

## **CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS MEDIANTE EL DIFRACTOMETRO X'Pert-PRO PANalytical**

### **CARACTERIZATION OF THIN FILMS BY X'Pert-PRO PANalytical DIFRACTOMETER**

**Jhonny O. Tolosa, César A. Ortiz**

GSEC (Grupo de Superficies Electroquímica y Corrosión), Escuela de Física  
Universidad Pedagógica y tecnológica de Colombia

(Recibido: Mayo/2014. Aceptado: Junio/2014)

#### **Resumen**

En este trabajo, se describe la caracterización estructural de películas delgadas empleando un equipo convencional de difracción de rayos-X, X'PERT PRO PANalytical. Se incluye una breve revisión teórica de las técnicas de difracción y reflectividad de rayos -X. En la parte experimental se determinaron las condiciones necesarias para el montaje de las muestras en el equipo, empleando las configuraciones de incidencia rasante y de reflectividad de rayos-X. Se analizaron 11 muestras diferentes de película delgada y los resultados de espesor y de parámetro de red se obtuvieron mediante los programas X'pert Reflectivity y X'pert HighScore Plus respectivamente. Los resultados obtenidos sugieren la viabilidad de emplear un equipo convencional de rayos-X para la caracterización de películas delgadas.

**Palabras Clave:** Película delgada, Difracción de rayos-X de haz rasante, reflectividad de rayos-X.

#### **Abstract**

In this work, the structural characterization of thin films using a conventional diffraction equipment, brand X'Pert PRO PANalytical X-rays is described. A brief review of the theoretical diffraction techniques and X-ray reflectivity is included. In the experimental

part the conditions necessary for the assembly of the samples were determined on the computer using the settings grazing incidence and X-ray reflectivity. 11 different thin film samples were tested and the results of thickness and lattice parameter were obtained by the X'Pert HighScore Plus and X'pert Reflectivity programs respectively. The results suggest the feasibility of using a conventional X-ray equipment for the characterization of thin films.

**Keywords:** Thin films, grazing incidence X-ray diffraction, X-ray reflectivity.

## Introducción

El estudio y análisis de películas delgadas se ha convertido en una rama muy importante en Ciencia de materiales. Las películas delgadas se emplean en diferentes campos como el decorativo, la microelectrónica, la óptica, el almacenamiento de datos, el diseño de sensores y protección de superficies entre otras aplicaciones. Este tipo de aplicaciones ha impulsado el desarrollo de técnicas para la producción y análisis de películas delgadas (1).

Las propiedades eléctricas y mecánicas de una película delgada están relacionadas con su estructura, por lo que los procesos de caracterización y análisis estructural es un área muy importante en Ciencia de Materiales. Existen diferentes técnicas para la caracterización estructural como la difracción de rayos-X, la microscopía electrónica de barrido y de transmisión, la dispersión de haz de iones, la resonancia magnética y la espectroscopia óptica, entre otras (2). A partir de estas técnicas se pueden determinar propiedades importantes de la estructura de películas delgadas.

Una herramienta básica en el estudio de películas delgadas es la caracterización en términos de composición elemental y estructural. Dentro de las técnicas de caracterización, la difracción de rayos-X y el refinamiento de estructura son importantes, no sólo porque permiten conocer la composición de un material cualitativamente, sino que también permiten determinar cuantitativamente parámetros asociados con su estructura atómica. Existen diversas técnicas para caracterizar películas delgadas, tales como la reflectividad de rayos-X (XRR), la difracción de rayos-X de incidencia rasante, (GIDRX), la difracción de rayos-X (DRX), y la difracción de haz rasante (GID). Estas técnicas permiten obtener información composicional y estructural de las muestras; pero algunas de ellas requieren de equipos y/o accesorios especiales y de programas computacionales de análisis de datos para su aplicación.

La difracción de rayos-X (DRX) es el método más común para la determinación de la estructura cristalina de los materiales. La geometría más empleada en un equipo de difracción convencional es la geometría Bragg-Brentano en la cual el ángulo de incidencia del haz de rayos-X es igual al ángulo de difracción respecto a la muestra. Los sistemas convencionales de DRX presentan desventajas cuando se emplean en el análisis de películas delgadas puesto que la profundidad de penetración de los rayos-X sobre la superficie puede ser mayor que el espesor de la película. Para películas delgadas policristalinas, la solución al problema es aplicar la geometría de ángulo rasante descrita por Parrish et al. (3) donde el ángulo del haz incidente sobre la superficie de la muestra es pequeño y permanece fijo durante el análisis. Este método es conocido como difracción de rayos-X de haz rasante (GIXRD). El ángulo de incidencia garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos-X se incremente significativamente, de tal forma que la información estructural del difractograma proviene de la película delgada y no del sustrato.

La medición del difractograma se realiza manteniendo constante el haz de incidencia mientras que el detector se mueve alrededor de la muestra, a diferencia de una configuración simétrica en la que el ángulo de entrada  $\theta$  cambia constantemente. Al graficar la intensidad en función de  $2\theta$  se encuentra que las posiciones de las reflexiones de Bragg se encuentran en posiciones angulares similares a las obtenidas en un patrón medido en configuración simétrica (1). En la configuración de GIXRD las reflexiones con distintos ángulos  $\theta_{hkl}$  son producidas por planos de red que no necesariamente son paralelos con la superficie de la película o paralelos entre sí. Para el caso de una orientación aleatoria de los cristalitos, como en una muestra en polvo, los difractogramas obtenidos en las configuraciones simétrica y asimétrica son comparables.

Otra técnica empleada en la caracterización de películas delgadas es la reflectividad de rayos-X (XRR). Esta técnica permite obtener información relacionada con la interfaz y la superficie libre así como de la densidad de masa y el espesor en la dirección perpendicular de la película. A partir de un perfil de XRR se puede obtener la densidad electrónica promedio determinando el ángulo crítico de la reflexión y la periodicidad del perfil permite determinar el espesor de la película. La XRR no es una técnica de difracción de rayos-X propiamente pero hace uso de la reflexión y la refracción de los rayos-X. En XRR el índice de refracción del material es más pequeño que la unidad por lo que los rayos-X al pasar del aire a la película entran a un medio menos denso ópticamente. La XRR produce información estructural de las películas delgadas como densidad, composición química, espesor y rugosidad superficial. Es un método para caracterizar estructuras de película delgada monocapa, bicapa o multicapa.

El análisis de XRR es sensitivo a los cambios de densidad electrónica e independiente de la naturaleza cristalina de la muestra.

Mediante XRR es posible obtener información en la superficie libre y en la interfaz de los sistemas, también, se puede determinar la densidad y el espesor de las capas a lo largo de la dirección normal a la superficie de la muestra. En un experimento de XRR, el difractómetro opera en configuración simétrica pero a ángulos más pequeños (incidencia rasante).

En este trabajo se presenta el ajuste de un equipo convencional de difracción de rayos-X, X'PERT PRO marca PANalytical, para obtener características estructurales de películas delgadas. Para lograr este propósito se adecuó el entorno experimental del difractómetro en configuración de incidencia rasante y de reflectividad de rayos-X.

## Materiales y Métodos

Para la realización de este trabajo se empleó un equipo de rayos-X X'pert Pro marca Panalytical de uso general con las siguientes características: tubo con ánodo de Cobre de longitud de onda  $K_{\alpha} = 1.54060 \text{ \AA}$ ; un goniómetro de resolución estándar que contiene la geometría ( $\theta$ - $\theta$ ) para la realización de mediciones, en configuraciones simétricas y asimétricas y de película delgada con tamaño de paso mínimo de  $0.001^{\circ}$  y máximo de  $1.27^{\circ}$ ; un detector proporcional de rayos-X y como portamuestras se emplearon un goniómetro de micro-difracción con microscopio de alineación, soporte de películas delgadas y porta-muestras de uso general.

Para analizar las muestras mediante las técnicas de difracción de haz rasante o modo película delgada y reflectividad de rayos-X se determinaron los parámetros adecuados de funcionamiento del equipo como el ángulo de incidencia óptimo para GIXRD y el tiempo de conteo para RRX y el tamaño de paso. La determinación de estos parámetros se realizó de forma experimental tomando como referencia la película patrón de cromo y el patrón de silicio empleados en la calibración del equipo.

Para obtener el ángulo óptimo de incidencia se realizaron difractogramas en modo película delgada, para la muestra de cromo, con una potencia de 40 kV y 40 mA, con tamaño de paso de  $0.01^{\circ}$  y tiempo de conteo de 0.25 s por paso, con un barrido entre  $0^{\circ}$  y  $90^{\circ}$  y en torno al pico principal variando el ángulo de incidencia, entre  $0.3^{\circ}$  a  $2.0^{\circ}$ .

También se analizaron difractogramas en modo Bragg-Brentano y en modo película delgada para una muestra de Silicio, para verificar que las

intensidades máximas son comparables de acuerdo y si las posiciones angulares son las mismas. con lo reportado en (1).

Para las medidas de reflectividad se determinó el tiempo de barrido en cada posición angular en configuración de modo simétrico para la película patrón de Cromo empleando tiempos entre 1.0 s y 10.0 s.

Con base en las mejores condiciones obtenidas se caracterizaron 11 muestras para determinar el parámetro de red de muestras cristalinas cubicas y el espesor de diferentes películas delgadas. Dos de las muestras se emplearon como aplicación de medidas mediante el difractómetro convencional.

## Resultados y Análisis.

A) Para determinar un valor adecuado del ángulo de incidencia, en modo película delgada, se tomaron difractogramas para la misma muestra de la película de cromo en torno al pico principal variando el ángulo de incidencia con los valores considerados que se describen en la tabla 1.

Los reflectogramas obtenidos bajo las condiciones mencionadas se muestran en la figura 1.

Para ángulos pequeños se observa mayor definición de los picos (mayor Intensidad medida).

La figura 2 muestra el espectro de la película de cromo tomado con las condiciones mencionadas anteriormente. El tamaño de paso del goniómetro fue de  $0.01^\circ$  y el tiempo de conteo de 0.25 s. y se realizó un barrido entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$ , el ángulo de incidencia fue de  $1.0^\circ$ , se puede observar en la figura el pico característico del cromo a  $44^\circ$ .

Para el desarrollo de este trabajo se seleccionó como incidencia un ángulo  $\theta = 1^\circ$  aunque este ángulo depende de las características de la muestra especialmente del coeficiente de atenuación de la misma: Para el análisis de una sustancia con coeficiente de atenuación  $\mu$ , el ángulo de incidencia se elige de tal forma que el camino promedio en la película sea comparable con el inverso del coeficiente de atenuación  $\alpha = \sin^{-1}(\mu t)$  en radianes (BIRKHOLZ, 2006).

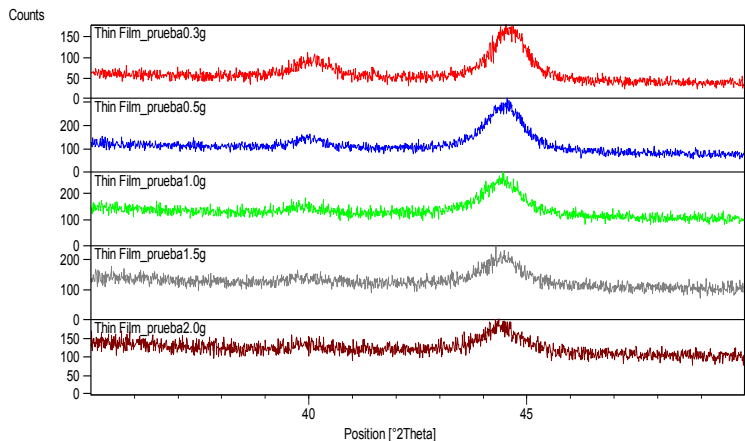


FIGURA 1. Difractogramas de la muestra patrón de cromo bajo diferentes ángulos de incidencia.

TABLA 1. Variación del ángulo de incidencia para la muestra patrón.

Nombre de la Muestra	Angulo de incidencia $\theta$ (°)	Posición angular $2\theta$ (°)
ThinFilm_pueba 0.3	0.3	35 – 50
ThinFilm_pueba 0.5	0.5	35 – 50
ThinFilm_pueba 1.0	1.0	35 – 50
ThinFilm_pueba 1.5	1.5	35 – 50
ThinFilm_pueba 2.0	2.0	35 – 50

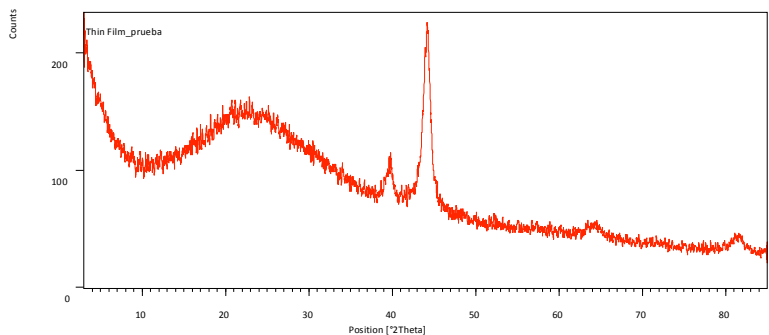


FIGURA 2. Difractograma en modo película delgada del patrón de calibración de Cromo con un ángulo de incidencia de 1°.

TABLA 2. *Parámetros de configuración del difractómetro en modo película delgada (GIXRD).*

Parámetro	Descripción
Tipo de radiación	Cu $K_{\alpha 1} = 1.54060\text{\AA}$
Voltaje tubo	40 kV
Corriente de Tubo	40 mA
Paso angular	$0.02^{\circ}$
Tiempo de medición por paso	0.5 s
Tipo de medición	continuo
Tipo de rejilla de divergencia	Fijo
Tamaño rejilla de divergencia	$0.03125^{\circ}$
Radio goniómetro	240 mm
Distancia foco a rejilla de divergencia	100 mm

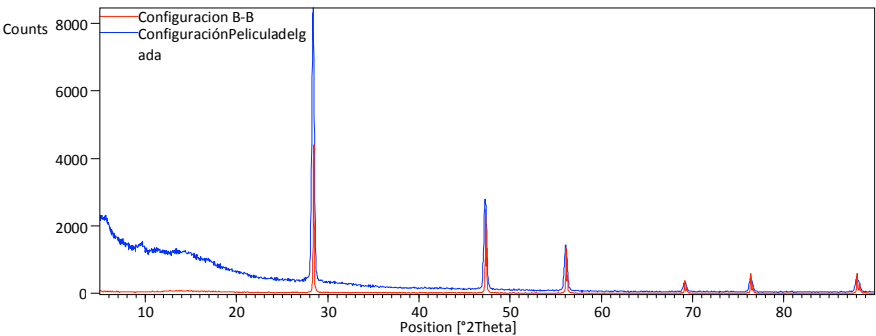


FIGURA 3. *Comparación de difractogramas en configuración Bragg-Brentano y de película delgada.*

Los parámetros adecuados para mediciones en modo película delgada se describen en la tabla 2.

**B)** En la figura 3 se compara un difractograma en modo Bragg-Brentano y uno de película delgada para una muestra de Silicio. Se observa que la posición de los máximos en la intensidad en las dos medidas es la misma pero la intensidad es mayor para las medidas tomadas en el modo de película delgada, que está acorde con lo reportado en (BIRKHOLZ, 2006). A partir de esta información es posible obtener los parámetros de red de la estructura cubica.

**C)** Para las mediciones de reflectividad, el tiempo de barrido se determinó realizando mediciones en modo simétrico para la película patrón de Cromo con las condiciones dadas en la tabla 3:

Los reflectogramas para los tiempos de barrido de 10.0 s y 1.0 s se muestran en las figuras 4 y 5.

De las figuras 4 y 5, se puede observar que para tiempos de conteo altos, el detector no responde de manera normal, por lo que los reflectogramas no presentan los máximos bien definidos. Para tiempos de conteo menor la periodicidad de los máximos no es afectada por la respuesta del detector, por lo que a partir de estos reflectogramas es posible determinar el espesor de la muestra. Los reflectogramas anteriores fueron tomados consecutivamente y se observa que la saturación del detector produce un corrimiento en la posición de los máximos.

TABLA 3. *Tiempo de barrido para la muestra patrón.*

Nombre de la muestra	Tiempo de barrido (s)	Paso angular (°)
Reflectividad_1	2.0	0.02
Reflectividad_2	4.0	0.02
Reflectividad_3	6.0	0.02
Reflectividad_4	10.0	0.02
Reflectividad_5	1.0	0.02

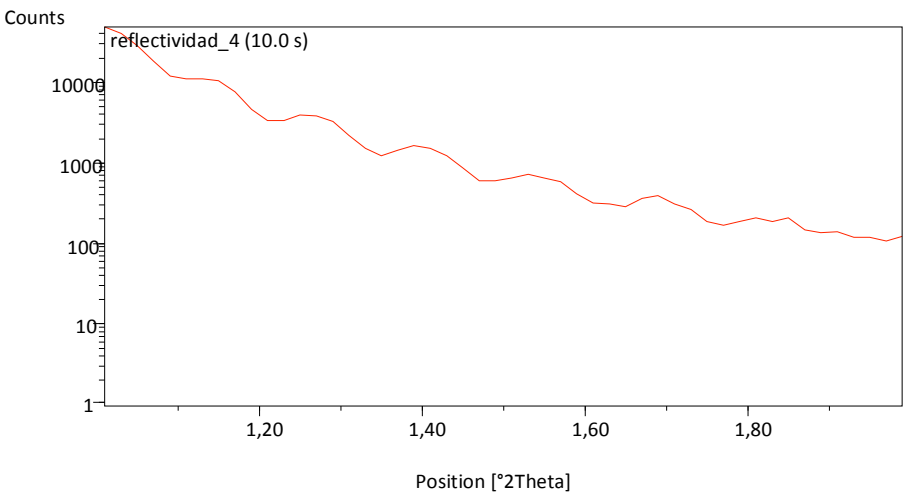


FIGURA 4. *Medida de reflectividad para la muestra patrón de cromo empleando un tiempo de barrido de 10.0 s.*



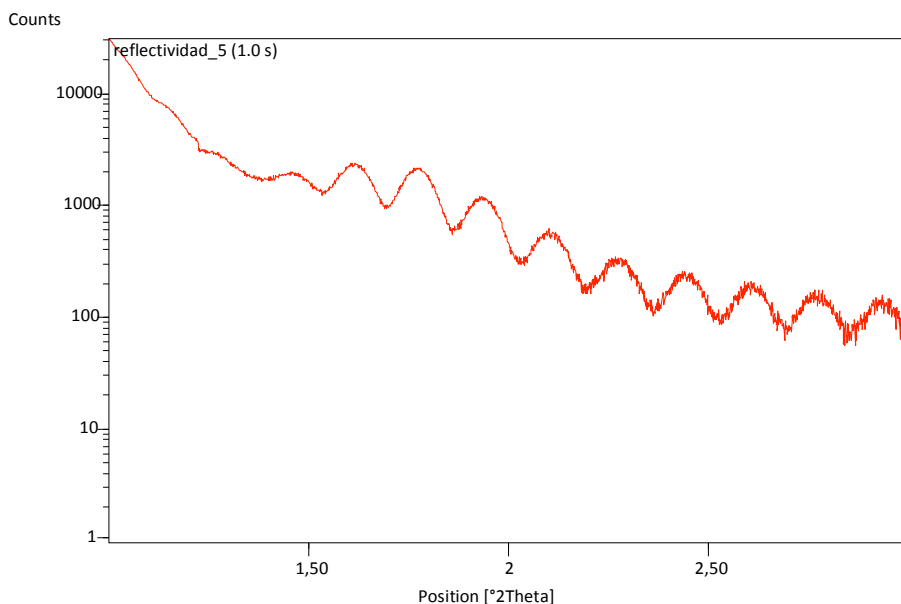


FIGURA 5. Medida de reflectividad para la muestra patrón de cromo empleando un tiempo de barrido de 1.0 s

Para el trabajo se optó por tomar como tiempo de barrido 1.0 s y/o de 0.5 s. estos valores permiten que el detector se comporte de manera adecuada. El ángulo de barrido fue superior a  $0.5^\circ$  ya que el equipo no cuenta con elementos para atenuar la alta intensidad de la radiación cuando el ángulo de incidencia es menor a este valor.

**D)** Empleando los valores de los parámetros del difractómetro en configuración de película delgada, dados en la tabla 2, se midieron tres muestras de aluminio, silicio y cobre. Debido a la dificultad de producir películas delgadas con estructura cubica, las muestras corresponden a materiales con alto grado de pureza y en bloque. Los correspondientes difractogramas se muestran a continuación.

Los parámetros de red de cada muestra se obtuvieron mediante el programa X'Pert HighScore Plus, los cuales se muestran en la tabla 4.

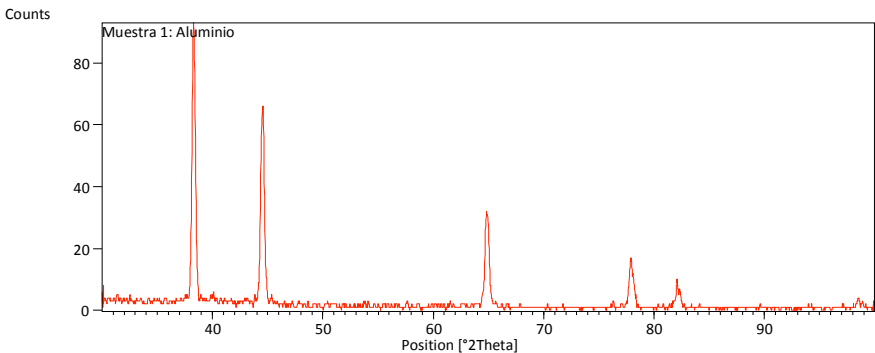


FIGURA 6. Difractograma en modo película delgada para una muestra de aluminio.

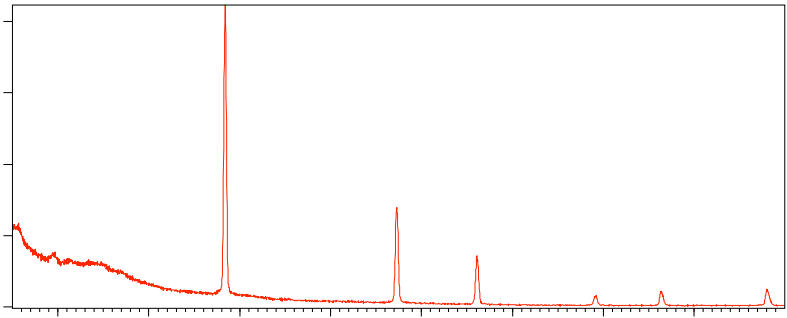


FIGURA 7. Difractograma en modo película delgada para una muestra de silicio.

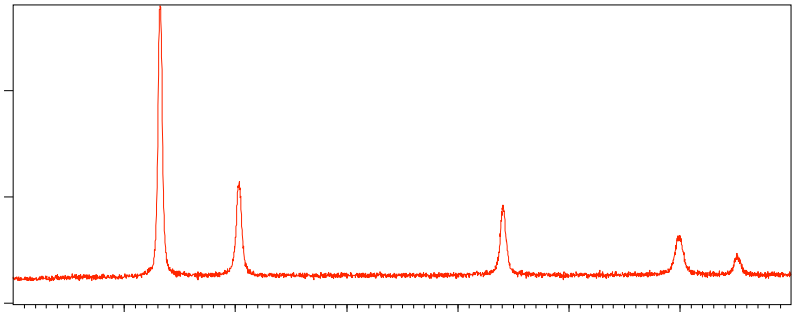


FIGURA 8. Difractograma en modo película delgada para una muestra de cobre.

TABLA 4. Resultados obtenidos mediante el programa X'pert HighScore Plus para las muestras medidas en configuración de película delgada.

MUESTRA	Material	Parámetro de red X'PertHighScore Plus
Muestra 1	Aluminio	4.0496 Å
Muestra 2	Silicio	5.4304 Å
Muestra 3	Cobre	3.6149 Å

TABLA 5. Parámetros de medición del difractómetro en modo reflectividad.

Parámetro	Descripción
Paso angular	0.001°
Tiempo de medición por paso	0.5 s
Tipo de medición	continuo
Tamaño rejilla de divergencia	1.0°
Tamaño de rejilla de incidencia	0.1 mm
Radio goniómetro	240 mm
Distancia foco a rejilla de divergencia	100 mm

E) Las mediciones de reflectividad se realizaron con los parámetros del equipo dados en la tabla 5.

Con base en estos parámetros se analizaron un conjunto de muestras descritas en la tabla 6. Las primeras 6 muestras corresponden a películas de cromo empleadas en la calibración de difractómetros. Las muestras 7 y 8 se realizaron mediante el método de sol-gel por dip-coating y su espesor fue medido mediante microscopía electrónica de barrido(4). Como aplicación de la caracterización del equipo se evaluó el espesor del recubrimiento de dos discos duros descritas como muestras 9 y 10.

Las figuras 9 a 11 muestran algunos de los reflectogramas obtenidos. Los cuales se analizaron con el programa X'Per tReflectivity y sus resultados de espesor se muestran en la tabla 7.

TABLA 6. Descripción de las muestras empleadas para la medición de espesor.

Muestra	Descripción	Espesor (nm)
Muestra 1	Cromo sobre vidrio	60-70
Muestra 2	Cromo sobre vidrio	60-70
Muestra 3	Cromo sobre vidrio	60-70
Muestra 4	Cromo sobre vidrio	60-70
Muestra 5	Cromo sobre vidrio	50-60
Muestra 6	Cromo sobre vidrio	50-60
Muestra 7	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	50-65
Muestra 8	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	50-65
Muestra 9	Material 1 (DDH)	40-50
Muestra 10	Material 2 (DDH)	40-50

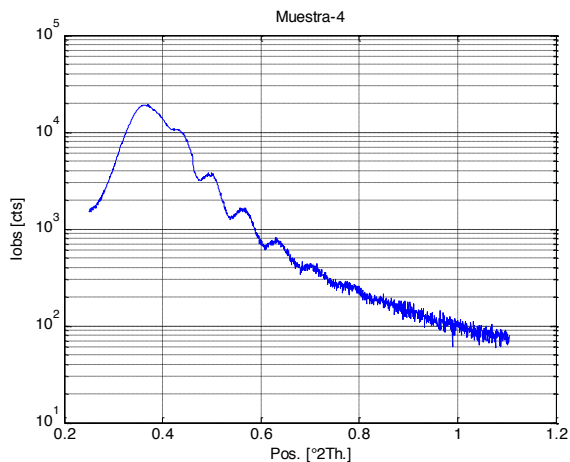


FIGURA 9 Diagrama de reflectividad para una muestra de Cromo.

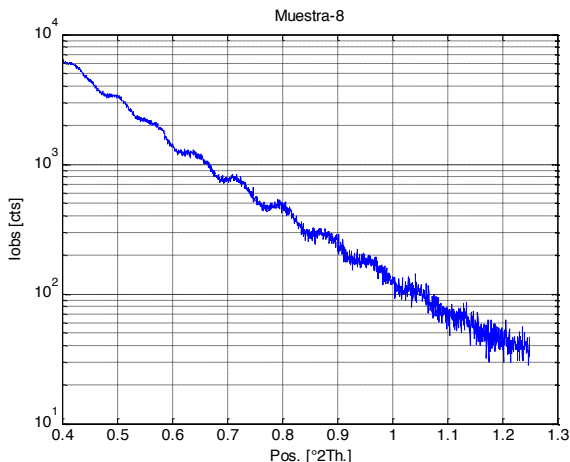


FIGURA 10 Diagrama de reflectividad para una muestra de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

En las figuras 9 a 11 se pueden observar las características fundamentales de un reflectograma como son el ángulo crítico y las respectivas oscilaciones.

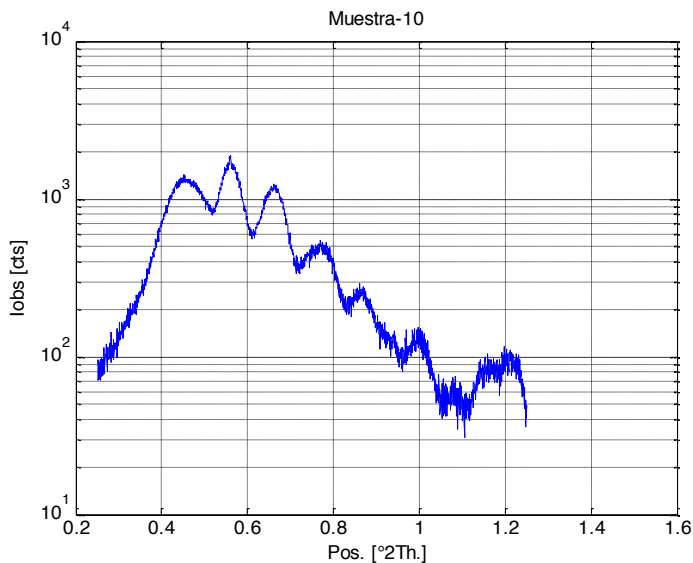


FIGURA 11 Diagrama de reflectividad para una muestra de un Disco Duro.

TABLA 7. Resultados de medición del espesor de las muestras experimentales obtenidas mediante el programa X'pert Reflectivity.

Muestra	Espesor mediante X'Pert Reflectivity (nm)
Muestra 1	65.5
Muestra 2	58.7
Muestra 3	62.5
Muestra 4	66.2
Muestra 5	56.8
Muestra 6	53.2
Muestra 7	49.8
Muestra 8	58.9
Muestra 9	35.6
Muestra 10	41.2

## Conclusiones y Recomendaciones

- Se optimizaron los parámetros experimentales para configurar el difractómetro convencional y usarlo en el análisis de películas delgadas en modo de reflectividad (RRX) y en modo de difracción de incidencia rasante (GIXRD).

- Se caracterizaron muestras con estructura cubica, mediante la configuración de película delgada.
- Es posible obtener difractogramas y reflectogramas mediante un difractómetro convencional de rayos-X con resultados aceptables.
- Es necesario complementar el trabajo realizando un análisis del error experimental introducido por la ubicación de la muestra y su orientación respecto al haz incidente. El portamuestras automático permitiría ampliar el tipo de mediciones a realizar sobre películas delgadas y realizar un estudio sobre los errores producidos por el posicionamiento de la muestra.
- Los resultados obtenidos se pueden mejorar incluyendo algunas modificaciones al difractómetro como un portamuestras controlado por servomotores, que permita ubicar la muestra al nivel y orientación requerida, así como otros elementos que permitan atenuar la radiación.

## Referencias

- [1] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-ray Scattering* (Weinheim: Wiley-VCH, pag 356, 2006).
- [2] J. Bubert, *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation and Applications* (Verlag: Wiley-Vch, 2002).
- [3] G. Parrish, J. Mater. Res., **2**, 471 (1987).
- [4] J. Bautista, *Producción y caracterización de capas cerámicas SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sintetizadas por el método SOL-GEL para aplicaciones anticorrosivas* (Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, 2007).