

## PELICULAS NANO-ESTRUCTURADAS DE NIQUEL OBTENIDAS CON UN ARCO CATODICO PULSADO

L. Giuliani <sup>(1)</sup>, A. Kleiman <sup>(1)</sup>, D. Grondona <sup>(1)(#)</sup>, A. Márquez <sup>(1)(#)</sup> y D. G. Lamas <sup>(2)(#)</sup>

(1) Instituto de Física del Plasma (INFIP), CONICET-Universidad de Buenos Aires, ARGENTINA.

(2) Centro de Investigaciones en Sólidos (CINSO), CONICET-CITEDEF, ARGENTINA.

(#) Miembro del CONICET.

E-mail (A. Márquez): adriana@tinfipl.fip.uba.ar

### RESUMEN

*En este trabajo se obtuvieron y caracterizaron recubrimientos de níquel nano-estructurados. Los recubrimientos se obtuvieron por medio de una descarga arco pulsada en vacío de 400 A de corriente y 35 ms de duración utilizando un cátodo de níquel. El plasma generado en la descarga fue guiado hasta la posición del sustrato a través de un tubo recto, mediante la aplicación de un campo magnético axial de 300 G. Los recubrimientos se depositaron realizando dos descargas consecutivas sobre sustratos de Si [100] dopados con boro de 1cm<sup>2</sup>. La morfología de las películas fue estudiada por microscopía de fuerza atómica (AFM), la estructura de las mismas fue analizada por difracción de rayos X (XRD), y la densidad y el espesor fueron determinados empleando reflectometría de rayos x (XRR).*

*En los estudios de XRD se observaron claramente los picos correspondientes a Ni puro, mientras que no se detectó la presencia de ningún compuesto. Las imágenes de AFM mostraron una superficie nano-estructurada formada por granos columnares con una rugosidad (RMS) de 0,1 nm. A partir de las mediciones de XRR sobre uno de los films se determinó la densidad en  $(7,6 \pm 0,4)$  g/cm<sup>3</sup> y el espesor en  $(36,0 \pm 0,2)$  nm.*

### Tópico 2: Materiales Metálicos

**Palabras clave:** Níquel, Películas delgadas, Películas nano-estructuradas, Arcos catódicos.

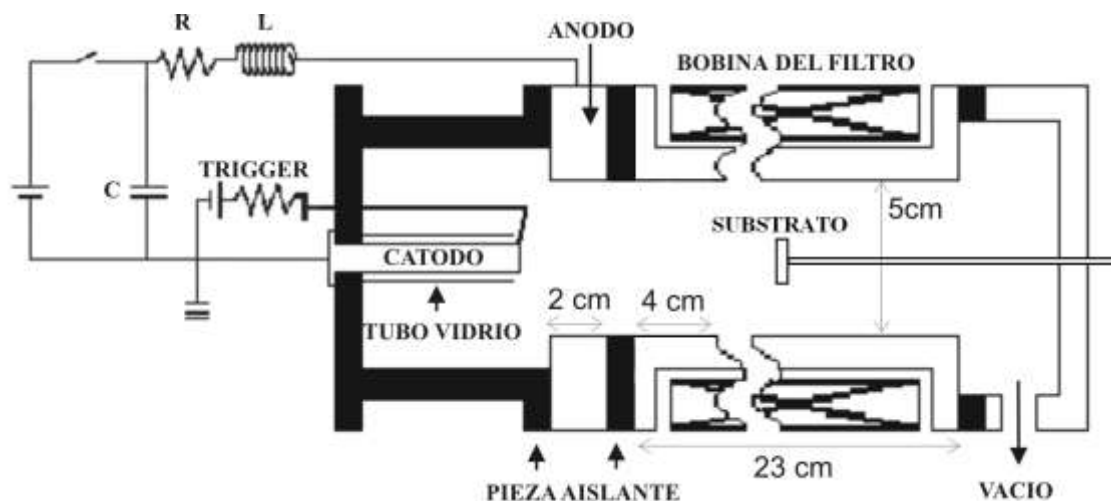
### 1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de níquel nano-estructurados son empleados en una gran variedad de aplicaciones que abarcan desde su uso en celdas de combustible hasta su utilización como precursores para la síntesis de nano-estructuras de carbono. Una de las técnicas empleadas para la generación de los recubrimientos es la de arcos catódicos. Los arcos catódicos son descargas eléctricas pulsadas o continuas de alta corriente (~ 100 A) y baja tensión (~ 20 V), que se realizan entre dos electrodos inmersos en una cámara de vacío [1]. En estos dispositivos, se eyecta desde la superficie del cátodo un jet de plasma formado por iones metálicos con energías entre 20 – 100 eV y con un grado de ionización superior a 4, dependiendo del material del cátodo. Colocando un campo magnético paralelo a la dirección de propagación del jet de plasma se confina y guía el haz de iones metálicos. Cuando se coloca un sustrato interceptando el haz, las especies iónicas se depositan sobre la superficie dando lugar a la formación de un film metálico. Esta técnica resulta muy atractiva por las altas tasas de deposición y por su simplicidad comparada con otras tecnologías. Además, no es necesario el empleo de gases, lo cual asegura una mayor pureza del recubrimiento. Sin embargo, uno de los problemas del empleo de esta técnica en la obtención de recubrimientos de Ni es que, en los arcos catódicos continuos, la evaporación de Ni puro no es estable debido a sus propiedades paramagnéticas. Para lograr una evaporación estable, la propiedad paramagnética del níquel se suprime dopando el cátodo de Ni con Cr [2], lo cual puede contaminar el recubrimiento.

En este trabajo se obtuvieron recubrimientos de Ni sobre sustratos de Si empleando un arco catódico pulsado, sin necesidad del dopaje de Cr. La morfología de las películas fue estudiada por microscopía de fuerza atómica (AFM), la estructura de las mismas fue analizada por difracción de rayos X (XRD), y la densidad y el espesor fueron determinados empleando reflectometría de rayos X (XRR).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El equipo empleado para producir los recubrimientos está constituido por un cátodo de níquel cilíndrico de 12 mm de diámetro conectado a tierra y un ánodo de cobre ubicado en forma coaxial. A la salida del ánodo se colocó un tubo cilíndrico recto, aislado eléctricamente de los electrodos, alrededor del cual se encontraba una bobina que permitía aplicar un campo magnético axial. La corriente del arco fue producida mediante la descarga de un circuito RLC críticamente amortiguado de 400 A de corriente pico y 35 ms de duración, medido a mitad de altura del pico. Una representación esquemática del dispositivo se presenta en la Figura.1. El material empleado para los sustratos fue silicio [100] dopado con Boro. Las muestras fueron colocadas enfrentando el cátodo a 15 cm del mismo (aproximadamente en la mitad del bobinado del campo magnético). Los sustratos fueron ubicados en un portamuestra eléctricamente aislado del sistema que dejaba libre para recubrir una superficie circular de 1 cm<sup>2</sup>. Los recubrimientos fueron obtenidos realizando 2 descargas consecutivas en las mismas condiciones. El campo magnético generado por la bobina en el centro del tubo fue fijado en 300 Gauss.



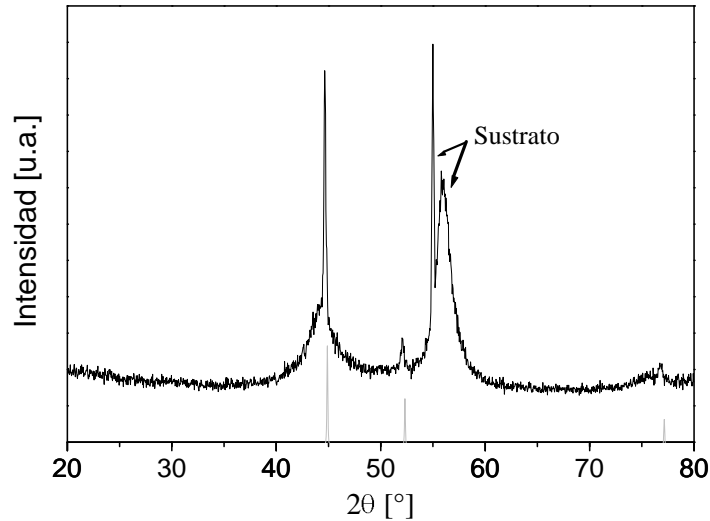
**Figura 1.** Esquema del dispositivo empleado para la producción de los recubrimientos.

La morfología de la superficie fue observada con un microscopio de fuerza atómica (AFM) Nanoscope III Digital-VEECO en modo tapping. La estructura cristalina de las películas fue analizada por difracción de rayos X (XRD) en la geometría de incidencia rasante, empleando un ángulo de incidencia de 1°. Para determinar el espesor y la densidad de los recubrimientos, algunas de las muestras fueron estudiadas por reflectometría de rayos X (XRR). Ambos estudios de rayos X se realizaron en la línea D12A-XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil) empleando una energía de 8 keV.

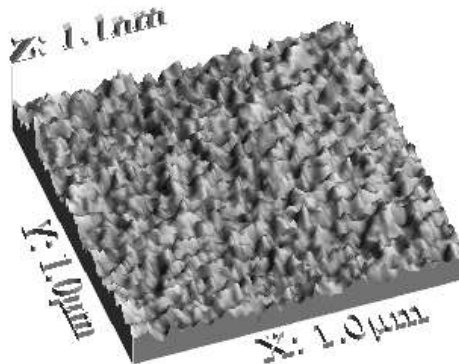
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un difractograma típico de las películas de Ni se puede observar en la figura 2, donde también se indican las posiciones correspondientes a los picos de Bragg para el Ni. Se observan claramente los picos correspondientes al níquel puro, y no se detecta ningún tipo de compuesto o contaminante. La figura 3 muestra una imagen de AFM de una película de Ni. La imagen muestra una superficie nano-estructurada formada por granos columnares de ~ 0,4 nm de altura y ~ 20 nm de ancho distribuidos en forma uniforme, y con distancias entre los picos

similares al ancho de las columnas. La rugosidad cuadrática media (RMS) sobre la imagen de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  fue de  $\sim 0,1\ \text{nm}$ .

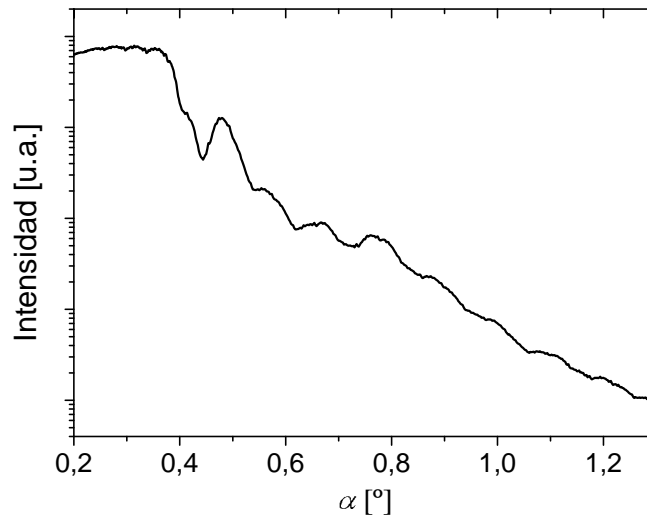


**Figura 2.** Difractograma de rayos X. Las líneas de color gris indican las posiciones de los picos de Bragg para el Ni.



**Figura 3.** Imagen de AFM.

En la figura 4 se muestra la señal obtenida por XRR para uno de los recubrimientos. Para interpretar esta señal debe tenerse en cuenta que para la longitud de onda correspondiente a los rayos x, el índice de refracción ( $n$ ) de un sólido es levemente menor a uno [3]. Los ángulos de incidencia ( $\alpha$ ) pequeños corresponden a situaciones de reflexión total, es decir, altas intensidades reflejadas. A partir de un cierto ángulo crítico ( $\alpha_c$ ) deja de haber reflexión total, los rayos X penetran en el recubrimiento y la intensidad reflejada comienza a decrecer ( $\alpha_c \sim 0,37^\circ$ , ver figura). Las oscilaciones que se observan para ángulos mayores están asociadas a la interferencia entre el haz que se refleja en la superficie del film y el que penetra el mismo y se refleja en la superficie del sustrato.



**Figura 4.** Patrón de XRR. Intensidad del haz reflejado vs. ángulo de incidencia.

A partir de la la señal, se determinan la densidad y el espesor del recubrimiento utilizando la técnica descrita por Huang [3]. Esta técnica se basa en la ecuación de Bragg modificada:

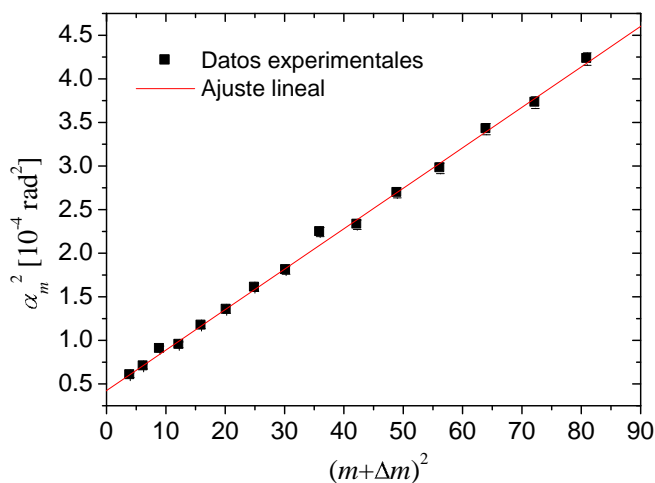
$$\alpha_m^2 = \alpha_c^2 + m + \Delta m \quad \frac{\lambda^2}{4h^2} \quad (1)$$

que permite calcular el ángulo crítico y el espesor ( $h$ ) del film a partir de la relación entre las posiciones angulares de los máximos y mínimos de interferencia ( $\alpha_m$ ) y el orden ( $m$ ) de los mismos ( $\Delta m = 0$  para los mínimos y  $\Delta m = 1/2$  para los máximos), siendo  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X. El ángulo crítico depende del índice de refracción y, por lo tanto, está relacionado con la densidad ( $\rho$ ) del film. La relación está dada por [3]:

$$\alpha_c^2 = \frac{\lambda^2}{\pi} r_e N_A \rho \frac{Z + f'}{A} \quad (2)$$

donde  $r_e$  es el radio clásico del electrón,  $N_A$  el número de Avogadro,  $A$  la masa atómica,  $Z$  el número atómico, y  $f'$  es un factor de corrección que depende del material y de la longitud de onda empleada [4].

En la figura 5 puede observarse el gráfico de  $\alpha_m^2$  en función de  $(m + \Delta m)^2$  obtenido a partir de los datos graficados en la figura 4. Un ajuste por cuadrados mínimos de los datos experimentales, empleando la ecuación (1), permitió obtener el valor del ángulo crítico y el espesor de la muestra a partir de la ordenada al origen y de la pendiente, respectivamente. Con el ángulo crítico obtenido,  $\alpha_c = (0,37 \pm 0,01)^\circ$ , y empleando la ecuación (2), se determinó la densidad del recubrimiento obteniéndose un valor de  $\rho = (7,6 \pm 0,4) \text{ g cm}^{-3}$ . El espesor de la muestra fue de  $h = (36,0 \pm 0,2) \text{ nm}$ , resultando una tasa de deposición de  $(18,0 \pm 0,1) \text{ nm por descarga}$ . Teniendo en cuenta que la duración de la descarga es de  $\sim 35 \text{ ms}$ , la tasa de crecimiento fue de  $\sim 500 \text{ nm/s}$ .



**Figura 5.**  $\alpha_m^2$  vs.  $(m + \Delta m)^2$ . Ajuste de la ecuación de Bragg modificada a los datos experimentales.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han obtenido recubrimientos de níquel con un arco catódico pulsado sin la necesidad de un dopaje para suprimir el efecto paramagnético. Los recubrimientos obtenidos son nano-estructurados y no se observa en los mismos la presencia de compuestos o contaminantes. Esta técnica también presenta una alta tasa de deposición y un gran control en los espesores de los films.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado con fondos de la Universidad de Buenos Aires y del CONICET. Las mediciones con rayos X se realizaron en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron, Brasil.

#### REFERENCIAS

1. R.L.Boxman, P.J.Martin and D.M.Sanders Eds., "Handbook of Vacuum Arc Science and Technology"; 1995, Noyes Publications, New Jersey.
2. M. Irie, H. Ohara, M. Tsujioka and T. Nomura, "The production and properties of TiN-Ni nanostructure films by filtered vacuum arc deposition", Materials Chemistry and Physics, Vol. 54 (1998), p. 317-320.
3. F. Huang, "X-ray Reflectivity studies of thin films", AL 35487 (2005), Internal report, Center for Materials for Information Technology, The University of Alabama, Tuscaloosa.
4. B.L. Henke, E.M. Gullikson and J.C. Davis, "X-Ray interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission and Reflection at  $E = 50\sim 30,000$  eV,  $Z = 1-92$ ", Atomic Data and Nuclear Data Tables, Vol. 54 (1993), p. 181-342.