



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**TESIS**

**“EVALUACIÓN DE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE  
RECUBRIMIENTOS DE CU-NB”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA:**

**ESPINOSA LÓPEZ NICOLE ALELI**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX 2020**





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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: BALBINA OJEDA RAMIREZ  
**VOCAL:** Profesor: IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS  
**SECRETARIO:** Profesor: SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA  
**1er. SUPLENTE:** Profesor: PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA  
**2° SUPLENTE:** Profesor: ARACELI ESPINOZA VAZQUEZ

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

**ASESOR DEL TEMA: SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA**

**SUPERVISOR TÉCNICO: AMIN BAHRAMI**



**SUSTENTANTE : ESPINOSA LÓPEZ NICOLE ALELI**

## ***Agradecimientos***

Agradezco a los proyectos SECTEI 201/2019 y PAPIIT IN101419 por el financiamiento para la realización de este proyecto.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y al departamento de Ingeniería Química Metalúrgica por cada una de las oportunidades que me han brindado. Así mismo me gustaría agradecer al Instituto de investigaciones en Materiales por abrirme sus puertas para poder llevar a cabo este trabajo tesis.

A la Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada por abrirme las puertas de su equipo de trabajo, por el apoyo que me ha brindado de múltiples maneras desde que comencé con la materia proyecto hasta que finalicé mi tesis. Gracias por su tiempo, paciencia y todo el conocimiento compartido.

A todo el equipo de PLASNAMAT por los consejos y observaciones que recibí de su parte durante el desarrollo de mi tesis. Gracias porque todos han colaborado de manera positiva en mí.

A Carlos Ramos, Adriana Tejeda, Lázaro Huerta, Omar Novelo por su asistencia técnica en este trabajo de tesis.

A los cinco miembros de mi jurado incluyendo a la Dra. Araceli Espinoza y a la Mtra. Paola Rocangliolo por todo el apoyo que recibí de su parte para agilizar los trámites en medio de esta pandemia. Especial agradecimiento al Dr. Alejandro Ignacio Figueroa y a la Mtra. Balbina Ojeda Ramírez por el tiempo invertido en leer mi trabajo y sus valiosos comentarios que sin duda enriquecieron de manera significativa este trabajo. Gracias también Mtra. Balbina por todo el apoyo que ofrece no sólo como profesora sino también como persona, llevo conmigo muchos recuerdos y palabras tuyas.

A mis abuelas por todo su amor, dedicación y cuidados a lo largo de mi vida, por haber influido tanto en la persona que soy. Las amo y siempre las llevaré en mí.

El más especial agradecimiento es para mis padres Germán y Lourdes por ser las dos personas que más me inspiran y admiro en esta vida. No hay palabras para agradecer todo lo que han hecho por mí y mis hermanas. Ojalá algún día logre ser tan tenaz y persistente como mi madre así como diligente y creativa como mi padre, pero sobretodo me gustaría llegar a ser tan fuerte, responsable y trabajadora como lo son ellos dos. Esta tesis es también suya porque sin su apoyo, amor y consejos yo no podría haber logrado nada de esto.

A mis hermanas Jazmín e Ingrid por ser también mis amigas, por cuidarme, aconsejarme y darme su ejemplo, por la complicidad que sólo quien tiene la fortuna de tener hermanos puede entender. Gracias Ingrid por las veces que no sólo fuiste mi hermana sino también mi maestra, por toda la paciencia y el tiempo que has invertido en mí.

A mis amigas Andrea Fernanda y Ximena porque su amistad ha sido un gran apoyo desde los 7 años. A las demás amistades con las que Dios me ha bendecido a lo largo de mi vida, como Alejandra, Karla, Michelle, Marlen y Alexa, gracias por las palabras de aliento, por ver en mí cosas tantas cosas positivas que yo ni siquiera logro visualizar, por su cariño y por siempre estar para mí cuando más lo he necesitado.

Finalmente me gustaría agradecer a todas las valiosas amistades que formé durante la carrera, en especial a Astrid por compartir todas las materias de tronco común conmigo, por el apoyo y por las risas en los días más difíciles. Gracias también Erika, Diana y Joaquin por haberme acompañado durante los últimos años de la carrera.

## ÍNDICE

Resumen.....	7
<b>Capítulo 1</b>	
Introducción.....	8
Hipótesis .....	10
Objetivo General .....	10
Metas.....	10
<b>Capítulo 2</b>	
Marco teórico.....	11
Mecanismos de endurecimiento.....	11
Endurecimiento por precipitación .....	11
Endurecimiento por tamaño de grano.....	11
Metales nanocristalinos .....	13
Depósito de Películas delgadas o Recubrimientos.....	18
I. Pulverización catódica (magnetron sputtering).....	19
II. Vacío.....	20
III. Plasmas .....	21
IV. Películas delgadas .....	21
V. Mecanismos de nucleación y crecimiento de las películas delgadas .....	22
VI. Adsorción/ desorción sobre la superficie del sustrato .....	23
VII. Maduración y coalescencia.....	24
VIII. Contacto de núcleos y llenado de vías.....	24
Técnicas de caracterización de películas delgadas y recubrimientos .....	25
I. Difracción de rayos-X (DRX) .....	25
II. Microscopio electrónico de barrido.....	29
I. Perfilometría de contacto .....	30
II. Perfilometría Óptica.....	30
III. Nanoidentación.....	31
Materiales compuestos.....	32
<b>Capítulo 3</b>	
Procedimiento experimental .....	34

I.	Metodología .....	35
II.	Preparación de sustratos .....	35
III.	Realización de películas de Cu-Nb.....	36
Técnicas de caracterización.....		37
I.	Medición de espesores.....	37
II.	Determinación de la estructura cristalina y propiedades estructurales de las películas.....	38
III.	Determinación de la dureza y módulo de young mediante nanoindentación.....	38
IV.	Evaluación de la morfología superficial y transversal mediante MEB y medición de la composición por EDS.....	39
V.	Perfilometría Óptica.....	39

#### **Capítulo 4**

Resultados .....		40
I.	Espesores .....	42
II.	_Toc69261009Composición química de las películas .....	42
III.	Evaluación de la morfología superficial y transversal de las películas.....	46
IV.	Sección transversal.....	50
V.	Difracción de rayos-X .....	52
VI.	Perfilometría óptica .....	63
VII.	Nanoindentación.....	68

#### **Capítulo 5**

Discusiones.....		71
------------------	--	----

#### **Capítulo 6**

Conclusiones .....		75
Referencias.....		76

## Resumen

En el mundo existen numerosas aleaciones de cobre debido a las atractivas propiedades que este metal ofrece. Sabemos que para que dos o más metales formen una solución sólida, teniendo así una solubilidad total entre los componentes que la conforman, deben cumplir las reglas de Hume-Rothery, es por esto que no todos los metales pueden ser aleados entre ellos de forma convencional. Sin embargo, para esta limitación existen otros métodos a partir de los cuales podemos crear aleaciones y este trabajo de investigación es prueba de ello ya que se crearon películas delgadas de dos metales que son inmiscibles (cobre y niobio), las cuales se realizaron mediante la técnica de pulverización catódica o magnetron sputtering por su denominación en inglés. Se partió de un metal dúctil, que en este caso es el cobre y buscando una mejora en su resistencia mecánica se agregaron distintas cantidades de un segundo metal (niobio) buscando inducir un endurecimiento por precipitación y también esperando que el niobio se segregara en las fronteras de grano del cobre impidiendo así el crecimiento de éstas incluso si las películas se veían expuestas a altas temperaturas o algún tratamiento térmico.

Los resultados que obtuvimos mostraron que efectivamente la dureza aumentó como consecuencia de agregar niobio al cobre debido a la presencia de diferentes mecanismos de endurecimiento y aunque al realizar el tratamiento térmico (recocido a 500°C) a las películas, notamos que hubo una ligera disminución en los valores de dureza ésta es menos significativa comparada con la película donde únicamente tenemos cobre. En relación a esto y con ayuda del equipo de DRX se identificaron las diferentes fases presentes en las películas y se encontraron las siguientes tres; cobre FCC (Fm-3m), niobio BCC (Im-3m) y niobio FCC (Fm-3m). También se obtuvo el tamaño de dominio cristalino donde se observó que el tratamiento térmico provocó un aumento en el tamaño de dominio cristalino del cobre en las películas y que éste se vuelve menos significativo conforme va aumentando la concentración de niobio. Finalmente y en cuanto a la microestructura observada por SEM de las distintas muestras, podemos notar que la adición de grandes cantidades de niobio induce un cambio drástico en la morfología inicial de las películas.



# Capítulo 1

## Introducción

Es conocido que el cobre cuenta con propiedades físicas (magnífica conductividad eléctrica y térmica), químicas (alta resistencia a la corrosión) y mecánicas (excelente ductilidad) que lo vuelven sumamente atractivo para ser utilizado en distintas industrias, destacando principalmente en la eléctrica y la de telecomunicaciones. Sin embargo a pesar de contar con las propiedades ya antes mencionadas también existen algunas en las cuales el cobre no destaca, por ejemplo la dureza y con el fin de obtener una mejora en este tipo de propiedades, se alea con otros metales. En este punto es importante mencionar que hay dos fenómenos que pueden ocurrir cuando se añade un átomo diferente al cobre puro: (1) que dicho elemento sea soluble (se acomode dentro de la red cristalina) formando lo que se conoce como solución sólida. (2) Cuando el elemento añadido no sea soluble, lo que origina una mezcla de fases. Como ejemplo del primer caso, existen más de 400 aleaciones de cobre, entre las cuales destacan el bronce (cobre-estaño), el latón (cobre-zinc) y el cuproníquel (cobre-níquel) [1]. Por su parte, en cuanto al segundo caso, se ha observado en investigaciones recientes [2] que al agregar al cobre átomos de elementos que son insolubles en él, puede producirse materiales con propiedades interesantes que más adelante se mencionarán. Algunos metales inmiscibles con los cuales se ha aleado son: C, Mo, Nb, W, Ta, entre otros [3]. En estos últimos casos la aleación no puede ser realizada de forma convencional, es por esto que la técnica de pulverización catódica se convierte en una opción adecuada para formarla. Al ser un proceso de no equilibrio, la formación de la película puede resultar en una mejora de solubilidad de la formación de estructuras metaestables, así como de los cambios en la microestructura de las películas de aleación. Además, se ha reportado en trabajos anteriores donde se realizaron películas delgadas de Cu-Nb que la presencia de niobio parece desempeñar un papel vital para modificar la cristalinidad, refinar la microestructura y mejorar la dureza de las películas [2].

En este orden de ideas, es conocido que una de las principales atracciones que existe en la realización de películas delgadas va ligada con las propiedades ópticas, estructurales o magnéticas y de transporte novedosas que estas poseen, comparadas con los materiales a granel. Las películas de Cu-Nb son un claro

ejemplo de esto ya que se sabe que el cobre con una baja cantidad de átomos insolubles tiende a disminuir su resistividad; se ha informado en artículos que la resistividad de una película de cobre puro es más alta que el valor estándar de  $1,6 \mu\Omega\text{cm}$  y que con un aumento de la concentración de niobio en las películas depositadas, la caída de la resistividad se debe presumiblemente a una mejora de la microestructura de la película. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de niobio las resistividades de las películas recocidas a diferentes temperaturas aumentan notablemente, lo que se atribuye a la concentración excesiva de soluto de alta resistividad: niobio [6].

También se ha encontrado mediante el análisis de difracción de rayos-X y microscopio electrónico de barrido que se produce una reducción en los tamaños de grano de las películas en función al aumento de la concentración de niobio en la misma [3]. Así mismo se ha reportado que cuando únicamente tenemos cobre, el crecimiento de las películas es columnar definida y conforme se va aumentando el contenido de niobio, los granos columnares disminuyen lo cual resulta en una estructura de grano más densa [3]. Como consecuencia de esto se observa un aumento en la dureza de las películas debido a los efectos combinados tanto del refinamiento del grano y la cantidad de un soluto de baja resistividad (niobio).

## Hipótesis

La adición de niobio y su segregación a fronteras de grano puede crear un endurecimiento del cobre debido a que se impide el crecimiento de sus cristalitos y a su vez, puede limitar el crecimiento de estos durante un tratamiento térmico.

## Objetivo General

Evaluar los cambios estructurales y las propiedades mecánicas de películas de Cu-Nb en función de la concentración de niobio.

## Metas

- Establecer condiciones para el depósito de películas bimetálicas de Cu-Nb, adicionando niobio de forma controlada a películas de cobre desde 0 hasta el 100% de niobio.
- Conocer la composición química de los recubrimientos, particularmente la cantidad de cobre y niobio para cada condición de depósito.
- Observar los cambios morfológicos a nivel superficial (topografía) de las muestras en función del contenido de niobio.
- Conocer el tipo de estructura atómica (fases cristalinas y tamaños de cristalito) de las muestras en función de la composición antes y después de tratamientos térmicos a 500 °C en vacío.
- Determinar el efecto de la concentración de niobio en la dureza y módulo elástico de los recubrimientos
- Determinar el efecto del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de los recubrimientos.
- Establecer las posibles correlaciones entre dureza, composición y estructura atómica, así como el efecto del tratamiento térmico.

# Capítulo 2

## Marco teórico

### Mecanismos de endurecimiento

Como ya se mencionó la dureza no es una de las propiedades destacables del cobre y es por esto que se ha buscado mejorar dicha propiedad sin afectar las otras propiedades tanto físicas como mecánicas que lo caracterizan. Para mejorar esta propiedad existen diferentes mecanismos de endurecimiento, sin embargo no todos son aplicables en películas delgadas, a continuación hablaré en específico de los que podemos utilizar en las películas de Cu-Nb:

#### Endurecimiento por precipitación

Este tipo de endurecimiento se basa en incorporar elementos aleantes al metal base con el objetivo de generar una cantidad adecuada de precipitados repartidos de forma homogénea en el interior de los granos del metal, de tal forma que cada uno de ellos represente un obstáculo para el deslizamiento de las dislocaciones del mismo, dando como resultado la obtención de un aumento en el endurecimiento del material.

De esta forma y gracias a la combinación de la composición adecuada y la aplicación del tratamiento correcto tenemos como resultado la considerable mejora en propiedades mecánicas de estos materiales, tales como dureza y resistencia, con respecto a las mismas propiedades medidas antes del tratamiento.

Se sabe que las propiedades mecánicas que presentan los materiales endurecidos por precipitación están determinadas por la distribución espacial, morfología y tamaño de los precipitados.

#### Endurecimiento por tamaño de grano

Como su nombre lo dice, los límites o fronteras de grano representan una barrera que impide el fácil deslizamiento de dislocaciones entre los granos de un material. Esto se debe a que la estructura reticular de los granos adyacentes difiere en orientación, lo cual implica que para que una dislocación se deslice de un grano a otro, es necesario aplicar una mayor cantidad de energía para poder cambiar su dirección de deslizamiento. Aunado a esto, esta zona se caracteriza por ser una región desordenada con campos de tensión muy altos. Cuando varias dislocaciones se deslizan en el mismo sentido, como efecto de algún esfuerzo aplicado, chocan con los campos elásticos ya antes mencionados, provocando así

que las dislocaciones se detengan cada vez a mayor distancia, dando lugar a un apilamiento de éstas. Este apilamiento incrementa la tensión interna e impide el inicio de la plasticidad del material, aumentando la resistencia a la fluencia del mismo.

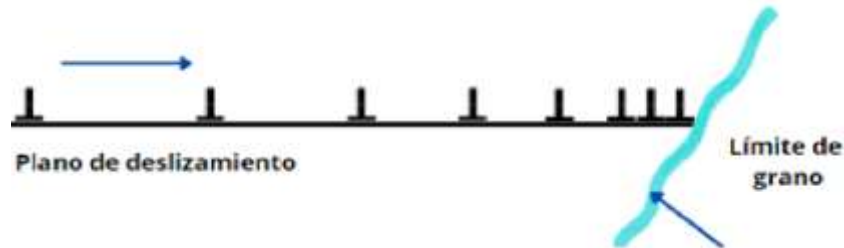


Figura 1.-Apilamiento de dislocaciones en un borde de grano.

La relación entre el tamaño de grano y la tensión de fluencia, está dada por la ecuación de Hall-Petch:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot D^{-\frac{1}{2}}$$

donde  $\sigma_y$  es la tensión de fluencia,  $\sigma_0$  es una constante del material relacionada con la tensión necesaria para inicial el movimiento de las dislocaciones (o resistencia de la red cristalina al movimiento),  $k_y$  es el coeficiente de endurecimiento (constante para cada material), y  $d$  es el diámetro promedio de los granos. [14]

De esta forma, si tenemos un material cuyo tamaño de grano es grande, se tendrá una menor cantidad de límites de grano, teniendo así una resistencia menor. En caso contrario si tenemos un material con granos pequeños, existirán más fronteras de grano, lo cual implicara que las dislocaciones encuentren muchas barreras para deslizarse y esto a su vez dará lugar a una mayor resistencia del material.

Sin embargo, no existe un material infinitamente fuerte, este mecanismo de endurecimiento tiene un límite, ya que cuando se tienen granos con un tamaño menor a  $1 \mu\text{m}$ , el tamaño del grano comienza a asemejarse al tamaño de las dislocaciones. Por ejemplo, en el caso de un grano cuyo tamaño sea  $10 \text{ nm}$ , sólo se podrían contener dentro de él una o dos dislocaciones evitándose el apilamiento, esto provocaría que la tensión aplicada indujera al deslizamiento de los bordes, dando lugar a un decrecimiento en la resistencia del material.

## Metales nanocristalinos

Relacionado a este último mecanismo y con el fin de modificar las propiedades mecánicas del cobre (u otros metales) se ha dado lugar al desarrollo de estructuras nanocristalinas, es decir, reducir los tamaños de grano o dominios cristalinos a dimensiones menores a los 100 nm [4]. A pesar de que estos metales nanocristalinos se han ganado la atención de la comunidad científica por las interesantes propiedades que brindan, también se ha observado que son inestables térmicamente [4]. Por ejemplo, se ha demostrado que los metales nanocristalinos puros tales como el Pb, Al, Zn, Mg y Sn presentan un crecimiento de grano a temperatura ambiente y por su parte los metales con puntos de fusión más altos, así como Fe, Ni y Co también presentan crecimientos de grano cristalino a temperaturas moderadas (220 - 450 °C), muy por debajo de su punto de fusión.

Estas limitaciones han propiciado nuevas investigaciones con el fin de encontrar algún mecanismo que nos permita estabilizar térmicamente a los metales nanocristalinos. Uno de estos trabajos, es el de Attwater y Darling [4] en el 2000, donde proponen un modelo desarrollado para mostrar la capacidad de estabilización de 44 disolventes, cada uno con 52 solutos posibles, obteniéndose un total de 2288 combinaciones posibles para preparar aleaciones nanocristalinas estables térmicamente. El modelo está basado en seleccionar entre los diferentes diagramas de fase, dos componentes no-miscibles en los cuales se promueva la segregación del soluto en los límites de grano del solvente, ya que dicho efecto sería débil en sistemas altamente miscibles. Para estimar cada par Solvente-Soluto, se utilizan variables termodinámicas tales como: entalpía elástica, entalpía de mezcla, exceso de energía en las fronteras de grano y el porcentaje de soluto que permite alcanzar un mínimo en la energía total del sistema. Basándonos en los resultados obtenidos, podemos seleccionar un par Solvente-Soluto, en el que si el valor de frontera de grano es adecuada, podemos tener cierta certeza de que no únicamente se segregará el soluto en los límites de grano del metal base sino que también será térmicamente estable. Es decir, aunque nosotros aumentemos la temperatura el tamaño de grano no lo hará.

La figura 2 describe los datos que aparecen en el modelo de Attwater y Darling para cada solvente.

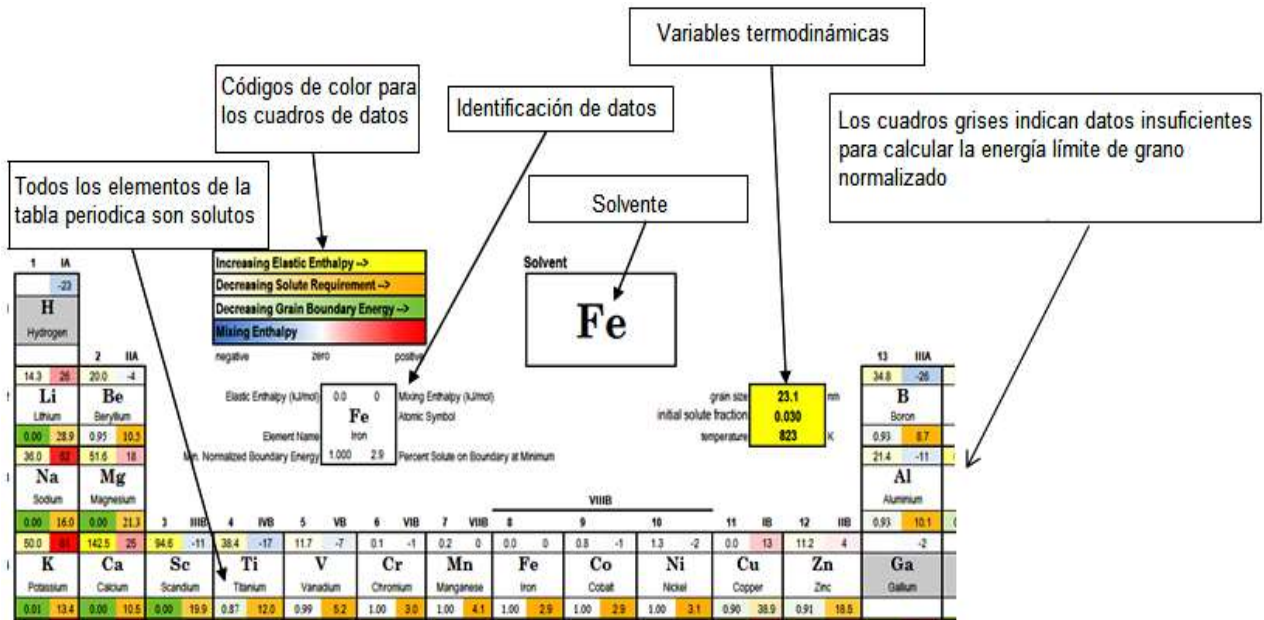


Figura 2.-Explicación de los datos

La figura 3, indica lo que significan los valores y colores, asignados a cada soluto dentro de cada solvente. Dependiendo de estos valores, puede esperarse tener una aleación no-homogénea estable o inestable térmicamente, así como las cantidades de soluto necesarias para promover la estabilidad térmica de aleaciones nanométricas no homogéneas.

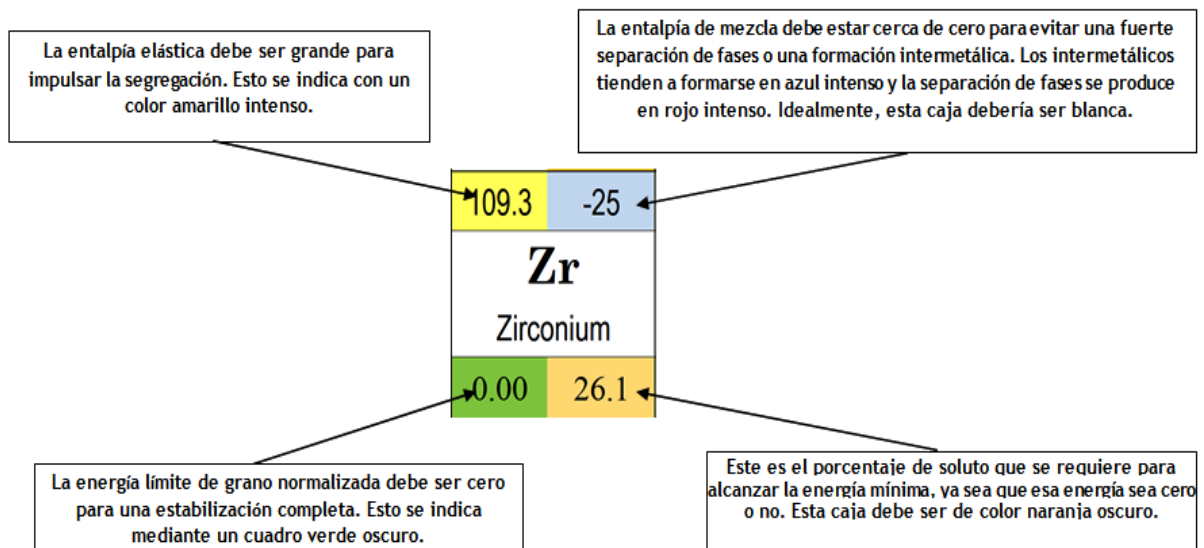


Figura 3.-Las características deseables para la estabilización

Como nuestro sistema de interés es el de Cu-Nb, resultaba esencial observar el diagrama de fase experimental del mismo [5] (figura 4), el cual muestra que dichos metales son mutuamente insolubles entre sí tanto en estado sólido como líquido. También se anexa el resultado del diagrama de fase teórico calculado dentro de la base de datos Materials Project (<https://materialsproject.org/>) [5] donde puede observarse que el único compuesto presente es el Nb<sub>3</sub>Cu, el cual está catalogado como inestable, indicando que no hay compuestos estables del sistema Cu-Nb.

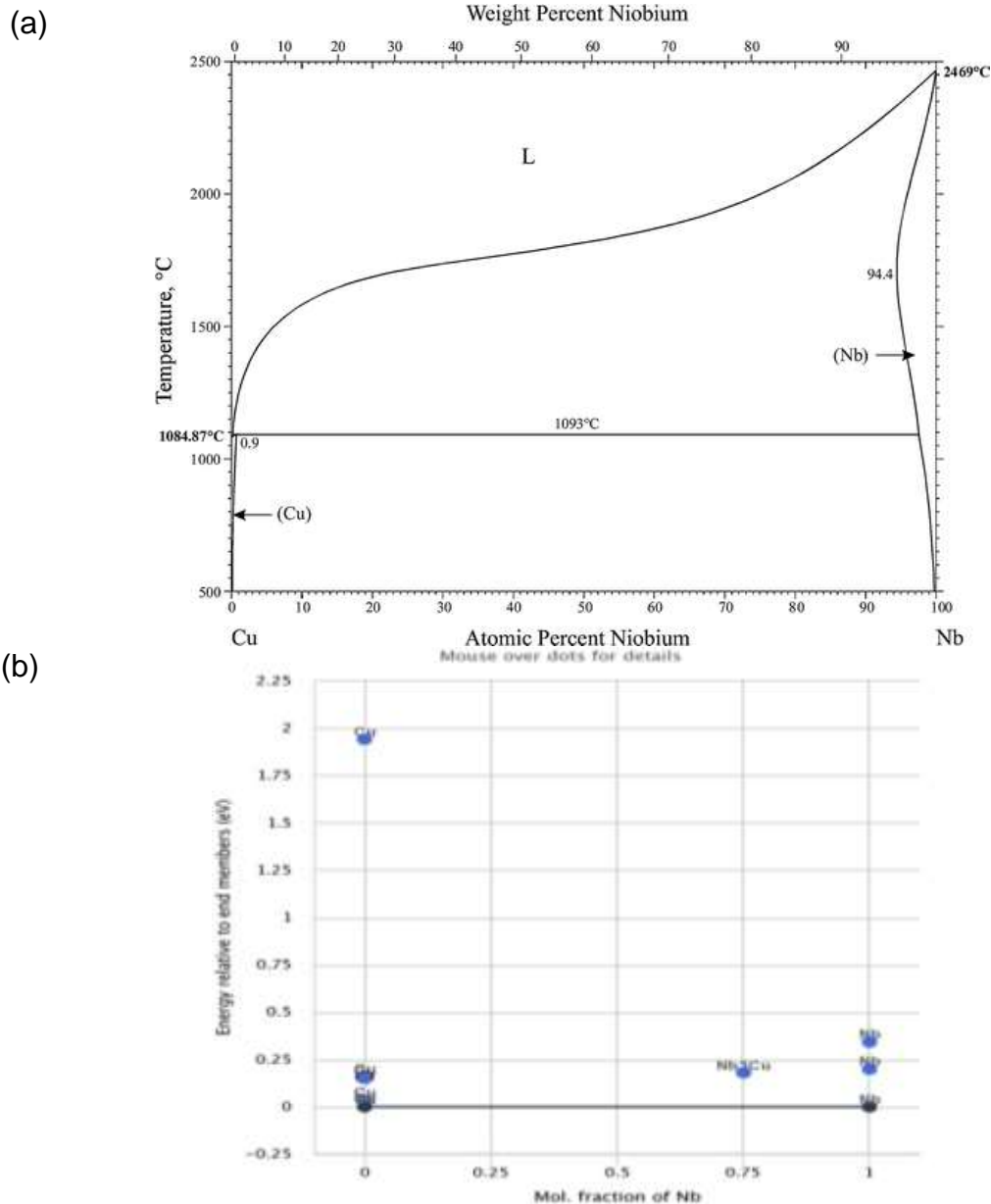


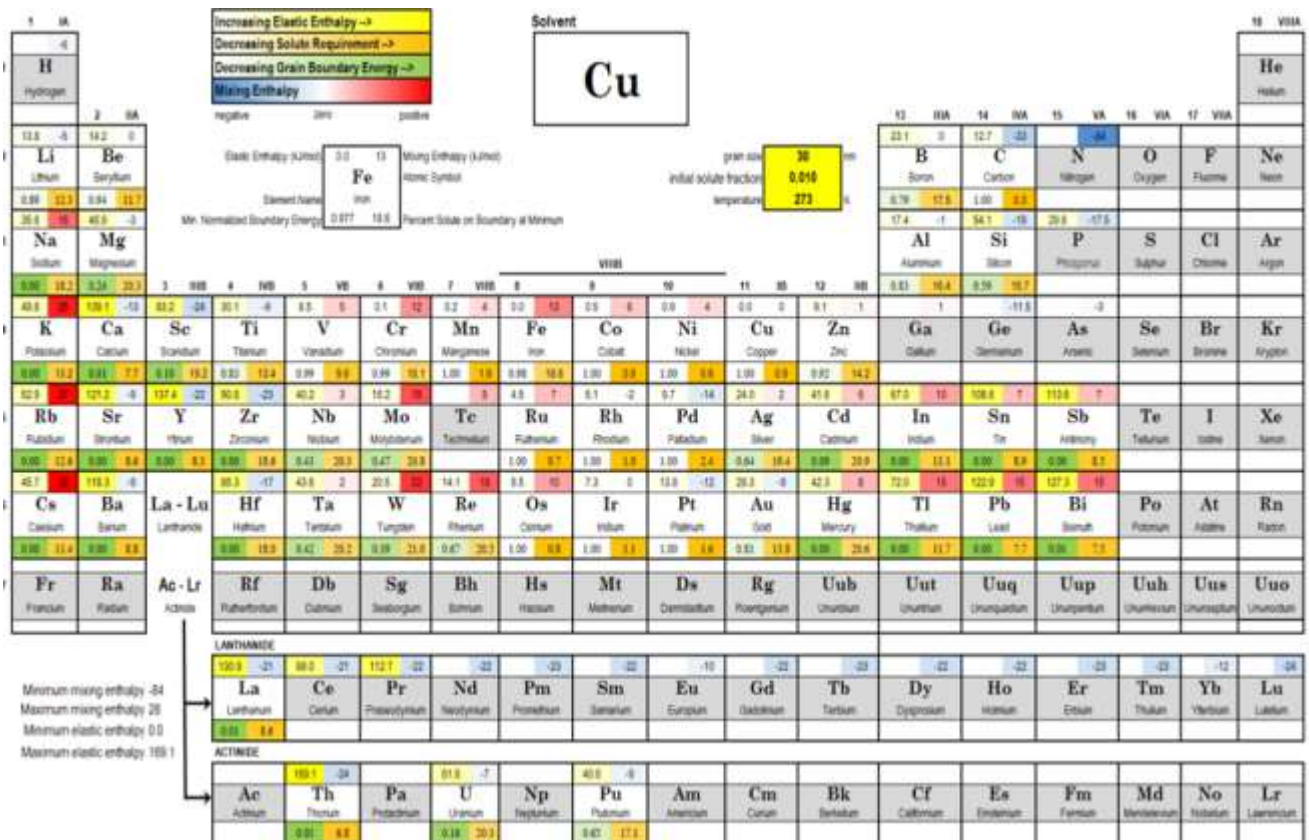
Figura 4.- Diagrama de fases del sistema Nb-Cu (a) experimental Okamoto, H. J. Phase Equilib. Diffus. (2012) 33: 344l, (b) Teórico (Materials Project).



En la figura 4 es aparente que la solubilidad mutua en las fases terminales sólidas es despreciable. La verdadera curva de liquidus no está bien determinada, y las investigaciones previas indicaron que las impurezas pueden tener influencias importantes en la misma, por lo que se encontró una curva de liquidus muy plana [2]. Sin embargo, de ambos tipos de diagramas de fase se puede concluir que la energía de Gibbs de mezcla de la fase líquida es pequeña en este rango de temperatura.

Al tratarse de dos metales inmiscibles resulta aplicable el modelo antes mencionado [4]. La figura 5, muestra los cálculos realizados para el cobre como solvente, suponiendo un tamaño de grano de 30 nm y a temperatura ambiente. Si se revisan los datos estimados en el modelo para el niobio como soluto, puede observarse que la energía elástica es grande (40 KJ/mol, amarilla), lo que indica que se promueve la segregación del niobio en el cobre. La entalpía de mezcla es intermedia (3 KJ/mol, cercana al rojo), lo que indica que posiblemente haya separación de las dos fases cristalinas y la energía de las fronteras de grano es intermedia (0.43, verde claro), por lo que quizás no se alcance una estabilización completa con un porcentaje atómico de niobio del 20.3 at%.

(a)



(b)

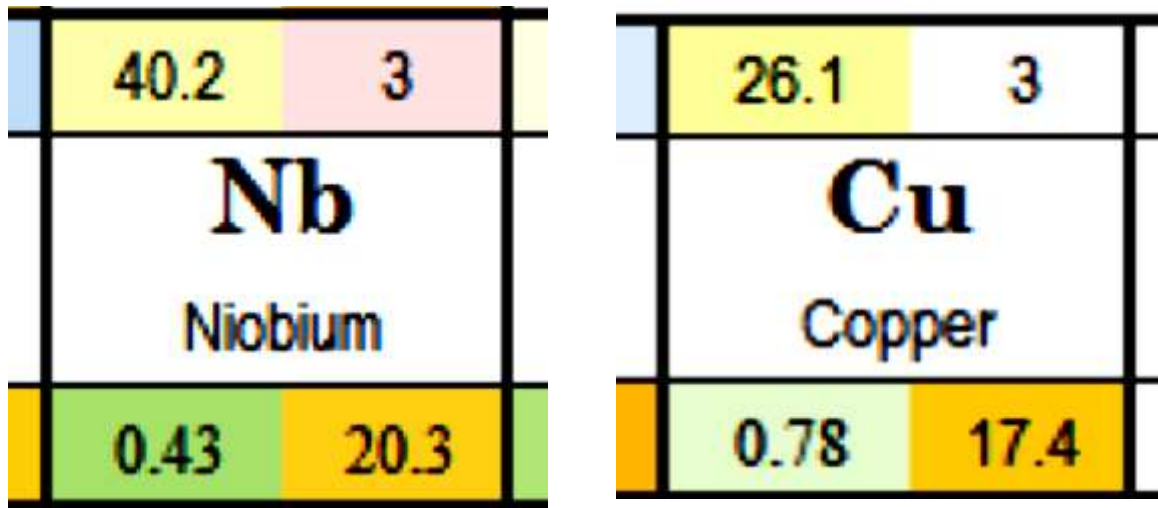


Figura 5.- Modelo aplicado al cobre como solvente.

Se puede observar que el niobio como soluto se acerca a los requisitos necesarios para estabilizar al cobre nanocristalino. Misma tendencia se observa al agregar cobre en el niobio: segregación del soluto en el solvente hacia las fronteras de grano con separación de fases. De modo que si se estudiaba el sistema completo Cu-Nb se podrían encontrar condiciones donde la fase nanométrica sea estabilizada.

## Depósito de Películas delgadas o Recubrimientos

En este punto sabemos que el niobio es capaz de estabilizar térmicamente al cobre nanocristalino y en relación a esto también se conoce que uno de los principales motivos para poder llevar a cabo este mecanismo es que ambos metales son inmiscibles. Por lo tanto no es posible alearlos de manera convencional, afortunadamente existen diferentes técnicas de preparación de películas delgadas, como las que se presentan en la figura 6. En este trabajo de investigación la técnica utilizada para las películas de Cu-Nb fue la de pulverización catódica (magnetron sputtering), por tal motivo sólo se profundizará en esta técnica.

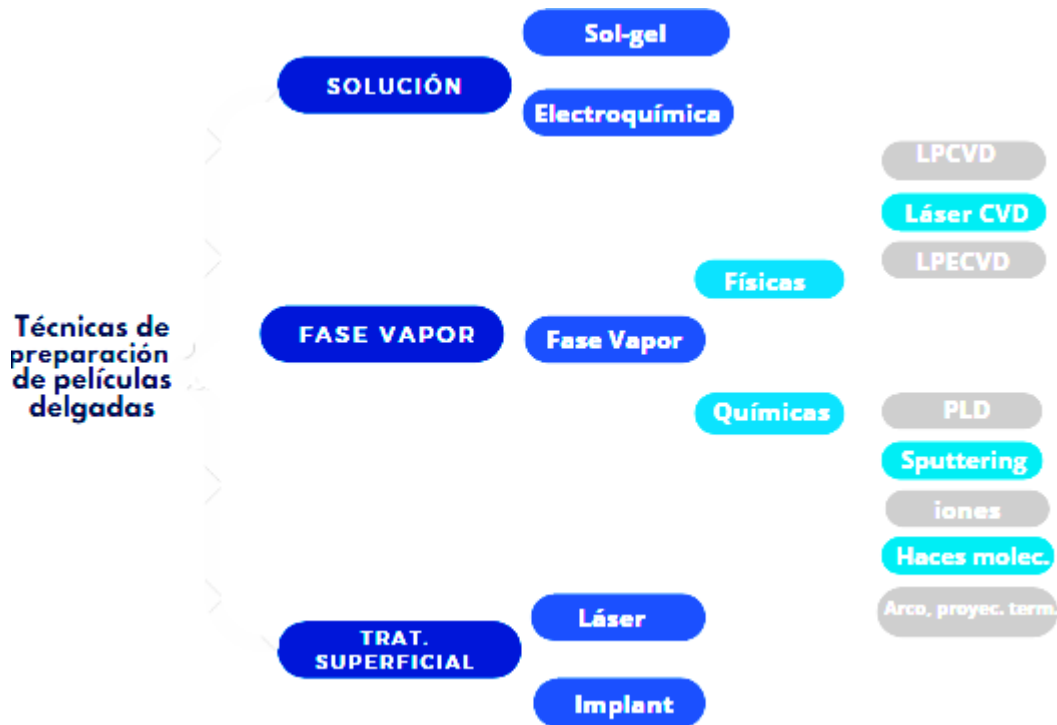


Figura 6.-Esquema de diferentes técnicas para producir recubrimientos

Debido a que es posible realizar depósitos de una gran gama de metales, sin necesidad de utilizar altas temperaturas y con la ventaja de poder controlar la velocidad del depósito, ésta es considerada una técnica muy completa por lo cual se ha abierto paso en el mundo industrial. El depósito por pulverización catódica tiene muchas ventajas sobre otros métodos para depositar metales, entre las

cuales sobresalen la producción de películas lisas, densas, conformes y continuas más fácilmente que las películas evaporadas [7].

### Pulverización catódica (magnetron sputtering)

Dicho método se realiza en alto vacío e implica procesos puramente físicos, donde el blanco (que contiene al material que se desea depositar, en este caso cobre y niobio) actúa como cátodo. Al aplicar un voltaje entre el cátodo y el ánodo (el cuerpo de la cámara de vacío), se producen colisiones entre los átomos, moléculas y electrones que conforman al gas agregado a la cámara. Dichas colisiones, dan lugar a la ionización del gas, lo que produce más electrones y bajo ciertas condiciones da lugar a la formación de un plasma. Es importante mencionar que el gas empleado puede ser inerte como en este caso, ya que se utilizó Argón o puede ser una mezcla de gases en donde uno es inerte y el otro puede reaccionar químicamente con las especies atomizadas.

Posteriormente a la formación del gas ionizado, el blanco es bombardeado por los iones del plasma. Una vez que estos chocan con la superficie del mismo, arrancan átomos del blanco, los cuales son expulsados y condensados en un sustrato, dicho proceso finalmente dará lugar a la formación de la película delgada.

Durante los años 70's se desarrolló un avance significativo en esta técnica, con el objetivo de mejorar las velocidades o tasas de depósito, disminuir los tiempos del mismo, además de reducir el voltaje aplicado. Dicho avance consiste en la aplicación de un campo magnético configurado de forma paralela al blanco, el cual es producido gracias a la adición de un arreglo de imanes circular con centro de un polo y un anillo circular externo de polo opuesto. Ahora bien, una vez producido este campo magnético y junto con el campo eléctrico se induce una fuerza de Lorentz la cual actúa sobre los electrones del plasma, provocando que se muevan siguiendo una trayectoria en espiral, ocasionando una mayor cantidad de colisiones alrededor del blanco lo cual a su vez dará como resultado una mayor generación de iones. Este sistema es hoy en día el más común y es llamado entonces Magnetron Sputtering.

## Vacío

Para comenzar a hablar de vacío es necesario primero dar a conocer la definición de “presión”; ésta es la fuerza aplicada sobre la unidad de superficie, se mide en Newton por  $m^2$ ,  $N/m^2$ , que recibe el nombre de Pascal, pero también son utilizadas otras unidades como lo es la atmósfera (atm), el bar y el torr. Ahora bien, el proceso de magnetron sputtering, como muchos otros relacionados con el depósito de películas delgadas son realizados en vacío o a presiones relativamente bajas, ya que para la creación de éstas es necesario disponer de superficies o sustratos limpios que se mantengan de esta forma durante el proceso sin que se produzca una contaminación apreciable de los mismos, esto requiere de la ausencia de aire, vapores y gases ajenos.

Así mismo, se sabe que el movimiento de un gas a presión reducida es rectilíneo y con dirección completamente caótica, en el que las moléculas chocan elásticamente entre ellas o con las paredes del volumen que las contiene, cambiando su dirección constantemente. Dependiendo de la presión última que puedan alcanzar, los sistemas de vacío se clasifican de acuerdo con la denominación de la tabla 1, en la que se incluyen también otros parámetros relevantes del gas (el recorrido libre medio y la concentración molecular). La simple observación de los valores indicados en la misma revela la importancia que el grado de vacío tiene para la preparación de las películas delgadas. En general, los sistemas para producir láminas delgadas se encuentran en la región de alto vacío para sistemas experimentales. En este caso, el recorrido libre medio puede ser mayor que las dimensiones de la cámara, por lo que el desplazamiento de los átomos puede ser muy direccional. [7]

Tabla 1: Clasificación de los sistemas de vacío

	Vacío bajo	Vacío medio	Alto vacío	Ultra-alto vacío
Presión (mbar)	$10^3-10^0$	$10^0-10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-7}$	$<10^{-7}$
Recorrido libre medio a T amb, (m)	$6,6*10^{-8}-6,6*10^{-5}$	$6,6*10^{-5}-6,6*10^{-2}$	$6,6*10^{-2}-6,6*10^2$	$>6,6*10^2$
Concentración molecular ( $m^{-3}$ )	$2,9*10^{25}-2,9*10^{22}$	$2,9*10^{22}-2,9*10^{19}$	$2,9*10^{19}-2,9*10^{15}$	$<2,9*10^{15}$

## Plasmas

Del mismo modo, resulta importante hablar acerca de gases ionizados o plasmas ya que a diferencia de los gases neutros, estos son capaces de interactuar con campos magnéticos y eléctricos. Un plasma está constituido por un conjunto de cargas negativas (electrones principalmente), cargas positivas (iones) y átomos o moléculas eléctricamente neutras. Los plasmas se forman a partir de procesos muy energéticos, como las descargas eléctricas en gases, el calentamiento de un gas a temperaturas muy elevadas o por la ionización generada durante la aceleración de electrones bajo un campo eléctrico. Una característica importante de los plasmas es su tendencia a mantener la neutralidad eléctrica en todo el espacio ocupado por el mismo. De hecho las cargas están homogéneamente distribuidas, de forma que cualquier ligero desequilibrio macroscópico en la densidad de partículas con cargas positivas y negativas dan lugar a la aparición de potentes fuerzas electrostáticas, entre las partículas de carga opuesta, que se encargan de restaurar la neutralidad eléctrica macroscópica [7].

## Películas delgadas

La producción de películas delgadas o recubrimientos está basada en la importancia que estas representan en el desarrollo de los dispositivos y circuitos integrados de microelectrónica y óptica. En realidad, prácticamente todos los dispositivos de estado sólido están formados hoy en día por un apilamiento de capas de diversos materiales sobre un sustrato, generalmente de tipo semiconductor. Al mismo tiempo, las exigencias en los dispositivos electrónicos, cada vez más estrictas en lo que se refiere a sus características de funcionamiento (velocidad de respuesta, sensibilidad, tamaño, estabilidad, etc.), han obligado a la consecución de capas delgadas con mejores prestaciones en cuanto a sus propiedades físico-químicas [7].

Es conocido que el principal objetivo de las películas delgadas se basa en la modificación de las propiedades de superficie de un material, buscando obtener una mejora en las propiedades del conjunto película-sustrato o en algunos casos para que las películas sean utilizadas para realizar alguna función específica (recubrimientos funcionales). En dicho conjunto el material base, es decir, el sustrato, aporta características básicas, las cuales pueden ser propiedades específicas deseadas como resistencia mecánica o simplemente sirva como soporte mecánico. Mientras que la capa delgada o recubrimiento proporciona propiedades distintas y en muchas ocasiones muy superiores a las del propio sustrato sobre el que se encuentra depositada. Resulta importante mencionar que en muchas de las aplicaciones, esta pequeña capa de material contenida en la superficie es capaz de determinar las propiedades del conjunto película-sustrato.



### Mecanismos de nucleación y crecimiento de las películas delgadas

Las películas delgadas pueden presentar propiedades muy distintas a las del material en bulto, esto se vuelve más evidente cuando el espesor de la película delgada es extremadamente pequeño. Dicho comportamiento se debe a que la estructura que presenta una película delgada no es igual a la del material masivo, ya que la estructura está determinada por los diferentes procesos que tienen lugar durante las primeras etapas en la formación de las películas, es por esto que es importante conocer los mecanismos de nucleación y crecimiento de ellas.

Durante la formación de películas delgadas se da lugar la siguiente serie de etapas: llegada de átomos a la superficie, adsorción y posterior difusión superficial, nucleación, crecimiento de núcleos y formación de una capa continua. El desarrollo de cada etapa depende individualmente de la etapa previa y al mismo tiempo depende también de los parámetros del proceso de depósito: velocidad de crecimiento, presión y temperatura, estado de la superficie, naturaleza del material depositado, etc. El conjunto de todas esas etapas determina en gran parte la estructura y morfología de la capa depositada y por tanto sus propiedades físico-químicas. [7] La condensación de un gas sobre una superficie sólida (sustrato) para dar lugar a la formación de películas delgadas resulta ser un fenómeno termodinámico complejo, que como se mencionó anteriormente sucede en diferentes etapas, las cuales van desde la llegada de las especies atomizadas al sustrato o a la película en crecimiento, hasta la formación de pequeñas estructuras ordenadas o desordenadas de átomos, los cuales son denominados como núcleos de crecimiento y determinan la morfología que presentará la estructura de la película tal como se muestra en la figura 7.



Figura 7.- Etapas iniciales del crecimiento de capas delgadas utilizando técnicas de fase vapor. [7]

Es decir, durante este proceso, cuando una especie atomizada es expulsada hacia el sustrato interacciona con los átomos individuales o los núcleos previamente formados a través de mecanismos complejos de intercambio de energía. De esta forma, los átomos se difunden en el sustrato y posteriormente se desorben o se adsorben definitivamente en posiciones concretas.

#### Adsorción/ desorción sobre la superficie del sustrato

Cuando los átomos son expulsados sobre la superficie vibran con una frecuencia propia, similar a la frecuencia de vibración de la red. Eventualmente los átomos que presenten una mayor energía de vibración tenderán a ser desorbidos de la superficie. Se sabe que el átomo se “termaliza” con la superficie después de algunos periodos de oscilación, aproximadamente 5 (es decir, comienza a vibrar con la misma frecuencia de los demás átomos de la superficie). Es a partir de este momento cuando comienza la adsorción. La energía de adsorción está relacionada principalmente con el enlace que se presenta entre la molécula y el sustrato o en el caso de que la molécula esté siendo adsorbida sobre capas previamente formadas, estará relacionado con el enlace entre dicha molécula y otras moléculas.

Es lógico que para que haya un crecimiento en la formación de la película, el ritmo de llegada de los átomos tiene que ser significativamente mayor al de los átomos que se re-evaporan.

En el proceso de difusión, los átomos o moléculas adsorbidos (denominados abreviadamente adátomos) recorren una cierta distancia y pueden encontrar una posición donde la energía de enlace es más elevada que en otras posiciones. La partícula quedaría entonces enlazada con la superficie, iniciando un “sitio de nucleación”. Estas posiciones de mayor energía de enlace suelen ser escalones, defectos, enlaces no saturados, etc. en la superficie. Generalmente, las posiciones de energía de adsorción máxima están distribuidas estadísticamente sobre la superficie a diferentes distancias y también con diferentes valores de energía. Los átomos que llegan a la superficie con energías altas (de forma que tengan un mayor tiempo de “termalización” con la superficie) pueden difundirse a distancias mucho mayores y llegar a posiciones que pueden corresponder a un mayor ordenamiento cristalino. Por el contrario, cuando la energía de llegada de los átomos es pequeña su longitud de difusión es menor, y las posiciones de adsorción que se alcanzan son de menor energía de enlace. Estas posiciones corresponden a enlaces con menor orden estructural (materiales amorfos). [7]

Resulta importante mencionar que durante el tiempo de difusión es posible que un adátomo sea desorbido. Para que éste quede definitivamente adsorbido o



desorbido de la superficie, es necesario que el tiempo de difusión necesario para recorrer la distancia media entre las posiciones de fuerte adsorción sea mayor que el tiempo de residencia.

En la práctica, el control de los puntos de nucleación es una de las etapas clave en la preparación de capas delgadas de alta calidad. El objetivo último es disponer de un sustrato con una densidad alta y uniforme de puntos de nucleación, con objeto de conseguir que las capas iniciales sean a su vez lo más uniformes posible. Esto puede conseguirse bien sea mediante tratamientos mecánicos o químicos (tales como la abrasión suave o ataque químico) para crear defectos y escalones en la superficie o bien mediante tratamientos con los iones de un plasma para limpiar y activar la superficie. [7]

#### Maduración y coalescencia

Si se supone que los núcleos están formados por pequeñas semiesferas, la ecuación de Kelvin establece que la presión de vapor de un agregado pequeño de átomos es mucho mayor que en los de tamaño elevado [7]. Es precisamente esta diferencia entre las presiones de vapor las que provocan la formación de un gradiente de concentraciones, lo que a su vez provoca una difusión de los átomos desde los núcleos más pequeños a los más grandes. Dicho proceso es autocatalítico porque conforme se difunden algunos átomos, la estabilidad de los núcleos pequeños disminuye.

Alternativamente, los núcleos tienen una cierta movilidad, sobre todo cuando la energía de adsorción de los átomos sobre el sustrato es baja. Debido a ello, los núcleos pueden emigrar sobre la superficie (principalmente los de menor tamaño) e interactuar entre ellos, dando lugar por coalescencia a un núcleo de mayor tamaño. Finalmente, también puede ocurrir la fusión de núcleos próximos simplemente cuando crecen de tamaño por la llegada de nuevos átomos desde la fase vapor. [7]

#### Contacto de núcleos y llenado de vías

Finalmente debido al proceso de coalescencia, los núcleos crecen hasta que entran en contacto, formando una red interconectada de islas con canales vacíos entre ellas. Se produce entonces un fenómeno similar al de sinterizado de polvos cerámicos: en los ángulos entrantes de las zonas de contacto se establece una presión de vapor negativa respecto a otras zonas salientes, dando lugar a un nuevo proceso de difusión como consecuencia del gradiente de difusión, que llena los canales vacíos [7].

## Técnicas de caracterización de películas delgadas y recubrimientos

### Difracción de rayos-X (DRX)

Para la caracterización de las muestras por difracción de rayos-X se utilizó el difractómetro Rigaku, el cual está conformado de varias partes, entre las cuales podemos destacar el regulador y fuente de alto voltaje, el goniómetro, detector de centelleo la lámpara de rayos-X, Soller Slit (rejillas monocromadoras), monocromador secundario y su computadora. [8]

Es importante mencionar que ésta es una técnica no destructiva, principalmente utilizada para obtener información acerca de las propiedades estructurales de un material. Es decir, nos permite conocer la estructura cristalina que posee el material de interés, la posición que ocupan los átomos, iones o moléculas que conforman al mismo. Además, mediante el uso del software PDXL-2 y bases de datos podemos conocer cuáles fases están presentes en las muestras, además del porcentaje de fases y tamaño de dominio cristalino de las mismas.

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía que tiene una longitud de onda en el orden de 0.1 a 100 Å. La técnica consiste en hacer pasar un haz de rayos-X a través de un cristal, parte de este haz se dispersa en varias direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos e iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

Cuando un haz de rayos-X incide en un material y su longitud de onda  $\lambda$ , es proporcional al valor del espaciado atómico de éste, es dispersado en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada de un átomo cancela la radiación dispersada por los otros átomos; sin embargo, los rayos-X que inciden sobre ciertos planos cristalográficos a ángulos específicos son reforzados en vez de cancelados. A este fenómeno se le llama difracción (figura 7). Los rayos-X son difractados, o el haz es reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg. [9]

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

En donde el ángulo  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección del haz original,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X y  $d_{hkl}$  es el espaciado interplanar entre los planos que ocasionan el reforzamiento constructivo del haz.

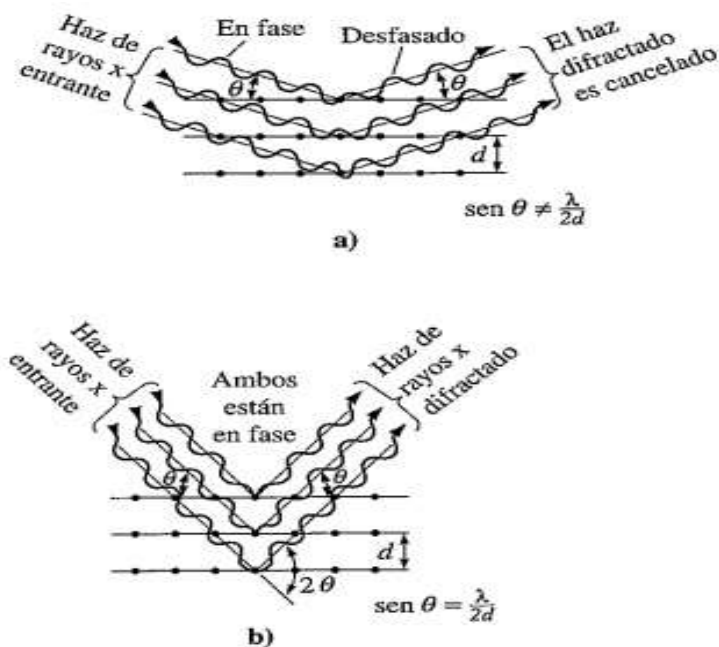


Figura 8.-Difracción de rayos-X [9].

Otra ventaja de este tipo de análisis es que normalmente no se necesita de mucho tiempo para realizarlo, el rango va desde aproximadamente treinta minutos hasta una hora sobre muestras voluminosas o en polvo sin que éstas sean preparadas de manera extensiva. Además esta técnica también resulta útil para determinar si el material contiene una gran cantidad de granos orientados en una misma dirección cristalográfica, tanto en materiales voluminosos como en películas delgadas. Es por esto que la DRX es empleada en algunas industrias como una herramienta para mantener el control de calidad del producto. Sin embargo, el análisis de monocristales y materiales que contienen más de una fase pueden implicar más tiempo y ser más complicados.

La información que se obtiene de un patrón de difracción medido se refiere a la estructura cristalina del material, dichas estructuras están clasificadas de acuerdo con los grupos espaciales o cristalográficos y representan la descripción de las simetrías del arreglo cristalino. En tres dimensiones, hay 230 grupos espaciales o bien 230 maneras posibles de repetir un objeto finito (motivo) en el espacio de 3 dimensiones, los cuales resultan a partir de combinar los grupos puntuales de los cristales (las 32 clases cristalinas) con las 14 redes de Bravais. Estos grupos simbolizan las diferentes formas de adecuar las redes de Bravais con la simetría de las estructuras. Además, cada uno de ellos tiene un número único asociado, que es independiente de la elección de la celda unitaria y del etiquetado de los ejes. [10] Esta información se obtiene comparando el patrón obtenido con la información contenida en la base de datos y utilizando algoritmos matemáticos para definir la estructura que sea más similar a la medida.

Cada material cristalino, tiene asociado al menos un grupo espacial correspondiente a una red de Bravais específica con distancias interatómicas definidas. A continuación se mencionan las estructuras esperadas para el cobre y niobio de acuerdo con las bases de datos.

### *Estructura cristalina del Cobre*

El cobre puro tiene una red de Bravais del tipo cúbico, mostrando una estructura cúbica centrada en las caras FCC (Face Centered Cubic), cuyo Grupo Espacial es 225: Fm3m (figura 8). Los parámetros de red característicos son  $a=b=c=3,6151$  Amstrongs y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . La simetría dominante es cúbica axial. Los planos de deslizamiento preferenciales en este tipo de estructura pertenecen a la familia de planos [111] en las direcciones  $\langle 110 \rangle$  que corresponde a la dirección más compacta en este tipo de empaquetamiento.

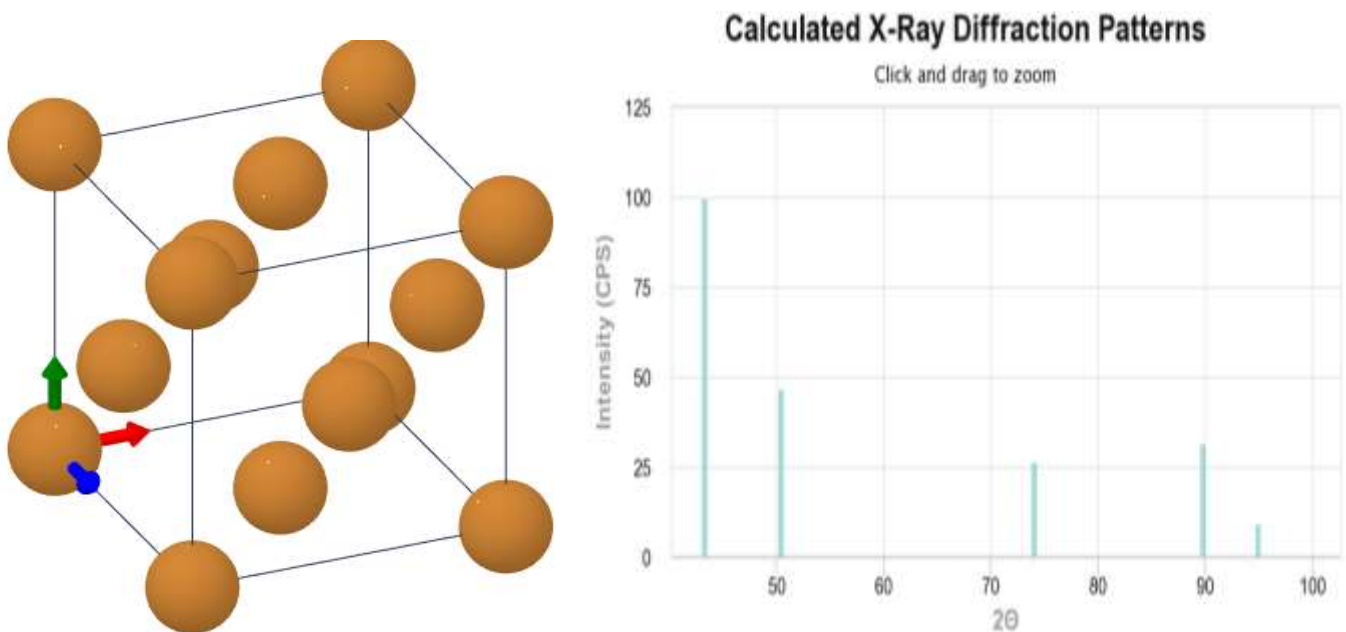


Figura 9.- Estructura cristalina del cobre. Grupo Espacial 225: Fm3m

### Estructura cristalina del Niobio

Por su parte en el niobio se observaron dos estructuras cristalinas: una cúbica centrada en el cuerpo BCC (Body Centered Cubic), cuyos Grupos Espaciales son 229:  $Im\bar{3}m$  y 225:  $Fm\bar{3}m$  (figura 9). Los parámetros de red característicos de la fase BCC son  $a=b=c= 2.992$  Amstrongs y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  y de estructura FCC sus parámetros de red son  $a=b=c= 2.876$  Amstrong y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

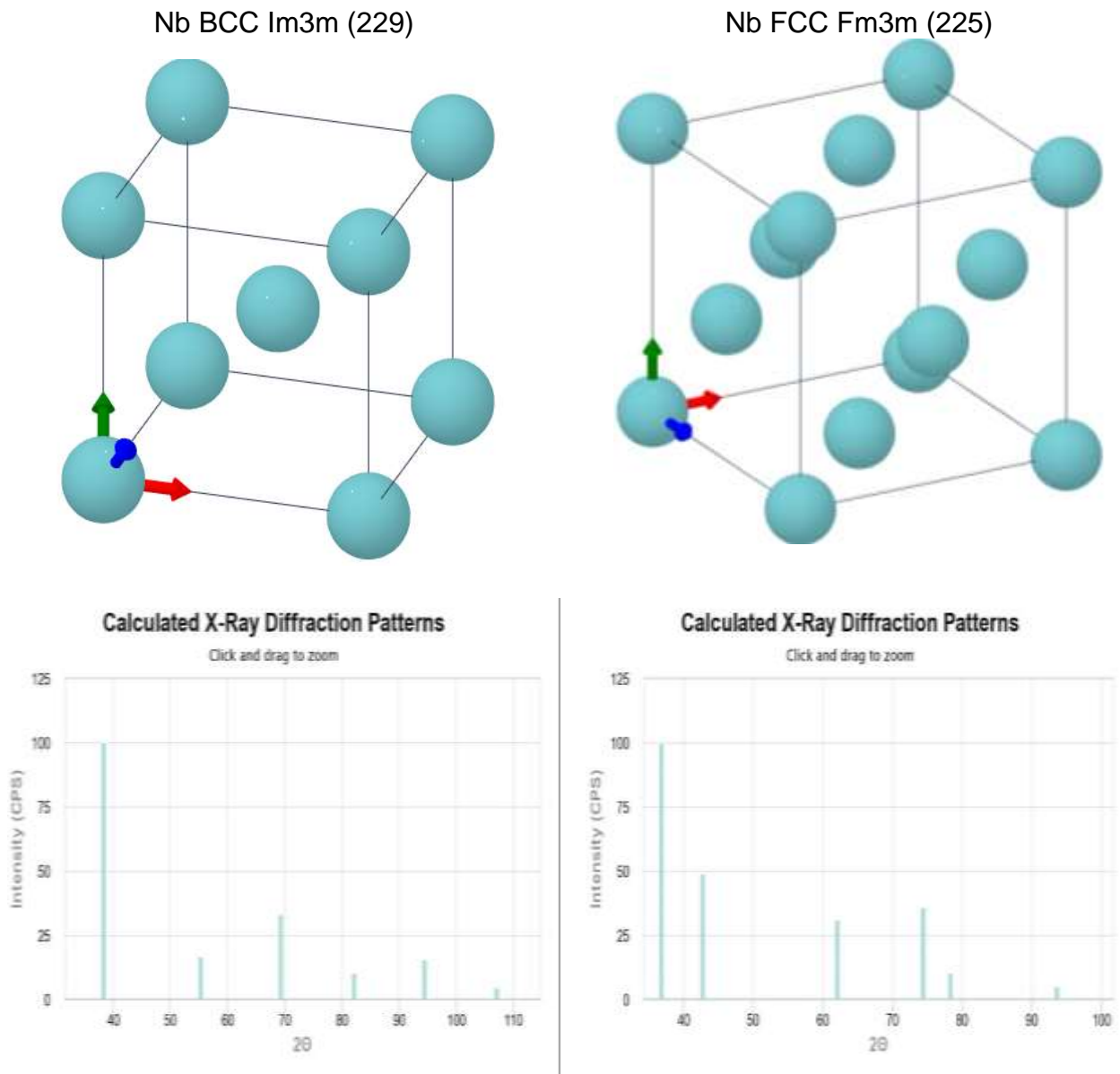


Figura 10.- Estructura cristalina del niobio.

### Microscopio electrónico de barrido

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en el barrido de la superficie de un espécimen, usando un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido por medio de lentes electromagnéticas. Después el haz de electrones interacciona con la muestra generando varios tipos de señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos-x característicos, catodoluminiscencia, etc.) que son colectadas por un detector específico para cada una de ellas y que producen un determinado tipo de información. [11]

Con este análisis se obtiene una imagen a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie. Este barrido (scanning) se realiza línea por línea sobre una pequeña zona de forma rectangular (raster). Esta zona es la que se visualiza ampliada en la imagen final. A medida que el haz explora la muestra de esta manera la intensidad de la señal generada varía según el punto particular analizado en cada instante. La señal detectada puede ser entonces analizada y ampliada, tanto en su forma analógica como digital, y finalmente procesada convenientemente. A diferencia de una imagen óptica, el microscopio electrónico de barrido no forma una imagen real del objeto sino que construye una imagen virtual a partir de alguna de las señales emitidas por la muestra. La imagen se visualiza en un tubo de rayos catódicos donde las bobinas de deflexión del haz están sincronizadas con el barrido del haz de electrones en el microscopio. Modulando la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos se obtiene finalmente un registro punto a punto en la pantalla que es precisamente la imagen electrónica proporcionada por el microscopio. Actualmente la visualización se realiza en la pantalla de una computadora. [12]

Una ventaja que presenta este análisis es que puede ser utilizado para cualquier material sólido que se encuentre libre de aceite y agua, la condición esencial es que la muestra que se desee analizar sea conductora y en caso de que no se cumpla dicha condición, debe ser recubierta con una película delgada de algún material conductor, con un grosor del orden de unos pocos nanómetros hasta 10 nanómetros (p, ej., grafito, oro, plata, cromo, etc.). Además también es importante que las muestras a analizar se encuentren limpias y sean resistentes al alto vacío del instrumento.

La información principal que se puede obtener del estudio de un espécimen por medio del SEM consiste en: observación de topografía superficial y determinación de tamaño de micropartículas. De forma complementaria, al medir los rayos-X emitidos por la muestra como consecuencia del bombardeo con electrones, es posible obtener la composición química (por elemento) puntual, lineal y por mapeo

[11], lo que constituye la técnica de espectrometría de fluorescencia o EDS (energy dispersive spectroscopy).

#### Perfilometría de contacto

Esta técnica tiene como principales ventajas el ser rápida, sencilla y no destructiva. A grandes rasgos, consiste en la medida de un escalón (el cual puede ser formado mediante el ataque químico de una zona de la película o como se realizó en este trabajo experimental; cubriendo una zona del sustrato previo a realizar el depósito con algún material que impida el paso de las especies a esta zona y su adhesión). El perfilómetro registra continuamente el perfil de alturas mientras hace un recorrido por el sustrato, dentro de dicho perfil también se mide la altura del escalón. A partir de la diferencia de alturas entre el espesor final de la película y la altura del escalón podemos conocer cuál es el espesor real obtenido durante el depósito.

En la actualidad, en el mercado es posible encontrar una gran cantidad de perfilómetros además de diferentes tipos de estos, los cuales pueden ser de contacto y ópticos. Existe también un perfilómetro de superficie (conocido también como perfilómetro stylus) éste es una herramienta útil para conocer y analizar la textura superficial de la muestra de interés, ya que ofrece una imagen topográfica de su superficie, dándole así al usuario la oportunidad de determinar la rugosidad de la misma.

En cuanto a la caracterización de películas delgadas, la medición de espesores juega un papel sumamente importante. Ésta se realizó utilizando un perfilómetro, marca Dektak. Este dispositivo posee una punta móvil que durante la ejecución de la prueba está en contacto con la muestra. Dicha punta se desplaza sobre la superficie de la muestra, aplicando una fuerza constante sobre la misma (claramente la longitud que recorra y la magnitud de fuerza que aplique la punta dependerá de la muestra de interés). La punta se encuentra conectada a un sistema de medición, el cual registra los desplazamientos verticales que presenta ésta durante su recorrido, estos posteriormente son enviados a un computador, es de esta forma como se logra determinar la variación de espesores.

#### Perfilometría Óptica

Los perfilómetros ópticos miden los detalles topográficos, así como la forma y alturas, con una resolución nanométrica. Además, poseen la capacidad de producir un mapa topográfico en 3D de la textura superficial y rugosidad de la muestra sin tener contacto con la superficie.

En específico el perfilómetro que se utilizó para la caracterización de las muestras de estudio, es ideal para medir cualquier tipo de superficie; desde súper suaves o lisas hasta las que son muy rugosas, tiene una precisión sub-nanométrica e independencia del campo de visión. Además tiene la capacidad de realizar mediciones de planicidad, rugosidad, pasos largos y segmentos, películas delgadas y pasos inclinados en un rango de alturas que van desde  $< 1$  nm hasta 20 mm. Resulta importante mencionar que además éste posee un software de sistema de control y análisis de datos que incluye mapas 3D interactivos, información topográfica cuantitativa, navegación intuitiva a través de la medición, SPC integrados con estadísticas, graficas de control, etc.

El equipo da valores de  $S_a$ ,  $S_q$  y  $S_z$ . Los conceptos de dichas medidas se presentan a continuación:

$S_a$ : Altura media aritmética de la superficie. Los parámetros  $S_a$  y  $S_q$  representan una medida general de la textura que comprende la superficie.  $S_a$  y  $S_q$  son insensibles para diferenciar picos, valles y el espaciamiento de las diversas características de textura.

$S_q$ : Raíz de la altura cuadrada media de la superficie.

$S_z$ : Altura máxima de la superficie.

### Nanoidentación

Las pruebas más comunes para determinar la dureza de algún material son conocidas como pruebas de macro o microdureza, esto es porque las indentaciones poseen dimensiones de micras o milímetros. Entre las principales ventajas que presentan dichas pruebas podemos mencionar que son económicas, sencillas y rápidas. Mientras que en las desventajas encontramos que sólo pueden ser utilizadas con muestras a macroescala.

Por su parte, la nanoidentación es la prueba de dureza que, como su nombre lo dice, se efectúa en una escala de longitud nanométrica. Para la ejecución de ésta, se emplea una pequeña punta de diamante, la cual es la responsable de indentar el material de interés, la carga aplicada es medida comúnmente con una resolución de microneutons y subnanómetros, respectivamente.

Para trabajos experimentales como el que se presenta en este escrito, dicha técnica es altamente útil ya que nos permite medir las propiedades mecánicas de películas delgadas depositadas sobre sustratos. Una ventaja de esta técnica de medición de dureza es que puede ejecutarse con una alta precisión en cuanto al posicionamiento de la punta móvil, permitiendo así realizar mediciones a granos específicos o de interés. Los nanoidentadores disponen de microscopios ópticos y



además de proporcionar valores de dureza, también es posible conocer el módulo de elasticidad del material de interés.

Las puntas de los nanopenetradores vienen en una variedad de formas. A una forma común se le conoce como penetrador de Berkovich, el cual es una pirámide con tres lados. La primera etapa de una prueba de nanoindentación involucra el desarrollo de indentaciones sobre un patrón de calibración. La sílice fundida es un patrón de calibración común debido a que tiene propiedades mecánicas homogéneas y bien caracterizadas (módulo de elasticidad  $E= 72$  GPa y razón de Poisson  $\nu=0.17$ ). De forma general, la dureza de un material determinada por la nanoindentación se calcula como:

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{A_c}$$

Donde  $A_c$  es el área de contacto de la punta del penetrador y  $P_{\text{máx}}$  representa el valor de carga máxima aplicada. La dureza (determinada por la nanoindentación) por lo regular se reporta en unidades GPa y los resultados de indentaciones múltiples por lo general se promedian para incrementar la precisión [13].

### Materiales compuestos

Un material compuesto se produce a partir de combinar dos o más fases o materiales y su principal objetivo es obtener una combinación de las propiedades de los materiales que lo conforman. Todos los materiales compuestos están formados por; una matriz, que es la fase continua que rodea a la segunda fase, y por una fase dispersa, la cual sirve de refuerzo dentro de la matriz. Las posibles combinaciones de estos materiales son las siguientes:

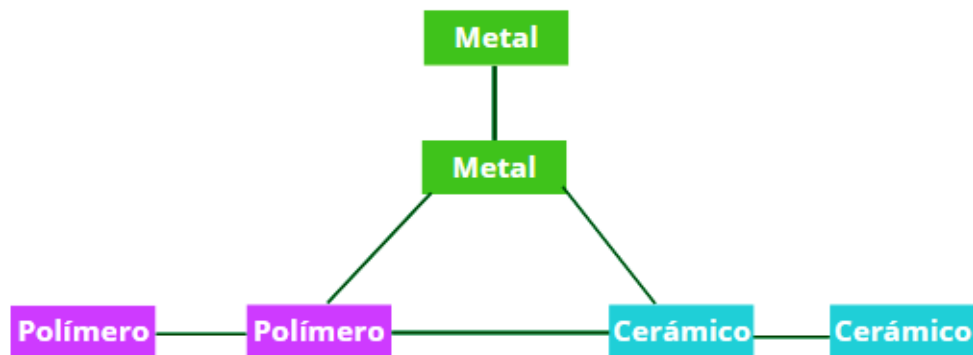


Figura 11. Combinaciones posibles para la formación de materiales compuestos.

Por otro lado, dentro de la clasificación que hay de materiales compuestos encontramos los que son reforzados con partículas, en estos la fuerza de cohesión existente entre la interfase matriz-partícula está directamente relacionada con la cantidad que incrementen las propiedades originales de la matriz. En la mayoría de estos compuestos la matriz es más blanda y dúctil que la fase dispersa, las partículas de la fase dispersa tienden a restringir el movimiento de la matriz, es por esta misma razón que las propiedades mecánicas aumentan al incrementarse la cantidad de partículas.

Ahora bien, las propiedades que presente el compuesto dependen de las propiedades de las fases constituyentes, las proporciones relativas (fracción volumen) y la geometría de la fase dispersa. Existe una regla de las mezclas, la cual predice que el módulo elástico del compuesto ( $E_c$ ) está comprendido entre un máximo y un mínimo y es función de la fracción de volumen:

Máximo:  $E_c = E_m V_m + E_f V_f$

Mínimo:  $E_c = \frac{E_m E_f}{E_m V_f + E_f V_m}$

En donde:  $V_m = 1 - V_f$ ,

$E_m$ : Módulo de Young de la matriz

$E_f$ : Módulo de Young de la fase dispersa

$V_m$ : %volumen de la matriz

$V_f$ : %volumen de la fase dispersa m

# Capítulo 3

## Procedimiento experimental

Para la realización de las películas de Cu-Nb se utilizó la técnica de pulverización catódica con magnetrón con erosión simultánea de dos blancos, o también conocido como co-depósito (figuras 12 y 13). El equipo utilizado se muestra a continuación, presentando también en cada una de las figuras las partes que lo conforman:

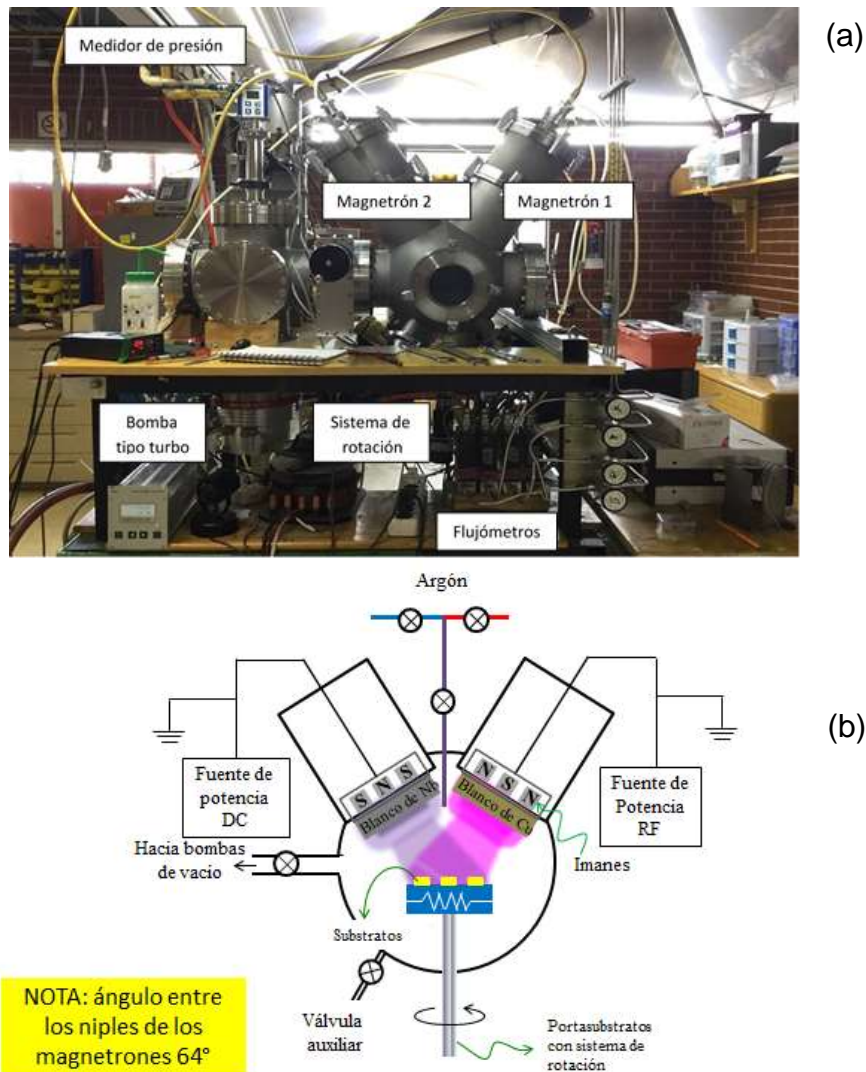


Figura 12. (a) Cámara de depósito (b) Esquema de la cámara de depósito.

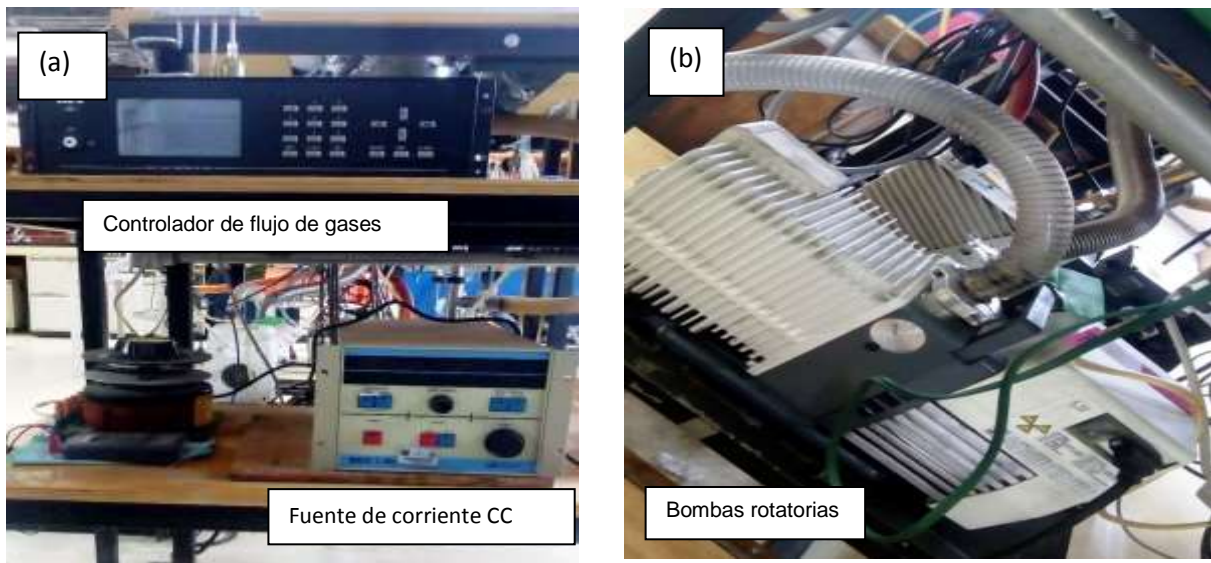


Figura 13. (a) Controlador de flujo de gases, fuente de poder CC (b) bombas rotatorias.

Como podemos observar tanto en las figuras 12 y 13, dicho equipo está conformado por varias partes; comenzando por una cámara de depósito; dentro de ésta se encuentra colocado el portasustratos, un protector de sustratos o “shutter” que como su nombre lo dice, sirve para evitar la exposición de los sustratos con las especies producidas por los blancos y de la misma manera nos facilita controlar y ser más exactos con los tiempos de depósito. Por otra parte también podemos encontrar los dos blancos, en este caso metálicos (cobre y niobio) acoplados a los dos magnetrones y situados con un ángulo de  $64^\circ$  entre ellos. El equipo también está constituido por un sistema de vacío, que a la par está conformado por dos bombas mecánicas rotatorias; una cuya principal función es producir un vacío primario y la otra como respaldo para obtener un alto vacío (bomba tipo turbo). Las potencias son suministradas mediante dos diferentes fuentes; una de corriente directa (DC) y otra de corriente alterna a radiofrecuencia (RF). Por último, este aparato también cuenta con un medidor de presión, un sistema cuya función es controlar el flujo de gases y otro de control de temperatura de los sustratos.

## Metodología

### Preparación de sustratos

Tanto a los sustratos de acero como a los de silicio se les realizó una preparación antes de llevar a cabo cualquier depósito. Sin embargo dicha preparación fue distinta para las obleas de silicio y para las láminas de acero; en el primer caso, la

limpieza se hizo utilizando acetona, isopropanol y agua destilada. Mientras que los sustratos de acero fueron desbastados utilizando lijas del número 100, 120, 180, 280, 360, 400, 600, 1000, 1200, 1500 y 2000, después fueron pulidos utilizando alúmina de 1  $\mu\text{m}$  y 0.03  $\mu\text{m}$  respectivamente como abrasivo hasta obtener un acabado espejo, seguido de un baño ultrasónico con acetona, isopropanol y agua destilada por 15 minutos en cada uno de estos solventes. Finalmente y después de secar los dos tipos de sustratos, se seleccionaba uno de ellos tanto de acero como de silicio con el fin de marcar un “escalón” sobre él utilizando un plumón. Dicho escalón nos serviría más adelante para determinar el espesor obtenido en cada película con ayuda del perfilómetro óptico.

#### Realización de películas de Cu-Nb

Posterior a la preparación de sustratos el proceso realizado para cada una de las películas es el que se menciona a continuación: se colocaron sobre el portamuestras (disco metálico), se cerró la cámara y con ayuda de una llave fija se apretaron los tornillos de la misma. Una vez realizado esto, se llevó a cabo el primer vacío que tiene como objetivo eliminar sustancias contaminantes que afecten el depósito o la superficie del sustrato. La presión base fue de 8 mTorr, una vez que se llegó a esta presión, se mantuvo durante aproximadamente 12 horas, pasado este tiempo se abrió la llave de los gases para inyectar argón y enseguida se prendieron las fuentes de poder de cada uno de los blancos, tanto de cobre como de niobio, luego se hizo rotar el portasustratos y finalmente se abrió el shutter, es en este momento a partir del cual se comienza a contar el tiempo del depósito. El parámetro utilizado para controlar el plasma en cada blanco fue la corriente aplicada, por lo que se utilizará la terminología de  $I_{\text{Nb}}$  y  $I_{\text{Cu}}$ , para referirnos a la corriente aplicada al blanco de niobio y al de cobre, respectivamente. Al finalizar el tiempo establecido para cada película, se cerró el “shutter”, se apagaron las fuentes de poder y se cerró el flujo de argón.

Puesto que el cobre posee una mayor tasa de depósito comparado con el niobio y dado que deseábamos obtener películas con un alto contenido de niobio o mayor al del cobre, se decidió establecer una corriente aplicada para cobre pequeña, la cual decreció en las últimas películas, mientras que la del niobio aumentaba, tal como se muestra en la tabla 2.

Resulta importante mencionar que para la formación de las películas delgadas de Cu-Nb en las cuales se basa este trabajo experimental, es decir las películas de estudio, fue necesario hacer algunos depósitos previos que nos sirvieran de guía para conocer el tiempo de depósito necesario a partir del cual obtendríamos el espesor mínimo deseado, que en este caso corresponde a una micra. Estos se realizaron utilizando como sustrato obleas de silicio, a las cuales se les pintó una línea con plumón indeleble antes de llevar a cabo el depósito. Al finalizar éste, se

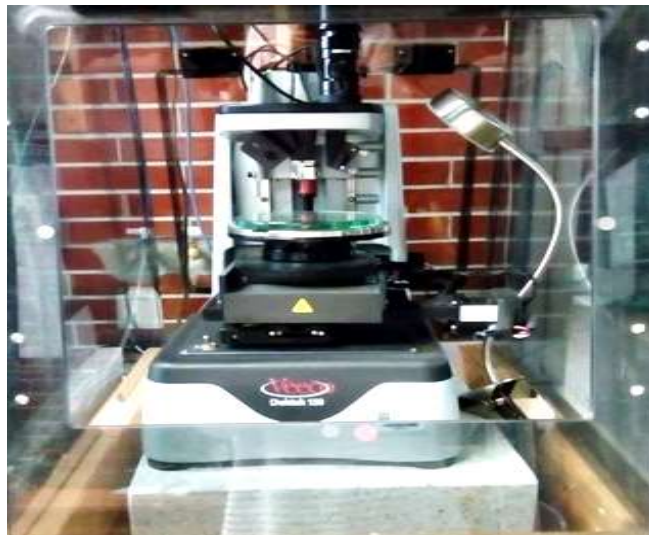
limpió dicha línea con ayuda de acetona y un cotonete y en seguida se midió el espesor obtenido de cada una de las películas.

Una vez conocidos los tiempos necesarios para obtener los espesores deseados, se realizaron los depósitos de interés, que en este trabajo son identificados de la siguiente manera: CN0, CN1, CN2, CN3, CN4, CN5 y CN6. Para cada uno de ellos se colocaron 3 láminas de silicio y 3 de acero dentro de la cámara. Al finalizar los depósitos se tomó un sustrato de acero y uno de silicio de cada muestra y se le realizó un tratamiento térmico a 500°C en vacío. El resto de las películas fueron utilizadas para la caracterización del material con ayuda de distintas técnicas que se mencionarán más adelante.

## Técnicas de caracterización

### *Medición de espesores*

Estas mediciones se realizaron utilizando el equipo Veeco, modelo DEKTAK 150 (figura 14). Para que se pudieran llevar a cabo fue necesario que cada uno de los sustratos incluyera ya el escalón antes mencionado. Las mediciones se realizaron procurando que la punta del equipo siguiera una trayectoria que partiera del escalón y finalizara en la película creada, para de esta forma poder saber la diferencia de espesores entre ambos y así determinar el espesor real de la película.



*Figura 14.-Pefilómetro mecánico Dektak 150 (vista frontal)*



### *Determinación de estructura cristalina y propiedades estructurales de las películas.*

Esto se realizó utilizando un difractor de rayos-X marca RIGAKU, modelo Ultima IV (figura 15). Haciendo las mediciones en modo Bragg-Brentano, dentro del intervalo de  $2\theta$  entre  $25^\circ$  y  $85^\circ$  y con un paso de  $0.02^\circ$  y con velocidad de barrido de  $1^\circ/\text{min}$ .



*Figura 15.- Difracción de rayos-X- Rigaku ULTIMA IV*

### *Determinación de la dureza y módulo de young mediante Nanoindentación*

Para poder conocer los valores de dureza y módulos de young de cada una de las películas se les realizó una nanoindentación aplicando una carga ( $3\text{mN}$  y  $5\text{mN}$ ) utilizando el nanoindentador marca Nanovea, MODELO CB500 (figura 16). Para poder obtener un valor representativo de cada muestra fue preciso realizar mínimo 5 indentaciones con una considerable distancia de separación entre ellas.



*Figura 16.- Nanoindentador Nanovea, MODELO CB500.*

### *Evaluación de la morfología superficial y transversal mediante MEB y medición de la composición por EDS*

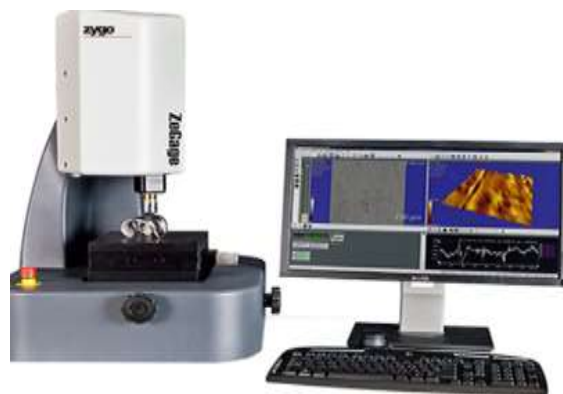
Con el objetivo de observar la morfología de las películas al agregar distintas cantidades de niobio a cobre, además de la sección transversal de las mismas se utilizó el microscopio electrónico de barrido, marca JEOL-7600F que se muestra en la figura 17, aplicando un voltaje de aceleración de 10 kV. Las imágenes fueron tomadas con aumentos de 50, 000; 75 000 y 100 000. De manera simultánea, se utilizó el MEB para determinar los porcentajes de cobre y niobio presentes en las muestras.



*Figura 17.- SEM JEOL 7600.*

### *Perfilometría Óptica*

Con el fin de conocer la rugosidad de las muestras, se colocaron las películas depositadas sobre sustratos de acero en el perfilómetro óptico y en seguida se tomaron fotografías tanto ópticas, en 2D y 3D de cada una de las películas a distintos aumentos: 20x, 50x y 100x, utilizando el equipo que se muestra en la figura 18. Se seleccionaron las imágenes donde se observara de mejor forma la rugosidad individual de las películas.



*Figura 18.-Perfilómetro óptico Zygo.*



# Capítulo 4

## Resultados

Para obtener la velocidad de crecimiento o tasa de depósito de las películas individuales de cobre y niobio, se fijaron condiciones de presión (5 mTorr), flujo de argón y voltaje-corriente aplicados a cada blanco individual realizando depósitos a diferentes tiempos:

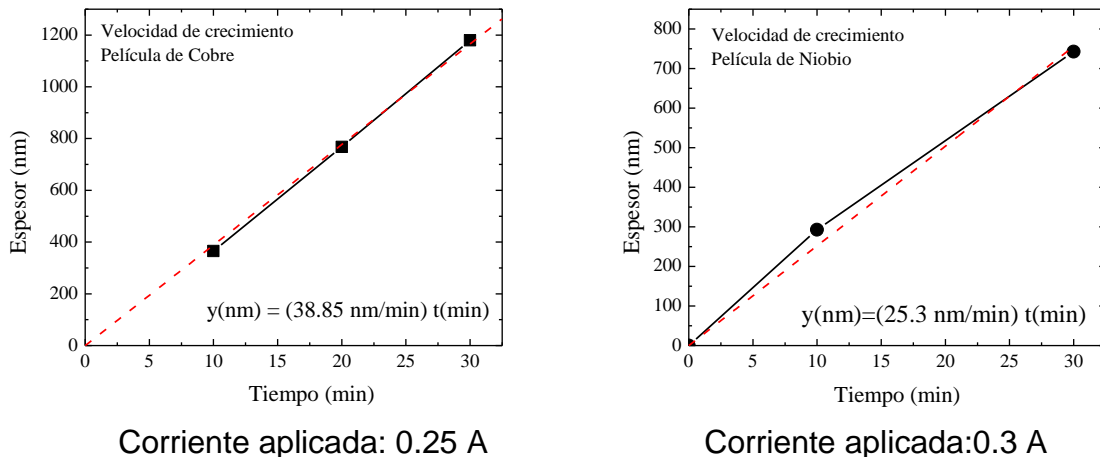


Figura 19.- tasas de depósito para cobre y niobio.

Es a partir de esta ecuación de la recta de donde se obtiene la velocidad de crecimiento (tasa de depósito), la cual resultó mayor para el cobre que para el niobio. Con esto sabemos que se necesitan al menos 25 minutos para una película de 1  $\mu\text{m}$  de cobre y 40 min para una de niobio.

Sin embargo, al activarse los dos plasmas de forma simultánea para realizar las películas de Cu-Nb, también se observan modificaciones en dichas tasas de depósito, por lo que se realizaron estimaciones del efecto de aumentar la corriente aplicada a cada blanco de forma individual en la tasa de depósito de las películas de Cu-Nb.

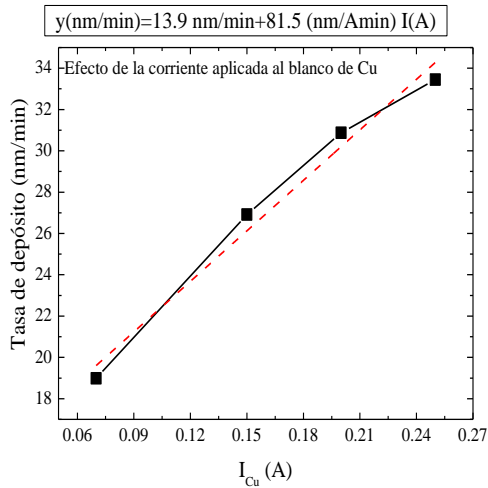


Figura 20: Tasa de depósito para CuNb, fijando  $I_{Nb}$  (0.3 A).

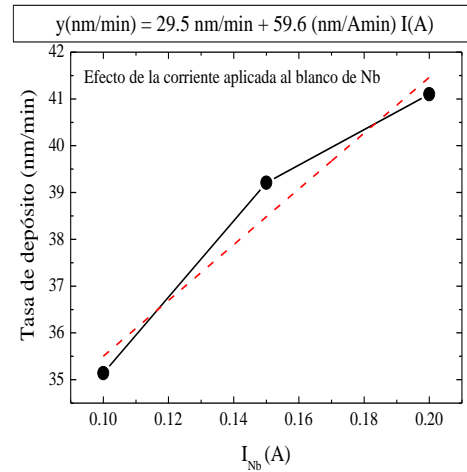


Figura 21.- Tasa de depósito para CuNb, fijando  $I_{Cu}$  (0.25 A).

A continuación, en las siguientes ecuaciones (1 y 2) se presenta un ejemplo de cómo se corrigieron las tasas de depósito con el fin de encontrar el tiempo necesario para los depósitos de espesor definido.

En el caso de la tasa de depósito de cobre se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y \left( \frac{nm}{min} \right) = 13.9 \left( \frac{nm}{min} \right) + 81.5 \left( \frac{nm}{A \cdot min} \right) \times I(A) \dots \dots (1)$$

Para lograr un espesor deseado es de 1100 nm, con una corriente aplicada al banco de niobio de 0.3 A y una corriente de 0.06 A aplicada al blanco de cobre.

Sustituyendo, obtenemos:

$$espesor / tiempo = 13.9 \left( \frac{nm}{min} \right) + 81.5 \left( \frac{nm}{A \cdot min} \right) \times 0.06(A) \dots \dots (2)$$

$$\frac{1100 \text{ nm}}{t(\text{min})} = 18.79 \text{ nm/min} \therefore \text{se necesitan } t = 58.54 \text{ min}$$

De forma similar se reajustaron los tiempos para garantizar la obtención de depósitos con espesores superiores a 1  $\mu\text{m}$ , lo que a su vez permite asegurarnos de que al realizar las mediciones de dureza utilizando el equipo de nanoindentación, los valores obtenidos serán referentes a la película y no al conjunto sustrato-película.

## Espesores

Como se mencionó anteriormente, una vez conocido el tiempo mínimo necesario para obtener el espesor deseado se procedió a realizar los depósitos de interés empleando los tiempos que se muestran en la tabla 2. Posterior a esto y utilizando el perfilómetro mecánico se midieron los espesores reales obtenidos en cada una de las películas para confirmar que estos fueran superiores a la micra, dichos datos se encuentran en la siguiente tabla:

*Tabla 2.- Amperaje de cobre y niobio, tiempos y espesores obtenidos.  $\sigma$  es la desviación estándar de 10 mediciones realizadas sobre el mismo escalón*

Muestra	$I_{Cu}$ (A)	$I_{Nb}$ (A)	$I_{Nb}/(I_{Cu}+I_{Nb})$	Tiempo(min)	Espesor (nm)	$\sigma$ (nm)
CN0	0.25	0	0.0	50	1198	7
CN1	0.25	0.12	0.32	65	1400	7
CN2	0.25	0.25	0.50	54	1548	3
CN3	0.2	0.45	0.69	40	1582	11
CN4	0.06	0.3	0.83	60	1137	23
CN5	0.07	0.45	0.87	45	1612	20
CN6	0	0.3	1.0	60	----	

En la presente tabla podemos observar los amperajes aplicados tanto al blanco de cobre como al de niobio, seguidos de la relación que existe entre el amperaje aplicado al blanco de niobio con respecto a la suma de los amperajes aplicados a los blancos de ambos metales; es evidente que ésta va aumentando conforme se agrega una mayor cantidad de niobio. También se presentan los tiempos en los cuales se realizaron cada uno de los depósitos y finalmente los espesores obtenidos.

## Composición química de las películas

El paso a seguir es determinar las composiciones químicas de cada una de las muestras, esto se obtuvo mediante la técnica de fluorescencia de Rayos-X utilizando el microscopio electrónico de barrido. Los valores y los espectros obtenidos se muestran a continuación:

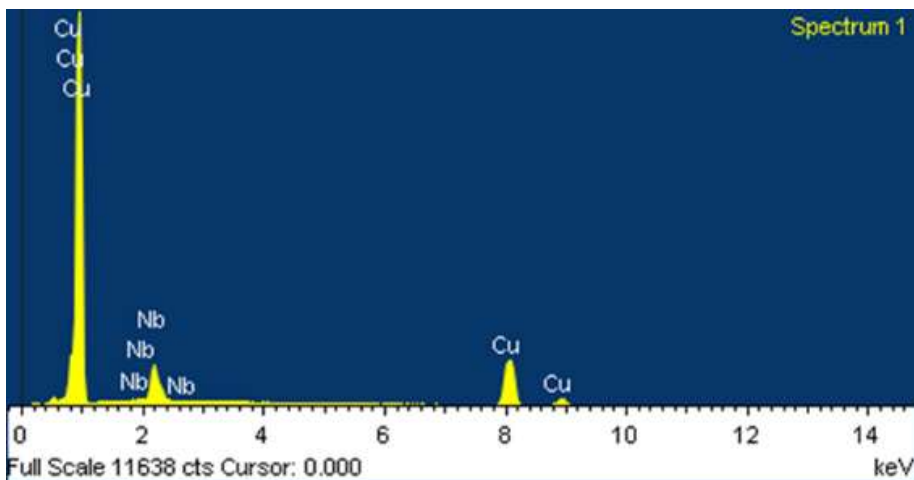


Figura 22: Composición química de la muestra CN1 obtenida por EDS.

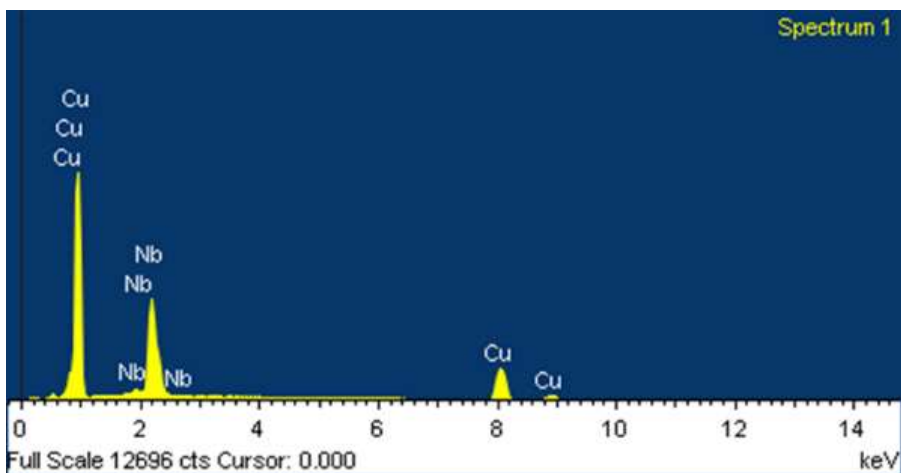


Figura 23: Composición química de la muestra CN2 obtenida por EDS.

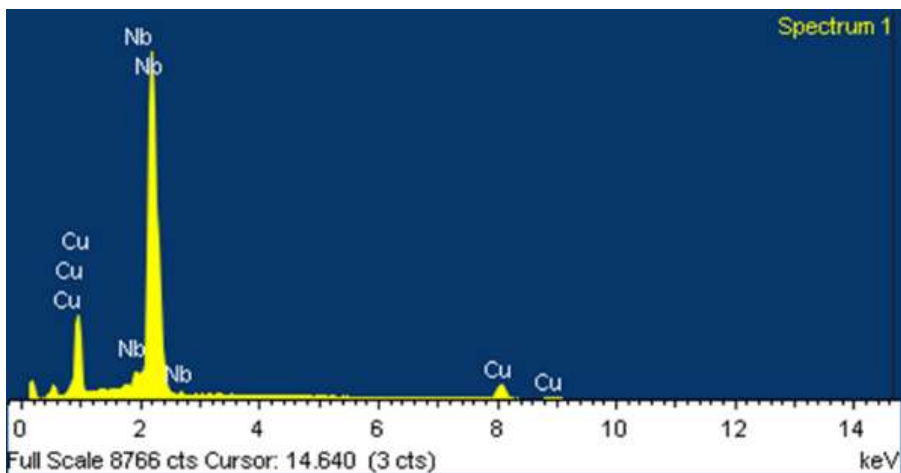


Figura 24: Composición química de la muestra CN3 obtenida por EDS.

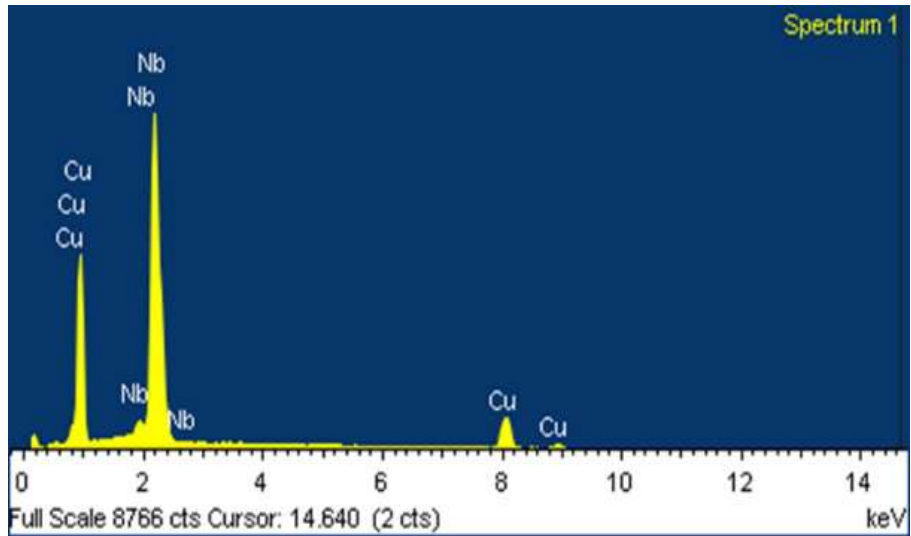


Figura 25: Composición química de la muestra CN4 obtenida por EDS.

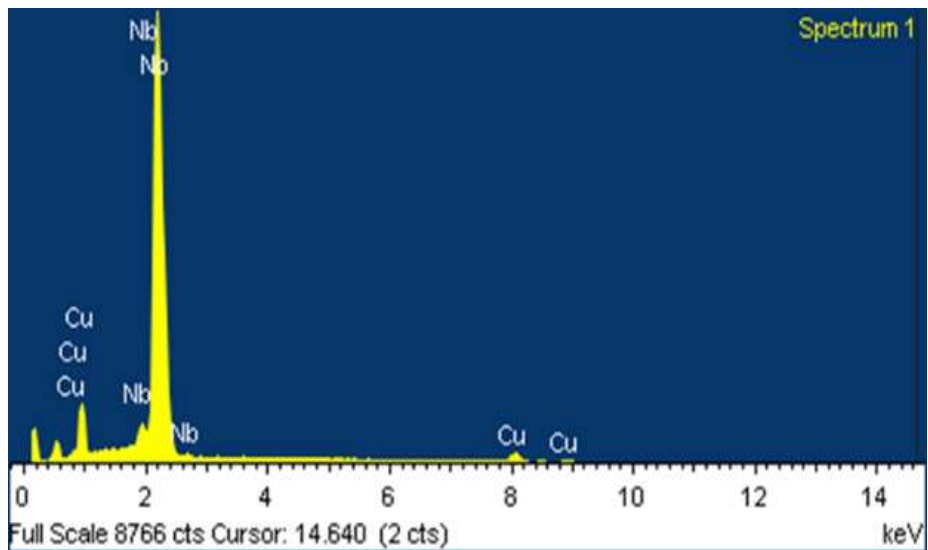


Figura 26: Composición química de la muestra CN5 obtenida por EDS.

En estas imágenes podemos observar que además del cobre y niobio no se detectan otros elementos presentes en grandes cantidades, ni siquiera oxígeno y carbono. Las composiciones químicas para cada una de las muestras se presentan en la tabla 3 y la figura 27:

Tabla 3.- Composición de cobre y niobio en cada una de las muestras.  $\sigma$  es la desviación estándar obtenida de 4-5 áreas medidas sobre una misma muestra

Muestra	Porcentaje de composición				
	%Cu	$\sigma$	%Nb	$\sigma$	
CN0	100		0		CN0
CN1	90.22	0.13	9.78	0.13	CN10
CN2	71.88	0.13	28.12	0.13	CN30
CN3	45.68	0.28	54.32	0.28	CN54
CN4	28.03	0.31	71.97	0.31	CN72
CN5	17.19	0.10	82.81	0.10	CN82
CN6	0		100		CN100

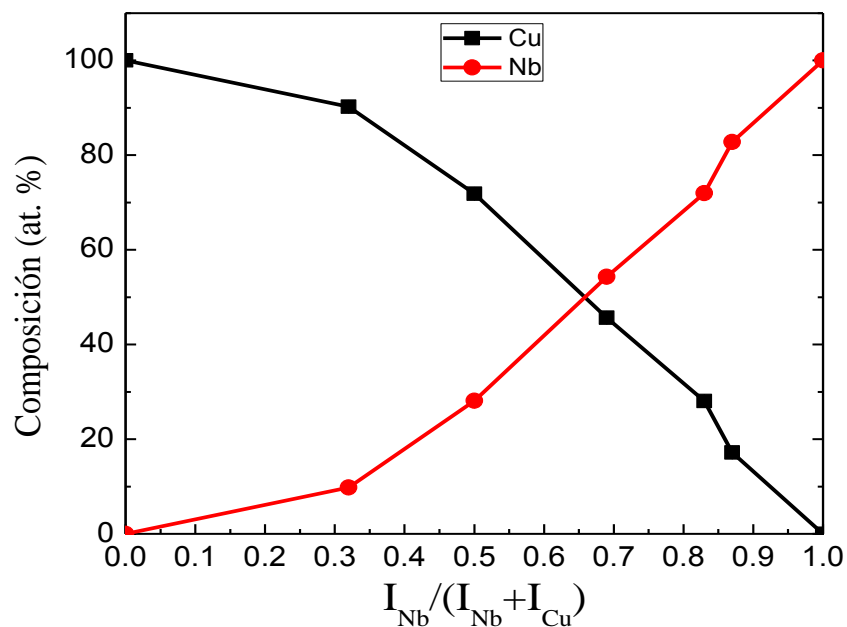


Figura 27: Gráfico de relación de composición de cobre y de niobio en función de la relación  $I_{Nb} / I_{Nb} + I_{Cu}$

En la figura 27 se aprecia que la cantidad de niobio aumenta casi linealmente con la relación de corrientes, después de aumentar la corriente aplicada al blanco de niobio a 0.12 A, mínimo valor en el que se pudo encender dicho plasma (ver tabla 2)

A partir de aquí se modifica la notación de los recubrimientos con el fin de reflejar el contenido de niobio, usando la notación de la última columna en la Tabla 3.

Cabe mencionar que después del tratamiento térmico se confirmaron las composiciones, demostrando que en las zonas donde no aparecían grietas o delaminaciones, se mantenían los mismos valores dentro del error experimental.

### Evaluación de la morfología superficial y transversal de las películas

De forma paralela al análisis de composición, con el SEM, se obtuvieron imágenes de la topografía, que nos permiten ver los cambios inducidos al aumentar la cantidad de niobio en el cobre, así como el efecto en la estructura cristalina al realizarle un recocido a 500° a las películas. Se capturaron las siguientes fotografías a distintos aumentos, sin embargo el aumento que se adecuó más a la observación de la evolución de la microestructura de las películas fue el de 50,000. Resulta importante mencionar que no se presentan imágenes para la muestra CN100 después de realizar el tratamiento térmico ya que esta muestra se delaminó.

Sin Recocido

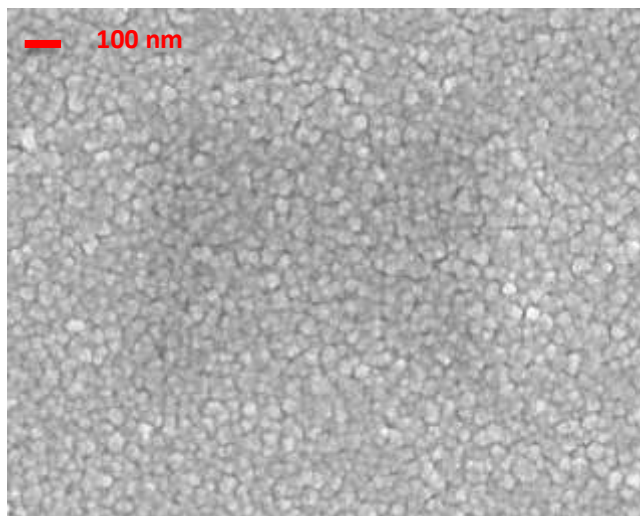


Figura 28: Imagen de SEM superficial de la muestra CN0.

Recocido a 500°C en vacío

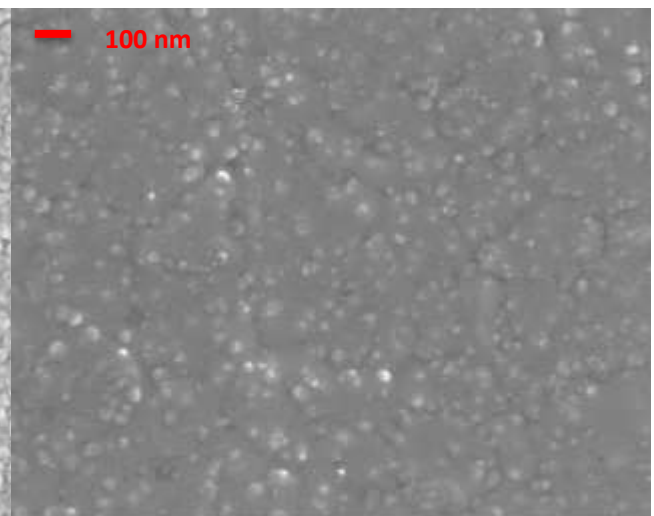


Figura 29: Imagen de SEM superficial de la muestra CN0 después del tratamiento térmico.



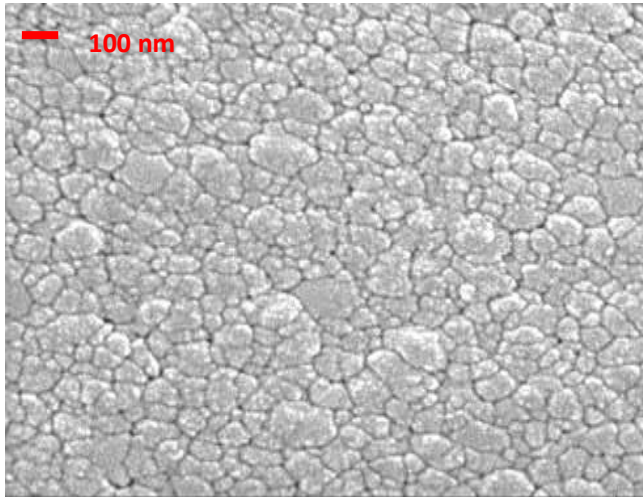


Figura 30: Imagen de SEM superficial de la muestra CN10.

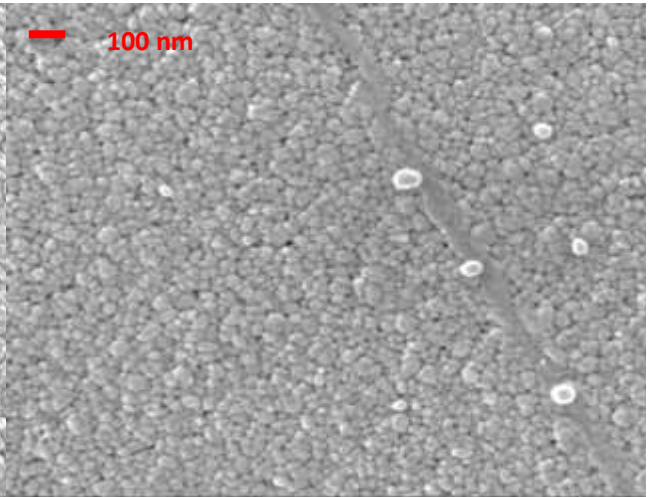


Figura 31: Imagen de SEM superficial de la muestra CN10 después del tratamiento térmico.

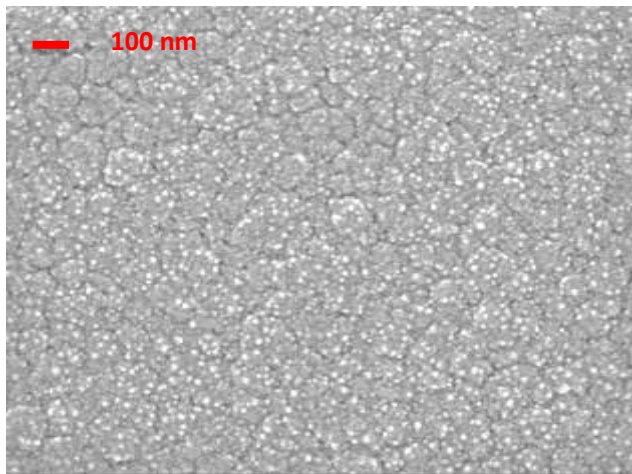


Figura 32: Imagen de SEM superficial de la muestra CN30.

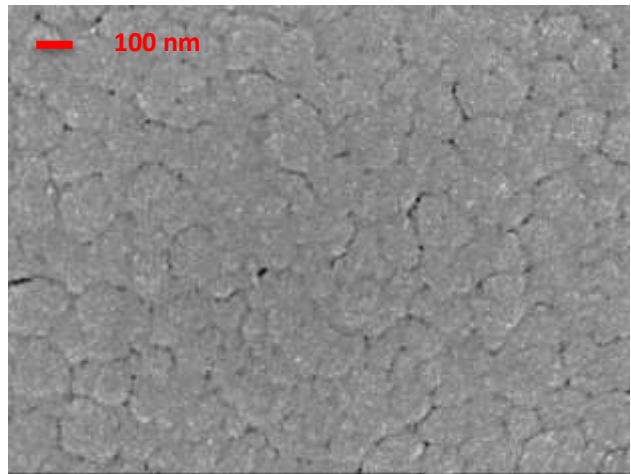


Figura 33: Imagen de SEM superficial de la muestra CN30 después del tratamiento térmico.

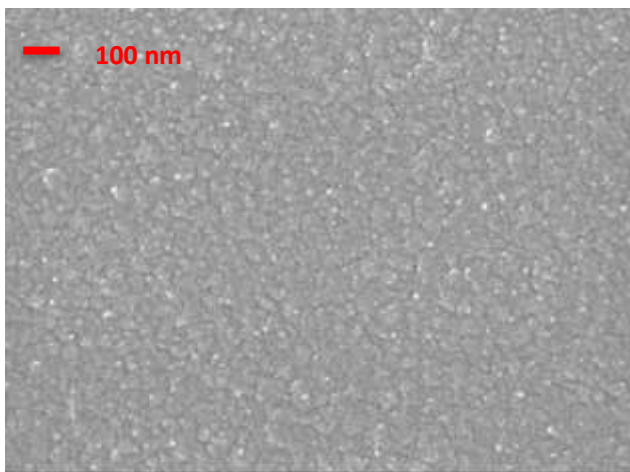


Figura 34: Imagen de SEM superficial de la muestra CN54.

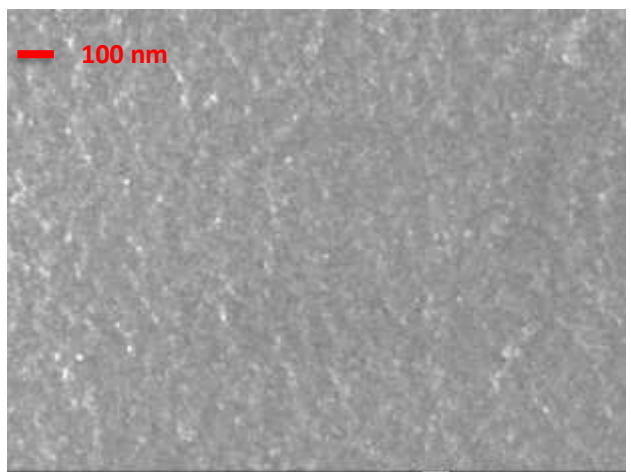


Figura 35: Imagen de SEM superficial de la muestra CN54 después del tratamiento térmico.



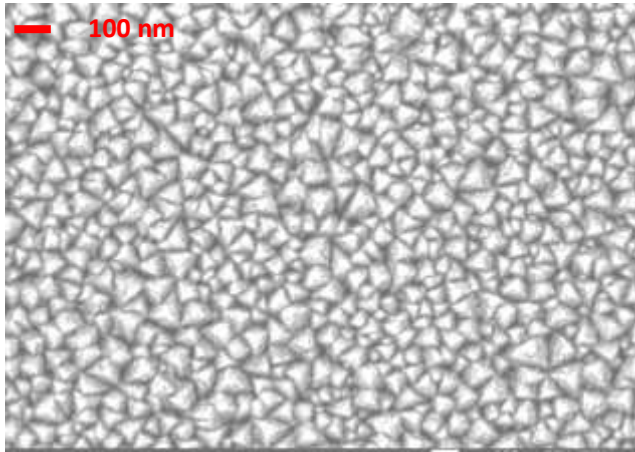


Figura 36: Imagen de SEM superficial de la muestra CN72.

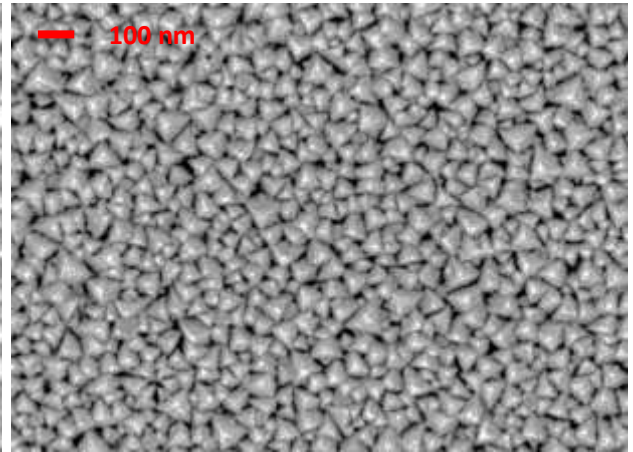


Figura 37: Imagen de SEM superficial de la muestra CN72 después del tratamiento térmico.

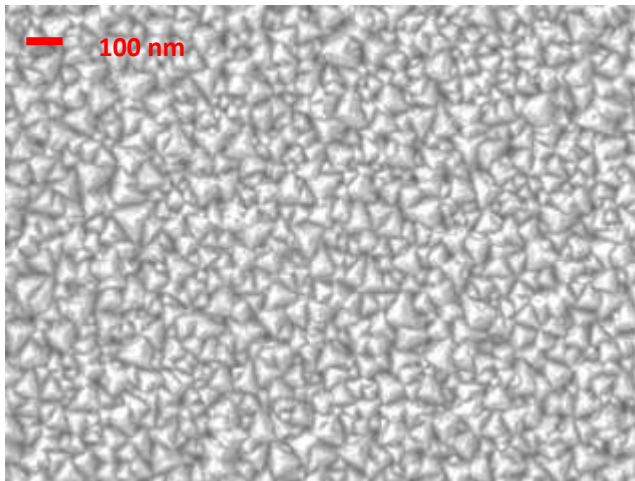


Figura 38: Imagen de SEM superficial de la muestra CN82.

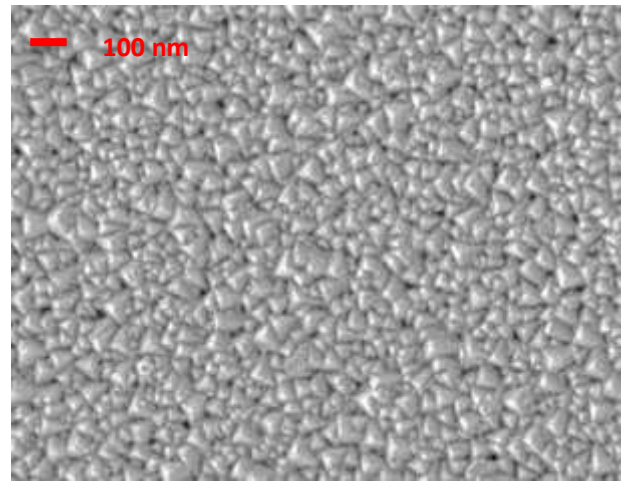


Figura 39: Imagen de SEM superficial de la muestra CN82 después del tratamiento térmico.

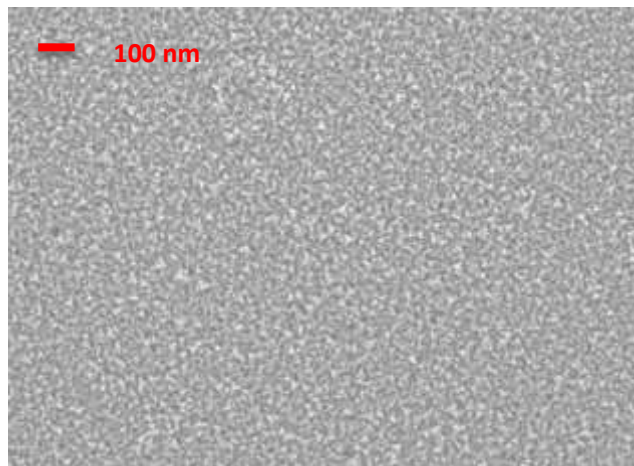


Figura 40: Imagen de SEM superficial de la muestra CN100 sin recocido.

En este punto resulta importante mencionar que yo llamaré “grano” a lo que observe en las imágenes de SEM y por otra parte llamaré dominio cristalino a los datos obtenidos por la técnica de DRX ya que estos dos conceptos no son sinónimos. Ahora bien, comenzando con la figura 28 que corresponde a CN0, es decir la película donde únicamente tenemos cobre podemos notar que presenta una microestructura homogénea, con un tamaño de grano pequeño y límites de grano bien definidos. Conforme a lo esperado, al realizarle el tratamiento térmico a la misma muestra (figura 29) se observa un aumento en el tamaño de grano inicial. Continuando con la muestra con menor cantidad de niobio, es decir CN10, podemos notar que previo al tratamiento térmico (figura 30) se exhibe una microestructura con un tamaño de grano más grande comparado con el de la película anterior y también menos homogénea ya que existe una notoria diferencia entre los tamaños de grano de la misma película, además de unos límites de grano bien definidos. En esta muestra y contrario a lo que podríamos esperar después del tratamiento térmico hubo una disminución considerable en el tamaño de grano (figura 31).

Para la película CN30, cuando el porcentaje de niobio aumenta a 30% (figura 32) se presenta una microestructura cuyo tamaño de grano es similar al de la película anterior, sin embargo a diferencia de ésta los límites de grano no son tan visibles. Al realizar el tratamiento térmico podemos notar un ligero aumento en el tamaño de grano inicial y cierta porosidad (figura 33). Misma que desaparece cuando el niobio aumenta a 54% (figura 34), donde ya no son apreciables los límites de grano ni los granos y este efecto aumenta con el tratamiento térmico (figura 35). Es importante mencionar, que aunque se alcanzan a ver algunos puntitos blancos dentro de la microestructura no fue posible identificar a que se debían. En una imagen de electrones secundarios, significarían puntos de mayor emisión, debidos a una mayor altura y cuando tratamos de ver si había cambios de composición, no se observaron diferencias.

En cuanto a las películas cuyo contenido de niobio es mayor comparado con el de cobre podemos notar un cambio drástico en las películas. En cuanto CN72 (figura 36), se presenta un cambio notorio en la forma del grano ya que ahora tiene una geometría triangular o piramidal, totalmente distinta a las películas con baja cantidad de niobio y también a CN0 que únicamente contiene cobre. Además de esto también podemos apreciar una disminución en el tamaño de grano comparado con las dos películas anteriores y en cuanto a los cambios producidos por el tratamiento térmico únicamente podemos notar una ligera disminución en el tamaño del grano (figura 37). Mismo caso se repite para la muestra CN82 (figuras 38 y 39) y finalmente en la figura 40 que corresponde a la película donde únicamente tenemos niobio CN100, se observa una morfología muy similar a la de

las películas CN72 y CN82, con la diferencia de que el tamaño de los granos es mucho más pequeño comparado con las dos muestras previamente mencionadas.

### Sección transversal

Para poder conocer cómo se lleva a cabo el crecimiento de los cristales y el comportamiento de los mismos después de realizarles un tratamiento térmico a las películas se obtuvieron una serie de imágenes de corte de transversal para cada una de ellas. Resulta importante mencionar que no se obtuvieron imágenes de las muestras CN82 y CN100 debido a que estas se delaminaron, el resto se presentan en las siguientes figuras 41-50:

Sin Recocido

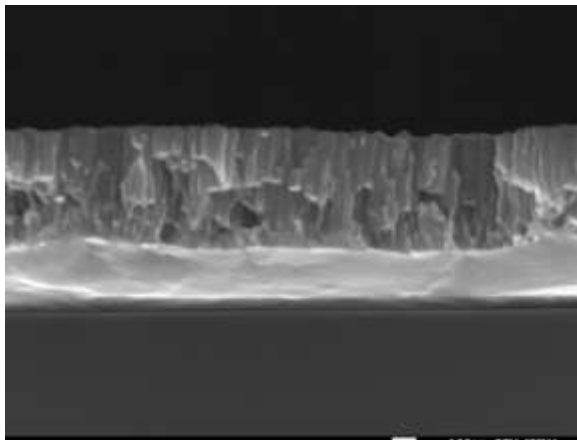


Figura 41: Imagen de SEM transversal de la muestra CNO

Recocido a 500°C en vacío

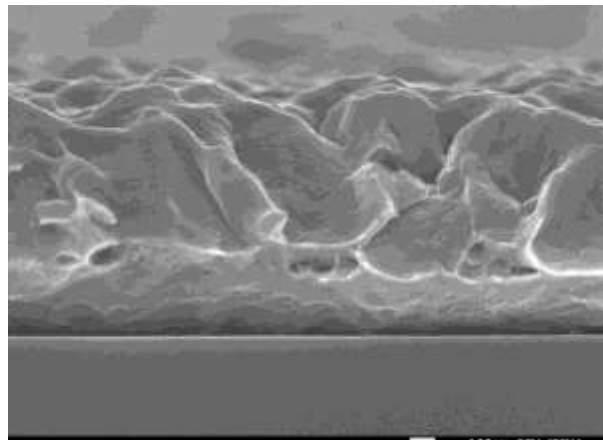


Figura 42: Imagen de SEM transversal de la muestra CNO después del tratamiento térmico.

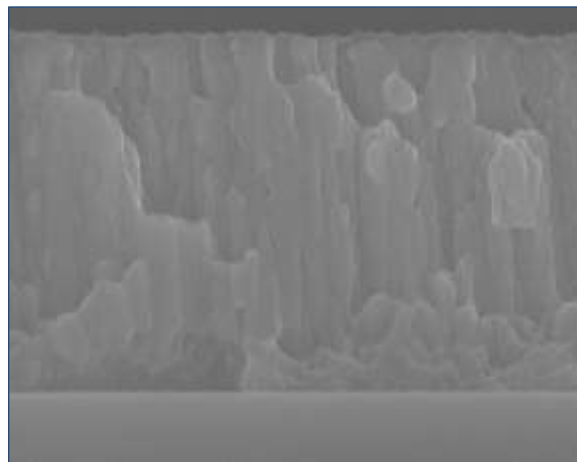


Figura 43: Imagen de SEM transversal de la muestra CN10.

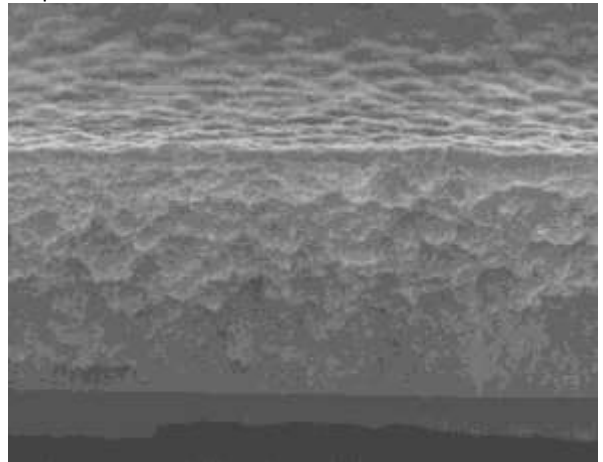


Figura 44: Imagen de SEM transversal de la muestra CN10 después del tratamiento térmico.

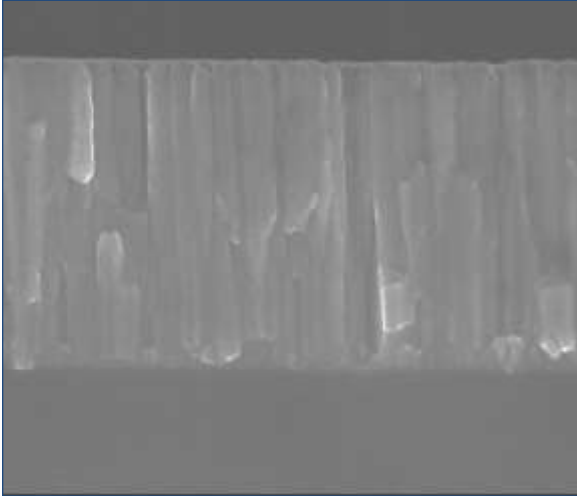


Figura 45: Imagen de SEM transversal de la muestra CN30.

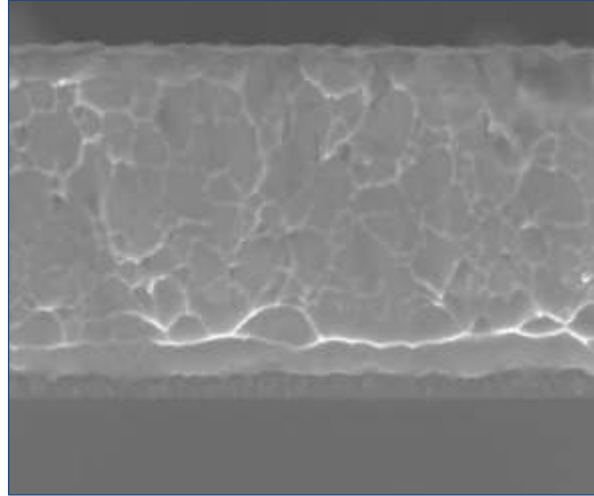


Figura 46: Imagen de SEM transversal de la muestra CN30 después del tratamiento térmico.

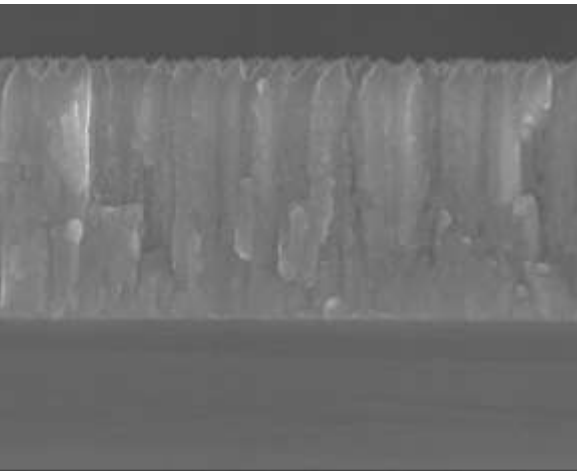


Figura 47: Imagen de SEM transversal de la muestra CN54.

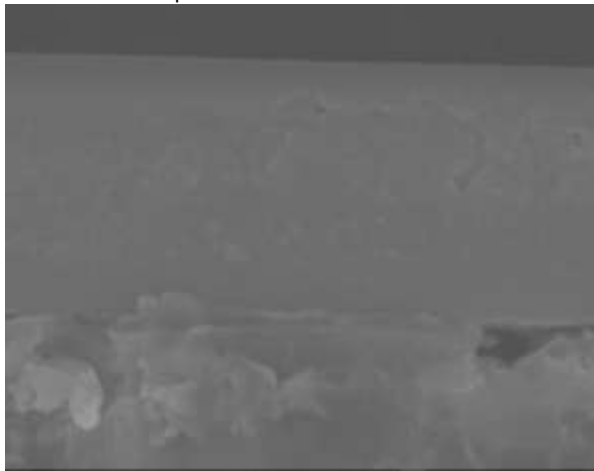


Figura 48: Imagen de SEM transversal de la muestra CN54 después del tratamiento térmico.

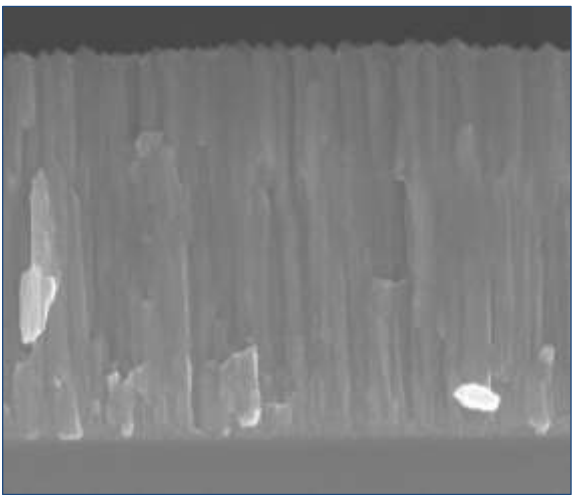


Figura 49: Imagen de SEM transversal de la muestra CN72.

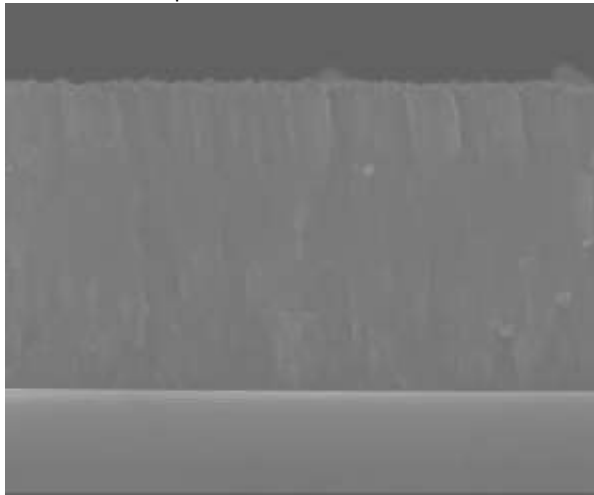


Figura 50: Imagen de SEM transversal de la muestra CN72 después del tratamiento térmico.

De forma general, podemos notar en las imágenes 41, 43 y 45 que corresponden a las muestras CN0, CN10 y CN30 respectivamente, que previo a realizar el tratamiento térmico se presentó un crecimiento columnar en las películas, además de una superficie “plana” en cada una de ellas. Es a partir de la figura 47, que corresponde a la muestra CN54, es decir donde comenzamos a tener una mayor cantidad de niobio que de cobre en las muestras, donde a pesar de que se mantiene la estructura columnar ésta presenta terminaciones facetadas, es decir en forma de triangulito como podemos ver también en la muestra CN72 (figura 49) Este tipo de morfología que presentan las superficies de las películas con mayores cantidades de niobio, complementan y coinciden lo previamente observado en las imágenes superficiales de SEM, ya que es a partir de la muestra CN54 (figura 34) donde desaparece la morfología circular o irregular que se presentó en las películas cuya cantidad de niobio era menor y comienza a observarse una estructura triangular o piramidal.

Por otra parte después de realizar el tratamiento térmico, podemos notar que la estructura columnar que se mencionó anteriormente se pierde y aparece una estructura formada por varios “cúmulos” unos encima de otros. Podemos destacar que conforme la cantidad de niobio aumentaba, es decir en las muestras CN72 y CN82 la estructura columnar está mejor definida comparada con las de las demás películas. Sin embargo, para estas mismas muestras la estructura transversal que se presenta después del tratamiento térmico son las menos definidas.

### Difracción de rayos-X

Las figuras que se presentarán a continuación (51-62) corresponden a los patrones de difracción de cada una de las películas de Cu-Nb tanto antes como después de realizarles el tratamiento térmico. Es importante mencionar que no se incluyen las películas CN100 ni antes ni después del tratamiento porque éstas se delaminaron. Para cada patrón de difracción observado, se indica la ficha de la base de datos utilizada para la identificación y los planos cristalinos presentes en la muestra.

Además, en las tablas 4-7 se presenta la información obtenida mediante el software PDXL-2 acerca del porcentaje de fases y tamaño de dominio cristalino obtenido para cada una de las muestras tanto antes como después del recocido. Las figuras que se presentan a continuación corresponden a las películas antes de realizar el tratamiento térmico.

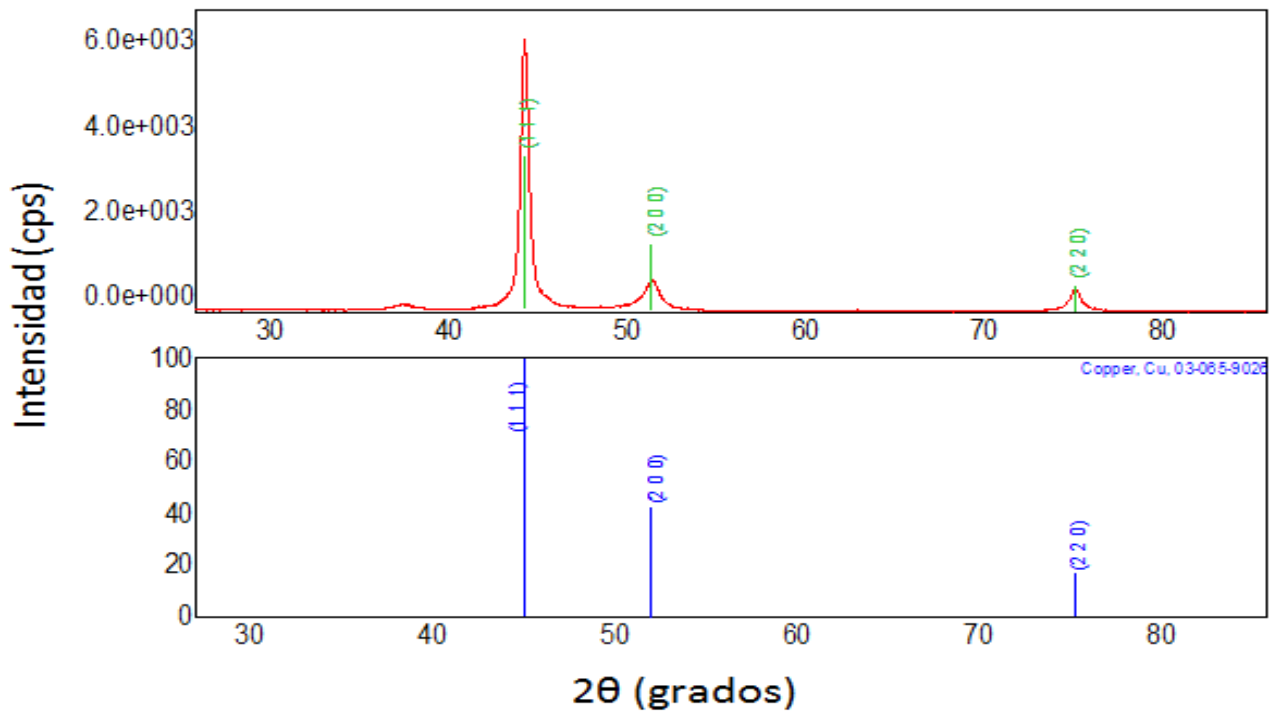


Figura 51.-Difractograma correspondiente a la muestra CN0.

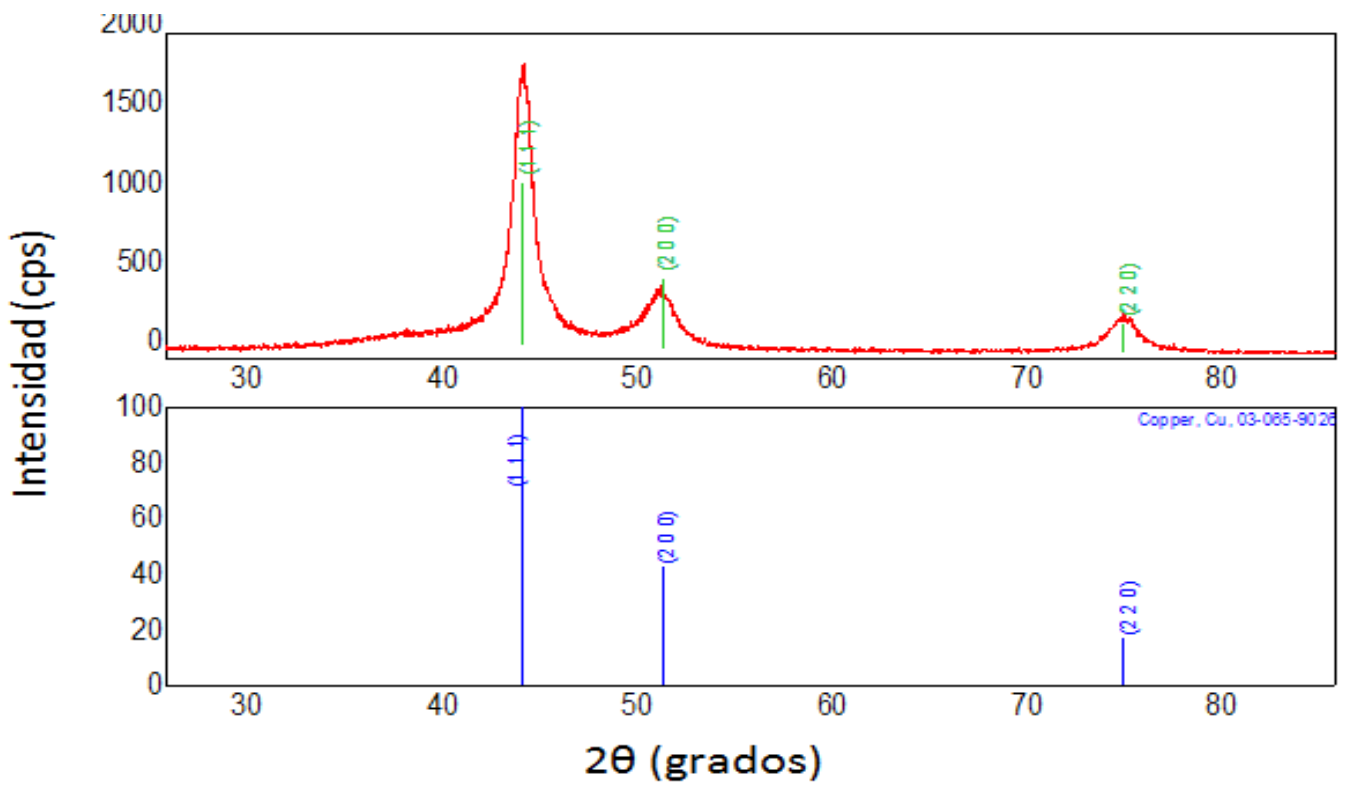


Figura 52.-Difractograma correspondiente a la muestra CN10

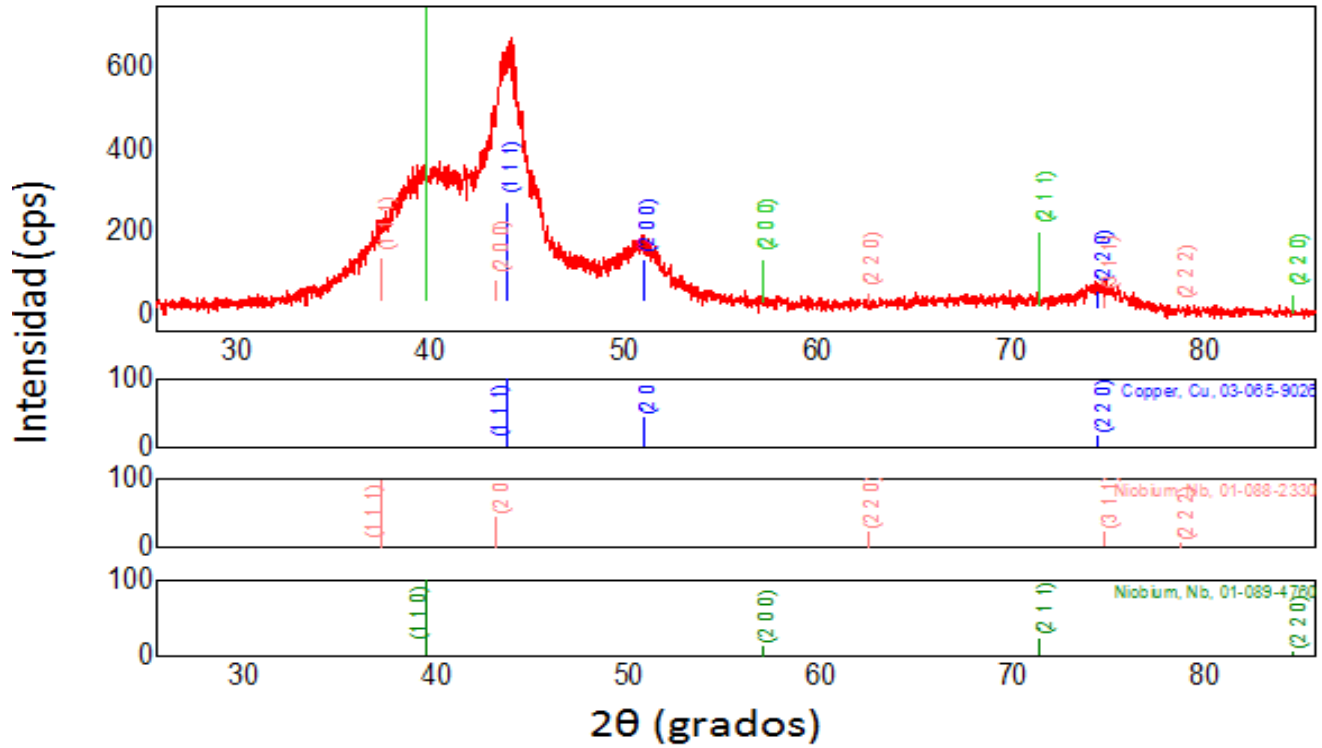


Figura 53.-Difractograma correspondiente a la muestra CN30.

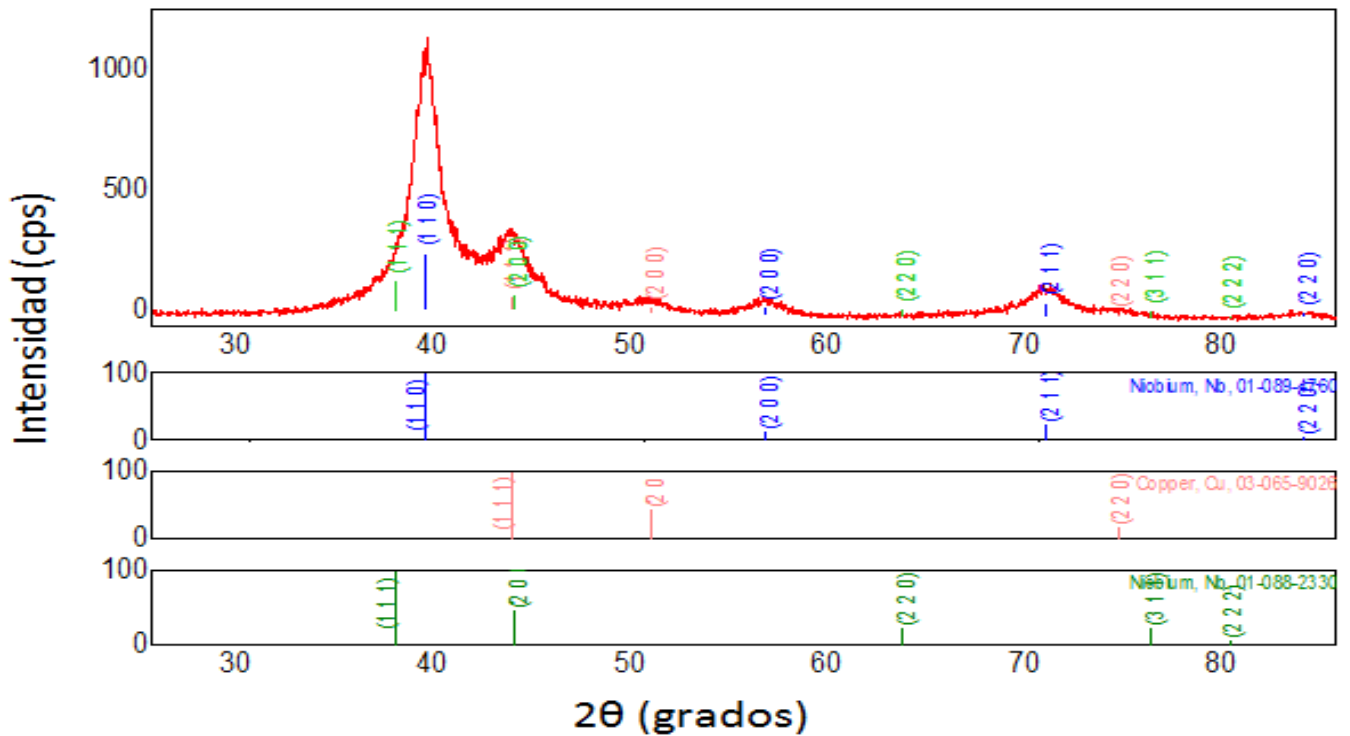


Figura 54.-Difractograma correspondiente a la muestra CN54.



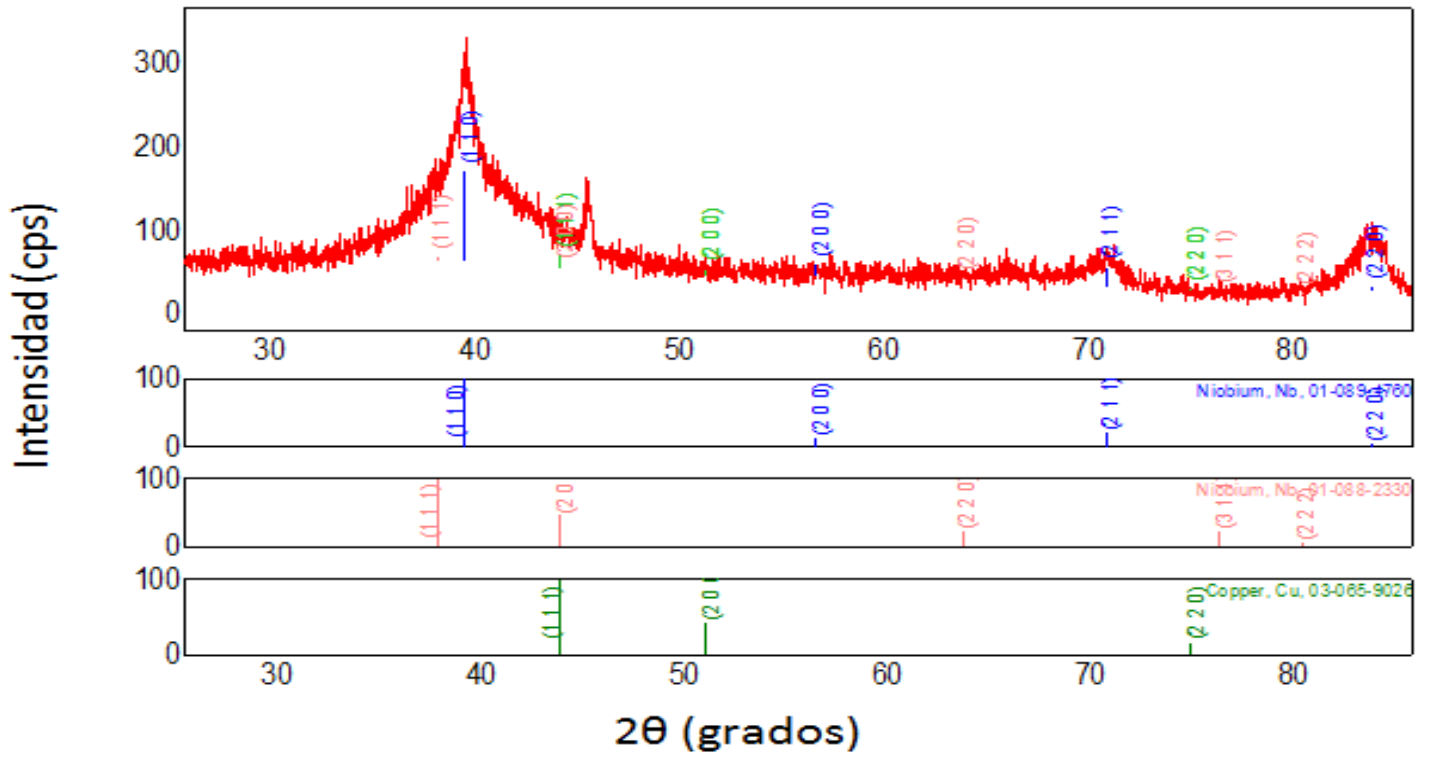


Figura 55.-Difractograma correspondiente a la muestra CN72.

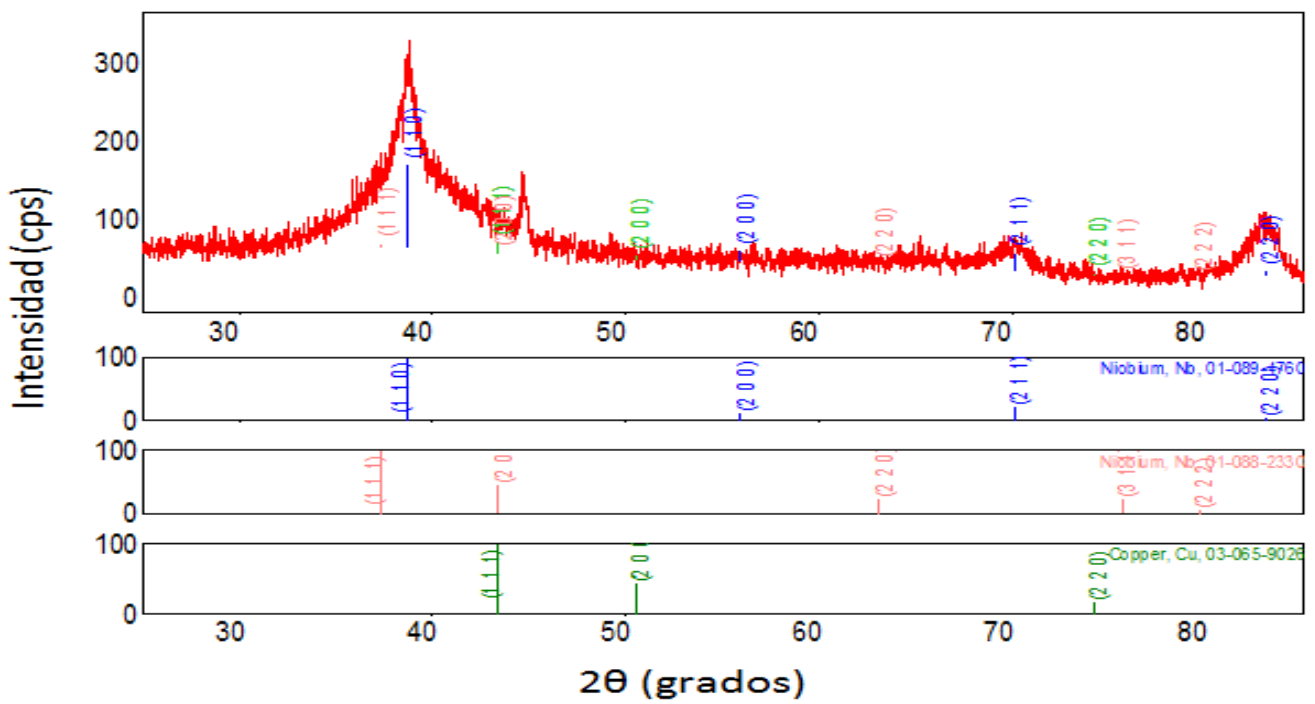


Figura 56.-Difractograma correspondiente a la muestra CN82.



A continuación, se presentan los patrones de difracción de las muestras después del tratamiento térmico:

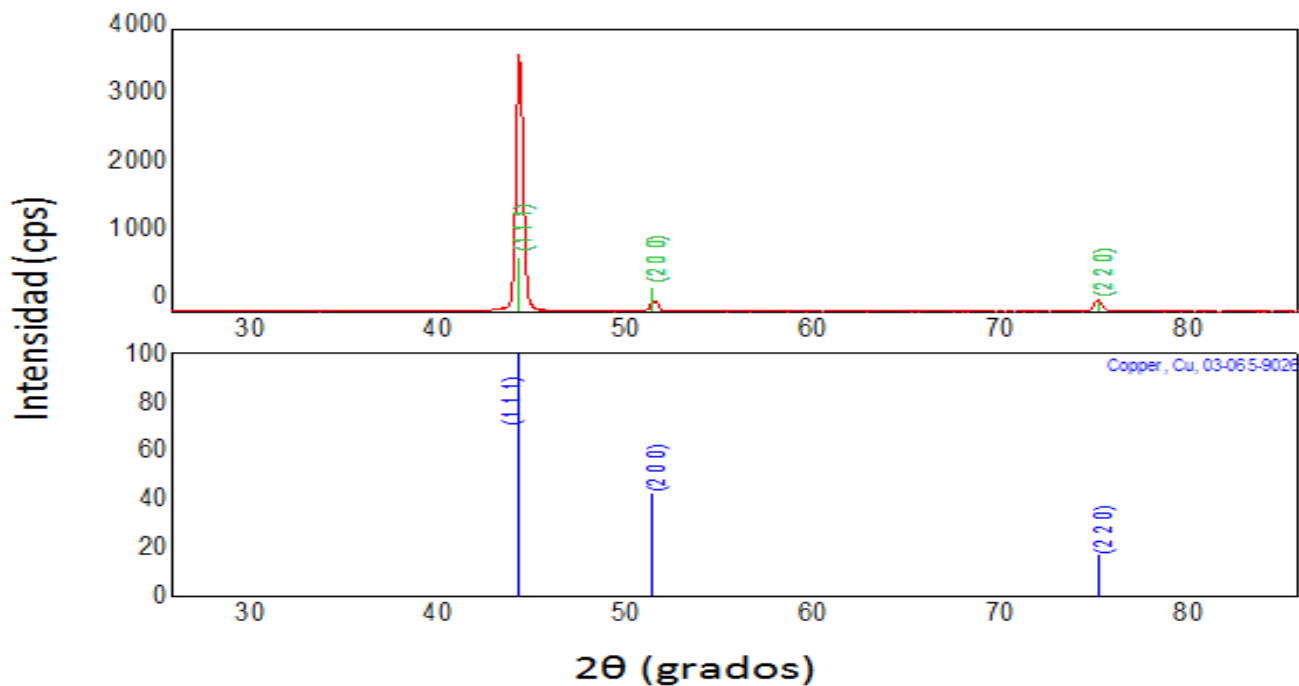


Figura 57.-Difractograma correspondiente a la muestra CN0 después de realizar el tratamiento térmico.

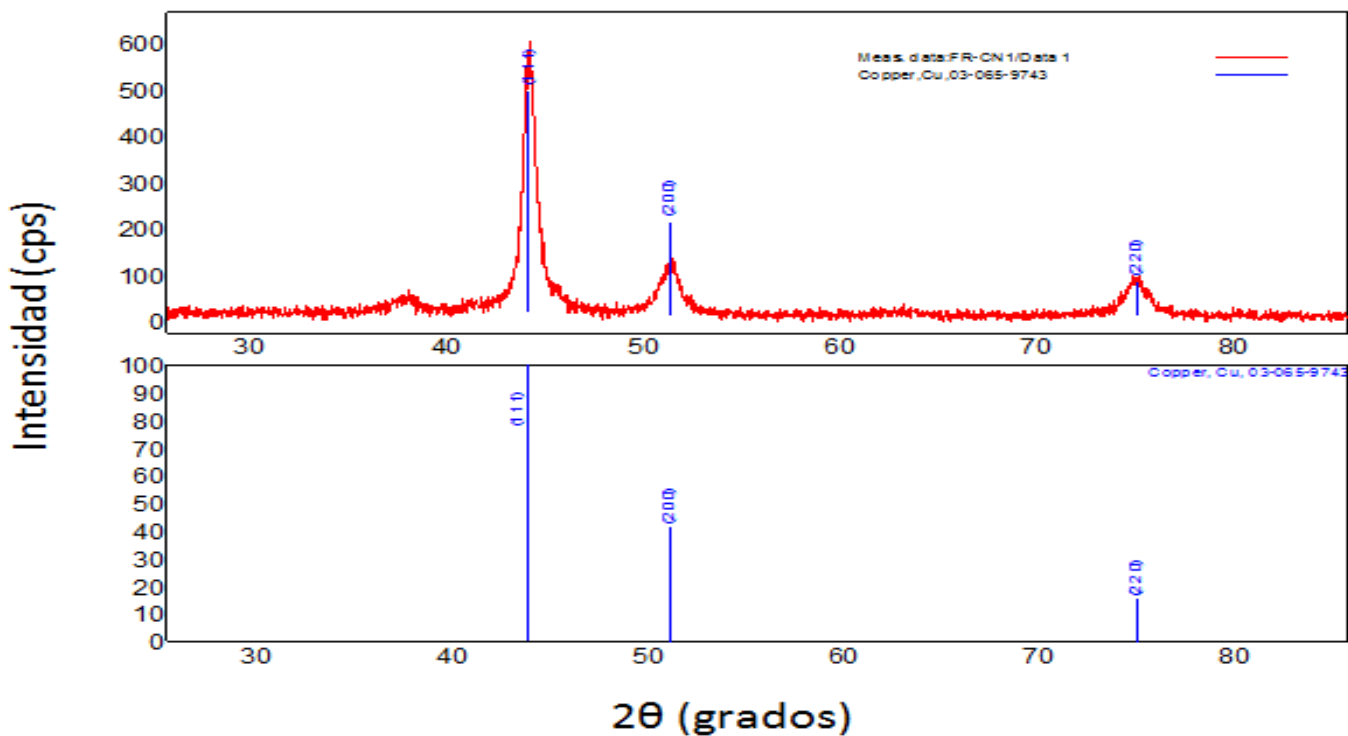


Figura 58.-Difractograma correspondiente a la muestra CN10 después de realizar el térmico.

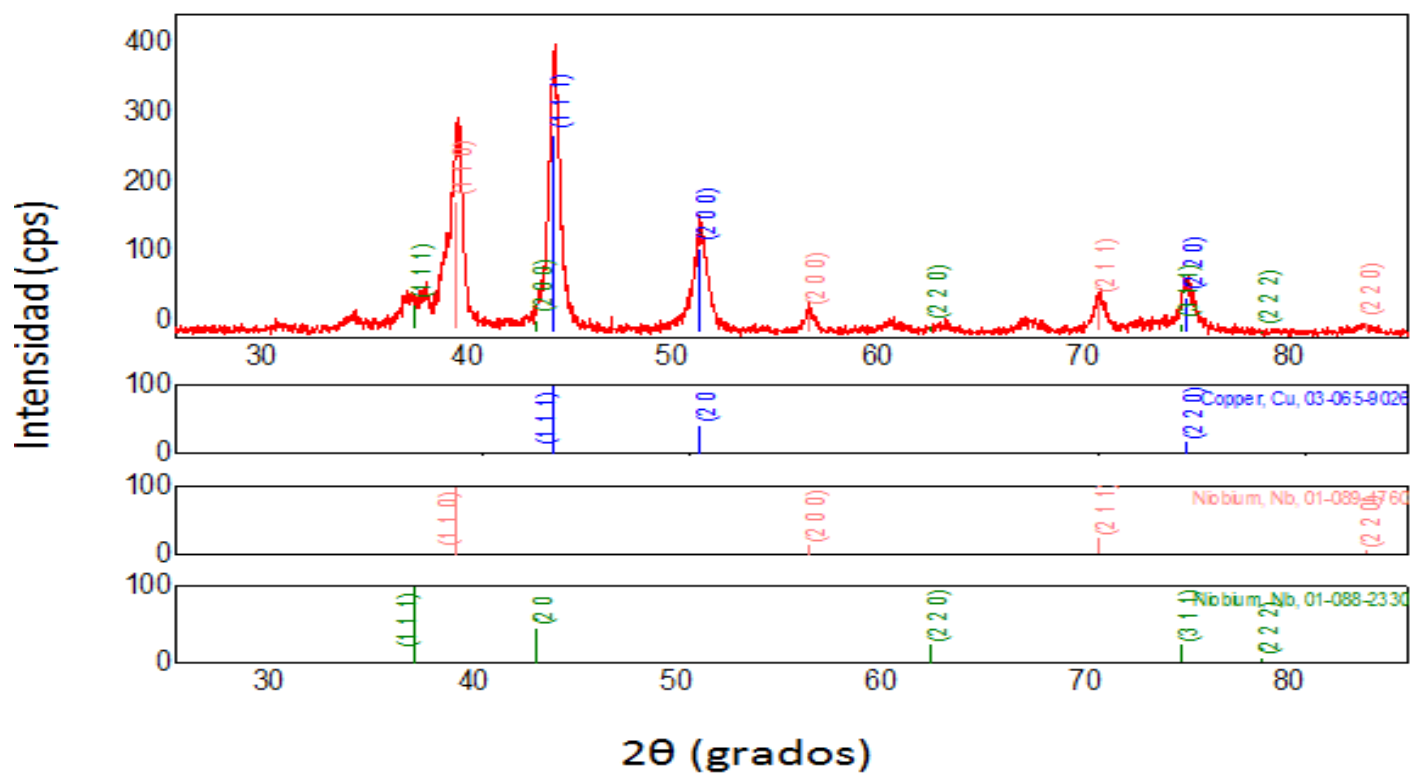


Figura 59.-Difractograma correspondiente a la muestra CN30 después de realizar el tratamiento térmico.

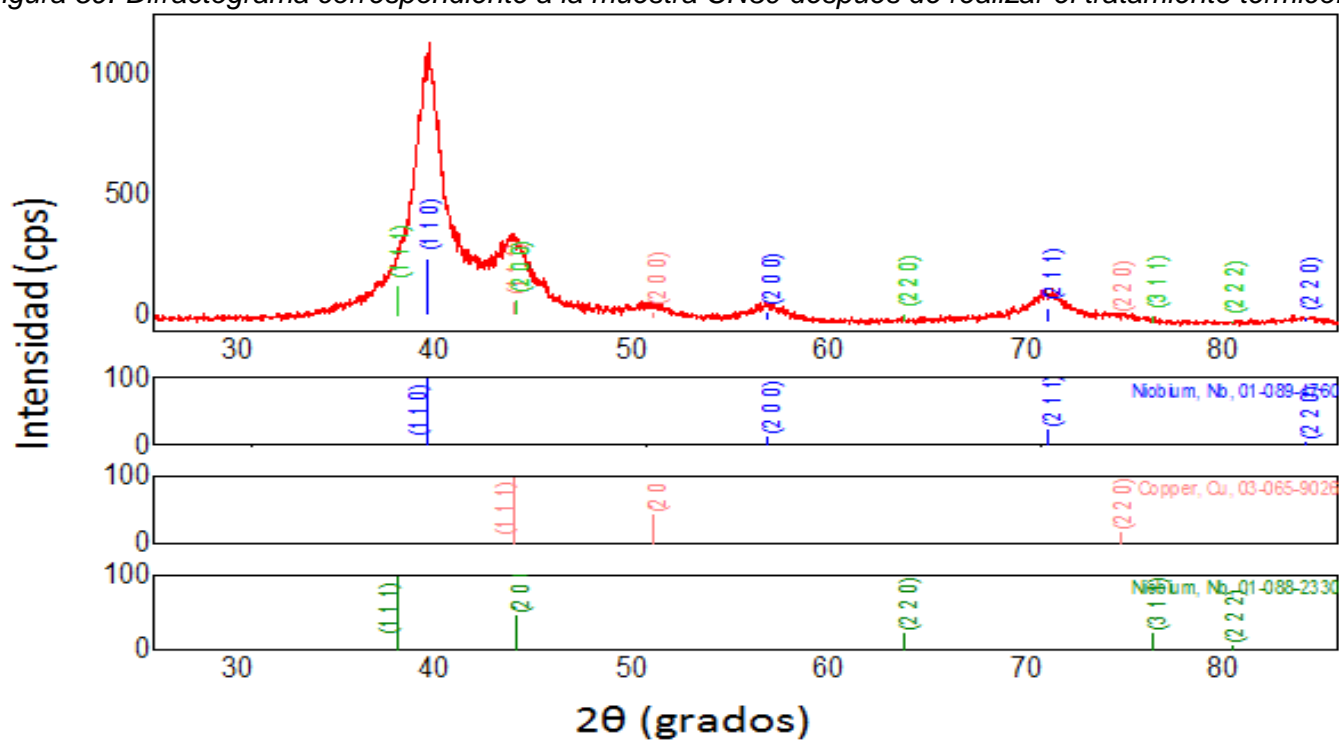


Figura 60.-Difractograma correspondiente a la muestra CN54 después de realizar el tratamiento térmico.

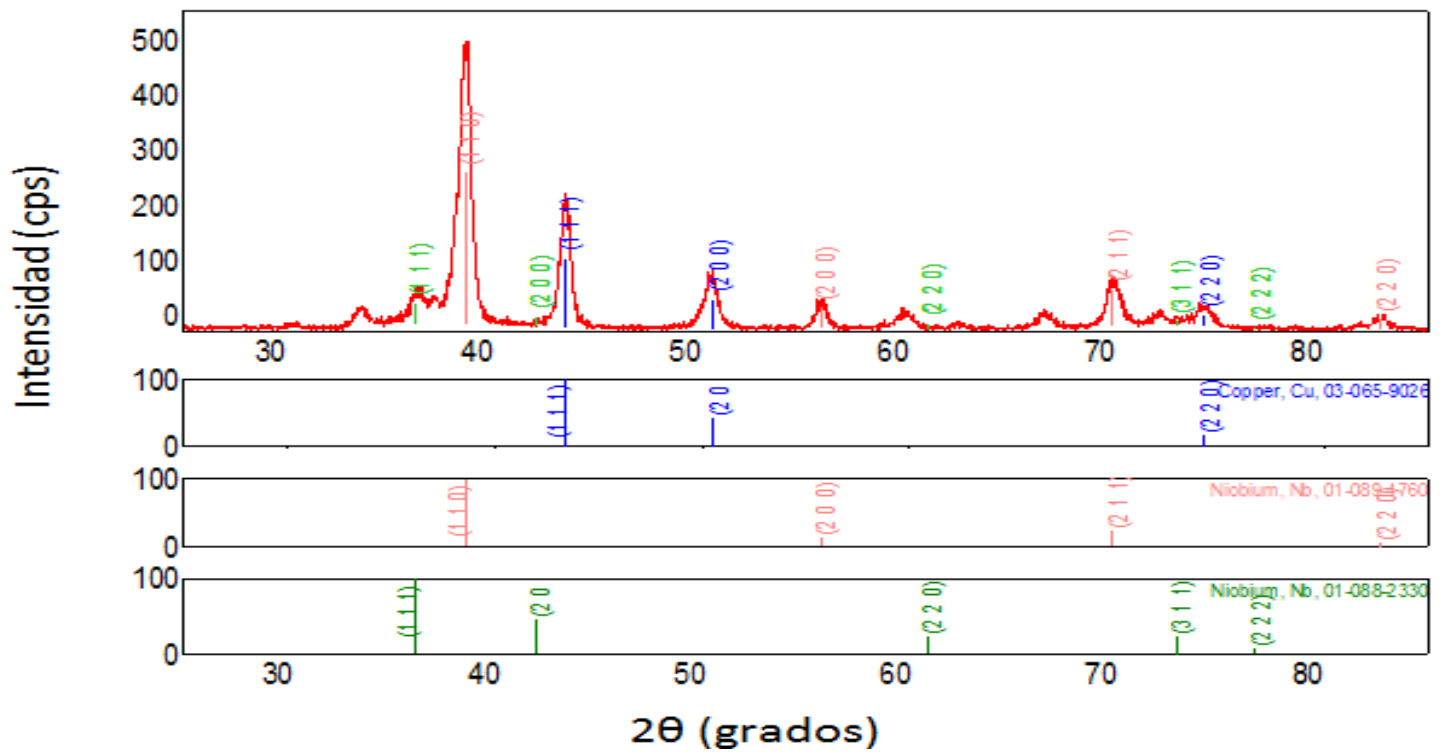


Figura 61.-Difractograma correspondiente a la muestra CN72 después de realizar el tratamiento térmico.

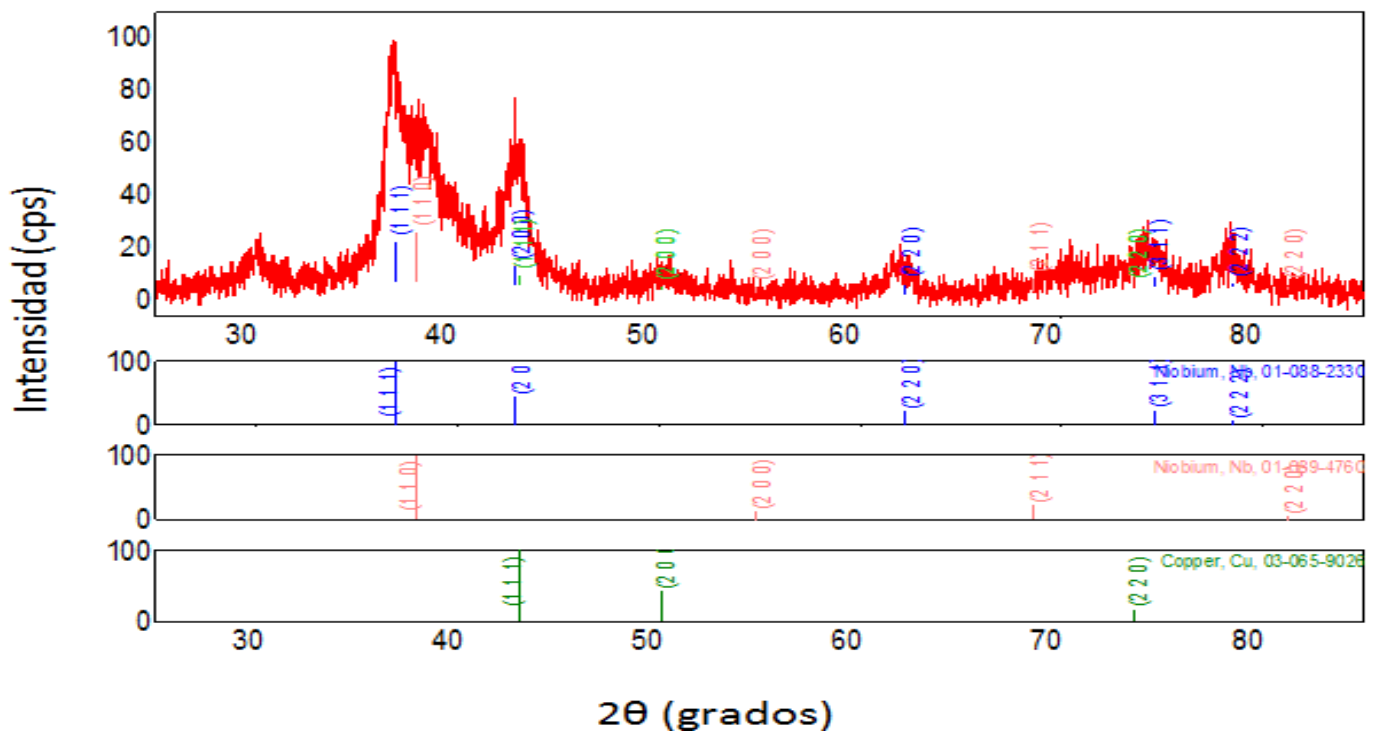


Figura 62.-Difractograma correspondiente a la muestra CN82 después de realizar el tratamiento térmico.

En las dos figuras correspondientes a las películas CN0 y CN10 (51 y 52), con cobre como fase predominante, puede observarse que el patrón medido coincide en posición e intensidades relativas con el patrón de la muestra de referencia (ficha de la base de datos 03-065-9026). Dicha coincidencia indica que el cobre depositado no presenta ningún tipo de crecimiento preferencial sino que sus granos cristalinos crecen orientados al azar.

Por su parte, en el patrón de la muestra CN30 (figura 53) se observa claramente la presencia tanto de cobre como de niobio, mientras que a partir de la muestra CN54 (Figura 54), podemos notar que los patrones obtenidos, están dominados por la señal de niobio en la fase BCC (ficha de base de datos 01-089-4760), se presenta también la fase FCC como referencia, sin embargo no se encontró ningún pico específico de ésta. En cuanto a las intensidades de los picos de las fases cristalinas del niobio tampoco presentan diferencias con respecto a lo esperado de los patrones en polvo, sugiriendo nuevamente que no hay orientaciones preferenciales de crecimiento.

Posterior al tratamiento térmico a 500°C en vacío, la identificación de las fases presentes y los tamaños de cristalito se vuelve un poco más compleja, esto es porque comienza a observarse la fase de niobio-FCC (ficha de base de datos 01-088-2330) cuyos picos en su mayoría se traslapan con los del cobre por lo tanto no fue posible cuantificar el tamaño de dominio cristalino para esta fase de niobio aunque en realidad sí se encontraba presente en las películas. Es por esto que se presentan valores de porcentaje de fase del niobio-FCC en las tablas 6 y 7 a pesar de que en las tablas 4 y 5 no se reporten algunos valores de tamaño de dominio cristalino de la misma.

El tamaño de dominio cristalino se calculó con ayuda del software PDXL-2, utilizando el método de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{b \cos\theta}$$

Donde D es el tamaño de cristalito, K representa la constante de Scherrer, 0.94 suponiendo cristalitos esféricos,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación, b es el ancho de altura media del pico y  $\theta$  es la mitad del ángulo de difracción.

Las siguientes tablas representan los tamaños de dominio cristalino antes y después del tratamiento térmico:

*Tabla 4: Tamaño de dominio cristalino de las muestras antes de realizar el tratamiento térmico*

Muestra	Cobre Fm-3m (Å) FCC	Niobio Im-3m (Å) BCC	Niobio Fm-3m (Å) FCC
CN0	65.0	-	-
CN10	58.0	-	-
CN30	49.8	10.2	-
CN54	47.0	48.7	-
CN72	-	44.0	-
CN82	-	72	-
CN100	-	-	-

*Tabla 5: Tamaño de dominio cristalino de las muestras después de realizar el tratamiento térmico.*

Muestra	Cobre Fm-3m (Å)	Niobio Im-3m (Å) BCC	Niobio Fm-3m (Å) FCC
TCN0	205	-	-
TCN10	107	-	-
TCN30	160	155	88
TCN54	-	-	-
TCN72	157	125	92
TCN82	55.67	27.1	53

Porcentaje de fases:

*Tabla 6: Porcentaje de fases de cada una de las muestras antes de realizar el tratamiento térmico.*

Muestra	Cobre Fm-3m	Niobio Im-3m BCC	Niobio Fm-3m FCC
CN0	100	-	-
CN10	100	-	-
CN30	35	65	-
CN54	44.7	55.3	-
CN72	20	80	-
CN82	-	100	-

*Tabla 7: Porcentaje de fases de cada una de las muestras después de realizar el tratamiento térmico.*

Muestra	Cobre Fm-3m	Niobio Im-3m BCC	Niobio Fm-3m FCC
TCN0	100	-	-
TCN10	100	-	-
TCN30	66.1	26.5	7.3
TCN54			
TCN72	39.4	52.3	8.3
TCN82	17.4	73.8	8.8

En cuanto a los resultados obtenidos mediante DRX y si observamos los difractogramas que se presentan desde la figura 51 a la 62, podemos notar que en las películas de Cu-Nb se presentó una sola fase de cobre (cobre Fm-3m) mientras que para el niobio se presentaron dos fases (niobio Fm-3m y niobio Im-3m). Ésta última fue la fase que se presentó en todas las películas y en mayor proporción como podemos observar en las tablas 6 y 7 donde se muestra el porcentaje de fases obtenido para cada una de las películas, mientras que la otra fase (niobio Fm-3m) no se encuentra en todas las películas y cuando aparece lo hace en bajas cantidades. Es importante mencionar que aunque se observan algunos picos a bajos ángulos que no corresponden a las fases ya antes mencionadas, también fueron identificados en bajas proporciones utilizando el software PDXL-2 y en la mayoría de los casos se trata de la presencia de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), tenorita ( $\text{CuO}$ ) y óxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

Por otra parte, en las tablas 4 y 5 se muestran los tamaños de dominio cristalino obtenidos para cada una de las fases presentes en las películas delgadas tanto antes como después de realizar el tratamiento térmico. Podemos notar en la tabla 4 y figura 63 que conforme la concentración de niobio va aumentando en las muestras el tamaño de dominio cristalino del cobre disminuye mientras que el del niobio aumenta. El dominio cristalino del niobio es perceptible con la técnica de DRX cuando su concentración es menor al 30 at. %.

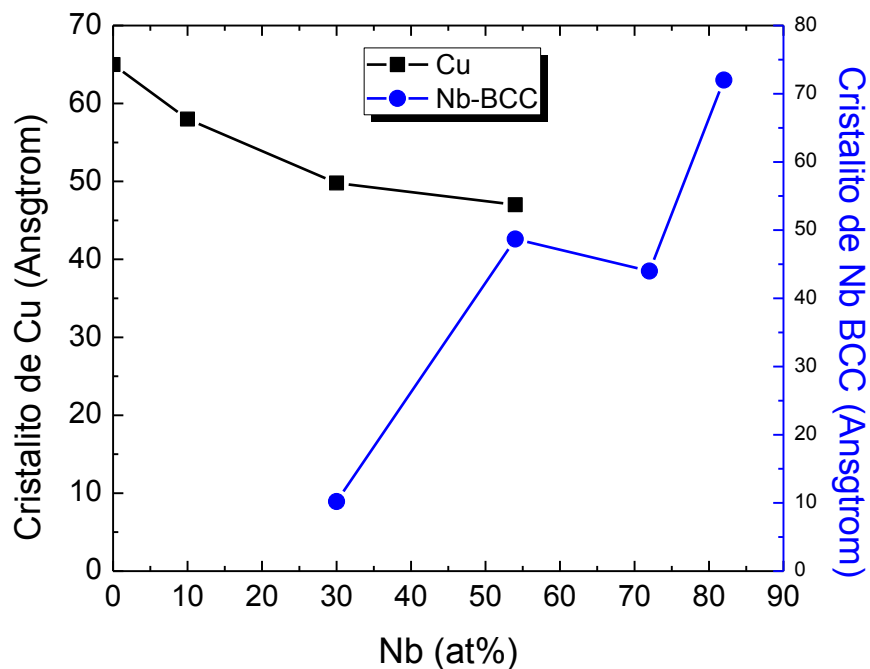


Figura 63. Tamaño de dominio cristalino de niobio BCC y cobre en función a la concentración del niobio.

## Perfilometría óptica

A continuación se presentan las imágenes obtenidas de cada una de las muestras mediante la técnica de perfilometría óptica, todas tomadas a 100 aumentos, antes y después de realizar el tratamiento térmico. Podemos observar que en el lado derecho de todas las figuras se encuentra una barra delgada con una escala de color, donde el azul representa las zonas más bajas de la película mientras que el color rojo representa a las zonas más altas de la misma. Además, el equipo nos proporciona valores de Sa, Sq y Sz que como se mencionó anteriormente representan la rugosidad aritmética media, la rugosidad cuadrática y la altura máxima de la superficie, respectivamente.

En el caso de la figura 64 que corresponde a la película de CN0 donde tenemos cobre puro podemos notar que en los vértices de la película hay varias zonas cuya coloración es azul, lo cual nos indica la presencia de varias “zonas bajas”. En cuanto a la figura 65 que pertenece a la película CN0 después de haber realizado el tratamiento térmico podemos notar que aún se observan algunas “zonas bajas” y que a diferencia de la película sin tratamiento térmico, se encuentran esparcidas por toda la película y no únicamente en las zonas cercanas a las esquinas.

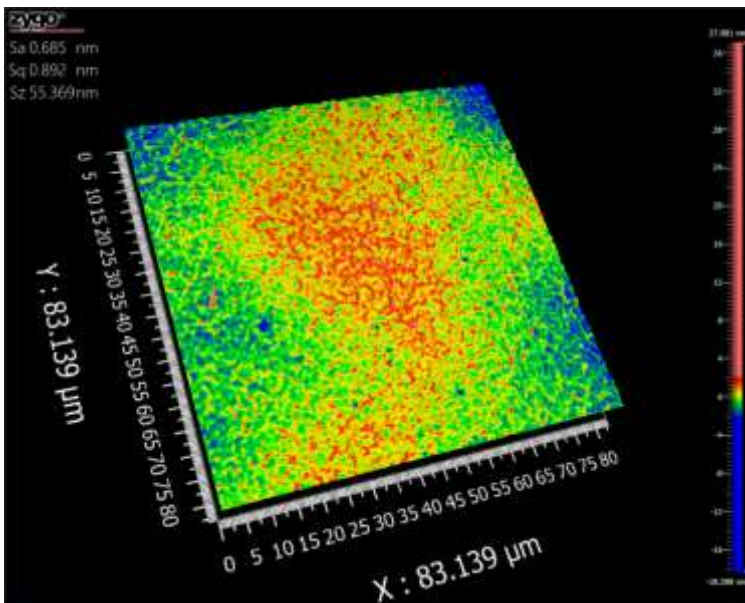


Figura 64: Imagen de la muestra CN0 previo a realizar el tratamiento térmico.

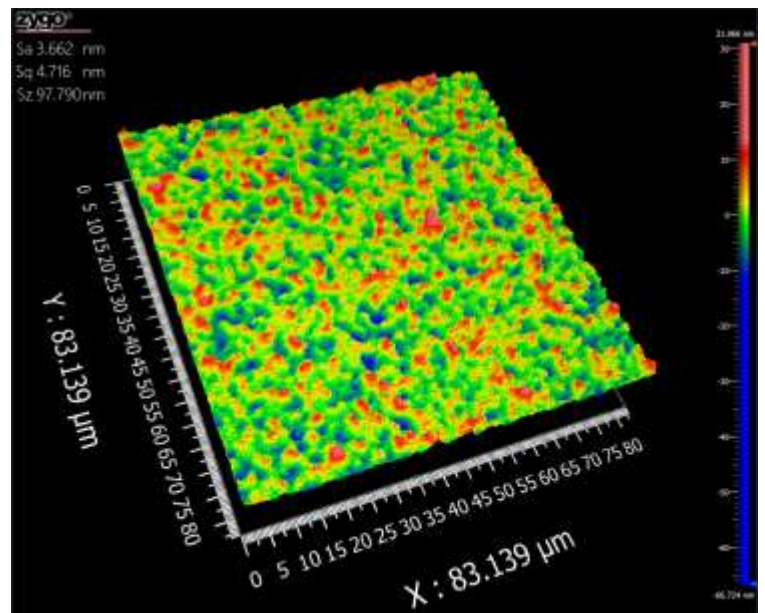


Figura 65: Imagen de la muestra CN0 después de realizar el tratamiento térmico.



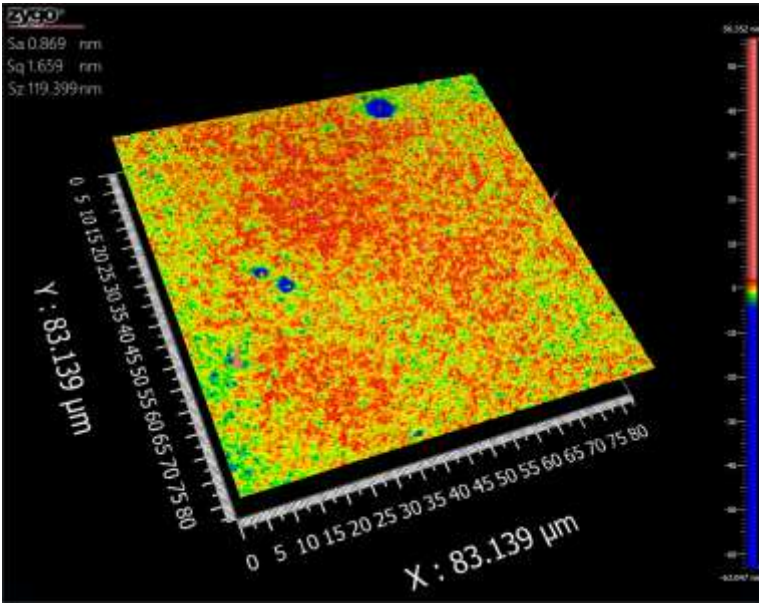


Figura 66: Imagen de la muestra CN10 previo a realizar el tratamiento térmico.

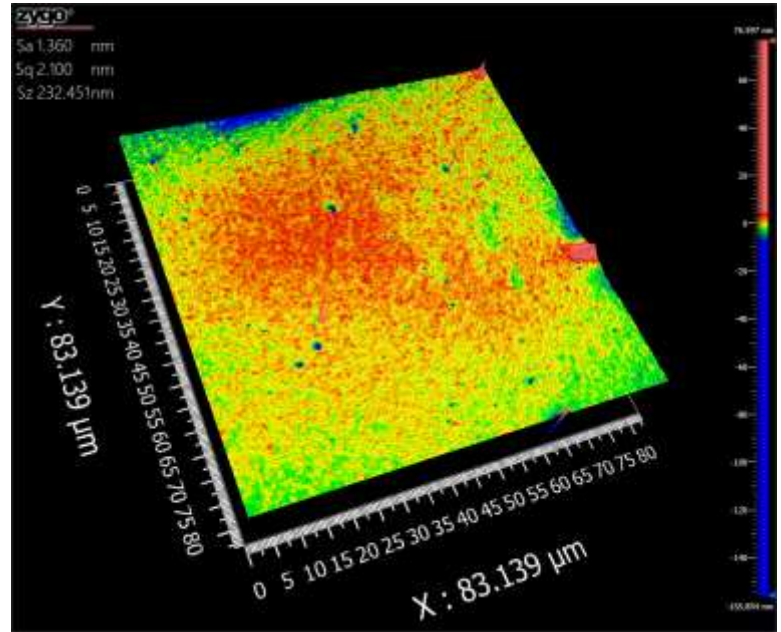


Figura 67: Imagen de la muestra CN10 después de realizar el tratamiento térmico.

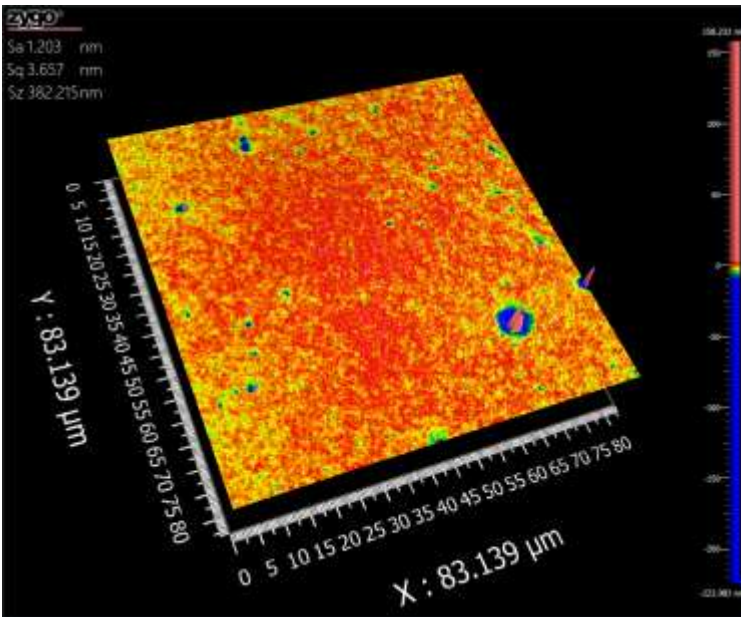


Figura 68: Imagen de la muestra CN30 previo a realizar el tratamiento térmico.

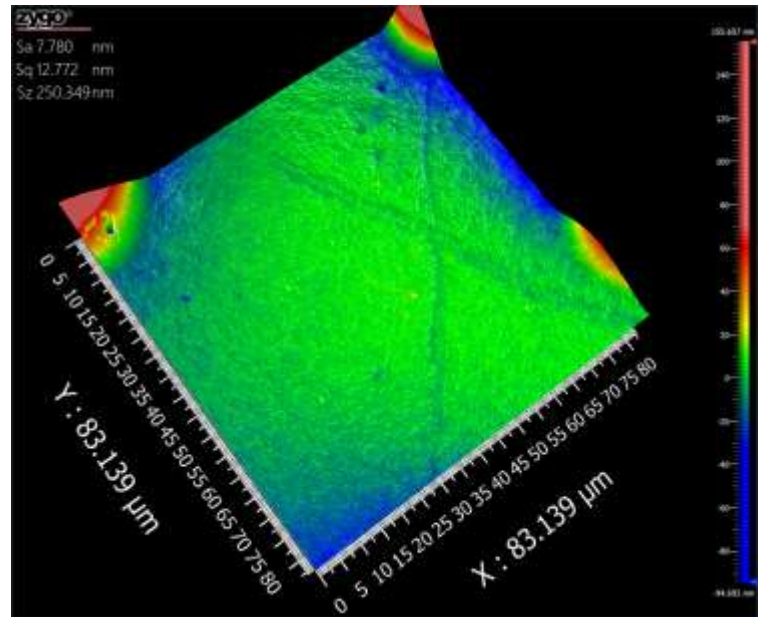


Figura 69: Imagen de la muestra CN30 después de realizar el tratamiento térmico.

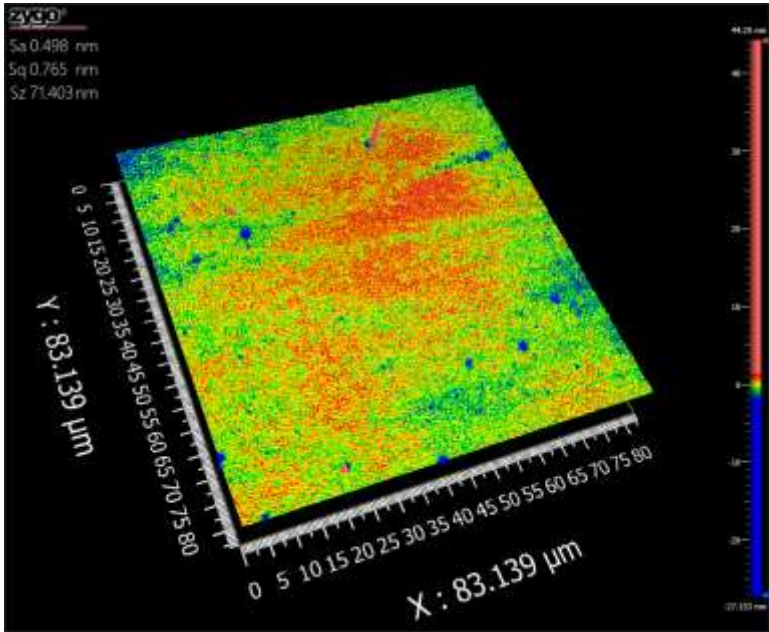


Figura 70: Imagen de la muestra CN54 previo a realizar el tratamiento térmico.

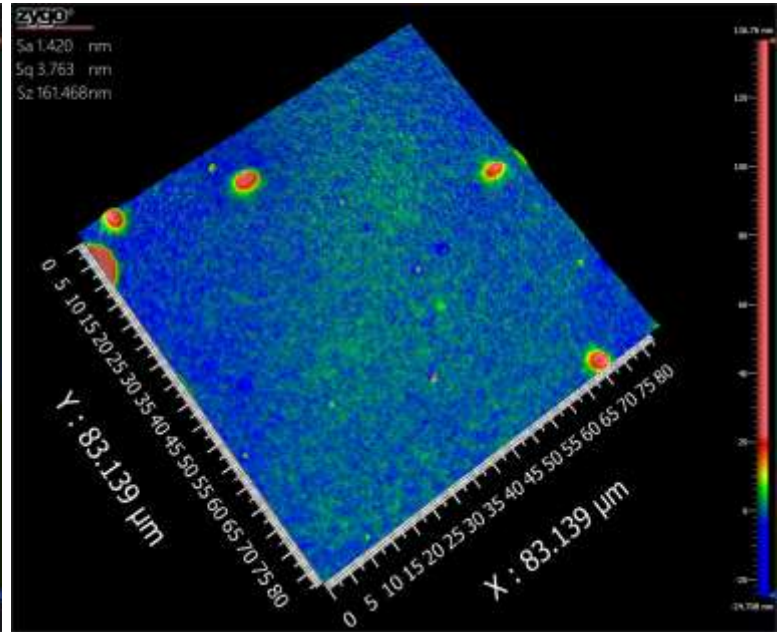


Figura 71: Imagen de la muestra CN54 posterior a realizar el tratamiento térmico.

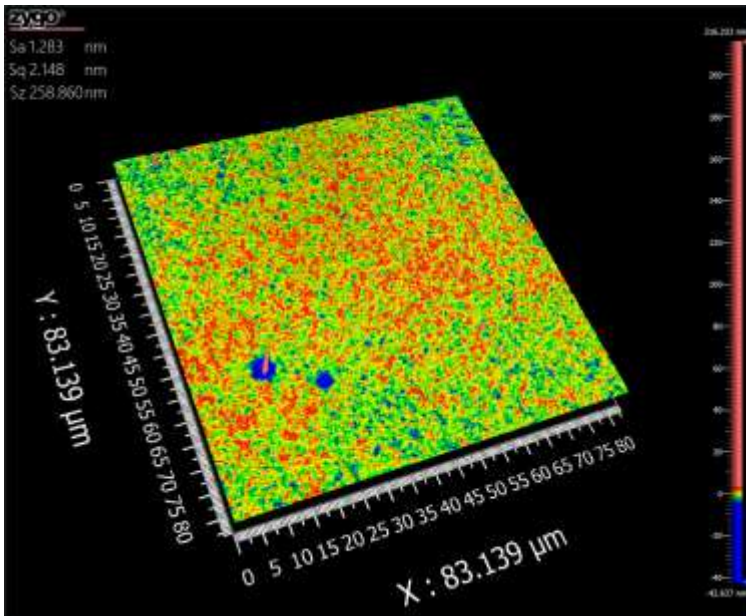


Figura 72: Imagen de la muestra CN72 previo a realizar el tratamiento térmico.

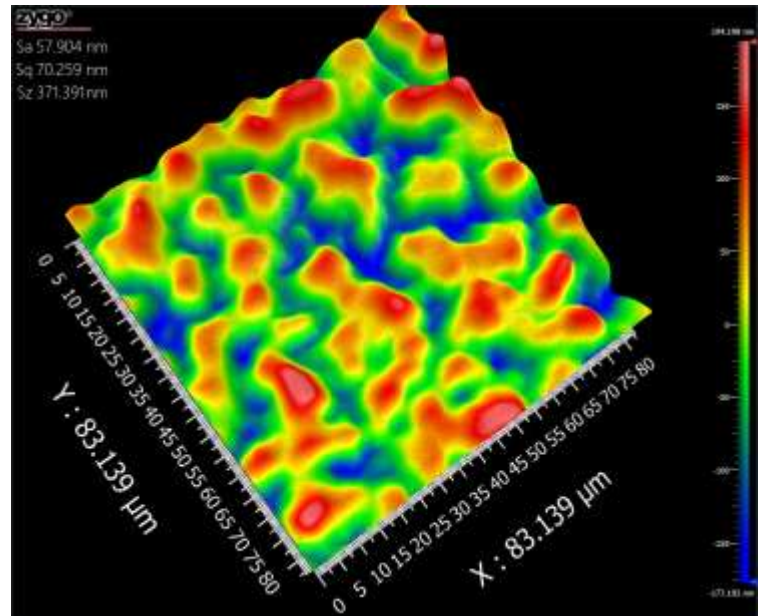


Figura 73: Imagen de la muestra CN72 posterior a realizar el tratamiento térmico.



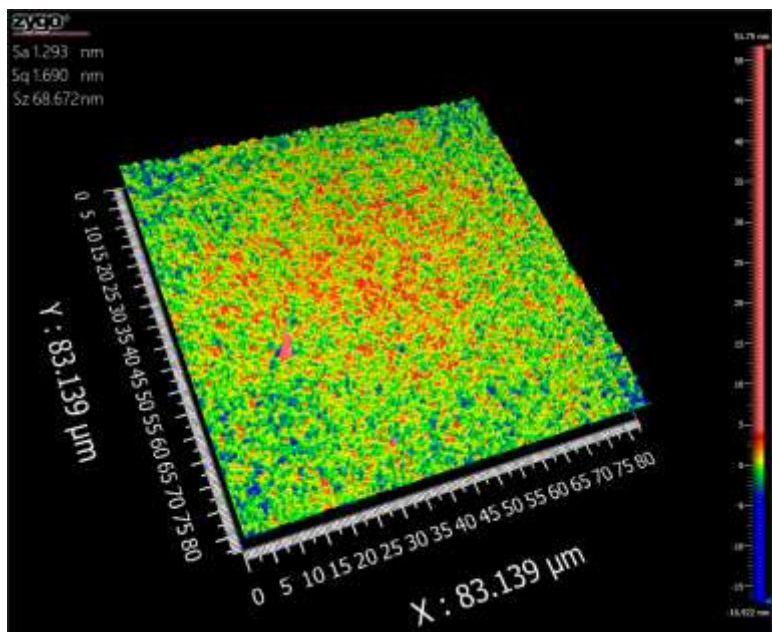


Figura 74: Imagen de la muestra CN82 previo a realizar el tratamiento térmico.

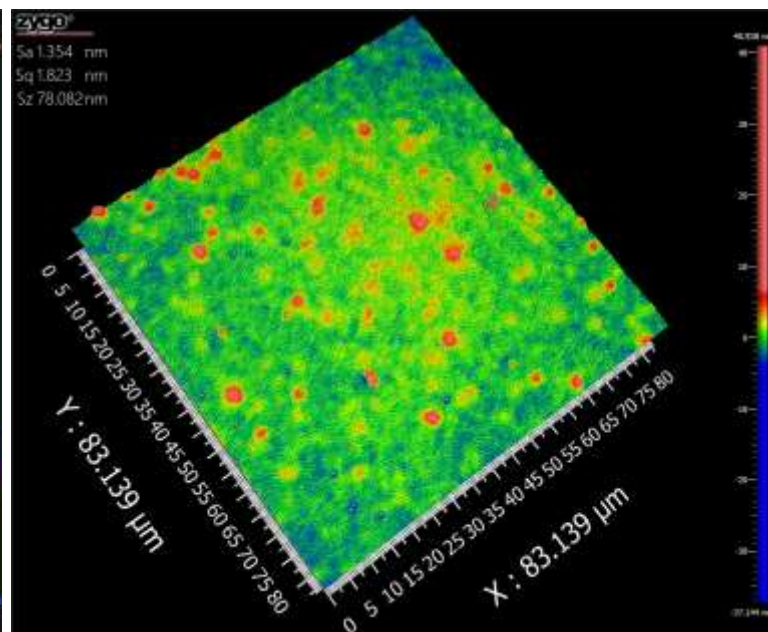


Figura 75: Imagen de la muestra CN82 posterior a realizar el tratamiento térmico.

Continuando con la figura 66 que corresponde a CN10, donde se comenzaron a agregar bajas cantidades de niobio, podemos notar que hay una mayor presencia de “zonas altas” rodeadas de “zonas intermedias” y únicamente se pueden observar 2 ó 3 “zonas bajas” de menor tamaño a la muestra anterior y dispersadas en diferentes zonas de la película. En cuanto a CN10 después de realizar el tratamiento térmico (figura 67) podemos observar un comportamiento similar a la muestra original con una mayor cantidad de “zonas intermedias”.

Para la película CN30 correspondiente a la figura 68 podemos observar que comparado con las dos muestras anteriores hay un aumento considerable y en su mayoría homogéneo de “zonas altas”. Lo que se observó para esta misma película después de realizar el tratamiento térmico (figura 69) es que es casi homogénea con “zonas intermedias” en su mayoría, sin embargo en este caso se observa algo diferente que en las primeras películas ya que las “zonas bajas” y las “zonas altas” están localizadas en los vértices.

Por su parte, la muestra CN54 (figura 70), señala una disminución en “zonas altas” comparada con la película CN30, esto se observa en casi toda la película a excepción del centro de la misma y nuevamente se comienzan a presentar “zonas bajas” cerca de las orillas de la película. Después del tratamiento, en la figura 71 podemos notar un aumento considerable en “zonas bajas” y sólo se observan unas cuantas “zonas altas”.

Siguiendo con la figura 71 que corresponde a la película CN72, en el centro de ésta encontramos “zonas altas”, seguidas de “zonas intermedias” y unas cuantas “zonas bajas”. Y posterior al tratamiento térmico (figura 72) se observa que se pierde totalmente la homogeneidad de la película, comparada incluso con CN54 que si bien presentaba “zonas altas” (rojo-naranja), “zonas intermedias” (verde) y “zonas bajas” (azul) todas estas se veían distribuidas por zonas, es decir, en el centro se observa la mayor cantidad de “zonas altas”, alrededor de estas las “zonas intermedias” y finalmente alrededor de estas se encuentran pequeñas cantidades de “zonas bajas”, sin embargo para CN72 después del tratamiento podemos notar una distribución totalmente heterogénea.

En cuanto a la muestra CN82 (figura 73) podemos observar un comportamiento similar a la muestra CN72, sin embargo en este caso aumenta la presencia de zonas intermedias o bajas sobre todo en las orillas y en los vértices de la misma, similar al caso de CN0. Para esta misma muestra pero posterior al tratamiento térmico podemos notar en la figura 74 una película casi homogénea que en su mayoría está conformada por “zonas intermedias” sin embargo presenta varias “zonas altas” de pequeño tamaño a lo largo de la película.

Finalmente, los valores obtenidos por el equipo tanto de Sa como Sq, se muestran en las siguientes dos tablas:

*Tabla 8: Valores de Sa y Sq obtenidos a partir del perfilómetro óptico para cada una de las muestras previo a realizar el tratamiento térmico.*

Muestra	Sa (nm)	Sq (nm)
CN0	0.685	0.892
CN10	0.869	1.659
CN30	1.203	3.657
CN54	0.498	0.765
CN72	1.283	2.148
CN82	1.293	1.690

*Tabla 9: Valores de Sa y Sq obtenidos a partir del perfilómetro óptico para cada una de las muestras después de realizar el tratamiento térmico.*

Muestra	Sa (nm)	Sq (nm)
CN0	3.662	4.716
CN10	1.360	2.100
CN30	7.780	12.772
CN54	1.420	3.763
CN72	57.904	70.259
CN82	1.354	1.823

## Nanoindentación

Las dos tablas que se presentan a continuación contienen los valores de dureza obtenidos para cada una de las películas. Resulta importante mencionar que se realizaron dos mediciones de durezas, las primeras aplicando 3 mN y luego aplicando 5 mN, los valores que se presentan en las siguientes tablas son las que reportó el equipo utilizando una fuerza de 5 mN.

Del mismo modo, podemos notar que en dichas tablas faltan algunas durezas tanto antes como después de realizar el tratamiento térmico a las películas, esto es porque el equipo que se utilizó presentó problemas en su funcionamiento lo cual evitó que se pudieran llevar a cabo las mediciones. Así mismo, no se presenta ninguna medición de las muestras correspondientes a la película CN100, esto es porque ambas se delaminaron.

*Tabla 10: Durezas (GPa) obtenidas para cada una de las películas de Cu-Nb previo a realizar el tratamiento térmico.*

Muestra	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)
CN0	*	*
CN10	*	*
CN30	16.82(±)1.22	255.97(±)12.82
CN54	15.67(±)1.58	186.57(±)18.81
CN72	21.04(±)1.99	269.23(±)25.96
CN82	28.06(±)2.18	321.87(±)45.76

*Tabla 11: Durezas (GPa) obtenidas para cada una de las películas de Cu-Nb después de realizar el tratamiento térmico.*

Muestra	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)
CN0	6.42 (±) 0.38	232.40(±)73.25
CN10	16.16 (±)1.14	312.76(±)29.91
CN30	*	344.50(±)48.64
CN54	14.90(±) 0.99	274.20(±)43.65
CN72	19.89(±)1.51	296.50(±)26.72
CN82	23.84(±)2.02	344.40 (±)38.55

En la tabla 10 y pese a la ausencia de los valores de dureza de las muestras CN0 Y CN10 podemos notar que hay un incremento de ésta en función a la concentración de Niobio en las películas. Mismo caso y aún más notorio se presenta en las muestras después del tratamiento térmico, donde la película que únicamente contenía cobre (CN0) presenta una dureza de 6.42 GPa y conforme se le agregan distintas cantidades de Nb, la dureza va incrementando hasta llegar a 23.84 GPa que corresponde a CN82, que es la película con mayor cantidad de Nb.

La siguiente figura representa los cambios presentes en las durezas de las películas antes y después de realizar el tratamiento térmico:

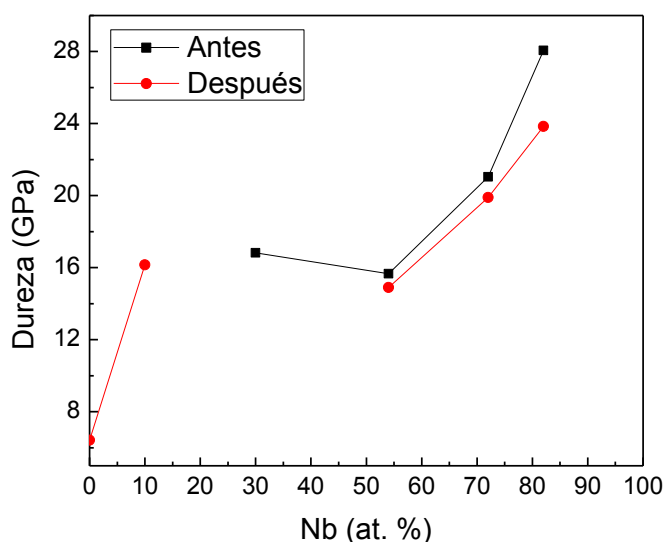


Figura 75: Durezas registradas para cada una de las películas. La línea negra representa a las muestras originales y la línea roja a las muestras después de realizarles el tratamiento térmico.

Finalmente y como se mencionó en el capítulo II, existe una regla de las mezclas que predice que el módulo elástico del compuesto creado, que en este caso son cada una de las películas realizadas en este trabajo experimental estará comprendido entre un máximo y un mínimo. Estos últimos dos valores fueron calculados utilizando las ecuaciones que se presentaron anteriormente en dicho apartado y posteriormente fueron comparados con los valores que el equipo utilizado nos aportó, esta información está depositada en la siguiente tabla:

Tabla 12: Valores calculados de  $E$  máximo y  $E$  mínimo para cada una de las películas, comparados con el  $E$  experimental que se obtuvo usando el nanoindentador.

Muestra	$E$ máximo (GPa)	$E$ mínimo (GPa)	$E$ experimental (GPa)
CN0	*	*	*
CN10	127.55	127.04	*
CN30	122.97	121.84	255.978(±)12.82
CN54	116.42	115.11	186.57(±)18.81
CN72	112.00	110.98	269.23(±)25.96
CN82	109.29	108.58	321.87(±)45.76

Finalmente, con respecto a la tabla 12 donde se presentan los valores calculados a partir de la regla de las mezclas de  $E$  máximo y  $E$  mínimo para cada una de las películas de estudio, podemos notar que ninguna cayó en el rango esperado.

# Capítulo 5

## Discusiones

Comenzaré hablando de la información obtenida mediante la técnica de difracción de rayos X; en los patrones de difracción que se presentan desde la figura 51 a la 62 y en las tablas 6 y 7, podemos observar que tenemos tres diferentes fases presentes; la primera es cobre FCC (grupo espacial Fm-3m), además de dos distintas fases de niobio, la primera y más común es BCC (grupo espacial Im-3m) y la segunda FCC (grupo espacial Fm-3m), esta última se volvió más notoria cuando las películas estuvieron expuestas a un tratamiento térmico. Se ha reportado en estudios previos [14] que esta transición de fase de niobio BCC a niobio FCC se ha presentado durante el crecimiento de la película de niobio debido al apilamiento cúbico o HCP de los átomos de niobio aislados y en el caso del niobio cristalino se presenta durante la deformación debido al exceso de energía almacenada. Esto significa que se necesita energía adicional para lograr dicha transición de fase, sin embargo la fuente de esta energía no forzosamente tiene que ser algún tipo de deformación porque también es posible almacenar energía excesiva en las capas de niobio durante el proceso de deposición debido a la formación de algunos defectos estructurales, como vacancias, dislocaciones, etc., o como es el caso de este trabajo experimental donde esta fase se hizo más notoria cuando las películas fueron expuestas a un tratamiento térmico.

Por otra parte, también resulta interesante observar que si bien el dominio cristalino del metal base, es decir del cobre, tiende a disminuir en las películas, este es un efecto del crecimiento del dominio cristalino del niobio. Y que aunque sí hubo un crecimiento de dominio cristalino en las películas posterior a realizar el tratamiento térmico, se vuelve menos significativo cuando se agregan cantidades de niobio a las mismas. Con el fin de ejemplificar esto, observemos las tablas 4 y 5, para la muestra CN0 que es 100% cobre se tenía un tamaño de dominio cristalino inicial de 65 Å el cual se encuentra rodeado por un recuadro rojo y posterior al tratamiento térmico se observó que aumentó a 250 Å, este valor también está señalado con un recuadro rojo, por lo tanto esta muestra presentó un aumento del 215%. Mientras que para CN10 la muestra con menor cantidad de niobio observamos que inicialmente posee un tamaño de dominio cristalino de 58 Å y después del tratamiento se obtiene un tamaño de 107 Å ambos señalados con un recuadro verde, esto quiere decir que a diferencia de CN0, esta muestra presentó un crecimiento del 85%. Así que al comparar el comportamiento de estas dos películas frente a un tratamiento térmico podemos inferir que la adición de



niobio sí ayudó a limitar el crecimiento de grano cuando se aumenta la temperatura en las películas.

Continuaré con los resultados obtenidos mediante SEM de la sección transversal de las películas delgadas, es importante que nosotros conozcamos cómo es el crecimiento de las películas porque esto nos puede proporcionar información de la estructura y las propiedades de la misma. Como ya mencioné anteriormente en las muestras cuyo contenido de niobio es menor comparado con el de cobre, se presentó un crecimiento columnar con una superficie plana, lo cual nos indica que según la teoría hubo una difusión superficial despreciable donde no hay poros ni domos y se tiene una alta energía cinética de las especies incidentes. Mientras que a partir de la muestra CN54 la estructura es columnar pero con terminaciones facetadas, lo cual indica que hubo un crecimiento térmicamente activado. Y de forma general podemos observar que después de realizar el tratamiento térmico se perdió dicho crecimiento columnar y ahora tenemos varias islas o cúmulos unos encima de otros, esto se puede deber a la presencia de impurezas.

Por otra parte en cuanto a las imágenes superficiales obtenidas por SEM, comenzaré hablando de la película donde únicamente tenemos cobre, es decir CN0, ésta resulta esencial para evidenciar el efecto que tiene aumentar la temperatura en los metales. Si observamos primero la figura 28 (previo al tratamiento térmico) notamos que esta película posee granos pequeños y después de realizarle un tratamiento térmico a 500 °C (figura 29) estos se ven afectados aumentando su tamaño original. Es sabido que al aumentar la temperatura de un metal, el tamaño de grano también tiende a crecer y que a su vez la estructura de dicho metal es un factor primordial para definir el comportamiento mecánico del mismo. De esta manera y como se mencionó en la página 11 donde se habló de endurecimiento por refinamiento de grano, es conocido que mientras mayor sea el tamaño de grano, la resistencia mecánica será menor. Y en caso contrario, a menor tamaño de grano, la resistencia mecánica aumentará.

Continuando con las figuras 30 y 31 que corresponden a CN10 antes y después del tratamiento térmico respectivamente, podemos observar que después de realizar el tratamiento térmico y contrario al aumento en el tamaño de grano que se esperaría, se observó una disminución del mismo. Lo cual nos podría indicar que esta cantidad de niobio resulta adecuada para evitar una disminución en la resistencia mecánica ocasionada por un aumento en el tamaño de grano. Sin embargo y para poder confirmar esto tendríamos que tener los valores de dureza de CN0 y CN10 antes de realizar el tratamiento térmico para de esta forma relacionar dichos valores con lo observado en SEM.

En cuanto a las figuras 32 y 33, tomadas de la muestra CN30 antes y después del tratamiento térmico respectivamente podemos notar que aparte del aumento en el tamaño de grano después de incrementar la temperatura, también se volvieron menos visibles los límites de grano y que este mismo efecto pero aún más notorio se presentó en CN54, (figuras 34 y 35), donde a simple vista no se logran distinguir los límites de grano. Sin embargo en la película donde tenemos una mayor cantidad de niobio que de cobre (CN72) podemos notar no sólo un drástico cambio en la morfología de los granos sino también una disminución en el tamaño de estos y que contrario a las películas anteriores no muestran un aumento notable en el tamaño de grano después de realizar el tratamiento térmico. Relacionando esto con los valores de las tablas 10 y 11, podemos notar que pese a que hubo una disminución de durezas para CN72 después del tratamiento térmico (de 28.08 GPa a 23.84 GPa) y para CN82 (de 28.06 GPa a 23.84 GPa) no es una disminución tan grande, además no podemos descartar que esta disminución no se debe únicamente al tratamiento térmico sino también a que después de realizar éste se observó una delaminación en algunas películas, sobre todo en las últimas.

Con respecto a este orden de ideas hablaré acerca de los resultados obtenidos por perfilometría óptica; de manera general y a excepción de la muestra CN30 (figura 68) las películas muestran dentro de ellas una distribución de zonas altas, intermedias y bajas sin embargo posterior al tratamiento térmico es notable un aumento en la heterogeneidad de las películas y también de las zonas bajas de éstas, lo cual nos indica una posible delaminación en las películas, de esto se hablará más adelante. Para confirmar lo antes dicho, podemos observar que en la tabla 8 no se presenta una variación significativa de los valores de  $S_a$  ni  $S_q$  de todas las muestras, sin embargo la situación cambia cuando se realiza el tratamiento térmico (tabla 9) donde los valores mencionados comienzan a variar entre las distintas películas.

Como mencione anteriormente debido a que no hay alguna tendencia en las películas, podemos atribuir esta heterogeneidad de “zonas altas”, “zonas intermedias” y “zonas bajas” a la posible delaminación que ocurrió en las películas ya que esta fue la última técnica de caracterización que se les realizó a las muestras y es muy probable que después de tanto tiempo y de haber sido utilizadas para otras técnicas, presentaran cierta delaminación y tampoco podemos descartar la influencia del acabado superficial que tenían las películas previo a realizar los depósitos, ya que en su mayoría las “zonas bajas” se encuentran distribuidas en las esquinas de las películas mientras que las “zonas altas” se encuentran en el centro de las mismas, es decir que probablemente el acabado superficial era distinto en estas zonas de las películas.

Finalmente, en cuanto a los valores de durezas obtenidos por el nanoindentador y a pesar de que no contamos con los datos de CN0 Y CN10 podemos notar que a partir de CN30 hasta CN82 se presenta un incremento que va desde los 16.82 GPa a 28.06 GPa. Y en cuanto a las durezas obtenidas después del tratamiento térmico se observa en la tabla 11 que aunque hay una disminución en los valores al ser comparados con los originales (tabla 10) no es tan significativa, sobre todo si tomamos en cuenta la desviación estándar de cada una de las muestras. En este punto podemos inferir que la adición de niobio a películas de cobre tuvo un efecto positivo en las propiedades mecánicas y existen distintas razones que pueden dar pie a esta mejora; la primera es que el cobre posee una estructura FCC, mientras que el niobio tiene una BCC, como sabemos los materiales BCC se caracterizan por presentar una mayor dureza que los FCC, por lo que si nosotros estamos agregando una mayor cantidad de niobio BCC a películas de cobre FCC resulta razonable que los valores de dureza aumenten.

Por otra parte, no podemos descartar la influencia que tuvo el tamaño de dominio cristalino y tampoco el de los “granos” que se observaron en SEM. Con respecto a este último punto resulta interesante que en las películas cuyo contenido de niobio es alto (CN72, CN82) se observan granos más pequeños comparados con los de las películas anteriores y que a su vez estas dos muestras sean las que obtuvieron los valores más altos de dureza y no modificaron significativamente su tamaño de grano al verse expuestos a altas temperaturas. Ahora, en cuanto a los datos obtenidos por DRX de tamaño de dominio cristalino, podemos observar que de manera similar el agregar niobio provocó una disminución en el tamaño de este primer metal y también evitó un crecimiento significativo del dominio cristalino después del tratamiento térmico. Es por esto y pese a que dominio cristalino y “grano” no son lo mismo, podemos relacionar ambos resultados y darnos cuenta que coinciden en que agregar niobio al cobre sí ayuda a evitar un crecimiento significativo de los granos del material y por consiguiente también evita la disminución de las propiedades mecánicas del mismo.

Finalmente y como se mencionó en la página 13 donde se habló de los metales nanocristalinos, este trabajo experimental parte del modelo de Attwater y Darling, en el cual se busca tener un metal nanocristalino que no se vea afectado por la acción de la temperatura, es por esto que agregamos niobio para estabilizar térmicamente al cobre nanocristalino aprovechando que ambos metales son insolubles entre sí. La finalidad de obtener este tipo de materiales nace a partir de las interesantes propiedades mecánicas que estos ofrecen y basándonos en los resultados obtenidos podemos confirmar que sí se logró comprobar lo ya antes mencionado y no únicamente con los valores de dureza, ya que a pesar de que no disminuyeron los valores de los módulos de Young tal y como se esperaba al aumentar la temperatura, tampoco hubo un incremento significativo en estos como podemos observar al comparar las tablas 10 y 11, por lo tanto la ductilidad no se vio afectada de gran manera. Es decir, se logró aumentar la dureza del material sin afectar notablemente la ductilidad del mismo.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Tomando como base los resultados y el análisis puede concluirse lo siguiente:

- Hay tres diferentes fases presentes en las películas; la primera es cobre FCC y dos diferentes fases de niobio, uno y el más común o conocido es el niobio BCC (grupo espacial Im-3m) y niobio FCC ( grupo espacial Fm-3m) que se presentó en las películas que habían sido tratadas térmicamente.
- Se presenta un cambio drástico en la morfología de las películas cuya cantidad de niobio es mayor a la de cobre, es decir CN72 y CN82.
- Así mismo y según lo visto en las imágenes de SEM estas dos muestras a diferencia de las demás no presentan un notorio aumento en el tamaño de grano posterior al tratamiento térmico.
- La adición de niobio a las películas de cobre sí ayudó a limitar el crecimiento de los granos en las muestras después de ser expuestas a un tratamiento térmico.
- En cuanto a los valores de dominio cristalino obtenidos por DRX, observamos que aunque la adición de niobio no pudo evitar el aumento de tamaño de éste al realizar el tratamiento térmico sí se logró que el crecimiento no fuera tan significativo comparado con la película donde únicamente se tiene cobre.
- De manera general, agregar niobio a cobre provocó un aumento en los valores de dureza. Además no se observó una disminución significativa en los valores de dureza después de realizar el tratamiento térmico.
- Se lograron mejorar propiedades mecánicas, en este caso aumentar la dureza del material sin afectar notablemente la ductilidad del mismo.

## Referencias

- [1] Aleaciones de Cobre, Madrid España, Instituto Europeo del cobre. Recuperado de <https://www.procobre.org/es/el-cobre/aleaciones/>
- [2] The thermodynamics of amorphous phases in immiscible systems: The example of sputter-deposited Nb–Cu alloys, C. Michaelsen, C. Gente, and R. Bormann, *Journal of Applied Physics* 81, 6024 (1997) 6024.]
- [3] Preparation and characterization of sputtered Cu films containing insoluble Nb, T. Mahalingam, C.H. Lin, L.T. Wang, J.P. Chu, *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006) 490.
- [4] A Visual Library of Stability in Binary Metallic Systems: The Stabilization of Nanocrystalline Grain Size by Solute Addition:Part 1, Mark A. Atwater and Kris A. Darling Weapons and Materials Research Directorate, ARL, 2012.
- [5] *Okamoto, H. J. Phase Equilib. Diffus. (2012) 33: 344l, (b) Teórico (Materials Project.*
- [6] Electrical resistivity of Cu and Nb thin films and multilayers, M. Fenn, A.K. Petford-Long, P.E. Donovan., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 198}199 (1999) 231- 232
- [7] José M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos, preparación, propiedades y aplicaciones, consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, 2003.
- [8] Manual Básico de Operación del equipo de Difracción de Rayos-x Rigaku DMAX 2200 Versión 2006. Recuperado de [http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual\\_Rigaku\\_DMAX\\_2200.pdf](http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_Rigaku_DMAX_2200.pdf)
- [9] Donald R, A Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright Arreglos atómicos e iónicos en Ciencia e Ingeniería de materiales 2013, Cengage Learning México.
- [10] Goldstein, J.i., Yakowitz H. *Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion microprobe Analysis*. New York: Plenum Press (1977)
- [11] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Joseph R. Michael, Nicholas W. M Ritchie, John Henry J. Scott, David C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, 2018.
- [12] *Askeland, Donald R. & Phulé Pradeep P. (2004). Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. México: International Thomson Editores, S.A.

[13] Metalografías y Tratamientos Térmicos. Tomado de [https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5\\_anio/metalografia/7-Mecanismos\\_de\\_endurecimiento\\_v2.pdf](https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_anio/metalografia/7-Mecanismos_de_endurecimiento_v2.pdf)

[14] Mechanical properties of fcc/fcc Cu/Nb nanostructured multilayers, J.Y. Zhang, P. Zhang, X. Zhang, R.H. Wang, G. Liu\*, G.J. Zhang, J. Sun, Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, PR China, 2012.

[15] Jaime Duque Jaramillo, Luis Eduardo Llano Sánchez, Hernando Villazón Amarís, Estructura cristalina del cobre, propiedades microscópicas, mecánicas y de procesamiento, Ciencia e Ingeniería Neogranadina, Universidad Militar Nueva Granada, Colombia, 2006.

[16] Texture of Cu and dilute binary Cu-alloy films: impact of annealing and solute content, K. Barmaka, A. Gungor, A.D. Rollett, C. Cabral Jr., J.M.E. Harper, Materials Science in Semiconductor Processing 6 (2003) 175–184

[17] Metastable phases formation in Cu-Nb films by ion-beam assisted deposition, F. Zeng, B. Zhao, F. Pan, Nuclear and Instruments methods in Physics research B 183 (2001) 311.

[17] Hardening mechanisms in irradiated Cu-W alloys, Gowtham Sriram Jawaharram, Shen J. Dillon, and Robert S. Averback Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois Urbana-Champaign, Urbana, Illinois 61801, USA.