

20323

79

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**



**FACULTAD DE CIENCIAS**

**"BRONCES AL MOLIBDENO ELABORADOS  
POR EROSIÓN CATÓDICA A MAGNETRÓN"**

**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 :**  
**JUAN PEDRO VÁSQUEZ LÓPEZ**

**DIRECTOR: DR. OCTAVIO ALVAREZ FRAGOSO**



**FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR**

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo investigativo.

NOMBRE: Juan Pedro Vásquez López  
FECHA: 27/Nov/2003  
FIRMA: [Signature]

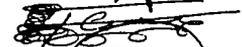
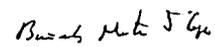
**DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA**  
**Jefa de la División de Estudios Profesionales de la**  
**Facultad de Ciencias**  
**Presente**

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:  
"Bronces al molibdeno elaborados por erosión catódica a magnetrón"

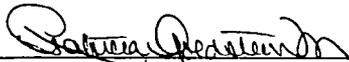
realizado por Vásquez López Juan Pedro con número de cuenta 09210906-1  
quien cubrió los créditos de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

- Director de Tesis Propietario: Dr. Octavio Alvarez Fragoso 
- Propietario: Dr. Fermín Castillo Mejía 
- Propietario: Dr. Ramiro García García 
- Suplente: Dr. Manuel García Hipólito 
- Suplente: Fís. José Guadalupe Bañuelos Muñeton 

Consejo Departamental de Física



DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE  
Coordinadora de Licenciatura

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

B

---

# **Bronces al molibdeno elaborados por erosión catódica a magnetrón**

**Tesis que presenta:  
Juan Pedro Vásquez López**

**Director de tesis: Dr. Octavio Álvarez Fragoso**

---

# Agradecimientos

*"Si tomare las alas del alba y habitare en el extremo del mar, aun allí me guiará tu mano, y me asirá tu diestra."*

Gracias a que dejaste de ser solamente el suceso más importante de la historia humana, (tanto que contamos los años antes y después de ti), para ser el evento más importante de mi vida.

Gracias a mis padres, por su paciencia y amor. A todos mis hermanos (y mis doblemente hermanos) que siempre estuvieron cuando más los necesité.

Gracias a Emmys por permite saber que siempre hay una nueva oportunidad para amar y ser amado.

---

## **Reconocimientos**

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, y con entrañable cariño, a su investigador titular, Dr. Octavio Álvarez Fragoso, por todo el apoyo brindado.

---

# Índice

<b><u>BRONCES AL MOLIBDENO ELABORADOS POR EROSIÓN CATÓDICA A MAGNETRÓN</u></b>	<b>1</b>
<b><u>AGRADECIMIENTOS</u></b>	<b>2</b>
<b><u>RECONOCIMIENTOS</u></b>	<b>3</b>
<b><u>ÍNDICE</u></b>	<b>4</b>
<b><u>OBJETIVO</u></b>	<b>6</b>
<b><u>CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES</u></b>	<b>7</b>
1.1 LAS NUEVAS ALEACIONES	7
1.2 EL COBRE	9
1.3 EL MOLIBDENO	11
<b><u>CAPÍTULO 2: LAS ALEACIONES</u></b>	<b>13</b>
2.1 LAS FASES SÓLIDAS DE LOS METALES Y SUS ALEACIONES	13
2.2 MÉTODOS DE ALEADO	16
2.2.1 TRATAMIENTOS TÉRMICOS	16
2.2.2 OTROS MÉTODOS	16
2.3 ALEADO POR DIFUSIÓN	17
<b><u>CAPÍTULO 3: MATERIALES NANOESTRUCTURADOS</u></b>	<b>19</b>
3.1 ASPECTOS GENERALES	19
3.1.1 CLASIFICACIÓN	19
3.1.2 ESTRUCTURA	19
3.1.3 CRECIMIENTO DE GRANO	20
3.1.4 DIFUSIÓN EN MATERIALES NANOESTRUCTURADOS	20
3.1.5 PROPIEDADES MECÁNICAS	21
3.1.6 PROPIEDADES ELÉCTRICAS	22
3.1.7 CALOR ESPECÍFICO	22
3.1.8 PROPIEDADES MAGNÉTICAS	23
3.1.9 APLICACIONES	23
3.2 PELÍCULAS DELGADAS	24
3.2.1 MÉTODOS DE DEPÓSITO	24
3.2.2 CONDICIONES ÓPTIMAS DE DEPÓSITO	25
3.2.3 FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS	25

3.2.4 PVD POR EVAPORACIÓN	26
<b>3.3 PVD POR EROSIÓN CATÓDICA O DESGASTE</b>	<b>28</b>
3.3.1 PLASMA	28
3.3.2 INTERACCIONES ION-SUPERFICIE	28
3.3.3 PROCESOS DE EROSIÓN CATÓDICA	29
3.3.4 EROSIÓN CATÓDICA A MAGNETRÓN	30
<b><u>CAPÍTULO 4: DESARROLLO EXPERIMENTAL</u></b>	<b><u>31</u></b>
<b>ELABORACIÓN DE MUESTRAS</b>	<b>31</b>
<b><u>CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u></b>	<b><u>33</u></b>
<b>5.1 MUESTRAS SIN HORNEAR</b>	<b>33</b>
5.1.1 GROSOR Y TIEMPO DE DEPÓSITO DE LA PELÍCULA	33
5.1.2 XRD DE MUESTRAS SIN HORNEAR	33
5.1.3 LA FÓRMULA DE SCHERRER	34
5.1.4 TAMAÑO DE CRISTAL Y TIEMPO DE DEPÓSITO EN MUESTRAS SIN HORNEAR	35
5.1.5 COMPOSICIÓN Y GROSOR DE LAS PELÍCULAS	35
5.1.6 RUGOSIDAD A PARTIR DE AFM PARA LAS MUESTRAS SIN HORNEAR	36
5.1.7 TAMAÑO DE CÚMULO A PARTIR DE AFM PARA LAS MUESTRAS SIN HORNEAR	37
<b>5.2 MUESTRAS HORNEADAS A 400°C</b>	<b>39</b>
5.2.1 XRD DE MUESTRAS HORNEADAS A 400°C	39
5.2.2 EVIDENCIAS DEL PROCESO DE ALEADO	39
5.2.3 PARÁMETRO DE RED TENTATIVO PARA LA ALEACIÓN	39
5.2.4 SEM DE MUESTRAS HORNEADAS A 400°C	40
<b>5.3 MUESTRAS HORNEADAS A 500°C</b>	<b>43</b>
5.3.1 XRD DE MUESTRAS HORNEADAS A 500°C	43
5.3.2 SEGREGACIÓN Y PRECIPITADOS	43
5.3.3 SEM DE MUESTRAS HORNEADAS A 500°C	43
5.3.4 EDS DE FASES SEGREGADAS Y PRECIPITADOS	47
5.3.5 AFM DE FASES SEGREGADAS Y PRECIPITADOS	47
5.3.6 COLORES DE LAS ALEACIONES	48
5.3.7 PRUEBAS DE DUREZA VICKERS PARA MUESTRAS HORNEADAS A 400 Y 500°C	48
<b><u>CONCLUSIONES</u></b>	<b><u>50</u></b>
<b><u>PERSPECTIVAS DE INVESTIGACIONES FUTURAS</u></b>	<b><u>51</u></b>
<b><u>REFERENCIAS</u></b>	<b><u>52</u></b>
<b><u>ÍNDICE TEMÁTICO</u></b>	<b><u>53</u></b>

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

---

# Objetivo

Elaboración de bronce al molibdeno (aleaciones de Cu/Mo) en película delgada a través del proceso de erosión catódica a magnetrón y su posterior caracterización.

---

# Capítulo 1: Antecedentes

## 1.1 Las nuevas aleaciones

La Ciencia de Materiales y en particular la Metalurgia, ha llevado a cabo investigaciones encaminadas al desarrollo de mejores materiales. Específicamente: aleaciones metálicas, que son las de nuestro interés en este trabajo.

En general, se busca que dichas aleaciones sean: más "duras", más rígidas, menos densas y que sean capaces de ser utilizadas a temperaturas extremas [1]. Por lo que muchos procesos se han desarrollado en las últimas décadas, incluyendo el proceso por plasma y en especial la *erosión catódica a magnetrón (magnetron sputtering)* que fue el método de elaboración empleado en este estudio.

Algunas de las principales técnicas de elaboración de estas novedosas aleaciones son:

- Aleado mecánico
- Solidificación rápida
- Precipitación química
- Evaporación física; y dentro de ésta:
  - Erosión catódica a magnetrón

Esta última parece ofrecer ciertas ventajas respecto a las otras, como por ejemplo: la posibilidad de preparar materiales resistentes a temperaturas altas y la fabricación de aleaciones múltiples. Si bien se había preferido su uso en la producción de películas delgadas con tamaños de grano en la escala de micrómetros, recientemente se reporta que puede producirse con partículas de dimensiones nanométricas a bajas y altas presiones de gas [2,3].

Desde el punto de vista de la Termodinámica, todos los procesos anteriormente citados tienen en común una primera etapa, donde se energiza el material para llevarlo a un estado no-equilibrado; para posteriormente, en una segunda, regresarlo a un estado energético menor pero metaestable. Así que el material sintetizado puede tener diferentes presentaciones: solución sólida supersaturada, en fases cristalina metaestable o cuasicristalina e incluso en estado vítreo. Lo que significa que estas técnicas hacen disponibles amplias oportunidades para modificar la estructura y/o microestructura de los materiales [1].

Así entonces, un *materias nanoestructurado* se obtiene reduciendo su tamaño de grano a valores tan pequeños como de unos cuantos nanómetros. A tales materiales se le conoce ahora como *nanocristalinos, nanocristales, nanoestructuras, materiales de nanofases o sólidos de dimensiones cristalinas nanométricas* [1].

Y lo relevante de ellos es que exhiben propiedades muy superiores comparadas con los materiales policristalinos, entre las que se cuentan:

- Incremento de dureza y resistencia mecánica
- Difusividad mejorada
- Ductilidad y maleabilidad superiores
- Densidad reducida
- Bajo módulo elástico

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- 
- Alta resistividad eléctrica
  - Mayor calor específico
  - Mayor coeficiente de expansión térmica
  - Menor conductividad térmica
  - Propiedades magnéticas superiores

Por lo que tienen un gran potencial para aplicaciones en el futuro cercano. Revolucionando los principios del diseño y elaboración de aleaciones metálicas e incrementando la disponibilidad de mejores materiales.

## 1.2 El Cobre

Las minas de cobre se hallan en muchas partes del planeta. Son de distintos tipos, composiciones y contenido de cobre. Los depósitos más grandes se hallan en Chile, EU, Canadá, la Ex-Unión Soviética y Zambia.

Al ser de los primeros materiales metálicos conocidos, se ha empleado junto con otros metales (como el oro y la plata) a lo largo del desarrollo histórico de la humanidad. El cobre, el bronce común y otras aleaciones basadas en cobre tienen una larga historia. En muchas de las culturas (Medio Oriente, Egipto, China, etc.) se han hallado objetos de cobre que datan de hasta 3000 a.c. [4].

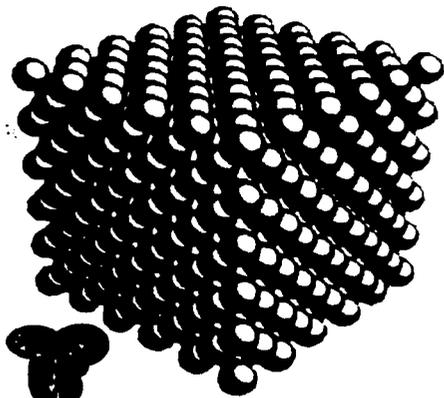


Fig. 1.- Estructura cristalina de cobre (fcc).

Tabla 1.- Propiedades físicas del cobre sin alear [4,5].

PROPIEDAD	VALOR	UNIDADES
Número atómico	29	-
Radio atómico	135	pm
Parámetro de red	3.6150	Å
Masa molar	63.54	g/mol
Pto. de ebullición	2567	°C
Densidad	8.90-8.96	g/cm <sup>3</sup>
Temp. de fusión	1083	°C
Exp. térmica	16.8-17.2	10 <sup>-6</sup> /K
Cond. eléctrica	35 - 58	m/(Ω·mm <sup>2</sup> )
Cond. térmica	240 - 386	W/(m·K)
Módulo de elast.	100 - 130	kN/mm <sup>2</sup>
Resistencia tensil	200 - 360	N/mm <sup>2</sup>
Resistencia eléctrica	172±1	μΩ·cm
Cap. calorífica específica	0.38-0.45	J/(g·K)
Dureza Brinell	87±	MN/m <sup>2</sup>
Dureza Vickers	369	MN/m <sup>2</sup>

El cobre y sus aleaciones están entre los metales más importantes para la actividad comercial, industrial y tecnológica de hoy; debido a sus excelentes propiedades, facilidad de manufactura y numerosas aplicaciones (ver *Tabla 2*).

Tabla 2.- Campos de aplicación del cobre en el mundo occidental en 1991 [4].

CAMPO	%
Industria eléctrica	47
Productos de consumo y alumbramiento	9
Transporte	9
Maquinaria industrial	13
Construcción civil	22

Normalmente el cobre y sus aleaciones son usados por su:

- Excelente conductividad eléctrica (materiales conductores).
- Excelente conductividad térmica (intercambios de calor, radiadores, enfriadores).
- Extraordinaria resistencia a la corrosión (depósitos, construcciones y aparatos químicos).
- Facilidad de fabricación (cables, tiras, recipientes, platos y otras formas variadas).

- 
- Para elaborar materiales no ferromagnéticos (imanes, bobinas, transformadores).
  - Y por su color (joyería, arte, recubrimientos decorativos).

En su estado puro, el cobre se utiliza en cables y alambres, contactos eléctricos y en una gran variedad de partes para construcción. Pero las más de las veces, satisface la necesidad de una buena conductividad eléctrica y térmica.

El cobre es un material suave y tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, debajo del punto de fusión de  $1,356.15^{\circ}\text{K}$  ( $1083^{\circ}\text{C}$ ) (ver *Fig. 1* y *Tabla 1*).

Conforme aumenta su pureza lo hace también su conductividad, pero al mismo tiempo aumentan su suavidad y fragilidad. Para incrementar su dureza, abaratar el material y obtener propiedades específicas al cobre se le alea con otros metales y/o se le da un tratamiento posterior.

Es necesario enfatizar que: la temperatura de recristalización del cobre y sus aleaciones es normalmente entre  $500$  y  $600^{\circ}\text{C}$  [4]. Es decir que a esta temperatura la estructura cristalina del cobre sufre una transformación de su red cristalina, permitiendo una reordenación en la configuración de su estructura, visible incluso mediante técnicas comunes de microscopía electrónica de transmisión (*TEM*).

Si bien, las diferentes aleaciones de Cu reciben diferentes nombres dependiendo del otro material con que se alea, en nuestro caso se puede decir que trabajamos con **bronces de molibdeno**. Ya que se le suele llamar *bronce* cuando el otro material aleante no es zinc ("latón"), níquel ("cuproníquel"), etc. Entonces se ve extendido el concepto de bronce, pues ahora no se trata solamente de la ya bien conocida y antigua aleación de cobre/estaño (Cu/Sn).

Algunas futuras aplicaciones del cobre y sus aleaciones:

- Nuevos materiales para circuitos.
- Hojas de Cu/Mo con buenas propiedades eléctricas y térmicas, alta dureza y comportamiento no-magnético, para elaborar materiales conductores.
- Módulos para generar energía en industrias con alta eficiencia térmica y baja emisión de desechos.
- Estructuras internas dentro de baterías de alto desempeño.
- Protección en el espacio exterior de campos magnéticos.

## 1.3 El Molibdeno

El molibdeno es un metal que exhibe las propiedades de la *Tabla 3* y tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (ver *Fig. 2*).

En el siglo XVIII, antes de que se le reconociera como un nuevo elemento, se confundía al Mo con minerales como el plomo y grafito. Este metal representa apenas el  $1.2 \times 10^{-4}\%$  del peso de la corteza terrestre, no se encuentra en forma pura y se obtiene fundamentalmente de la molibdenita. El metal en polvo se obtiene por reducción en caliente con hidrógeno de trióxido de molibdeno.

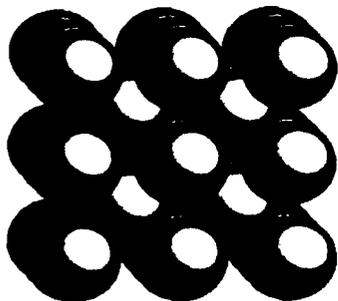


Fig. 2.- Estructura cristalina del molibdeno (bcc).

Tabla 3.- Propiedades físicas del molibdeno sin alear [5, 6].

PROPIEDAD	VALOR	UNIDADES
Número atómico	42	-
Radio atómico	145	pm
Parámetro de red (a)	3.1472	Å
Masa molar	95.94	g/mol
Punto de ebullición	4612	°C
Densidad	10.22	g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de fusión	2617	°C
Exp. lineal térmica	5.1	10 <sup>-6</sup> /K
Conductividad térmica	137	W/(m·K)
Módulo de Young	324.8	GPa
Resistividad eléctrica	5.7	μΩ·cm
Capacidad calorífica específica	0.251	J/(g·°C)
Dureza Brinell	1500	MN/m <sup>2</sup>
Dureza Vickers	1530	MN/m <sup>2</sup>

Es un metal blanco plateado, muy duro, aunque más blando y dúctil que el wolframio. Su estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo. En general, sus propiedades químicas son metálicas; las propiedades físicas imitan a las del hierro. Tiene un elevado módulo de elasticidad y un alto punto de fusión (el cual es sólo superado por el wolframio y el tántalo). Su conductividad eléctrica es un 30% menor que la del cobre.

Representa una gran variedad de aplicaciones industriales. Una de las primeras se dio en la industria eléctrica, donde su alta conductividad eléctrica y elevada resistencia a altas temperaturas fueron imprescindibles para los radares de alto desempeño en los 1950s.

Las innovaciones en los usos industriales de este metal y sus aleaciones condujeron a importantes investigaciones dedicadas a su elaboración, aplicaciones y propiedades. Pero en años recientes, las publicaciones enfatizan su importancia como elemento aleante de una gran variedad de materiales estructurales ferrosos y no-ferrosos [6].

En general, la aleación de metales con el molibdeno tiene diferentes motivos, entre ellos: el mejoramiento de propiedades físicas y químicas, y/o propiedades mecánicas especiales para uso prolongado en altas temperaturas. Y los métodos para lograrlo son más variados en los materiales refractarios que con los metálicos.

Muchas son sus aplicaciones a altas temperaturas, como: campanas de vacío, motores de jet, partes resistentes a combustión, usos estructurales en misiles, junto con otras aplicaciones militares de defensa [6,7] y en recipientes resistentes a la corrosión.

Los platos de Mo son útiles para otras aplicaciones estructurales que también involucran exposición a temperaturas extremas, incluyendo: tecnologías de haz de iones, implementación de iones y fabricación de piezas para aparatos de vacío. En cerámicas para baldosas de transporte

---

en hornos de fundición. También como paredes primarias en reactores de fusión nuclear y en la industria de fundición.

Algunas aplicaciones específicas del Mo como material refractario [4, 6, 7]:

- Spray metalizante (cubierta protectora)
- Electrodos y varillas de agitación para la fabricación de vidrio
- Filamento para lámparas incandescentes
- Elementos electro-calentadores
- Depósitos y protectores térmicos
- Herramientas para forja de superaleaciones
- Componentes de misiles y cohetes
- Engranajes de alta precisión
- Termopares
- Paredes anti-radiación
- Electrodo para apagadores
- Crisoles para fundición

# Capítulo 2: Las aleaciones

## 2.1 Las fases sólidas de los metales y sus aleaciones

La fase sólida y cristalina de un metal está comúnmente dividida en *granos* separados por fronteras. Cada grano representa una porción de la fase con una orientación cristalográfica dada, y al pasar de un grano a otro tal orientación cambia abruptamente al cruzar la frontera de grano en las llamadas intercaras (ver Fig. 3, donde los átomos interiores están en negro, los de frontera en blanco y las intercaras son las líneas punteadas).

La existencia de estos pequeños granos en metales ordinarios no es un requisito de equilibrio, sino una consecuencia del mecanismo por el cual se formaron [8].

En el caso de la fase sólida, los tipos de cristales que integran las aleaciones son dos:

- Elementales: cuya base o retículo es el del metal puro. Pueden contener una cantidad determinada de átomos de otros elementos para formar soluciones sólidas.
- Intermedios: formados con diferentes tipos de átomos. Pueden modificar su composición dentro de ciertos límites por variación de las proporciones de los átomos presentes.

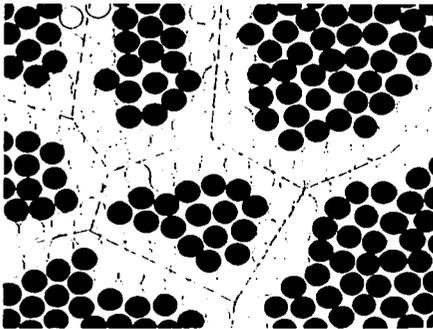


Fig. 3.- Esquema de la superficie de un metal en estado sólido.



Fig. 4.- Micrografía de la superficie de un metal en fase sólida.

Si bien, los átomos de los metales se pueden combinar en cualquiera de sus fases: gaseosa, líquida o sólida, y así formar una aleación; las características de tales fases influyen fuertemente en las propiedades de la aleación resultante. Además, el comportamiento de una aleación depende también de la manera en la cual las fases se relacionan.

De manera general, existen tres principales formas de combinar dos o más metales [8, 9, 10]:

- Mezcla.- cuando las propiedades del producto corresponden al valor medio de las propiedades particulares de los elementos constituyentes. Su separación es sencilla y por lo general mecánica.

- Composición química.- cuando el resultante es nuevo y con propiedades distintas a las de sus elementos originales. Y la unión de estos últimos está determinada por la ley de proporciones definidas y su descomposición requiere reacciones químicas o físicas.
- Soluciones.- es una unión especial, intermedia entre los dos casos anteriores, que posee características de los componentes. Las proporciones de combinación varían continuamente; originando que las propiedades del resultado tengan un cambio igualmente continuo. Su separación también requiere de procesos químicos.

En particular, cuando un segundo elemento se disuelve en un metal sólido la fase resultante se llama **solución sólida**, por analogía con las soluciones acuosas comunes.

Entonces, a nivel atómico sucede que, un átomo de soluto puede ocupar dos tipos de posiciones en la red de la matriz del metal solvente. Pues si los dos átomos son de tamaño comparable, el átomo del soluto substituirá al azar uno de los de la matriz en la estructura cristalina, dándose una solución sólida **substitucional**.

O cuando se tienen átomos relativamente pequeños en el soluto que se pudiesen acomodar en los espacios interiores entre átomos de la matriz solvente, se da una solución sólida **intersticial** [1, 8, 9, 10].

En una solución sólida substitucional se tiene como condición que ambos componentes cristalicen en el mismo sistema. Generalmente la diferencia entre los radios atómicos de los componentes es inferior o iguales al 15% (como es nuestro caso entre el Cu y el Mo, ver *Tabla 1* y *Tabla 3*). Y desde luego, a mayor afinidad química más restringida se encuentra la solubilidad; por lo que es más probable formar compuestos químicos. 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 se ve muy restringida.

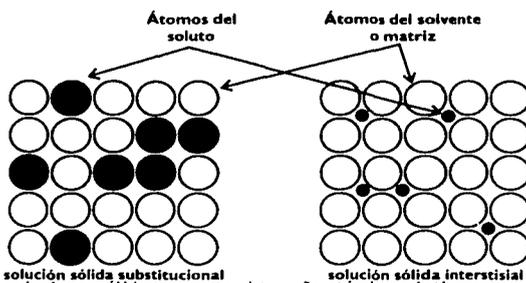


Fig. 5.- Tipos de soluciones sólidas respecto al tamaño atómico relativo entre soluto y solvente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En general, si un aleante se añade a un metal dado en una cantidad tal que se excede el límite de solubilidad sólida, una segunda fase aparece junto con la solución. Dicha segunda fase, a la que se le llama **segregada**, puede ser la solución sólida primaria del elemento aleante.

Por lo que es conveniente considerar una clasificación estructural de las posibles fases intermedias con relación a la solubilidad [8,9]:

- Compuestos intersticiales.- Cuando la solubilidad de un elemento disuelto intersticialmente es excedida, una fase intermedia se produce en la cual esos elementos están nue-

---

vamente en posiciones intersticiales. Resultando frecuentemente en un compuesto de altos punto de fusión y dureza.

- **Compuestos de valencia.**- Dos metales químicamente desiguales tienden a formar compuestos que muestran una valencia química ordinaria.
- **Fases electrónicas.**- Las fases intermedias que aparecen en ciertos compuestos dependen de la proporción de electrones y átomos de los compuestos.
- **Fases ordenadas.**- La extensión de una solución sólida primaria sobre un largo rango de composición se interrumpe algunas veces por una forma ordenada de dicha solución. Tal fase ordenada es muy similar en sus propiedades físicas y mecánicas a la parte desordenada de la cual se formó.

Ahora bien, respecto a tales procesos de cambio de fase, se sabe que involucran dos pasos: **nucleación**, que es la formación de las partículas más pequeñas (núcleos) de la nueva fase que son estables; y el **crecimiento**, que es el incremento del tamaño de los núcleos [1, 10, 11]. Para las aleaciones, la nucleación ocurre en partes inoculantes más que en la fase inicial, es decir que el proceso de nucleación es más heterogéneo.

Finalmente, cualquier método capaz de producir materiales policristalinos con tamaño de grano muy reducido puede utilizarse para producir materiales nanoestructurados. Si una transformación de fase está involucrada, se deben tomar precauciones para aumentar la tasa de nucleación y reducir la tasa de crecimiento de grano durante la formación de las fases del producto. El tamaño de grano, la morfología y la textura puede variarse al modificar y/o controlar las variables del proceso [1, 11].

---

## 2.2 Métodos de aleado

### 2.2.1 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Tradicionalmente, para la aleación de metales se involucra uno o varios *tratamientos térmicos*. Que consisten en una combinación de operaciones de calentamiento y enfriamiento llevadas a cabo a tiempos determinados, dependiendo de la composición del material. Se aplican a un metal o aleación en estado sólido para modificar sus propiedades.

Los tratamientos térmicos sirven para reducir las tensiones desarrolladas durante la fabricación, generan estabilidad estructural y dimensional, producen condiciones óptimas de ductilidad y pueden ablandar o endurecer a los materiales [8,9].

Existen muchos tratamientos térmicos como: el *normalizado*, donde el material se calienta por arriba de la temperatura de transformación de la estructura de éste y después se deja enfriar al aire; el *recocido* donde se calienta y se mantiene una temperatura conveniente el material, seguido por una rapidez de enfriamiento apropiada en el horno o al aire; el *templado*, donde el material se coloca dentro del horno hasta alcanzar una temperatura determinada, manteniéndolo allí un tiempo establecido enseguida se sacan las muestras para que se enfríen mediante inmersión en: agua, salmuera, aceite, soluciones de polímeros, sales fundidas o gases [8].

Para las aleaciones metálicas de fase sólida cabe decir que: una nueva fase puede formarse a partir de la anterior sólo si las condiciones externas son cambiadas. Como ya se mencionó, comúnmente se varía la temperatura con este propósito, sin embargo, grandes variaciones en la presión resultan efectivas en algunos casos [8].

### 2.2.2 OTROS MÉTODOS

Hay sin embargo, otros métodos de aleado. Como el proceso de *aleado mecánico*, que consiste en repetidas soldaduras, fracturas y re-soldaduras de partículas de polvo bajo la acción de una bola seca de alta energía. En este caso, las mezclas de polvos elementales o pre-aleados están sujetos a una molienda dentro de una atmósfera protectora en un equipo capaz de aplicar fuerzas de impacto compresivas de alta energía, tales como: molinos de fricción, molinos de esferas vibrantes y molinos de agitación [1].

## 2.3 Aleado por difusión

Finalmente, podemos hablar del *aleado por difusión*. Considerando en lo general, que cuando un sistema material (como en nuestro caso un par de metales) no se encuentra en equilibrio termodinámico, aparecen fuerzas de arrastre que lo llevan de manera natural al equilibrio. Resultando en la aparición de gradientes de concentración de átomos que dependen del tiempo y logran un efecto de transporte efectivo de masa entre metales en contacto, que reduce las variaciones de energía libre en el sistema.

Manifestaciones de tal proceso incluyen las transformaciones de fases, la recristalización, crecimiento de grano, etc. El proceso de difusión se lleva a cabo especialmente en sólidos.

La difusión es esencialmente de naturaleza estadística, resultando de muchos movimientos al azar de átomos individuales. Mientras la trayectoria de un átomo individual puede ser en zigzag e impredecible, cuando un gran número de átomos hacen tales movimientos pueden producir un flujo sistemático. Entonces, la difusión se define como: *la migración de una especie atómica o molecular en un material dado bajo la influencia de un gradiente de concentración* [8, 9, 12].

Es sabido que existen *sitios intersticiales* y *vacancias* (sitios atómicos vacíos) como características normales de toda estructura cristalina. Inclusive es posible, mediante razonamientos termodinámicos, demostrar que éstas son estables a todas las temperaturas superiores al cero absoluto; ya que una vacancia puede moverse en la estructura de la red cristalina y desempeñar un papel importante en la difusión de átomos a través de la misma. Reconociéndose además que los átomos circundantes a una vacancia tienden a estar más juntos, distorsionando los planos de la red [12].

Particularmente en aleaciones entre metales que tienen átomos sustancialmente distintos en diámetros atómicos y en consecuencia diferentes parámetros de red, es posible que algunos átomos se coloquen en posiciones intersticiales o en los espacios de la estructura reticular (*nótese tales diferencias entre el Cu y el Mo a partir de la Tabla 1 y Tabla 3*). Los átomos intersticiales tienden a empujar a mayor distancia a los átomos vecinos y producen también una distorsión de los planos reticulares.

Las vacancias no sólo están presentes como resultado de la solidificación, sino que pueden producirse al elevarse la temperatura o por irradiación con partículas de movimiento rápido.

Los átomos intersticiales pueden producirse por la severa distorsión local que se presenta durante la deformación plástica, así como por irradiación [12].

Existen tres principales formas en que se da la difusión en soluciones sólidas: el mecanismo de vacancias, el mecanismo intersticial y el mecanismo de intercambio de átomos:

- Mecanismo de vacancias.- ante una imperfección de la estructura cristalina, un átomo soluble puede moverse un espacio atómico hacia una dirección dada mediante un salto a una vacancia; por lo que la vacancia se ha desplazado en dirección contraria para ocupar la posición del átomo previo y ahora está lista para otro intercambio al azar.
- Mecanismo intersticial.- se da cuando un átomo en posición normal se mueve a un espacio intersticial y el lugar desocupado lo ocupa el átomo intersticial. La difusión puede ocurrir por un átomo intersticial errante a través del cristal; pero este método es más probable en soluciones sólidas intersticiales.
- Intercambio de átomos adyacentes.- pueden darse entre dos o cuatro átomos contiguos; sin embargo, ocurre en

condiciones especiales, ya que el problema físico de deslizarse entre átomos vecinos compactos incrementa la barrera a la difusión.

La difusión en sólidos es generalmente lenta y los cambios de concentración se dan en periodos largos; las condiciones para que se dé sobre una considerable cantidad de material son raras. Tradicionalmente, el mecanismo de vacancias es el más probable en metales.

La rapidez de difusión es mucho más grande en una aleación enfriada con rapidez que para la misma aleación lentamente enfriada; pues se tiene un número mayor de vacancias que se retienen en la aleación debido al enfriamiento rápido.

En los metales policristalinos, la difusión se puede presentar a lo largo de los límites de grano y de la superficie (ver Fig. 6), así como a través del volumen de los granos ('lattice'). Es de esperarse que la movilidad de un átomo a lo largo del límite de un grano o en una superficie sea más alta que en el volumen del cristal, debido a que estas intercaras tienen una estructura más abierta y por lo tanto ofrecen menos resistencia al movimiento atómico. *La difusión en los límites de grano contribuye notablemente a la difusión total sólo cuando el tamaño de grano es bastante pequeño* [12].

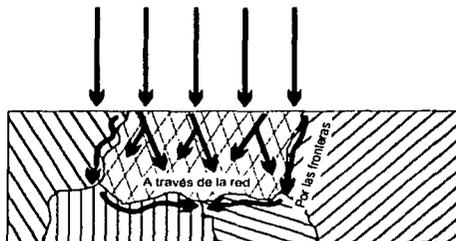


Fig. 6.- Difusiones reticular y por fronteras de grano.

Es más frecuente hallar el aleado por difusión cuando se trabaja con pequeñas porciones de materiales, como el caso de las *películas delgadas* [1, 8, 9, 10, 12, 13].

---

# Capítulo 3: Materiales nanoestructurados

## 3.1 Aspectos generales

### 3.1.1 CLASIFICACIÓN

Los materiales *nanocristalinos* o *nanoestructurados* son policristales de una o varias fases, con un tamaño de grano del orden de 1 a 100 nm en al menos una dimensión [1].

Por tal motivo, generalmente son equiaxiales de forma natural y tendrían una nanoestructura tridimensional (cristalitos); también se obtienen en forma de filamentos, presentando una nanoestructura bidimensional; o puede tener una estructura laminar y presentar una nanoestructura unidimensional. Si bien se ha prestado más interés a la síntesis, consolidación y caracterización de cristales nanoestructurados tridimensionales; esperando obtener de ellos materiales con alta dureza, alta maleabilidad, buena combinación de propiedades magnéticas suaves, con miras a aplicaciones electrónicas entre muchas otras.

Sin embargo, resalta su versatilidad pues pueden contener fases cristalinas, cuasi-cristalinas o amorfas; pueden ser metales, cerámicas o materiales compuestos.

Un metal nanoestructurado contiene un alto número de intercaras: alrededor de  $6 \times 10^{25}$  m<sup>-3</sup> en un grano de 10nm de tamaño, con relaciones de orientación aleatorias, y en consecuencia, una gran fracción de átomos quedan en dichas intercaras [1]. Por otra parte, la fracción volumétrica de átomos en las fronteras de grano puede llegar a ser del 50% para granos de 5nm y de 30% para granos de 10nm, disminuyendo a sólo 3% en granos de 100nm.

### 3.1.2 ESTRUCTURA

Para entender la interrelación entre estructura y propiedades de los materiales nanocristalinos, es necesario caracterizarlos a escalas atómicas y nanométricas. Las características microestructurales de importancia son:

- a) Tamaño de grano, distribución y morfología.
- b) La naturaleza y morfología de las fronteras de grano e intercaras de las interfases.
- c) La perfección y naturaleza de los defectos entre granos.
- d) Los perfiles de composición a lo largo de granos e intercaras.
- e) Identificación de especies residuales del procesamiento.

Existe un conjunto de técnicas experimentales que pueden aportar información estructural de los materiales nanoestructurados. Estas incluyen: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de dispersión de energía electrónica y microscopía de fuerza atómica, entre muchas otras.

La microestructura de metales nanoestructurados se ha investigado por medio de las técnicas anteriores, y dichos estudios indican que los metales nanocristalinos consisten en pequeños cristales de diferente orientación cristalográfica separados por las fronteras de grano. Estos estudios han determinado los tamaños de grano y sus distribuciones.

La bibliografía cita que tales investigaciones concluyen que [1]:

1. La mayoría de los granos ultra finos son equiaxiales y exhiben franjas de contraste. Los granos están orientados aleatoriamente respecto unos de otros y no hay orientación preferencial aparente, independientemente del método de preparación.
2. Ninguna dislocación ni vacancias se han observado a lo largo de muchas investigaciones en estos materiales; y las medidas han indicado claramente la presencia de porosidad en metales nanocristalinos.

### 3.1.3 CRECIMIENTO DE GRANO

El crecimiento de grano ocurre en materiales policristalinos para disminuir la energía interfacial y en consecuencia la energía total del sistema.

Ya que los materiales nanocristalinos tienen una componente interfacial desordenada, las fuerzas de arrastre del crecimiento de grano es alta. Sin embargo, en contra de las expectativas, las observaciones experimentales sugieren que: *el crecimiento de grano en materiales nanocristalinos preparados mediante cualquier método, es muy pequeño (casi despreciable) a altas temperaturas.*

La estabilidad inherente de los granos nanométricos se ha explicado en base a factores estructurales tales como la distribución homogénea de tamaño de grano, morfología de grano equiaxial, estructuras de baja energía en las fronteras de grano, configuraciones de fronteras de grano relativamente planas y porosidad presente en las muestras. Aunado a que el tipo de uniones entre granos retardan el crecimiento.

Para estos materiales, la cinética del crecimiento de grano normal bajo condiciones de aleado isotérmicas puede representarse mediante la ecuación:

$$d^2 - d_0^2 = Kt$$

Donde  $d$  es el tamaño de grano al tiempo  $t$ ,  $d_0$  es el tamaño de grano promedio inicial (cuando  $t=0$ ), y  $K$  una constante. Las predicciones teóricas concuerdan con esta tendencia. *La ecuación anterior se cumple sólo a temperaturas cercanas al punto de fusión.*

Suponiendo que  $d \gg d_0$ , la ecuación empírica es:

$$d = K't^{1/2}$$

Donde  $K'$  es otra constante, que representa mejor el crecimiento de grano en metales a bajas temperaturas. La energía de activación para el crecimiento de grano  $Q$  puede ser calculada de la ecuación:

$$K' = K'_0 \exp(-Q/RT)$$

Donde  $K'_0$  es una constante y  $R$  es la constante de gas.

El crecimiento de grano en materiales nanocristalinos es un estudio difícil, pues el tamaño de grano no puede ser determinado con precisión con métodos tradicionales. Sin embargo se han logrado, al observar el tamaño de grano en el material sintetizado y vigilando su cambio como función del tiempo a diferentes temperaturas usando observaciones microscópicas directas o estimadas a partir de los valores de ensanchamiento de los picos en el espectro de difracción de rayos X.

### 3.1.4 DIFUSIÓN EN MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

Como en los materiales nanoestructurados una gran fracción de los átomos se halla en las fronteras de grano, las numerosas intercaras proveen una alta densidad de trayectorias de difusión de corto circuito.

Consecuentemente, se espera que exhiban una alta difusividad en comparación con cristales individuales o materiales policristalinos convencionales con la misma composición química.

Esta difusividad mejorada puede tener una fuerte influencia en las propiedades mecánicas tales como:

- Superplasticidad.
- Habilidad para ser contaminados ("dopado") de manera eficiente con impurezas a temperaturas relativamente bajas.
- Síntesis de fases aleantes en metales inmiscibles y a temperaturas mucho más bajas que las usualmente requeridas en otros sistemas (como es el caso de este trabajo).

La literatura reporta que las difusividades medidas en Cu nanocristalino son alrededor de 14 a 20 ordenes de magnitud mayores que la difusión a través de la red en muestras policristalinas y de 2 a 4 ordenes de magnitud mayores a la difusión a través de las fronteras de grano. Por ejemplo, la difusividad a temperatura ambiente es  $2.6 \times 10^{-20} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  en muestras de Cu con tamaños de grano de 8nm; comparados con  $4.8 \times 10^{-24} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  en difusión en frontera de grano y  $4 \times 10^{-40} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  en difusión a través de la red (en muestras policristalinas). Difusividades superiores similares a la anterior se ha observado en otros metales [1].

Las mayores difusividades propias y de impurezas en los materiales nanocristalinos parecen estar fuertemente relacionadas a la porosidad presente en las muestras. Sin embargo, a la luz de recientes investigaciones, la diferencia en los coeficientes de difusión parece provenir de las diferencias en los estados de relajación más que en la porosidad.

El incremento en la difusividad y consecuentemente en la reactividad, conduce a: un aumento en los límites de solubilidad sólida y formación de fases intermetálicas a temperaturas más bajas que aquellas requeridas para materiales de granos convencionales. *La alta difusividad de los materiales nanocristalinos resulta en un aleado por difusión a lo largo de las fronteras de grano, resultando en la formación de fases estables y metaestables a temperaturas relativamente bajas* [1].

### 3.1.5 PROPIEDADES MECÁNICAS

Se ha hallado que las constantes elásticas de los materiales nanocristalinos se reducen un 30% o menos. Tales resultados fueron interpretados como producto del gran volumen libre de componentes interfaciales consecuencia del incremento de los espacios interatómicos en las regiones de frontera; o bien como resultado del nivel de porosidad y estado de fracturas en las muestras.

El cambio más significativo de la reducción del tamaño de grano a un nivel nanométrico, es el incremento de 4 a 5 veces de la dureza y resistencia mecánica, comparado con materiales de tamaño de grano convencional.

La relación Hall-Petch para materiales policristalinos normalmente granulados sugiere que la resistencia mecánica (o dureza) de un material se incrementa con un descenso en el tamaño de grano de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\sigma = \sigma_0 + k_H d^n$$

Donde  $d$  es el tamaño de grano,  $\sigma$  la resistencia mecánica o dureza aportada,  $\sigma_0$  el esfuerzo de fricción de la red para mover dislocaciones individuales (o bien, la dureza de un solo cristal),  $n$  el exponente del tamaño de grano (*generalmente*  $-1/2$ ) y  $k_H$  una constante llamada el parámetro de intensidad Hall-Petch. Por lo que se espera ver una dureza incrementada en los materiales nanocristalinos que en los policristalinos convencionales con la misma composición.

Por otra parte, debe tenerse en cuenta que la ecuación anterior tiene ciertas limitaciones. Primero el valor de la dureza no puede incrementarse indefinidamente más allá del límite teórico. Segundo, cualquier proceso de relajación que se de en las fronteras de grano (debido a los tamaños tan finos) puede conducir a un decremento de la dureza, *por lo que puede suceder debajo de cierto tamaño de grano crítico*. Tercero, la relación Hall-Petch se obtuvo considerando el endure-

cimiento debido a la acumulación de dislocaciones como obstáculos físicos; a tamaños de grano tan pequeños como en los materiales nanoestructurados, los granos individuales no pueden soportar más de una dislocación, por lo que la relación puede ser no válida. Así entonces, es lógico esperar que el endurecimiento de los materiales nanocristalinos pueda ser fundamentalmente diferente del observado en materiales convencionales.

Finalmente, la constante  $k_H$  es mucho más pequeña en el rango nanométrico que el observado a tamaños de grano normales. El aleado de una muestra para producir crecimiento de grano resulta en valores de dureza mayores a las muestras preparadas con tamaños de grano similares.

### 3.1.6 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

*Debido a la gran fracción volumétrica de átomos que quedan en las fronteras de grano, la resistividad eléctrica de los materiales nanocristalinos se espera que sea mayor que en los materiales policristalinos convencionales [1].*

La resistividad eléctrica  $\rho$  de los materiales nanoestructurados es mayor que en materiales policristalinos normales y aleaciones amorfas.

De la variación de  $\rho$  con la temperatura y el tamaño de grano, las siguientes conclusiones se dan:

1. La resistividad es proporcional a la temperatura para diferentes tamaños de grano y en un amplio intervalo de temperaturas.
2. A temperatura constante,  $\rho$  aumenta cuando decrece el tamaño de grano.
3. La resistividad residual a 0K disminuye con un incremento del tamaño de grano y se ha correlacionado con la variación de la fracción volumétrica interfacial y el tamaño de grano.
4. El coeficiente de temperatura de la resistividad eléctrica se ha encontrado que disminuye con un aumento del tamaño de grano.

Todas las anteriores conclusiones son consistentes con el análisis teórico de la *dispersión de electrones a través de la frontera de grano*. A saber, si el tamaño del cristal es menor que el camino libre medio del electrón, la dispersión a través de las fronteras de grano predomina y por eso la resistividad eléctrica, así como el coeficiente de temperatura, se espera que aumenten.

La magnitud de la resistividad eléctrica (y en consecuencia la conductividad) en compuestos puede variarse alterando el tamaño del componente eléctricamente conductor.

### 3.1.7 CALOR ESPECÍFICO

Debido a que el calor específico de un material está directamente relacionado con la estructura atómica, las medidas del calor específico como función de la temperatura de un material nanocristalino debe revelar ciertas diferencias con materiales vidriosos o cristalinos de composición química comparable. En general se reconoce que el calor específico en el estado nanoestructurado es mucho más alto que el del material convencional; tanto como un 50% en ciertos casos.

El calor específico de un material está íntimamente relacionado a sus entropías de vibración y de configuración, las cuales se ven severamente afectadas por sus configuraciones vecinas más cercanas. Así entonces, este incremento se atribuye principalmente al reducido tamaño del cristal y a su consecuente gran número de componentes interfaciales.

### **3.1.8 PROPIEDADES MAGNÉTICAS**

Las propiedades ferromagnéticas de los materiales están influenciadas por los cambios en las distancias interatómicas.

Por tal motivo, la magnetización de saturación  $M_s$  y la temperatura de transición ferromagnética de los materiales nanocristalinos están considerablemente reducidas respecto de materiales a granel.

Tales reducciones son atribuidas a la desviación de los espacios interatómicos en las regiones de las intercaras comparadas con los componentes cristalinos.

### **3.1.9 APLICACIONES**

Los materiales nanoestructurados son relativamente nuevos y sólo recientemente se ha empezado a estudiar su potencial.

Se sabe que la resistencia a las fracturas en las cerámicas puede aumentarse dispersando una segunda fase a escala microscópica. Al reducir el tamaño de grano a dimensiones de nanómetros se obtiene una dureza y resistencia mecánicas superiores, por lo que se sugiere la fabricación de micro/nano-híbridos que conduzcan a cerámicas superduras y superfuertes.

La transparencia de las cerámicas nanocristalinas puede controlarse por medio del tamaño de grano y la porosidad en ellas, tales cerámicas pueden hallar aplicación en tecnologías de sensores y filtros.

Los altos niveles de difusión reducen la temperatura a la cual la síntesis de aleaciones se lleva a cabo.

Las propiedades magnéticas y eléctricas de los materiales nanocristalinos formarán muy probablemente la base de sus variadas aplicaciones industriales y tecnológicas. El fenómeno de magnetorresistencia gigante (GMR) se ha visto en materiales nanocristalinos equiaxiales. Y que se planea sean las cabezas de lectura de los futuros medios de almacenamiento de información.

La excelente combinación de propiedades magnéticas suaves puede ser útil en la producción de cintas de cubierta rasgada para reactores saturables, transformadores de alta frecuencia y cabezas magnéticas.

## 3.2 Películas delgadas

La Ciencia de Películas Delgadas representa al mismo tiempo un novedoso campo de investigación y una de las más antiguas artes. Como prueba de ello están las novedosas aplicaciones en microelectrónica, comunicaciones y la generación de energía, que se desarrollan el día de hoy; y por otra parte, el trabajo en recubrimientos artísticos con láminas delgadas de oro que se han utilizado a lo largo de todo el último milenio.

*Una película delgada se define como una capa de material de menos de 10 $\mu$ m de grosor. Los materiales, usualmente metales, que pueden emplearse en esta forma son muy variados. Así mismo son variadas las técnicas para su elaboración y sus aplicaciones tecnológicas y científicas [10].*

Debido a que estas películas son frágiles, para su manejo deben ser depositadas en un soporte llamado sustrato. Cuando se deposita un material sobre un sustrato del mismo material se denomina *homoepitaxia* y cuando es sobre otro tipo de material se llama *heteroepitaxia* (como nuestro caso).

Las más importantes aplicaciones se hallan en la industria electrónica. Entre las cuales se pueden mencionar las siguientes: transistores de películas delgadas, celdas solares, pantallas de cristal líquido, sensores de alta temperatura, cabezas magnéticas de computadora y para grabación de video, resistencias de alta precisión y discos ópticos, entre otros [10].

### 3.2.1 MÉTODOS DE DEPÓSITO

En general, existen dos grandes técnicas para preparar películas delgadas [1, 10]:

I. CVD (por sus siglas en inglés de Chemical Vapor Deposition) *Depósito Químico de Vapor*: es el proceso de hacer reaccionar químicamente un compuesto volátil del material a ser depositado con otros gases, para producir un depósito no-volátil que se deposita atómicamente sobre un sustrato adecuado.

II. PVD (Physical Vapor Deposition) *Depósito Físico de Vapor*: consiste de un reactor que contiene una fuente (material a depositar) y un sustrato sobre el cual ocurre la condensación del material que da como resultado la película depositada. Existen variaciones como por ejemplo en la atmósfera con la presencia de un gas inerte, en el método de calentamiento de la fuente y la posibilidad de aplicar polarización y/o temperatura a los sustratos. Dentro de este mecanismo se clasifica a la erosión catódica por magnetrón.

En ambos tipos, la película o recubrimiento es sólida y es resultado de la condensación del vapor o vapores reactivos sobre la superficie de un sustrato; generalmente el proceso se realiza en condiciones de vacío o de atmósfera controlada.

Para el primer caso, en el CVD, se distinguen tres principales partes del proceso: una primera formación de reactivos en fase de vapor; el transporte de vapores al área de depósito y el depósito del sólido desde la fase de vapor. Dichos reactivos son químicos relativamente comunes como: hidruros, organometálicos, etc. Diversos semiconductores, superconductores, materiales magnéticos y ferroeléctricos se obtienen de esta manera. Este método cuenta con ciertas ventajas particulares, como: otorga control sobre la composición química (estequiometría) del compuesto resultante, la película depositada es homogénea y se puede lograr una contaminación (dopaje) controlada.

Por su parte, el PVD tiene una larga historia de experimentación, pues en 1852, Grove observó depósitos de metal esparcidos desde el cátodo, en el interior de un tubo de descarga. Cinco años después, el mismo Faraday, experimentando con alambres de metales fusibles explosivos en una atmósfera inerte, produjo películas delgadas por evaporación. Actualmente, las dos formas principales de PVD son: la evaporación y la erosión catódica [10].

---

### 3.2.2 CONDICIONES ÓPTIMAS DE DEPÓSITO

Hay que considerar algunas condiciones para que el crecimiento de una película se logre de manera eficiente:

- La estructura del sustrato debe tener una compatibilidad geométrica entre la superficie del sustrato y un plano cristalográfico de red del depósito que favorecen el crecimiento ordenado desde un punto de vista cristalográfico.
- Una temperatura elevada de sustrato permite un mejor depósito. Pues se reduce la contaminación de la superficie por desadsorción y aumenta la movilidad superficial de los átomos para alcanzar sitios favorables; además de aumentar la difusividad atómica en el depósito, lo que mejora la recristalización y eliminación de defectos. Pero se debe tener en cuenta que los sitios de nucleación se activan más conforme aumenta la temperatura de sustrato.
- La tasa de crecimiento del tamaño de grano debe ser suficientemente pequeña como para evitar obstaculizar el movimiento de átomos debido a la temperatura.
- Se debe prevenir la presencia de cualquier fuente de contaminación, las cuales son variadas (como originados por el mismo equipo, por procesos químicos, impureza de reactivos, etc.) y pueden originar un deficiente crecimiento debido a cúmulos y aglomerados.
- Un bombardeo iónico previo y durante el depósito limpia la superficie del sustrato, ya que se estimula así la desadsorción de impurezas, aumentando los sitios de nucleación y favoreciendo el depósito.

### 3.2.3 FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

La formación de películas delgadas involucran el proceso de nucleación y crecimiento. En las primeras etapas de la formación de películas un número suficiente de átomos de vapor o moléculas se condensan y establecen una residencia permanente en el sustrato. Muchas formaciones de película se inician en el estado temprano de **nucleación**. Y a pesar de los estudios acerca de estas etapas primarias de formación de las películas, no se tiene una demarcación clara entre la etapa de nucleación y **crecimiento de núcleos**. Esta secuencia de nucleación y crecimiento se visualizan mejor en la *Fig. 7*.

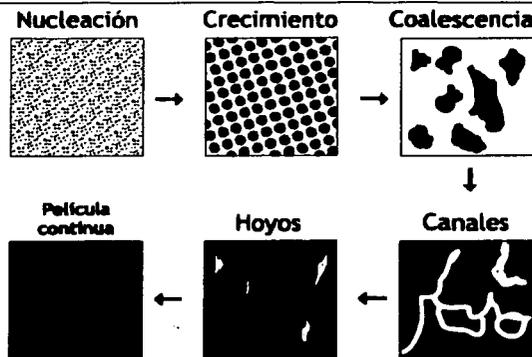


Fig. 7.- Etapas en la formación de películas delgadas.

Poco después de comenzar la exposición del sustrato al vapor incidente, se forma una distribución uniforme de pequeños grupos o islas muy móviles. En este estado el núcleo inicial incorpora átomos razantes y grupos subcríticos, creciendo en tamaño, mientras se satura rápidamente la densidad de la isla.

La siguiente etapa involucra la combinación de islas debido al fenómeno de coalescencia que es parecida al estado líquido especialmente a altas temperaturas de sustrato. Pero, la coalescencia disminuye la densidad de islas, resultando en un despojo del sustrato donde posteriores nucleaciones pueden ocurrir.

La orientación y aspectos cristalográficos son preservados en islas y en las intercaras de las partículas en coalescencia, que inicialmente estaban desordenadas.

Esta etapa de coalescencia continúa hasta formar una red con canales sin llenar. Con la subsiguiente deposición se llenan dichos canales, dejando en ocasiones algunos vacíos aislados denominados *poros*. Finalmente, incluso tales vacíos se llenan completamente, y se dice entonces que la película es continua.

### 3.2.4 PVD POR EVAPORACIÓN

La siguiente técnica tiene la peculiaridad de ser una de las primeras en generar materiales nanoestructurados: la evaporación térmica en vacío. Consiste en elevar la temperatura de un fragmento sólido, hasta el punto de fusión (o de sublimación en algunos casos) y generar vapor del material; pero de manera regular. Condensándose en forma de láminas delgadas sobre la superficie del sustrato blanco de los vapores y las paredes de la cámara de vacío. Las condiciones necesarias para la evaporación involucran el control de la atmósfera en la generación de vapor, lo que implica una presión baja y un alto vacío.

El calentamiento del material a evaporar se logra, comúnmente mediante una resistencia que funciona como filamento y a la cual se le aplica una corriente eléctrica y eleva la temperatura del material al hacer contacto indirecto con éste. Algunas otras veces se utiliza un intenso bombardeo de electrones de alta energía generados por un cañón, incidente sobre el blanco.

Una variación pionera en la síntesis de nanoestructurados, es la condensación en gas inerte.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

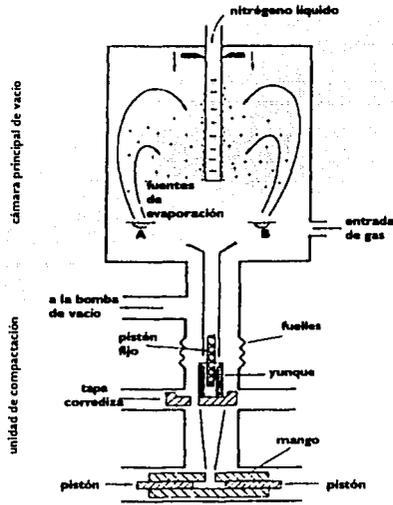


Fig. 8.- Esquema de una cámara de condensación de gas, para elaborar metales nanoestructurados.

En este método, un metal o aleación es evaporada dentro de una cámara de ultra alto vacío cuyo interior se llena con un gas inerte, generalmente helio. Como resultado de las colisiones interatómicas con los átomos del gas en la cámara, el metal(es) evaporado(s) pierden su energía cinética y se condensa(n) en forma de pequeños cristales de fino polvo los cuales se acumulan, debido a un flujo convectivo, en un dedo frío vertical refrigerado con nitrógeno líquido. Posteriormente dicho polvo se retira del dedo frío y se deposita en un compactador (ver *Fig. 8*).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.3 PVD por Erosión catódica o Desgaste

#### 3.3.1 PLASMA

Normalmente los gases no son conductores eléctricos; pero a altas temperaturas o bajo un fuerte campo eléctrico, las propiedades de los gases cambian sustancialmente, ya que pueden convertirse en conductores. El gas se ioniza convirtiéndose en conductor eléctrico, debido a que en el transcurso de la ionización, los átomos y las moléculas neutras del gas pierden parte de sus electrones y se transforman en partículas de carga positiva o iones, el gas ionizado recibe el nombre de plasma.

Un *plasma* es un gas constituido por especies neutras y cargadas, incluyendo todas o algunas de las siguientes partículas: electrones, iones positivos, iones negativos, átomos y moléculas [10].

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. Y por consiguiente, la densidad de electrones más la densidad de iones negativos es igual a la densidad de iones positivos.

Un importante parámetro del plasma es el grado de ionización, el cual significa la fracción de especies neutras originales (átomos y/o moléculas) que han sido ionizadas; así hay plasmas débilmente, fuertemente y totalmente ionizados; lo que habla de la magnitud de la influencia que ejercen éstos en el comportamiento de las partículas neutras.

Un plasma se forma y se mantiene mediante una fuente de energía que produce la ionización necesaria, para que, en estado estacionario, la velocidad de ionización sea igual o mayor que la pérdida de iones y electrones (ya sea por recombinación o difusión y convección) hacia las fronteras del sistema. Los plasmas de erosión catódica son originados y mantenidos por campos eléctricos pues se aprovecha el enfoque que se les puede dar.

Como características principales de los plasmas, en cuanto aplicables a la erosión catódica, podemos decir que son capaces de generar eficientemente especies químicamente activas, como consecuencia del bombardeo de moléculas y átomos por electrones que rompen los enlaces químicos; y en segundo lugar, generan iones y los aceleran a energías de 50-1000 eV en la vecindad del sustrato de depósito

#### 3.3.2 INTERACCIONES ION-SUPERFICIE

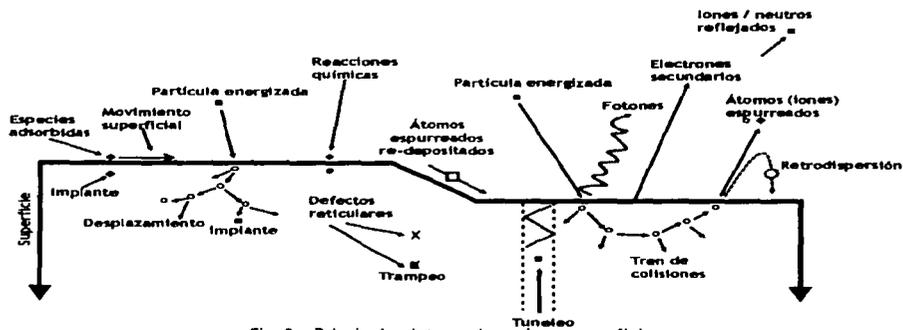


Fig. 9.- Principales interacciones ion - superficie.

En la descripción de la erosión catódica, es de vital importancia describir las interacciones que tienen los iones del plasma con la superficie. Algunas de las interacciones se resumen en la Fig. 9. Cada una depende del tipo de ion (masa y carga), la naturaleza de los átomos en la superficie y la energía de los iones del plasma.

Cuando un ion de impacto establece un tren de colisiones en el blanco, mismo que conduce a la expulsión de un átomo de la matriz, se está hablando de *erosión catódica o desgaste (sputtering)*. Mucha literatura indica que la erosión catódica se relaciona con la transferencia de momento de las partículas energéticas a los átomos de la superficie del blanco. [1, 10, 14]

### 3.3.3 PROCESOS DE EROSIÓN CATÓDICA

Por conveniencia se dividen los procesos de erosión catódica en cuatro categorías, a reserva de las variaciones, combinaciones entre ellas y variantes que pueden llegar a incluir ataques químicos, etc.:

- 1) DC (corriente directa): se distingue por su simplicidad en su funcionamiento. Está compuesto por un par de electrodos planos (uno es el cátodo y el otro es el ánodo); la superficie frontal del cátodo se cubre con el material a depositar; el sustrato se ubica en el ánodo; la cámara se llena con el gas espurreante (típicamente un gas noble como Ar) y la descarga luminosa se mantiene por la aplicación de un voltaje DC entre los electrodos.
- 2) RF (radio frecuencia): se utiliza principalmente cuando alguno de los materiales blanco es aislante, pues supone una limitante en el flujo de corriente DC que debe mantener el plasma; por lo que se añade una fuente de AC (radiofrecuencia), operando de manera que la carga eléctrica sobre los materiales aislantes se mantenga más tiempo que la descarga de los mismos, logrando un flujo de corriente en todo el ciclo AC.
- 3) Reactivo: mediante este método se depositan gran variedad de materiales y compuestos a partir de cualquier fuente mediante la participación de especies reactivas; su peculiaridad es involucrar un gas reactivo sobre alguno o ambos materiales blanco.
- 4) A magnetrón: que se describe en detalle más adelante, pues fue el método de depósito utilizado en este trabajo.

Para todos los casos anteriores, los metales y aleaciones blanco son fabricados por fundición en vacío o bajo atmósferas protectoras, seguidas por procesos termomecánicos. Y dichos blancos están disponibles en variedad de formas (discos, platos, obleas, etc.) y tamaños. Antes de ser usados deben ser pegados con pintura de plata a un plato enfriador para evitar su rompimiento por exposición excesiva al calor.

La evaporación fue el primer método utilizado para depositar metales en microelectrónica, sin embargo, al depositar materiales binarios sus elementos constituyentes se evaporan independientemente, ya que sus respectivas velocidades de evaporación varían con sus presiones de vapor y dependían también de la temperatura del sustrato; por lo que se dificulta realizar crecimientos estequiométricos.

Por el contrario, la erosión catódica permite el depósito de películas con la misma composición que el material fuente. Esta es la principal razón para su popularidad en la aleación de películas.

### 3.3.4 EROSIÓN CATÓDICA A MAGNETRÓN

En un sistema de erosión catódica a magnetrón (magnetron sputtering), se superpone un campo magnético sobre el cátodo y el plasma, el cual es paralelo a la superficie del cátodo. Los electrones de la descarga luminosa muestran un movimiento cicloidal y el centro de la orbita va en dirección  $E \times B$  con una rapidez  $E/B$ , donde  $E$  y  $B$  son el campo eléctrico en la descarga luminosa y el campo magnético transversal, respectivamente.

El campo magnético está orientado de manera que la dirección de las trayectorias de los electrones forme una espiral ascendente. Este efecto de atrapamiento de electrones incrementa la probabilidad de colisiones con las moléculas del gas. Prolongando el tiempo de residencia de los electrones en el plasma y en consecuencia se incrementan las tasas de depósito.

Descargas similares en una configuración DC simple necesitaría de presiones y corrientes mayores. Por lo que también, el uso de campos magnéticos tiene los efectos deseables de reducir el bombardeo electrónico sobre el sustrato y extiende el rango de vacío con el se trabaja.

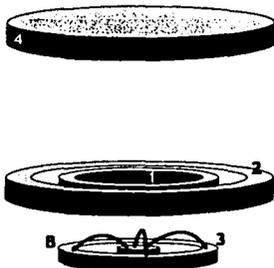


Fig. 10.- Esquema de un magnetrón plano circular: 1) Blanco, 2) Ánodo, 3) Magneto y 4) Sustrato

Como se puede observar en la *Fig. 10*, el campo magnético no es estrictamente paralelo en toda la superficie del cátodo. En particular, el área cercana al centro y el perímetro del cátodo tiene una componente perpendicular del campo magnético a la superficie del cátodo; obviamente del aspecto vectorial de la fuerza de Lorentz, estas regiones están caracterizadas por una densidad de plasma significativamente menor, lo cual origina una reducción en el bombardeo iónico.

Y como es de esperarse, 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 erosión catódica no es uniforme en toda la superficie del blanco. Así entonces, la velocidad de erosión catódica es máxima justo bajo la trayectoria de arrastre  $E \times B$ , y es mínima tanto en el borde como en la región central del cátodo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Capítulo 4: Desarrollo experimental

En forma muy general, podemos describir este trabajo experimental como formado de dos etapas principales:

Primera etapa.- Elaboración de capas delgadas de molibdeno sobre sustratos de cobre laminado, depositadas mediante el método de erosión catódica a magnetrón a diferentes tiempos de depósito.

Lo que después de un tratamiento térmico (horneado) en atmósfera de 100%  $H_2$  forma aleaciones de Cu/Mo libres de oxidación.

Segunda etapa.- La caracterización del material depositado y aleado, mediante las técnicas siguientes\*:

- Difracción de rayos X (XRD)
- Espectroscopía de dispersión de energía electrónica (EDS)
- Microscopía de fuerza atómica (AFM)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Prueba de dureza Vickers

### Elaboración de muestras

La elaboración de las aleaciones de Cu-Mo la basamos en el principio de aleaciones bimetalicas partiendo de láminas delgadas de cobre de aproximadamente  $400\mu m$  utilizadas como sustrato. Previamente desgrasadas con tricloro-isopropanol, luego limpiadas en una solución de ácido nítrico al 20%, enjuagadas con agua desionizada y por último, secadas en un flujo de gas argón.

Las películas de molibdeno fueron elaboradas por medio del sistema de erosión catódica a magnetrón Cook Vacuum Mag III de la siguiente manera: se evacuó la cámara de vacío hasta alcanzar una presión de limpieza de sustrato de  $4 \times 10^{-6}$  torrs; posteriormente se cerró parcialmente la válvula de alto vacío y se introdujo el gas de trabajo, que en esta ocasión fue argón de 99.99% de pureza (con la intención de evitar la oxidación de estos metales durante el depósito). Al sistema se le dejó hasta alcanzar una presión de trabajo constante de  $5 \times 10^{-3}$  torrs.

El blanco de molibdeno tiene dimensiones de 2" de diámetro y 1/8" de grosor. Con una pureza de 99.99%. El grosor de las películas de molibdeno se varió por medio de diferentes tiempos de depósito: a)15, b)30, c)45, d)60 y e)120 minutos; con una potencia aplicada de 25W al blanco a temperatura ambiente (reconocida esta potencia como adecuada, después de que se ha trabajado en muchas ocasiones con blancos metálicos similares). El blanco del magnetrón fue enfriado por agua durante todo el proceso de depósito, para evitar un rompimiento por sobrecalentamiento.

El grueso de las películas se midió por medio de un perfilómetro Sloan Dektak sobre el escalón que se produce entre el sustrato de cobre y el soporte durante el proceso de depósito.

\* Describas en detalle en la referencia [14], que pertenece al mismo proyecto de investigación del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, dirigida por el mismo asesor que el del presente trabajo.

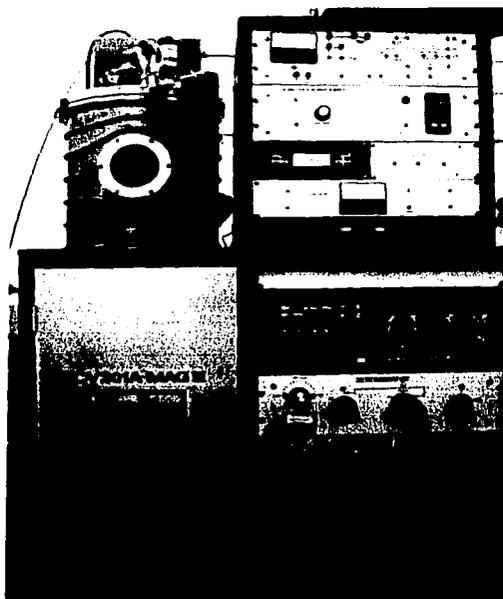


Fig. 11.- Sistema de erosión catódica a magnetrón Cook Vacuum Mag III.

Para generar la aleación de las muestras bimetálicas éstas fueron horneadas en una atmósfera de hidrógeno puro a las temperaturas de 400 y 500 °C por un tiempo de 2 horas.

Escogiéndose estas temperaturas por ser las de activación térmica del cobre. La determinación de las fases que se generaron fue obtenida por la técnica de difracción de rayos X (*XRD por sus siglas en inglés de X Ray Diffraction*).

El tamaño de grano fue determinado en las muestras vírgenes y en las horneadas por medio del ensanchamiento de las reflexiones de Bragg usando la fórmula de Scherrer, cálculo que realiza el mismo software que opera en la obtención de los patrones de XRD.

La composición química global de las aleaciones generadas se determinó por medio de la espectroscopía de dispersión de energía electrónica (*Electron Dispersion Spectroscopy*) a 20 keV.

Con la microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*) en el modo de contacto a una fuerza aplicada de 10nN se midió la rugosidad superficial, el tamaño de gránulo (o cúmulo) y la segregación de fases a alta temperatura.

Mientras que la morfología superficial, la segregación y precipitación de partículas se reconocieron mediante microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*).

La dureza de aleaciones se midió por la técnica Vickers a una fuerza aplicada de 10g por un tiempo de 20s a temperatura ambiente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Capítulo 5: Resultados y discusión

## 5.1 Muestras sin hornear

### 5.1.1 GROSOR Y TIEMPO DE DEPÓSITO DE LA PELÍCULA

Una vez preparadas las muestras se obtuvieron los grosores de las películas delgadas a diferentes tiempos de depósito (20 a 1800 nm), mismos que fueron determinados por medio del perfilómetro Sloan Dektak IIA con una aproximación del 5%. Observándose que son proporcionales al tiempo de depósito con un coeficiente de regresión lineal de 0.9847; como se muestra en la *Tabla 4* y la *Fig. 12*.

Tabla 4.- Grosor de película a distintos tiempos de depósito.

TIEMPO DE DEPÓSITO [min]	GROSOR DE LA PELÍCULA [nm ± 5%]
15	20
30	78
45	540
60	960
120	1800

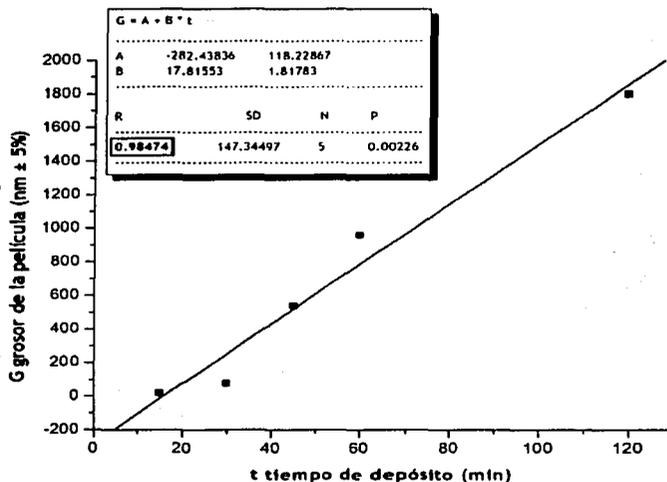


Fig. 12.- Grosor de película como función del tiempo de depósito.

### 5.1.2 XRD DE MUESTRAS SIN HORNEAR

En la *Fig. 13* se muestra el patrón de difracción de rayos X tomado al sustrato antes de pasarlo a la erosión catódica a magnetrón para depositarle la película de molibdeno. Nótese que en dicha gráfica se consideran sólo los tres primeros picos de su patrón, ya que son los que pertenecen al intervalo de las abscisas ( $2\theta$ ) que se manejará para las aleaciones (ver *Figs. 14, 15 y 16*). Ya que el cobre laminado presenta una orientación de sus granos cristalinos en esas direcciones cristalográficas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

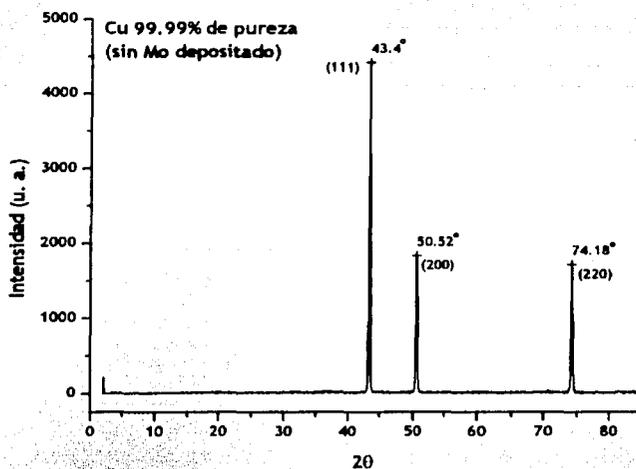


Fig. 13.- Patrones de difracción de rayos X del sustrato de cobre antes del depósito.

Posteriormente, se tomaron los patrones de difracción de las muestras vírgenes (sin hornear) que se indican en la Fig. 14. En donde el tamaño de los cristalitas de molibdeno se pudo determinar analizando el ensanchamiento del pico de difracción (110) correspondiente al molibdeno.

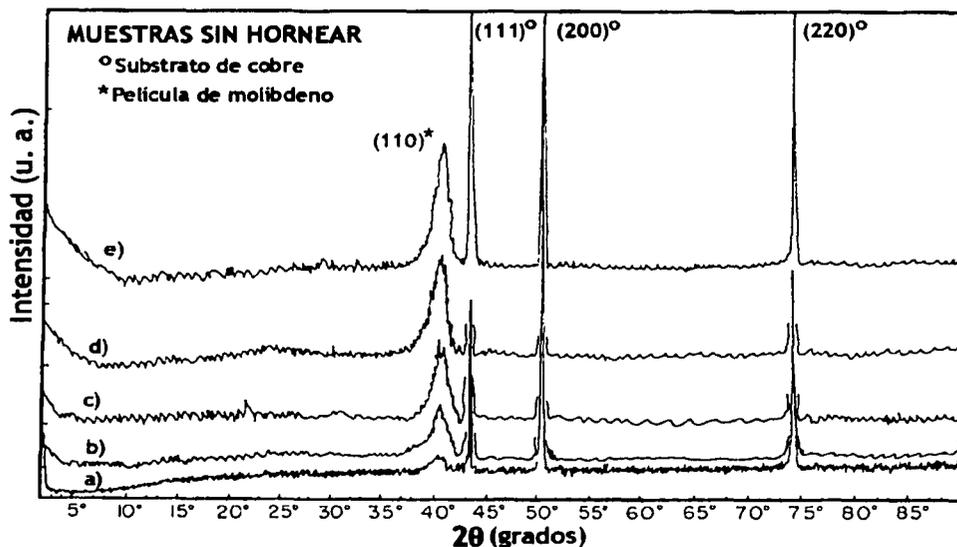


Fig. 14.- Patrones de difracción de rayos X de las muestras sin hornear correspondientes a los diferentes tiempos de depósito: a)15min, b)30min, c)45min, d)60min y e)120min.

### 5.1.3 LA FÓRMULA DE SCHERRER

Para entender cómo infirió el software el tamaño de grano en las muestras es necesario detallar un poco la fórmula de Scherrer.

En el modelo de Bragg para la difracción de rayos X, es condición para una interferencia constructiva de los rayos X incidentes en la muestra, que la diferencia de longitud de camino óptico entre planos cristalográficos adyacentes sea un múltiplo entero ( $n$ ) de la longitud de onda ( $\lambda$ ); resumido en la ya muy conocida fórmula que lleva su nombre:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$$

Suponiendo ahora que  $n$  sea un racional, e.g. 1.001, entonces sólo si el cristal contase con la familia completa de planos de una dirección cristalográfica dada se pudiese asegurar que para cada plano  $hkl$  existe otro  $h'k'l'$  (en la familia) tal que cancela la difracción, excepto el plano para el cual el ángulo permite que estén en fase. Por ejemplo, si  $\theta$  es cercano al ángulo de Bragg y la diferencia en la longitud de camino óptico entre los primeros planos es de  $1.001\lambda$  significa que la dispersión producida por el primer plano se cancelará con la dispersión de plano un plano profundo, el número 501, con una diferencia de fase de  $500.5\lambda$ . Igualmente, si  $n$  fuese 1.00001 la dispersión del primer plano se cancelaría con la del plano 50,001. Por lo que la difracción de Bragg sólo ocurrirá en el ángulo exacto.

Sin embargo, si el cristal es de sólo unos 1000Å, entonces los planos necesarios para cancelar dispersiones de planos profundos con una  $n$  de, por ejemplo 1.0001, no están presentes.

Luego entonces, el pico del patrón de difracción de rayos X comienza a mostrar un ensanchamiento, pues se muestran intensidades en  $\theta$  menores y mayores que el ángulo de Bragg. Y el ensanchamiento puede usarse para determinar los tamaños de cristal de menos de 1µm en las muestras, mediante la fórmula de Scherrer [15]:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_r \cos\theta}$$

Donde  $\tau$  es el tamaño medio del cristal,  $\beta_r$  es el ensanchamiento del pico (a la mitad de su máximo y descontando el ensanchamiento debido a los instrumentos),  $K$  es el factor de forma y casi siempre se maneja igual a 0.9.

#### 5.1.4 TAMAÑO DE CRISTAL Y TIEMPO DE DEPÓSITO EN MUESTRAS SIN HORNEAR

Así entonces, regresando al trabajo experimental, en estas muestras sin hornear se tuvo que el tamaño de los cristalitos de Mo, inferidos por el software de XRD mediante la fórmula de Scherrer, se incrementa desde 8.1 hasta 12.4 nm conforme se aumenta el tiempo de depósito de 15 a 120 min.; tal como resume la *Tabla 5*.

Tabla 5.- Tamaño de grano en las películas de Mo para diferentes tiempos de depósito.

	TIEMPO DE DEPÓSITO [min]	TAMAÑO DE GRANO POR
		XRD [nm ± 10%]
a)	15	8.1
b)	30	8.5
c)	45	9.4
d)	60	11.2
e)	120	12.4

#### 5.1.5 COMPOSICIÓN Y GROSOR DE LAS PELÍCULAS

Como era de esperarse, del análisis global por EDS sobre las muestras, resulta que al aumentar el grosor de la película la composición de las bicapas crece en molibdeno (de 6.29 a 37.20 %at Mo) y decrece en cobre (de 93.71 a 62.80 %at Cu), ver *Tabla 6*.

Cabe mencionar que la composición de oxígeno en estas muestras vírgenes varió de 0.43 a 1.69 %at O, lo que implica que están prácticamente libres de este elemento, es decir que no se oxidaron en su preparación ni posteriormente.

Tabla 6.- Composición global de las bicapas a diferentes grosores de película.

TIEMPO DE DEPÓSITO [min]	GROSOR DE LA PELÍCULA [nm ± 5%]	COMPOSICIÓN DE MO	COMPOSICIÓN DE CU
		(SIN HORNEAR) [%at Mo ± 1%]	(SIN HORNEAR) [%at Cu ± 1%]
a)	15	20	6.29
b)	30	78	9.58
c)	45	540	19.4
d)	60	960	23.30
e)	120	1800	37.20

### 5.1.6 RUGOSIDAD A PARTIR DE AFM PARA LAS MUESTRAS SIN HORNEAR

A continuación se muestran las imágenes obtenidas del microscopio de fuerza atómica (AFM) y los datos correspondientes a la rugosidad superficial, que el mismo software de dicho microscopio permite obtener, para diferentes tiempos de depósito.

Es de señalarse que en todos los casos que la superficie se compone de cúmulos metálicos de tipo granular. Dichos granos son de carácter semiesférico. Evidentes también en el inserto derecho de cada una de las figuras, pues es la vista frontal de la muestra.

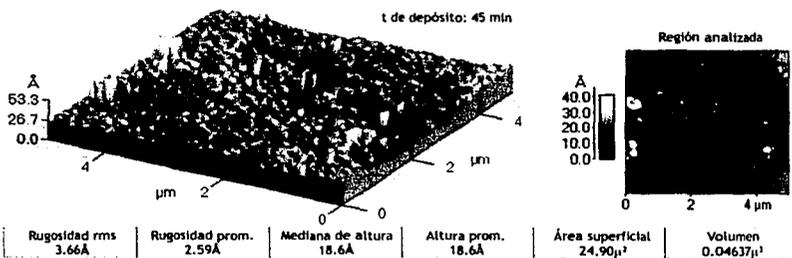


Fig. 15.- Resultados Rugosidad superficial en la muestra correspondiente a un depósito de 45 min.

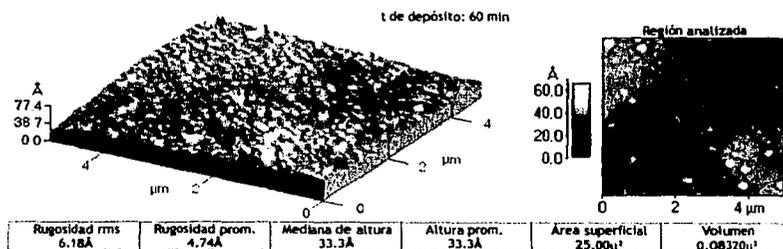


Fig. 16.- Rugosidad superficial en la muestra correspondiente a un depósito de 60 min.

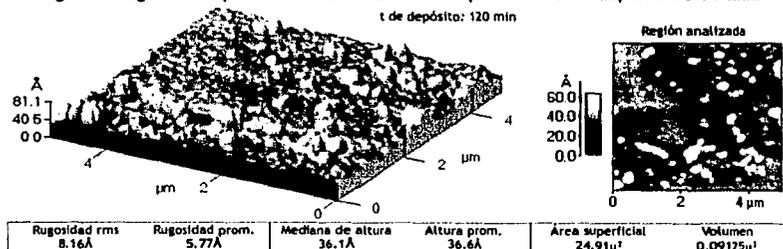


Fig. 17.- Rugosidad superficial en la muestra correspondiente a un depósito de 120 min.

Resumiendo los datos obtenidos para la rugosidad superficial se comparan con los tiempos de depósito en la *Tabla 7*. Donde se puede observar claramente que aumenta la rugosidad superficial con el tiempo de depósito por medio de la erosión catódica a magnetrón.

**Tabla 7.- Rugosidad de muestras sin hornear para cada tiempo de depósito.**

TIEMPO DE DEPÓSITO [min]	GROSOR DE LA PELÍCULA [nm ± 5%]	RUGOSIDAD SUPERFICIAL RMS [Å]	RUGOSIDAD SUPERF. PROM. [Å]
45	540	3.66	2.59
60	960	6.18	4.74
120	1800	8.16	5.77

### 5.1.7 TAMAÑO DE CÚMULO A PARTIR DE AFM PARA LAS MUESTRAS SIN HORNEAR

En las anteriores muestras, con ayuda del mismo software de AFM, se obtuvieron algunos perfiles topográficos, permitiendo así la medición de algunos tamaños de cúmulos que contienen a su vez muchos granos cristalinos pequeños (nanométricos). Los cuales se muestran en las siguientes figuras

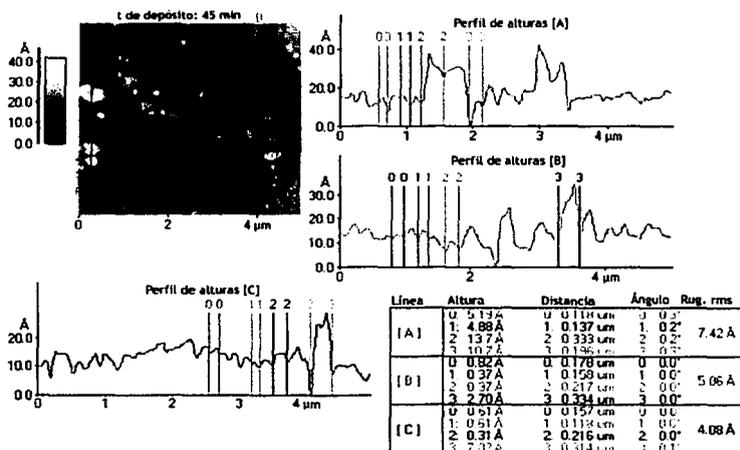


Fig. 18.- Perfil topográfico a partir de AFM para la muestra con tiempo de depósito de 45min.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

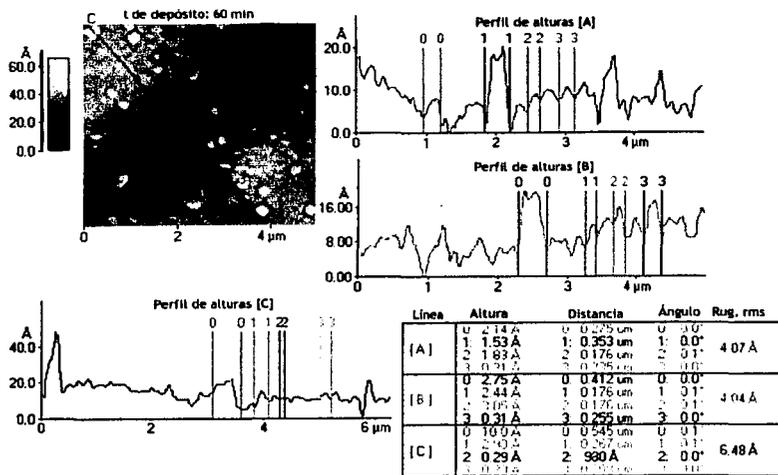


Fig. 19.- Perfil topográfico a partir de AFM para la muestra con tiempo de depósito de 60min.

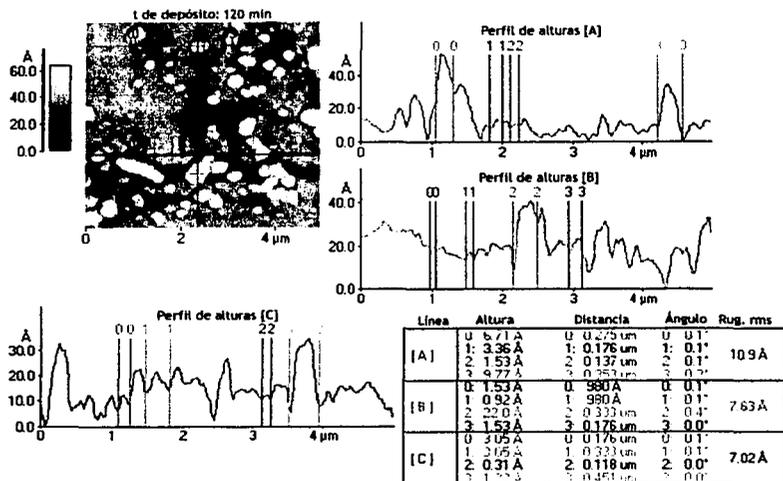


Fig. 20.- Perfil topográfico a partir de AFM para la muestra con tiempo de depósito de 120min.

Observando detenidamente los datos anteriores, podemos reconocer que el tamaño de cúmulo crece con el tiempo de depósito. Pues si bien es fácil hallar cúmulos de alrededor de 980Å, se puede ver también cúmulos más grandes; como en la muestra con 60min de tiempo de depósito son del orden de 0.545μm y en la siguiente con 120 min, es del orden de 1.6μm. Evidentes también al observar el incremento en el número de cúmulos grandes en cada inserto superior izquierdo, (vista superior de cada muestra).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 5.2 Muestras horneadas a 400 °C

### 5.2.1 XRD DE MUESTRAS HORNEADAS A 400 °C

En la Fig. 21 se muestran los patrones de difracción después del tratamiento térmico a 400 °C durante 2 hr en atmósfera de hidrógeno al 100%.

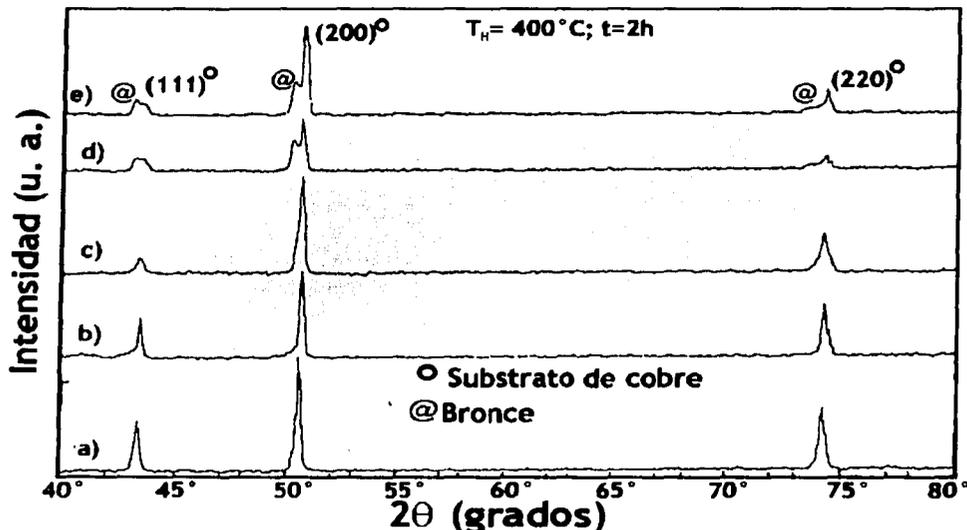


Fig. 21.- Patrones de difracción de rayos X de las muestras horneadas a 400 °C durante 2hr, a diferentes tiempos de depósito.

### 5.2.2 EVIDENCIAS DEL PROCESO DE ALEADO

El proceso de aleación se hace evidente en la figura anterior, por el hecho de que las refracciones de Bragg correspondientes al substrato de cobre se observan como una superposición de dos picos con diferentes anchos y diferentes intensidades.

El pico más delgado es debido al substrato de cobre, mientras que el pico ensanchado es debido a los cristalitas de Cu-Mo que se alearon en el horneado.

Este efecto se observa de manera más clara en los picos (111), (200) y (220) de las muestras nombradas d) y e), correspondientes a 60 y 120 minutos de depósito.

Nótese que el pico (110) correspondiente al molibdeno no puede observarse (ha desaparecido) debido a que ya existe la aleación y el molibdeno se encuentra en solución sólida en la matriz de cobre.

Las muestras a, b y c indican picos de difracción más anchos que sus correspondientes en las muestras sin hornear (ver Fig. 14), lo cual es debido al proceso de aleación pero con un bajo contenido de molibdeno.

### 5.2.3 PARÁMETRO DE RED TENTATIVO PARA LA ALEACIÓN

La determinación de un parámetro de red tentativo, correspondiente al material aleado, se puede obtener considerando que la aleación es de fase cúbica. Y de la literatura [8, 15, 16] se sabe que en una estructura cristalina cúbica simple, su geometría impone que las distancias interplanares ( $d$ ) y el parámetro de red ( $a$ ) estén relacionadas de la siguiente manera:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Que junto con la ecuación de Bragg aportan, en el primer orden de reflexión, que el parámetro de red se puede expresar como:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \text{sen}(\theta)}$$

Sabiendo que el Difractómetro Siemens D-5000 (que fue empleado en esta ocasión) trabaja con una longitud de onda de 1.54093 Å (blanco CuK $\alpha$ ); y observando de los datos de XRD que las posiciones de los picos 43.11° y 50.2° corresponden a las direcciones cristalográficas: (111) y (200); se pudo obtener, de acuerdo a la ecuación anterior, un valor tentativo para el parámetro de red de la aleación, como se resume en la *Tabla 7*.

Tabla 8.- Valores involucrados en la deducción del parámetro de red de la aleación.

$2\theta$ [grados]	hkl	$\theta$ [grados]	sen( $\theta$ )	$(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$	$a$ [Å]
43.11	111	21.5550	0.3674	1.7321	3.6323
50.2	200	25.1000	0.4242	2.0000	3.6326
<i>Promedio</i>					<b>3.6324</b>

Siendo el promedio obtenido:  $a = 3.6324 \text{ \AA}$ . Cuyo valor es mayor que el correspondiente al parámetro de red del cobre (3.6150 Å) y del molibdeno (3.1472 Å).

Consecuentemente, este resultado sugiere que los átomos de molibdeno son incorporados dentro de la red del cobre, incrementando su parámetro de red de 3.6150 Å a 3.6623 Å, debido al proceso de aleación.

Cabe aclarar que estos bronceos al molibdeno no han sido reportados hasta la fecha en el J.C.P.D.F. del Centro Internacional de Datos de Difracción.

#### 5.2.4 SEM DE MUESTRAS HORNEADAS A 400 °C

Continuando con las muestras horneadas a 400°C, podemos apreciar su morfología superficial en las *Figs. 22, 23 y 24*. Que son micrografías de microscopía electrónica de barrido, todas obtenidas a la misma escala de 30  $\mu\text{m}$  y con la misma magnificación de 250X.

De las cuales podemos concluir que a pesar de corresponder a diferentes tiempos de depósito su aspecto morfológico es esencialmente el mismo.

Pues en todas ellas podemos ver una superficie que a mayor tiempo de depósito la superficie es ligeramente más tersa, debido principalmente a que el horneado a esta temperatura homogenizó la película. Percibiéndose algunos aglomerados y poca porosidad; sin cambios bruscos de fase tales como precipitados o fases segregadas.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



Fig. 22.- Micrografía SEM de muestra con 15min de depósito, horneada a 400°C por 2hr.

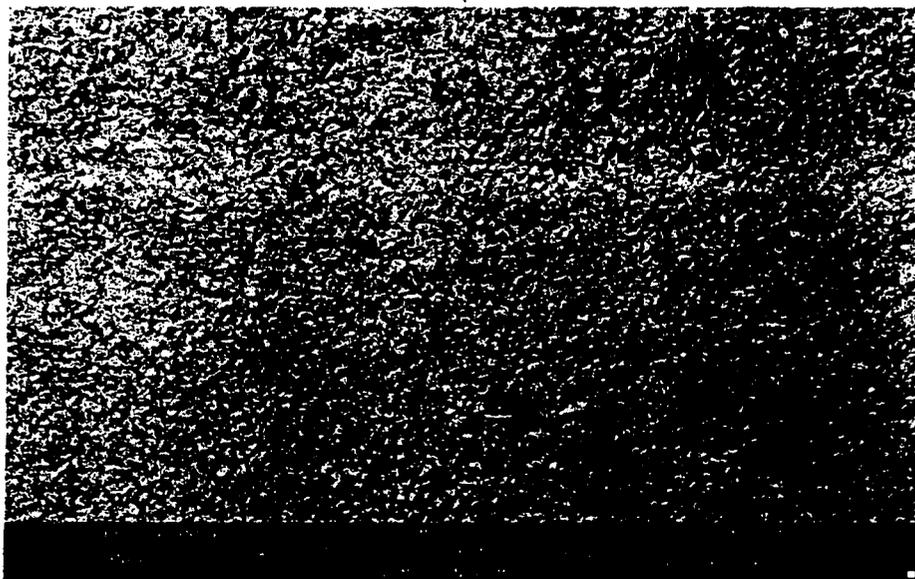


Fig. 23.- Micrografía SEM de muestra con 45min de depósito, horneada a 400°C por 2hr.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Fig. 24.- Micrografía SEM de muestra con 120min de depósito, horneada a 400°C por 2hr.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 5.3 Muestras horneadas a 500 °C

### 5.3.1 XRD DE MUESTRAS HORNEADAS A 500 °C

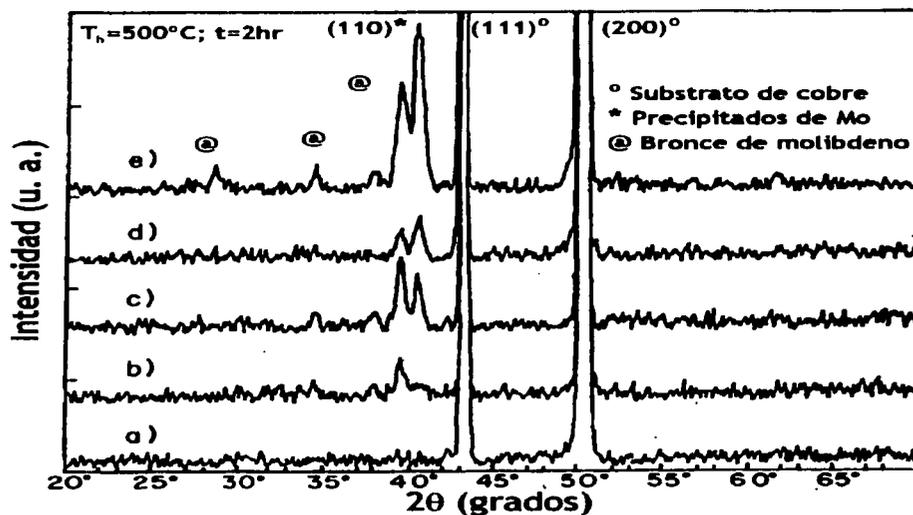


Fig. 25.- Patrones de difracción de rayos X de las muestras horneadas a 500 °C durante 2hr, correspondientes a los diferentes tiempos de depósito.

Cuando las muestras son horneadas a 500 °C durante 2 hr los patrones de difracción muestran picos extras como se indica en la Fig. 25. Debido a la generación de precipitados y segregación de fases ricas en cobre y molibdeno.

### 5.3.2 SEGREGACIÓN Y PRECIPITADOS

Aunque se admite generalmente que la composición de una aleación es homogénea, el sólido resultante suele presentar diferencias notables de composición en los distintos puntos de su masa. Estas diferencias de composición constituyen el fenómeno llamado *segregación*. Se dan como el resultado directo de la expulsión de soluto por el incremento en la concentración del mismo.

Asimismo, un tipo común de reacción de estado sólido es la formación de una segunda fase en los granos de una fase sólida, proceso llamado *precipitación*. Entonces esta nueva fase se forma a partir de una solución sólida sobresaturada debido a un cambio de temperatura. Su origen está en un decremento en la solubilidad del metal soluto en el metal base, de manera localizada en algunos granos específicos.

### 5.3.3 SEM DE MUESTRAS HORNEADAS A 500 °C

Los picos extras en el diagrama de rayos X de la Fig. 25, son debido a pequeñas partículas ricas en molibdeno embebidas en cobre así como con particulitas de cobre embebidas en molibdeno que se forman por segregación de partículas como también se evidencian por microscopía electrónica de barrido (SEM). Y que se puede observar en las figuras siguientes. Donde en todas se aprecian dichos precipitados, los brillantes son ricos en molibdeno y los oscuros son ricos en cobre.

También son reconocibles en todas ellas, algunas fases segregadas y en general diferentes fases con diferentes composiciones (*compositos*).

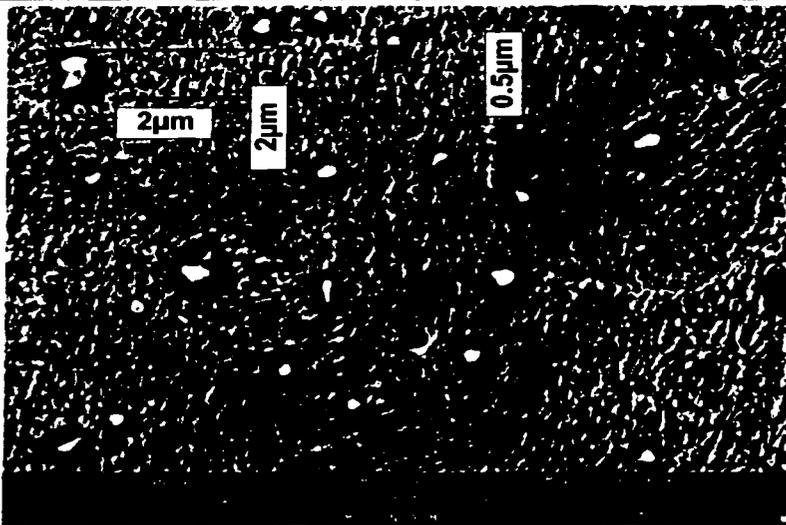


Fig. 26.- Micrografía de SEM que muestra los precipitados en la muestra hornada a 500°C y con un tiempo de depósito de 15min en erosión catódica.

En la Fig. 26, tomando la escala patrón de 1µm que correspondía en la fotografía original a 6.28mm, se pudieron inferir (por simple proporcionalidad) las medidas reales de los dos precipitados rodeados por sus respectivas cotas. Por lo que entonces, el más grande mide 2.4µm por 2.8µm; mientras que el pequeño mide tan sólo 0.5µm.

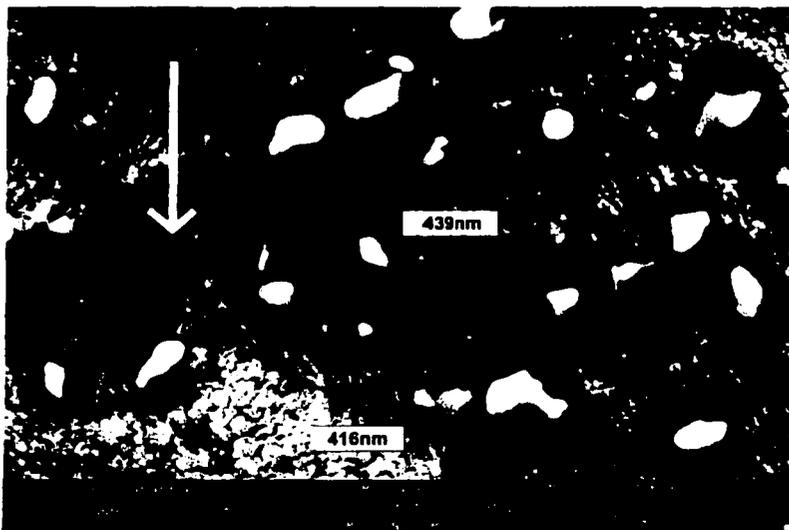


Fig. 27.- Micrografía que corresponde a la muestra con 45min de tiempo de depósito y hornada a 500°C.

En la Fig. 27 se pueden observar precipitados ricos en molibdeno, pero gracias al acercamiento de  $2 \times 10^4 \times$  (escala patrón de 300nm) es posible ver la frontera de fases adyacentes como lo indica la flecha. Y haciendo las medidas a escala podemos ver que el cúmulo (brillante) rico en molibdeno mide 416nm y sobre la matriz se nota un grano de 439nm.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

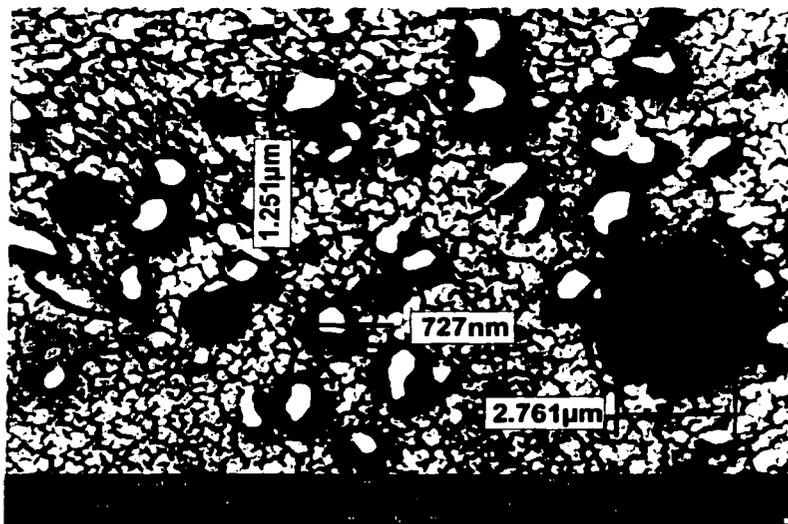


Fig. 28.- Otra micrografía de muestra con 45 min de tiempo de depósito, horneada a 500°C

La micrografía de la Fig. 28 aprovecha la misma técnica aplicada en la Fig. 26, infiriendo medidas reales a partir de medidas sobre la fotografía. Tomada igualmente a  $2 \times 10^3$  aumentos, con una escala patrón de 300nm (que equivalga a 2.61nm en la fotografía original). Y en esta ocasión podemos apreciar un gran precipitado oscuro rico en cobre que mide unos 2.761µm, junto con dos brillantes precipitados ricos en molibdeno que miden 727nm y 1.251µm, respectivamente.



Fig. 29.- Micrografía de la muestra con 60min de depósito y horneada a 500°C.

Para la muestra con un tiempo de depósito de 60min y horneada a 500°C, es decir la Fig.29, se observa que los precipitados han cambiado de forma, como si estuviesen en coalescen-

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

cia. Pero son reconocibles también un mayor número de precipitados ricos en cobre respecto a los ricos en molibdeno. Claramente se distinguen las segregaciones de fases.

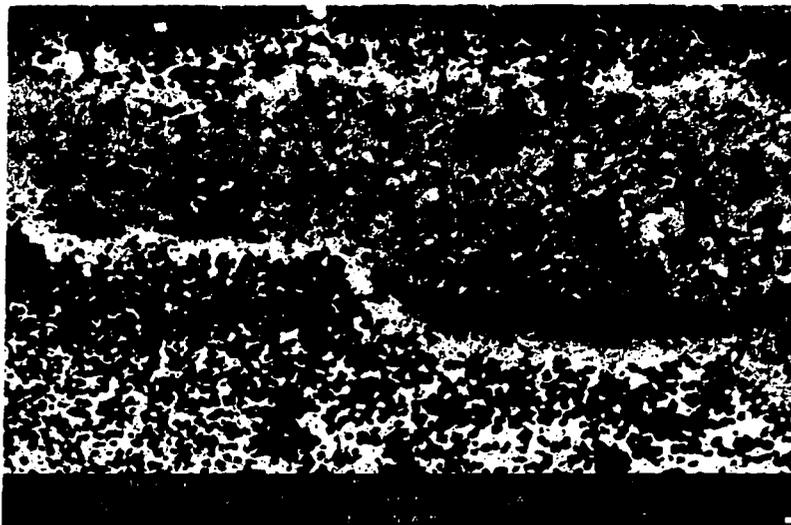


Fig. 30.- Micrografía de la muestra con 120min de depósito y horneada a 500°C.

De la *Fig. 30*, que es una micrografía hecha a 500 aumentos y con una escala patrón de 30 $\mu$ m sobre la muestra con un tiempo de depósito de 120min y horneada a 500°C, se puede observar que se logra una estructura abundante en precipitados, fases segregadas y compositos; más abundante que en los casos anteriores. Como demuestra la *Fig. 31* que es un acercamiento hecho en un área de la anterior.

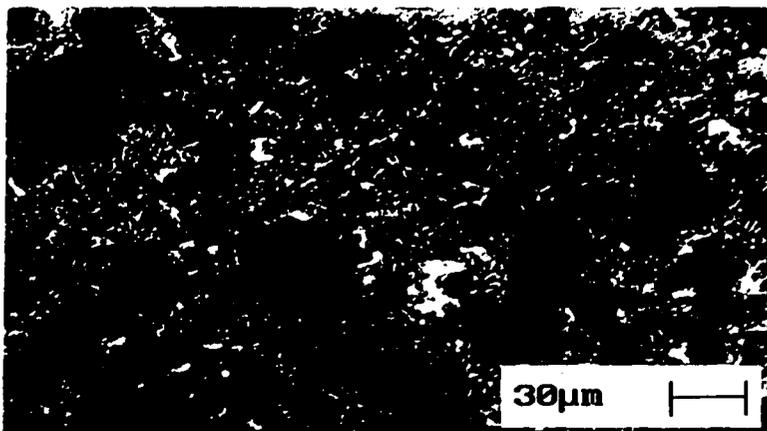


Fig. 31 Acercamiento sobre una zona de la micrografía de la muestra con 120min de depósito y horneada a 500°C.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 5.3.4 EDS DE FASES SEGREGADAS Y PRECIPITADOS

Como se puede observar de las anteriores micrografías, las muestras son películas de grano fino. Y la composición química de las muestras horneadas a 500°C se volvió a determinar por EDS a 20keV, con especial atención a los numerosos precipitados.

Dichos precipitados tienen una composición de 5.4 %at Mo, lo que implica que son aleaciones ricas en cobre. Algunas brillantes partículas finamente granuladas se reconocieron también, las cuales tenían 76.57%at Mo, por lo que eran cúmulos ricos en molibdeno (ver Tabla 9).

Tabla 9.- EDS aplicado a precipitados y fases segregadas.

	COMPOSICIÓN DE PRECIPITADOS GRANULARES	COMPOSICIÓN DE SEGREGADOS EN LAS FRONTERAS
	[%at ± 1%]	[%at ± 1%]
<b>MOLIBDENO</b>	76.75	5.4
<b>COBRE</b>	23.43	94.60

Queda claro que las segregaciones y precipitaciones se presentan en toda la superficie con cúmulos que rondan los 500 a 700nm.

### 5.3.5 AFM DE FASES SEGREGADAS Y PRECIPITADOS

Se obtuvieron imágenes de AFM de las fases segregadas y precipitados de algunas de las muestras horneadas a 500°C, para saber el tamaño y la topografía superficial de estas protuberancias.

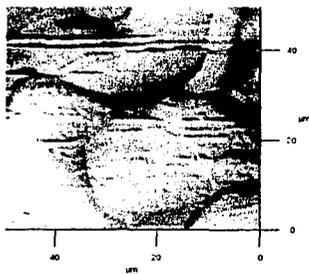


Fig. 32.- Imagen obtenida mediante AFM de fases segregadas con unos cuantos precipitados, en una muestra horneada a 500°C.

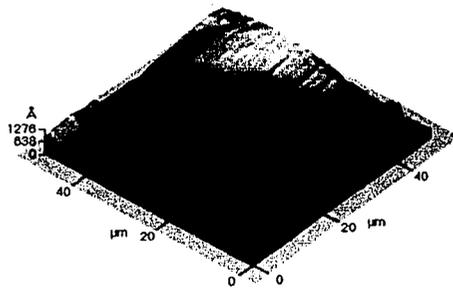


Fig. 33.- Vista tridimensional obtenida con AFM de la misma región de la Fig. 32. Determinándose además que esta región tienen una rugosidad rms de 0.465μm.

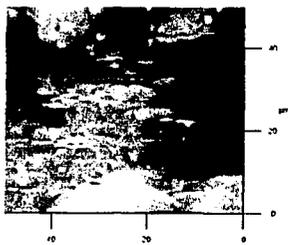


Fig. 34.- Imagen obtenida mediante AFM de fases segregadas con muchos precipitados ricos en molibdeno, correspondiente a otra muestra horneada a 500°C.

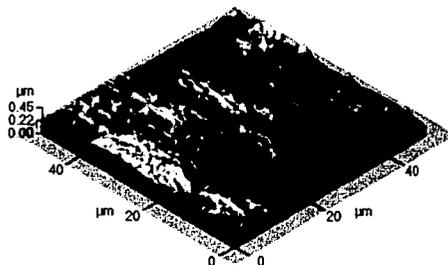


Fig. 35.- Vista tridimensional obtenida con AFM de la misma región de la Fig. 34. Determinándose además que esta región tienen una rugosidad rms de 0.119μm.

TRESIS CONT

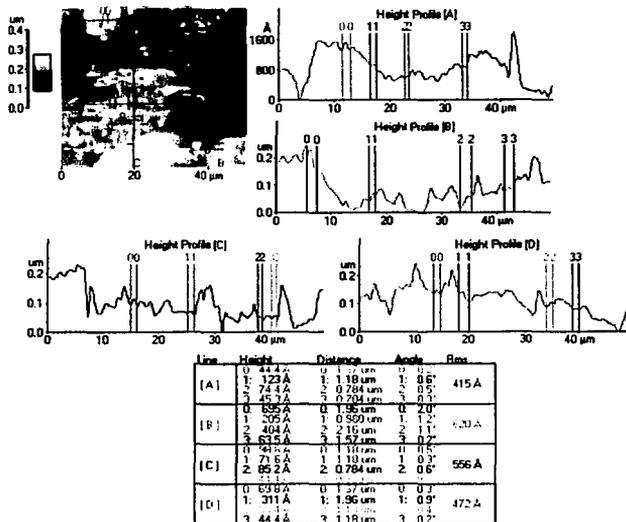


Fig. 36.- Algunos perfiles topográficos de la superficie de la misma muestra de las figuras 34 y 35. Apreciándose precipitados con dimensiones que varían entre 0.78 y 2.16 µm.

### 5.3.6 COLORES DE LAS ALEACIONES

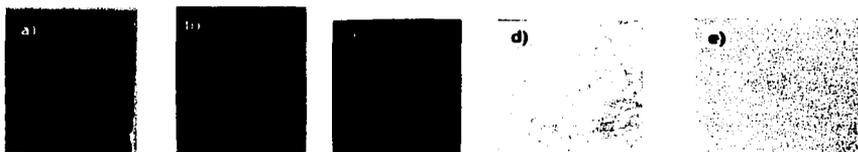


Fig. 32.- Fotografía del aspecto macroscópico de las muestras, correspondientes a cada tiempo de depósito: a)15min, b)30min, c)45min, d)60min y e)120min.

El conjunto de muestras horneadas presentan diferentes colores que van desde el negro hasta el amarillo dorado. El color depende del contenido de molibdeno como muestran la *Tabla 10* y la *Fig.32*.

Por lo cual reciben el nombre de *bronces azules* para bajas concentraciones de molibdeno, y *bronces dorados* para los de mayores concentraciones de Mo.

Tabla 10.- Colores de las aleaciones horneadas a 400°C.		
TIEMPO DE DEPÓSITO [min]	COMPOSICIÓN DE MO (SIN HORNEAR) [%at ± 1%]	COLOR DE LA ALEACIÓN (HORNEADA A 500°C)
15	6.29	Negro
30	9.58	Gris
45	19.4	Café
60	23.30	Amarillo
120	37.20	Dorado amarillo

TESIS CON  
 FOLIO DE ORIGEN

### 5.3.7 PRUEBAS DE DUREZA VICKERS PARA MUESTRAS HORNEADAS A 400 Y 500°C

Las medidas de dureza se llevaron a cabo por la técnica Vickers tanto en muestras horneadas como sin hornear aplicando una carga de 10g por un tiempo de 20s.

El comportamiento se indica en la *Fig. 32* en la cual se puede observar que las muestras sin hornear es posible considerarlas como materiales maleables y suaves; las horneadas a 400 °C son aleaciones semiduras; mientras que las horneadas a 500 °C se consideran aleaciones de carácter duro.

Es claro que la dureza se incrementa como se incrementa la temperatura de horneado, así como con el contenido de molibdeno.

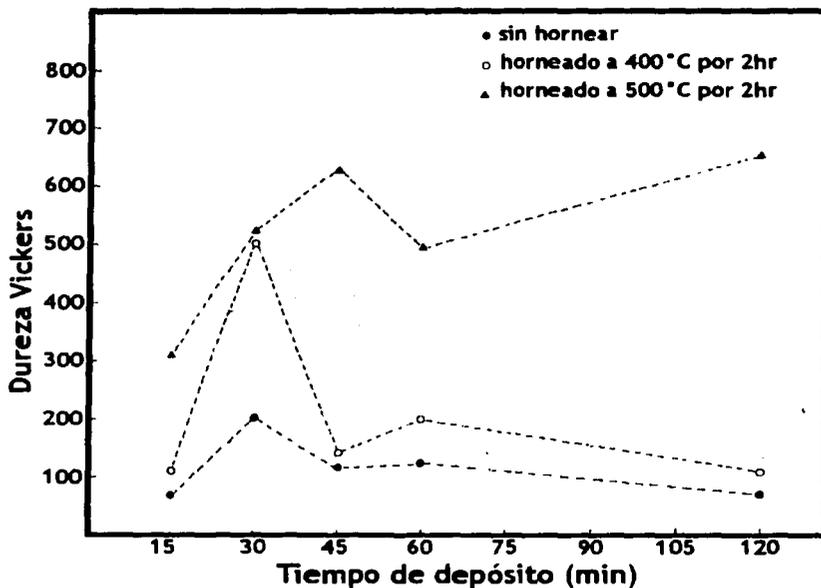


Fig. 32.- Prueba de dureza Vickers para muestras horneadas a 400 y 500 °C.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

---

## Conclusiones

El proceso de caracterización indica que las aleaciones se forman a 400°C, con tamaño de cristalito nanoestructurado, sin precipitados ni fases segregadas. Las aleaciones son semiduras con colores que dependen de la concentración de molibdeno y van del negro – azul – amarillo oro. Este resultado plantea una posible aplicación como recubrimiento decorativo.

El parámetro de red ( $a = 3.6324\text{Å}$ ) es mayor que el del cobre y del molibdeno, debido a que el molibdeno se incorpora a la red del cobre y por ser un átomo de radio iónico mayor, induce un incremento en la red cristalina.

A la temperatura de 500°C, las aleaciones son duras, con precipitados y fases segregadas, pero conservando su color. Estos precipitados se incrementan en número conforme aumenta la concentración de Mo, indicando que la aleación debe hacerse a menor temperatura para que sean más homogéneas.

Resumiendo, las muestras nanocristalinas de Cu-Mo son aleaciones que van desde nanoestructuras semiduras hasta aleaciones duras con colores que cambian del negro al amarillo dorado cuando el contenido de molibdeno y las temperaturas de horneado se incrementan. En particular, las aleaciones doradas se consideran bronce al molibdeno que son duras, conductoras y que podrían aplicarse como contacto para altos voltajes que evitan el arqueamiento, así como contactos en circuitos integrados.

---

## Perspectivas de investigaciones futuras

Hacer un estudio de la temperatura de substrato, a partir de la temperatura ambiente hasta 500°C, a concentración de molibdeno constante, para determinar a qué temperatura de substrato  $T_s$  se lleva a cabo la formación de la aleación sin que se generen precipitados ni segregaciones

Esto implica los estudios básicos a bajas concentraciones de Mo (<20%) que se denominan bronce azules, y a concentraciones mayores (25-50% Mo) que se llaman bronce amarillos-dorados.

Para probables aplicaciones es necesario iniciar los estudios de resistencia al desgaste (wear) y a la corrosión en función de la composición de los nuevos bronce.

Así mismo, realizar algunos recubrimientos sobre aceros y metales laminados para analizar sus propiedades decorativas en función del interperismo acelerado para determinar su durabilidad y viabilidad real para la industria.

---

## Referencias

- [1] C. SURYANARAYANA; "Nanocrystalline Materials", *Int. Mat. Rev.* **40**, 2 (1995).
- [2] G. M. CHOW, C. L. CHIEN, AND A. S. EDELSTEIN; *J. Mater. Res.* **6**, 8 (1991)
- [3] O. ALVAREZ-FREGOSO, O. ZELAYA-ANGEL, AND J. G. MENDOZA-ALVAREZ *Thin Sol. Films* **317**, 330 (1998)
- [4] WOLFRAM HELLER; "Copper-based alloys", *Materials Science And Technology*, **8**, VCH Publ., Inc. New York (1996)
- [5] RESNICK ET. AL; "Física", Cfa. Ed. Continental. **1**, 3ª ed. México (1999)
- [6] S. A. ZWONITZER, G. A. ROZAK, J. J. LEWANDOWSKI; "Effects of rolling temperature and reduction on microstructure and tensile properties of thick plate, powder metallurgy molybdenum", *Molybdenum and molybdenum alloys*, Ed. A. Crowson, Et. Al. The Minerals, Metals and Materials Society E.U. (1998)
- [7] S. U. CHEN, P. J. MAULDIN, AND G. T. GRAY III; "Mechanical properties and constitutive relations for molybdenum under high-rate deformation", *Molybdenum and molybdenum alloys*, Ed. A. Crowson, Et. Al. The Minerals, Metals and Materials Society E. U. (1998)
- [8] A. G. GUY; "Physical metallurgy for engineers", Addison-Wesley Pub. Co. Inc. Tokyo, Japan. (1969)
- [9] B. CHALMERS; "Metalurgia Física", Ed. Aguilar S.A. España (1968).
- [10] M. OHRING; "The materials science of thin films" Academic Press EEUU (1992).
- [11] H. Gleiter; *Nanostructured Materials*. **1**, 1-19 (1992).
- [12] VERHOEVEN J. D.; "Fundamentos de metalurgia física", Ed. Limusa, México (1987)
- [13] AVNER SYDNEY H.; "Introducción a la metalurgia física", Ed. McGraw-Hill, 2ª ed. México (1979).
- [14] MEZA LAGUNA VICTOR; "Elaboración y caracterización de aleaciones nanoestructuradas de Al/Mo" Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM. México (2002).
- [15] JENKINS R. & SNYDER R. L.; "Introduction to x-ray powder diffractometry", *Chemical Analysis*, **138**, Ed. Winefordner J. D. Ed. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. (1996)
- [16] CHARLES KITTEL; "Introduction to solid state physics", John Wiley & Sons, Inc. 7a ed. USA (1996)

# Índice temático

<b>A</b>	<b>M</b>
Aleado por difusión, 14	Material nanoestructurado, 4
<b>B</b>	<b>N</b>
Bronces azules, 45	Nucleación, 12
Bronces de molibdeno, 7	
Bronces dorados, 45	<b>P</b>
<b>C</b>	Película delgada, 21
Crecimiento, 12	Plasma, 25
<b>E</b>	Poros, 23
Erosión catódica o desgaste (sputtering), 26	Precipitación, 40
<b>F</b>	<b>S</b>
Fase segregada, 11	Segregación, 40
<b>G</b>	Sitios intersticiales, 14
Granos, 10	Solución sólida, 11
<b>H</b>	<b>T</b>
Heteropitaxia, 21	Tratamientos térmicos, 13
	<b>V</b>
	Vacancias, 14

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN