivamente.
- El material del blanco: Aluminio (Al) y Dióxido de Silicio (SiO<sub>2</sub>).
- La distancia entre el blanco y el sustrato: 7 y 12 cm, para el dióxido de silicio y el Aluminio respectivamente.
- El tiempo de depósito: variante para cada muestra.
- La limpieza del sustrato.

### 4.4 Preparación de las muestras

Se prepararon aproximadamente 24 muestras de las cuales sólo se escogieron las más representativas, es decir, las de mejor calidad (a simple vista) para evaluarlas con las distintas técnicas de caracterización. Dentro del total de muestras preparadas se crecieron diferentes combinaciones entre el SiO<sub>2</sub> y el Al, esto con la finalidad de poder comparar sus propiedades y decidir cual de las combinaciones es la más apta para aplicación que se busca –espejos de primera superficie para concentradores solares–.

Las combinaciones construidas son:

1. Vidrio-SiO<sub>2</sub>
2. Vidrio-Al
3. Vidrio-SiO<sub>2</sub>-Al
4. Vidrio-SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub>
5. Vidrio-Al-SiO<sub>2</sub>

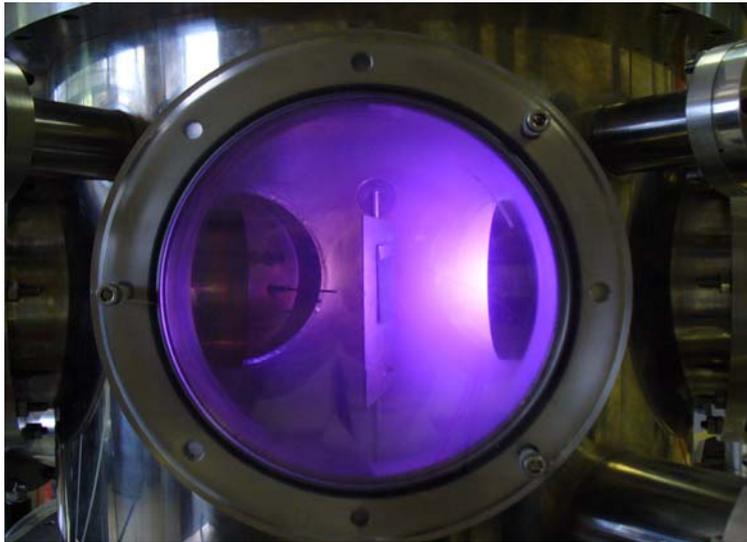
6. Vidrio-Al- SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub>
7. Vidrio-SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub>

Todas las combinaciones se construyeron sobre sustratos de vidrio comercial de 25 cm<sup>2</sup> de área total y a cada sustrato se le coloca una cinta adhesiva de baja presión de vapor (para poder marcar un “escalón” y medir los espesores), con lo que el área efectiva de depósito es de aproximadamente 20 cm<sup>2</sup>. A continuación se enlistan los pasos seguidos para el proceso de construcción de dichas combinaciones.

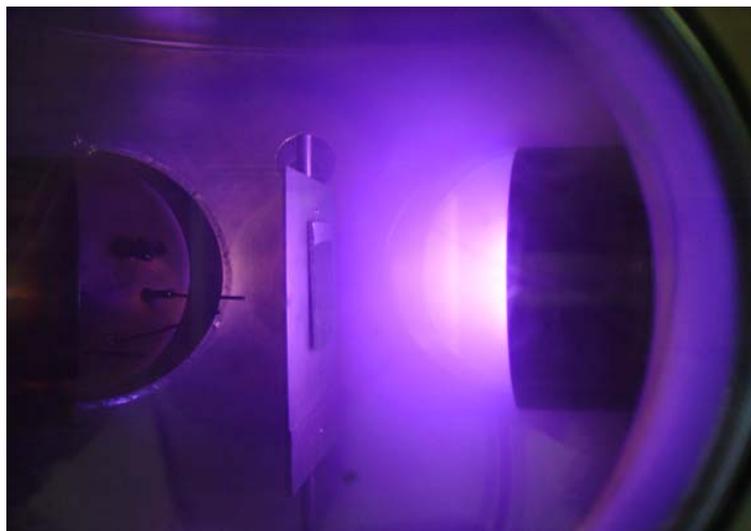
1. El primer paso del proceso de producción de las capas es la selección y la limpieza del sustrato, como se mencionó ya, en este caso se eligió vidrio comercial de 2 mm de espesor. El proceso de limpieza de los sustratos inicia con el lavado de los vidrios con jabón suave, esponja y agua corriente, posteriormente se introducen en una tina de ultrasonido por espacio de 15 minutos, para romper algunas moléculas de grasa que el jabón no puede disolver. Después del ultrasonido, los vidrios se rocían con un poco de alcohol isopropílico para eliminar el exceso de agua. Posteriormente, con el fin de eliminar de la superficie del vidrio cualquier residuo de polvo, grasa, impurezas del mismo vidrio, etc., los vidrios se sumergen en mezcla crómica por espacio de 24 horas. La mezcla crómica, es uno de los métodos más utilizados para asegurar la limpieza profunda de las superficies. El poder de limpieza de la mezcla crómica, se basa en las características altamente oxidantes que posee y que son el resultado de la adición de sales crómicas (Dicromato de potasio) a una concentración de ácido sulfúrico. Después de este paso, los vidrios se sacan de la mezcla crómica y se limpian con agua destilada en exceso hasta eliminar cualquier residuo de la mezcla, nuevamente se rocían con alcohol isopropílico para acelerar el secado y finalmente se dejan secar al ambiente, o bien, en algunos casos se utiliza una pistola de aire caliente. Durante este paso, es importante evaluar las superficies de los sustratos a través del mojado de la misma. A esto se le conoce como “water-break-test” [10]: “si una superficie limpia se extrae de un recipiente con agua pura, una película continua de agua permanece en su superficie”.

2. Una vez que el sustrato está seco, se coloca una cinta adhesiva de baja presión de vapor, con la finalidad de poder medir el espesor posteriormente.
3. El sustrato se coloca en el porta sustrato para posteriormente, introducirse en la cámara de proceso. Se cierra la cámara y todas sus válvulas de venteo.
4. Se procede al bombeo de la cámara hasta llegar a la presión base del sistema de crecimiento:  $9 \times 10^{-6}$  Torr. Es importante mencionar que el tiempo de bombeo con y sin sustrato sólo difiere unos cuantos minutos, lo que significa que los sustratos tienen muy poco agua adsorbida y la presión de vapor generada por el agua es despreciable.
5. Se fija la presión de trabajo en el controlador automático y se abre la válvula para introducir el gas de trabajo hasta una presión de trabajo promedio de  $1 \times 10^{-3}$  Torr.
6. Se refrigera la fuente de sputtering tipo magnetrón con agua a  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  y un gasto aproximado de 1.5 gpm.
7. Se aplica la diferencia de potencial a través de una fuente de corriente alterna de radiofrecuencia (13.56 MHz). La potencia aplicada depende del tipo de blanco que se utilice. Es importante mencionar, que aunque la radiofrecuencia se utiliza generalmente para blancos dieléctricos, también se aplicó para el blanco de aluminio, pues aunque es conductor, la descarga gaseosa (plasma) es mucho más estable. Para un arreglo con radiofrecuencia, es necesario el uso conjunto con un autoentonador, es decir, un circuito RLC que ajusta automáticamente la impedancia  $Z$  del sistema y hace que se mantenga constante a  $50\ \Omega$  [18], independientemente de la presión del gas de trabajo (resistencia del gas). Es importante señalar que la velocidad de erosión en radiofrecuencia depende del potencial de polarización negativa (DC Bias) que presenta el cátodo con respecto al plasma, mientras más negativo sea, más se aceleran los iones positivos y mayor es la tasa de depósito.
8. Se provoca la ionización del Argón ( $\text{Ar}^+$ ) y se genera la descarga gaseosa autosostenida. Por supuesto, lo anterior sucede sólo cuando se han encontrado los parámetros de crecimiento óptimos que provocan este autosostenimiento de la descarga.

9. El plasma confinado en la región cercana al blanco inicia la erosión del mismo y en este inicio, se toma un tiempo de aproximadamente 2 minutos para que el blanco se “limpie”, es decir, para que se elimine la oxidación y contaminación superficial del mismo, puesto que estuvo expuesto a la atmósfera. Las impurezas del blanco se depositan en la parte trasera del porta sustratos y una vez que termina el proceso de “limpieza” del blanco, el porta sustratos se gira para que se inicie el depósito.
10. Una vez que se gira el porta sustratos, se toma el tiempo de crecimiento, el cual depende del blanco y de la aplicación específica de la película delgada. En este caso, los tiempos variaron de 2 a 4 minutos para el Aluminio y de 10 a 30 minutos para el dióxido de silicio, esto último debido a que la eficiencia de sputtering del  $\text{SiO}_2$  es casi la mitad de la eficiencia para el aluminio.
11. Una vez que se ha crecido la película delgada, se apaga la fuente de poder para dejar de aplicar potencia al sistema y se cierra la entrada de gas de trabajo con lo que se termina la descarga gaseosa.
12. Las películas generadas se dejan un tiempo dentro de la cámara de proceso para evitar contaminación por la diferencia de temperatura entre el sustrato y el ambiente; o bien, para evitar que la película se estrese debido a un choque térmico entre la temperatura de la película y la temperatura del ambiente.
13. El siguiente paso depende del tipo de estructura que quiera construir, por ejemplo, si se trata de capas simples, el proceso termina con el cierre de la válvula de alto vacío y el consiguiente venteo de la cámara con nitrógeno seco, para posteriormente analizar cada muestra con las técnicas caracterizantes mencionadas. Sin embargo, si se trata de capas dobles o compuestas, entonces, se repiten los pasos del 5 al 12, es decir, se inician los demás depósitos sin ventear la cámara, lo que reduce la oxidación de las capas, así como la interfaz existente entre cada una de ellas.



Fotografía 4.3 Vista interior de la cámara de crecimiento durante el proceso de depósito.



Fotografía 4.4 Acercamiento a la descarga gaseosa durante el proceso de depósito.

En la Fotografías 4.3 y 4.4, se muestra la descarga gaseosa de Argón ( $\text{Ar}^+$ ) en el interior de la cámara de crecimiento, durante el proceso de depósito. En el medio de la cámara se observa el porta sustrato giratorio y en el extremo izquierdo la otra fuente de sputtering tipo magnetrón.

La distancia entre el blanco y el sustrato seleccionada para ambos materiales se eligió debido a que una distancia mayor se traduce en un tiempo de depósito mayor y por el

contrario, una separación menor genera un sobrecalentamiento del sustrato que puede producir una reevaporación del material depositado y/o agrietamientos debido a fenómenos térmicos superficiales.

## **CAPÍTULO V: RESULTADOS**

En este capítulo se presentan los parámetros de crecimiento de cada una de las estructuras construidas, todos espejos de primera superficie, así como los resultados de la caracterización de las muestras representativas. La caracterización de las muestras se realizó con distintos equipos, algunos de ellos disponibles en el Instituto de Física, el Instituto de Ingeniería y la Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional Autónoma de México.

### **5.1 Estructuras construidas y sus parámetros óptimos de depósito.**

En este apartado se presentan los parámetros de crecimiento de las muestras más representativas. Las muestras se eligieron de acuerdo a los resultados obtenidos de su *reflectancia*, las que presentaron reflectancias más altas fueron consideradas, puesto que la principal característica que se busca en los espejos de primera superficie tanto sencillos, como dobles. Las muestras se eligieron antes de medirles la reflectancia, a partir de sus tiempos de depósito, pues a partir de éste se puede estimar el espesor de las mismas, considerando que en teoría, entre más grueso sea mayor será la reflectancia.

En la Tabla 5.1 se presentan dichos parámetros de crecimiento para las 7 muestras representativas. En las muestras compuestas, su nombre que va de izquierda a derecha y representa el orden de depósito de los materiales, es decir, las capas que se depositaron primero son las de la izquierda. Cada combinación se especifica con un color de letra diferente y los materiales se enlistan hacia abajo, según su orden de depósito. Es importante recordar que todas las muestras se construyeron sobre sustratos de vidrio comercial de 2 mm de espesor y área de 4 pulgadas cuadradas.

Tipo de Muestra	Presión Base [x 10 <sup>-6</sup> Torr]	Gas de Trabajo [mV]	Presión de Trabajo [x 10 <sup>-3</sup> Torr]	Potencia Suministrada [W]	DC BIAS [V]	Tiempo de Depósito [minutos]
<b>Sencillas</b>						
Al	9.2	0.632	1.1	214	-257	3
SiO <sub>2</sub>	8.9	0.637	1.3	56	-190	30
<b>Compuestas</b>						
<b>SiO<sub>2</sub>-Al</b>						
SiO <sub>2</sub>	9.0	0.636	1.2	56	-195	30
Al	8.5	0.638	1.0	214	-255	3
<b>SiO<sub>2</sub>-Al- SiO<sub>2</sub></b>						
SiO <sub>2</sub>	9.1	0.637	1.3	57	-197	30
Al	8.9	0.636	1.0	214	-256	3
SiO <sub>2</sub>	8.8	0.637	1.2	57	-205	30
<b>Al-SiO<sub>2</sub></b>						
Al	8.9	0.638	1.0	214	-272	4
SiO <sub>2</sub>	8.9	0.640	1.4	65	-270	15
<b>Al-SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub></b>						
Al	8.9	0.639	1.1	214	-274	2
SiO <sub>2</sub>	8.6	0.639	1.4	65	-261	10
Al	8.6	0.637	1.4	214	-272	4
SiO <sub>2</sub>	8.5	0.639	1.5	65	-273	15
<b>SiO<sub>2</sub>-Al- SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub></b>						
SiO <sub>2</sub>	8.9	0.639	1.3	65	-262	10
Al	8.7	0.639	1.0	214	-272	2
SiO <sub>2</sub>	8.9	0.638	1.0	65	-272	10
Al	8.9	0.638	1.0	214	-271	4
SiO <sub>2</sub>	8.7	0.638	1.4	65	-274	15

Tabla 5.1 Resultados de los parámetros de crecimiento para las muestras representativas.

## 5.2 Evaluación de muestras representativas

Las muestras representativas enlistadas en el apartado anterior se caracterizaron con diversas técnicas de análisis:

**1. EDS (*Energy Dispersive X-rays Spectroscopy*).** La técnica consiste en recolectar los rayos X generados por una muestra cuando se bombardea con un haz de electrones, la radiación colectada permite realizar diversos análisis e imágenes de distribución de los elementos en superficies pulidas [4,20]. En la técnica EDS los electrones emitidos por la muestra se analizan en función de su energía la cual es característica de cada elemento. Los picos están formados por Rayos-X provenientes de los diferentes niveles atómicos de los elementos que conforman al vidrio, la ubicación de los picos de acuerdo a su energía permite la identificación del elemento que les dio origen.

Además del espectro, la técnica especifica el porcentaje de peso del elemento y su porcentaje atómico. Para el caso de muestras con película delgada, el proceso es el mismo y la diferencia se refleja en el espectro; por ejemplo, en el caso de una muestra que contenga **Aluminio**, el espectro arrojaría un mayor conteo de átomos de aluminio y claro está, registra los demás elementos que son componentes del sustrato. Sin embargo, en ocasiones no se puede asegurar la presencia de ciertos elementos a partir de los espectros, puesto que el haz tiene cierta profundidad de penetración y en ocasiones, para el caso de películas multicapa, no alcanza a registrar las capas más profundas. Por lo anterior, se decidió descartar esta técnica de análisis, puesto que se tuvo como opción la técnica denominada RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), la cual es capaz de determinar, además de la composición química estequiométrica, los espesores de las distintas capas sobre el sustrato e incluso, analizando los “frentes” del espectro, se puede hacer una evaluación de la adherencia de las capas a partir de la *interdifusión* que tenga una con respecto a otra.

**2. RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*).** Esta técnica de análisis se basa en colisiones entre los núcleos atómicos, la información arrojada por esta técnica involucra mediciones de la cantidad y energía de los iones de un haz ( $^4\text{He}^+$ ) que son

retrodispersados después de colisionar con los átomos cercanos a la superficie de la muestra [4,20]. Con toda esta información es posible determinar la composición de la muestra y el espesor de las distintas capas que la conforman.

Se analizaron las 7 muestras representativas enlistadas al inicio de este capítulo y para cada una de ellas se obtuvo un espectro RBS que posteriormente se simuló, con lo que se determinaron los espesores de las distintas capas, así como su composición estequiométrica. Sin embargo, por razones prácticas no se incluyen todos los espectros obtenidos sino sólo el de las dos mejores muestras, es decir, las de mejor reflectancia y, el del vidrio solo sin depósito, para tomarlo como sistema de referencia para las demás muestras. Se presentan además los resultados de la estimación de espesores de cada capa y su composición estequiométrica. Las condiciones de análisis fueron: **Haz de  $^4\text{He}^+$  con 2 MeV de energía de bombardeo y un diámetro de 2 mm.**

Es importante recordar que el tipo de vidrio utilizado como sustrato es vidrio flotado comercial, el vidrio flotado comercial después de pasar por varias etapas de refinamiento, se vacía a una línea continua de estaño fundido y por diferencia de densidades queda sobre la superficie del mismo, dando como resultado que ambas caras del vidrio sean esencialmente planas. Por el contrario, en el vidrio convencional (no flotado) se pueden presentar algunas irregularidades, es por esto, que para este tipo de aplicaciones se elige como sustrato al vidrio flotado comercial.

Sin embargo, en los espectros RBS se encontró la presencia de distintos materiales, como el Estaño (Sn), hacia el final de la curva (Figuras 5.2, 5.3 y 5.4), los cuales se cree provienen del proceso de flotamiento del vidrio comercial utilizado. Dichos materiales hacen más difícil el ajuste de la curva simulada y como su presencia en todos los espectros se encuentra en la misma región (hacia el final de la curva), que es aquella en donde no se registran las capas del espejo, pues no afectan a la simulación directa de las capas y por consiguiente, se decidió simular los espectros a partir del establecimiento de una “base” continua que incluye a los elementos que resultan del proceso de flotamiento del vidrio (Fe y Sn, principalmente).

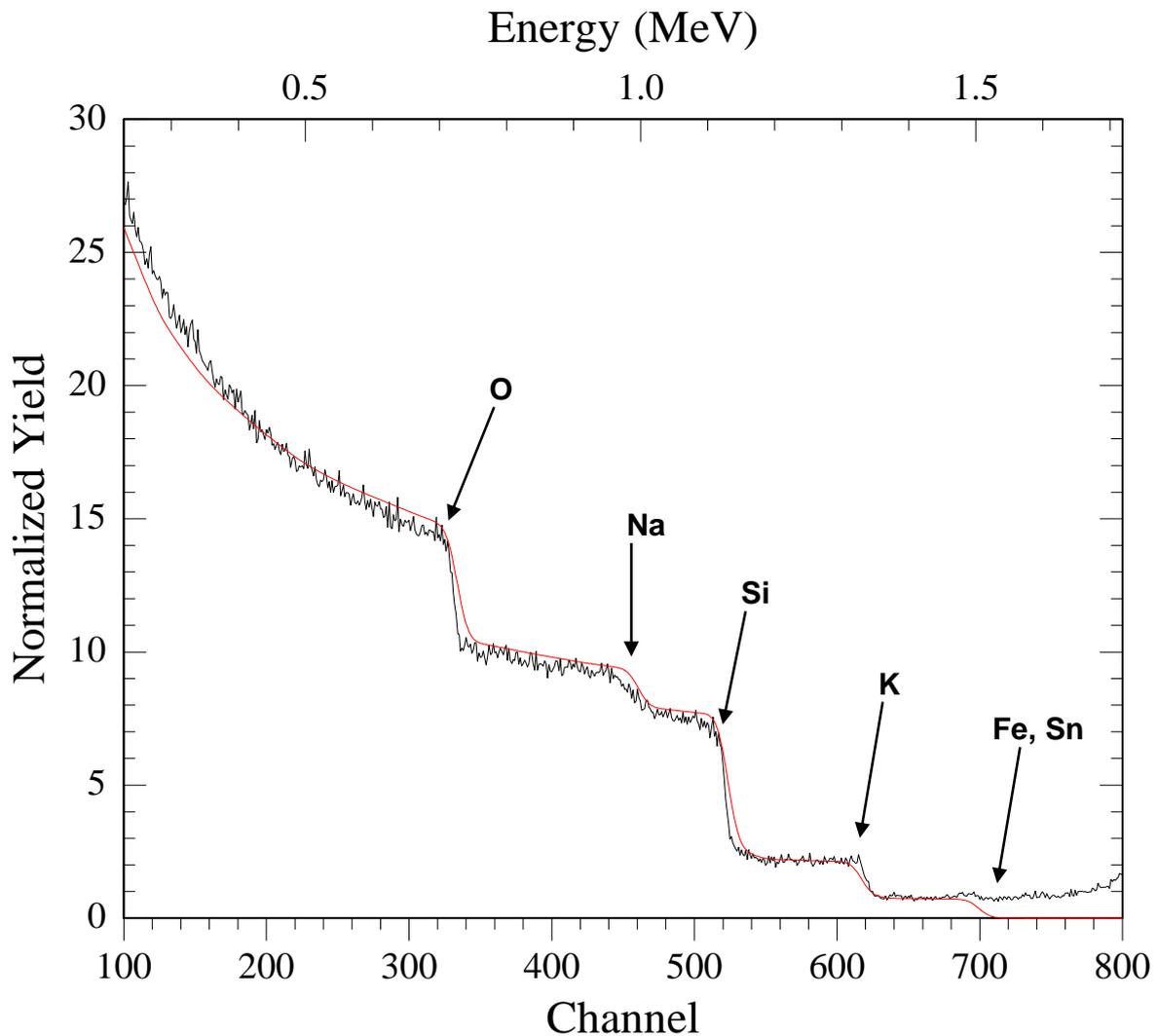


Figura 5.2 Espectro de energía de partículas  $^4\text{He}^+$  retrodispersadas por el vidrio. La línea negra (línea irregular) corresponde al espectro experimental y la línea roja (línea continua regular) a la curva de ajuste simulada.

A partir de la línea de ajuste de cada espectro se puede determinar la composición de cada capa, así como los espesores de cada una de ellas. En este caso, la composición para el sustrato, despreciando al Estaño, resulta:

**Composición: Vidrio Flotado Comercial**

Si	2.90
O	7.00
K	0.40

Fe 0.11  
Na 1.20

Normalizando:  $\text{Si}_1\text{O}_{2.4}\text{K}_{0.14}\text{Fe}_{0.04}\text{Na}_{0.4}$

La composición anterior concuerda con la composición teórica del vidrio comercial flotado, a excepción del Estaño (Sn), el cual aunque aparece en todos los espectros se despreció dentro de los mismos con la justificación de que no interfiere para nada con los intervalos de energía en que se encuentran los principales compuestos de las películas delgadas depositadas. Es importante mencionar que aunque no todas las muestras se fabricaron sobre la cara flotada del vidrio, el estaño sí apareció en todos los espectros RBS, por supuesto, su presencia es mayor en las muestras crecidas sobre la cara flotada.

En la figura 5.3, se observa el espectro correspondiente a la muestra **Vidrio-Al-SiO<sub>2</sub> # 2**, la composición y espesores resultantes para las capas es:

<b>Material</b>	<b>Espesor</b>	<b>Composición</b>	<b>T. C.</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1050 Å	Si 1.0, O 2.0 (SiO <sub>2</sub> )	70 Å/minuto
<b>Interfaz</b>	250 Å	O 4.0, Al 2.0 (Al <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )	
<b>Al</b>	850 Å	Al 1.0 (Al)	212.5 Å/minuto

En la composición anterior, se observa la existencia de una capa “intermedia”, es decir, una interfaz, entre ambos depósitos. Lo anterior sucede debido a una interdifusión de la capa de aluminio con el recubrimiento protector (SiO<sub>2</sub>), que origina cierta movilidad entre los materiales de ambas capas, por eso la capa intermedia corresponde a un óxido de Aluminio (Al<sub>1</sub>O<sub>2</sub>). A partir de esta interdifusión es posible evaluar cualitativamente la adherencia de las capas, puesto que, en general, la existencia de una interdifusión de una capa con respecto a otra asegura una buena adherencia de las películas delgadas, puesto que se traduce como una especie de “anclaje” de una capa con respecto a otra. Sin embargo, la comprobación de dicha afirmación requiere de evaluaciones precisas y de la aplicación de tratamientos térmicos a las muestras,

que aseguran un aumento en la interdifusión de las capas y por consiguiente, una optimización en la adherencia de las mismas. La T.C. (tasa de crecimiento), se determina a partir de una simple división del espesor por el tiempo de depósito, es decir, el espesor por unidad de tiempo.

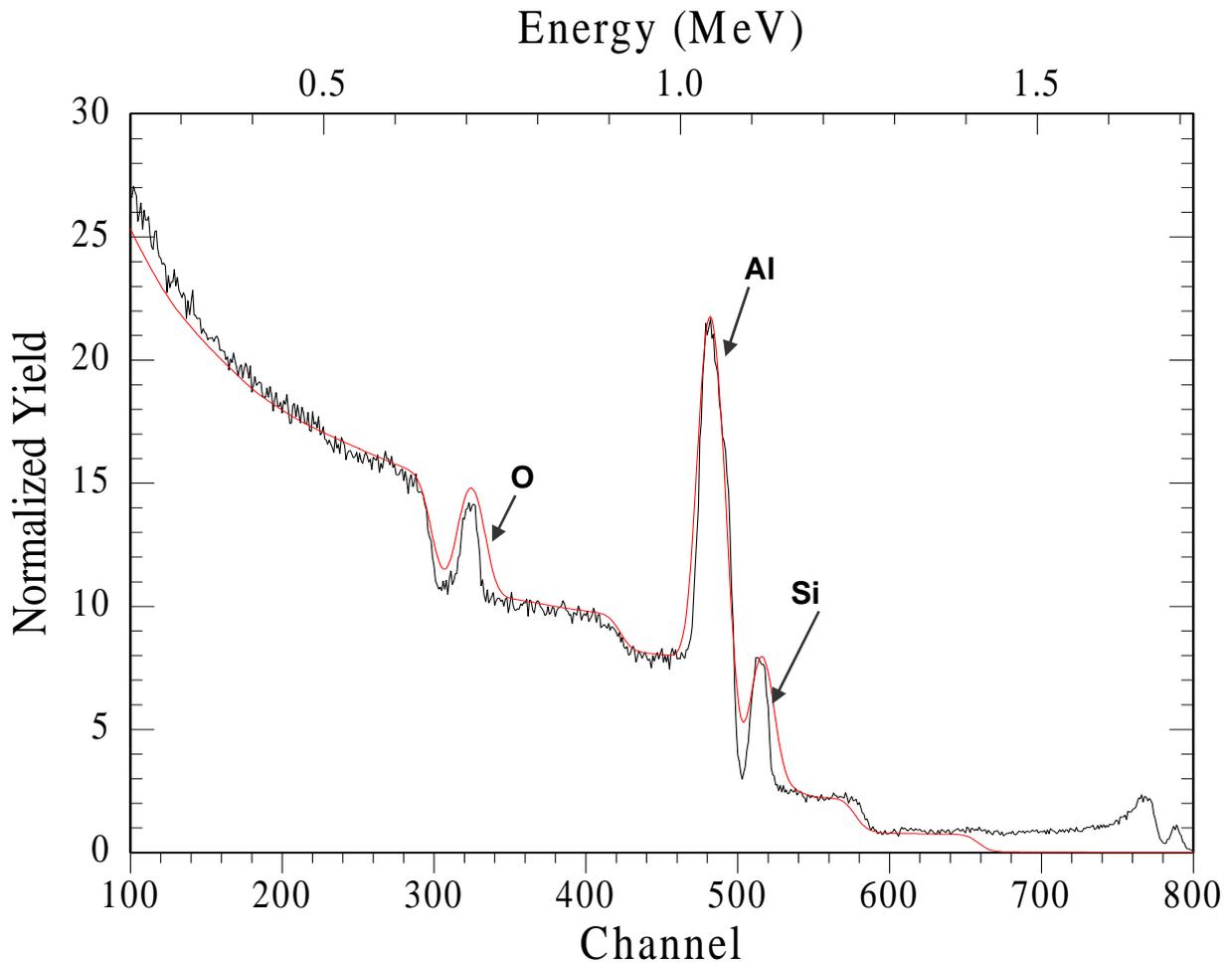


Figura 5.3 Espectro de energía de partículas  $^4\text{He}^+$  retrodispersadas por la muestra **Vidrio-Al-SiO<sub>2</sub> # 2**. La línea negra (línea irregular) corresponde al espectro experimental y la línea roja (línea continua regular) a la curva de ajuste simulada.

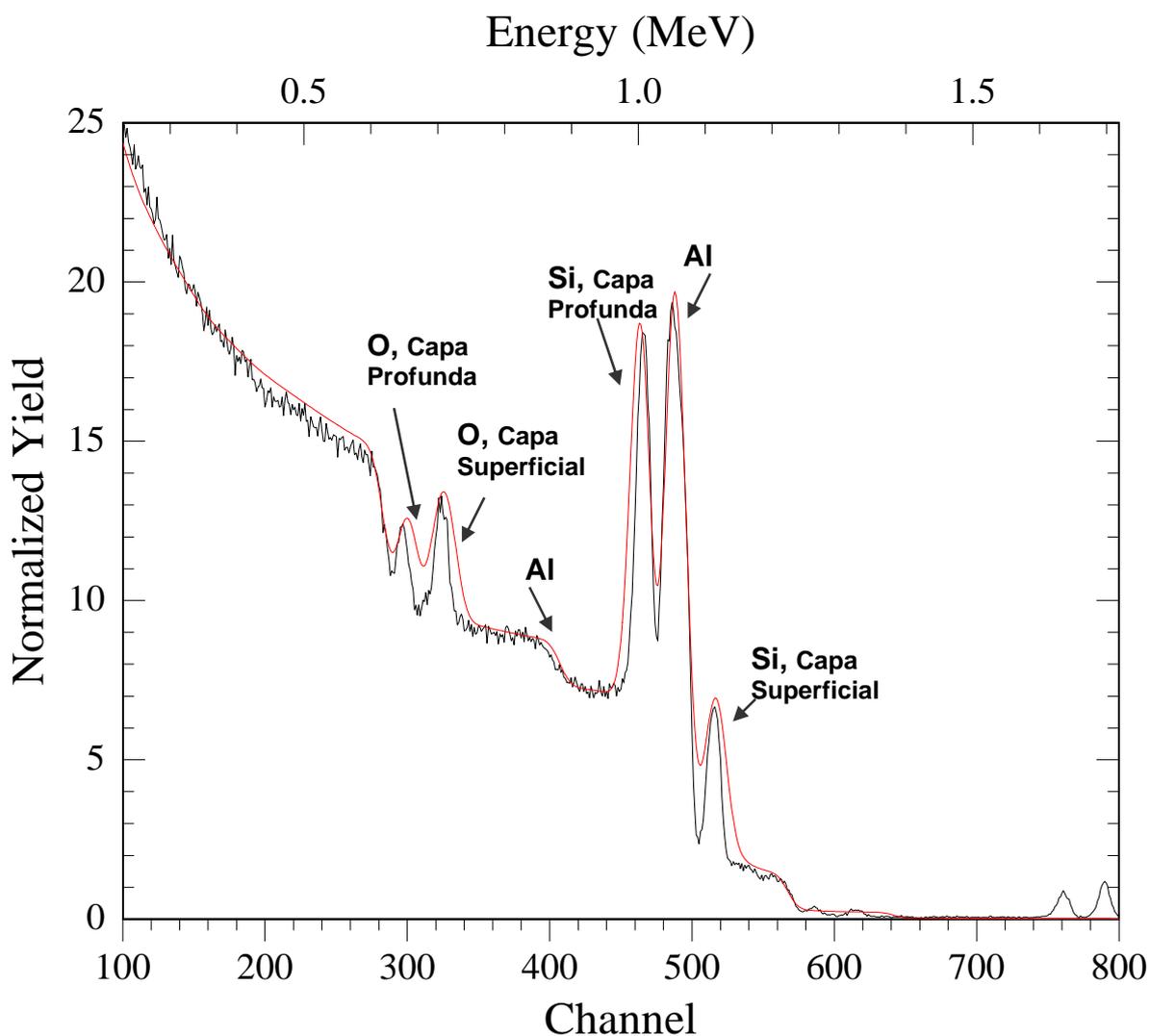


Figura 5.4 Espectro de energía de partículas  $^4\text{He}^+$  retrodispersadas por la muestra **Vidrio-Al-SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub> # 1**. La línea negra (línea irregular) corresponde al espectro experimental y la línea roja (línea continua regular) a la curva de ajuste simulada.

Por otra parte, en la Figura 5.4 se muestra el espectro correspondiente a la segunda muestra elegida: **Vidrio-Al-SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub> # 1**, donde la composición y espesores de las capas obtenidas son:

Material	Espesor	Composición	T. C.
<b>SiO<sub>2</sub> 2)</b>	950 Å	Si 1.0, O 2.0 (SiO <sub>2</sub> )	63.33 Å/minuto
<b>Interfaz 1</b>	200 Å	O 4.0, Al 2.0 (Al <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )	
<b>Al 2)</b>	600 Å	Al 1.0 (Al)	150 Å/minuto

<b>Interfaz 2</b>	100 Å	O 4.0, Al 2.0 (Al <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )	
<b>SiO<sub>2</sub> 1)</b>	550 Å	Si 1.0, O 1.5 (SiO <sub>1.5</sub> )	55 Å/minuto
<b>Interfaz 3</b>	80 Å	O 4.0, Al 2.0 (Al <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )	
<b>Al 1)</b>	550 Å	Al 1.0 (Al)	275 Å/minuto

La técnica *RBS*, analiza las capas desde las más superficiales hasta las más profundas, es por eso el orden de las capas en la lista anterior. En esta muestra se encontraron 3 interfases debido a la existencia de las 4 películas delgadas que se depositaron sobre el sustrato; además, como se mencionó ya, la existencia de dichas interfases asegura la interdifusión de una capa con respecto a otra y en consecuencia, puede adelantarse que la adherencia de las muestras resulta aceptable. Cabe mencionar que esta técnica de análisis es muy precisa, además de funcional debido a la cantidad de información que proporciona. En las capas de aluminio, la resolución es de 10 Å; es decir, que si en la curva de ajuste existe un error de 10 Å, el software del equipo lo registra y consecuentemente, obliga a corregirlo. Para el caso del dióxido de silicio, la resolución es de 50 Å, bastante menos precisa con respecto a las dimensiones de espesor encontradas.

Cabe mencionar que en los espectros *RBS*, los elementos de cada capa se registran de acuerdo a la profundidad de la misma en diferentes posiciones del espectro; pues cuanto más profundo se encuentre un elemento, mayor será la pérdida de energía a la entrada y a la salida del haz, con lo que la contribución de cada elemento puede aparecer por separado.

Los análisis por *RBS* se realizaron en el Acelerador Peletrón del Departamento de Física Experimental del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

**3. Reflectancia Solar Total.** La reflectancia de las muestras se realizó con un *Reflectómetro de Espectro Solar* modelo SSR-ER, marca Devices and Services Co., localizado en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM. Este aparato está diseñado para medir la reflectancia solar total para un ángulo de incidencia de 20° con

respecto a la normal. La muestra se ilumina difusamente y la energía reflejada se mide al ángulo de incidencia especificado. Debido a la reciprocidad de las ecuaciones matemáticas entre las propiedades de radiación, lo anterior es equivalente a medir la reflectancia para un haz que incide directamente al ángulo de medición. Además, este reflectómetro aproxima la reflectancia hemisférica total.

La fuente de iluminación es una lámpara de halógeno-tungsteno. El espectro de medición solar se realiza con el monitoreo de la energía reflejada, a través de 4 detectores que cubren diferentes intervalos de longitud de onda (IR, ROJO, AZUL, UV, es decir, aproximadamente de 0.3  $\mu\text{m}$  hasta 2.5  $\mu\text{m}$ ). Su microprocesador se basa en un módulo electrónico que muestra la medida de la reflectancia solar total para diferentes masas de aire (0, 1, 1.5 o 2), o bien, para cada uno de los 4 detectores individuales [12].

Los resultados obtenidos para las 7 muestras representativas se enlistan a continuación:

<b>Muestra</b>	<b>Reflectancia</b>
<b>Aluminio # 5</b>	0.843 = 84.3%
<b>SiO<sub>2</sub> # 2</b>	0.070 = 7.0 %
<b>SiO<sub>2</sub> -Al # 1</b>	0.771 = 77.1%
<b>SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub> # 1</b>	0.675 = 67.5%
<b>Al-SiO<sub>2</sub> # 2</b>	0.821 = 82.1%
<b>Al-SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub> # 1</b>	0.813 = 81.3%
<b>SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub>-Al-SiO<sub>2</sub> # 1</b>	0.793 = 79.3%

De los resultados anteriores, se observa que la mejor reflectancia pertenece a la muestra **Aluminio # 5**, sin embargo, este tipo de muestras, es decir, los espejos de primera superficie sencillos, no poseen protección de su capa reflectiva, por lo que no se puede asegurar que a lo largo de su tiempo de vida, las propiedades ópticas de la capa reflectiva se mantengan intactas, o en su defecto, que sean agredidas lo menos posible por el medio ambiente (polvo, suciedad, ralladuras por limpieza del espejo, corrosión, etc.); sobre todo que los espejos producidos tienen como aplicación final, la

construcción de concentradores solares para la planta geotérmica de Cerro Prieto, en donde el medio ambiente es todavía más agresivo, principalmente salino.

De todo lo anterior resulta evidente la necesidad de depositar una película delgada transparente, de manera que pueda proteger a la capa reflectiva de las agresiones del medio ambiente y que al mismo tiempo no interfiera con las propiedades ópticas de la misma, particularmente, con la reflectancia. De este modo, podemos destacar de la lista de reflectancias obtenidas, las muestras **Al- SiO<sub>2</sub> # 2** y **Al- SiO<sub>2</sub>- Al- SiO<sub>2</sub> # 1**.

La primera, es un espejo de primera superficie sencillo pero con recubrimiento protector (SiO<sub>2</sub>) y su reflectancia es muy buena en comparación con la muestra de **Aluminio # 5**, puesto que la presencia del SiO<sub>2</sub>, sólo disminuye la reflectancia en un 2.2 % y asegura la protección de la capa reflectiva. Por otra parte, la muestra **Al- SiO<sub>2</sub>- Al- SiO<sub>2</sub> # 1** es un espejo de primera superficie doble, que inicialmente se supuso como la mejor estructura para los espejos buscados. La reflectancia de esta muestra con respecto a la de **Aluminio # 5**, decrece tan sólo en un 3% y con respecto a la muestra anterior, en un 0.8%; de manera que puede afirmarse que la presencia de las capas protectoras en los espejos de primera superficie no afectan significativamente la reflectancia de los mismos. Haciendo un análisis estricto de estas tres estructuras, es obvio, que por mejor reflectancia, la mejor estructura es la de la muestra **Al- SiO<sub>2</sub> # 2**, sin embargo, si consideramos que las capas depositadas en el espejo doble (**Al- SiO<sub>2</sub>- Al- SiO<sub>2</sub> # 1**) están mejor interdifundidas una con otra, podemos entonces decir que este tipo de espejo, además de tener una reflectancia considerablemente buena, tiene una mayor resistencia al medio ambiente (debido a sus dobles capas) y una mejor adherencia (estimada a partir de la interdifusión de las capas), lo que se traduce en un tiempo de vida óptima mucho más largo.

La última estructura de la lista, **SiO<sub>2</sub> -Al- SiO<sub>2</sub>- Al- SiO<sub>2</sub> # 1**, puede considerarse de igual manera para la aplicación, pues aunque su reflectancia es ligeramente menor que las dos anteriores, la existencia de una capa de SiO<sub>2</sub> como base del depósito (además del sustrato, claro), aseguraría una interdifusión entre ésta y la primera capa de aluminio, con lo que puede pensarse que su adherencia mejoraría con respecto a las

anteriores. Sin embargo, se ha dicho ya que una evaluación específica de la adherencia, que comprobaría la hipótesis anterior, requiere de otro tipo de tratamientos para las muestras, lo cual rebasa lo previsto para este trabajo de tesis.

La evaluación de los valores de reflectancia obtenidos se comparan con valores de referencia para el aluminio (Apéndice 1, Figuras 1 y 2), donde se encuentran valores de hasta el 95% para el intervalo  $\lambda > 1000$  nm para capas sencillas de Aluminio y del 87% (de 400 a 600 nm) para Aluminio protegido con  $\text{Si}_2\text{O}_3$  [21], que aunque es otro tipo de óxido de Silicio, es también una capa protectora transparente.

**4. Adherencia.** De la interpretación en los espectros RBS, de la interdifusión de las distintas capas depositadas sobre el sustrato, se puede adelantar que la adherencia de las muestras es óptima; sin embargo, para probar por completo dicha aseveración, se tienen que aplicar tratamientos térmicos y otros análisis a las muestras. Por lo anterior, es necesario buscar otro método para evaluar la adherencia de las muestras; el método que se usó para tal fin, fue simplemente pegar de manera firme, una cinta adhesiva de baja presión de vapor (marca Scotch) sobre la superficie del espejo, por supuesto, del lado donde se encuentran las películas delgadas, y se tira de ella rápidamente. Si el material se desprende con mucha facilidad, significa que la adherencia de las capas es pésima; pero por el contrario, si después de tirar de la cinta adhesiva el material depositado permanece intacto, la adherencia es muy buena. Obviamente, al realizar esta prueba a los espejos construidos, se observó que después de arrancar la cinta adhesiva, la película delgada no se agredió en absoluto.

**5. AFM (*Atomic Force Microscopy*).** El Microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los pico Newton. Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200  $\mu\text{m}$  de longitud. La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. La flexión del listón se registra mediante un haz láser que se refleja en su parte posterior de la palanca para alcanzar un fotodetector. Un sistema

auxiliar piezoeléctrico es el encargado de desplazar la muestra tridimensionalmente, de manera que la punta rastree ordenadamente la superficie. Todos los movimientos son controlados por una computadora. La resolución vertical del instrumento es de menos de 1 nm, y permite distinguir detalles tridimensionales en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces.

AFM, determina espesores de las películas delgadas, además de que proporciona la morfología de la superficie de las mismas. Con ésta técnica se pretende hacer un comparativo de los espesores obtenidos por RBS, sin embargo, AFM posee una desventaja con respecto a RBS y se debe principalmente a que el microscopio de Fuerza Atómica no puede registrar espesores individuales de películas multicapa, es decir, para poder registrar un espesor, necesitaría un “escalón” que diferenciara a cada capa lo cual, aunque no es imposible, resulta muy impráctico, sobre todo porque para marcar esos “escalones” se debe colocar una cinta adhesiva antes de cada depósito y en consecuencia, se tendría que romper el vacío en la cámara de crecimiento.

En la Imagen 5.1, se observa la vista frontal de la muestra **Vidrio-Al-SiO<sub>2</sub> # 2**, además del espectro *AFM* a partir del cual se determina el espesor de la película delgada, que se muestra en la parte baja de esta misma figura. Comparando el espesor obtenido por *RBS* (Espesor= 2150 Å, para toda la combinación) con el espesor de esta muestra por *AFM* (Espesor= 1420 Å), observamos que efectivamente, *AFM* estima un sólo espesor para todo el conjunto de capas, lo que resulta bastante impráctico para el propósito de ésta tesis; además, de que se presentan diferencias entre los espesores totales; por esta razón, se ha descartado esta técnica para la medición de espesores de los depósitos. Sin embargo, *AFM* proporciona imágenes que permiten apreciar la topografía de las muestras lo que resulta muy práctico si en un futuro se deseara realizar un análisis extenso de la misma. En la Imagen 5.2 se presentan dos tomas de topografía de la muestra. En la del lado izquierdo se tiene la escala de la zona analizada (2.9 micras) con lo que se tiene una mejor vista de las partículas depositadas. En la del lado derecho, se aprecia el “escalón” a partir del cual se determina el espesor del depósito. Es importante mencionar que estas imágenes se

presentan con la única intención de hacer una comparación entre ambas técnicas y con fines meramente cualitativos.

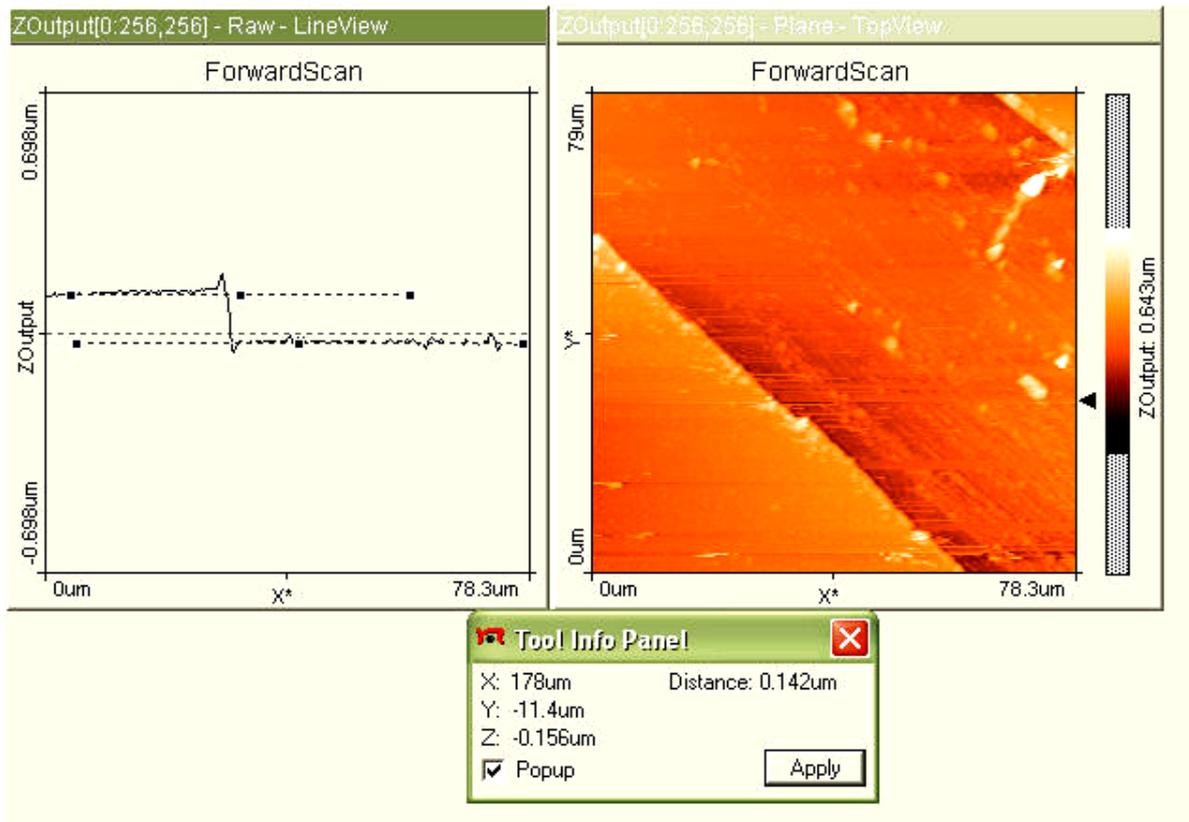


Imagen 5.1 Vista frontal y estimación del espesor de la muestra Vidrio-Al-SiO<sub>2</sub> # 2

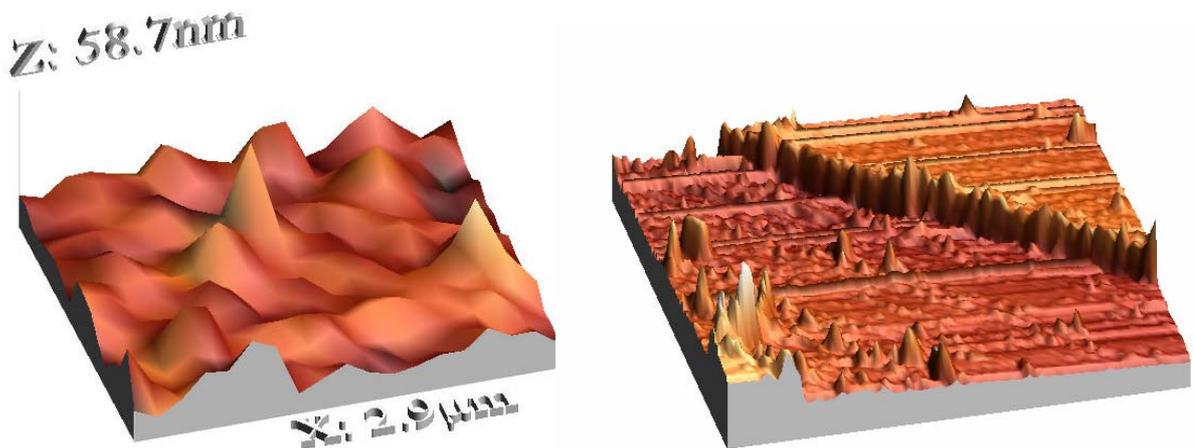


Imagen 5.2 Topografías de la muestra Vidrio-Al-SiO<sub>2</sub> # 2

## **CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES**

En este capítulo final se presentan las conclusiones que cumplen con las metas propuestas al inicio de este trabajo y de igual manera, se comentan algunos de los contratiempos existentes en la construcción de los espejos de primera superficie, proponiendo distintos métodos para la solución de los mismos.

De acuerdo a los objetivos del trabajo, se construyeron espejos de primera superficie, variando los parámetros de crecimiento tanto de la capa reflectiva (Al 99.99%) como de la capa protectora ( $\text{SiO}_2$  99.99%). Esta variación en los parámetros aunada a la variación del número de capas para cada espejo dio lugar a por lo menos 7 estructuras diferentes, de las cuales se seleccionaron las de mejor calidad, es decir, las de mejor reflectancia, que es la característica principal que se buscaba en los espejos; además de una adherencia óptima para todas las estructuras.

Es importante mencionar que una parte clave en el proceso de fabricación de los espejos dobles fue el desarrollo de la metodología especial necesaria para la construcción de los mismos, sin la cual es imposible su fabricación. Esta nueva metodología tiene como finalidad, el acondicionamiento de la cámara de crecimiento existente en el Laboratorio de Alto Vacío del Instituto de Física de la UNAM. Entre las modificaciones que se hicieron este sistema podemos resaltar:

- Construcción y ensamble de una nueva fuente de Sputtering (magnetron), puesto que sólo existía una y para los fines del trabajo era necesarios por lo menos dos. Todas las piezas del magnetron se construyeron en el Taller Mecánico del Instituto de Física. Posteriormente, se procedió al ensamble de las piezas y después de ciertas complicaciones propias del acoplamiento, se estructuró el magnetron. El paso siguiente fue probar el sistema de enfriamiento del mismo, pues se debe asegurar que éste no tenga fugas que en un futuro asegurarían una mayor corrosión en los imanes, además claro del sobrecalentamiento de los mismos.

- Adecuación de la cámara de crecimiento. El nuevo magnetrón se acondicionó a la cámara a través de dos bridas con una perforación en el centro, a través del cual se montaron los dos magnetrones, para finalmente adecuar y construir un porta-sustratos que a su vez fuera capaz de recoger las impurezas propias de las primeras erosiones de los blancos. Con esta configuración, se buscó optimizar las propiedades ópticas de la capa reflectiva, así como la adherencia de las películas delgadas que conforman al espejo doble de primera superficie, asegurando con esto un tiempo de vida óptima largo.

La calidad de los espejos de primera superficie depende de los parámetros de sputtering, del material del blanco y de la calidad del sustrato. Es decir, para que la capacidad reflectiva de la película sea máxima, todos los parámetros, condiciones y materiales involucrados deberán optimizarse; así, los sustratos deben estar limpios y libres de grasas, puesto que de la calidad de la superficie depende la adherencia y la calidad de la película reflectiva. Por otro lado, se necesita una presión base considerablemente baja en la cámara de proceso antes de iniciar el crecimiento de la película delgada, pues los gases residuales no sólo son fuentes de impurezas para la película sino también afectan su velocidad de crecimiento de la película, esto es porque a menor presión, el camino libre medio de los átomos eyectados aumenta y entonces la probabilidad de depósito en la superficie del sustrato también aumenta considerablemente.

Todo lo anterior se enfatiza debido a que sin todo este arduo trabajo, los espejos no se hubieran podido construir. Además el nuevo sistema de crecimiento hace posible la fabricación (como nunca antes se había hecho) de espejos de primera superficie a partir de películas multicapa (de dos materiales diferentes), por supuesto, sin romper el Alto Vacío que se alcanza durante el proceso. Por ejemplo, un trabajo a futuro sería la fabricación de espejos de primera superficie de Plata, para aplicaciones en óptica ó energía solar, pues en la actualidad no se ha podido construir en Laboratorio un espejo de plata de primera superficie que mantenga intactas sus propiedades reflectivas; esto es debido a la rápida oxidación del material. Sin embargo, con esta nueva metodología

se asegura que la capa metálica se protegerá (con  $\text{SiO}_2$ ) antes de entrar en contacto con la atmósfera, evitando así la oxidación.

Por propuestas como ésta, es que se considera que el trabajo es sumamente innovador sobre todo en la parte tecnológica y en el hecho de que aporta una nueva infraestructura, con un sinnúmero de aplicaciones tanto para la industria como para la docencia.

Se encontró también que la combinación de la presión del gas de trabajo (Ar) y la potencia eléctrica aplicada al blanco debe ser tal que se obtenga un plasma efectivo, es decir, la combinación de estos dos parámetros es suficiente para provocar la erosión iónica del blanco en un estado estacionario sin que el bombardeo intenso sobrecaliente al blanco y al sustrato. Otros factores que resultaron esenciales en la preparación de las capas, son la distancia blanco-sustrato y el período de limpieza del blanco y sustrato en una descarga gaseosa de baja energía.

El espesor de las películas depositadas no es uniforme, pues debido a la distribución de material que obedece el proceso de depósito por sputtering con fuente tipo magnetrón (Distribución Coseno de Knudsen), existen zonas donde la película tiene un espesor mayor que en otras. Un trabajo a futuro es el diseño, construcción y acoplamiento de un porta-sustrato con movimiento (a partir de un motor, por ejemplo) que permita la misma probabilidad de depósito en todas las zonas del sustrato, minimizando así la diferencia de espesores de la película depositada.

En lo que respecta a la reflectancia de los espejos, los parámetros de referencia reportan valores máximos del 87% para películas de aluminio con capa protectora de  $\text{Si}_2\text{O}_3$ , que aunque es otro tipo de óxido de silicio, puede usarse como referencia puesto que también es una capa protectora transparente. Comparando los valores de reflectancia obtenidos para los espejos dobles (82%-81%), con los de referencia, puede decirse que los valores obtenidos experimentalmente son un resultado muy satisfactorio.

De los espectros RBS resultados del análisis de las muestras representativas, se puede hacer una apreciación de la adherencia de las capas que conforman al espejo; ya que con el aumento de la interdifusión de cada capa con respecto a otra se asegura una mejor adherencia entre ellas. De lo anterior se sugiere a futuro, la aplicación de tratamientos térmicos al sustrato, durante el depósito o después de la fabricación del espejo, pues estos tratamientos aumentan considerablemente la interdifusión de las capas. Es necesario también hacer un análisis específico de cada una de las interfaces existentes entre cada capa, para poder asegurar el aumento en la interdifusión.

Otro problema que sobresale en la fabricación de los espejos concentradores dobles es el hecho de la presencia de contaminantes en los espectros *RBS*, resultado del proceso de flotamiento del vidrio. La sugerencia a este problema, es realizar el depósito de las distintas capas del espejo en la cara que no haya sido flotada, para eliminar así la presencia de dichos materiales. Para determinar la cara que no contiene estaño, se tendría que realizar un análisis químico a cada sustrato, antes de cualquier proceso de crecimiento de las películas delgadas del espejo, o bien, simplificar la detección de la cara flotada con la ayuda de una lámpara de UV. Aunado a lo anterior, en un estudio muy particular puede analizarse el grado de afectación de la cara flotada en relación con la reflectancia, es decir, saber si este parámetro se modifica de acuerdo a la cara utilizada en el depósito.

Finalmente, se concluye que a partir del uso de las distintas técnicas de análisis disponibles, se evaluaron las propiedades relevantes de los espejos dobles fabricados, encontrándose que efectivamente los espejos son viables para la aplicación final a la que están destinados (Concentradores Solares), pues poseen una alta reflectancia solar total, tienen una adherencia excelente y además, las capas reflectivas (Al) se encuentran protegidas ( $\text{SiO}_2$ ), por lo que se asegura, la protección contra el medio ambiente agresivo y por consiguiente, un tiempo de vida largo. Lo anterior podrá comprobarse en cuanto los espejos sean probados en campo.

## APÉNDICE

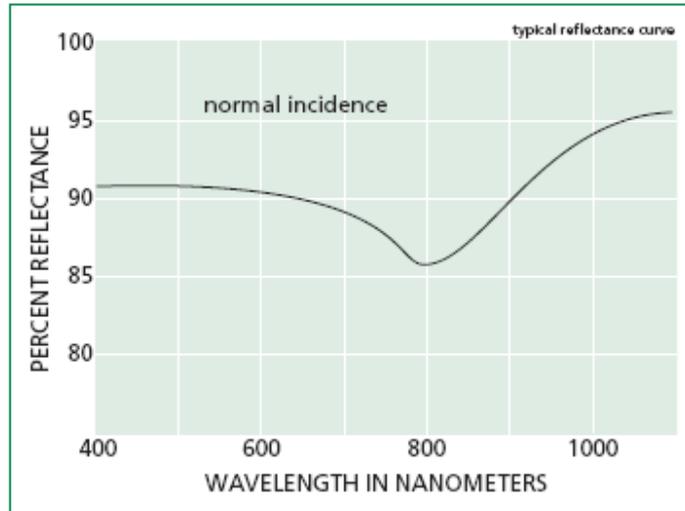


Figura 1. Gráfico del porcentaje de reflectancia para un recubrimiento de aluminio [22].

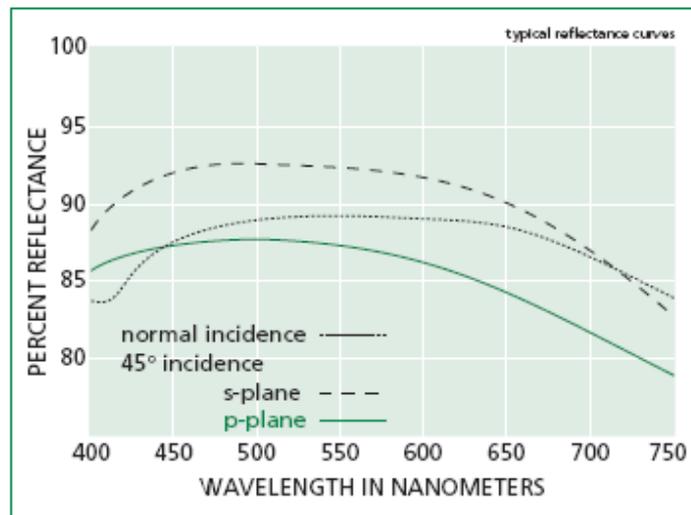


Figura 2. Gráfico del porcentaje de reflectancia para un recubrimiento de aluminio protegido con  $\text{Si}_2\text{O}_3$  [22].

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] AVS Short Course; Sputter Deposition and Ion Beam Processes.
  
- [2] Brian Chapman, Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching, John Wiley & Sons Publications, USA; 1980.
  
- [3] Correa G., Fabricación de Filtros Solares para ahorro de energía con recubrimientos  $\text{Cu}_2\text{-O-CuS}$  y  $\text{VO}_2$ ; Tesis de Doctorado, Facultad de Ingeniería, UNAM; 2002.
  
- [4] Feldman L.C., Mayer J., Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis; Elsevier Science Publishing Co.; North Holland, N.Y.; 1986.
  
- [5] Flores M. L., Caracterización de Películas Delgadas por el Método de Sputtering; Tesis de Licenciatura; Facultad de Ciencias, UNAM; 2003.
  
- [6] Heavens O.S., Optical Properties of Thin Solid Films; Dover Publications, USA; 1991.
  
- [7] Hernández C. P., Preparación de espejos de primera superficie recubiertos con óxidos de silicio, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM; 2003.
  
- [8] Hetch E., Zajac A., Óptica, Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, España; 2000.
  
- [9] Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology. Principles, Technology and Applications; Noyes Publications, Park Ridge, N.J., 1992.
  
- [10] Maissel L.I., Glang R., Handbook of Thin Films Technology; McGraw-Hill; New York, USA; 1970.

- [11] Manrique J.A., Energía Solar: Fundamentos y aplicaciones fototérmicas; Editorial Harla; México, 1984.
- [12] Manual de Instrucciones del Reflectómetro de Espectro Solar Modelo SSR-ER, marca Devices & Services Co.; Dallas, Texas.
- [13] Martínez I., Fuentes Alternas de Energía: Desarrollo y Optimización de espejos parabólicos de aluminio de primera superficie para concentradores de energía solar, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1997.
- [14] Mompín P.J., La Energía Solar, Marcombo Editores, Barcelona, España; 1985.
- [15] MRS Bulletin, Diciembre 1988.
- [16] P.D. Townsend, J.C. Kelly, N.E.W. Hartley, Ion Implantation, Sputtering and their Applications, Academic Press Inc., N.Y. 1976.
- [17] R.F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coating, Noyes Publications, Park Ridge, N.J.; 1994.
- [18] Ritchey H.C., Tuner Topics, Nota Técnica de Advance Energy Industries; USA, 1995.
- [19] R.V. Stuart, Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering, an introduction, Academic Press Inc., Orlando, Florida; 1983.
- [20] Tesmer J.R., Nastas M., Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis; MRS (Materials Research Society); USA, 1995.
- [21] [www.mellesgriot.com/Metallic High Reflection Coatings](http://www.mellesgriot.com/Metallic High Reflection Coatings).
- [22] [www.solarpaces.com/ status of the technologies](http://www.solarpaces.com/status of the technologies).