

00323



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

45

FACULTAD DE CIENCIAS

ELABORACION Y CARACTERIZACION DE ALEACIONES
NANOESTRUCTURADAS DE Al/Mg

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :
VICTOR HUGO MEZA LAGUNA



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

MEXICO, D. F.

DIRECTOR DE TESIS: M. en C. OCTAVIO ALVAREZ FREGOSO.



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACIÓN

DISCONTINUA



DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
 "Elaboración y Caracterización de aleaciones nanoestructuradas de Al/Mo"

realizado por Meza Laguna Víctor Hugo

con número de cuenta 9554310-9, quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
 Propietario

M. en C. Octavio Alvarez Fregoso

Propietario

Dr. Fermín Castillo Mejía

Propietario

Dr. Horacio Martínez Valencia


Suplente

M. en C. Manuel García Hipólito

Suplente

Dr. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso

Consejo Departamental de Física


 DRA. PATRICIA CORDERÓN MENACHE
 Coordinadora de Licenciatura

FACULTAD DE CIENCIAS
 DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A la vencedora de mil batallas perdidas.

Gracias Madre.

RECONOCIMIENTOS.

A Eli por tener siempre una sonrisa aun en momentos difíciles y por todo el apoyo brindado.

A la Banda (Edgar, Arturo, Yesenia, Eduardo y Carlos) por que pese a las diferencias de personalidades, hemos logrado permanecer unidos todo este tiempo y porque forman parte de un capitulo especial en mi vida.

A mi familia por todas enseñanzas y los momentos agradable que me brindadon.

A todas aquellas personas que de alguna forma han contribuido a mi aprendizaje.

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por el desarrollo académico que me brindo.

A mi asesor M. en C. Octavio Álvarez Fregoso por todo el apoyo y dedicación aportado a este trabajo.

A mis sinodales:

Dr. Fermín Castillo Mejía.

Dr. Horacio Martínez Valencia.

M. en C. Manuel García Hipólito.

Dr. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso.

Por el tiempo dedicado en leer este trabajo y sus valiosos comentarios que lo enriquecieron.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por facilitar los espacios y medios requeridos para la realización de este trabajo.

A José Guzmán Mendoza por su ayuda con sus conocimientos y experiencia en microscopia electrónica (TEM y SEM).

A Leticia Baños por sus conocimientos y experiencia en análisis de rayos X.

INDICE.

CONTENIDO

página.

INTRODUCCIÓN: 1

CAPITULO I. ASPECTOS TEÓRICOS.

1. CARACTERÍSTICAS DEL ALUMINIO Y MOLIBDENO. 4

1.1. Aluminio.

1.1.1. Propiedades.

1.1.2. Utilidades.

1.2. Molibdeno.

1.2.1. Propiedades.

1.2.2. Utilidades.

2. ALEACIÓN. 7

2.1. Clasificación de las Aleaciones.

2.2. Elaboración de Aleaciones.

2.3. Estructura Cristalina de las Aleaciones.

2.4. Soluciones Sólidas.

2.4.1. Tipos de soluciones sólidas.

3. PROPIEDADES MECÁNICAS. 9

3.1. Dureza.

3.1.1. Sistemas de pruebas de dureza.

4. TRATAMIENTO TÉRMICO. 11

4.1. Horneado.

5. NANOMATERIALES. 12

5.1. Propiedades de los Nanomateriales .

5.2. Aplicaciones de los Nanomateriales.

5.3. Técnicas de Elaboración de Nanomateriales.

6. PELÍCULAS DELGADAS. 14

6.1. Aplicaciones de las Películas Delgadas.

6.2. Técnicas de Elaboración de Películas Delgadas.

6.2.1. Técnicas químicas para elaboración de películas delgadas.

6.2.2. Técnicas físicos para la elaboración de películas delgadas.

7. SPUTTERING (Espurre ó Erosión Catódica). 16

7.1. Condiciones de Depósito.

7.1.1. Plasma.

7.1.2. Ventajas del uso del plasma.

7.2. Técnicas de Depósito vía Erosión Catódica (Sputtering).	
7.2.1. Sputtering por voltaje directo (DC).	
7.2.2. Erosión Catódica (Sputtering) por radio frecuencia (RF).	
7.2.3. Erosión catódica asistida magnéticamente (Magnetron Sputtering).	
7.2.4. Erosión catódica reactiva.	
8. FORMACIÓN DE LA PELÍCULA.	21
8.1. Consideraciones.	

CAPITULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	26
1.1. Grosor.	
1.2. Caracterización Estructural.	
1.3. Caracterización Química.	
2. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS.	27
2.1. Perfilómetro.	
2.2. Microscopio Óptico.	
2.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM).	
2.3.1. Sistema de Formación del Haz.	
2.3.2. Sistema de Formación de Imágenes.	
2.3.3. Formación de la Imagen en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).	
2.4. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, Atomic Force Microscopy).	
2.4.1. Fundamentos de la técnica.	
2.4.2. Funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).	
2.4.3. Detección superficial.	
2.5. Difracción de Rayos X.	
2.5.1. Difracción de Bragg.	
2.5.2. Métodos de Difracción	
2.6. Retrodispersión de Rutherford (RBS, Rutherford Backscattering Spectrometry)	
2.7. Prueba de Dureza Vickers.	

CAPITULO III. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

1. ELABORACIÓN DE LAS MUESTRAS.	43
2. CARACTERIZACIÓN.	44
2.1. Difracción de Rayos X.	
2.2. Perfilometría.	
2.3. SEM.	
2.3.1. EDS.	
2.4. Microscopía Óptica.	
2.5. AFM. (Atomic Force Microscopy).	
2.6. Dureza.	
2.7. RBS. (Rutherford Backscattering Spectrometry).	

CONCLUSIONES. 67

REFERENCIAS. 69

INDICE.

CONTENIDO

pagina.

INTRODUCCIÓN.	1
CAPITULO I. ASPECTOS TEÓRICOS.	
1. CARACTERÍSTICAS DEL ALUMINIO Y MOLIBDENO.	4
1.1. Aluminio.	
1.1.1. Propiedades.	
1.1.2. Utilidades.	
1.2. Molibdeno.	
1.2.1. Propiedades.	
1.2.2. Utilidades.	
2. ALEACIÓN.	7
2.1. Clasificación de las Aleaciones.	
2.2. Elaboración de Aleaciones.	
2.3. Estructura Cristalina de las Aleaciones.	
2.4. Soluciones Sólidas.	
2.4.1. Tipos de soluciones sólidas.	
3. PROPIEDADES MECÁNICAS.	9
3.1. Dureza.	
3.1.1. Sistemas de pruebas de dureza.	
4. TRATAMIENTO TÉRMICO.	11
4.1. Horneado.	
5. NANOMATERIALES.	12
5.1. Propiedades de los Nanomateriales .	
5.2. Aplicaciones de los Nanomateriales.	
5.3. Técnicas de Elaboración de Nanomateriales.	
6. PELÍCULAS DELGADAS.	14
6.1. Aplicaciones de las Películas Delgadas.	
6.2. Técnicas de Elaboración de Películas Delgadas.	
6.2.1. Técnicas químicas para elaboración de películas delgadas.	
6.2.2. Técnicas físicos para la elaboración de películas delgadas.	
7. SPUTTERING (Espurre ó Erosión Catódica).	16
7.1. Condiciones de Depósito.	
7.1.1. Plasma.	
7.1.2. Ventajas del uso del plasma.	

- 7.2. Técnicas de Depósito vía Erosión Catódica (Sputtering).
 - 7.2.1. Sputtering por voltaje directo (DC).
 - 7.2.2. Erosión Catódica (Sputtering) por radio frecuencia (RF).
 - 7.2.3. Erosión catódica asistida magnéticamente (Magnatron Sputtering).
 - 7.2.4. Erosión catódica reactiva.
- 8. FORMACIÓN DE LA PELÍCULA. 21
 - 8.1. Consideraciones.

CAPITULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

- 1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. 26
 - 1.1. Grosor.
 - 1.2. Caracterización Estructural.
 - 1.3. Caracterización Química.
- 2. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS. 27
 - 2.1. Perfilómetro.
 - 2.2. Microscopio Óptico.
 - 2.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM).
 - 2.3.1. Sistema de Formación del Haz.
 - 2.3.2. Sistema de Formación de Imágenes.
 - 2.3.3. Formación de la Imagen en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).
 - 2.4. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, Atomic Force Microscopy).
 - 2.4.1. Fundamentos de la técnica.
 - 2.4.2. Funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).
 - 2.4.3. Detección superficial.
 - 2.5. Difracción de Rayos X.
 - 2.5.1. Difracción de Bragg.
 - 2.5.2. Métodos de Difracción
 - 2.6. Retrodispersión de Rutherford (RBS, Rutherford Backscattering Spectrometry)
 - 2.7. Prueba de Dureza Vickers.

CAPITULO III. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

- 1. ELABORACIÓN DE LAS MUESTRAS. 43
- 2. CARACTERIZACIÓN. 44
 - 2.1. Difracción de Rayos X.
 - 2.2. Perfilometría.
 - 2.3. SEM.
 - 2.3.1. EDS.
 - 2.4. Microscopía Óptica.
 - 2.5. AFM. (Atomic Force Microscopy).
 - 2.6. Dureza.
 - 2.7. RBS. (Rutherford Backscattering Spectrometry).

2

CONCLUSIONES. 67

REFERENCIAS. 69

k

INTRODUCCIÓN.

En la práctica industrial se emplean más las aleaciones que los metales puros, ya que estos últimos presentan propiedades limitadas (es decir, sus propiedades no se pueden modificar), su obtención es laboriosa y no resulta económica. Las exigencias de la técnica moderna con respecto a los metales son cada día mayores y no se limitan a una sola propiedad, sino que, lo más común es exigir un conjunto completo de propiedades distintas. Paralelas a los metales puros se tienen las aleaciones, que son metales a los que se les añaden intencionalmente cantidades fijas (mayores o menores) de otros elementos (generalmente otros metales), con el propósito de modificar en determinado sentido las propiedades de éstos en estado sólido. En general, las aleaciones que se producen son más duras y más resistentes al calor y a la corrosión que los metales puros. Estas propiedades se pueden mejorar sometiendo la aleación a un tratamiento térmico adecuado. Existen varios métodos para la elaboración de aleaciones tales como: fusión, solución sólida, etc; además, se pueden obtener aleaciones en forma de bulto y de películas delgadas [1].

En general, las películas delgadas en la actualidad se utilizan para estudiar las propiedades de los materiales en este estado, reducir las dimensiones de los sistemas electrónicos, así como prolongar la vida media de las herramientas. Las técnicas (como anodización, evaporación, etc) que utilizan en el laboratorio para su elaboración se basan en el depósito físico (*Physical Vapour Deposition* ó *PVD*) ó en el depósito químico (*Chemical Vapour Deposition* ó *CVD*) de vapor, véase página 15. Estas técnicas de depósitos también se utilizan para producir materiales nanoestructurados.

Los materiales nanoestructurados son materiales policristalinos con tamaño de grano de alrededor de 100 nm. Tales materiales se conocen comúnmente como materiales nanocristalinos, nanocristales, nanoestructuras, materiales con nanofases, ó sólidos cristalinos de tamaño nanométrico; los cuales no sólo son interesantes científicamente, sino que también mantienen un gran potencial para aplicaciones variadas. Estos materiales presentan diferentes propiedades que frecuentemente son superiores a aquellas que presentan los materiales policristalinos convencionales de grano grueso y aleaciones amorfas de la misma composición. Estas propiedades incluyen incrementos en esfuerzo / dureza, aumento de la difusividad, mejoras en la ductilidad / resistencia, reducción de la densidad, reducción del módulo elástico, alta resistividad eléctrica, incremento en el calor específico, alto coeficiente de expansión térmica, baja conductividad térmica, etc .

En principio, cualquier método que sea capaz de producir materiales policristalinos de tamaño de grano muy fino, se puede utilizar para producir materiales nanoestructurados. Las técnicas empleadas más comúnmente en síntesis de este tipo de materiales incluyen las ya mencionado PVD y CVD así como condensación de gas inerte, aleado mecánico, proceso de conversión spray, electrodeposición, coprecipitación, proceso sol-gel, ablación láser, etc. véase [2]. El tamaño de grano y textura (morfología de la superficie) se pueden variar por la adecuada modificación y/o control de los parámetros que se pueden variables en cada uno de estos métodos.

La síntesis tanto de películas delgadas como de materiales nanoestructurados se puede llevar a cabo través del Depósito Físico de Vapor (PVD). Dentro de la clasificación de este tipo de depósito se encuentra una técnica conocida en inglés como *Sputtering* (en español se suele traducir como: Espurreo, Deposición electrónica, Erosión electrónica entre otras), la cual se divide en 4 categorías: CD (corriente directa), RF (radio frecuencia), Magnetron y Reactivo (véase página 19).

Desde principios de los 70's se han utilizado los recubrimientos de aluminio, mediante la técnica *Ion Plating* (depósito de vapor de iones), sobre algunas partes de acero de las aeronaves para reducir la corrosión en ambientes marinos. Esta técnica produce una estructura de grano columnar (los granos crecen en hileras a lo largo de la superficie) de baja densidad, lo cual hace necesario un tratamiento adicional (véase [3]) posterior al depósito con el fin de eliminar los posibles sitios de porosidad.

La erosión catódica (en inglés Magnetron Sputtering) es una técnica relativamente nueva (de últimos 20 años), la cual se ha utilizado en el depósito de películas y aleaciones. Esta técnica elimina la necesidad del tratamiento posterior al depósito y ofrecen un buen control de las dimensiones y uniformidad del recubrimiento sobre superficies de forma complejas. Esto hace que magnetron sputtering se puede utilizar para mejorar la estructura de los recubrimientos de aluminio, pero esto no cambia sus pobres propiedades tribológicas (de lubricación) ni tampoco sus propiedades de protección a la corrosión respecto a substratos de acero. A este tipo de protección a la corrosión se le suele llamar "*protección por sacrificio*" ya que, en este caso particular, el aluminio queda expuesto a la corrosión del medio ambiente por lo que se dice que se sacrifica.

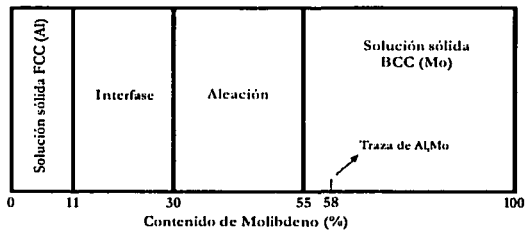
Se han reportado tentativas para mejorar la protección por sacrificio con respecto a substratos de acero, así como también para mejorar las propiedades de lubricación de los recubrimientos de aluminio, obtenidos por la técnica de depósitos de vapor de iones, mediante la aleación con otros elementos tales como Zinc y Estaño.

El Zinc se ha reportado como el elemento que mejora la protección por sacrificio que ofrece al sustrato de acero, pero no mejora las propiedades tribológicas de los recubrimientos de aluminio. Por otra parte se ha reportado que el estaño mejora el comportamiento tribológico, pero empeora la resistencia a la corrosión. Por lo tanto existe todavía la necesidad de encontrar un elemento o grupos de elementos que se puedan adicionar a los recubrimientos de aluminio para mejorar sus propiedades tribológicas sin empeorar su resistencia a la corrosión.

Se ha propuesto al Mo como el elemento que puede mejorar las propiedades tribológicas del Al sin sacrificar sus propiedades de protección a la corrosión, ya que tiene buenas propiedades lubricantes y resistencia a la corrosión por lo que se piensa que tiene un gran potencial para este uso.

Por otro lado, las aleaciones de Al/Mo se aplican en las turbinas de los motores de aviones de combate como recubrimiento protector a la corrosión y abrasión a altas temperaturas de operación. Este tipo de recubrimiento involucra siete etapas diferentes y costosas. Una técnica opcional es la de erosión catódica (*magnetron sputtering*) que únicamente involucra dos etapas: 1) depósito de la aleación Al/Mo y 2) consolidación por tratamiento térmico.

En consecuencia, el objetivo del presente trabajo de tesis consiste en la elaboración y caracterización de aleaciones de Al/Mo con la configuración geométrica y características de aplicación similares a las reportadas por R. I. Bates and O. A. Abu-Zeid. Tal configuración tiene la siguiente geometría.



CAPITULO I. ASPECTOS TEÓRICOS.

1. CARACTERÍSTICAS DEL ALUMINIO Y MOLIBDENO.

1.1. Aluminio.

Los griegos y romanos usaron el alumbre [$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] como astringente y como mordiente textil. En 1761, de Morveau propuso el nombre "alúmina" para la base del alumbre. A Wöhler se le asigna el aislamiento del metal, aunque Oersted preparó una forma impura dos años antes. En 1807, Davy propuso el nombre "aluminum" para el metal y más tarde lo cambió a "aluminium" (aluminio) para que la terminación latina fuese igual en todos los elementos. Este nombre es usado actualmente por todos, excepto por la American Chemical Society, que a partir de 1925 volvió a adoptar el de "aluminum".

1.1.1. Propiedades.

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre (8,23% en peso) aunque no se encuentra libre, fundamentalmente se encuentra combinado con el oxígeno formando feldespatos, micas y arcillas. En estado puro es un metal blanco-plateado, ligero, no magnético, sus propiedades muestran en las tablas 1 y 2 [4]. Es el segundo metal en la escala de maleabilidad y el sexto en la de ductilidad, es un buen conductor del calor y tiene una conductividad eléctrica que es un 60% de la del cobre; sin embargo, debido a su ligereza se usa en transmisión de la corriente eléctrica (conduce el doble de corriente que el cobre por unidad de masa).

Es muy activo (reductor); sin embargo, es estable a la corrosión ya que rápidamente forma una fina capa, densa, dura y translúcida de su óxido que impide un ataque posterior del oxígeno. Esta capa puede engrosarse por oxidación anódica hasta 0,02 mm y se pueden añadir colorantes al ácido sulfúrico diluido empleado como electrolito. Para soldar hay que eliminar esta capa protectora.

Es anfótero, reacciona con ácidos no oxidantes (HCl, \dots) produciendo iones aluminio (Al^{3+}) y con disoluciones calientes de álcalis produciendo iones aluminato [$Al(OH)^{-}$]. El ión aluminio es muy pequeño y tiene gran carga, por lo que las disoluciones de sales de aluminio son ácidas.

1.1.2. Utilidades.

El aluminio tiene cientos de aplicaciones industriales donde se necesita una gran resistencia mecánica, ligereza y ductilidad. Por su ligereza se utiliza en estructuras, contenedores, vehículos, motores, cables, botes, papel, pinturas anticorrosivas; así como también muchas aplicaciones en utensilios de cocina y decoración. Evaporado al vacío, forma una capa con elevada reflexión para la luz visible y el calor radiante por lo que usan en la fabricación de espejos de telescopios, papeles decorativos, empaquetado, juguetes, etc. Además se utiliza en pinturas resistentes a la oxidación, pirotecnia, explosivos y soldadura.

Aleado con pequeñas cantidades de cobre, magnesio, silicio, manganeso y otros elementos, se obtienen productos con buenas propiedades para la construcción de los aviones modernos, cohetes, bicicletas, etc. Ejemplos de este tipo de aleación son: duraluminio (4% Cu, 0,3% Mg, 1% Mn, 0,5% Si), magnaluminio (3-9% Mg) y siliminio (hasta 14% Si).

Entre sus compuestos destaca el óxido de aluminio (alúmina), incoloro o blanco si está pulverizado. En la naturaleza se encuentran formas muy duras de alúmina: corindón (α -alúmina), impuras (algunos iones Al^{3+} son sustituidos por otras especies): rubíes (Cr^{3+}), zafiros (Fe^{3+} y Ti^{4+}), topacio (Fe^{3+}) (rubíes y zafiros sintéticos se han empleado en láseres), esmeril (corindón impuro microcristalino). La alúmina se usa en la fabricación de vidrios y material refractario y como catalizador. Calentado hidróxido de aluminio se obtiene γ -alúmina, que es menos densa, bastante reactiva y anfotérica (disuelta en bases produce ion aluminato y en ácidos ion aluminio); absorbe agua y se utiliza como fase estacionaria en cromatografía.

Tabla 1. Propiedades del Aluminio y Molibdeno.

	Aluminio	Molibdeno
Símbolo	Al	Mo
Z	13	42
Masa Atómica	26,9815	95,94
Estructura Electrónica	[Ne] $3s^2 3p^1$	[Kr] $4d^5 5s^1$
Numero de Oxidación	3	+2, +3, +4, +5, +6
Electronegatividad	1.61	2.16
Afinidad Electrónica (kJ/mol)	43	72
Radio Atómico (pm)	143	140
Estructura Cristalina	fcc	bcc
Constantes de Red (\AA)	4.0491	3.1468
Densidad (gr/cm ³)	2.69	10.22
Color	Blanco-Plateado	Blanco-Plateado
Pto. Fusión (°C)	660.1	2620
Resistividad Eléctrica ρ ($10^*ohm/cm$)	20	5.17

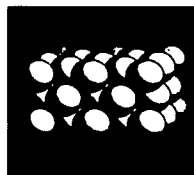
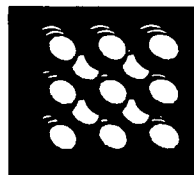


Tabla 2. Constantes Elásticas a 20°C.

	Aluminio	Molibdeno
Modulo de Young ($10^* psi$)	10.2	47.1
Modulo de Bulto K ($10^* psi$)	10.9	37.9
Modulo de Shear G ($10^* psi$)	3.8	10.8
Radio Poisson	0.345	0.293
Modulo de Elasticidad en Tensión ($10^* psi$)	9	47



La imagen superior corresponde a la estructura fcc (face center cubic para el Aluminio) y la estructura inferior corresponde a la bcc (body center cubic para el Molibdeno).

**¡ESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1.2. Molibdeno.

En 1778, antes de que Scheele reconociera la molibdenita como el mineral de un nuevo elemento, se confundía con minerales del plomo (del cual toma el nombre) y con grafito. En 1782, Hjelmsletten lo obtuvo en forma impura. El molibdeno representa el 1.2x10⁻³% del peso de la corteza, no se encuentra en forma pura y se obtiene fundamentalmente de la molibdenita. Algunas fuentes comerciales son la wulfenita y powellitita. El metal en polvo se obtiene por reducción en caliente con hidrógeno de trióxido de molibdeno ó de molibdato amónico.

1.2.1. Propiedades.

Es un metal blanco plateado, muy duro (del orden de 900*10³ pascuales), aunque más blando y dúctil que el wolframio. En general, sus propiedades químicas (electronegatividad, afinidad química, etc) son no metálicas; las propiedades físicas imitan a las del hierro. Tiene un elevado módulo de elasticidad y un alto punto de fusión, véanse tablas 1 y 2, el cual sólo es superado por el wolframio y tántalo. Su conductividad eléctrica es un 30% la del cobre.

Es estable en el aire y en ácidos no oxidantes ya que su superficie se hace pasiva, es decir, no reacciona con estos agentes. Se disuelve en ácidos oxidantes (ácido sulfúrico concentrado y caliente, nítrico o agua regia) y los hidróxidos alcalinos. A elevadas temperaturas se oxida y reacciona con los no metales. Es un aleante muy importante, ya que proporciona dureza, elimina la fragilidad de los aceros templados al impedir la separación de laminillas de grafito y le proporciona resistencia a altas temperaturas. Las propiedades del molibdeno puro se muestran en las tablas 1 y 2 [4].

1.2.2. Utilidades.

El molibdeno se utiliza en lámparas, cableado de válvulas y electrodos, filamentos de calentadores eléctricos, aleaciones (Permalloy, Stellite), soldadura. En la industria aeronáutica y de misiles se emplea como ferromolibdeno (50-85% de Mo). Es esencial en trazas para la nutrición de las plantas (en particular las leguminosas): fijación de nitrógeno y síntesis de proteínas. Algunos suelos son áridos por carecer de este elemento. No es tóxico, la concentración máxima permitida de sus combinaciones solubles es del orden de 0,015 g/m³ en aire.

También se utiliza en ciertas aleaciones refractarias que contienen níquel (como las "Hastelloys(R)"), que son resistentes al calor y a la corrosión por soluciones químicas, en electrodos de hornos eléctricos, en vidrio y otras aplicaciones eléctricas y electrónicas (filamentos de bombillas), y como catalizador en el refinado de petróleo. En aleaciones se utiliza para imanes permanentes, en aplicaciones nucleares (como en muros de reactores nucleares) y en la construcción de piezas de misiles y aviones. Entre sus combinaciones se encuentra el disulfuro de molibdeno (MoS₂), el cual se utiliza para lubricantes, especialmente cuando se trabaja a altas temperaturas en las que los aceites normales se descomponen.

2. ALEACIÓN.

En la industria pocas veces se emplean los metales puros (en comparación con el uso de las aleaciones), ya que sus propiedades no se pueden modificar, su obtención es laboriosa y no resulta económica. Las exigencias de la técnica moderna con respecto a los metales son cada día mayores y no se limitan a una sola propiedad, sino que, lo más común es exigir un conjunto completo de propiedades distintas, las cuales muchas no son satisfechas por los metales puros. Son más útiles las aleaciones; que son metales a los que se les añaden intencionalmente cantidades fijas mayores o menores de otros elementos (generalmente metales) con el propósito de modificar en determinado sentido las propiedades de éstos en estado sólido [5]. Se pueden elaborar aleaciones que sean más duras, más resistentes al calor y a la corrosión en comparación con los metales puros. Esto se debe a que una aleación se pueden mezclar las propiedades de los elementos en estado puro. Estas propiedades se pueden mejorar sometiendo las aleaciones a un tratamiento térmico adecuado (el tratamiento térmico induce cambios en la estructura interna del material, así como fenómenos de nucleación, crecimiento de grano, recristalización, etc. lo cual repercute en las propiedades mecánicas del material). Así, desde tiempos remotos se han practicado las técnicas de mejoramiento de las propiedades de los metales, fundiendo juntos dos o tres de ellos, por cuyo medio forman aleaciones y cuyas características principales se pueden regular.

2.1. Clasificación de las Aleaciones.

Se pueden distinguir 3 formas diferentes en que se pueden combinar dos o más materiales [6], a saber:

1. *Mezcla*. Cuando dos o más cuerpos forman una mezcla originan una mezcla cuyas propiedades corresponden al valor medio de las propiedades particulares de los elementos constituyentes, su proporción puede ser cualquiera y se pueden separar por una simple acción mecánica.
2. *Composición Química*. Si dos elementos A y B forman una combinación química, el elemento resultante C será nuevo, con propiedades distintas a las de A y B. Su unión está determinada por la ley de las proporciones definidas y su descomposición requiere reacciones químicas ó físicas.
3. *Soluciones*. Es la unión de dos ó más elementos, la cual es intermedia entre los dos casos anteriores, que posee características de los componentes constituyentes. Las proporciones en la que se combinan los elementos varía continuamente, en la gran mayoría de los casos. Esto origina que las propiedades de las soluciones tengan un cambio continuo. Su separación requiere procesos químicos ó físicos.

La aleación que está formada por dos elementos se denomina binaria; por tres, terciaria, etc. Estas, por su microestructura, se clasifican en:

- *Monofásicas*. Tienen una microestructura homogénea. Las sustancias monofásicas pueden ser:
 - Metales puros.
 - Soluciones sólidas.
 - Compuestos intermetálicos o químicos.
- *Bifásicas*. Las aleaciones bifásicas están formadas por una combinación de dos fases.
- *Polifásicas*. Son aleaciones constituidas por varias fases.

2.2. Elaboración de Aleaciones.

Las aleaciones pueden obtenerse por diferentes procedimientos [7], tales como:

- *Fusión.* Consiste en la fusión de los diversos constituyentes.
- *Difusión.* Consiste en originar la difusión conjunta del elemento sólido, líquido o gaseoso, en la masa sólida del metal base.
- *Polvos metálicos.* Consiste en el aleado de polvos metálicos por prensado y sinterizado.

2.3. Estructura Cristalina de las Aleaciones.

En general, una aleación de composición dada se puede obtener bajo una gran variedad de condiciones que dependen de los métodos de preparación, tratamiento térmico, etc.; si bien, en cuanto al número de fases y su estructuras cristalinas se refiere, manteniendo la aleación a una temperatura dada, existe un equilibrio al que tiende a aproximarse la aleación a medida que pasa el tiempo.

Los tipos de cristales que en múltiples, y a veces complicadas maneras, integran las aleaciones, se agrupan en dos clases:

- 1) *Cristales Elementales;* cuyo retículo es el del metal puro correspondiente. Estos pueden recibir en su interior una cantidad determinada de átomos de otros elementos para formar soluciones sólidas, ya sea por sustitución ó por inserción en intersticios.
- 2) *Cristales Intermedios;* contruidos con diferentes clases de átomos, según retículos característicos. Esta clase de cristales pueden modificar su composición dentro de ciertos límites por variación de las proporciones de los átomos presentes.

2.4. Soluciones Sólidas.

Toda solución está formada por un soluto y un disolvente; según la cantidad de soluto las disoluciones pueden ser:

- *Insaturadas.* El solvente diluye menos soluto del que podría, a una cierta temperatura y presión.
- *Saturadas.* El solvente diluye la cantidad límite de soluto.
- *Sobresaturadas.* El solvente diluye más soluto del que debería.

2.4.1. Tipos de soluciones sólidas.

Existen dos tipos de soluciones sólidas: Sustitucionales e intersticiales[8].

- 1) *Sustitucionales.* Los átomos del soluto sustituyen a los del solvente en su estructura reticular. El intervalo de solubilidad se rige por las reglas de Hume-Rothery.
 - a) *Estructura cristalina.* Para que exista solubilidad total es preciso que ambos componentes cristalicen en el mismo sistema.
 - b) *Tamaño relativo.* El factor tamaño es favorable para formar disoluciones sólidas cuando la diferencia en los radios atómicos de los componentes es inferior o igual al 15 %.
 - c) *Afinidad química.* Cuanto mayor es la afinidad química (capacidad de dos átomos de atraer la nube electrónica hacia sí) entre dos metales, más restringida se

encuentra la solubilidad y la formación de soluciones sólidas, acentuándose más la tendencia a formar compuestos químicos

- d) *Factor de valencia relativa*. Cuando el elemento de menor valencia es el metal disolvente, la solubilidad de él en otros metales de mayor valencia es muy amplia. Pero si el metal disolvente tiene una valencia superior a la del soluto, la solubilidad de éste es muy restringida.
- 2) *Intersticiales*. Se forman cuando los átomos de radio atómico pequeño se acomodan entre los espacios o intersticios de la estructura reticular de los átomos solventes más grandes.

3. PROPIEDADES MECÁNICAS.

Entre las propiedades de los materiales, las mecánicas son de gran importancia en la industria pues de ellas dependen sus aplicaciones potenciales. Dichas propiedades se pueden definir como aquellas asociadas con su relación elástica o inelástica cuando se aplica una fuerza [9]. Estas propiedades determinan la capacidad que tiene un material de transmitir, sostener o soportar cargas aplicadas mecánicamente sin que tenga deformación descontrolada o bien ruptura no deseada.

Las propiedades mecánicas que caracterizan a los materiales se definen a continuación:

- *Ductilidad*. Es la propiedad de los materiales a dejarse estirar
- *Dureza*. Es la resistencia al desgaste.
- *Elasticidad*. Es la capacidad de recuperación del estado original cuando se suprime la carga que lo deforma.
- *Fragilidad*. Propiedad de romperse más o menos fácilmente bajo la acción de un choque.
- *Fusibilidad*. Propiedad que tienen los metales a licuarse bajo la acción del calor.
- *Plasticidad*. Propiedad de los materiales a la deformación permanente
- *Tenacidad*. Es la resistencia de un material a la ruptura bajo cargas uniformes a velocidades elevadas.
- *Esfuerzo σ* . Es la fuerza que puede soportar un material por unidad de área (F/A).
- *Resistencia*. Es capacidad de oponerse a la ruptura.
- *Cedencia*. Es la resistencia a la deformación plástica.

La prueba de dureza es la prueba mecánica más valorada y la más usada para evaluar las propiedades de los metales así como también de otros materiales. Su valor radica en la relación que existe entre la dureza y otras propiedades del material. Por ejemplo, la prueba de dureza y la prueba de tensión, miden la resistencia de un metal al flujo plástico. Por lo tanto, el resultado de estas pruebas puede acercarse paralelamente una a otra. Se prefiere la prueba de dureza debido a que es una prueba fácil de realizar y relativamente no destructiva.

3.1. Dureza.

La dureza se define como la resistencia tanto al desgaste en la superficie del metal como a la indentación (penetración). Las indentaciones en la superficie se hacen contra dos fuerzas: la fuerza de deformación elástica y la fuerza de deformación plástica. En general, si aumenta la resistencia al desgaste, la indentación será menor porque el trabajo se absorbe en la

región elástica. Cuanto más duro sea el material, mayor será el volumen de material deformado elásticamente y más pequeño el volumen deformado plásticamente [10].

En relación con las propiedades mecánicas y los ensayos de dureza se toman en cuenta dos conceptos:

1. *La naturaleza superficial de ensayo*; donde la indentación se debe hacer sin excederse en el peso, ya que el ensayo puede ser destructivo. Si se excede la profundidad máxima, el volumen de deformación elástica y plástica penetrarán directamente a través del material y reaccionará con el material de soporte.
2. *La influencia de la macroestructura*, (características estructurales que se pueden observar a simple vista); las propiedades mecánicas están muy relacionadas con la macroestructura, por lo que existen variaciones de ésta con relación al tamaño de las indentaciones de dureza; por lo tanto, habrá variaciones en los resultados.

Los valores de dureza son arbitrarios y no hay estándares absolutos. La dureza no tiene un valor cuantitativo, excepto en términos de una cierta carga aplicada de una manera específica para una duración y forma del indentador.

3.1.1. Sistemas de pruebas de dureza.

Los sistemas de prueba de dureza se dividen en: Sistema de pruebas estáticas y dinámicas. La primera se produce por indentación bajo una carga estática, mientras que en la segunda se realiza bajo una carga dinámica de choque mediante un peso que cae libremente o un péndulo que gira. La dureza se obtiene midiendo la energía proporcionada por el percutor después del choque. Estas pruebas que pueden o no ser destructivas, se utilizan para medir la resistencia nominal del material y evaluar el efecto de las propiedades básicas relacionadas a ésta [11]. La dureza cambia cuando el material se somete a un tratamiento térmico. A continuación se describen las pruebas:

- *Estática de Indentación*. Es una prueba estática que causa una deformación plástica en el material, en la que una esfera o pirámide se presiona contra una superficie cuando se le aplica una carga. Las unidades pueden ser Brinell, Vickers, Rockwell y Knoop.
- *Rayado*. Donde se observa cómo un material es capaz de rayar a otro menos duro.
- *Rasguño*. En el cual, un material (por lo general diamante) se mueve a través de una superficie bajo condiciones y geometría controladas. El espesor de las ranuras proporciona la medida de la dureza.
- *Rebote*. En la cual, un objeto de masa y dimensiones estándar es rebotado en la superficie de otro, donde la altura del rebote indica la medida de la dureza.
- *Amortiguamiento*. Donde un cambio en la amplitud de oscilación de un péndulo indica la dureza en la prueba de superficie.
- *Corte*. Donde una herramienta afilada de determinada geometría mueve una viruta de otro material de dimensiones estándar.
- *Abrasión*. En donde se carga una muestra contra un disco rodante, grado de desgaste determina la dureza del material.

El principal propósito de las pruebas de dureza es el de determinar la conveniencia del material ó del tratamiento térmico particular al cual se sometió. La facilidad con la cual se pueden hacer las pruebas de dureza han hecho de éste el método más común de inspección para metales y aleaciones. Las pruebas de dureza se dividen en dos categorías: macrodureza y microdureza. La primera se refiere a pruebas con cargas aplicadas de más de 1kg. Por otra parte, se designa como microdureza a las pruebas con cargas aplicadas de 1kg y menores, las cuales se aplican sobre cualquier material delgado (debajo de 0.0125 mm de grosor).

4. TRATAMIENTO TÉRMICO.

El tratamiento térmico es una combinación de operaciones de calentamiento y enfriamiento llevadas a cabo en tiempos determinados, dependiendo de la composición del material. Se aplica a un metal o aleaciones en estado sólido para modificar sus propiedades. Dichos tratamientos sirven para reducir las tensiones desarrolladas durante la fabricación, generan estabilidad estructural y dimensional, así como también producen condiciones óptimas de ductilidad y pueden ablandar o endurecer a los materiales[12].

Existen muchos tratamientos térmicos como son:

- ✓ el normalizado
- ✓ el horneado
- ✓ el templado
- ✓ el tratamiento de solución
- ✓ el tratamiento de solución y envejecido, etc.

4.1. Horneado.

El horneado es un tratamiento que consiste en calentar y mantener a una temperatura conveniente el material, seguido por un enfriamiento a una velocidad apropiada. El horneado se emplea para endurecer los materiales metálicos, para producir cambios simultáneos en otras propiedades o en la microestructura; además, de que aproxima a la aleación a su estado normal de equilibrio, por lo que provoca estabilidad estructural y dimensional a elevadas temperaturas, mejora las propiedades eléctricas y mecánicas y aumenta la ductilidad a temperatura ambiente. El propósito de tales cambios puede ser, entre otros, la eliminación parcial ó total de los defectos del trabajado en frío, el incremento de la resistencia mecánica, la obtención de la fuerza apropiada para una maquinabilidad óptima y también previene el ataque químico de medios corrosivos.

En los tratamientos térmicos, el tiempo de enfriamiento del material depende de los medios que se utilizan para el enfriamiento, del tamaño de la muestra, de la circulación del aire alrededor de éste y en caso de dejarlas enfriar dentro del horno (para evitar oxidación), del número de muestras recocidas. Al realizar los tratamientos térmicos, es importante considerar si se está trabajando con elementos puros o aleaciones, porque dependiendo de su composición aumenta ó disminuye la temperatura de transición de fase. Algunos elementos que forman las aleaciones aumentan la temperatura de transformación de la estructura del material y se conocen como *estabilizadores alfa*; en cambio, si disminuye la temperatura de la transformación de estructura, se les llama *estabilizadores beta*.

5. NANOMATERIALES.

Cuando se reduce progresivamente el tamaño de grano de los cristales en un material policristalino, desde dimensiones macroscópicas hasta la escala de unos cuantos nanómetros, las consecuencias son las siguientes:

Primero: se crean intercaras (regiones que separa dos ó más granos), en las cuales los arreglos atómicos locales (orden de corto alcance) son diferentes a los arreglos atómicos en los estados de materia *cristalinos* (estados ordenados), *líquido* y *vitrio* (estados desordenados). Conforme el tamaño de grano se reduce, el número de interfaces se incrementa de tal manera que la fracción de átomos sobre las intercaras llega a ser comparable con el número de átomos dentro de la red cristalina. De aquí que el total de las propiedades del sólido no podrán ser estrictamente determinadas solamente por la interacción atómica en la red cristalina, sino que se deben tomar en cuenta las contribuciones de las interfaces. Por lo tanto, el material tendrá propiedades insólitas que reflejan dichas contribuciones.

Segundo: la estructura en el interior de los cristales se modifica mediante la introducción de defectos (por ejemplo sitios de vacancia), el campo de tensiones ó de corto alcance está correlacionado con los desplazamientos de los átomos a partir de sus posiciones en la red ideal cristalina. Muchas propiedades físicas del material se modifican como consecuencia del efecto combinado de estos cambios estructurales, los cuales se deben a la reducción de la escala de longitud y a la introducción de interfaces, véase [13].

5.1. Propiedades de los Nanomateriales .

Debido a los tamaños de grano muy finos, los materiales nanocristalinos exhiben una variedad de propiedades que son diferentes y con frecuencia mejoradas considerablemente en comparación con aquellas de los materiales convencionales policristalinos de grano grueso. Estas incluyen [13,14]:

- *Difusión.* Debido a que los materiales nanocristalinos contienen una gran fracción de átomos en la frontera de grano, el gran número de intercaras produce una alta densidad de trayectorias de difusión. Por lo que se espera que exhiban un aumento en la difusión de átomos y granos, en comparación con los cristales simples o los materiales policristalinos de grano grueso con la misma composición química.
- *Propiedades mecánicas.* En las constantes elásticas de los materiales nanocristalinos se ha encontrado una reducción de 30% o menos. Se ha observado que el endurecimiento o ablandamiento de los materiales nanocristalinos puede depender del método usado para variar el tamaño de grano. Recociendo una muestra para producir crecimiento de grano se producen valores de dureza más grandes que los obtenidos antes de dicho tratamiento.
- *Ductilización de cerámicos e intermetálicos.* El fino tamaño de grano y la alta velocidad de difusión atómica observada en materiales nanocristalinos, sugiere que puede ocurrir ductilidad considerable en esos materiales aún en temperatura ambiente.
- *Propiedades eléctricas.* La resistividad eléctrica ρ de los materiales nanocristalinos es mayor que aquella en metales policristalinos de grano grueso y aleaciones amorfas.
- *Calor específico.* El calor específico en el estado nanocristalino es mucho mayor que en los materiales policristalinos de grano grueso. En algunos, alcanza el 50% y un poco

menor en materiales amorfos. El aumento en el calor específico de los materiales nanocristalinos se atribuye al pequeño tamaño de cristal.

- *Propiedades magnéticas.* Las propiedades ferromagnéticas de los materiales son influenciadas por cambios en las distancias interatómicas. Por lo tanto, la magnetización de saturación (M_s) y temperatura de transición ferromagnética de los materiales nanocristalinos, se reducen considerablemente con respecto a los materiales en volumen. Estas reducciones se atribuyen a la desviación de los espacios interatómicos en las regiones de las intercaras.

5.2. Aplicaciones de los Nanomateriales.

Debido a la reducción del tamaño de grano hasta dimensiones del orden de nanómetros se prevé un aumento en la resistencia mecánica, lo cual conducen a una clase de cerámicas más fuertes y más resistentes. Se han utilizado fibras nanocristalinas para reforzar compuestos. Las supercerámicas pueden encontrar uso en varias aplicaciones ingenieriles, tales como en una turbina de gas de alta eficiencia, en componentes aeroespaciales y de automóvil. Los polvos nanocristalinos se fabrican por prensado y sinterizado para el uso de recubrimientos resistentes a la corrosión y para fabricar objetos rígidos como finas brocas de taladro para la perforación en tableros de circuito impresos y herramientas rotatorias de corte, así como también en los recubrimientos de las aspas de turbinas

El aumento de la difusividad puede usarse para fabricar sensores de oxígeno y células de combustible capaces de operar a temperaturas mucho menores que los sistemas de uso común. Las cerámicas nanocristalinas pueden ser también un buen material para unión de partes cerámicas. Las propiedades magnéticas de los materiales nanocristalinos pueden ser útiles en la producción de cintas magnetofónicas, transformadores de alta frecuencia y cabezas magnéticas; otra propiedad útil de los nanocompuestos es el efecto magnetocalórico, el cual se puede utilizar para transferir calor de un reservorio térmico a otro (aplicando y eliminando el campo magnético), por lo que tal efecto se puede usar para refrigeración magnética.

5.3. Técnicas de Elaboración de Nanomateriales.

Una de las características atractivas de los sólidos nanocristalinos es el extraordinario número de sustancias que se pueden producir en esta forma mediante diversos métodos [14]. Los métodos caen en dos categorías:

- 1) *Procedimiento de dos pasos.* Son aquellos donde las partículas nanométricas se preparan por separado y posteriormente se densifican por consolidación y/o sinterizado (consiste en comprimir en un troquel polvos metálicos finos para dar una forma determinada y posteriormente se calienta para fundir las partículas individuales) en un paso subsecuente. Los primeros trabajos se basaron en la producción de partículas metálicas mediante la evaporación térmica de un metal. En la literatura se describen un gran número de variaciones de este método, por ejemplo: mezcla de partículas condensadas a partir de vapores con dos fuentes de evaporación y el recubrimiento de partícula superficiales con monocapas de un segundo elemento. Las técnicas que se han utilizado para producir partículas son la evaporación térmica, sputtering (el cual se describirá posteriormente) a alta presión y condensación de vapor químico. En adición, están disponibles un gran número de procedimientos, donde las partículas se producen por

precipitación a partir de soluciones, por síntesis sol-gel o por descomposición de componentes precursores.

- 2) *Procedimientos de un solo paso.* En donde no se requiere de una densificación posterior. El problema de la síntesis se elimina en algunos de los procedimientos de un solo paso. El electrodeposición produce depósitos de tamaño de grano nanométrico o libre de poros. Se pueden producir un gran número de materiales en forma de películas delgadas nanocristalinas mediante depósito físico o químico de vapor sobre un sustrato. El molino de bolas de alta energía puede producir aleaciones de componentes metálicos, los cuales son inmiscibles en equilibrio termodinámico, así como aleaciones nanocristalinas.

6. PELÍCULAS DELGADAS.

Una película delgada es un sólido o líquido tal que una de sus dimensiones lineales es muy pequeña en comparación con las otras dos dimensiones [15].

Las películas por su grosor usualmente se clasifican en:

- Películas gruesas ($D > 10$ micrómetros).
- Películas delgadas ($D < 10$ micrómetros).

Donde D es el grosor de la película.

Las películas delgadas sólidas se pueden fabricar por el depósito de átomos individuales sobre un sustrato, lo que les da propiedades especiales, ejemplos de este tipo de películas son las homoepitaxiales (cuando se deposita un material sobre un sustrato del mismo material) y las heteroepitaxiales (cuando se deposita un material sobre un sustrato de distinto material). Una película epitaxial es un cristal simple, ó un conjunto de cristales orientados en forma de película delgada.

Dichas películas presentan diferentes características en términos de propiedades ópticas, magnéticas, transporte de portadores, esfuerzos mecánicos, etc. en comparación con los materiales en bulk. Las películas delgadas presentan las siguientes características especiales:

- Propiedades únicas del material, las cuales resultan de procesos de crecimiento.
- Efectos de tamaño, en los cuales se incluye efectos de tipo cuántico generados por el espesor, así como efectos debido a la orientación cristalina.

6.1. Aplicaciones de las Películas Delgadas.

El impacto de la ciencia y tecnología de las películas delgadas es inmenso en la vida moderna. Las películas delgadas se utilizan comúnmente en muchos aspectos tanto de la vida diaria como en aplicaciones sofisticadas. Las aplicaciones más importantes se encuentran en la industria electrónica entre las cuales se pueden mencionar las siguientes, ver [16]:

- Transistores de películas delgadas (TFT) de CdS y silicio amorfo (a-Si)
- Celdas solares de a-Si
- Televisores de cristal líquido con TFT de a-Si
- Sensores de alta temperatura con SiC
- Resistencias de alta precisión

- Discos ópticos, entre otros.

Uno de los mayores retos que se tienen en la industria de recubrimientos, es encontrar nuevos materiales que puedan utilizarse en condiciones más restringidas (altas temperaturas, ambientes corrosivos, etc.). Las películas delgadas se pueden utilizar como recubrimientos en equipos metal/mecánicos, cuando las propiedades de los metales de dichos equipos no son compatibles con las condiciones que prevalecen en el medio ambiente de operación. Los recubrimientos deben ser capaces de operar en condiciones tan críticas como las que prevalecen en turbinas y sistemas de propulsión, en los campos de tecnología aeroespacial, reactores nucleares, etc.

6.2. Técnicas de Elaboración de Películas Delgadas.

Las técnicas que se utilizan en el laboratorio para la preparación de películas delgadas se basan en el *deposición físico (Physical Vapour Deposition o PVD)* ó *deposición químico (Chemical Vapour Deposition o CVD)* de vapor. En ambos casos, la técnica consiste en la formación de un vapor del material a depositar, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato formando una capa delgada [17]. Generalmente el proceso ha de realizarse en vacío o en atmósfera controlada con el objeto de evitar que la interacción con la atmósfera del aire produzca oxidación.

- *En las técnicas físicas (PVD)* se parte de un material sólido, el cual que se convierte en vapor mediante calentamiento (evaporación) ó bien por bombardeo con iones energéticos. El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada.
- *En las técnicas químicas (CVD)*, se parte directamente de gases (algunas veces en forma líquida que pasan a estado de vapor), los cuales mediante reacción dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.

6.2.1. Técnicas químicas para elaboración de películas delgadas.

Depósito electrolítico. El depósito esta gobernado por la primera y segunda ley de la electrólisis (primera: el peso del material depositado es proporcional a la cantidad de electricidad transferida y segunda: el peso del material depositado por la misma cantidad de electricidad esta dado por el cociente de los equivalentes químicos). Las películas crecen sobre un cátodo de metal, y la gran variedad de baños electrolíticos ayuda a obtener un depósito con buena adhesión, tamaño de cristalizado adecuado para el propósito contemplado, y uniformidad.

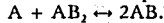
Depósito sin electrodos. La forma más simple de que ocurra, es por medio de una reacción de desplazamiento, en la cual, la región de una superficie metálica inmersa en un electrolito llegue a ser catódica o anódica. El ión metálico en el electrolito se depositará sobre el área catódica, y el metal del sustrato irá fluyendo de la solución al ánodo. En algunos casos esta reacción ocurre con facilidad, pero muchas superficies tienen que ser sensibilizadas y activadas antes de que ocurra el depósito, véase [18].

Anodización. Su acción depende de la migración de iones de oxígeno a la superficie del ánodo a través de un medio que usualmente es el agua, pero que puede ser algún otro material,

como nitrato de sodio fundido. En el ánodo ocurrirá la acción más electronegativa y en algunos casos, se produce oxido en el ánodo metálico

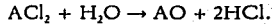
Depósito de la fase vapor. Dentro de éste, se pueden distinguir tres tipos de reacción.

1. *Desproporcional.* La reacción esta tipificada por la ecuación:

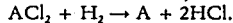


donde la parte del lado izquierdo puede ocurrir a bajas temperaturas y el lado derecho a altas.

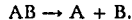
2. *Oxido-reducción.* Una reacción de oxidación tomaría la forma;



Mientras que una reacción de reducción, la forma



3. *Descomposición.* Esta es bastante directa y puede ser representada por la ecuación:



6.2.2. Técnicas físicas para la elaboración de películas delgadas.

Evaporación. El material se evapora en vacío para que condense sobre una superficie fría, muchos de estos materiales se pueden fundir en un crisol, sin embargo, solo pocos pueden ser sublimados.

- *Sputtering.* En el sputtering la superficie del blanco (cátodo) se bombardea con partículas energéticas las cuales causan la expulsión de los átomos superficiales. Los átomos expulsados se condensan sobre un sustrato en forma similar a la de los átomos evaporados. Los principales puntos que se pueden resaltar son: *primero*; que el material es expulsado en forma neutra (Hornig, 1958). *Segundo*; que dicha expulsión es una función de la orientación cristalográfica del blanco. En el caso extremo de un blanco de cristal simple, la expulsión ocurrirá a lo largo de direcciones preferenciales específicas, y *tercero*; que la velocidad de expulsión del material es mucho mayor (en muestras policristalinas, hasta un orden de magnitud) que en el caso de la evaporación.

7. SPUTTERING (Espurre ó Erosión Catódica).

El depósito químico (CVP) y físico (PVD) de vapor para la elaboración de películas delgadas es una alternativa de menor costo que las técnicas de síntesis a alta presión y temperatura. Muchos de los estudios experimentales recientes se han dirigido hacia el crecimiento de películas delgadas por métodos PVD.

El la erosión catódica ha sido usado ampliamente en la industria microelectrónica para la producción de circuitos integrados de silicio. Históricamente, el sputtering catódico fue observado desde 1800, pero se desarrollo rápidamente en los últimos 20 años para aplicaciones electrónicas y revestimientos metalúrgicos.

En la técnica de erosión catódica (sputtering), el proceso responsable de expulsar los átomos del material fuente (fig. 7.1), es la transferencia de momentum; es por eso que el mecanismo de sputtering tiene ventajas sobre la evaporación para el sintetizado de

compuestos, ya que no depende de la velocidad de evaporación de las sustancias [18]. No obstante se debe hacer énfasis en dos puntos:

- a) El mecanismo de erosión catódica (sputtering) es responsable únicamente de producir la razón de flujo correcto de átomos expulsados, sin embargo, otros efectos sobre el blanco podrían modificar esta razón, esto es, si la temperatura del blanco es muy alta ocurrirá difusión lo cual altera la composición superficial haciendo que el flujo sputtering tenga diferente composición a la del blanco.
- b) Se requiere un blanco que sea homogéneo (que tenga la misma composición) y no simplemente una mezcla de dos componentes. Los blancos constituidos de polvo no satisfacen este requerimiento aunque algunas veces se usen; si el blanco usado para el depósito contiene granos (aún cuando sean extremadamente pequeños, del orden de 5nm) el mecanismo de sputtering no se aplica debido a que el proceso se desarrolla con granos individuales más que de átomos homogéneamente mezclados.

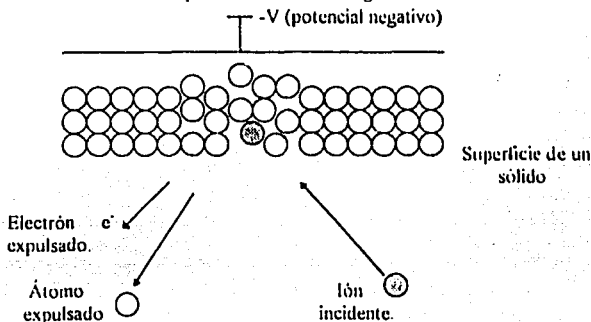


Fig. 7.1. Mecanismo sputtering. Los iones incidentes (del plasma) golpean la superficie del blanco provocando la expulsión de los átomos superficiales, los cuales condensarán en el sustrato.

7.1. Condiciones de Depósito.

Las técnicas de procesamiento de películas delgadas que emplean plasmas (sección 7.1.1) se han desarrollado rápidamente en las últimas dos décadas. Los procesos tecnológicos en los que interviene el plasma son muy diversos, desde una simple descarga de corriente directa (CD) hasta los complicados plasmas electrónicos de resonancia ciclotrónica (electron cyclotron resonance-ECR), y además puede operar en procesos químicos en atmósfera de gas inerte, o bien puede acoplarse a sistemas reactivos, en donde la superficie puede ser atacada químicamente o en su caso depositarle una película de un compuesto específico.

El proceso básico de erosión catódica (sputtering) es muy simple, aunque los sistemas prácticos actuales sean muy complejos. En dicho proceso se genera plasma mediante la aplicación, tanto de potencia de CD como de radio frecuencia (RF), en un sistema cuya geometría sea adecuada; el blanco se polariza para acelerar los iones de gas de sputtering y que éstos choquen contra él, en este momento muchos sistemas emplean un arreglo de blanco magnetrón, es decir, utilizan un campo magnético para confinar los electrones y generar iones

a unos pocos milímetros de la superficie del blanco, además, es posible agregar algún gas para reaccionar con el blanco en presencia del plasma con el fin de sintetizar materiales complejos.

7.1.1. Plasma.

Un plasma es un gas ionizado, el cual constituido por especies neutras y cargadas, que incluye todas o algunas de las siguiente partículas: electrones, iones positivos, iones negativos, átomos y moléculas. En promedio, un plasma es eléctricamente neutro debido a que cualquier carga neta origina un campo eléctrico, el cual desplaza carga de signo opuesto para eliminar el desequilibrio; en consecuencia, la densidad de electrones más la densidad de iones negativos debe ser igual a la densidad de iones cargados positivamente. Un parámetro importante del plasma es el grado de ionización, el cual es la fracción de las especies neutras originales (átomos y/o moléculas) que han sido ionizadas. Los plasmas con un grado de ionización mucho menor que la unidad son llamados débilmente ionizados, la presencia de una población relativamente grande de especies neutras serán las que dominen el comportamiento de este tipo de plasma. En un plasma totalmente ionizado el grado de ionización es aproximadamente uno y las partículas neutras prácticamente no influyen [19].

Para formar y mantener un plasma se requiere de una fuente de energía que produzca la ionización necesaria; en estado estacionario la velocidad de ionización debe equilibrar la pérdida de iones y electrones del volumen del plasma ya sea por recombinación ó difusión y por convección hacia las fronteras del sistema. Los plasmas se originan y mantienen por campos eléctricos, también pueden ser producidos por altas temperaturas (por ejemplo estrellas). Los plasmas se pueden generar tanto por fuentes de corriente directa (DC) o corriente alterna (AC). Las corrientes típicas de excitación de AC tienen una frecuencia de 100Khz, en el límite inferior del espectro; 13.56 Mhz en radios frecuencia (RF) y 2.45 Ghz en la región de microondas.

7.1.2. Ventajas del uso del plasma.

El uso extensivo de plasmas para el depósito de películas delgadas surge de dos características principales: en primer lugar los plasmas son capaces de generar especies químicas activas eficientes; la generación de especies químicamente activas en un plasma se inicia con el bombardeo de moléculas y átomos por electrones que tienen suficiente energía para romper los enlaces químicos. Los productos del proceso de bombardeo electrónico, que incluyen iones y radicales, pueden experimentar reacciones, frecuentemente a altas velocidades para formar nuevas especies químicamente reactivas [20]. La segunda característica que hace útiles a las descargas de plasmas es que son capaces de generar iones acelerándolos a energías de 50-1000 eV en la vecindad del sustrato de depósito provocando un aumento real de la velocidad de erosión del blanco.

7.2. Técnicas de Depósito vía Erosión Catódica (Sputtering).

Por simplicidad, los procesos de erosión catódica se dividen en 4 categorías [21,22]:

- a) DC.
- b) RF.
- c) Magnetron.
- d) Reactivo.

Sin embargo, se reconoce que hay variantes importantes dentro de cada categoría (ejemplo DC Bias) y algunos híbridos entre categorías (ejemplo, RF reactivo).

7.2.1. Sputtering por voltaje directo (DC).

Entre los procesos de sputtering el modelo más simple es el del sistema de sputtering DC fig.7.2. El sistema de sputtering por DC está compuesto por un par de electrodos planos, uno de los cuales es el cátodo y el otro es ánodo. La superficie del cátodo se cubre con el material a depositar. El sustrato se ubica en el ánodo. La cámara se llena con el gas de trabajo (típicamente Ar a 0.1 torr). Se produce y mantiene un plasma por la aplicación de un voltaje V de DC entre los electrodos. Los iones (Ar^+) generados en el plasma se aceleran con una energía cinética $E_c = (1/2) (m_{ión} * V^2)$ hacia el cátodo golpeándolo y desprendiendo átomos entre otras partículas (como electrones), como se observa en la figura 7.1, las cuales llegan al ánodo cubriéndolo y dando origen al depósito de la película delgada sobre el sustrato. En el sistema de depósito por sputtering DC el blanco es un metal, por lo tanto el plasma se mantiene entre dos electrodos metálicos. El momentum con el cual llegan los iones a la superficie del blanco esta dado por:

$$P = (2 * m_{ión} * E_c)^{1/2}$$

en donde m es la masa del ión y E_c la energía cinética de ión.

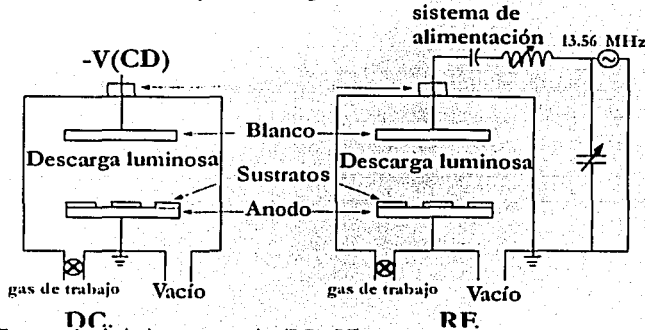


Fig. 7.2. Esquema simple de sistemas sputtering (DC y RF).

7.2.2. Erosión Catódica (Sputtering) por radio frecuencia (RF).

Para que el plasma DC pueda mantenerse requiere de un flujo de corriente, lo cual representa una limitante debido a que excluye el uso de materiales aislantes como blancos a espurrar, sustratos o bien depósitos de películas de este tipo, ya que las propiedades eléctricas de los aislantes no permiten la conducción de corriente DC.

Este problema se soluciona utilizando una fuente de AC. Al colocar el material aislante en los electrodos, en el primer medio ciclo la corriente fluye (en el plasma) en un sentido hasta que origina una carga neta en el aislante, para el siguiente medio ciclo el aislante se descarga y el flujo de corriente se invierte provocando que el aislante sea cargado nuevamente. Si la frecuencia de la corriente alterna se incrementa al grado de que el tiempo de carga sea mucho mayor que el período AC, la corriente fluye en el plasma través de todo el circuito AC; además, los electrones oscilantes en el plasma tienen un mayor número de colisiones ionizantes lo cual permite disminuir la presión de depósito.

Los equipos comerciales de plasma de RF están diseñados para trabajar a 13.56 Mhz (frecuencia asignada por los Estándares Internacionales). A esta frecuencia, los iones por su masa tienen mayor inercia para responder al campo eléctrico instantáneo que los electrones, lo cual repercute en la cantidad de iones que golpean el blanco. Sin embargo, al conectar el generador de RF a través de un capacitor como se muestra en la figura 7.2, se desarrollará un voltaje negativo y pulsante en el electrodo aumentando el bombardeo iónico sobre este.

7.2.3. Erosión catódica asistida magnéticamente (Magnetrón Sputtering).

En un sistema de sputtering magnetrón, se superpone un campo magnético sobre el cátodo y el plasma, el cual es paralelo a la superficie del cátodo. Los electrones del plasma muestran un movimiento cicloidal y el centro de la orbita va en la dirección E X B con una velocidad E/B, donde E y B son el campo eléctrico del plasma y el campo magnético trasversal respectivamente. El campo magnético esta orientado de manera que la dirección de las trayectorias de los electrones formen un lazo cerrado. Este efecto de captura de electrones incrementa la velocidad de colisiones con las moléculas del gas de trabajo. Esto nos permite reducir la presión del gas de sputtering tan baja como 10^{-4} T (mT). En el sistema de sputtering magnetrón, el campo magnético aumenta la densidad del plasma lo cual permite aumentar la densidad de corriente en el cátodo (blanco), provocando un aumento real de la velocidad de erosión del blanco. Debido a la baja presión de trabajo del gas, las partículas espurreadas atraviesan la región del plasma sin colisiones, lo cual resulta en una velocidad de depósito superior a los sistemas de alta presión de depósito.

Como se puede ver en la figura 7.3, el campo magnético no es estrictamente paralelo en toda la superficie del cátodo. En particular, el área cercana al centro y perímetro del cátodo tiene una componente perpendicular del campo magnético a la superficie del cátodo. Estas regiones que tienen una componente del campo magnético perpendicular están caracterizadas por una densidad de plasma significativamente menor, lo cual origina una reducción en el bombardeo electrónico. La más alta densidad iónica ocurre en la región del cátodo donde el campo magnético es paralelo a la superficie; estas áreas están sujetas al mayor bombardeo iónico por lo que la velocidad de sputtering no es uniforme en toda la superficie del blanco. La velocidad de sputtering es máxima justo bajo la trayectoria de arrastre E X B, y es mínima tanto en el borde como en la región central del cátodo.

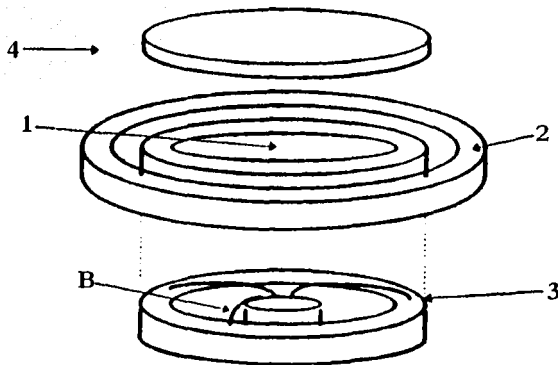


Fig.7.3. Esquema simple de un magnetron plano circular. 1.- Blanco, 2.- Ánodo, 3.- Magneto, 4.- Substrato, B.- Líneas de campo magnético. En condiciones de operación el magneto se coloca detrás del blanco.

7.2.4. Erosión catódica reactiva.

Esta técnica difiere en principio del erosión catódica físico (en donde no hay reacciones químicas), en que el material del cátodo está hecho para que reaccione químicamente con un componente gaseoso activo, el cual se introduce dentro del gas inerte de trabajo. Los productos que se pueden producir dependen de la naturaleza del gas reactivo.

Con el sputtering reactivo, se pueden depositar una variedad de materiales elementales así como de compuestos a partir de cualquier tipo de fuente mediante la partición de especies reactivas. En algunos casos, estos compuestos son difíciles o imposibles de formar por otros medio, particularmente a bajas temperaturas de sustrato. Los procesos de sputtering reactivo pueden ser muy complejos al involucrar los procesos tales como: transporte de las especies productos del proceso de sputtering y del gas reactivo, la cinética de crecimiento de las películas, interacciones químicas en el blanco y en la superficie de la película. Todos ellos influyen en las propiedades de la película obtenida.

8. FORMACIÓN DE LA PELÍCULA.

En la formación de películas están involucrados los siguientes pasos:

1. Acomodación térmica de los átomos "calientes" de vapor.
2. Amarre de los átomos sobre la superficie del sustrato (nucleación).
3. Difusión superficial.
4. Formación de cúmulos (cluster).
5. Crecimiento de cúmulo desde tamaño críticos hasta islas.
6. Coalescencia de las islas.
7. Crecimiento de la película continúa.

Absorción.

Los átomos que se generan golpean el sustrato con una energía cinética promedio de $3kT_{\text{fuente}}/2$. Esta cantidad es disipada por el sustrato frío dentro de uno o dos periodos de sus vibraciones de red (10^{14} Hz) para la mayor parte de ellos. Estos son atrapados en el potencial superficial: adsorción. La probabilidad de que obtengan suficiente energía térmica para superar el potencial de adsorción es $\exp(-E_{\text{des}}/kT)$, por lo tanto, la fracción de átomos desabsorbidos por unidad de tiempo es:

$$\frac{n_{\text{des}}}{n_{\text{abs}}} = \nu \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right)$$

n es la frecuencia de intento para escapar, usualmente se toma como la frecuencia de vibración de la red. El equilibrio entre átomos que golpean (impinging) y los desabsorbidos se alcanza cuando:

$$R = dz / \text{dadt} = n_{\text{des}}$$

Donde R es la velocidad de crecimiento. La población superficial de átomos desabsorbidos es entonces:

$$n_{\text{abs}} = R \exp(E_{\text{des}}/kT) / \nu = R\tau$$

donde τ es el tiempo de residencia medio de un ab-átomo (átomos absorbidos) en la superficie del sustrato. Los ab-átomos pueden moverse sobre la superficie, brincando de un valle a otro dentro del potencial superficial. La frecuencia de esos saltos está dada por:

$$\nu_{\text{dif}} = \nu \exp(-E_{\text{dif}}/kT).$$

denotando la distancia de salto por a , el desplazamiento cuadrado medio de un átomo brincando estadísticamente durante su tiempo de residencia en la superficie es:

$$\langle l^2 \rangle = Na^2 = \nu \tau \exp(-E_{\text{dif}}/kT) * a^2 = \text{Exp}(E_{\text{des}} - E_{\text{dif}}/kT) * a^2$$

donde N es el numero de saltos.

Durante su movimiento sobre la superficie, un ab-átomos puede encontrar a otros, con los cuales éste reacciona para formar un cúmulo. Debido a la reacción con cúmulos de diferentes tamaños, los ab-átomos se pueden incorporar irreversiblemente si el cúmulo es de tamaño subcrítico. Las reacciones de ab-átomos con ab-átomos y con cúmulos de radio r , finalmente se dirige hacia una población de equilibrio donde los cúmulos de radio r están presentes con una densidad dada por la ley de acción de masas.

$$n(r) / n_{\text{abs}} = \exp(-\Delta G(r)/kT)$$

donde $\Delta G(r)$ es la energía libre de formación de Gibbs de un cúmulo de radio r . Esta ecuación se mantiene en tanto no se exceda el radio r^* crítico. La formación de un cúmulo esta asociado con un incremento de ΔG por arriba del tamaño crítico. Sin embargo, un cúmulo tiene crecimiento hacia r^* entonces, cada átomo nuevo incorporado reducirá la energía libre de Gibbs.

Crecimiento de película.

La distancia máxima a la cual un ab-átomo puede localizarse, para que este pueda alcanzar el núcleo durante su tiempo de vida, define el borde de la "zona de captura" del núcleo. Por razones de isotropía se considera esta área como un círculo. Si hay un cúmulo sobre este círculo entonces el ab-átomo tendrá más probabilidad de ser atrapado por el cúmulo. El radio de la zona de captura se puede estimar como:

$$r^2 = Na^2/\pi = 2 D_s \tau / \pi \sim D_s \tau \sim \exp[(E_{des} - E_{dif})/kT] * a^2$$

donde D_s es el coeficiente de difusión superficial. Después de un periodo de tiempo constante $1/(1/D_s \tau)$, la superficie está completamente cubierta con zonas de captura. Después de este tiempo el periodo de nucleación termina.

El incremento de masa por unidad de área durante la nucleación está dada comúnmente por los átomos que golpean (impinging) en la zona de captura. Se observa un retraso en el comienzo de la condensación dependiendo de la temperatura del substrato, correspondiente al tiempo necesario para la nucleación. Para la condensación completa, R debe ser tal que no se pueda establecer el equilibrio entre ab-átomos y cúmulos $R > 1/a^2 \tau$.

Crecimiento de núcleos y coalescencia de islas.

Después de que el substrato está completamente cubierto de zonas de captura ó centros de nucleación, no ocurrirán nucleaciones adicionales. Las islas crecerán por incorporación de ab-átomos difundidos a través del substrato ó, si las islas son grandes ya, por bombardeo directo con átomos de vapor. Son particularmente interesantes las zonas donde las islas crecen juntas. Consideramos dos islas en forma de cápsula después de que se tocan. Están presentes fuerzas capilares intensas en la siguiente zona, la cual se llena rápidamente. Las islas minimizan su energía superficial cambiando su forma común a un agregado en forma de cápsula especialmente cuando son todavía muy pequeñas. Esta etapa muestra que las islas que coalescen presentan un comportamiento similar a las gotas de líquido. Debido a la reducción de la superficie de las islas reaparecen partes del substrato descubiertas donde puede tener lugar una segunda nucleación. Después de que las islas han alcanzado una forma apropiada, la frontera de grano que las separa es capaz de moverse. Las partes con orientaciones menos favorecidas energéticamente son devoradas. Finalmente muchas islas han crecido juntas dando una cobertura laberíntica del substrato, las cuales cambian a una película continua por el acarreo de átomos adicionales.

La secuencia de eventos de nucleación y crecimiento se puede describir con referencia a las micrografías de la fig. 8.1 [23]. Tan pronto como se expone el substrato al vapor incidente, se observa una distribución uniforme de pequeños cúmulos o islas altamente móviles. Fig. 8.1.a), en esta etapa la nucleación a priori incorpora los átomos que se impactan y los cúmulos subcríticos que crecen en tamaño mientras la densidad de islas se satura rápidamente; fig. 8.1.b), la siguiente etapa involucra la fusión de las islas por un fenómeno de coalescencia; fig. 8.1.c), la coalescencia decrece la densidad de islas, provocado un desnudamiento local del substrato donde puede entonces ocurrir una nueva nucleación; fig. 8.1.d), las facetas cristalográficas y orientaciones se preservan frecuentemente sobre las islas y en interfaces entre las partículas

coalescidas inicialmente desorientadas. La coalescencia continúa hasta un sistema conectado con ranuras vacías desarrolladas en medio; fig 8.1.e), con depósitos posteriores, las ranuras se llenan dentro y se contraen, dejando los huecos aislados atrás. Finalmente, cuando los huecos se llenan por completo, se dice que la película es continua. Este conjunto o colectivo de eventos ocurre durante las primeras etapas del depósito.

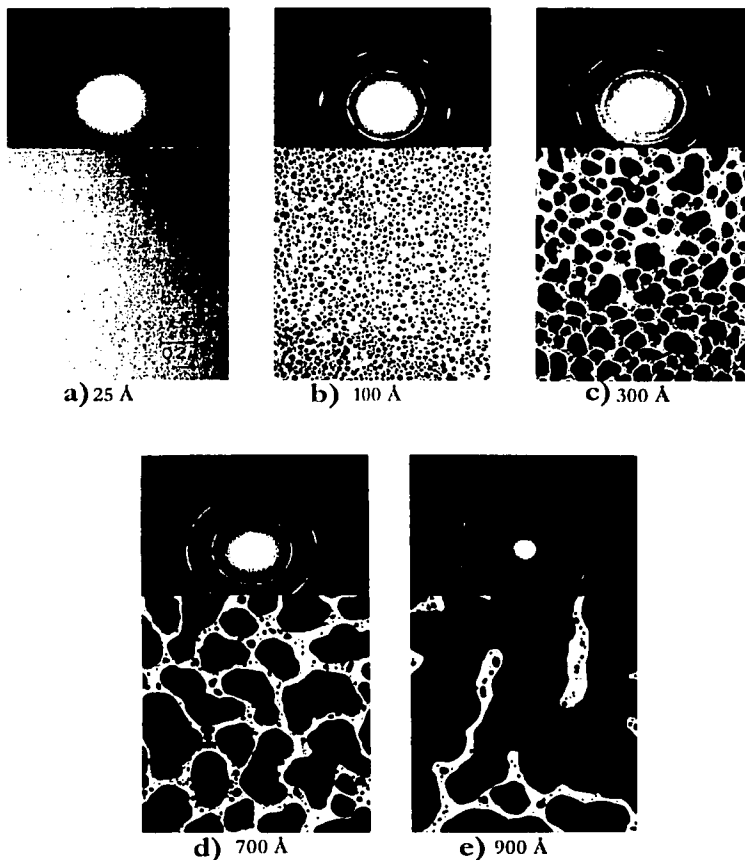


Fig. 8.1. Etapas de crecimiento con su respectivo patrón de difracción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

8.1. Consideraciones.

Algunos hechos importantes asociados con las películas heteroepitaxiales son:

1. *Estructura del sustrato:* la compatibilidad geométrica entre la superficie del sustrato y un plano de red (lattice) del depósito favorecen el crecimiento epitaxial.
2. *Temperatura del sustrato:* Más o menos arriba de una temperatura elevada de sustrato definida T_c se obtiene buena epitaxis. T_c depende de la tasa de depósito y de la contaminación de la superficie. La razón para la necesidad general de altas temperaturas es obviamente la reducción de la contaminación superficial por desorción; el aumento de la movilidad superficial de los átomos para alcanzar los sitios favorables y el aumento de la difusividad en el depósito favorecen entonces la recristalización y eliminación de defectos. Los núcleos son más grandes a temperaturas elevadas
3. *Tasa de crecimiento:* Esta deberá ser suficientemente pequeña para evitar obstaculizar el movimiento de átomos debido al sobrecrecimiento.
4. *Fuentes de contaminación;* Las cuales son variadas y se pueden originar del equipo, procesos químicos, operadores, tuberías de gases, equipo mecánico en movimiento, contenedores de obleas, pureza de reactivos (que no sean de grado electrónico), entre otros. La contaminación es peligrosa si los contaminantes forman una capa amorfa ya que puede inhibir el crecimiento epitaxial.
5. *Limpieza del sustrato;* El bombardeo a priori y durante el depósito limpia el sustrato, debido a que estimula la desorción de impurezas, aumenta los sitios de nucleación y favorece el crecimiento epitaxial.

CAPITULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

En la primera mitad del siglo pasado el interés de las películas delgadas se centro alrededor de las aplicaciones ópticas; sin embargo, con el explosivo crecimiento de la utilización de películas delgadas en microelectrónica se tuvo la importante necesidad de entender la naturaleza intrínseca de las películas. Con el natural incremento interdisciplinario de las aplicaciones, aumentó la demanda para la caracterización y medición de otras propiedades. Fue esta necesidad la que llevó a la creatividad e inventiva que culminó con el desarrollo de un impresionante arreglo de instrumentos analíticos comerciales.

Las técnicas experimentales asociadas con la determinación de:

1. Grosor de la película.
2. Morfología superficial y estructura de la película.
3. Composición de la película.

representan el principal centro información requerida de todas las películas y recubrimientos[23]. Dentro de cada una de estas tres categorías; mas allá de estas esenciales características hay un sin número de propiedades individuales, por ejemplo dureza, adhesión, tensión, conductividad eléctrica, reflectividad, etc.; que son específicas para cada aplicación particular.

1.1. GROSOR.

Las técnicas para la determinación del grosor se pueden clasificar en dos:

- *Métodos ópticos para medir el grosor de las películas.*
 - Interferometría de películas opacas
 - Franjas de igual grosor (FET).
 - Franjas de igual orden cromático (FECO).
 - Interferometría de películas transparentes.
 - Observación de franjas monocromáticas de ángulo variable (VAMFO).
 - Espectroscopía de interferencia de reflexión a ángulo constante (CARIS).
 - Elipsometría.
- *Técnicas mecánicas para la medición el grosor de la película.*
 - Medición de peso.
 - Oscilaciones del cristal.
 - Perfilometría (método de aguja).

Para mayor información sobre estas técnicas veáse [23]

1.2. Caracterización Estructural.

Existen varios niveles de información estructural relacionadas con las películas, que son de interés en investigaciones científicas y tecnológicas. Dentro de éstos niveles está la topología y morfología superficial de la película, incluyendo la forma y tamaño de grano, la presencia de los distintos componentes, la presencia de filamentos, evidencia poros en las películas, microrupturas o carencia de adhesión, los cuales se estudian por medio del microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electrón Microscopy) y el microscopio de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy). La formación de superficies texturizadas y su coloración se analizan por medio del microscopio metalúrgico de reflexión.

1.3. Caracterización Química.

La caracterización química incluye la identificación de átomos y componentes superficiales e internos, así como también sus distribuciones laterales y profundidad espacial. Para su estudio se utilizan los métodos más populares que son SEM(Scanning Electrón Microscopy)/EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), AES, XPS, RPS y SIMS.

2. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS.

2.1. Perfilómetro.

El perfilómetro utiliza el método de aguja, que consiste en medir el movimiento mecánico de ésta, la cual está diseñada para trazar la topografía de un escalón de la película en el sustrato. Es necesaria una punta de diamante con un radio en la punta de $10\mu\text{m}$ aproximadamente, que sirve para la captación electromagnética. La fuerza de la punta es ajustable desde 1 hasta 30 mg y son posibles magnificaciones verticales de unos cuantos miles de millones de veces. El grosor de la película se obtiene directamente tomando la altura del contorno del escalón debido al trazo. Algunos factores que limitan la exactitud de las mediciones de la punta son:

- a) *La penetración de la punta y rasguños (scratching) sobre la película.* Este es algunas veces un problema en película suave.
- b) *Rugosidad del sustrato.* Esto induce ruido excesivo dentro de las mediciones, las cuales, crean incertidumbre en la posición del escalón.
- c) *Vibraciones del equipo.* El amortiguador propio del montaje y los soportes rígidos son esenciales para minimizar la vibraciones de fondo ó experimentales.

En instrumentos modernos las funciones de nivelado y medición se controlan por computadora, el movimiento vertical de la aguja esta digitalizado y los datos se procesan para magnificar las áreas de interés y producir perfiles con un mejor ajuste. La medición permite recorrer distancias desde 200 \AA a $65\mu\text{m}$ con una resolución vertical de aproximadamente 10 \AA .

2.2. Microscopio Óptico.

El funcionamiento de los microscopios ópticos se muestra en el esquema de la figura 2.1. Este sistema consta de una fuente de luz, una lente condensadora, una lente objetivo y una lente proyectora para amplificar y proyectar la imagen del objeto (colocado entre las lentes), sobre una pantalla [24].

Dado que las ondas de luz se difractan a través del sistema, un punto del objeto no se traduce en un solo punto de la imagen sino en un pequeño disco que consiste en una mancha central de gran intensidad, rodeada de una serie de anillos claros y oscuros. La distancia R entre un máximo de la intensidad y un mínimo de ésta, se obtiene como:

$$R = 0.61\lambda/n \text{ sen}\alpha \dots \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación emitida por la fuente de iluminación, n es el índice de refracción de la lente y α es el semiángulo subtendido por la lente condensadora o por su abertura limitante.

El poder de resolución (el cual nos determina la amplificación máxima) se define como la distancia mínima entre dos puntos en el objetivo, de tal forma que se pueden ver separadamente de la imagen. Esto es equivalente a que la máxima intensidad de la mancha central de dos puntos cercanos coincidan con el primer mínimo de su vecino. Por lo que poder de resolución, tiene que ver directamente con la ecuación (1). Por ejemplo para microscopios ópticos con una fuente de luz de 500nm de longitud de onda, y considerando que el producto " $n \text{ sen}\alpha$ " máximo que se puede obtener es de 1.4, entonces el poder de resolución de tal sistema es de cerca de 200nm. Disminuyendo la longitud de onda de la fuente de iluminación o aumentando la apertura ($n \text{ sen}\alpha$), el poder de resolución puede alcanzar el valor de 100nm.

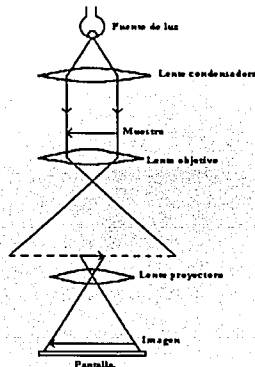


Figura 2.1. Esquema de un Microscopio Óptico.

2.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

El SEM junto con el EDS constituyen la base que facilita los diagnósticos asociados con la investigación de fases, desarrollo, procesado, confiabilidad y análisis de fallas o defectos de dispositivos electrónicos de películas delgadas y circuitos integrados.

2.3.1. Sistema de Formación del Haz.

Pensando en las características de iluminación de un microscopio óptico se puede extrapolar las características que debe reunir el haz de electrones para construir un microscopio electrónico eficiente, capaz de iluminar regiones muy pequeñas de una muestra. Por lo tanto se desea fabricar un haz de electrones que cumpla las siguientes condiciones:

1. Que sea lo más monocromático posible para obtener una imagen libre de aberración cromática.
2. Que sea muy energético, de manera que se aumente el poder de resolución.
3. Que sea intenso (para tener buena visibilidad).
4. Que tenga sección transversal pequeña.

Las condiciones 1 y 3 se satisfacen con una buena elección del sistema para producir los electrones, la 2 depende del voltaje de aceleración usado y la 4 depende del sistema de condensación del haz.

Existen varias formas de obtener electrones, la más apropiada es la emisión termoiónica, ya que los electrones emitidos de esta forma tienen velocidades muy semejantes lo que produce mayor homogeneidad en la distribución de velocidades del haz formado con ellos; es así como se cumple la condición 1.

Una vez obtenidos los electrones, es necesario desviarlos de alguna manera para formar el haz monocromático y enfocado que se necesita. Los dispositivos diseñados para dirigir y enfocar haces de partículas cargadas se llaman "lentes" y existen básicamente dos tipos de ellas: las electrostáticas y las electromagnéticas.

La analogía de estos dispositivos con las lentes ópticas es perfecta, salvo rotación, esto nos sugiere la idea de representar al haz de electrones por una serie de rayos en forma idéntica a la descripción que se hace en óptica geométrica.

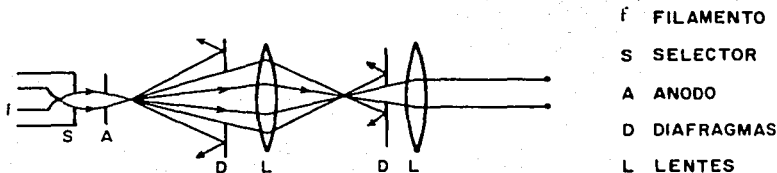


Fig.2.2. Esquema del sistema de lentes condensadoras acoplado al cañón electrónica.

La figura 2.2 permite ver enseguida la acción de las lentes condensadoras. El primer diafragma D impide el exceso de electrones en la columna. El segundo diafragma D es el que determina

el cono de electrones que formará el haz definitivo. La unión de condensador y cañón completa el sistema de formación del haz que se necesita; la mayoría de los microscopios electrónicos contiene esencialmente las partes aquí descritas aunque, la disposición y geometría de las mismas puede variar.

2.3.2. Sistema de Formación de Imágenes.

Al incidir un haz de electrones sobre un material ocurren varios procesos[25], los cuales se pueden resumir esquemáticamente en la figura 2.3.

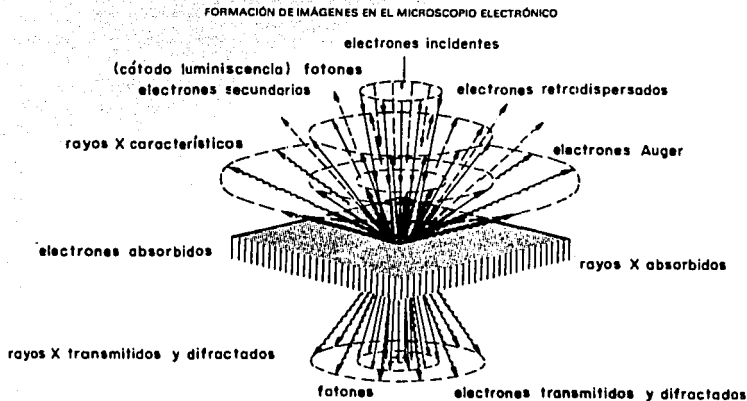


Fig.2.3. Reacciones e interacciones de un haz electrónico incidiendo en un sólido.

Todas las señales que envía el sólido se pueden detectar y amplificar por medio de dispositivos adecuados a cada caso. La importancia de esto, es que cada uno de los fenómenos provee distinta información acerca del material estudiado; dichos fenómenos son los siguientes:

- a) *Electrones retródispersados*. Son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a dispersión elástica por los átomos de la red; por lo tanto su energía está muy cercana a la del haz incidente. Este tipo de electrones da información sobre la topografía superficial, zonas de diferente composición, presencia de granos, precipitados y en general, transportar las técnicas metalográficas usuales a la microscopía electrónica
- b) *Electrones secundarios*. Son originados en el sólido y emitidos como el resultado de excitación atómica por el haz primario y se caracteriza por tener un espectro de energías comparativamente bajo ($< 50\text{eV}$) en relación al haz inicial. La emisión de electrones secundarios depende tanto de la densidad como de la topografía del sólido y un poco de la cristalografía, por lo que podemos formar con ellos imágenes parecidas a las de electrones retródispersados.
- c) *Electrones absorbidos*. Son los electrones que pierden tal cantidad de energía que no pueden salir del sólido, estos pueden ser detectados si se colocan electrodos en la muestra, de

manera que cualquier exceso de carga fluya a través de ella a la tierra. La detección de estos electrones produce un contraste complementario al obtenido por a) y b), al barrer la superficie de la muestra. Además, se puede usar para examinar con gran éxito variaciones en la resistividad en juntas o uniones semiconductoras.

- d) *Rayos X característicos y electrones Auger.* Debido a las transiciones de los electrones excitados por el haz primario, se emiten rayos X característicos. Si se utiliza algún espectrómetro apropiado, y un detector tipo Geiger ó fotomultiplicador, se puede construir un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos que componen la muestra como sus concentraciones; es decir, se puede efectuar un análisis químico. Los electrones Auger se caracterizan por tener valores discretos bien definidos de energía y por lo tanto se pueden usar para un análisis químico análogo.
- e) *Electrones transmitidos y difractados.* Son los electrones del haz incidente que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información sobre la estructura interna de la misma. La formación de una imagen a partir de estos electrones es lo que constituye la Microscopía Electrónica de Transmisión (técnica de láminas delgadas). La intensidad del haz transmitido aumenta cuando se incrementa la energía del haz incidente y disminuye cuando se aumenta el grosor de la muestra observada. Para dar una idea del orden de magnitud del espesor de las muestras usadas para una tensión de aceleración de 100 kV, el límite superior para la transmisión en aluminio es de $\sim 10\ 000\ \text{Å}$.

De los fenómenos mencionados anteriormente se puede decir que se tienen dos posibles maneras de formar una imagen: una consiste en enfocar el haz sobre una área muy reducida de la muestra y barre la superficie de la misma, moviendo el haz y detectando en cada zona una intensidad promediada; esto es a lo que se llama "*microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM)*". La otra consiste en iluminar un área relativamente grande de la muestra con un haz fijo y adaptar un sistema electro-óptico para la amplificación de la imagen; esto es lo que se conoce como "microscopía electrónica convencional".

2.3.3. Formación de la Imagen en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

El sistema de barrido se puede usar para formar una imagen en distintos modos de operación:

- Emisión.
- Reflexión.
- Absorción.
- Transmisión.
- Rayos X.
- Catodoluminiscencia.
- Conductividad inducida por el haz.

En la figura 2.4 se muestran esquemáticamente las partes que se necesitan para formar una imagen en un SEM.

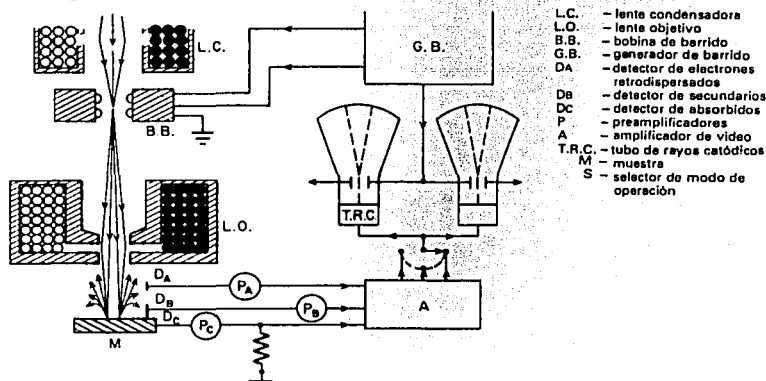


Fig. 2.4. Diagrama del sistema de formación de imágenes en un microscopio de barrido.

Ante todo se debe enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra ($\sim 100 \text{ \AA}$); lo cual se hace colocando el área de observación en el foco de una lente (llamada objetiva), los electrones emitidos por la muestra son recolectados por los detectores apropiados. En general estos son cajas de Faraday adaptadas a un fotomultiplicador de centelleo cuya señal se amplifica sucesivamente (ganancias de hasta 10^5) y se utiliza para modular la polarización de rejilla de un tubo de rayos catódicos (TRC), de manera que se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. La imagen completa de la muestra se construye finalmente por medio de un generador de barrido que deflecta tanto al haz incidente como al haz de TRC sincrónicamente (aunque la desviación de este último es mayor); de manera que a cada punto del área barrida de la muestra corresponde otro en la pantalla. La amplificación viene dada entonces como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra[26].

La resolución de este dispositivo se encuentra limitada por varios factores, los más importantes son:

- Aberración de las lentes.** Esta es la limitación mayor y más importante.
- Tamaño del punto incidente sobre la muestra.** Es claro que la resolución no puede ser mayor que el diámetro del haz electrónico, ya que la señal detectada es un promedio de las intensidades reflejadas por cada punto matemático en el área finita que cubre el haz.
- Razón señal-ruido.** Los amplificadores usados introducirán ruido al sistema y este debe ser muy pequeño en comparación con la señal colectada para que la información recogida sea útil. Esto impone una restricción a la resolución del tamaño del punto, ya que el reducir la corriente del haz para este propósito,

disminuye la señal pero no el ruido, por lo que existe un tamaño, de punto óptimo para lograr la máxima resolución (~ 100 Å).

- d) *Campos extraños y vibraciones mecánicas*. Esto puede distorsionar el barrido perfecto del haz y por lo tanto deteriora la calidad de la imagen.

Tomando en cuenta todos los factores se puede calcular el poder óptico del SEM. En un SEM moderno la resolución óptima es de 50 Å, lo cual permite una amplificación de hasta 10^5 x.

2.4. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, Atomic Force Microscopy).

La invención de la microscopía de tunelaje por barrido (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*), presenta el inicio de una novedosa clase de microscopios de campo cercano con resolución desde el orden de nanómetros hasta dimensiones atómicas en el espacio real. Se verificó posteriormente que este método puede ser usado bajo una gran variedad de condiciones ambientales tales como aire, agua, aceite y electrolitos. Esto motivo el desarrollo de una familia completa de "Microscopios de Prueba por Barrido", (SPM, *Scanning Probe Microscopes*). Ejemplos de estos incluyen la Microscopía de Fuerza por Barrido (SFM, *Scanning Force Microscopy*) ó Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) y sus extensiones, así como también la Microscopía óptica de campo cercano por barrido (SNOM, *Scanning NearField Optical Microscopy*).

2.4.1. Fundamentos de la técnica.

La idea básica de la microscopía de prueba por barrido (SPM) es relativamente simple: se toma una sonda susceptible a la propiedad que se quiere medir, conduciéndola dentro de la vecindad de una superficie y midiendo la reacción de la sonda. Debido a que se tiene interés en la información microscópica, la sonda tiene que ser suficientemente pequeña y sus movimientos tienen que ser controlados sobre una escala de longitud comparable con su tamaño. Debido a que las mediciones se toman en diferentes localizaciones cercanas a la superficie (por ejemplo mediante el barrido de la sonda a peso constante), se puede obtener una representación topográfica de la superficie[27].

2.4.2. Funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

Los microscopios de fuerza atómica analizan la superficie de la muestra con una punta muy aguda (de un par de micras de largo y menor a 10nm de diámetro), esta punta está localizada en el extremo de un cantilever de 100 a 200 micras de largo. Las fuerzas entre la superficie de la muestra y la punta ocasionan que el cantilever se doble o defleccione, un detector mide esta deflexión a medida que la punta se barre sobre la muestra. De las deflexiones medidas del cantilever y mediante el uso de una computadora, se genera un mapa de la topografía superficial.

Normalmente en el AFM muchas fuerzas contribuyen a la deflexión del cantilever, la que comúnmente se asocia es la fuerza interatómica de Van Der Waals. La dependencia de ésta con la distancia entre la punta y la muestra está dada en la siguiente figura (2.5), en la cual pueden apreciarse dos modos de operación: en el modo contacto y no contacto, también conocido como modo repulsivo. La punta del AFM hace un contacto físico suave con la muestra. Dicha punta está ensamblada al extremo de un cantilever con una constante de resorte pequeña, más baja que la constante de resorte efectiva, la cual sujeta a los átomos de la

muestra, a medida que el scanner mueve suavemente a la punta a través de la muestra (o a la muestra a través de la punta), la fuerza de contacto ocasiona que el cantilever se doble para acomodarse a los cambios de la topografía.

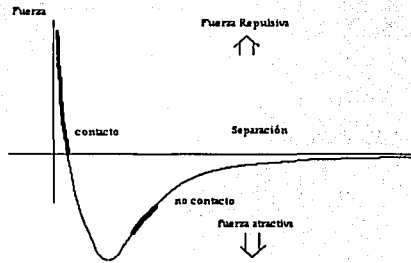


Fig. 2.5. Dependencia de la fuerza con respecto a la distancia

La pendiente de la curva de la fuerza de Van Der Waals es muy pronunciada en el modo repulsivo o en la región de contacto; como resultado, la fuerza repulsiva de Van Der Waals equilibrará casi cualquier fuerza que intente acercarse más a los átomos. En el AFM, esto quiere decir que cuando el cantilever empuja a la punta contra la muestra, el cantilever se doblará en vez de forzar a que los átomos de la punta se encuentren más cerca de los átomos de la muestra. Además de la fuerza repulsiva de Van Der Waals, generalmente existen otras dos fuerzas durante la operación en el modo de contacto del AFM; una fuerza del tipo capilar ejercida por una capa delgada de agua (usualmente presente en el medio ambiente) y la fuerza ejercida por el cantilever mismo. La fuerza total que la punta ejerce sobre la muestra es la suma de la fuerza capilar y la del cantilever y deben de ser balanceadas por la fuerza repulsiva de Van Der Waals, la magnitud de la fuerza total ejercida sobre la muestra varía de 10^{-8} a 10^{-6} N. Al rango de operación típico de 10^{-7} - 10^{-6} N.

2.4.3. Detección superficial.

Un componente crítico en el AFM es el sensor que detecta la deflexión del cantilever. Esta detección puede hacerse ópticamente por rebote del haz. En un microscopio de fuerza atómica, la luz de un láser se refleja especularmente por la superficie posterior del cantilever pulido a espejo. El haz de luz reflejado es registrado por un fotodetector (fotocelda de dos elementos) sensible a la posición, a medida que el cantilever se dobla, la posición del haz del láser sobre el fotodetector se corre, el fotodetector puede medir desplazamientos muy ligeros de hasta 1nm. El cociente de la longitud de la trayectoria entre el cantilever y el detector a la longitud del cantilever mismo produce una amplificación mecánica, como resultado el sistema puede detectar movimientos verticales de subangstroms de la punta del cantilever, esta técnica óptica se puede ver en la figura 2.6.

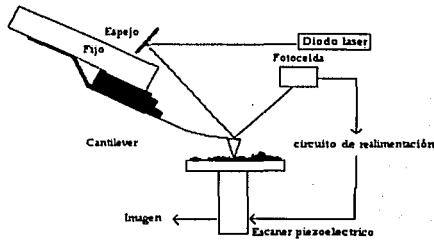


Fig. 2.6. Esquema de la técnica de deflexión óptica para registrar la deflexión del cantilever. Este método se conoce también por "detección de reflexión de haz".

Una vez que el AFM ha detectado la deflexión del cantilever, puede generar el conjunto de datos topográficos de dos formas, pues la variación espacial de la deflexión del cantilever puede usarse directamente para generar el conjunto de datos topográficos o bien, la deflexión puede ser usada como entrada a un circuito de retroalimentación que mueva el sistema de barrido hacia arriba ó hacia abajo en la dirección z , respondiendo a la topografía a modo de mantener la deflexión del cantilever constante. El primer método es llamado de altura constante porque la altura del scanner es fija durante el barrido.

La resolución lateral de una imagen de AFM está determinada por dos factores: el tamaño del escalón de la imagen (como se ve en la figura anterior) y el mínimo radio de curvatura de la punta. Normalmente el más grande conjunto de datos con que se dispone en los microscopios comerciales es de 512 por 512 datos puntuales; de modo que en un barrido de una micra por una micra se tendrá un tamaño de escalón y resolución lateral aproximadamente de 2nm.

Las puntas más agudas con las que se dispone comercialmente están especificadas con un radio de curvatura mínimo de alrededor de 5nm, debido a que el área de interacción entre la punta y la muestra es una fracción del radio de la punta. Normalmente estas puntas proporcionan una resolución lateral de 1 a 2 nm, así, de esta forma la resolución de las imágenes de AFM mayores a una por una micra viene determinada no por la punta si no por el escalón de la imagen. La mejor resolución de un AFM depende, sin embargo, de cómo esta se define.

El cálculo de la rugosidad R_{rms} (raíz cuadrática media), se calcula a través de la desviación estándar de todos los valores de las alturas en el área barrida en la imagen y se determina usando la definición convencional.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}}$$

donde Z es la altura media, Z_n es la altura en el n -ésimo punto y N es el número de datos puntuales incluidos en el área barrida[28].

2.5. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica muy importante que se usa en la determinación de la estructura cristalina y fases de los sólidos (incluyendo geometría y constantes de red), identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales, orientaciones preferenciales de policristales y diferentes fases cristalinas.

La región de los rayos X dentro del espectro electromagnético es normalmente considerada en la región de 0.1 a 100 Å. La producción de estos ocurre cuando un haz altamente energético de electrones choca con un blanco metálico. Para la realización de la difracción todos los tubos de rayos X deben de contar con:

- Una fuente de electrones.
- Un voltaje de aceleración.
- Un blanco metálico.

Todos los tubos de rayos X contienen dos electrodos, un ánodo (blanco metálico) el cual está normalmente aterrizado y un cátodo, mantenido a un potencial negativo alto, del orden de 30 a 50 kV. Los tubos de rayos X pueden ser también a base de filamento, el cual es la fuente de electrones cuando éste se calienta[29].

Dentro de las propiedades de los rayos X se encuentran la radiación y la dispersión, ésta última se provoca por la interacción entre los electrones de los átomos de la materia y la radiación X, al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, lo cual ocasiona la difracción. Para que ocurra la difracción de rayos X es necesario que el espaciamiento de las capas atómicas sea aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación ($1 - 10$ Å) y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera regular.

2.5.1. Difracción de Bragg.

W.L. Bragg estudio la difracción de rayos X por cristales. En la siguiente figura (2.7) se muestra un haz que incide sobre la superficie de un cristal con un ángulo θ . La dispersión es

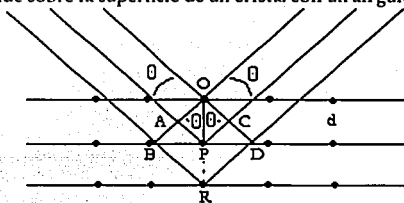


Fig. 2.7. Modelo de difracción de Bragg

consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P, y R. Si la distancia AP + PC es igual a $n\lambda$ (en donde n es entero y λ es la longitud de onda de la radiación), la radiación de onda estará en fase en OCD teniendo una interferencia constructiva por lo que el cristal parecerá reflejar la radiación X. De la figura anterior también se puede deducir la ecuación de interferencia de Bragg, en donde "d" es la distancia interplanar por lo que la condición de interferencia constructiva del haz con un ángulo de incidencia θ es:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots (2)$$

Así, la difracción puede ocurrir siempre que se satisfaga la ecuación de Bragg (2), la cual pone condiciones muy rigurosas en λ y θ para cualquier cristal.

2.5.2. Métodos de Difracción.

Para encontrar una forma de satisfacer la ley se deben de variar continuamente λ ó θ durante el experimento, por lo que al variarlas se pueden distinguir tres modos de difracción principales[30]:

1. **Método de Laue.** En este método se hace incidir un haz de radiación sobre un cristal fijo, por lo tanto el ángulo de la difracción Bragg esta fijo para cada conjunto de planos en el cristal, cada conjunto selecciona y difracta esa longitud de onda particular que satisface la ley de Bragg para los valores particulares de "d" y θ , por lo cual cada haz difractado tiene una longitud de onda diferente.
2. **Método del cristal rotante.** En este método se coloca un cristal con uno de sus ejes normal al haz de rayos X monocromático; alrededor de él se coloca una película cilíndrica y el cristal se rota alrededor de su eje fijo. A medida que esto pasa un conjunto particular de planos de la red tendrán por un instante, el ángulo indicado por la ley de Bragg para la reflexión del haz incidente. Los haces difractados se encuentran sobre conos cuyos ejes coinciden con el de rotación, dando como resultado que los puntos sobre la película se encontrarán sobre líneas imaginarias horizontales.
3. **Método de polvos.** En este método el cristal a ser examinado se reduce a un polvo muy fino sobre el cual se hace incidir a un haz monocromático de rayos X. Cada partícula de polvo es un pequeño cristal orientado de forma aleatoria con respecto al haz incidente, de tal forma que solo algunos cristales están orientados correctamente por lo que sus planos, por ejemplo el (1,0,0), pueden difractar el haz incidente, mientras que otros cristales están orientados en la dirección (1,1,0), y así sucesivamente. De aquí que cada conjunto de planos será capaz de producir la difracción.

En un espectro de rayos X de un sólido cristalino la curva de intensidad dispersadas contra 2θ , es casi cero en todos lados excepto en los ángulos en que se generó la difracción de Bragg. En materiales amorfos la curva de intensidad contra 2θ se caracteriza por tener uno o dos máximos muy anchos.

2.6. Retrodispersión de Rutherford (RBS, Rutherford Backscattering Spectrometry)

Ernest Rutherford realizó experimentos con un haz de partículas positivas haciéndolo incidir en un metal. Como consecuencia de las interacciones elásticas de los iones positivos con los núcleos del blanco, algunas atravesaban el material y otras se dispersaban en todas direcciones.

Con la técnica RBS se puede detectar a un ángulo fijo, las partículas retrodispersadas por los átomos del blanco, permitiendo determinar la identidad de los átomos dispersores que componen el material, la profundidad a la que se produjo la dispersión y la concentración de los mismos[31].

Para explicar el proceso de dispersión se considera desde el sistema de referencia del laboratorio, una partícula de masa m_1 , con una velocidad v_1 , dirigiéndose a otra partícula de masa m_2 en reposo. Bajo la suposición de que la colisión es elástica.

El la figura 2.8 se representa una colisión elástica de dos partículas, durante éste se produce una transferencia de energía y cantidad de movimiento. En la figura a m_1, E_1 y v_1 representan la masa, energía cinética y velocidad de la partícula incidente; m_2 es la masa de la partícula inicialmente en reposo; la energía y velocidad del ion incidente después de la colisión se denota por E y v . E_3 representa la energía cinética de la partícula reculante, siendo v_3 su velocidad.

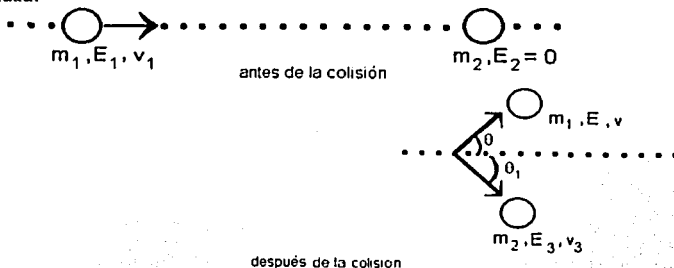


Fig. 2.8. Representación de una colisión elástica en el sistema de referencia del laboratorio.

Como el momento y la energía se conservan, las masas serán las mismas antes y después de la dispersión, entonces se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\text{En la dirección x: } m_1 v_1 = m_1 v \cos \theta + m_2 v_3 \cos \theta_2$$

$$\text{En la dirección y: } 0 = m_1 v \sin \theta - m_2 v_3 \sin \theta_2$$

$$\text{Para la energía: } \frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_1 v^2 + \frac{1}{2} m_2 v_3^2$$

Con estas ecuaciones se puede obtener la relación de la energía inicial E_1 de los proyectiles y la energía E después de ser dispersados con el blanco con el que colisionaron:

$$K = \frac{E_f}{E_i} = \left[\frac{m_1 \cos \theta + (m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{m_1 + m_2} \right]^2$$

Donde k es el factor cinemático de la dispersión.

Esta ecuación aporta mucha información de los átomos dispersores, por que si se conoce el ángulo de detección, la energía del proyectil antes y después de ser dispersado, se puede determinar que elemento provoca la dispersión.

En la descripción anterior, se hizo la suposición de que las partículas que interactúan eran neutras, pero en un experimento en donde un haz de iones bombardea un blanco, las colisiones son entre partículas cargadas. La figura 2.9 representa la dispersión de un haz de partículas, siendo detectadas la que dispersan a un ángulo θ .

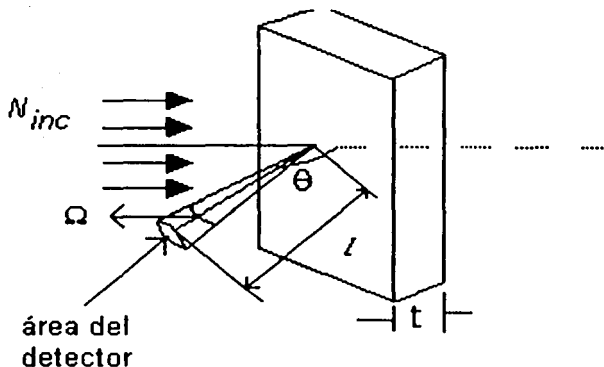


Fig. 2.9. Un haz de partículas que incide en un blanco, es dispersado en todas direcciones, al interactuar con los núcleos del blanco. El detector registra los iones retrodispersados en la dirección Ω .

El proceso de dispersión elástica entre partículas cargadas se llama dispersión de Coulomb, por que es la fuerza de Coulomb la que produce este efecto, especialmente si el proyectil es un ion positivo que choca con un núcleo atómico se le llama dispersión de Rutherford.

Un caso particular de la dispersión de Rutherford es cuando se coloca un detector a un ángulo θ mayor de 90° con respecto a la dirección del haz incidente en el sistema del laboratorio, y a una distancia fija (l) de la muestra.

El factor cinemático de dispersión se obtiene considerando simplemente la dispersión de partículas en la superficie del material. Si ahora se supone que los proyectiles inciden en un material que tiene un cierto espesor, se puede obtener una relación entre la pérdida de energía

de los proyectiles y la profundidad de penetración del material. Suponiendo que el haz de partículas no solo interactúa con los átomos del material que se encuentran en la superficie, sino que atraviesa el material y se detectan lo que se dispersan a un ángulo fijo.

En la figura 2.10, se muestra la dispersión de dos iones. El primero incide sobre el material con una energía E_1 y es dispersado por átomo de la superficie con una energía KE_1 . El segundo, penetra una profundidad x en el material, al colisionar posee una energía $E < E_1$, y se dispersa con una energía KE ; el ion dispersado vuelve a perder energía dentro del material y puede ser detectado fuera de la superficie con una energía $E_2 < KE$.

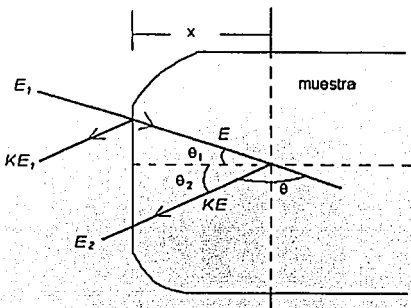


Fig.2.10. Esquema de la dispersión de un ion de energía E_1 , que choca con la superficie del material y es detectado con una energía KE_1 . Un segundo electrón de energía E_2 , penetra una profundidad x , es dispersado y se detecta con una energía E_2 .

De la figura 2.10. se obtienen las siguientes relaciones:

1. Los ángulos de incidencia y de retrodispersión de los iones, cumplen la condición; $180^\circ = 0 + \theta_1 + \theta_2$
2. Considerando relaciones trigonométricas y asociando la profundidad de penetración de los iones se obtiene que:

$$\frac{x}{\cos \theta_1} = - \int_{E_1}^E \left(\frac{dx}{dE} \right)_{\text{entrada}} dE, \quad \frac{x}{\cos \theta_2} = - \int_{KE}^{E_2} \left(\frac{dx}{dE} \right)_{\text{salida}} dE$$

Si se supone que la pérdida de energía por unidad de longitud, dE/dx , es constante a lo largo de la trayectoria, se obtiene:

$$E = E_1 - \frac{x}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}}$$

$$E_2 = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{salida}}$$

Eliminando E :

$$KE_1 - E_2 = - \frac{Kx}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} + \frac{x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{salida}} = [F]x = \Delta E$$

donde [F] es el factor de pérdida de energía.

En esta última ecuación se puede ver la relación entre la diferencia de energías detectadas de los iones dispersados por diferentes átomos del material, con la pérdida de energía de los iones al penetrar al material una profundidad x . Se puede tener una mejor aproximación si se evalúa el poder de frenado a una incidencia promedio y a una energía de salida promedio, definidas como:

$$E_{\text{entrada}} = \frac{E_0 \cdot E_i}{2} \quad \text{y} \quad E_{\text{salida}} = \frac{E_0 \cdot KE}{2}$$

respectivamente.

Representando el factor de pérdida de energía con las energías promedio:

$$[F] = \frac{K_1}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_{\text{entrada}}} + \frac{K_2}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_{\text{salida}}}$$

La ecuación también se puede escribir en términos de la sección de frenado $S = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}$, resultando:

$$S = \frac{K_1}{\cos \theta_1} S(E_{\text{entrada}}) + \frac{K_2}{\cos \theta_2} S(E_{\text{salida}})$$

Para un material compuesto de dos o más elementos químicos, la sección de frenado del blanco, se descompone en la suma de secciones de cada elemento, es decir, si el blanco tiene la fórmula molecular $A_m B_n$ utilizando la regla de Bragg se tiene:

$$S(A_m B_n) = S(A_m) + S(B_n)$$

donde m y n representan el número de átomos de A y B respectivamente.

Con la técnica RBS se puede determinar el perfil de concentración de los diferentes elementos que componen el material, o llevar a cabo el análisis de materiales constituidos de capas de elemento. En general, esta técnica permite determinar la composición de elementos ligeros como C , N , y O , en cambio no es posible diferenciar entre elementos de números atómicos próximos.

Los iones que llegan al detector generan una señal eléctrica de tamaño proporcional a su energía, la cual llega a un analizador multicanal conectado a una computadora. A cada tamaño de la señal se le asigna un canal, generándose una serie de canales ordenados, abarcando todas las energías posibles de dispersión y en cada uno de ellos se han almacenado el número de partículas cuya energía cae dentro de la magnitud correspondiente a ese canal. Esta forma de registrar eventos se llama espectro. Como hay una correspondencia uno a uno entre el número de canal y la energía, al determinar la energía se puede obtener un espectro de número de cuentas como función de la energía, a partir de la cual se puede determinar el perfil de composición química de los átomos dispersores y en caso de aleaciones, la composición y variación de cada componente químico [31].

2.7. Prueba de Dureza Vickers.

La prueba de dureza Vickers sigue el principio Brinell. En el que un indentador de forma definida se presiona contra el material de prueba. Una vez retirada la carga, se miden las diagonales de la indentación resultante y se calcula el número de dureza dividiendo la carga entre el área de la superficie indentada [32].

El indentador Vicker esta hecho de diamante en forma de una pirámide de base cuadrada, con un ángulo de 136° entre las caras. Las cargas aplicadas varían desde 1 a 120 kg, las cargas estándar son 5, 10, 20, 30, 50, 100 y 120kg. Para muchas pruebas de dureza, 50 kg es el máximo.

Con dicho indentador, la profundidad de la indentación es de alrededor de una séptima parte de la longitud de la muesca. El número de dureza Vickers (HV) es el cociente de la carga aplicada por el penetrador al área de la superficie de la muesca:

$$HV = \frac{2P \operatorname{Sen}(\theta/2)}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2}$$

donde P es la carga aplicada en Kg; d es la diagonal media del penetrador en milímetros; y θ es el ángulo entre caras opuestas del penetrador (136°). En la figura 2.11 se muestra un esquema de un sistema de dureza Vickers.

Por su dureza los materiales se clasifican en: a) suaves (100 - 300 vickers); b) semiduros (300 - 500 vickers); c) duros (500 - 1000 vickers) y d) extraduros (arriba de 1000 vickers).

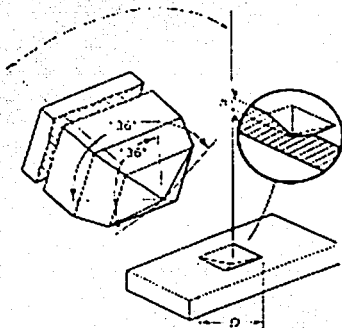


Fig. 2.11. Indentador de diamante en forma de pirámide utilizado para la prueba Vickers produciendo una muesca en la pieza de trabajo. D es la diagonal media en milímetros.

CAPITULO 3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.

3.1. ELABORACIÓN DE LAS MUESTRAS.

La preparación de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de erosión catódica asistida magnéticamente (Magnetron Sputtering) utilizando el sistema *Cook Vacuum Mag III*, el cual consta de tres magnetrones independiente. Sobre cada uno se colocó el blanco a depositar, mientras que el sustrato ,sobre el que se deposita la película, se colocó en el ánodo. Se utilizó una gota de pintura de plata para fijar las muestras. Una vez cerrado el sistema se trabajó bajo las siguientes condiciones:

La cámara de depósito se evacuó hasta alcanzar un vacío de $4 \cdot 10^{-6}$ torrs (dicha presión corresponde a la de limpieza del sustrato). Una vez que se alcanzó esta presión, se cierra la válvula de alto vacío a $\frac{1}{4}$ y se introdujo el gas de trabajo que consistió en Argón (99.99% de pureza). El sistema se dejó hasta alcanzar una presión estable de $5 \cdot 10^{-3}$ torrs, la cual fue la presión de trabajo.

Se utilizaron blancos de Al y Mo (con pureza de 99.99%), con las siguientes dimensiones: 2 pulgadas de diámetro por $\frac{1}{8}$ de pulgada de grosor. Los sustratos utilizados fueron de NaCl, vidrio amorfo y aluminio. La potencia que se le aplicó cátodo del blanco de Al fue de 100 Watts y para el del Mo 25 Watts. Para todos los depósitos la temperatura (ambiente 22°C) del sustrato se mantuvo constante.

Inicialmente, se realizó el depósito de un conjunto de películas de aluminio sobre sustratos de NaCl (100), los cuales tenían un diámetro de una pulgada. Para este conjunto inicial de películas de Al se le aplicó una potencia de 25 watts al cátodo, dichas películas alcanzaron un grosor aproximado de 10 μm ; posteriormente, éste conjunto de películas se utilizó como sustrato sobre el cual se realizó el depósito de una capa de Mo. Una vez fija la potencia solo queda dos variable, el tiempo de depósito y el grosor de la película. Estos dos parámetros son dependientes uno del otro, debido a que es más fácil controlar el tiempo de depósito, este se tomo como variable independiente. Los tiempos que se emplearon para el depósito de Mo fueron de 15, 30, 45, 60 y 120 minutos.

Una vez obtenidas las bicapas Al-Mo se procedió a desprenderlas del sustrato de NaCl, para lo cual se utilizó agua deionizada con el fin de disolver dicho sustrato. Este conjunto preliminar de capas se desechó debido a que, al desprenderlas se enroscaban y al tratar de enderezarlas se rompían ó quedaban tan deformadas que no permitían hacer una buena caracterización de sus propiedades. Por este motivo se realizó un nuevo depósito.

Los nuevos depósitos de las películas de aluminio sobre sustratos de NaCl (100) se llevaron a cabo por un periodo de 8 horas, aplicándole una potencia al cátodo de 100 watts para acelerar el proceso de crecimiento. Debido al prolongado tiempo de depósito se obtuvieron unas películas gruesas de aproximadamente 80 μm .

Las películas de Al obtenidas de esta forma no se deformaron al desprenderlas del sustrato de NaCl; posteriormente estas laminillas se utilizaron como sustratos, sobre las

cuales se realizó el depósito de Mo. Los tiempos de depósito de Mo fueron los mismos que se mencionaron anteriormente. Bajo estas condiciones se obtuvieron dos juegos de muestras.

Adicionalmente se realizó el depósito de Mo sobre vidrio amorfo con el fin de caracterizar el grosor de las películas en función del tiempo de depósito. Para este depósito la potencia aplicada sobre el cátodo fue la misma que se aplicó al Mo en los casos anteriores.

Para generar la aleación en las muestras, éstas se sometieron a un tratamiento térmico. Dicho tratamiento aplicado a las bicapas Al-Mo se llevó a cabo horneando un juego de muestras a la temperatura de 300°C y otro a 400°C. Las temperaturas de los hornos se eligieron de manera que no ocurriera la fusión de alguno de los elementos, por lo que el criterio fue tomar temperaturas arriba y bajo de la mitad de la temperatura del punto de fusión más bajo (Al:660°C). Ambos juegos se hornearon por un periodo de 1 hr (este tiempo es el que se utiliza comúnmente en este tipo de tratamientos) en atmósfera reductora de 85% N₂ y 15% H₂, para evitar la oxidación durante el horneado. Las muestras se dejaron enfriar dentro del horno con el fin de evitar una posible oxidación por contacto con el aire.

El proceso de elaboración de las muestras quedó concluido con el horneado de las mismas, por lo que se procedió a su caracterización.

2. CARACTERIZACIÓN.

La topología superficial (textura), microestructura, formación de fases, tamaño de grano y dureza, se determinaron como función de las temperaturas de horneado y el contenido del molibdeno, para lo cual se utilizaron las técnicas de microscopía óptica, difracción de rayos X, SEM y AFM. El perfil de composición de la interfase se determinó por RBS y un Análisis de Reacción Nuclear (RNA, Reaction Nuclear Analysis).

2.1. Difracción de Rayos X.

La microestructura cristalina de las laminillas de aluminio, desprendidas del monocristal de NaCl, se determinó por medio del difractor de rayos X (*Siemens D-5000*) usando una longitud de onda de 1.5401 Å (CuK α). El espectro de rayos X obtenido para una muestra se presenta en la figura 2.1. En esta imagen se aprecia crecimiento en tres direcciones cristalográficas distintas, lo cual nos indica que estas muestras son policristalinas. El hecho de que la intensidad sea mayor en una dirección específica es indicio de un crecimiento preferencial. Para este caso en particular, se observa que la dirección preferencial de crecimiento es la (200).

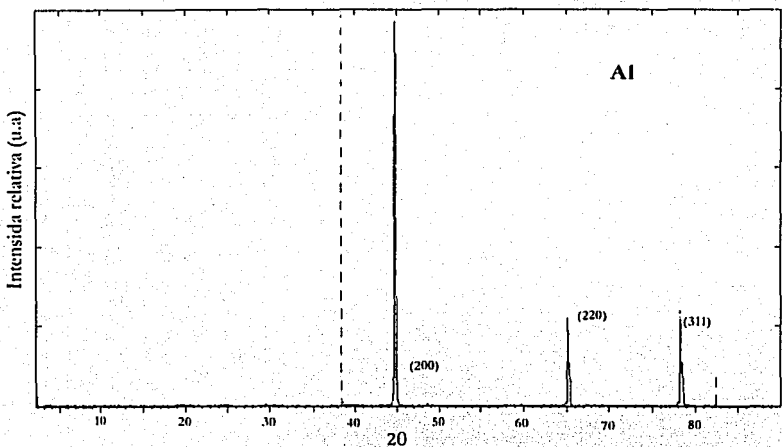


Fig. 2.1. Espectro de rayos X del Al. Las líneas punteadas indican el espectro de referencia del Al obtenido por el método de polvos en polvo (el cual muestra todos los picos asociados con el Al).

El tamaño de grano se determina por medio de la ecuación de Scherer.

$$T_g = \lambda / \Delta\theta_b \cos \theta_b$$

Donde T_g es el tamaño de grano, λ es la longitud de onda (de los rayos X utilizados), θ_b es el ángulo del pico de difracción y $\Delta\theta_b$ es el ensanchamiento (ancho medio a altura máxima del pico). Para este caso en particular se obtienen los siguientes datos $2\theta_b = 44.8$; $\theta_b = 22.4$; $\Delta\theta_b = 3.5 \cdot 10^{-3}$ grados = $6.108 \cdot 10^{-5}$ radianes y $\lambda = 1.5401 \text{ \AA}$, a través de estos se determinó que $T_g = 2.72 \mu\text{m}$ lo que indica que el Al está en un estado microcristalino. Cabe mencionar que valores del ángulo de difracción (2θ) y del ensanchamiento ($\Delta\theta_b$) se determinaron mediante el programa para PC *X-tal* en todos los casos.

En la figura 2.2. se muestra un espectro de rayos X representativo que corresponde a las capas de Mo depositadas sobre vidrio, las cuales se utilizarán como referencia en la determinación del grosor en función del tiempo de depósito. En esta imagen se aprecia un crecimiento preferencial en la dirección (110); el ensanchamiento que se observa entre 20° y 35° se debe al vidrio amorfo que se utilizó como sustrato. El ensanchamiento del pico en la dirección de crecimiento indica una reducción del tamaño de grano.

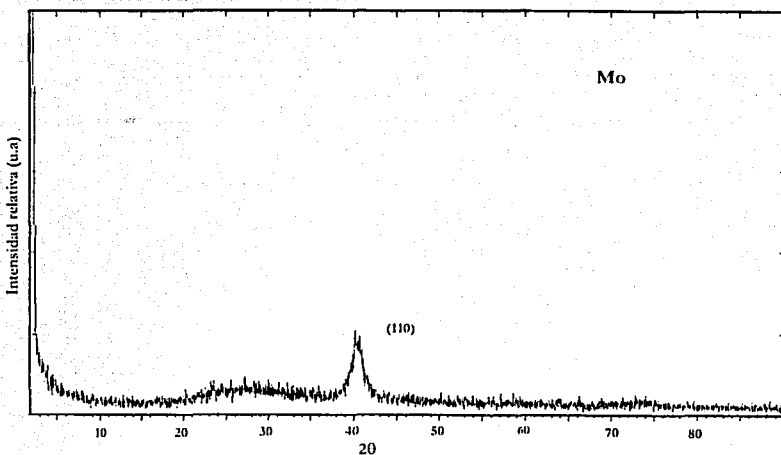


Fig.2.2. Espectro de rayos X del Mo sobre vidrio amorfo. Este muestra una dirección preferencial de crecimiento.

De la ecuación de Scherer se obtienen una variación del tamaño de grano entre 62.6nm (para M1) y 78.3nm (para M5). En la muestra M1 (tiempo depósito igual 15 min) se obtuvieron los valores $2\theta_1 = 40^\circ$, $\Delta\theta_1 = 0.15^\circ$, mientras que para M5 (tiempo de depósito igual a 120 min.) se obtuvieron los valores $2\theta_5 = 40^\circ$ y $\Delta\theta_5 = 0.12^\circ$. Por lo tanto se han obtenido películas de Mo nanoestructurado.

En la figura 2.3. se muestra un espectro de las bicapas, en el cual se observa que el Mo tiene una dirección preferencial de crecimiento (110); así como también se aprecia el ensanchamiento que nos indica que el molibdeno está nanoestructurado, con tamaños de grano similares a los obtenidos para el depósito sobre vidrio. Es decir; entre 63 y 78 nm.

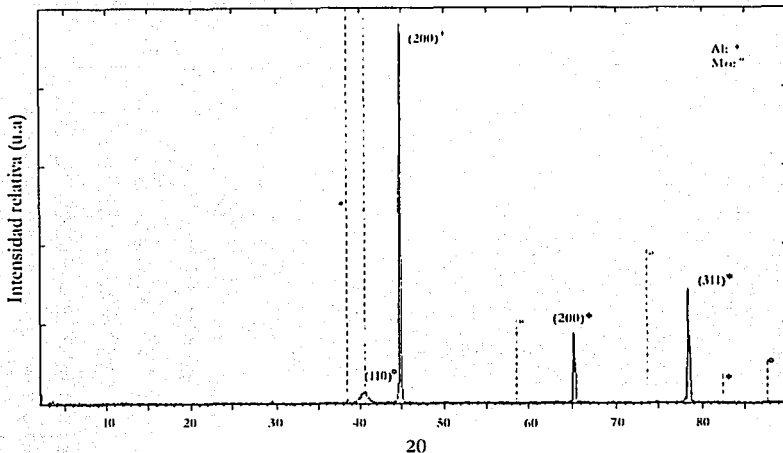


Fig.2.3. Espectro de la bicapa Al-Mo. Las líneas punteadas indican los patrones de referencia del Al y Mo.

Después de que las muestras se hornean a 300 °C en atmósfera reductora, la aleación entre el Al y el Mo queda establecida y su patrón de difracción se presenta en la figura 2.4. En este espectro de rayos X se observa nuevamente un ensanchamiento de los picos de difracción, por lo que, de acuerdo con la ecuación de Scherer hay una reducción del tamaño de grano. Tomando los datos del pico (200), donde $2\theta = 44.8^\circ$, $\Delta\theta_1 = 0.115^\circ$ (para la muestra M1) y $\Delta\theta_2 = 0.102^\circ$ (para la muestra M5), se obtiene un $T_g = 83\text{nm}$ para la muestra M1 (tiempo de depósito igual a 15 min.) y $T_g = 93.6\text{nm}$ para la muestra M5 (tiempo de depósito igual a 120 min.). A partir de esto se puede decir que la aleación está nanoestructurada. Se tomaron los datos del pico (200) para calcular el tamaño de grano debido a que, como se puede ver en la figura 2.4, este pico presenta ensanchamiento además un crecimiento preferencial.

Para determinar qué aleación se ha generado, se comparó el patrón de difracción obtenido con patrones estándar de referencia. Esta comparación dio como resultado que la aleación generada es Al_xMo_y , aunque no está bien consolidada ya que no aparecen todos los picos de difracción de la aleación Al_xMo_y .

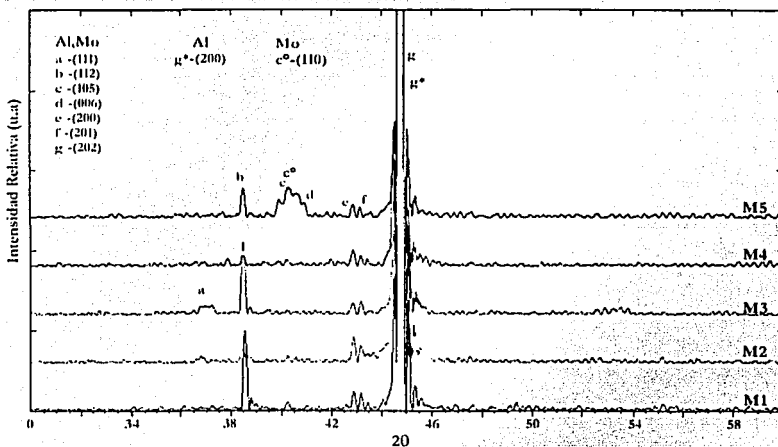


Fig. 2.4. Espectro de rayos X de las muestras recocidas a 300°C. M1 = 15 minutos de depósito, M2 = 30 minutos de depósito, M3 = 45 minutos de depósito, M4 ...

En la figura 2.5. se ilustra el efecto que tiene el horneado a 400°C sobre las aleaciones.

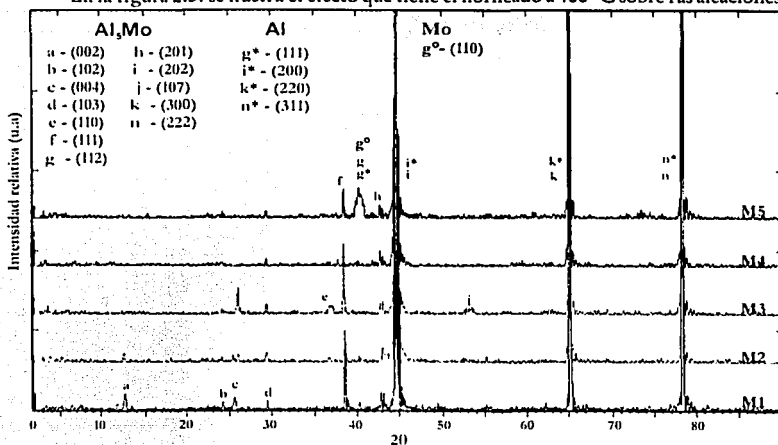


Fig. 2.5. Espectro de rayos X de las muestras recocidas a 400°C. e. M1 = 15 min. de depósito, M2 = 30 min. de depósito, M3 = 45 minutos de depósito, M4 ...

El tamaño de grano que se determinó para el pico en la dirección (200) con los siguientes datos: $2\theta = 44.8^\circ$; $\Delta\theta_1 = 0.108^\circ$ para la muestra M1 y $\Delta\theta_2 = 0.099^\circ$ para la muestra M5. con los cuales se obtuvieron los tamaños de grano siguientes: para la muestra M1 (tiempo de depósito igual a 15 min.) $T_g = 88.4\text{nm}$, mientras que, para muestra M5 (tiempo de depósito igual a 120min.) se obtuvo que $T_g = 96.5\text{nm}$. como se puede ver, la aleación sigue estando nanoestructurada.

Los picos del patrón de difracción obtenidos coinciden en su totalidad con los del patrón de referencia estándar, no observándose algún pico que pertenezca a otra composición ó fase. La coincidencia de los picos indica que la aleación Al_2Mo se ha consolidado por completo. El ensanchamiento de todos los picos ha disminuido debido al crecimiento de grano y consolidación de la aleación Al_2Mo . De acuerdo con la tarjeta de difracción 25-1132 del JCPDS la aleación presenta estructura hexagonal con parámetros de red: $a = 4.937 \text{ \AA}$ y $c = 13.072 \text{ \AA}$ y una densidad de 4.207 g/cm^3 .

2.2. Perfilometría.

El grosor de las diferentes películas de Mo (que se depositaron sobre vidrio) se determinó por perfilometría utilizando el equipo Sloan Decktak, con una resolución de $\pm 50 \text{ \AA}$. En la figura 2.6. se indica el comportamiento que tiene el grosor con respecto al tiempo de depósito. La relación es lineal con un coeficiente de correlación $r = 0.9847$.

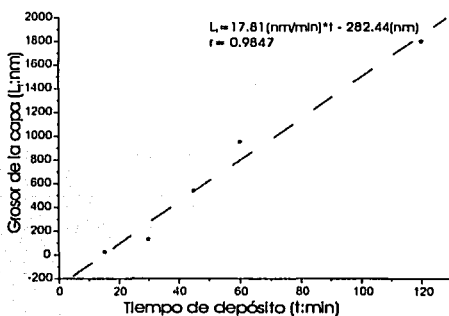


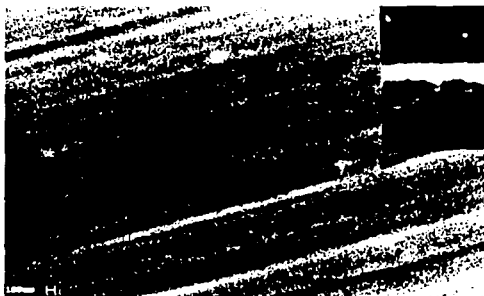
Fig 2.6. Comportamiento del grosor con el tiempo de depósito del Mo por perfilometría.

2.3. SEM.

La morfología superficial de las capas de Mo (antes de los horneados) se determinó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y se ilustra en la figura 2.7. (a, b, c, d y e). En las figuras 2.7. a) y 2.7. b) se observa una superficie totalmente homogénea, sin defectos (poros, cúmulos o agregados). Las imágenes SEM de dicha superficies son totalmente tersas y lisas aún a máxima resolución (100nm) del microscopio. En el inserto de la figura 2.7. a) en el lado derecho superior se ilustra la imagen correspondiente a un corte transversal de la bicapa Al-Mo, la cual, a esta resolución no nos permite determinar el grosor de la interfase que se genera

entre el sustrato de Al y la capa de Mo, ya que este grosor es del mismo orden que la mínima escala de referencia. En la figura 2.7. c), d) y e) se observa que la superficie ya no es tan tersa y presenta pequeños cúmulos pero sin poros. Asimismo, ya se aprecia una cierta textura en forma de columna horizontal de separación variable entre dos micras y del orden de 20 μm . Esta morfología superficial se debe al tradicional crecimiento columnar del Al.

En la parte superior de la figura 2.7. d) se muestra la morfología de un corte transversal correspondiente al sustrato de Al y a la capa de Mo con un grosor de 1200 nm; sin embargo, la resolución del SEM no permite resolver el grosor de la interfase aún a estos grosores.



a) 15 minutos.



b) 30 minutos.

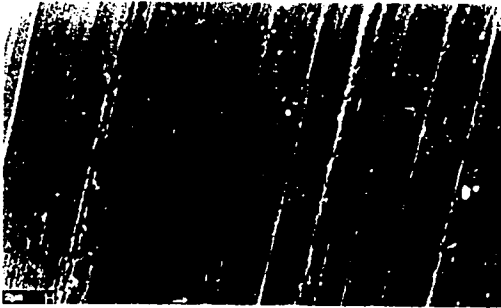
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



c) 45 minutos.



d) 60 minutos.



e) 120 minutos.

Fig.2.7. Imágenes de SEM de las muestras antes del horneado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.3.1. EDS.

La composición química del conjunto de muestras se determinó por medio de EDS usando un detector *PentaJet* controlado por el SEM (*Leica-Cambrige* modelo 40). El detector se operó a 30 Kev por tiempos de análisis de 300 seg. Se analizaron 5 regiones diferentes para cada muestra. El espectro de composición se observa en la figura 2.8. (a, b, c, d y e). Los cambios en la intensidad (número de cuentas por unidad de tiempo) son proporcionales a la cantidad del elemento indicado.

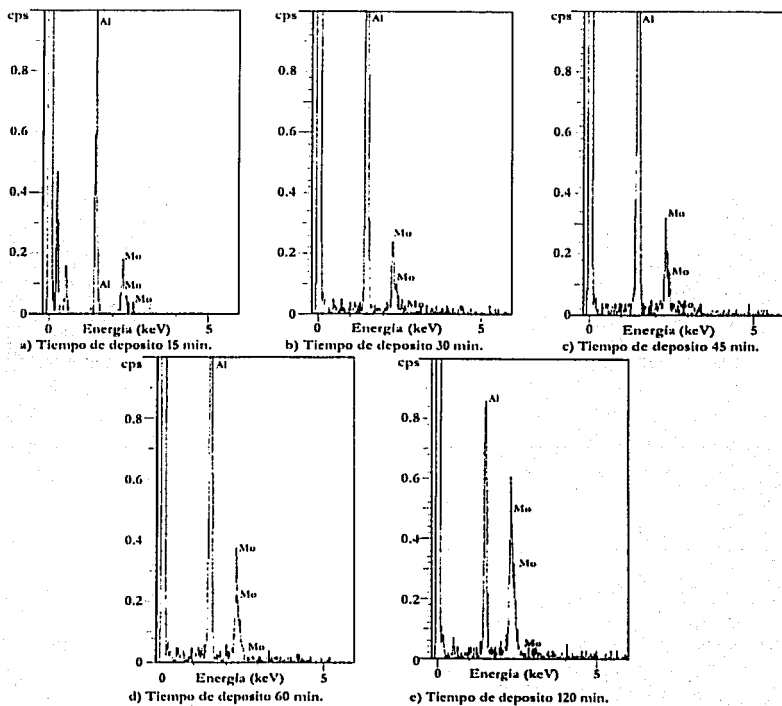


Fig. 2.8. Composición química de las muestras por EDS.

En la tabla 3 se indican los resultados de este análisis. Aquí se observa que la muestra que tiene un grosor de 20 nm tiene una composición atómica de 3% Mo y 97% de Al. Estos porcentajes se van incrementando conforme aumenta el grosor de las capas de Mo hasta alcanzar un contenido máximo del 30%. Dichas concentraciones se midieron con una incertidumbre de $\pm 1\%$.

Tabla 3. Microprueba de composición por EDS.

Muestra	Grosor nm	% $\pm 1\%$ *	
Mo (15 min.)	M1 : 20	Mo : 3	Al : 97
Mo (30 min.)	M2 : 160	Mo : 7	Al : 93
Mo (45 min.)	M3 : 850	Mo : 12	Al : 88
Mo (60 min.)	M4 : 1200	Mo : 15	Al : 85
Mo (120 min.)	M5 : 1800	Mo : 30	Al : 70

* En las muestras de grosor entre 20-850 nm la variación es aprox. 7%.

2.4. Microscopía Óptica.

Para determinar las posibles aplicaciones en términos decorativos es necesario mostrar los diferentes colores que las muestras presentan en sus condiciones, sin tratamiento y con tratamiento térmico a 300°C y 400°C.

En la figura 2.9. (a, b, c, d y e) se presentan las imágenes obtenidas por microscopía óptica de las muestras antes del horneado. En estas micrografías se encontró que las superficies de las muestras presentan diferente coloración (la cual depende del contenido de Mo) que va del azul cobalto para la capa más delgada de molibdeno hasta un color café claro para la más gruesa; no se aprecia texturizado alguno.

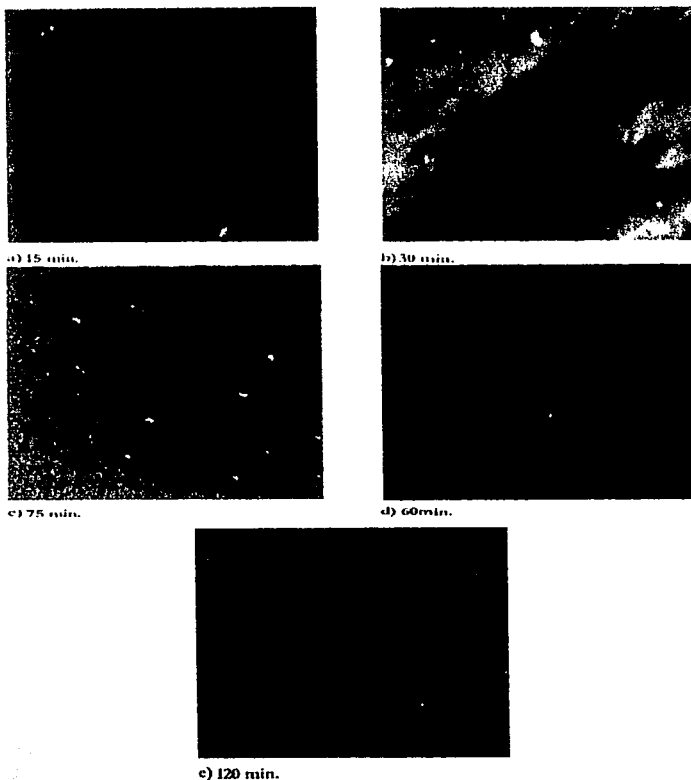


Fig. 2.9. Imágenes de microscopía óptica de las muestras antes del horneado. En la parte inferior de cada imagen se indica el tiempo de depósito.

El horneado induce cambios en la coloración, textura y morfología superficial al generarse la aleación Al_2Mo . En la figura 2.10. (a, b, c, d y e) se ilustran los cambios en la coloración, textura y morfología superficial para el horneado a $300^{\circ}C$.

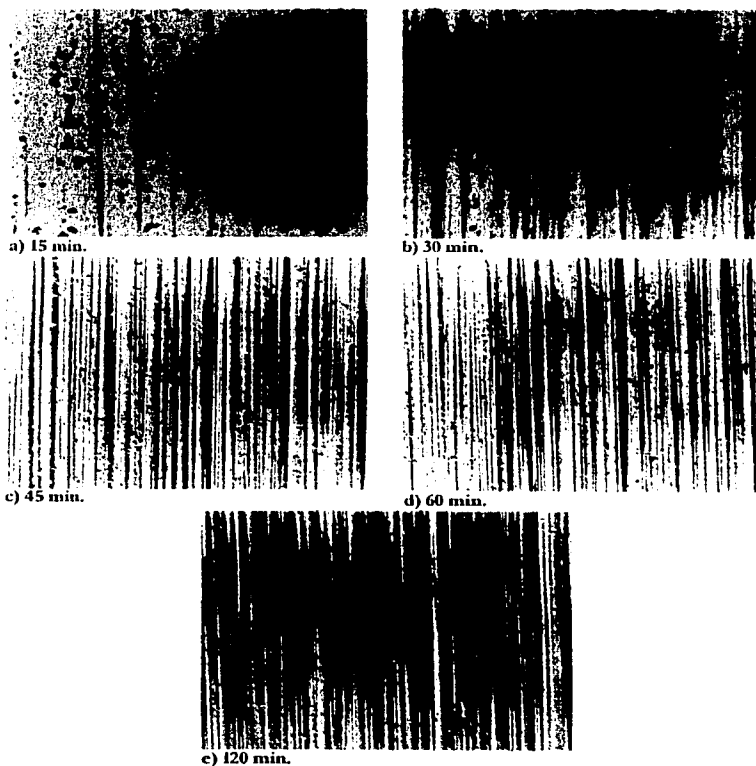
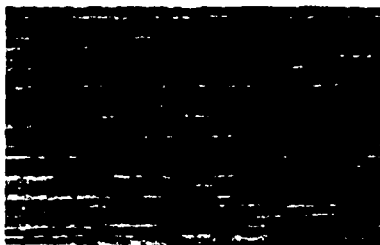


Figura. 2.10. Imágenes de microscopía óptica de las muestras horneadas a 300°C. En la parte inferior se indica el tiempo de depósito.

La imagen indican que la muestra correspondiente al azul cobalto ahora muestra una coloración azul claro con una textura de columnas horizontales, una superficie rugosa y la presencia de pequeños cráteres o cúmulos a todo lo largo de la superficie. Esta textura la presentan todas las muestras pero su coloración cambia. En la imagen a) se observa un tono azul-verde con un poco de amarillo; en b) se observa un predominio del amarillo con delgadas franjas azules; en c) continúa el predominio del amarillo pero hay un ensanchamiento de las líneas azules y comienza la aparición de morado; en d) existe un predominio del azul con delgadas franjas amarillo-mostaza y en e) se observa un predominio de un tono que tiende al

café con inserciones de delgadas franjas morado-azul. Todas las muestras presentan un texturizado tipo alfombra.

El horneado a 400°C como ya se estableció, consolida la aleación Al_3Mo , así como induce un crecimiento de grano lo cual va a repercutir tanto en la coloración de la muestra como en su morfología superficial. La figura 2.11. (a, b, c, d y e) corresponde a las imágenes ópticas de estas aleaciones.



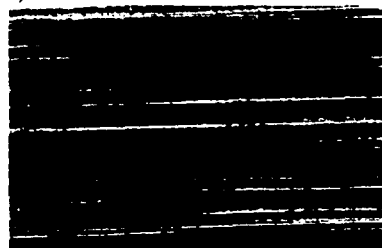
a) 15 min.



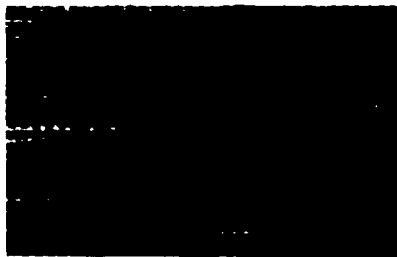
b) 30 min.



c) 45 min.



d) 60 min.



e) 120 min.

Figura 2.11. Imagen de microscopía óptica de las muestras horneadas a 400°C. El tiempo de depósito se indica en la parte inferior de cada figura.

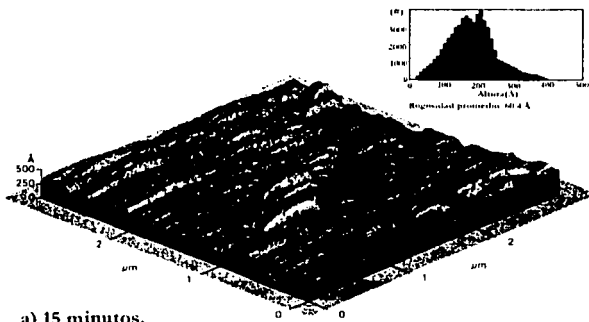
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Su coloración cambia desde un azul texturizado (predominio del azul con inserciones rojas, amarillas y moradas) en a), hasta un tono rojo cobrizo (con inserciones de líneas azules y moradas) en e); presentando una textura más homogénea y con pequeños gránulos colocados a lo largo de las columnas horizontales.

2.5. AFM. (Atomic Force Microscopy).

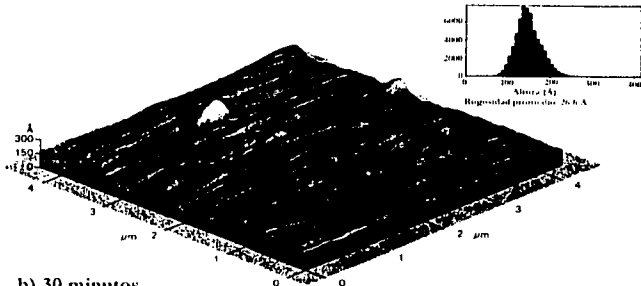
Una técnica de mayor resolución superficial que el SEM, consiste en la Microscopía de Fuerza Atómica que nos permite determinar tanto la rugosidad de las muestras como su morfología con una resolución del orden de Å.

En la figura 2.12. (a, b, c, d y e) se ilustra la morfología de las muestras sin hornear. Como puede observarse la superficie está constituida por cúmulos metálicos del tipo granular cuyo tamaño se incrementa como se incrementa el grosor de la capa de Mo. En la figura 2.12. a) los cúmulos metálicos están constituidos por un gran número de cristalitas esféricas. Nótese, que lo que antes observamos en el SEM como columnas horizontales, a esta resolución se ve que están constituidas por cúmulos metálicos alineados. Dichos cúmulos formados por una gran cantidad de cristalitas nanoestructurados, varían desde 20 nm hasta 1.4 μm como función del contenido de Mo. Esta forma de alineamiento en fila es lo que ocasiona la textura columnar observada por SEM. La cual funciona como rejilla de dispersión cuando le incide luz, lo que ocasiona los diferentes colores observados. Este efecto depende de la rugosidad superficial de las muestras.

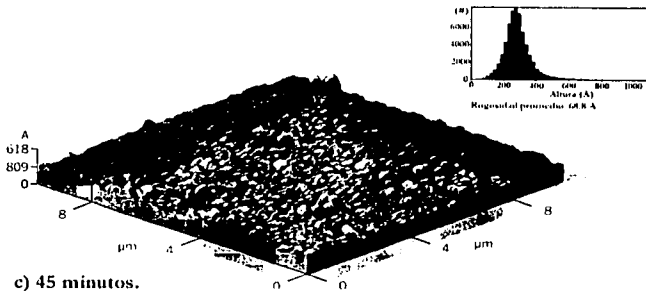


a) 15 minutos.

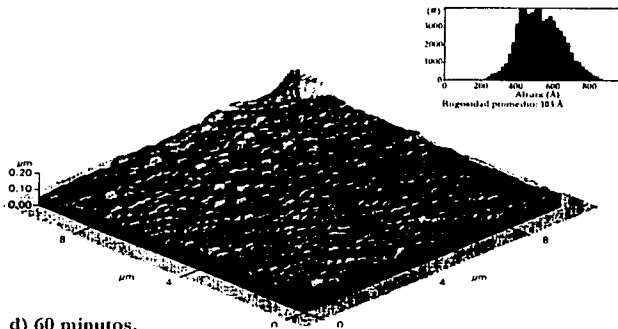
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



b) 30 minutos.

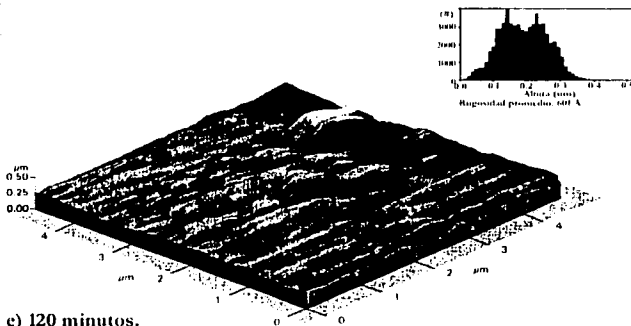


c) 45 minutos.



d) 60 minutos.

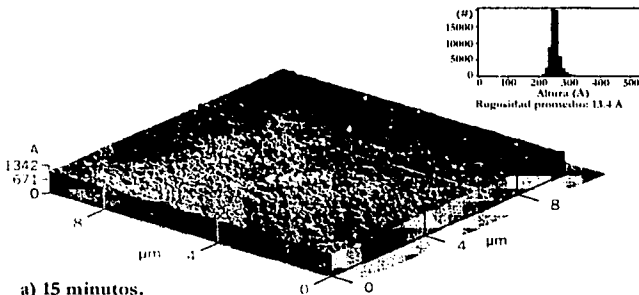
TESIS CON
FALLA FE ORIGEN



c) 120 minutos.

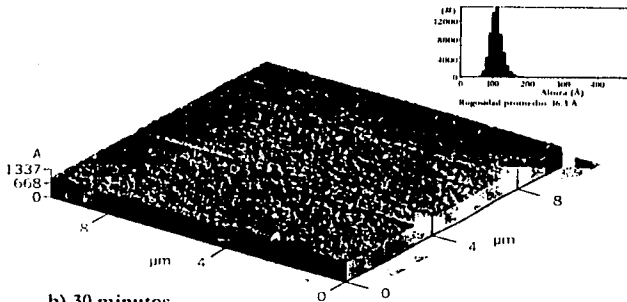
Fig.2.12. Imágenes por AFM de las muestras antes del horneado.

Las imágenes de AFM de las muestras recocidas a 300°C se presentan en la figura 2.13. (a, b, c, d y e) y en el inserto superior de cada imagen se muestra la distribución de granos de la aleación, así como su rugosidad promedio.

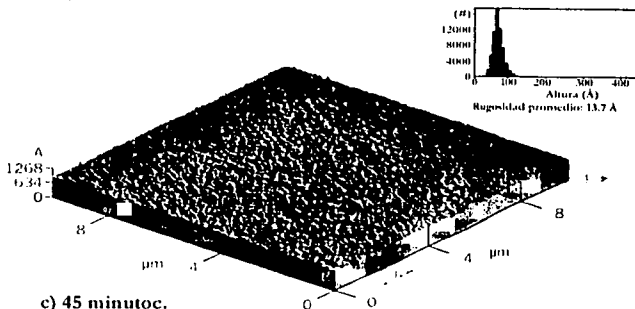


a) 15 minutos.

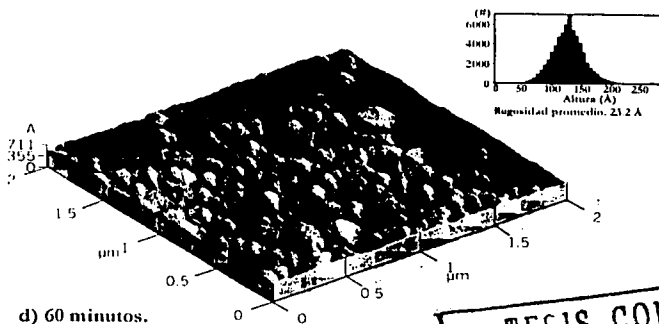
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



b) 30 minutos.



c) 45 minutos.



d) 60 minutos.

TESIS CON
FALLA FE ORIGEN

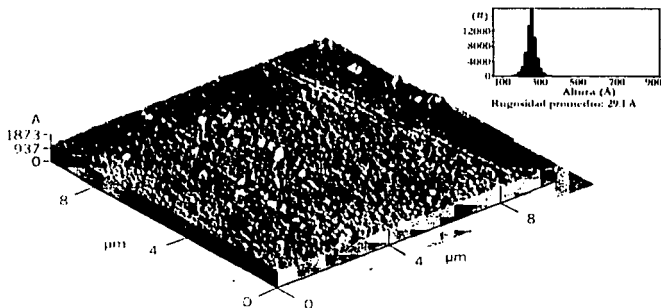
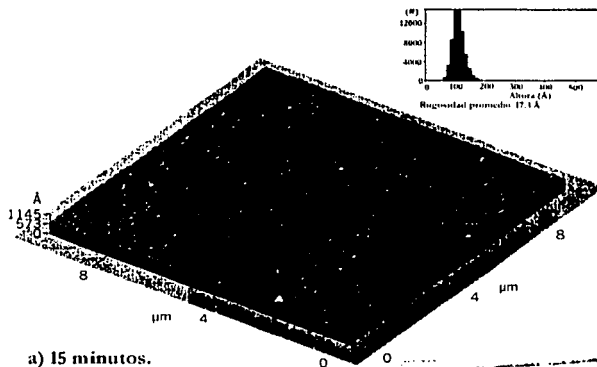


Fig.2.13. Imágenes por AFM de las muestras recocidas a 300°C. En la parte inferior se indica el tiempo de depósito correspondiente.

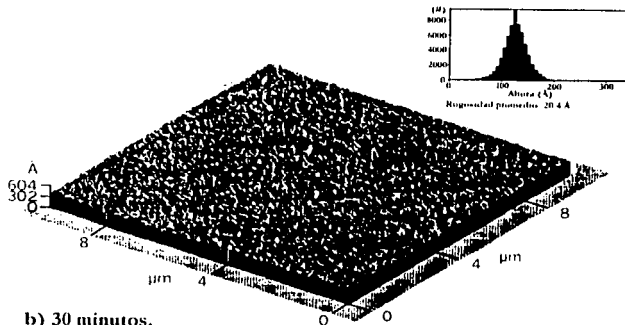
Como lo indican las imágenes la textura óptica columnar se debe a que los granos de la aleación siguen una línea que forman diferentes hileras generando como consecuencia la textura observada. Asimismo se observan cúmulos granulares de tamaño variable pero ordenados en la dirección de las columnas.

En la figura 2.14 (a, b, c, d y e) se muestran las imágenes de AFM correspondientes al horneado de 400°C.

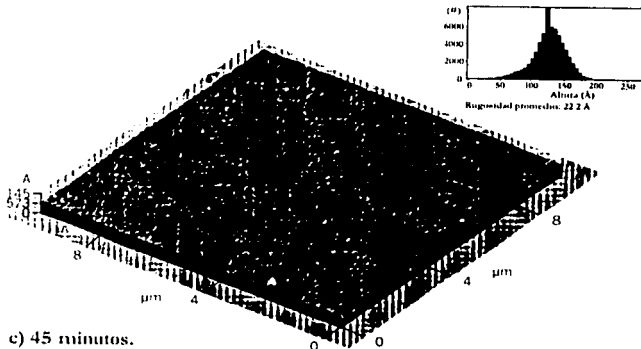


a) 15 minutos.

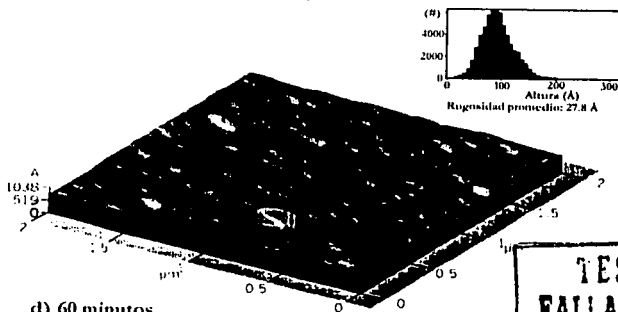
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



b) 30 minutos.



c) 45 minutos.



d) 60 minutos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

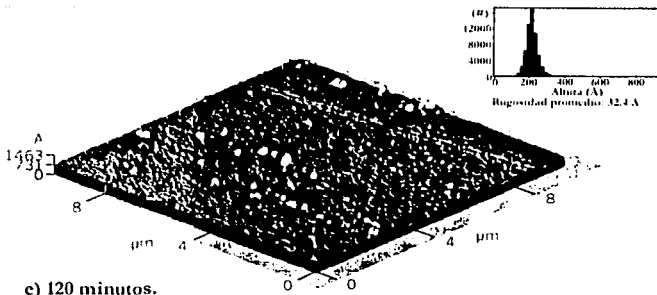


Fig. 2.14. Imágenes por AFM de las muestras recocidas a 400°C

Como puede observarse la textura está claramente definida en la superficie y los granos de la aleación siguen la forma de la textura. Los granos presentan una distribución más homogénea y una rugosidad que se incrementa de 17 Å hasta 32 Å conforme se incrementa el contenido de Mo. No se observan cúmulos desordenados ni poros. Los granos de la aleación son de carácter semiesférico como lo indica la imagen de AFM de la figura 2.15.

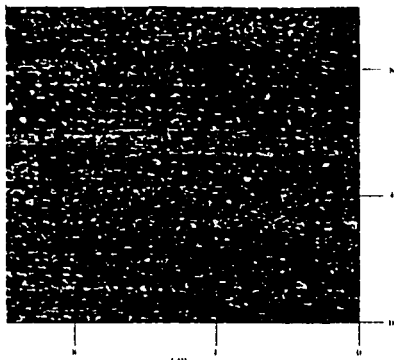
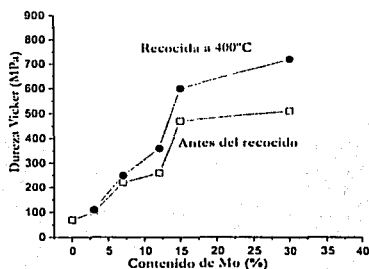


Fig. 2.15. Imagen frontal de los granos semiesféricos por AFM.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.6. Dureza.

Al consolidarse las muestras de Al-Mo se espera que la dureza de la aleación Al₃Mo se incremente con respecto a la dureza de las bicapas sin hornear. En la figura 2.16. se indica el comportamiento observado, donde se ve que la microdureza Vickers se incrementa con el hornearlo y con el contenido de molibdeno de la aleación. La magnitud de la microdureza da valores que van desde material suave y semiduro (3-12% Mo) hasta materiales duros para un contenido de Mo mayor al 15%.



Mo (%)	Dureza Vicker (MPa) sin recocido	Dureza Vicker (MPa) recocido a 400°C
0	70	-----
3	100	110
7	220	250
12	260	360
15	470	600
30	510	720

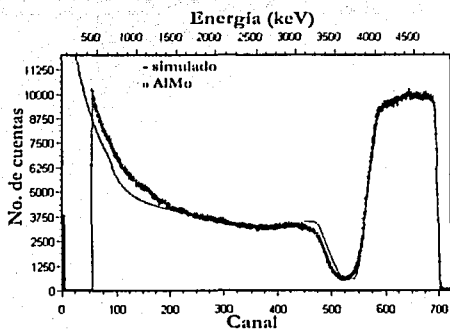
Fig. 2.16. la dureza aumenta con el contenido de Mo, así como con el hornearlo.

2.7. RBS. (Rutherford Backscattering Spectrometry).

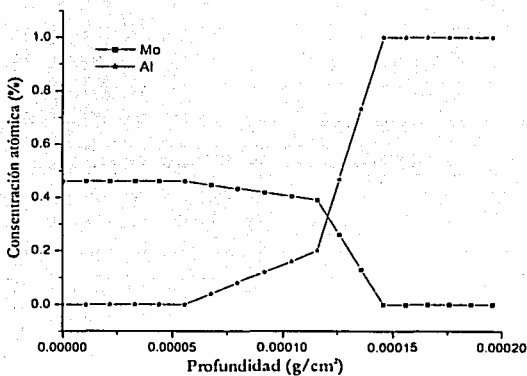
Ya que la resolución del SEM para el análisis de la interfase no es suficiente para determinar su dimensión y su composición por lo que se tuvo la necesidad de recurrir a una técnica de mayor resolución (RBS), además de un Análisis de Reacción Nuclear (RNA) para determinar el perfil profundo de los elementos contenidos en la interfase. Esto se llevó a cabo en el Tamdem Van der Graff del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), el cual aplica una haz de 5.0 Mev de iones de ⁷Li cuya dispersión se detecta a $\theta = 45^\circ$ con respecto a la dirección incidente.

El perfil de concentración se determinó por medio del programa de simulación RBS-ERD y SIMNRA. En la figura 2.17. a) se muestra el espectro RBS medido y simulado, en el cual se aprecia como va decreciendo la cantidad de Al. Aproximadamente a 3250 keV hay un decrecimiento mayor pero este no es abrupto. Un cambio abrupto en la curva indicaría que la capa de Al termina de la misma manera. Por lo tanto en esta zona tenemos la presencia tanto de Al como de Mo. La cantidad de Al alcanza un mínimo, a partir del cual comienza a aumentar el Mo. En la figura 2.17. b) se ilustra el comportamiento del perfil de concentración. En esta, los cambios de las pendientes nos indican una zona de distinta composición. Así, hasta 0.00055 solo hay Mo. El cambio de pendiente indica que se pierde Mo, pero se gana Al. Esta región corresponde a la aleación Al₃Mo, la cual termina en 0.000125. La región en donde de cruzan las líneas del Mo y el Al corresponde a la región de la interfase (entre 0.000125 y 0.000145), ya que se tiene tanto Al como Mo. En la última región (mayor a 0.000145) solo se tiene Al.

TE. IS CON
FALLA DE ORIGEN



a) Espectro medido y simulado.



b) comportamiento del perfil de concentración.

Fig. 2.17. Gráficas de RBS y RNA.

Las dimensiones de los diferentes componentes se pueden determinar considerando las densidades de los elementos involucrados. La muestra M2 tiene una capa de Mo con un grosor de 160 nm, las densidades de los distintos elementos son: de 10.22 gr/cm³ para el Mo; 2.69 gr/cm³ para el Al; y de 4.207 gr/cm³ para la aleación Al₃Mo, con estos datos y con la ayuda de la figura 2.17 (b) se puede determinar el grosor real de cada componente. En dicha figura se muestra la profundidad en términos de la densidad superficial (gr/cm²). De aquí se obtiene que los grosores son:

$$L_{Mo} = \frac{P_{Mo}}{\rho_{Mo}} = \frac{0.000055 \text{ gr/cm}^2}{10.22 \text{ gr/cm}^3} = 5.316 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \approx 54 \text{ nm}$$

$$L_{Al_5Mo} = \frac{P_{Al_5Mo} - P_{Mo}}{\rho_{Al_5Mo}} = \frac{0.000125 - 0.000055 \left(\frac{\text{gr}}{\text{cm}^2} \right)}{4.207 \text{ gr/cm}^3} = 1.66 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 166 \text{ nm}$$

$$L_{interfase} = \frac{P_{interfase} - (P_{Al_5Mo} + P_{Mo})}{\rho_{(Al+Mo)}} = \frac{0.000145 - 0.000125 \left(\frac{\text{gr}}{\text{cm}^2} \right)}{6.455 \text{ gr/cm}^3} = 3.09 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \approx 31 \text{ nm}$$

donde P es la profundidad del elemento en cuestión y ρ es su densidad. Para la interfase se tiene una variación punto a punto de la relación Al/Mo por lo cual se utiliza el valor promedio de la densidad entre el Al y el Mo.

Debido a que no hay pérdida de masa, la suma de estos grosores debe coincidir con el de la muestra M2 (160nm) sobre la cual se realizó el análisis. La suma da un grosor de 251 nm; comparándolo con el grosor total de la muestra se obtiene un error total del 36% en el proceso experimental. El magnitud del error se debe principalmente a que el recubrimiento es muy delgado, por lo que el haz incidente pasa casi por completo.

Por lo tanto, la configuración que se desarrolló tiene la siguiente geometría (fig.2.18).

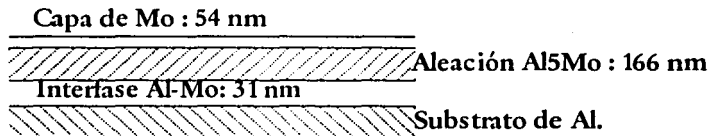


Fig. 2.18. Configuración geométrica del recubrimiento obtenido

De esta configuración se observa que se obtuvo un recubrimiento que evita la fricción (Mo al 100%), la corrosión (aleación Al₅Mo) y la degradación del recubrimiento (interfase Al-Mo variable punto a punto en una región de 31 nm); ya que es una reserva de Al-Mo la cual compensa las probables deficiencias en Al y Mo cuando está en operación como recubrimiento protector en turbinas de alta potencia.

CONCLUSIONES.

El análisis de rayos X mostró lo siguiente:

- a) El substrato de Al es policristalino, presenta un tamaño de grano del orden de μm y un crecimiento preferencial en la dirección en (200).
- b) El Mo presenta un crecimiento preferencial en la dirección (110) sobre tal substrato; además de que está nanoestructurado (tamaño de grano del orden de 60 Å).
- c) El horneado a 300°C genera la aleación nanoestructurada Al_3Mo , la cual se consolida por completo cuando se hornea a 400°C. Se obtuvo una variación del tamaño de grano entre 83nm (para M1 horneada a 300°C) y 93.9nm (para M5 horneada a 300°C), mientras que para el horneado a 400°C, el tamaño de grano varía entre 88.4 y 96.5 nm

Debido a que el tamaño de grano del soluto es muy pequeño en comparación con el tamaño de grano del solvente, se deduce que la aleación se llevó a cabo por difusión del Mo a través del substrato de Al.

Se obtuvo una dependencia lineal entre el grosor de las capas de Mo y el tiempo de depósito. Esta se obtuvo a partir de los datos obtenidos por perfilometría.

Por SEM se determinó que la morfología superficial de las bicapas Al-Mo presentan el típico crecimiento columnar del Al. Esto se debe a que el Mo crece sobre la matriz del Al, siguiendo su estructura. Estos resultados se obtuvieron sólo para los últimos tres depósitos, ya que en los primeros dos la resolución del SEM no alcanza para observar su morfología superficial.

El grosor de la capa de Mo sobre el substrato de Al varía desde 20 hasta 1800 nm. Los porcentajes de composición indican una variación entre Mo 3%, Al 97% y Mo 30%, Al : 70%. Este análisis se llevó a cabo por EDS.

La microscopía óptica indica un cambio en el color en las muestras. Dicho cambio depende tanto del contenido de Mo como de la temperatura de horneado. Esta última induce además cambios en la morfología superficial (debido a que el horneado induce recristalización y crecimiento de grano), los cuales se manifiestan como una superficie con líneas horizontales de diferentes colores (superficie texturizada). Estos cambios en la coloración y textura se pueden aplicar en recubrimientos decorativos. El cambio en la coloración elimina la necesidad de una pigmentación posterior de los recubrimientos de Al, además se ha visto que las aleaciones de AlMo presentan resistencia a la corrosión [33]

AFM muestra que la textura columnar, observada por SEM y Microscopía Óptica, está compuesta por cúmulos metálicos alineados, cuyo tamaño se incrementa con el contenido de Mo. Este comportamiento está presente en todas las muestras. El tamaño de los cúmulos es variable, aunque mantienen la dirección preferencial de crecimiento. En las muestras recocidas a 400°C se observa una distribución de grano más homogénea y con un carácter semiesférico.

La microdureza Vickers de las muestras se incrementa con el contenido del Mo, así como con el horneado. A través de ésta se determinó que las aleaciones producidas caen en los rangos de materiales suaves, semiduros y duros.

El perfil de concentración determinado por RBS coincide en una excelente aproximación con el perfil simulado. A partir de este perfil se determinó la configuración geométrica de las muestras, la cual indica que el recubrimiento evita la fricción, la corrosión y la degradación del mismo cuando esta en operación.

En conclusión se desarrolló un recubrimiento con las características propuestas por R.I. Bates y O.A. Abu-Zeid, sin la necesidad de efectuar las siete etapas diferentes y costosas que se mencionan en [1]. Por lo tanto mediante la técnica de Magnetron Sputtering se pueden reproducir estos resultados en sólo dos pasos, que son: el depósito y la consolidación por horneado; lo cual fue el objetivo general de esta investigación.

Para complementar el presente trabajo de tesis se propone hacer una caracterización de las propiedades anticorrosivas y de lubricación así como también sus propiedades eléctricas de estos recubrimientos, con el fin de encontrarles aplicaciones adicionales.

REFERENCIAS.

- 1.- R. I. Bates and O. A. Abu-Zeid.
The Deposition of Highly Supersaturated Metastable Aluminium-Molybdenum Alloys by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering.
Vacuum 1996 vol. 47. tomo. 2. p. 107 -111.
- 2.- C. Suryanarayana
Nanocrystalline Materials
International Materials Reviews 1995 vol.40. No.20.
- 3.- N.A.G Ahmed.
Anti-Corrosión, Dec. (1984) 4
- 4.- Eric A. Brandes.
Smithells Metals Reference Book.
Butterworths, 1983.
- 5.- F. R. Morral, E. Jimeno, P. Molera.
Metalurgia General.
Reverté, S. A. 1982.
- 6.- Ernst Specht y Hans Tanzen Witt.
Metales Diversos (vol. III).
Síntesi.
- 7.- A. Malishev, G. Nikolaiev. y Y. Shuvalov.
Tecnología de los Metales.
Mir. 1994.
- 8.- W.G. Moffat and J. WULFF
Ciencia de los materiales. Vol. III Propiedades Mecánicas.
Limusa, 1991.
- 9.- J. H. Westbrook and H. Conrad,
The science of hardness testing and its research applications.
American Society for Metals, 1973.
- 10.- Blanca Estela Herrera Zárate.
Tesis de licenciatura: Propiedades mecánicas, dureza y morfología en películas delgadas.
Febrero 1998. Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM
- 11.- Physical Metallurgy Principles.
Robert E. Reed-Hill and Reza Abbaschian.
PWS-KENT. 1992.
- 12.- D. G. Morris.
Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials.
Trans Tech Publications, 1998.
- 13.- A.S. Edelstein, R. C. Cammarata.
Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications.
Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 1996.
- 14.- David L. Bourell.
Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder.
TMS (Minerals-Metals-Materials). 1996.
- 15.- Alfred Wagendristel y Yuming Wang.
An Introduction to Physics and Technology of Thin Films.
World Scientific. 1994.

- 16.- Efrén Bernardo Ramírez Solís.
Tesis de licenciatura: Propiedades Ópticas y Electrónicas de películas delgadas de Nitruro de Boro Obtenidas por Espurreo Magnetrón.
Octubre 1997. Instituto de Investigaciones de Materials, UNAM.
- 17.- J. C. Anderson.
The Use of Thin Film in Physical Investigation.
Academic Press, 1966.
- 18.- Magaña Zavala Carlos Raúl.
Tesis de Maestría: Obtención y caracterización de películas delgadas electrocrómicas de óxido de níquel, a partir de la técnica de magnetron sputtering o espurreo catódico.
Abril 2002.
- 19.- A. Molina García.
El plasma. Cuarto Estado de la Materia.
Mir, 1970.
- 20.- Boeing, H. V.
Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology.
Technomic Publishing Co., 1998.
- 21.- Werner, K. Jonh L.
Thin film processes.
Academic Press Inc, 1986.
- 22.- Westwood, W.D.
Sputter deposition processes.
MRS Bulletin Dic, 1988.
- 23.- Milton Ohring.
The Materials Science of Thin Films
Boston: Academic, c 1992.
- 24.- Albert G. Guy.
Physical Metallurgy for Engineers.
Addison-Wesley, 1963.
- 25.- Miguel José Yacamán y José Reyes.
Microscopía Electrónica.
Fondo de Cultura Económica. 1995.
- 26.- Oatley C. W.
The scanning Electrón Microscope. Part I, The instrument.
Great Britain, 1972.
- 27.- Characterization of Nanophase Materials.
Zhong Lin Wang.
Wiley-VCH. 2000.
- 28.- Edgar Álvarez Zauco.
Tesis de Licenciatura: "Caracterización de Cemento dental Humano p or Microscopía de Fuerza Atómica, Microscopía de Barrido, Microscopía de Transmisión, Rayos X y EDS".
2002. Facultad de Ciencias, UNAM.
- 29.- Cullity, B. D.
Elements of X-ray diffraction.
Addison Wesley, 1976.
- 30.- Jonh D. Verhoeven.
Fundamentals of Physical Metallurgy.

Jonh Wiley & Sons, 1987.

- 31.- Juan Gabriel Morales Morales.
Tesis de Maestría: "Obtención de perfiles de concentración elemental por PIXE y RBS en sistemas multicapas metálicos".
1987. Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM.
- 32.- Howard E. Boyer.
Hardness Testing.
ASM International, 1995.
- 33.- O. A. Abu-Zerd. And R. I. Bates.
Friction and Corrosion Resistance of Sputter Deposited Supersaturated Metastable Aluminium-Molybdenum Alloy.
Surface and coatings Technology 86-87 (1996) p.526-529.