



**MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL
NITRURO DE ALUMINIO POR MEDIO DE INCORPORACIÓN DE NÍQUEL**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

DAGOBERTO CARDONA RAMÍREZ

TUTOR: Dra. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA

MEXICO D.F.

2009





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.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mis padres que me dieron el regalo más grande, la vida y no conformes con eso se esforzaron enormemente para que yo pudiera disfrutarla, les agradezco por toda una vida de esfuerzos dedicados a mí, por enseñarme con la práctica de sus valores la importancia de la honestidad, la dignidad y el trabajo.

A mi hermano Carlos Andrés por acompañarme y tolerarme, por jugar y por pelear tantas veces conmigo y porque no importando la razón “siempre, siempre nos contentamos”.

A mis abuelitos Javier, Gina, Bertilda y a la memoria de mi abuelito Bernardo que siempre me consintieron, cuidaron, educaron y halagaron, porque son muy importantes en mi vida.

A Yenny porque me enseñó que todo se puede lograr, “solo hay que hacerlo”. Porque siempre fue un ejemplo en el trabajo duro, la sencillez y la integridad, porque es la persona más compasiva, humana y tierna que conozco y sobre todo, le dedico este trabajo porque es la persona más solidaria en este mundo.

AGRADECIMIENTOS

En este trabajo deseo agradecer principalmente a mi tutora Sandra, que me enseñó con tanta paciencia, certeza y naturalidad todo lo que está plasmado en esta tesis, porque admiro mucho su trabajo y porque me siento muy afortunado de haberla encontrado.

Al Doc. Stephen por su valiosa participación en este trabajo y por sus recomendaciones que complementaron mi preparación.

Al laboratorio de plasmas de microondas y ablación láser del ININ y a los doctores Enrique Camps Carvajal y Luis Escobar Alarcón por sus apreciables aportes a este trabajo y a mi preparación académica, por hacerme pasar ratos muy amenos en el ININ y por darme más motivos para seguir adelante en este camino apasionante de la investigación y el conocimiento.

A Leticia Baños López Técnico Académico Titular B por todas las mediciones realizadas en el equipo de rayos X.

Al Laboratorio del Acelerador Van de Graaff de 0.7 MV y al Fis. Juan Carlos Pineda Santamaría por su operación y mantenimiento. Proyecto PAPIIT IN112707.

Igualmente al Maestro en Ciencias Manuel Aguilar Franco, Técnico Académico Titular B del laboratorio de refinamiento de estructuras cristalinas del Instituto de Física de la UNAM por su colaboración con el equipo de rayos X.

1	ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN	8
1.1	PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE ALUMINIO (ALN)	8
1.2	PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIALES	14
1.3	DUREZA	15
1.4	MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO	15
1.4.1	Endurecimiento por deformación	15
1.4.2	Endurecimiento por solución sólida	16
1.4.3	Endurecimiento por dispersión	17
1.4.4	Endurecimiento por envejecimiento o por precipitación	18
1.4.5	Endurecimiento por tamaño de grano	19
1.4.5.1	El efecto Hall-Petch	19
1.5	ENDURECIMIENTO EN PELÍCULAS DELGADAS	21
1.6	HIPÓTESIS	23
1.7	OBJETIVOS	23
1.7.1	Objetivo general	23
1.7.2	Objetivos Específicos	24
2	ANTECEDENTES TEÓRICOS DE LA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	25
2.1	EL SISTEMA DE DEPÓSITO (SPUTTERING)	25
2.1.1	Clasificación de los sistemas de sputtering	25
2.1.1.1	Diodo Planar	26
2.1.1.2	Magnetron sputtering	28
2.1.1.3	Sputtering simple y reactivo	29
2.1.2	Consideraciones energéticas	31
2.1.3	Eficiencia o rendimiento de Sputtering	32
2.1.4	Crecimiento de películas delgadas en procesos de Sputtering	33
2.1.4.1	Temperatura y tasa de depósito en la densidad de los recubrimientos	34
2.1.4.2	El modelo de zona-estructura de Thornton	34
2.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	35
2.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
2.3	RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD (RBS)	38
2.4	NANOINDENTACIÓN	40
2.5	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	43
2.5.1	Regiones espectrales	43
2.5.2	Tipos de medidas en Infrarrojo	44
2.6	DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN CRISTALES	45
2.6.1	Ley de Bragg	47
2.6.2	Determinación del tamaño de grano, parámetros de red y orientación preferencial	48
2.6.3	Orientación preferencial	49
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	51
3.1	TASA DE DEPÓSITO	52
3.1.1	Películas de AlN	52
3.1.2	Películas de AlN-Ni	53
3.2	COMPOSICIÓN	53
3.2.1	Películas de AlN	53

3.2.2	<i>Películas de AlN-Ni</i>	53
3.3	PROCESO DE CARACTERIZACIÓN	54
3.3.1	<i>Espesor de las películas</i>	55
3.3.2	<i>Topografía y composición</i>	55
3.3.3	<i>Microestructura</i>	55
3.3.4	<i>Estructura química</i>	55
3.3.5	<i>Dureza</i>	56
3.4	TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	56
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
4.1	EFICIENCIA O RENDIMIENTO DE SPUTTERING (S)	57
4.2	DATOS GENERALES DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS.....	58
4.3	TASA DE DEPÓSITO	59
4.3.1	<i>Tasa de depósito de las películas de AlN</i>	59
4.3.2	<i>Tasa de depósito de las películas de AlN-Ni</i>	60
4.4	COMPOSICIÓN.....	61
4.4.1	<i>Composición AlN</i>	62
4.4.2	<i>Composición AlN-Ni</i>	62
4.5	ESTRUCTURA QUÍMICA.....	64
4.6	MICROESTRUCTURA	64
4.6.1	<i>Películas de AlN</i>	64
4.6.2	<i>Películas de AlN-Ni</i>	66
4.6.3	<i>Orientación preferencial</i>	67
4.6.4	<i>Parámetros de red y tamaños de grano de las películas</i>	69
4.7	DUREZA DE LAS PELÍCULAS	70
4.7.1	<i>Dureza de las películas de AlN</i>	70
4.7.2	<i>Dureza de las películas de AlN-Ni</i>	70
4.7.3	<i>Tratamientos Térmicos</i>	¡Error! Marcador no definido.
4.8	DISCUSIÓN	73
4.8.1	<i>Películas de AlN obtenidas en este trabajo</i>	73
4.8.2	<i>Efecto de la incorporación del Níquel</i>	74
4.8.3	<i>Efecto del Níquel en la microestructura</i>	75
4.8.4	<i>Efecto del Níquel en la dureza</i>	76
4.9	RESUMEN.....	78
5	CONCLUSIONES	80
6	BIBLIOGRAFIA	82

RESUMEN

Películas de Nitruro de Aluminio fueron depositadas por medio de *Magnetron Sputtering* DC pulsado bajo diferentes condiciones de potencia (W) y diferentes relaciones de flujo de gases $r = N_2/(N_2+Ar)$. Aplicando las mismas condiciones, un pequeño pedazo de Níquel el cual corresponde a menos del 3% en área, fue agregado en medio de la región del “racetrack “ del blanco de Aluminio, por lo tanto las muestras de AlN-Ni fueron depositadas por medio de co-sputtering.

El propósito de este trabajo fue encontrar condiciones de depósito a las cuales el Ni pueda ser incorporado en la matriz de AlN como nanopartículas buscando mejorar las propiedades mecánicas de las películas. Tanto las películas de AlN como las de AlN-Ni fueron caracterizadas por medio de microscopia electrónica de barrido, Espectrometría de Dispersión de Rayos X (EDX), espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X y nanoindentación. La espectroscopia infrarroja evidenció la formación de la fase de AlN mostrando un pico de absorción muy agudo situado en 680 cm^{-1} , sin importar las condiciones a las que fueron depositadas las películas. Los análisis de EDX mostraron variaciones en la razón de composición atómica N/Al de las muestras en función de la potencia y la razón de flujos. En las muestras de AlN-Ni se encontró un contenido de Ni alrededor del 6 at%, con variaciones que dependían de la distancia blanco-substrato y de la potencia utilizada. Cuando el Ni fue incorporado, usando las mismas condiciones de depósito, se encontró un mejoramiento en la dureza cercana al 50% aumentando la dureza del AlN desde 11 GPa hasta 16 GPa para AlN-Ni.

ABSTRACT

Aluminum nitride thin films were deposited by magnetron sputtering under different conditions of power and different $r = N_2/(N_2+Ar)$ flow ratios. Following the same conditions, a small piece of Ni corresponding to less than 3% in area was added in the racetrack region to the Al target, then AlN:Ni samples were produced by co-sputtering. The purpose of this work was to find deposition conditions at which the Ni is incorporated into the AlN matrix as a nanoparticle, since we assumed that under such conditions the film hardness could be enhanced. Both, the AlN and AlN:Ni films were characterized by scanning electron microscopy and X-ray compositional analysis (EDX), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction and nanohardness. Infrared spectroscopy demonstrated the formation of the AlN phase by a very strong absorption peak situated at 680 cm^{-1} , which is seen in both AlN and AlN:Ni films, independently of the deposition conditions. The EDX analysis showed some variations of the N/Al atomic composition ratio as a function of the power and r . When Ni was incorporated, the N/Al composition ratio increased slightly, although the maximum Ni concentration was around 6 at%. The hardness of the pure AlN films varied between 10 - 12 GPa. When Ni was incorporated using the same deposition conditions that the matrix, we found a hardness enhancement of about 50% for the low hardness AlN samples, where the AlN-Ni hardness reached 16 GPa.

1 Antecedentes y justificación

El nitruro de aluminio es el material considerado como semiconductor del grupo III-V que cuenta con el *band gap* más ancho (6.2 eV a temperatura ambiente). Dicho material ha despertado gran interés en los últimos tiempos debido a que sus propiedades específicas son muy apropiadas para una gran variedad de aplicaciones. La siguiente tabla muestra un resumen de algunas propiedades del nitruro de aluminio:

PROPIEDADES	
Conductividad térmica	170 – 600 W/mK
Dureza	10 – 24 GPa
Resistencia a la corrosión	100 mA/cm ²
Constante elástica (módulo de Young)	C ₁₁ = 345 GPa, C ₃₃ = 411 GPa
Resistividad eléctrica	> 10 ¹² Ωcm
Transparencia	Infrarrojo cercano y en el visible

Tabla 1. Algunas propiedades del Nitruro de Aluminio.

En condiciones normales, el AlN cristaliza en el tipo de estructura wurtzita hexagonal. Sin embargo bajo condiciones específicas puede cristalizar en la fase cúbica fcc exhibiendo mejores propiedades mecánicas (1; 2). La fase hexagonal del AlN es considerada para aplicaciones optoelectrónicas debido a su amplio *band gap*, excelente conductividad térmica, altos valores de velocidad de onda acústica en superficies, alta dureza y constantes piezoeléctricas relativamente altas. Las principales aplicaciones del AlN en la industria de la microelectrónica son la construcción de disipadores de calor, resistores en forma de películas delgadas y recubrimientos duros.

1.1 Películas delgadas de Nitruro de Aluminio (AlN)

Debido a sus peculiares propiedades físicas y químicas, las películas delgadas de nitruro de aluminio han sido consideradas como un material muy interesante para un amplio rango de aplicaciones tecnológicas. Además, las películas delgadas de AlN orientadas a lo largo del eje c, tienen aplicaciones potenciales para los dispositivos de superficie de onda acústica en alta frecuencia debido a su amplia constante de acoplamiento electromecánico y alta velocidad de onda acústica (3), sin dejar de lado que el AlN es un material ecológicamente seguro.

La miniaturización de los diferentes elementos que constituyen a los dispositivos electrónicos requiere el estudio de la evolución de las propiedades físicas y químicas mencionadas arriba en función de las dimensiones en escala nanométrica. En los últimos años el estudio de los materiales nanoestructurados ha mostrado que estos nuevos materiales exhiben propiedades interesantes. En particular, estudios acerca de nanopulvos de AlN han demostrado que la fotoluminiscencia y absorción espectral son modificadas por la disminución del tamaño de grano. Otros trabajos mencionan que el coeficiente electromecánico o las propiedades piezoeléctricas de algunos otros

materiales (PbTiO_3 , PZT) son influenciadas fuerte y positivamente por las dimensiones nanométricas de sus granos (4). Y por supuesto, se puede esperar que con las estructuras de AlN con baja dimensionalidad se obtengan nuevos materiales con nuevas combinaciones y se logren mejorar convenientemente sus propiedades físicas.

Se han realizado estudios con la finalidad de optimizar la microestructura obteniendo monocristales (5), o estructuras columnares [002] altamente texturizadas para lograr mejorar las propiedades arriba mencionadas (6). En estos trabajos han logrado realizar depósitos de Nitruro de Aluminio homogéneos nanoestructurados sobre sustratos de Si [001], utilizando el proceso de depósito magnetrón *sputtering* RF reactivo.

Describiendo particularmente el trabajo realizado por V. Brien y P. Pigeat (7), estudiaron la microestructura y composición química de las películas en función de la presión de trabajo del plasma y la potencia de radiofrecuencia. Se identificaron cuatro tipos de microestructuras y estas se presentan con respecto a los parámetros de presión y potencia como un mapa de microestructuras, en la figura 1, en donde cada estrella corresponde a un depósito específico se pueden observar importantes variaciones.

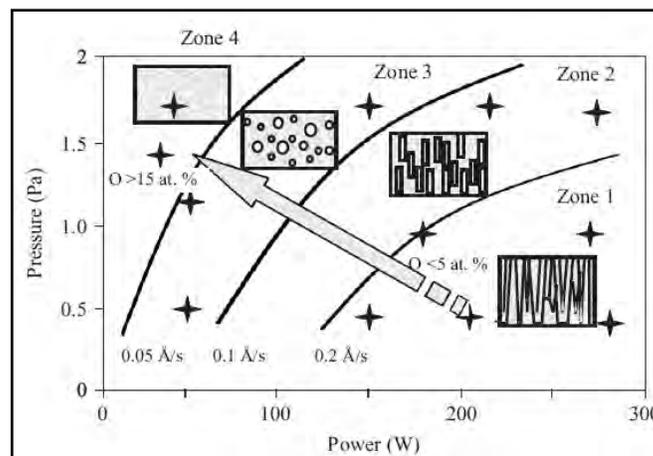


Figura 1. Diferentes microestructuras obtenidas a diferentes condiciones de presión y potencia.

La primer zona descrita es una microestructura columnar (Zona 1) la cual es bien conocida. La segunda está compuesta de pequeñas columnas (Zona 2). La tercera consiste de partículas equiaxiales (Zona 3), mientras que la cuarta y última microestructura es amorfa (Zona 4). Esta evolución de la microestructura la relacionaron con la tasa de depósito de las películas (7).

Los cambios de potencia estuvieron entre 50 y 300 W. La presión fue controlada para mantenerla constante entre diferentes valores (0.5 – 2 Pa), En estos depósitos no se utilizaron voltajes de

polarización al sustrato. La distancia blanco-sustrato fue 80 mm, los gases utilizados fueron Nitrógeno y Argón y la relación $\alpha = N_2/Ar$ la mantuvieron en un 75%.

El trabajo mencionado fue realizado con el objetivo de crear películas nanoestructuradas de AlN de alta calidad, con superficies lisas y dimensiones y formas de grano controladas por protocolos de síntesis bien establecidos y poder correlacionar las nano-estructuras obtenidas con las propiedades físicas medidas.

Según los autores, las cuatro zonas mostradas en la figura 8 se encontraron separadas por líneas de tasas de crecimiento constante a las que llamaron líneas de tasas de iso-depósito, Así entonces, las mayores tasas de depósito ($0.2 \text{ \AA/s} - 0.6 \text{ \AA/s}$) corresponden a microestructuras columnares clásicas. Para tasas de crecimiento ligeramente menores ($0.1 \text{ \AA/s} - 0.2 \text{ \AA/s}$, que corresponden a la zona 2) la morfología cambió a columnas más pequeñas. En la zona tres las películas consisten de nanopartículas equiaxiales dispersas en una matriz amorfa. Y la zona cuatro representa las tasas de depósito más bajas ($< 0.05 \text{ \AA/s}$), con las cuales se produjeron películas amorfas.

Otro trabajo de interés para este proyecto fue el realizado por F. Medjani y su grupo de trabajo (8), en el cual investigaron la orientación cristalina y los esfuerzos residuales de películas delgadas de AlN usando difracción de rayos X y el método de curvatura del sustrato, por medio de *magnetron sputtering* RF en un plasma generado en un ambiente de Nitrógeno y Argón, pero en este caso con polarización negativa al sustrato con valores entre -25 y -75 V y temperaturas de depósito hasta de 800°C . En este trabajo los autores encontraron que todas las películas cristalizaron en la fase hexagonal wurtzita, que las películas presentaron orientación preferencial en la dirección (001) cuando se depositaron a temperatura ambiente y esta orientación cambió a la (100) calentando el sustrato (figura 2).

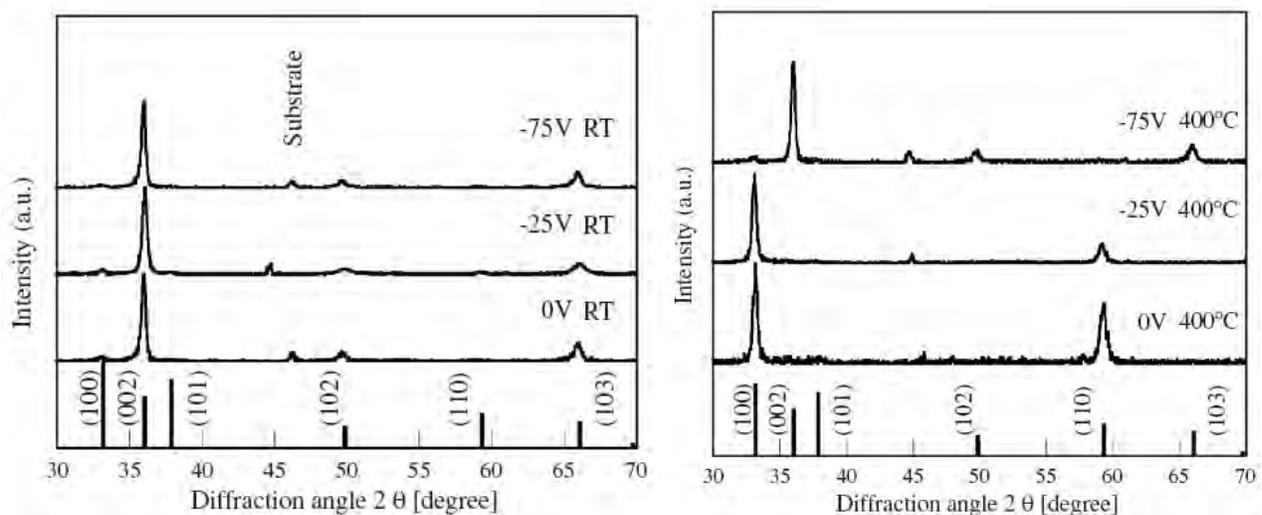


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X en haz rasante de películas delgadas de AlN depositadas a diferentes polarizaciones en el sustrato a) Temperatura ambiente y b) 400°C .

Los esfuerzos intrínsecos contenidos en las películas que se calentaron son de tensión y cambiaron a esfuerzos compresivos al incrementar la polarización negativa del sustrato. La dureza de las películas depositadas a temperatura ambiente disminuyó al incrementar la polarización negativa en el sustrato, mientras que la de las películas depositadas a alta temperatura aumentó (Figura 3).

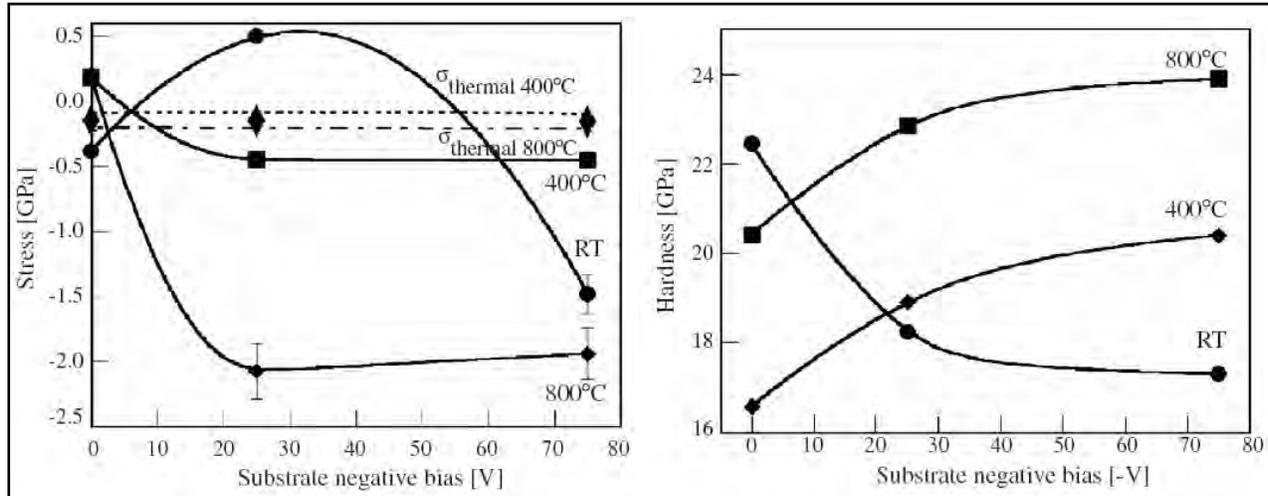


Figura 3. Esfuerzos y dureza de las películas de AlN depositadas por medio de *sputtering* RF en función de la polarización al sustrato.

Con los datos obtenidos por medio de XRD, calcularon los valores de constantes de red y el tamaño de los cristalitas:

$$a = 0.3128 \text{ nm}$$

$$c = 0.4974 \text{ nm } (\pm 0.0003 \text{ nm})$$

$$\text{Tamaño de grano para AlN}(002) \approx 25 \text{ nm}$$

Y concluyeron que los valores de constante de red son independientes del voltaje de polarización.

En algunos trabajos como el publicado por Cibert y colaboradores (9), depositaron acumulaciones de nanocristalitos de AlN por medio de la técnica de PLD (Pulsed Laser Deposition) sobre sustratos de Si (100), para determinar las características de las películas de nitruro de aluminio, encaminadas a los dispositivos de onda acústica. La figura 4 muestra un patrón de difracción de rayos X en modo $\theta - 2\theta$ para una película crecida a 750°C bajo una atmósfera de Nitrógeno a una presión de 10 Pa. Se ve una reflexión del AlN (002) hexagonal, esto significa que el eje C de la película es perpendicular a la superficie del sustrato. Ya que no se observa ninguna otra reflexión del AlN, los autores indican que los cristales de AlN están predominantemente orientados a lo largo de la dirección [001]. Por otro lado, en los escaneos de XRD de las películas de AlN depositadas a bajas temperaturas, no pudieron obtener alguna reflexión, indicando entonces que las películas son amorfas o nanocristalinas.

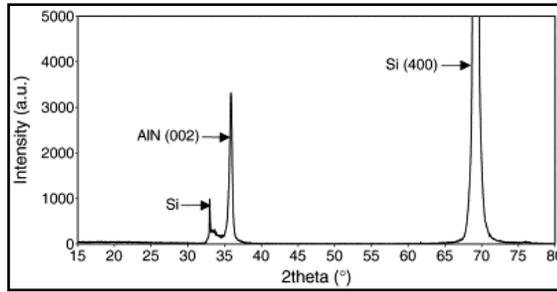


Figura 4. Espectro de rayos X de una película de AlN depositada por medio de PLD a 750°C en una atmósfera de Nitrógeno de 10 Pa.

Los autores mencionan que por medio de la espectroscopia de infrarrojo confirmaron la formación de la fase de AlN obtenidos a bajas y altas temperaturas, como se puede observar en la figura 5.

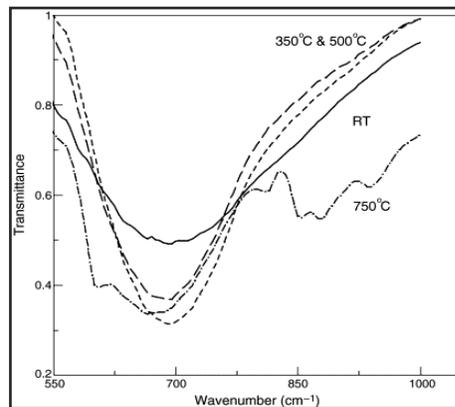


Figura 5. Espectro de transmisión de infrarrojo de las películas de AlN depositadas a diferentes temperaturas.

Los análisis realizados por medio de espectroscopia de infrarrojo en películas delgadas de AlN concuerdan en muchos trabajos publicados, en los cuales reportan bandas de absorción centradas en valores cercanos a los 677 cm^{-1} , como en el trabajo mencionado anteriormente y el realizado por V. Dimitrova (10), del cual se presenta en la figura 6 el espectro de transmitancia en el infrarrojo.

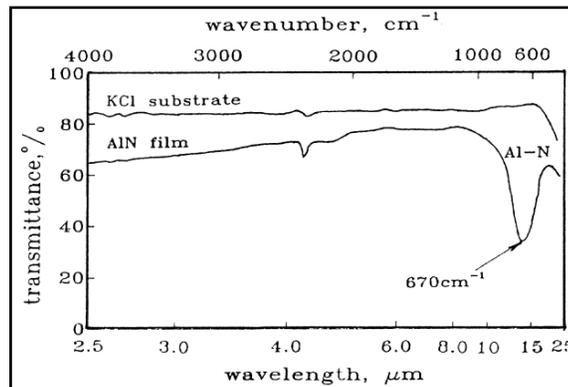


Figura 6. Espectro de transmisión de infrarrojo de películas de AlN depositadas sobre substratos de KCl.

En varios trabajos han reportado para el AlN, que los espectros de IR muestran una fuerte banda de absorción alrededor de 700 cm^{-1} asociada con el modo de vibración $A_1(\text{LO})$, el cual se presenta para películas perfectamente orientadas en el eje C (11). De igual forma han reportado que el AlN también exhibe bandas de absorción ubicadas entre $765\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ con modos de vibración $E_1(\text{LO})$ (12).

De estos antecedentes vemos que la microestructura de las películas de AlN depende en gran parte de los parámetros utilizados durante el proceso de depósito. En términos generales las propiedades mecánicas de los materiales dependen a su vez de la microestructura, así como de los enlaces químicos entre los átomos que conforman al sólido.

1.2 Propiedades Mecánicas de Materiales

El arreglo de los átomos en los materiales tiene imperfecciones o defectos. Con frecuencia, estos defectos tienen un efecto profundo sobre las propiedades de los materiales. Se pueden identificar tres tipos básicos de imperfecciones: Defectos puntuales, defectos lineales (o dislocaciones) y defectos superficiales. Estas imperfecciones representan defectos en, o desviaciones, respecto a los arreglos atómicos perfectos o ideales, en una estructura cristalina dada. El material no se considera defectuoso desde un punto de vista de la aplicación. En muchas aplicaciones es útil la presencia de esos defectos. Sin embargo, hay unas pocas aplicaciones en donde se trata de minimizar determinada clase de defectos. Por ejemplo, los defectos llamados dislocaciones son útiles para aumentar la resistencia mecánica de los metales y las aleaciones; sin embargo en el silicio monocristalino, que se usa para fabricar chips de computadoras, no es deseable la presencia de dislocaciones. Con frecuencia se pueden crear en forma intencional los “defectos” para obtener un determinado conjunto de propiedades mecánicas, ópticas y electrónicas. Por ejemplo el hierro puro es relativamente suave; sin embargo, cuando se le agrega una pequeña cantidad de carbono, se crean defectos en el arreglo cristalino del hierro y se convierte en un acero al carbono, que tiene una resistencia mucho mayor.

Los límites de grano representan una clase de defectos. Los nuevos superconductores cerámicos, bajo ciertas condiciones, pueden conducir la electricidad sin resistencia eléctrica alguna y aunque la corriente pasa con facilidad dentro de los granos de un superconductor policristalino, hay una resistencia apreciable al flujo de corriente de un grano al otro, a través del límite de grano (13). Por otra parte, la presencia de límites de grano ayuda en realidad a endurecer los materiales metálicos. Las dislocaciones tienen gran importancia en las propiedades de los metales y sus aleaciones ya que proporcionan un mecanismo para la deformación plástica, mecanismo que es el efecto acumulado de numerosas dislocaciones. La deformación plástica es una deformación o cambio de forma irreversible que se presenta cuando se retira el esfuerzo que la causó. Esto se debe a que el esfuerzo aplicado causa el movimiento de las dislocaciones, el cual, a su vez, causa la deformación permanente. El término “deformación plástica” significa que está causada por el movimiento de dislocaciones. Se debe distinguir la deformación plástica de la deformación elástica, que es un cambio temporal de la forma que sucede mientras una fuerza o un esfuerzo se aplica a un material. En la deformación elástica, el cambio de forma lo causa la elongación de los enlaces interatómicos; sin embargo, no hay movimiento de las dislocaciones. El deslizamiento se puede presentar en algunos cerámicos y en algunos polímeros. Sin embargo, hay otros factores (por ejemplo, porosidad de los cerámicos o enredo de cadenas en los polímeros, etc.) que dominan en el comportamiento mecánico de polímeros y cerámicos. Los materiales amorfos, como los vidrios de silicato, no cuentan con arreglo periódico y por consiguiente no contienen dislocaciones (14).

El deslizamiento Proporciona ductilidad a los metales. Si no hubiera dislocaciones, una barra de hierro sería frágil y los metales no se podrían moldear en formas útiles con los procesos de trabajo propios de ellos, como la forja por ejemplo.

También se controlan las propiedades mecánicas de un metal o una aleación interfiriendo con el movimiento de las dislocaciones. Un obstáculo introducido en el cristal evita que una dislocación se deslice, a menos que se apliquen fuerzas mayores. Así, la presencia de dislocaciones ayuda a endurecer a los materiales.

1.3 Dureza

El Handbook de metales define dureza como la resistencia de un metal a la deformación plástica, usualmente por indentación. Sin embargo el término puede también referirse a rigidez, resistencia al rayado, a la abrasión, o al corte. Dureza es la propiedad de un metal, la cual le da la habilidad de resistir a ser permanentemente deformado (doblado, roto, o cambiada su forma), cuando una carga es aplicada. A mayor dureza del material, mayor es la resistencia a la deformación.

En mineralogía esta propiedad de la materia comúnmente se describe como la resistencia de una sustancia a ser rayada por otra sustancia. En metalurgia la dureza es definida como la habilidad de un material a resistir la deformación plástica (15).

1.4 Mecanismos de endurecimiento

Toda deformación plástica de un material tiene lugar a causa del movimiento de dislocaciones en su interior, cualquier método o estrategia que consiga frenar el avance de las dislocaciones en un material logrará endurecerlo y aumentar su resistencia a la deformación plástica.

1.4.1 Endurecimiento por deformación

Las dislocaciones interrumpen la perfección de la estructura cristalina, si las dislocaciones al moverse por el material encuentran distorsiones en la red cristalina se verán frenadas por estas. Las propias dislocaciones distorsionan la red a su alrededor. Las dislocaciones se interfieren entre sí disminuyendo su movilidad. Al aumentar la cantidad de dislocaciones, aumenta también la resistencia del material, porque se producen más obstáculos al movimiento de las dislocaciones. Es sabido que la densidad de dislocaciones aumenta en forma notable a medida que se deforma un material. Este mecanismo de aumentar la resistencia de un material por medio de la deformación se llama **endurecimiento por deformación** (o endurecimiento por trabajo en frío). En la figura 7 se muestra el en trabajo frío realizado sobre una muestra de cobre y el efecto que esto produce en las propiedades mecánicas de dureza y ductilidad.

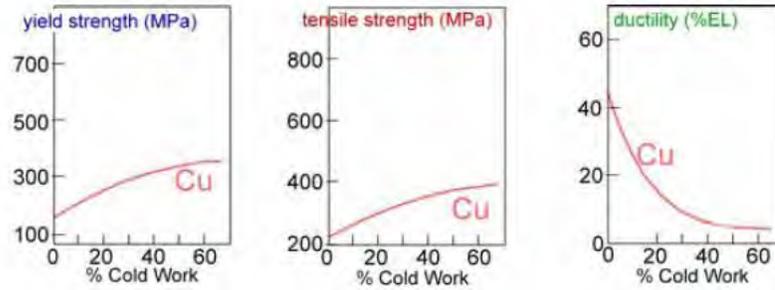


Figura 7. Evolución de las propiedades mecánicas con la deformación en el caso del cobre (Cu)

1.4.2 Endurecimiento por solución sólida

Cualquiera de los defectos puntuales también interrumpe la perfección de la estructura cristalina. Cuando la estructura cristalina del material anfitrión asimila por completo los átomos o los iones de un elemento o compuesto huésped, se forma una solución sólida. Si en forma intencional se introducen átomos sustitucionales o intersticiales, se produce un **endurecimiento por solución sólida**, lo cual se ilustra en la figura 8. Este mecanismo explica por qué el acero simple al carbono es más resistente que el Fe puro, o por qué las aleaciones de cobre con pequeñas concentraciones de Be son mucho más resistentes que el cobre puro. El oro o la plata puros, que son metales FCC con muchos sistemas de deslizamiento activos, son demasiado suaves mecánicamente (14).

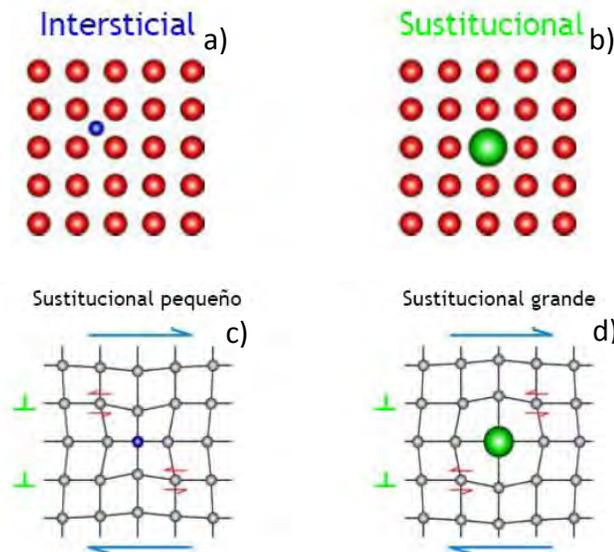


Figura 8. Representación esquemática de los mecanismos de endurecimiento por solución sólida. a) Átomo Intersticial, b), c) y d) Átomo sustitucional.

En la figura 9 se muestra cómo evolucionan las propiedades mecánicas del cobre al agregar diferentes cantidades atómicas del Níquel en forma de solución sólida.

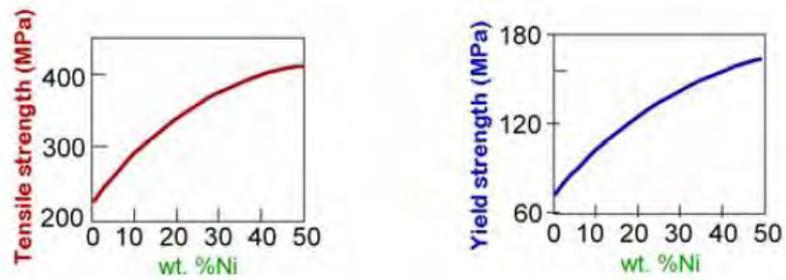


Figura 9. Ejemplos de endurecimiento por solución sólida al agregar diferentes cantidades atómicas de Níquel al cobre.

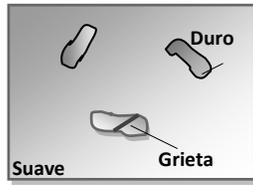
1.4.3 Endurecimiento por dispersión

Al agregar a un material o a un recubrimiento un elemento adicional en una cantidad suficiente, se puede llegar a formar una segunda fase produciéndose un material de dos fases. La frontera entre las dos fases se llama interfase, y es una superficie en la que el arreglo atómico no es perfecto. Esta frontera interfiere con el deslizamiento, o movimiento de dislocaciones y causa el endurecimiento de esos materiales.

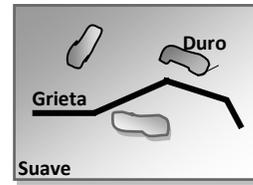
La mayoría de los materiales diseñados están formados por más de una fase, y muchos de ellos están diseñados para tener mejor resistencia. En las aleaciones endurecidas por dispersión simple, se introducen partículas diminutas de una fase, en general muy fuerte y dura, en una segunda fase, que es más débil pero más dúctil (16). La fase suave por lo general es continua y está presente en mayores cantidades; se llama matriz. La fase endurecedora puede llamarse fase dispersa o precipitado.

Para que haya un endurecimiento por dispersión, la fase dispersa o precipitado debe ser lo suficientemente pequeña para proporcionar obstáculos eficaces al movimiento de las dislocaciones y favorecer el mecanismo de endurecimiento. Hay ciertas consideraciones generales para determinar cómo las características de la matriz y la fase dispersa afectan a las propiedades de un material.

- La matriz debe ser suave y dúctil, aunque la fase dispersa debe ser dura y fuerte. Las partículas de la fase dispersa interfieren con el deslizamiento, mientras que la matriz proporciona cierta ductilidad a la aleación.
- La fase dispersa dura debe ser discontinua, mientras que la matriz suave y dúctil debe ser continua. Si la fase dura y suave fuera continua, las grietas podrían propagarse por toda la estructura.

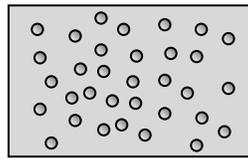


Bueno

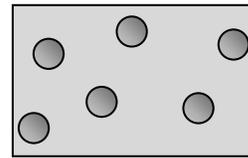


Malo

- Las partículas de la fase dispersa deben ser pequeñas y numerosas para aumentar la probabilidad de interferir con el proceso de deslizamiento, ya que el área de la interfaz entre fases aumenta en forma importante.

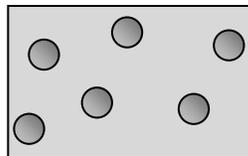


Bueno

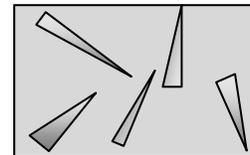


Malo

- Las partículas de la fase dispersa deben ser redondas y no aciculares o con aristas agudas, porque es menos probable que la forma redondeada inicie una grieta o que actúe como una muesca (14).

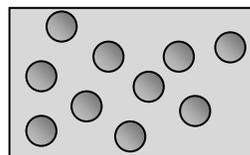


Bueno

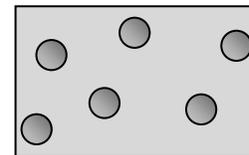


Malo

- Mayores concentraciones de la fase dispersa aumentan la resistencia de una aleación.



Bueno



Malo

1.4.4 Endurecimiento por envejecimiento o por precipitación

Se produce por una secuencia de transformaciones de fase que conduce a una dispersión uniforme de precipitados de tamaño fino en una matriz más blanda y dúctil. Hoy en día las aleaciones de aluminio utilizadas para las aeronaves se endurecen utilizando esta técnica. El endurecimiento por precipitación tal vez sea uno de los primeros ejemplos de materiales nanoestructurados cuyo uso ha encontrado una extensa aplicación (17).

1.4.5 Endurecimiento por tamaño de grano

Las fronteras de grano dificultan el movimiento de las dislocaciones de un material. Una dislocación encuentra difícil pasar de un grano a otro a través de las fronteras debido al desorden relativo en que se encuentran los átomos en esa zona por la distinta orientación cristalográfica de los granos (figura 10).

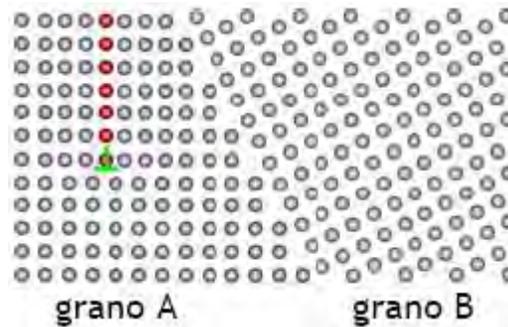


Figura 10. Frenado de una dislocación al pasar de un grano (A) a otro (B).

En un material con granos grandes, las dislocaciones encuentran pocas barreras al moverse y como consecuencia la resistencia es más baja que en el caso de un material con granos pequeños en donde las dislocaciones deben atravesar muchas barreras y por lo tanto la resistencia de este material es mayor. La figura 11 ilustra como al tener granos pequeños se obtienen más barreras proporcionadas por las fronteras de grano.

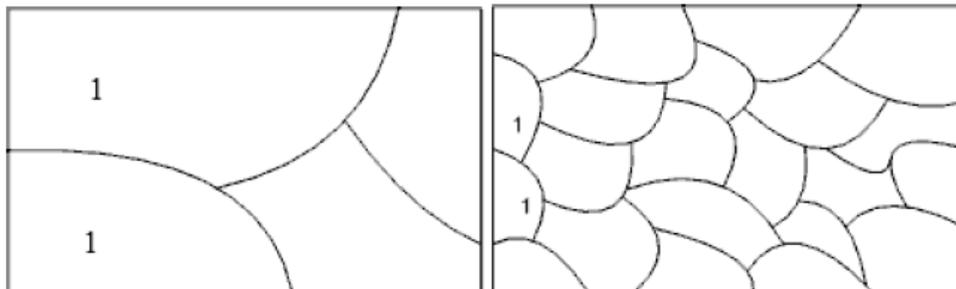


Figura 11. a) Material con granos grandes, b) Material con granos pequeños.

1.4.5.1 El efecto Hall-Petch

Los sólidos cristalinos (Fig. 12a) son estructuras periódicas con propiedades de simetría de largo alcance. Debido a estas características, los cristales presentan planos de debilidad frente a la deformación, a través de los cuales una dislocación o microfractura del material puede avanzar con gran facilidad. En un sistema de tipo policristalino (Fig. 12b) se produce una mejora en las propiedades, ya que si bien cada cristalito se comporta frente a una dislocación igual que un cristal macroscópico, esta dislocación se ve frenada al llegar a la frontera con otro cristal, ya que la orientación del segundo es aleatoria respecto al primero (18).

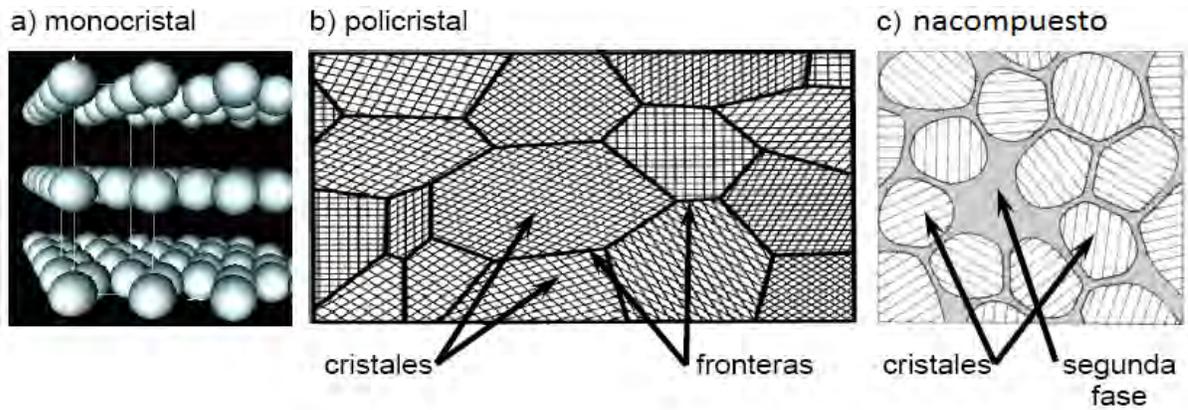


Figura 12. Esquematzación de estructuras de materiales.

De este modo, como ya se había mencionado antes, para aumentar la resistencia mecánica, se puede aumentar (en lo máximo posible) el número de fronteras de grano, o lo que es lo mismo, disminuir el tamaño del cristal. Este fenómeno que relaciona un incremento de la dureza con la disminución del tamaño de los dominios cristalinos en materiales policristalinos se conoce como efecto Hall-Petch (19; 20). La ecuación de Hall-Petch relaciona el tamaño de grano con la resistencia a la fluencia del material:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$

Donde σ y k son constantes del material y d es el diámetro promedio de los granos del material. Según la ecuación anterior la dureza del material aumenta a medida que disminuye d , sin embargo, se comprueba experimentalmente que a partir de un determinado valor de tamaño de grano, la dureza del material empieza a disminuir, esto se debe a la aparición de un nuevo mecanismo de deformación del material, llamado “deslizamiento de bordes de grano” (21; 22).

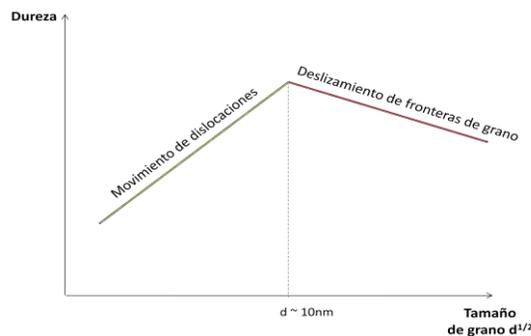


Figura 13. Límite del efecto Hall-Petch por el tamaño de grano.

Obviamente, hay un límite a este modo de endurecimiento, el endurecimiento infinito de los materiales no existe. Las fronteras de grano caen en rangos desde los 100 μm (granos grandes) hasta 1 μm , por debajo de esto, las dimensiones de las dislocaciones empiezan a acercarse al tamaño de los

granos. Para un tamaño de grano cercano a los 10 nm (23), solamente una o dos dislocaciones pueden mantenerse dentro de un grano (ver figura 13), esto lleva al “deslizamiento de bordes de grano”, resultando una disminución en la dureza del material.

1.5 Endurecimiento en películas delgadas

Los recubrimientos duros en forma de película delgada encuentran un amplio campo de aplicación en todas las operaciones industriales que impliquen mecanizado, modelado o troquelado de piezas debido a los beneficios obtenidos en cuanto al incremento de la eficiencia y de la vida media de la herramienta antes de su sustitución o reparación. Estos recubrimientos tienen aplicaciones potenciales debido a que pueden proveer a estas herramientas y componentes industriales de una resistencia al desgaste muy superior. Hay diferentes mecanismos para la formación de recubrimientos duros. El primero de ellos es la formación de aleaciones de mayor dureza, a estos se les pueden llamar “recubrimientos modificados por aleación”, en otros casos las exigencias impuestas a un material no pueden ser cumplidas por solo un recubrimiento de un solo material, por lo tanto, se han desarrollado materiales compuestos en donde las diferentes propiedades de los materiales que lo conforman son combinadas de manera que se crean nuevas propiedades. Las propiedades finales de estos nuevos materiales son a menudo controladas por la interacción mutua de los materiales que forman los nanocompuestos.

Cuando un recubrimiento de una sola fase es aleado con un elemento adicional, este último puede ser diluido en la matriz produciéndose un nuevo recubrimiento de una sola fase, o por otro lado, puede ocurrir que el elemento adicional forme una segunda fase (sin llegar a diluirse) resultando un recubrimiento de dos fases. En el caso de resultar un recubrimiento de dos fases con una de estas presente en forma de pequeños granos en el rango de los nanómetros, entonces, se habla de nanocompuestos (en inglés son llamados *nanocomposites*). Un ejemplo de esto se representa en la figura 14.

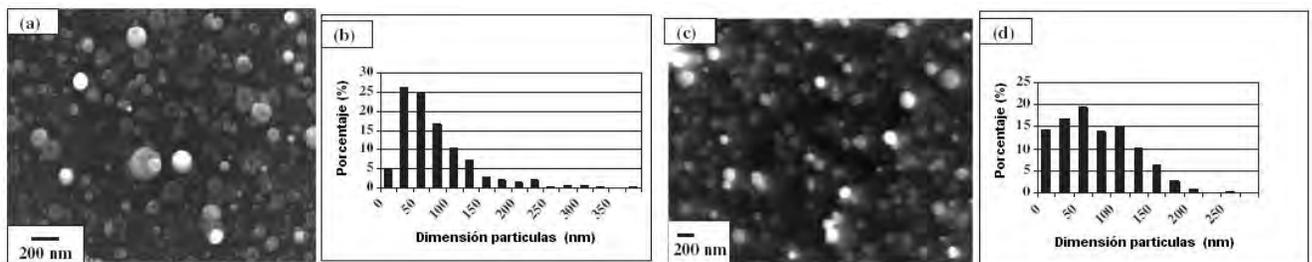


Figura 14. Imagen FEG-SEM de (a) Películas de C:Ni y (c) C:Ta, (b) y (d) Distribución dimensional de los clusters embebidos en las películas de C:Ni y C:Ta respectivamente.

El endurecimiento de un material aleado puede deberse a dos cosas. Primero, los enlaces químicos entre los átomos involucrados cambian debido al elemento agregado (24). Segundo, la dureza de un material también aumenta obstaculizando el movimiento de las dislocaciones por distorsiones de red

(fronteras de grano, defectos, dislocaciones, precipitaciones) como se conoce de la metalurgia clásica. Incorporando un elemento adicional, defectos (endurecimiento en solución solida), así como precipitaciones adicionales (Endurecimiento por precipitación) y fronteras de grano pueden ser introducidas en el recubrimiento resultando un incremento en la dureza. Se pueden producir recubrimientos duros de tal forma que posean densidad de fronteras de grano (usualmente un pequeño tamaño de grano) y defectos que beneficien las propiedades de estos recubrimientos. Esto es también la razón por la cual un recubrimiento depositado usualmente presenta durezas más altas que un monocristal hecho del mismo material, además de los esfuerzos internos en las películas. Adicionalmente, es cierto que los esfuerzos internos en las películas también contribuyen a aumentar la dureza, pero por otro lado, grandes esfuerzos internos causan o favorecen la delaminación de las mismas películas (24).

Es posible depositar recubrimientos de nanocompuestos isotrópicamente distribuidos formados de cristalitos embebidos en un material base llamado matriz, con tamaño de grano del orden de los nanómetros, para esto debe existir una separación de las dos fases (matriz y cristalitos) como requisito para la formación de los nanocompuestos, esto es, una completa inmiscibilidad de las fases, por esta razón los nanocompuestos solo pueden ser formados con ciertas combinaciones de materiales (25). Diferente a las estructuras multicapas en las cuales, en teoría, con cualquier combinación de materiales se pueden formar nanoestructuras. La figura 15 ilustra los diferentes tipos de recubrimientos descritos.

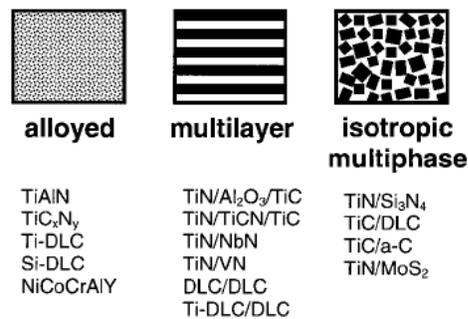


Figura 15. Representación esquemática de la estructura de diferentes recubrimientos.

También se debe tener en cuenta que el desarrollo de los sistemas multifase es complejo. El tamaño de grano de la(s) fase(s) cristalina no puede controlarse de manera independiente, ya que está determinado por ambos; las propiedades de los materiales mezclados y las condiciones de depósito. Aún con estas dificultades, la mejora obtenida en las propiedades mecánicas de estos nanocompuestos es extraordinaria, alcanzándose en ciertos casos durezas cercanas a los 100 GPa (26).

1.6 Hipótesis

El Níquel en bajas concentraciones dentro de la estructura de Nitruro de Aluminio quedaría como un precipitado (incluso de tamaño nanométrico), el cual limitaría el movimiento de las dislocaciones y en consecuencia permitiría un aumento en la dureza.

El Níquel substituye átomos de aluminio en la estructura y esto limita el crecimiento de granos en la estructura policristalina del AlN y en consecuencia se aumenta la dureza del recubrimiento. Específicamente se escogió al AlN porque es un sistema con muchas aplicaciones y del cual se conoce bastante bien sus propiedades y la relación propiedades-parámetros.

El Níquel se escogió como segunda fase considerando que el diagrama ternario Ni-N-Al (Figura 16) denota la formación de intermetálicos o aleaciones ternarias solo para concentraciones muy específicas de modo que se espera que sea posible encontrar condiciones de depósito bajo las cuales el Níquel se segregue dentro de la matriz de AlN.

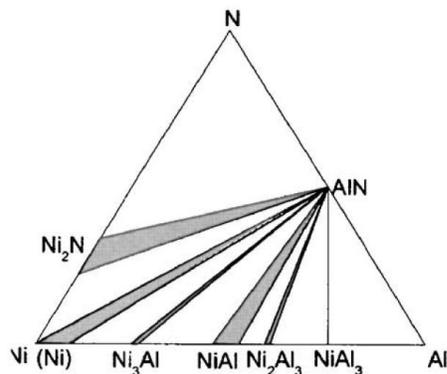


Figura 16. Secciones isotermales de Ni-Al-N.

El diagrama de la figura 16 representa las secciones isotermales Ni-Al-N a 550 K. La región sombreada en gris denota que al menos una de las fases en equilibrio tiene cierto rango de homogeneidad (25).

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

El objetivo del presente trabajo es explorar el depósito de películas de AlN introduciendo Níquel como una segunda fase en la matriz de AlN utilizando un sistema de Magnetron Sputtering con un blanco multicomponente para estudiar los cambios en su dureza.

1.7.2 Objetivos Específicos

Determinar las condiciones de depósito (potencia y razón de flujos: Ar/Ar+N₂) bajo las cuales se puedan obtener películas de Nitruro de Aluminio (AlN) utilizando un sistema de *magnetron sputtering* reactivo con una fuente de DC pulsada.

Determinar el efecto de la incorporación de Níquel, bajo diferentes condiciones de depósito (potencia, razón de flujos y distancia blanco-substrato) en la microestructura y dureza de las películas de AlN-Ni.

2 Antecedentes teóricos de la preparación y caracterización de las películas.

2.1 El sistema de depósito (*Sputtering*)

El proceso *sputtering* es principalmente un proceso de bombardeo iónico, que consigue depositar sobre un sustrato al material bombardeado. En esta técnica, mediante un campo eléctrico, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar. El plasma está formado por partículas ionizadas (iones de argón y nitrógeno para este trabajo) por el fuerte campo eléctrico que se aplica. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento (27). Este proceso se ilustra en la figura 17.

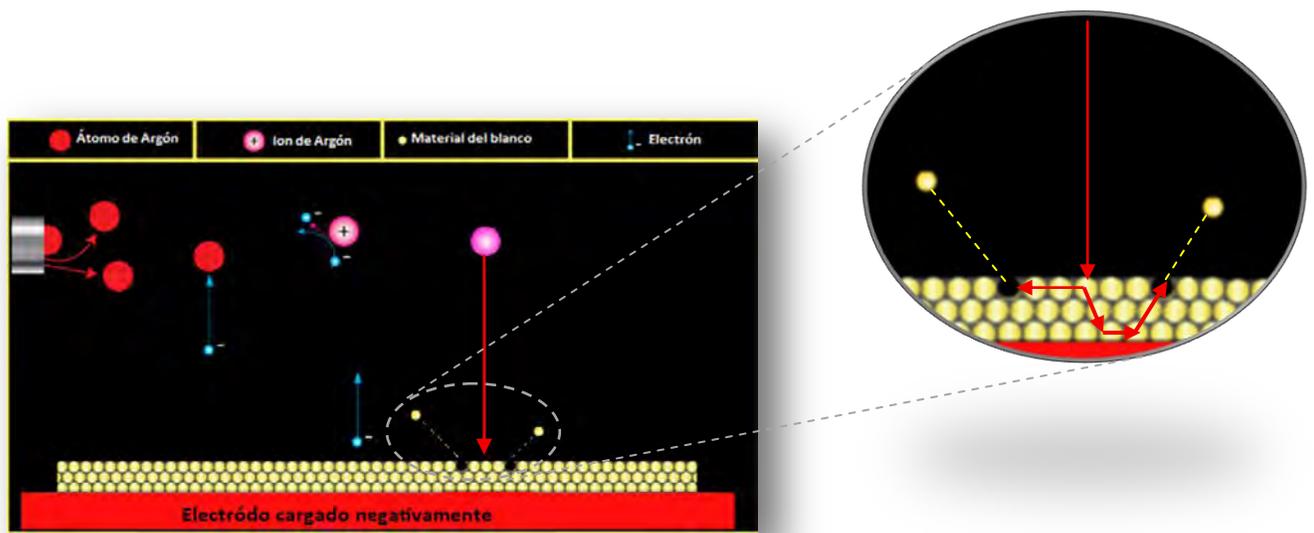


Figura 1. Esquema representativo del proceso de Sputtering.

Cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que la forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo (28).

2.1.1 Clasificación de los sistemas de *sputtering*

El sistema de depósito sputtering se puede clasificar de diferentes formas, a continuación se nombran algunas:

Corriente aplicada

- *Sputtering* en corriente continua (DC)
- *Sputtering* en corriente alterna (RF)

Tipo de cátodo

- Diodo planar
- *Magnetron sputtering*
- *Magnetron sputtering* no-balanceado

Gases en reacción

- *Sputtering* simple
- *Sputtering* reactivo

Otros

- *Sputtering* Pulsado
- *Sputtering* ionizado

A continuación se describirán los sistemas Diodo planar, *Magnetron sputtering*, *sputtering* reactivo y simple y por último el sistema *sputtering* pulsado.

2.1.1.1 Diodo Planar

La configuración de *sputtering* más sencilla es la correspondiente a un diodo formado por dos electrodos inmersos en un gas a baja presión, a los que se aplica un alto potencial DC, generando de esta forma una descarga eléctrica.

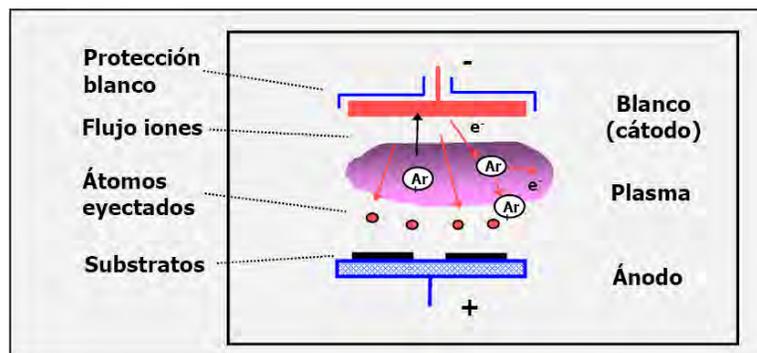


Figura 2. Esquema de la configuración *sputtering* tipo diodo.

Debido a la fuerte diferencia de potencial entre los dos electrodos, se produce la ionización del gas de proceso. En esta configuración, la intensidad del campo eléctrico en las cercanías del cátodo es elevada, de forma que la caída de potencial se produce prácticamente en una región próxima a la

superficie del cátodo. En esta pequeña zona los iones del plasma son acelerados hacia el cátodo. El resto del espacio comprendido entre el cátodo y el ánodo lo ocupa el plasma, siendo el gradiente de potencial en esta zona prácticamente nulo.

Cuando los iones chocan con el cátodo, además de la erosión del material se producen otros efectos, como son, la emisión de iones secundarios, la emisión de electrones secundarios etc. Parte de los electrones generados se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma y por tanto provoca que el bombardeo sea más intenso. Este efecto se aprovecha para aumentar la eficiencia del proceso, mediante la utilización de imanes que confinan el movimiento de estos electrones secundarios.

El proceso de sputtering tiene lugar en una cámara de vacío. Para evitar que el gas residual provoque una contaminación considerable en los recubrimientos depositados es necesario conseguir un alto vacío (se considera alto vacío para el proceso de sputtering presiones inferiores a 10^{-6} mbar). La presión de trabajo se consigue mediante la introducción del gas o gases de proceso a una presión del orden de 10^{-2} mbar. La presión óptima del proceso depende del sistema concreto con el que se trabaja, existiendo un compromiso entre el camino libre medio de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produzca la descarga. Cuanto menor es esa presión, mayor es el camino libre medio, y por lo tanto mayor la energía con la que los átomos alcanzan el blanco y el sustrato. Sin embargo si la presión es demasiado baja no existen suficientes átomos ionizados y por lo tanto la descarga se extingue rápidamente. El comportamiento de la descarga en un diodo es del siguiente modo:

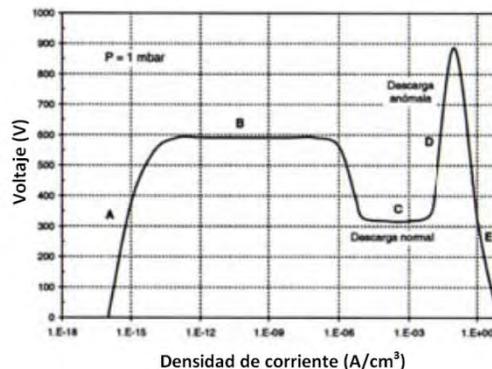


Figura 3. Comportamiento de la descarga en un diodo.

Inicialmente al aplicar una pequeña diferencia de potencial DC entre los electrodos se genera una pequeña corriente ya que se ionizan unos pocos átomos (zona A). A medida aumenta el voltaje aumenta la corriente hasta que se alcanza la zona B en la cual las partículas ionizadas tienen energía suficiente para ionizar otras partículas y por ello aumenta la densidad de corriente manteniendo fijo el voltaje aplicado. Si se sigue aumentando la corriente iónica aparece un proceso de avalancha en el

que los iones liberados por el cátodo liberan a su vez electrones secundarios que son acelerados hacia el ánodo y producen ionización. Si el número de electrones secundarios es suficiente para generar tantos iones que en su impacto sobre el cátodo produzcan el mismo número de electrones se dice que la descarga es auto mantenida. En este intervalo (zona C) el voltaje disminuye y la corriente aumenta, sin embargo el bombardeo de la superficie del cátodo es irregular. Para conseguir una distribución uniforme es necesario aumentar la potencia para alcanzar la zona de descarga anómala, en la cual hay una relación lineal entre corriente y voltaje. Seguidamente y sobre todo en cátodos no refrigerados, si superamos un cierto nivel de corriente iónica, aparece un efecto de emisión termoiónica que produce un efecto de avalancha que da lugar a los arcos eléctricos (alta corriente iónica con bajo voltaje).

2.1.1.2 Magnetron sputtering

La descarga normal en un diodo no es una buena fuente de iones ya que el porcentaje de átomos ionizados no es elevado. Para aumentar el ritmo de depósito es necesario aumentar la proporción de ionización del gas de proceso. Esto se consigue mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga. De esta forma, los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo, consiguiendo así ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso (debido al choque entre los átomos del gas de proceso y los electrones) con el consiguiente aumento de la corriente iónica y el resultado de un mayor ritmo de deposición. El campo magnético esta creado por unos imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo.

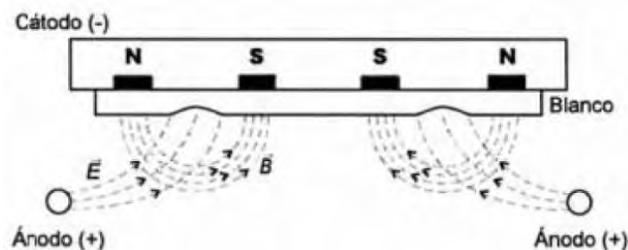


Figura 4. Representación del funcionamiento del *sputtering* asistido por campo magnético.

Una desventaja del *sputtering* asistido por campo magnético es que la erosión del material no es uniforme y hay un gran desaprovechamiento del material. Esto es debido a que el *sputtering* es más intenso donde las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie del cátodo. El resultado visible es que el blanco se erosiona en forma de V.

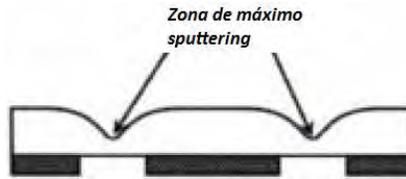


Figura 5. Zonas de desgaste del blanco en el *sputtering* asistido por campo magnético.

El *sputtering* asistido por campo magnético permite el depósito a presiones más bajas que las anteriores. Estas son de un orden de magnitud inferior (10^{-3} mbar en argón).

2.1.1.3 *Sputtering simple y reactivo*

Se denomina *sputtering* simple o no reactivo a aquel en el cual el gas de proceso no reacciona químicamente con el material de deposición. Habitualmente como gas inerte se utiliza el argón ya que consigue rendimientos altos y es una opción más económica que otros tipos de gases.

Si el proceso se realiza en presencia de un gas reactivo, el *sputtering* es de tipo reactivo. Mediante la técnica de *sputtering* reactivo es posible depositar compuestos de diversos metales. No obstante, existen limitaciones fuertes en cuanto a las velocidades de deposición alcanzables por esta técnica.

Cuando la presencia del gas reactivo en la cámara es abundante, provoca que el compuesto se forme también sobre el cátodo, modificando de esta forma las características de la descarga y de la deposición. Habitualmente en este tipo de procesos se utiliza una mezcla de dos tipos de gas con concentraciones diferentes. Uno es un gas inerte (argón) y el otro es el gas reactivo deseado. La razón de ello es que los gases reactivos habituales son menos efectivos en el proceso de *sputtering*.

La proporción del gas reactivo es un parámetro muy importante, no sólo para la estequiometría de la capa depositada y por la mayor o menor efectividad del proceso de *sputtering*, sino también porque la formación de compuesto sobre el cátodo da lugar a una disminución del ritmo de deposición y a la variación de otros parámetros del sistema como por ejemplo la variación del voltaje de descarga. Además las propiedades ópticas, eléctricas, etc. del compuesto depositado sobre el sustrato pueden variar con este parámetro.

La formación de compuesto sobre el cátodo es una de las razones de la existencia de diferentes modos de deposición en el *sputtering* reactivo. La aparición de estos modos se comprende examinando los distintos procesos que ocurren en una deposición reactiva.

Como ejemplo podemos tomar la deposición en presencia de oxígeno. Las moléculas de oxígeno y el argón son ionizadas por la descarga eléctrica, siendo atraídas hacia el cátodo. Cuando las moléculas de argón colisionan con el blanco, el material presente en este, sale despedido hacia el sustrato y se deposita en este. Si la concentración de oxígeno que hay en la cámara no es muy alta, el material depositado sobre el sustrato reacciona con el oxígeno formándose parcialmente compuestos

oxidados. Si la concentración de oxígeno es mayor que la necesaria para oxidar completamente la capa depositada, parte de este oxígeno también reacciona en la superficie del cátodo. Debido al impulso mecánico de los iones acelerados en el campo eléctrico, se extraen de la superficie del blanco átomos del metal que lo forman, y además, óxidos del metal correspondientes a la capa de óxido en formación, moléculas de oxígeno, e iones (O^-), todos ellos expulsados a alta energía. La formación de esta capa de óxido en el cátodo provoca cambios de las condiciones de deposición, como pueden ser la disminución de la velocidad o el cambio de voltaje del proceso.

Las partículas expulsadas del cátodo se condensan sobre el sustrato y sobre todas las demás superficies que rodean al cátodo (incluyendo toda la superficie que constituya al ánodo). Además, la colisión de iones con la superficie del cátodo causa la liberación de electrones en gran cantidad los cuales producen un importante efecto sobre la descarga.

La generación de una capa de compuesto sobre el cátodo y la adsorción del gas reactivo en las superficies internas de la cámara de vacío, dan lugar a los diferentes modos de depósito, afectando al ritmo de depósito, así como a otros parámetros fundamentales del proceso (voltaje, estequiometría etc.) dependiendo de la concentración de gas reactivo.

Si se representa el ritmo de depósito de un compuesto en función de la concentración del gas reactivo se observa una dependencia en forma de curva de histéresis como lo muestra la figura 22.

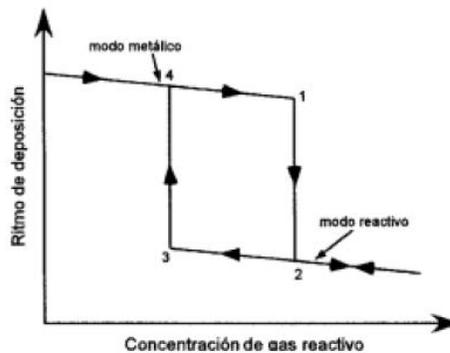


Figura 6. Curva de histéresis típica de un proceso de *sputtering* reactivo.

Cuando la cantidad de gas reactivo es pequeña, el ritmo de depósito es similar al del metal, entonces, sobre el sustrato se deposita un compuesto, no estequiométrico, en el que la cantidad de gas reactivo depende de su concentración en la atmósfera de proceso. Este método de deposición es denominado modo metálico. Si aumentamos la concentración de gas reactivo alcanzamos un punto en el que el ritmo de deposición cae bruscamente. Este punto de caída marca el inicio del modo reactivo. En este modo se forma un compuesto estequiométrico sobre el sustrato y la velocidad de deposición cae bruscamente debido a la formación de este compuesto dieléctrico sobre el cátodo. Si se sigue aumentando la concentración de gas reactivo, lo único que produce es una mayor formación de dieléctrico sobre el cátodo disminuyendo progresivamente el ritmo de deposición. Si el proceso se

sigue en dirección contraria la presencia de gas reactivo en el cátodo y en las paredes de la cámara hace que el salto a modo metálico se produzca a concentraciones más bajas de gas reactivo. Ello significa la aparición de un ciclo de histéresis lo que dificulta el control del proceso de sputtering.

La anchura del ciclo de histéresis depende de la cantidad de gas reactivo disponible en la cámara con respecto a la capacidad de bombeo con la que se cuenta. La cantidad de oxígeno disponible depende, además de la cantidad introducida, del tamaño del cátodo y de la superficie de la cámara (porque en ella se deposita gas reactivo, ya sea oxígeno, nitrógeno u otros). Si se dispone de una capacidad de bombeo muy alta en comparación con lo nombrado anteriormente, el ciclo de histéresis será estrecho.

Durante la deposición reactiva es de vital importancia evitar en lo posible la aparición de arcos eléctricos, ya que existe la posibilidad de dañar tanto el blanco como el recubrimiento depositado. El problema de la aparición de arcos eléctricos ocurre sobre todo en la deposición reactiva, y es más importante cuanto mas dieléctrico es el compuesto formado. El origen de los arcos eléctricos en la deposición reactiva es la formación de compuesto, más o menos dieléctrico, sobre las zonas del propio cátodo menos expuestas al bombardeo iónico. En las figuras 23 y 24 se explica esto de manera gráfica.

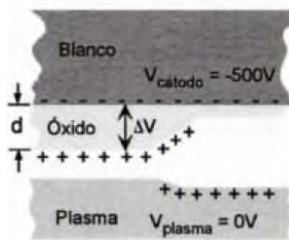


Figura 7. Acumulación de carga eléctrica en las zonas del cátodo menos expuestas al bombardeo iónico.

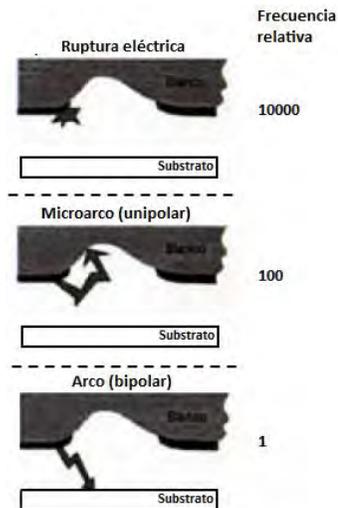


Figura 8. Tipos de arco eléctrico en el sputtering reactivo.

En estas zonas se acumula carga positiva, modificando el potencial eléctrico y provocando, en última instancia, la aparición de un arco eléctrico que puede dañar el recubrimiento e incluso dañar el cátodo.

2.1.2 Consideraciones energéticas

En la técnica de *Sputtering* típicamente se presentan energías de bombardeo al blanco entre 100 y 1000 eV ($E_i \approx 100 - 1000 \text{ eV}$), la energía de enlace entre los átomos de la superficie del blanco está

entre 5 - 10 eV ($E_b \approx 5 - 10$ eV) y la energía y velocidad de los átomos arrancados del blanco cumplen con una distribución Maxwelliana, la figura 25 compara la distribución de velocidades entre átomos de cobre arrancados por medio de Sputtering y por medio de un proceso de evaporación.

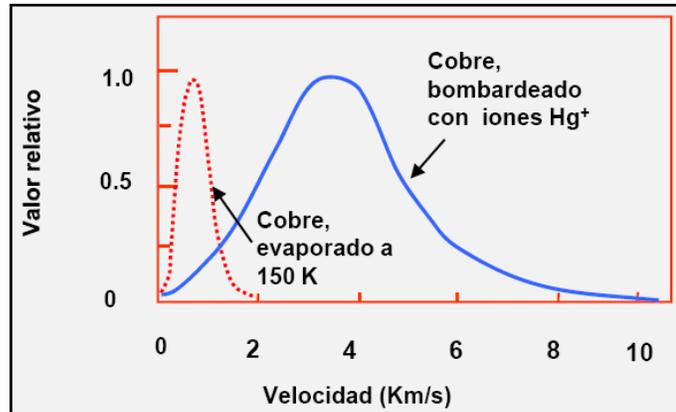


Figura 9. Comparación de la distribución de velocidades entre átomos de cobre arrancados por medio de sputtering y evaporados.

Las partículas bombardeantes (iones acelerados por un potencial eléctrico) transfieren su energía y momento a los átomos de la superficie del blanco, dando lugar a la eyección de aquellos átomos del blanco con energía suficiente para superar la energía local de enlace (29).

2.1.3 Eficiencia o rendimiento de *Sputtering*

La eficiencia o rendimiento de *Sputtering* se refiere al valor medio de partículas arrancadas del blanco (cátodo) por unidad de partículas incidentes en este (iones), la eficiencia de *Sputtering* se puede calcular de la siguiente forma:

$$S = K \frac{M_i M_b}{(M_i + M_b)^2} \left(\frac{E_i}{E_b} \right) f \left(\frac{M_b}{M_i} \right)$$

En donde E_i es la energía adquirida por el ión incidente, E_b es la energía de enlace de los átomos del blanco, M_i y M_b son las masas de los iones incidentes y de los átomos que componen al blanco respectivamente, K es una constante que típicamente tiene valores entre 0.1 – 0.3 ($K \approx 0.1 - 0.3$) y $f \left(\frac{M_b}{M_i} \right)$ es una función creciente (Si $\frac{M_b}{M_i} \approx 2$, $f \approx 0.3$).

Se puede notar de la ecuación anterior que la eficiencia de *Sputtering* depende de la naturaleza del blanco a través de la masa y energía de enlace involucradas en la ecuación (M_b y E_b), al igual que de la naturaleza de las partículas bombardeantes (M_i y E_i) y también del estado de la superficie (topografía) y el ángulo de incidencia (29). En la figura 9 se muestran las eficiencias de *Sputtering* para algunos materiales en función de la energía de bombardeo con iones de Ar^+ .

Teóricamente la eficiencia o rendimiento de *Sputtering* para el Níquel y para el Aluminio tienen valores similares, como se ilustra en la figura 26.

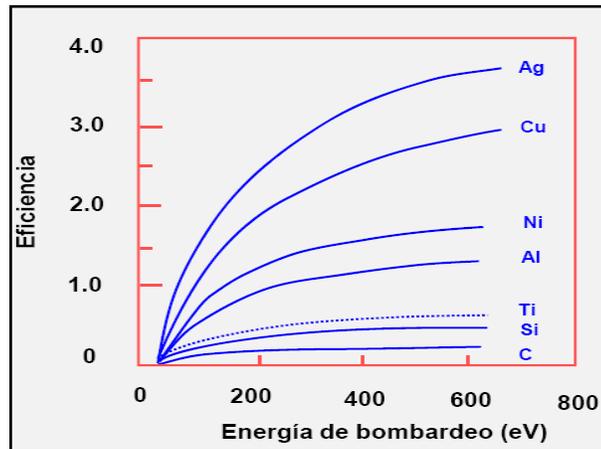


Figura 10. Variación de la eficiencia de Sputtering con respecto a la energía de bombardeo con iones de Ar^+ sobre diferentes materiales.

Resumiendo, el proceso de *sputtering* es:

- Golpear una superficie con un ion (Energía superior a 100 eV).
- Este ion crea una colisión en cascada en la superficie.
- Las múltiples colisiones eyectan átomos de la superficie.

El número de átomos por ion es la eficiencia de *sputtering*. Un material-blanco con una alta eficiencia de *sputtering* se desgastará más rápido que un material con una eficiencia de *sputtering* mas baja.

2.1.4 Crecimiento de películas delgadas en procesos de *Sputtering*

Sputtering es un proceso que cuenta con energías relativamente altas, los átomos liberados salen con energías de muchos eV (mas altas que los átomos en procesos de evaporación los cuales tienen alrededor de 0.1 eV). Esta alta energía es muy conveniente para los procesos de crecimiento de películas delgadas, lo cual puede llevar a la formación de películas densas y duras. Como se ha venido describiendo, un haz de iones golpea al blanco, estos iones colisionan con los átomos del blanco generando el proceso de *sputtering*, estos átomos expulsados en este proceso atraviesan la cámara de vacío y se concibe el crecimiento de la película.

En el *magnetron sputtering* la fuente de iones es un plasma alojado en las cercanías del blanco. Un alto voltaje negativo generado por una fuente de potencia es aplicado a la superficie del blanco. Los iones positivos son acelerados desde el plasma hacia la superficie del blanco por este voltaje aplicado. Estos iones que golpean la superficie, liberan electrones secundarios que ayudan a sostener el plasma y generan *sputtering* con los átomos del blanco que salen en todas las direcciones y estos a su vez se

depositan formando una película delgada. Lo especial en el uso de un magnetrón es la aplicación de un campo magnético que atrapa estos electrones secundarios y como consecuencia aumenta la eficiencia de ionización, permitiendo entonces menores presiones de trabajo manteniendo altas energías, lo que beneficia la microestructura de las películas. También permite trabajar con altas densidades del plasma y entonces obtener mayores tasas de depósito (30).

Durante procesos de recubrimiento PVD (Physical Vapor Deposition) tales como *magnetron sputtering* y evaporación por arco, los materiales en forma de película son usualmente depositados átomo por átomo sobre un sustrato por condensación de la fase de vapor hasta llegar a la fase sólida. Este paso de condensación en realidad no se trata de átomos que se pegan aleatoriamente sobre una superficie en el punto de impacto, ya que se desarrollan fuerzas interatómicas de atracción, factores de movilidad térmica y defectos superficiales.

Generalmente ocurre un proceso dinámico de cuatro etapas. Primero ocurre la nucleación de los átomos. Si el tiempo de migración de los átomos (determinada por la energía de los átomos) sobre la superficie es suficiente como para encontrarse otro átomo antes de que se evaporen, estos átomos se unen para formar una isla. Como la energía requerida para evaporar uno de los átomos de este par es considerablemente más alta que la necesaria para evaporar un átomo solo, entonces se empiezan a formar islas estables en la superficie. Estas islas coalescen y finalmente el continuo crecimiento de la película toma lugar (31).

2.1.4.1 Temperatura y tasa de depósito en la densidad de los recubrimientos

Si los átomos son depositados con una baja temperatura en el sustrato estos no tendrán suficiente energía cinética perjudicando la movilidad superficial para cruzar pasos atómicos y alcanzar posiciones de baja energía potencial. Un efecto similar es observado cuando se utilizan altas tasas de depósito. Los adatomos no tienen suficiente tiempo para encontrar sitios de baja energía antes de ser cubiertos por otros átomos.

2.1.4.2 El modelo de zona-estructura de Thornton

La relación entre la temperatura del sustrato, energía cinética de los iones y la tasa de depósito han sido resumidas en varios modelos de zona-estructura. El más usado es el modelo de zona-estructura de Thornton (figura 27). Este ilustra la relación entre la morfología del recubrimiento, la temperatura de depósito y la presión (31).

Hay dos factores de control en este modelo:

- La relación entre la temperatura y la temperatura de fusión (del del material depositado).
- La cantidad de energía agregada.

Este diagrama es para películas delgadas depositadas por medio de *sputtering* y muestra el segundo eje como presión. En este caso el material expulsado abandona el blanco con energías relativamente altas (muchos eV). Ya que la presión de trabajo aumenta entonces mas colisiones ocurren durante el recorrido seguido por estas partículas expulsadas y la energía de llegada al sustrato de estas disminuye (30).

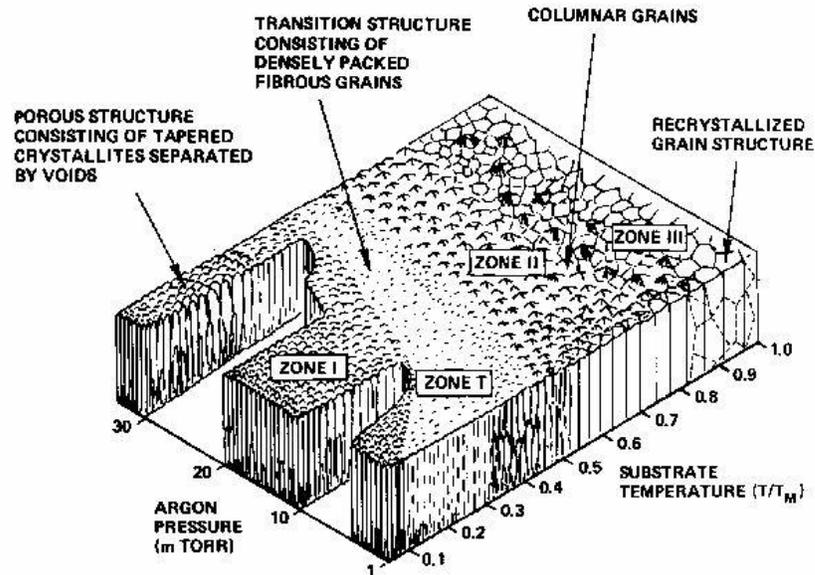


Figura 11. Modelo de Thornton

En procesos de evaporación las energías de llegada son bajas y la estructura de las películas delgadas obtenidas podría seguir el lado de alta presión de este diagrama. Si el proceso de crecimiento es asistido por bombardeo iónico (colocando una polarización al sustrato o aumentando la fracción de iones incidentes), entonces la energía por átomo incidente se incrementa y la estructura de la película se puede mejorar y moverse en la zona estructural de baja presión.

2.2 Microscopia electrónica

La microscopia electrónica fue utilizada para observar la morfología de la superficie de las películas, para encontrar si había segregación del Níquel dentro de la matriz de AlN y también por medio de la técnica de EDS la composición de las películas. A continuación se describirán los conceptos básicos de esta técnica.

Cuando un haz de electrones de un microscopio incide sobre una muestra se produce una serie de interacciones que, por una parte, son responsables, de las imágenes observadas, y por otra parte, originan distintas radiaciones secundarias que pueden utilizarse para obtener una información complementaria.

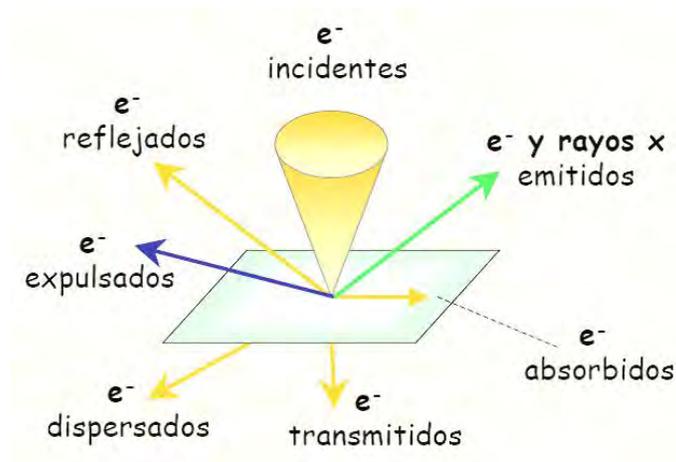


Figura 12. Interacción de los electrones con la materia.

- Si la muestra es suficientemente delgada, una gran fracción de los electrones incidentes logran atravesarla.
- Parte de los electrones incidentes pueden ser dispersados por el propio material.
- Parte de los electrones incidentes pueden ser retro-dispersados.
- Como resultado de la interacción de los electrones incidentes o del haz de electrones retrodispersado con la muestra, algunos electrones de la superficie de la muestra pueden ser expulsados, lo que se conoce como haz de electrones secundarios.
- También como resultado de esa interacción y expulsión, los átomos que forman el material buscan el estado electrónico de equilibrio dando lugar a la emisión de rayos x o a la expulsión de electrones de orbitales externos (electrones Auger).

2.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se pueden señalar dos procesos como la base fundamental del SEM:

Proceso #1:

Cuando un haz de electrones incide sobre un material, el haz puede interactuar tanto con el núcleo como con la nube electrónica de los átomos constituyentes de dicho material. En el caso en que la interacción tenga lugar con el núcleo de los átomos, los electrones son retrodispersados por estos núcleos por acción de las fuerzas de Coulomb. Estos electrones pierden muy poca energía en la interacción y pueden alcanzar la superficie desde zonas profundas del material. Evidentemente el

número de electrones retrodispersados dependerá del núcleo con el cual han interactuado lo que permite obtener una información del material a nivel de su composición elemental.

Proceso #2:

En este mismo proceso, ocurre que tanto los electrones incidentes como los retrodispersados interactúen con los electrones que forman los átomos pudiendo originar la expulsión de electrones de las capas externas, lo que se conoce como electrones secundarios. Estos electrones poseen una energía reducida y sólo aquellos que estén próximos a la superficie podrán abandonar el material. Estos electrones salen en todas direcciones permitiéndonos realizar un estudio de la morfología de la superficie del material.

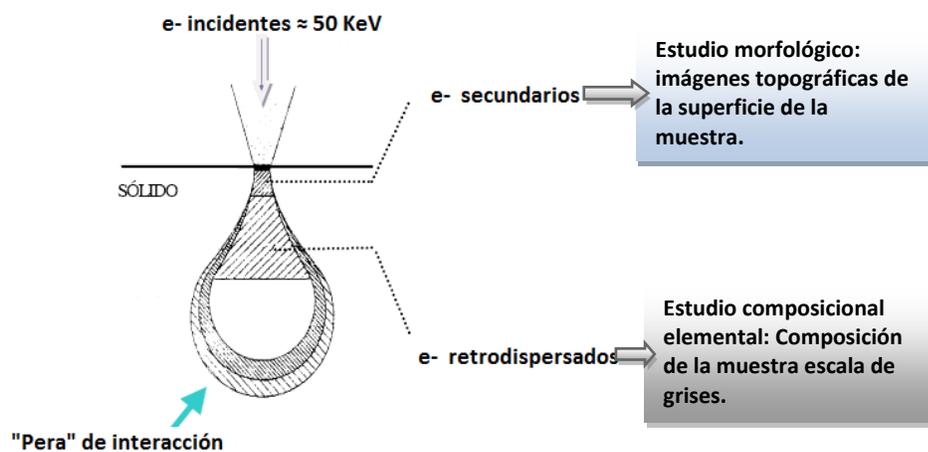


Figura 13. Interacción con la materia de los electrones secundarios y retrodispersados.

Un tercer proceso puede representar la técnica, detección de rayos X por dispersión de energías (EDS).

Proceso # 3

Cuando el haz de electrones incidente tiene suficiente energía es posible que acceda hasta las capas más internas del átomo pudiendo expulsar un electrón de estas capas. El átomo queda excitado y se dice que está ionizado. Este sistema es inestable y en un tiempo muy corto volverá a su situación de mínima energía. Un electrón de una órbita superior cae en esta trampa y su exceso de energía se emite en forma de un fotón de rayos x (proceso de emisión). Esta energía de rayos x es la diferencia de energía potencial entre los estados involucrados en el proceso. Evidentemente estos rayos x pueden acceder a la superficie del material desde profundidades elevadas y como estos rayos x son característicos del átomo que ha participado en la interacción, esto permite identificar el material a nivel elemental.

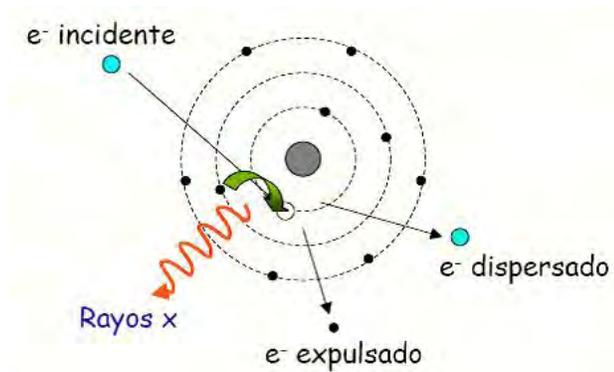


Figura 14. Representación de un proceso de emisión de Rayos X.

Al medir la longitud de onda o de la energía del fotón emitido, se pueden determinar los elementos que están presentes en la muestra, es decir, realizar un análisis cualitativo.

La medida de la cantidad de rayos x emitidos por segundo permite realizar un análisis cuantitativo. Este tipo de análisis, sin embargo, requiere unas características especiales de instrumental, muestra y utilización de patrones, por lo que el paso de análisis cualitativo a cuantitativo no resulta fácil.

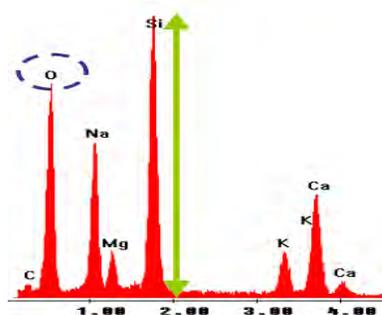


Figura 15. Espectro de un análisis de detección de rayos X por dispersión de energías (EDS).

En este trabajo, para determinar la composición elemental de las muestras se utilizaron dos técnicas, EDX y RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) con el fin de comparar los resultados obtenidos, ya que la técnica de EDX no es confiable al cuantificar la composición elemental de Nitrógeno.

2.3 Retrodispersión de Rutherford (RBS)

La Retrodispersión de Rutherford (RBS, Rutherford Backscattering Spectrometry) está basada en las colisiones elásticas entre núcleos atómicos. Es un método de análisis de la materia que consiste en bombardear un blanco con iones ligeros, como protones o partículas alfa, y analizar la energía de aquellos que son retrodispersados por colisiones elásticas con núcleos de la muestra. Una descripción detallada de la técnica se encuentra en la referencia (32). El esquema experimental del RBS se muestra en la figura 32.

Con la información obtenida de esta técnica es posible determinar la masa atómica y las concentraciones elementales contra la profundidad. Esto es, obtener perfiles de concentración de elementos dentro de la muestra. La sensibilidad para masas ligeras o para átomos que se encuentren muy profundos es pobre.

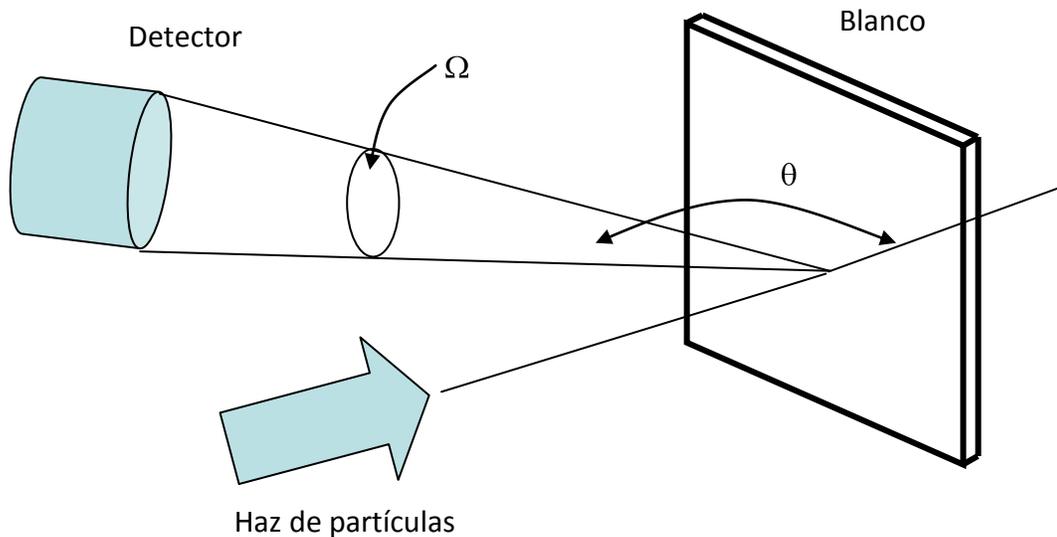


Figura 16. Esquema de la geometría empleada durante la retrodispersión de iones.

Como el diámetro del núcleo atómico es muy pequeño (del orden de 1×10^{-15} m) comparado con el espaciado entre los núcleos (del orden de 2×10^{-10} m), cuando una muestra es bombardeada con un haz de partículas de alta energía sólo una pequeña fracción de las partículas incidentes sufre una colisión directa con un núcleo de la muestra. Cuando la energía del proyectil incidente se encuentra por debajo de la barrera de Coulomb, esta colisión en realidad no implica un contacto directo entre el ión proyectil y el núcleo (blanco). El intercambio de energía ocurre debido a las fuerzas Coulombianas entre los núcleos y es posible modelar la interacción con bastante exactitud como una colisión elástica usando la física clásica.

La energía con la que será registrado un ión retrodispersado en un ángulo θ con respecto a la incidencia del haz dentro de un ángulo sólido Ω dependerá de varios factores entre ellos la masa del elemento con el que choque, el ángulo de detección, la energía del ión incidente y de la profundidad en el interior de la muestra donde se produce la colisión. Los factores fundamentales para analizar un material por medio de RBS son: el factor cinemático, la sección eficaz de retrodispersión y la pérdida de energía dentro del blanco.

2.4 Nanoindentación

El diccionario de metalurgia (*Dictionary of Metallurgy*) define la dureza de indentación como la resistencia de un material a ser indentado. Esta es la forma usual en que se evalúa la dureza, en la cual un indentador con forma de punta o redondo es presionado sobre la superficie bajo una carga estática.

La medición de la dureza puede ser definida en la macro, micro o nano-escala de acuerdo a las fuerzas aplicadas y los desplazamientos obtenidos (33).

La medición de la macro-dureza de los materiales es un método rápido y simple para obtener datos de las propiedades mecánicas de los materiales en bulto, también es ampliamente usada en el control de calidad de procesos de tratamientos de superficies. Sin embargo, lo que concierne a recubrimientos y propiedades de superficies, las profundidades de la macro-indentación pueden ser muy grandes comparadas con las escalas de las superficies. Cuando los materiales tienen una microestructura fina, son multi-fases, no homogéneos o propensos al agrietamiento, las mediciones de macro-dureza serán muy variables y no se identificarán correctamente las propiedades superficiales del material. Es aquí cuando son apropiadas las mediciones de micro-dureza. Para películas delgadas con espesores menores que una micra, es necesario utilizar Nanoindentación.

En este trabajo las propiedades mecánicas de las películas fueron determinadas por medio de la Nanoindentación.

La Nanoindentación es un poderoso conjunto de herramientas para evaluar las propiedades mecánicas de materiales con baja dimensionalidad. **Nanoindentación** se refiere a la detección de la profundidad de indentación en el rango submicrométrico y se hace posible gracias al desarrollo de:

- Máquinas que son capaces de realizar esas diminutas indentaciones mientras graban el desplazamiento y la carga con muy alta precisión y exactitud.
- Análisis de modelos por medio de los cuales los datos de desplazamiento y carga se pueden interpretar para estimar la dureza, el módulo elástico y otras propiedades mecánicas.

Las pruebas de nanoindentación son quizás las más utilizadas para evaluar las propiedades mecánicas de las películas delgadas. En tales pruebas una punta dura, normalmente una de diamante con una geometría conocida, es presionada sobre la superficie de la muestra con una carga normal conocida que se va incrementando hasta llegar a un valor máximo P_{max} . Después de cierto tiempo la carga es removida. El área de la indentación residual (A_r) en la muestra es medida y la dureza (H_c) es definida como la máxima carga P_{max} dividida entre A_r , así (15):

$$H_c = \frac{P_{max}}{A_r}$$

En principio si una punta muy aguda es utilizada, el área de contacto entre la punta y la muestra y por lo tanto el volumen del material que es indentado puede ser relativamente pequeño. El único problema sería determinar el área de indentación, lo cual es difícil si no se cuenta con un microscopio poderoso.

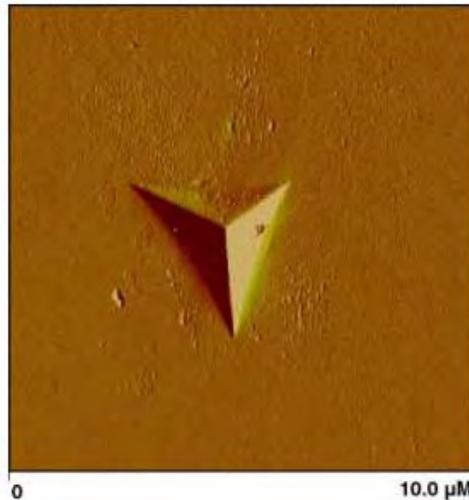


Figura 17. Imagen AFM en modo amplitud mostrando una huella residual de una penetración de 125 nm.

Para resolver este problema se han desarrollado métodos para medir la penetración de indentación, en donde la carga y el desplazamiento del indentador son grabados y analizados durante el proceso para obtener el área de contacto y por lo tanto las propiedades mecánicas del material, sin necesidad de ver las indentaciones.

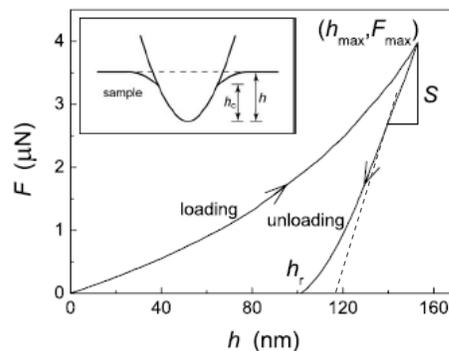


Figura 18. Curva Carga-Penetración característica de un proceso de nanoindentación.

En los análisis de datos de indentación, el método propuesto por Oliver y Pharr (34) es el más popular y ha sido tomado como un estándar en este tipo de estudios.

En el método de Oliver-Pharr la dureza está dada por:

$$H = \frac{P}{A}$$

Donde P es la carga y A es el área de contacto. El módulo de Young se determina por medio de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$$

Dónde la rigidez de contacto (*contact stiffness*) S es la inclinación inicial de la curva de descarga como se muestra en la figura 34, β es una constante que depende de la geometría del indentador ($\beta=1.034$ para un indentador de tipo Berkovich) y E_r es el módulo reducido dado por:

$$E_r = \left(\frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1}$$

Dónde ν y ν_i son los módulos de Poisson de la muestra y el indentador respectivamente, y E y E_i son los módulos elásticos correspondientes. Para un indentador de diamante, $E_i = 1141$ GPa y $\nu_i = 0.07$ (35).

Combinando las primeras dos ecuaciones, obtenemos:

$$\frac{P}{S^2} = \frac{\pi}{4\beta^2} \frac{H}{E_r^2}$$

Se puede observar que P/S^2 es independiente de la profundidad de penetración h o del área de contacto A. Si H y E_r son constantes para materiales homogéneos elásticamente, P/S^2 también debería mantener invariable con respecto a h . De este modo al modificar la ecuación anterior se puede determinar precisamente la dureza verdadera $H(E)$.

$$H(E) = \frac{4\beta^2}{\pi} E_r^2 \frac{P}{S^2}$$

Para eliminar la influencia del sustrato en la determinación de la dureza de las películas delgadas, en este trabajo solo se tomaron en cuenta las mediciones en las cuales la profundidad de indentación no sobrepasó el 10% del espesor de las películas. Además las condiciones depósito se fijaron de para obtener espesores superiores a los 400 nm. La figura 35 ilustra la influencia que tiene la punta al penetrar en una película.

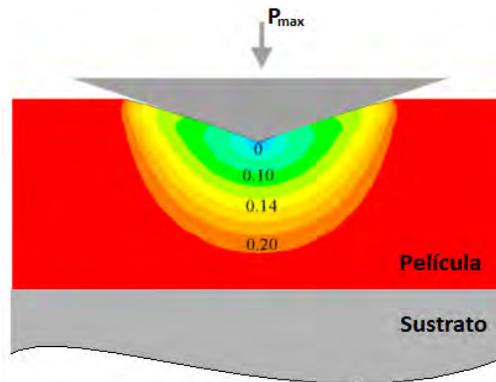


Figura 19. Influencia del sustrato en la medición de la dureza.

2.5 Espectroscopia de Infrarrojo

La estructura química de las películas fue estudiada a través de la absorción en el infrarrojo.

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por lo tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta interacción será de diferente naturaleza (36):

- Excitación de electrones.
- Vibraciones moleculares.
- Rotaciones moleculares.

La molécula al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren de muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo (IR) de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional (37).

2.5.1 Regiones espectrales

Aunque el espectro de infrarrojo se extiende desde 10 a 14300 cm^{-1} , desde un punto de vista funcional se divide en tres zonas:

1. **IR lejano:** Donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales.
2. **IR medio (MIR o simplemente IR):** Donde tienen lugar las vibraciones fundamentales.

3. **IR cercano (Near Infrared, NIR):** Donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales.

Región	Transición característica	Longitud de onda (nm)	Número de onda (cm ⁻¹)
Infrarrojo cercano (NIR)	Sobretonos y combinaciones	700-2500	14300-4000
Infrarrojo medio (IR)	Vibraciones fundamentales	2500 – 5 x 10 ⁴	4000-200
Infrarrojo lejano	Rotaciones	5x10 ⁴ – 10 ⁶	200-10

Tabla 1. Clasificación del espectro IR

2.5.2 Tipos de medidas en Infrarrojo

Cuando la radiación incide sobre la muestra (Fig. 36), esta puede sufrir diferentes fenómenos como absorción, transmisión y reflexión. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra (P_T) es menor que la intensidad incidente (P_0). Una parte de esta intensidad incidente se ha reflejado (P_R), mientras que otra parte ha sido absorbida por la sustancia (P_A).

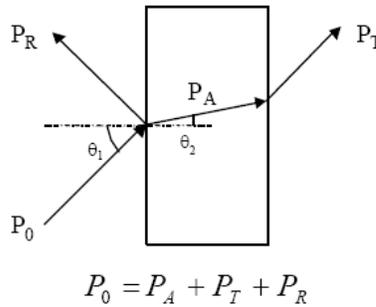


Figura 20. Fenómenos de reflexión, absorción y transmisión.

La transmitancia se puede definir como la fracción de radiación incidente, a una longitud de onda especificada, que pasa a través de una muestra. Su expresión matemática es:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

Donde I_0 es la intensidad del rayo incidente e I es la intensidad de la luz que viene de la muestra. La transmitancia T se relaciona con la absorbancia A como:

$$A = -\log_{10}(T) = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

También:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$

$$\ln(T) = -\alpha d$$

$$A = -\log_{10}(T)$$

$$\ln(T) = 2.303 \cdot \log_{10}(T) = -\alpha d$$

$$\alpha d = 2.303 \cdot A$$

Para motivos de comparación de los espectros de Infrarojo de diferentes muestras con diferentes espesores es conveniente normalizar la Absorbancia de la siguiente manera.

$$\alpha = \frac{2.303}{d} \cdot A$$

Donde α es el coeficiente de absorción y d es el espesor de la muestra.

Para el caso del AlN, los espectros de IR muestran una fuerte banda de absorción alrededor de 700 cm^{-1} (la posición exacta depende de los esfuerzos presentes en la película) asociada con el modo de vibración $A_1(\text{LO})$, el cual se presenta para películas perfectamente orientadas en el eje C (11). El AlN también exhibe bandas de absorción ubicadas entre $765\text{-}790 \text{ cm}^{-1}$ con modos de vibración $E_1(\text{LO})$ (12).

2.6 Difracción de Rayos X en cristales

La microestructura de las películas se determinó por medio de la difracción de Rayos X la cual permite identificar las fases cristalinas, parámetros de red y tamaños de grano.

El nitruro de aluminio cristaliza en el sistema hexagonal, con una estructura de tipo *wurtzita* (caracterizada por sus constantes de red a y c); cada átomo de aluminio está ligado a cuatro átomos de nitrógeno y viceversa, formando un tetraedro distorsionado con tres enlaces Al-N_(i) ($i = 1,2,3$) separados 120° y situados en un plano perpendicular al enlace Al-N₍₀₎ en la dirección del eje c (38). La figura 37 muestra la red cristalina del AlN, en la que están indicados los diferentes planos.

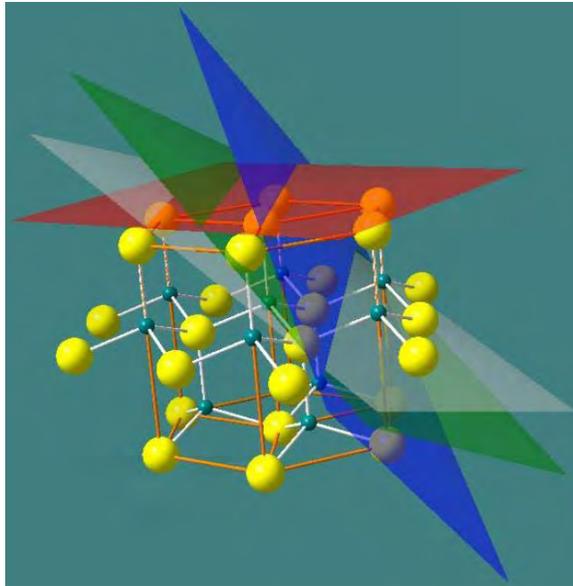


Figura 21. Red cristalina del AlN y sus diferentes planos de difracción

El plano (002) se representa en rojo, el (101) en azul, el (102) en verde y el (103) en gris.

Laue predijo en 1912 que los átomos en un monocristal (en donde la red es uniforme a través de todo el cristal) podría difractar un haz paralelo monocromático de rayos X, y que el patrón de difracción podría ser dependiente de la estructura del cristal. Esto fue verificado rápidamente por Friedrich y Knipping quienes usaron un haz de rayos-X blanco en el arreglo experimental que se muestra en la figura 38a. Una fotografía tipo Laue típica de un monocristal de silicio se muestra en la figura 38b.

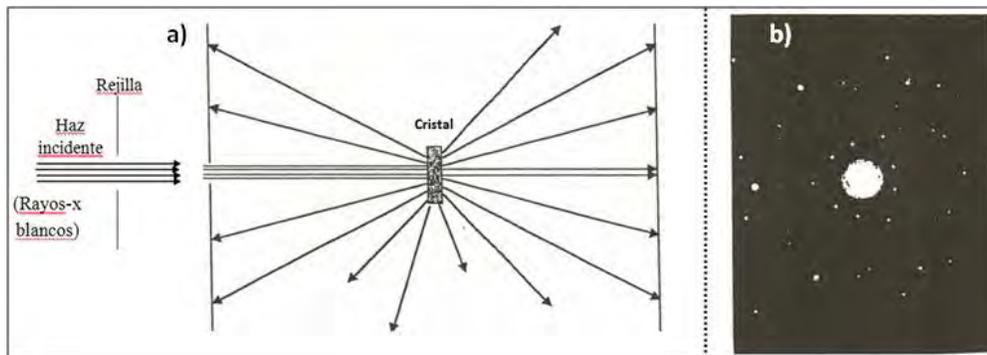


Figura 22. a) Arreglo experimental para difracción de rayos X por la técnica de Laue .
 b) Una fotografía tipo Laue de Si con un plano (111) normal al haz de rayos X.

2.6.1 Ley de Bragg

La difracción de rayos X por un monocristal en un espectrómetro de rayos X es descrita por la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Donde θ es el ángulo de incidencia (ángulo razante) con respecto a los planos del cristal (también llamados planos de Bragg), λ la longitud de onda de los rayos X, d la distancia interplanar y n es un entero.

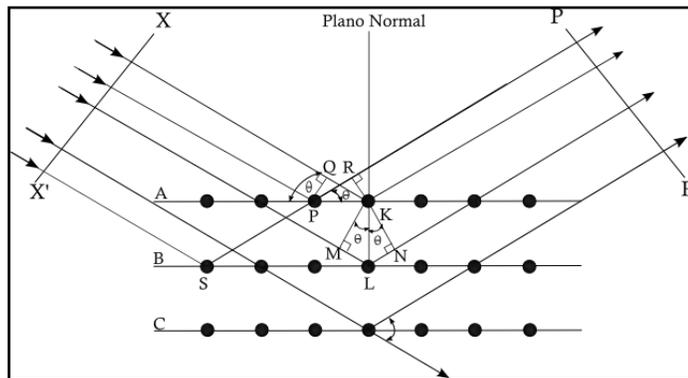


Figura 23. Difracción de rayos X de un conjunto de planos de Bragg.

Para entender cómo se lleva a cabo la difracción, se puede considerar un haz colimado de rayos X que incide sobre una familia de planos de Bragg con espaciamiento a . El haz golpea al átomo K en el primer plano y al átomo L en el siguiente plano. Entonces por el principio de Huygen los átomos K y L actúan como fuentes secundarias, cada uno enviando hacia el exterior ondas esféricas (de la misma longitud de onda λ), a las cuales se les llama ondas dispersadas. Las ondas dispersadas desde K y L se encuentran e interfieren una con la otra en muchos puntos en el espacio circundante. De esta forma en ciertas direcciones hay interferencia constructiva, mientras en otras direcciones se presenta interferencia destructiva, así llegando a un patrón de difracción (39). Bragg notó que las ondas dispersadas desde K y L interferían constructivamente solamente cuando las ondas se dispersaban al mismo ángulo θ (como las ondas incidentes) con los planos de Bragg. Esto significa que la diferencia de camino entre los dos haces sucesivos XKP y XLP es $2d \sin \theta$. Ahora imponiendo la condición de interferencia, se obtiene $2d \sin \theta = n\lambda$, donde n es el orden de la difracción. De la ecuación anterior se puede inferir que:

1. Solamente ciertos valores de θ satisfacen la ecuación, cuando ambos a y λ están fijas, i.e., la difracción toma lugar en unas pocas direcciones dadas. Por esta razón, el patrón de difracción referente a un monocristal consiste de ciertos puntos en el espacio donde los máximos de difracción son obtenidos, mientras que en cualquier otro lugar no habrá indicación debido a la interferencia destructiva.

2. Si $\text{sen}(\theta) \leq 1$, la difracción toma lugar solamente para $\lambda \leq 2d$. Como d es del orden de 10^{-10} m entonces la difracción de Bragg toma lugar solo con los rayos X.
3. Para $\lambda \geq 2d$, La difracción no ocurre, esto significa que los rayos X pasan a través del cristal sin ser afectados.

Se puede notar que el método de Laue (donde el cristal se mantiene estacionario con respecto a la dirección del haz incidente) no funciona (La difracción no toma lugar) cuando el cristal es expuesto a un haz monocromático, porque ningún conjunto de planos de la red está al ángulo correcto para satisfacer la ley de Bragg. Sin embargo, si el cristal es rotado alrededor de un eje normal al haz de rayos X (para el cual el ángulo rasante θ es variado), la ley de Bragg se podría satisfacer a una posición particular del cristal y un máximo de difracción podría ser obtenido. Esta técnica (en la cual un haz monocromático incide sobre un monocristal), es conocida como el método del cristal rotatorio. La técnica Debye-Scherrer para polvos, introducida en 1916, simplificó enormemente los experimentos de difracción de Rayos x. En esta técnica, un haz de Rayos x monocromático incide sobre una muestra de polvo, como muestra la figura 40.

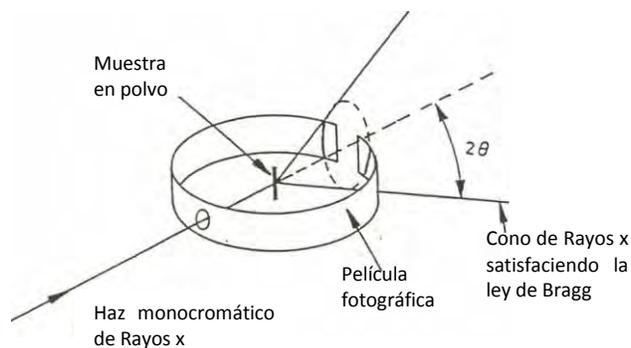


Figura 24. Técnica de difracción de Rayos X Debye-Scherrer usando una muestra en polvo.

Si los granos están orientados aleatoriamente con el haz de rayos x incidente, solamente algunos de los granos estarán orientados al cambiar al ángulo de Bragg θ correcto (simétricamente con la dirección incidente). Entonces, el centro de los haces, especularmente reflejados desde el mismo conjunto de planos en diferentes granos, será un cono de medio ángulo 2θ con los rayos x incidentes. Por lo tanto, si una película fotográfica rectangular se dobla en forma cilíndrica y se ubica alrededor de la muestra con respecto al centro, entonces se grabará el patrón de difracción en esta película (39). Cada línea en el patrón de difracción corresponde a un valor de 2θ permitido. Como se muestra en la figura 40.

2.6.2 Determinación del tamaño de grano, parámetros de red y orientación preferencial

La difracción de Rayos X es una técnica no destructiva usada para determinar (entre muchas otras características) parámetros de red, tamaño de grano y orientación preferencial de películas delgadas.

Para calcular los parámetros de red a y c en un sistema hexagonal, se puede utilizar la siguiente ecuación que relaciona estos parámetros con la distancia interplanar d_{hkl} así (40):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Hay dos valores desconocidos (a y c), por lo tanto se requieren por lo menos dos mediciones de d_{hkl} . Usualmente una o dos reflexiones simétricas a ángulos altos son medidas (d_{004} y/o d_{006}), de las cuales c puede ser encontrado directamente. Luego una o dos reflexiones asimétricas son medidas (típicamente d_{10-15} , d_{20-25} o d_{20-24}) de las cuales a es determinado usando el valor de c encontrado previamente. Para estos cálculos la posición cero 2θ debe ser calibrada de antemano. De la ley de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$), se requiere el ángulo para obtener la distancia d_{hkl} entre un conjunto particular de planos. El error en d_{hkl} se calcula derivando la ley de Bragg para obtener:

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \approx \cot \theta_{hkl} \Delta \theta$$

Donde $\Delta \theta$ es el paso (*step size*) en θ programado en el equipo de difracción de Rayos X.

Para la determinación del tamaño de grano por medio de los datos obtenidos de la difracción de Rayos X, se hace uso de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde D es el tamaño del grano, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, β es el ancho a mitad de altura del pico considerado y θ es su posición (19).

2.6.3 Orientación preferencial

Para determinar si existe una orientación preferencial, se calcula el coeficiente de textura (TC) con la información procedente de cada uno de los picos obtenidos en los difractogramas de las películas depositadas y se compara con el TC de una muestra en polvos del mismo material que se puede obtener de la base de datos JCPDS. El TC se calcula de la siguiente manera:

$$TC_{abc} = \frac{I_{abc}}{\sum I_{hkl}}$$

Donde TC_{abc} es el factor de textura obtenido a partir de la intensidad del pico (I_{abc}) correspondiente al plano (abc), I_{hkl} es la intensidad de cada uno de los picos obtenidos del patrón de difracción de rayos X y $\sum I_{hkl}$ es la suma de las intensidades de todos estos picos. Este coeficiente TC es un

indicador de que tan dominante es un pico de difracción con respecto a todos los picos detectados en un difractograma determinado e indica si existe una orientación preferencial en el crecimiento de las películas. Si la relación entre el TC de la muestra objeto de estudio y el de la muestra en polvos es superior a 1.2, entonces se puede decir que este material tiene una orientación preferencial en esa dirección determinada.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las películas de Nitruro de Aluminio (AlN) fueron depositadas por medio de “Magnetron Sputtering DC pulsado” sobre substratos de silicio (111) a diferentes potencias (**W**) entre 50 W y 400 W (La fuente siempre se operó en el modo de potencia constante). En una primera fase experimental se trabajó con potencias de 200, 300 y 400 W y para cada una de estas potencias se varió la relación de flujos **r** ($r = N_2/(N_2+Ar) \times 100$) con valores de 38%, 50% y 63%. Luego se examinaron potencias y flujos más bajos de 50 y 100 W y con **r** = 13%. Para todos los casos la distancia blanco-substrato (**d_{bs}**) se mantuvo en 65 mm y la presión de trabajo (**P_t**) en 4.1 mTorr (0.55 Pa) en una atmósfera de Nitrógeno y Argón. Las muestras se bautizaron según las condiciones a las que fueron depositadas como se aprecia en la tabla 3.

Flujos de N ₂ y Ar (SCCM)	r	50 W	100 W	200 W	300 W	400 W
N ₂ = 2, Ar = 14	13 %	W502_14ccm	W1002_14ccm	W2002_14ccm	W3002_14ccm	--
		W502_14ccv	W1002_14ccv	W2002_14ccv	W3002_14ccv	
N ₂ = 6, Ar = 10	38 %	--	--	P16_10ccbv	P26_10ccav	P36_10ccbv
N ₂ = 8, Ar = 8	50 %	--	--	P110_10ccav	P210_10ccav	P310_10ccbv
N ₂ = 10, Ar = 6	63 %	--	--	P110_6ccbv	P210_6ccbv	P310_6ccbv

Tabla 1. Nombre de las muestras de AlN

Los flujos de ambos gases se controlaron para mantener un valor tal que sumados se obtuviera un flujo total de 16 SCCM constante en todos los depósitos.

Para el crecimiento de las películas de Nitruro de Aluminio con Níquel (AlN-Ni) se agregó un pedazo de Níquel en medio de la región del “racetrack” del blanco de Aluminio, por lo tanto las muestras de AlN-Ni fueron depositadas por medio de *co-sputtering*. En esta etapa del trabajo, en donde se deseaba obtener depósitos de películas de AlN-Ni, se escogieron solo algunas de las condiciones de depósito establecidas en la etapa anterior, las cuales fueron potencias de 200 y 300 W, con **r** = 63% y 50% respectivamente, pero incrementando y disminuyendo **d_{bs}** en un centímetro (**d_{bs}** = 55, 65 y 75 mm) con el fin de obtener diferentes porcentajes de Níquel en la composición de las películas. Las muestras se bautizaron según la tabla 4.

r \ W	50 W	100 W	200 W	300 W
13%	W502_14Nicv	W1002_14Nicv	W2002_14Nicv	W3002_14Nim W3002_14Nitm
	W502_14Nim	W1002_14Nim		
	W502_14cmNi	W1002_14Nitm		
38 %	W506_10Nitm	W1006_10Nim	W3006_10Nim	P210_10Ni55 P210_10Ni65 P210_10Ni75
	W506_10Nim	W1006_10Ni30cm		
50 %				
63 %			P110_6Ni55	
			P110_6Ni65	
			P110_6Ni75	

Tabla 2. Nombre de las muestras de AlN-Ni.

Para los depósitos de AlN-Ni, también se experimentó con potencias y flujos menores (50 y 100 W y $r = 13\%$), con el fin de realizar las comparaciones requeridas antes y después de agregar el Níquel.

La disminución de la potencia a valores de 50 y 100 W y de la relación de flujos r a valores de 13%, en realidad tenían como objetivo explorar otras condiciones de depósito para las cuales se pudiera llegar a la relación estequiométrica entre el Nitrógeno y el Aluminio, pero esto no se logró. Aunque los resultados obtenidos en estos depósitos sí ayudaron en otros aspectos que se verán más adelante. Por lo tanto las condiciones de depósito representadas en la figura 41 aunque no son todas las que se utilizaron en este trabajo, son las que se tomarán en cuenta para propósitos de evaluación de propiedades mecánicas y como ya se había mencionado arriba, para los depósitos de las películas de AlN-Ni se escogieron solo algunas de las condiciones, las cuales son las que se señalan con flechas en la figura 41.

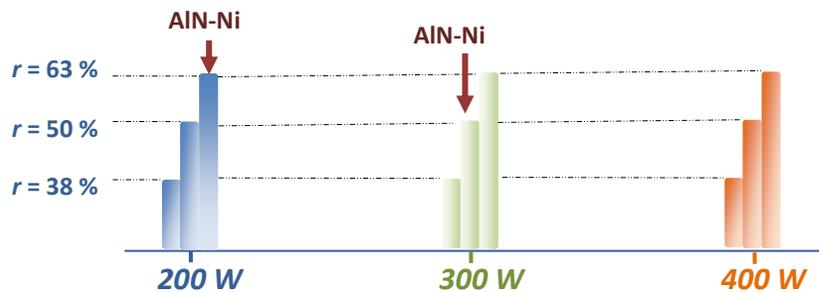


Figura 1. Esquema representativo de la potencia y flujo de gases usados como condiciones de depósito para las películas de AlN.

3.1 Tasa de depósito

3.1.1 Películas de AlN

Marcando un punto con un plumón sobre el silicio antes de realizar el depósito y luego removiéndolo aplicando suavemente acetona con un algodón, se pudo obtener un escalón entre la película y el sustrato, el cual se aprovechó para medir el espesor de la película, posteriormente, se tomó el tiempo en cada uno de los depósitos y se calculó la tasa de depósito como el cociente de estos dos valores. Antes de proceder con los primeros depósitos, se realizaron experimentos de prueba con tiempos cortos para tener una idea de la tasa de depósito en las diferentes condiciones y así poder predecir cuánto tiempo se necesitaría en cada una de las diferentes condiciones para obtener películas con espesores entre 400 y 600 nm, lo suficientemente gruesas para poder realizar mediciones de Nanoindentación convenientemente.

3.1.2 Películas de AlN-Ni

Para realizar los depósitos de las películas de AlN-Ni, se agregó el Níquel ubicando un pequeño trozo en el “race track” del blanco y se procedió de la misma forma que con los experimentos de AlN. En este caso gracias a lo obtenido para las películas de AlN se escogieron solo dos de las seis condiciones de depósito anteriormente experimentadas, dejando para el primer depósito una potencia $W = 300$ W y un valor de $r = 50\%$, los cuales corresponden a los valores intermedios. En el segundo depósito las condiciones quedaron con la potencia más baja, esta es la de 200 W y el valor de r más alto, $r = 63\%$. Ya se había mencionado que se aumentó y disminuyó la distancia entre el blanco y el substrato con el fin de obtener un mayor contenido de Níquel, pero esto también afectó a la tasa depósito. Esto se discutirá en el capítulo 4 “Resultados y discusión”.

3.2 Composición

3.2.1 Películas de AlN

Para la preparación de las películas delgadas de AlN, se realizaron depósitos en series de valores fijos de potencias (W) y se iba cambiando el valor de r con el fin de encontrar las condiciones adecuadas que llevaran al crecimiento de películas de AlN estequiométricas. El siguiente esquema muestra los valores de potencia y flujo de gases (r) utilizados para los depósitos de las películas de AlN.

3.2.2 Películas de AlN-Ni

Para las condiciones de depósito elegidas en esta etapa, además de la distancia blanco substrato de 65 mm, se experimentó también con distancias de 55 mm y de 75 mm con el propósito de obtener mayor variación en el contenido de Níquel en los diferentes depósitos.

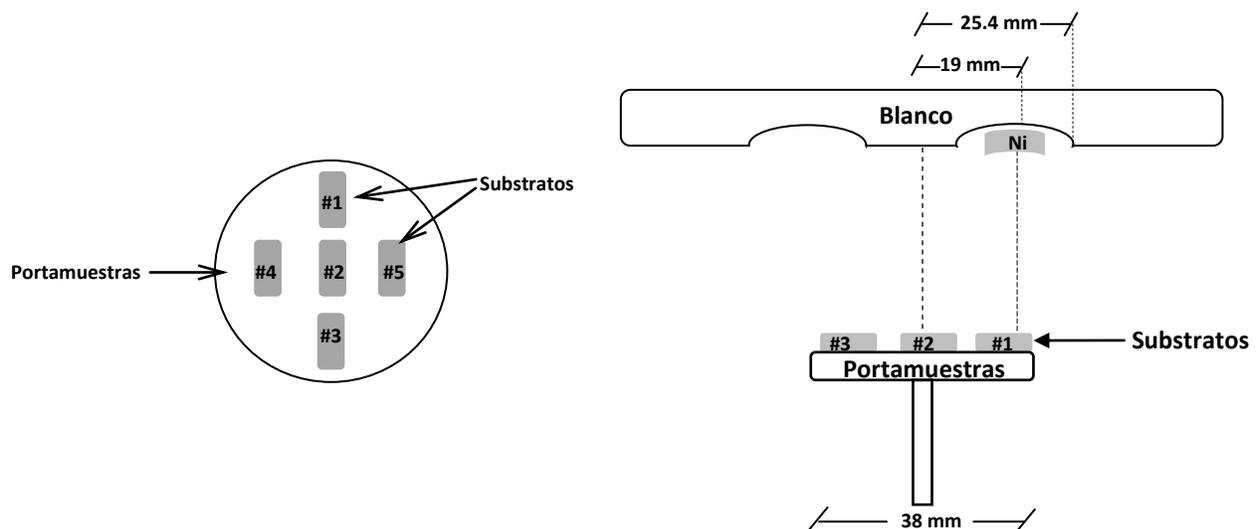


Figura 2. Posiciones de los substratos y del trozo de Níquel.

Con el objetivo de obtener diferente cantidad de Ni en diferentes muestras en el mismo depósito, se ubicaron substratos en diferentes posiciones como lo muestra la figura 25, quedando el Ni casi entre las posiciones #1 y #2.

Para determinar el porcentaje de Ni con respecto al “race track” del blanco, se calculó el área del “race track” y se comparó con el área del trozo de Ni así:

$$A_{rt} = \pi(25.4^2 - 5.4^2)mm^2 = 1935 mm^2$$

$$A_{Ni} = 10 mm \times 5 mm = 50 mm^2$$

$$\%Ni = \frac{A_{Ni}}{A_{rt}} \times 100 = \frac{50 mm^2}{1935 mm^2} \times 100 \cong 2.6 \%$$

Como ya se había mencionado en el capítulo 2, la eficiencia o rendimiento de Sputtering para el Aluminio y para el Níquel son muy parecidos, el cálculo anterior de la cantidad de Níquel con respecto al Aluminio en el blanco arrojó un valor del 2.6% de Níquel, lo que deja al Aluminio con el 97.4%.

La figura 43 muestra el blanco de Aluminio con sus dimensiones antes de un experimento y el trozo de Níquel.

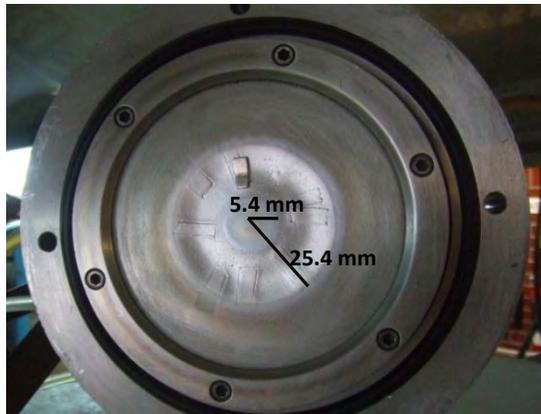


Figura 3. Porcentaje área de Níquel con respecto al “Race track” del blanco.

3.3 Proceso de caracterización.

Se han utilizado diferentes técnicas de caracterización para determinar las propiedades de las películas tales como espesor, composición, topografía, estructura atómica, y especialmente dureza, todo esto por medio de Perfilometría, EDX, RBS, SEM, Rayos X, Infrarrojo y Nanoindentación.

3.3.1 Espesor de las películas.

Se utilizó un perfilómetro “Dektak” IIA para determinar los espesores de todas las muestras.

3.3.2 Topografía y composición

La topografía y la composición se evaluaron por medio de las técnicas de SEM/EDX. El equipo utilizado para este propósito fue un Cambridge Leica Stereo Scan 440. Utiliza un filamento de Tungsteno, alcanza los 100 kX y su voltaje de operación es de 1 a 25kV.

Con el fin de comparar los datos obtenidos por medio de EDS se realizaron mediciones de composición por medio de RBS en un acelerador Pelletron y se aprovechó para determinar el perfil de distribución del Níquel en las películas. Las muestras fueron bombardeadas a incidencia normal con iones de ${}^4\text{He}^{+2}$ de energía de 2.0 MeV. Los espectros de retrodispersión fueron analizados utilizando el programa RUMP.

3.3.3 Microestructura

La estructura cristalina de las películas fue determinada por la técnica de difracción de Rayos X (XRD) en haz rasante mediante un difractómetro Siemens D500 utilizando radiación Cu K α con una longitud de onda 1.5406 Å. La intensidad fue medida en el modo 2 θ en el intervalo comprendido entre 4° y 80° con un paso de 0.002° y tiempo de paso de 1.2 segundos.

Debido a que el tamaño y la geometría de los substratos en los cuales se depositaron las películas eran diferentes, los difractogramas obtenidos fueron normalizados al volumen de las películas para así poder comparar las intensidades de los picos en las diferentes muestras. Este volumen se calculó multiplicando el espesor de la muestra con el área, la cual se midió por medio del *adobe acrobat profesional*. El cual cuenta con una herramienta para medir superficies de cualquier imagen existente en un archivo *pdf*. La herramienta se encuentra en el menú **Tools >> Measurements >> Area**. Se va recorriendo la periferia y al cerrar el perímetro el programa proporciona el resultado del área. Este resultado se comparó con el área de un cuadrado de 1 cm² para obtener el área en dimensiones verdaderas.

3.3.4 Estructura química

El instrumento utilizado fue el espectrofotómetro Nicolet 510 M. Las condiciones de registro de los espectros fueron de 100 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹. Para efectos de comparación entre las diferentes películas depositadas, los espectros de Absorción Infrarroja fueron normalizados al espesor de las películas como se describió en la sección 2.5.2.

3.3.5 Dureza

En este trabajo la dureza de las muestras se determinó utilizando un nanoindentador con las siguientes características:

- CSM Nanohardness tester
- Berkovich diamond tip
- Max. Load: 300 mN

Se tuvo sumo cuidado con que la penetración de indentación no superara el 20% del espesor de las películas para así asegurar que el substrato no tuviera influencia sobre el valor de dureza obtenido.

3.4 Tratamientos térmicos

Debido a que no se lograba encontrar evidencia de la forma en que el Níquel se presentaba en las películas, se realizaron tratamientos térmicos con el fin de que los átomos de Níquel se difundieran y formaran granos lo suficientemente grandes para que el análisis de rayos X identificara al Níquel. Por medio de una atmosfera controlada de Argón se realizó un primer tratamiento térmico a una temperatura relativamente baja de 300°C durante un tiempo de 2 horas, se realizaron los análisis de rayos X y medición de dureza respectivos y se notó que el cambio en la estructura no fue relevante y que la dureza permaneció igual. Por esta razón se realizó un segundo tratamiento térmico bajo las mismas condiciones pero aumentando la temperatura hasta 600°C, igualmente se realizaron las mediciones respectivas de dureza y rayos X.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Eficiencia o rendimiento de Sputtering (S)

La eficiencia de *Sputtering* (S) del Níquel y Aluminio se determinó de forma teórica con el fin de compararla con los valores del contenido de Níquel obtenidos por medio de EDX. Este valor también llamado *Sputtering Yield* se determinó con un programa computacional presentado en internet por sus autores (41).

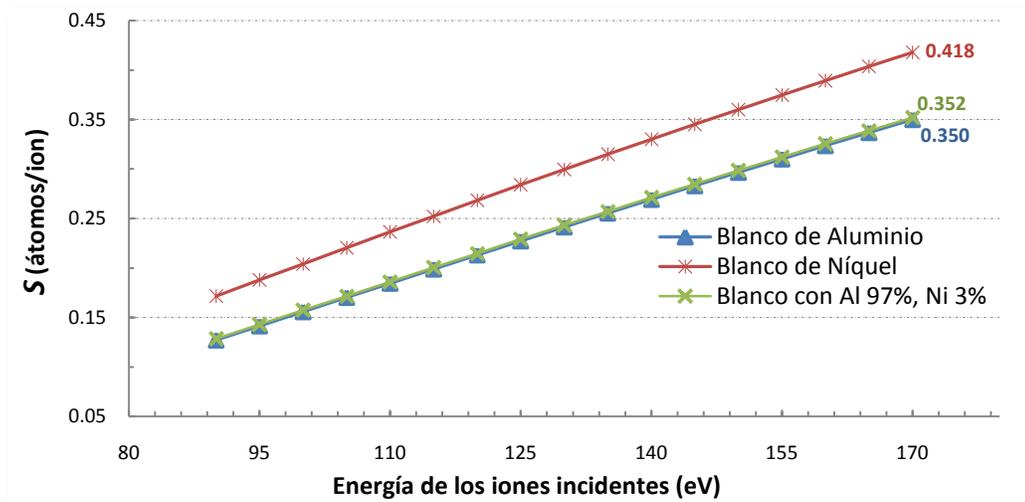


Figura 1. Cálculo teórico de la eficiencia de Sputtering (S) para un blanco de Aluminio, un blanco de Níquel y para un blanco de Aluminio y Níquel bombardeados con iones de Argón.

Los depósitos fueron hechos por medio de Co-Sputtering con un blanco de Aluminio al cual se le agregó un tres por ciento de Níquel en la superficie, la figura 44 muestra el cálculo teórico de S para los diferentes blancos. Los valores de S para el Níquel y para el Aluminio son cercanos para los valores de voltaje utilizados en los depósitos (100 - 200 V). El programa utilizado calcula S para blancos de Aluminio y de Níquel separadamente. Para simular el blanco con el agregado de Níquel se utilizó la siguiente expresión:

$$S_T = (0.03)S_{Ni} + (0.97)S_{Al}$$

Aunque el S_{Ni} es ligeramente superior al S_{Al} , el área del Aluminio con respecto al Níquel es mucho mayor y el S_T es casi igual al S_{Al} . También se realizó el cálculo del contenido de Níquel, despejando de la expresión anterior a S_{Ni} así:

$$\frac{(3\%)S_{Ni}}{S_T} = \%atNi = 100\% - \frac{S_{Al}(97\%)}{S_T}$$

A partir de esta expresión se graficó el $\%atNi$ así:

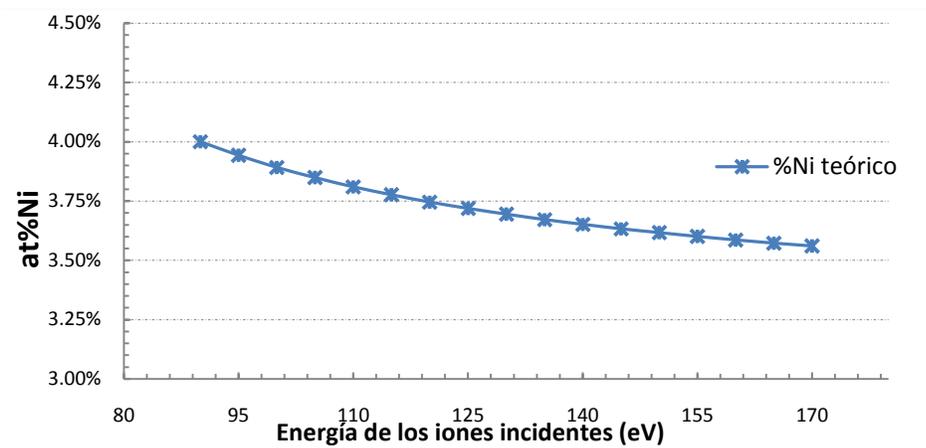


Figura 2. Cálculo teórico de la cantidad de átomos de Níquel arrancados del blanco por cada ión incidente.

Se tiene que tomar en cuenta que el cálculo de este valor **%atNi** corresponde a la cantidad de átomos de Níquel que son arrancados del blanco y no a los que llegan a depositarse en las películas, además se supone que los iones acelerados o bombardeantes son Ar^+ .

4.2 Datos generales de las muestras obtenidas.

En la tabla 5 se representa para cada una de las muestras obtenidas el espesor, la tasa de depósito, la concentración atómica, el flujo r , el nombre con el cual se bautizaron, la potencia utilizada con su respectivo potencial aplicado y la corriente medida durante los depósitos.

Tabla de datos con las especificaciones de todas las muestras								
MUESTRA	W (W)	r (%)	Espesor (nm)	td (nm/s)	$d_{b/s}$ (mm)	N/Al	V_{ap} (V)	I (A)
P110_10ccav	200	50%	550	0.28	65	1.77	--	--
P210_10ccav	300	50%	598	0.4	65	1.53	--	--
P310_10ccbv	400	50%	684	0.68	65	1.66	--	--
P16_10ccbv2000	200	38%	539	0.27	65	1.57	--	--
P26_10ccav1500	300	38%	764	0.51	65	1.59	--	--
P36_10ccbv1000	400	38%	566	0.57	65	1.63	--	--
P110_6ccbv2000	200	63%	519	0.26	65	1.81	--	--
P210/6ccbv	300	63%	656	0.44	65	1.63	--	--
P310_6ccbv	400	63%	611	0.61	65	1.64	--	--
P210_10cvNi	300	50%	1000	0.67	65	1.14	--	--
P210_10Ni75	300	50%	955	0.64	75	1.40	--	--
P210_10Ni55	300	50%	1402	0.93	55	1.66	--	--
P110_6Ni55	200	63%	1225	1.23	55	1.24	--	--
P110_6Ni65	200	63%	886	0.89	65	1.41	--	--
P110_6Ni75	200	63%	645	0.65	75	1.66	--	--
w502_14ccm	50	13%	155	0.05	65	2.33	--	--
w1002_14ccm	100	13%	377	0.19	65	2.08	129	0.78
w1502_14ccm	150	13%	230	0.13	65	2.23	104	1.44

MUESTRA	W (W)	r (%)	Espesor (nm)	td (nm/s)	d _{b/s} (mm)	N/Al	V _{ap} (V)	I (A)
w503_13ccm	50	19%	--	--	65	2.30	100	0.50
w1003_13ccm	100	19%	248	0.12	65	2.30	124	0.81
w502_14ccm2	50	13%	--	--	65	2.30	100	0.50
w1002_14ccm2	100	13%	--	--	65	2.12	123	0.81
w2002_14ccm2	200	13%	--	--	65	2.23	123	1.63
w1002_14ccv	100	13%	377	0.19	65	2.08	129	0.78
w502_14ccv	50	13%	255	0.09	65	2.33	104	0.48
w2002_14ccv	200	13%	365	0.24	65	2.05	129	1.55
w3002_14ccv	300	13%	413	0.5	65	2.06	150	2.00
w502_14Niccv	50	13%	230	0.08	65	2.24	108	0.46
w1002_14Niccv	100	13%	400	0.2	65	1.70	138	0.72
w2002_14Niccv	200	13%	600	0.4	65	1.74	162	1.23
w502_14Nim	50	13%	--	--	65	2.44	108	0.46
w1002_14Nim	100	--	--	--	65	2.00	140	0.71
w502_14Nitmb	50	13%	--	--	65	--	107	0.47
w3002_14Nitm	300	13%	588	0.39	65	--	149	2.01
w506_10Nitm	50	38%	243	0.06	65	--	109	0.46
w1006_10Nitm	100	38%	375	0.15	65	2.00	138	0.72
w3006_10Nitm	300	38%	808	0.54	65	--	157	1.91

Tabla 1. Propiedades y condiciones de depósito de las muestras obtenidas.

4.3 Tasa de depósito

4.3.1 Tasa de depósito de las películas de AlN

La figura 46 muestra la variación de la tasa de depósito con respecto a la potencia para las películas de AlN calculada en las diferentes muestras.

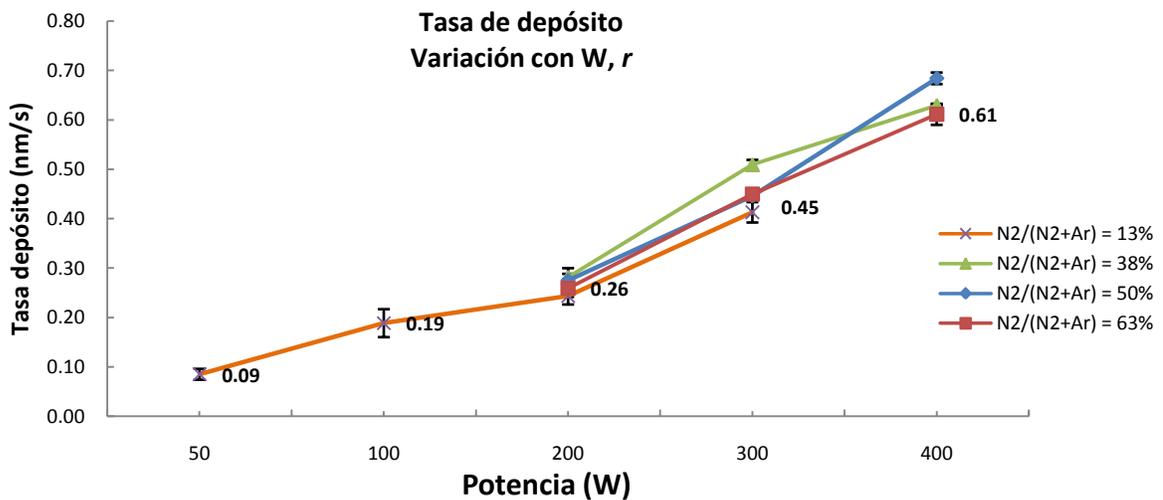


Figura 3. Tasa de depósito películas AlN.

La tasa de depósito aumentó proporcionalmente con la potencia, mientras que con la relación flujo r se mantuvo casi constante.

4.3.2 Tasa de depósito de las películas de AlN-Ni

Para los depósitos con Ni, además de la distancia de 65 mm entre el blanco y el sustrato se probaron distancias de 55 mm y 75 mm y se notó claramente que la tasa de depósito aumentó al disminuir esta distancia. Esto se debe a que cuando el sustrato está más cerca del blanco aumenta la probabilidad de depositar más átomos sobre este (3). Esto último se representa en la figura 47. Igualmente el contenido de Níquel aumentó conforme disminuía d_{bs} , esto se discutirá más adelante.

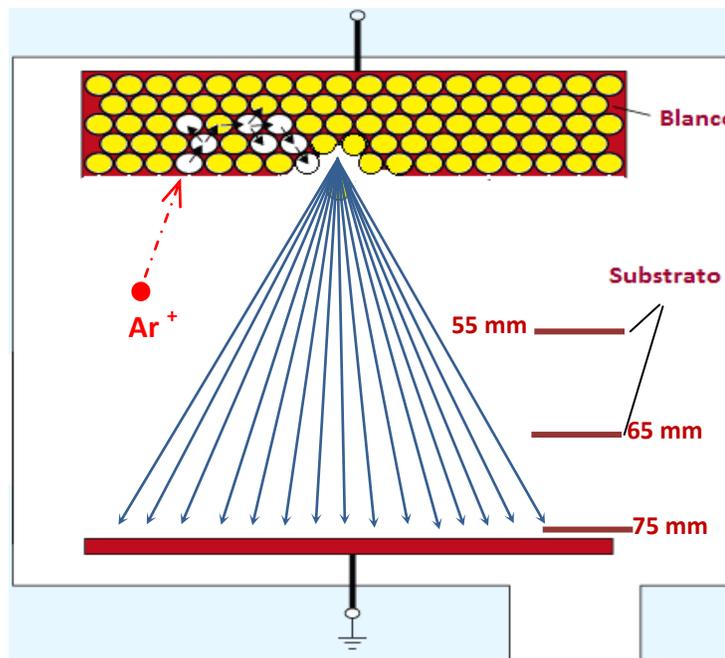


Figura 4. Incremento en la probabilidad de depositar más átomos en el sustrato disminuyendo la distancia blanco sustrato.

En las figuras 48 y 49 se muestra la tasa de depósito de las películas de AlN-Ni y su variación con respecto a d_{bs} y a las diferentes posiciones dispuestas en el portamuestras. Las películas crecidas en la posición #2 tuvieron la mayor tasa de depósito ya que quedaron ubicadas concéntricamente con respecto al "race track" del blanco, lo contrario sucedió para las posiciones 1 y 3, las cuales mantuvieron las tasas de depósito más bajas en casi todos los casos. Para las posiciones 4 y 5 estos valores se mantuvieron casi iguales por la simetría en sus ubicaciones.

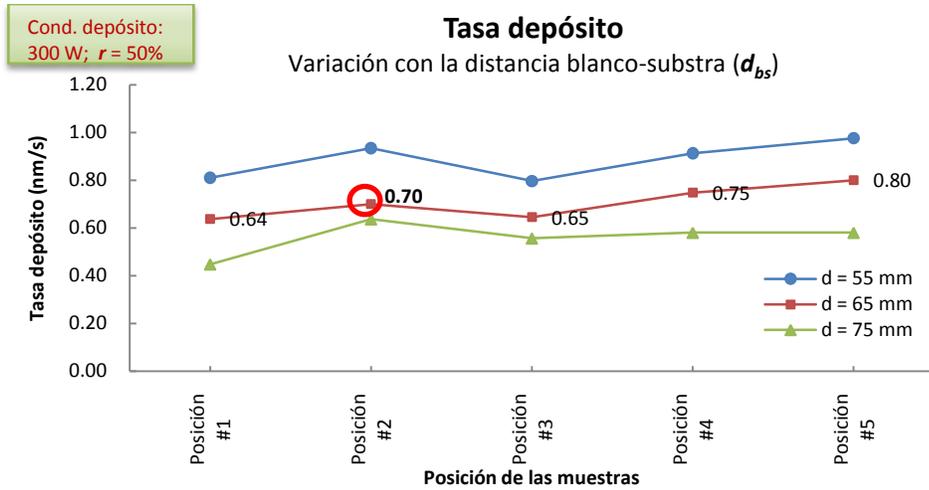


Figura 5. Tasa depósito películas de AlN-Ni depositadas a 300 W y r = 50%, variación con la posición y la distancia blanco-substrato.

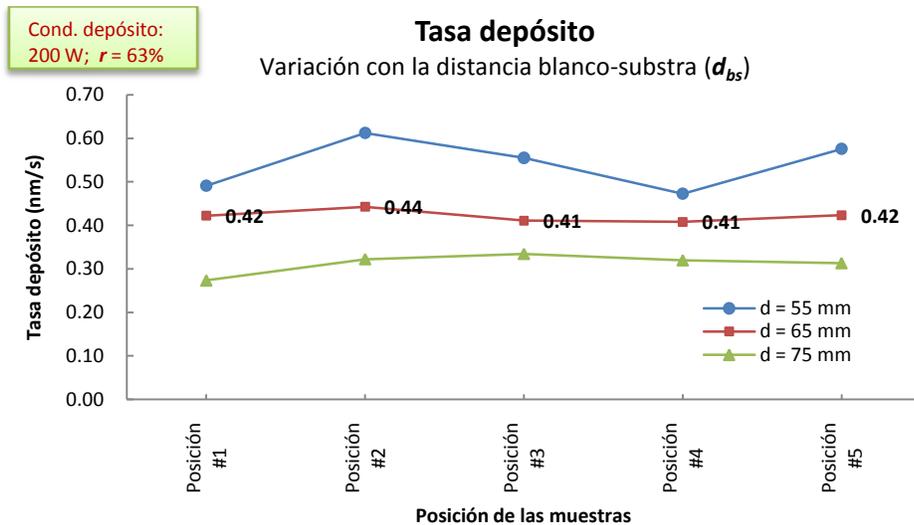


Figura 6. Tasa depósito películas de AlN-Ni depositadas a 200 W y r = 63%, variación con la posición y la distancia blanco-substrato.

4.4 Composición

Por medio de EDX se determinó el porcentaje atómico de los elementos presentes en las muestras, aunque esta no es una buena técnica para determinar el contenido de Nitrógeno, de modo que no se puede decir mucho sobre el exceso de este elemento. Las tendencias con las condiciones de depósito se pueden discutir.

Por otro lado con la técnica de RBS se comprobó que el Níquel está distribuido en todo el volumen de la película y no solo en la superficie de esta. Además se determinó la composición de algunas

muestras para comprobar si las mediciones del Nitrógeno por medio de EDX estaban muy alejadas de estas realizadas con RBS. La siguiente tabla compara el contenido de Nitrógeno obtenido por ambas técnicas.

Técnica	AlN 200 W, $r = 63\%$	AlN 300 W, $r = 50\%$	AlN-Ni 200 W, $r = 63\%$	AlN-Ni 300 W, $r = 50\%$
	N/Al	N/Al	N/Al	N/Al
EDX	1.81	1.53	1.41	1.4
RBS	1.94	1.72	1.63	1.65

4.4.1 Composición AlN

Las películas de **AlN** exhibieron exceso de Nitrógeno en todos los depósitos. Para aquellas en las cuales $r = 13\%$ este exceso fue más amplio, siendo entonces la relación (**N/Al**) entre el porcentaje atómico de Nitrógeno (%atN) y el porcentaje atómico de Aluminio (%atAl) superior a 2 en estos casos.

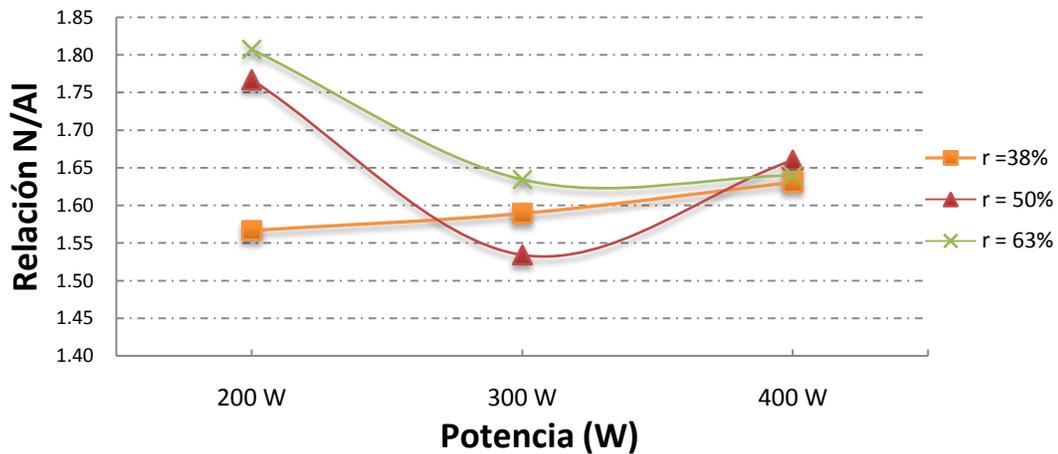


Figura 7. Relación de composiciones entre N/Al en las películas de AlN.

Para los demás depósitos esta relación no fue tan elevada, llegando en el menor de los casos a 1.5 (**N/Al** = 1.5) y en el mayor a 1.8. La figura 50 muestra estas variaciones de composición las cuales fueron obtenidas por medio de EDX.

4.4.2 Composición AlN-Ni

La figura 53 muestra el contenido atómico de Níquel para las diferentes posiciones en que se ubicaron los sustratos, las posiciones **#1** y **#2** que son las más cercanas al agregado de Níquel poseen los mayores %atNi. La muestra correspondiente a la posición **#3** que es la más alejada del trozo de Níquel contiene los porcentajes atómicos más bajos y las posiciones **#4** y **#5** están simétricamente ubicadas

con respecto al Níquel y están a los lados de la posición #2, poseen valores aproximados a los de las posiciones #1 y #2.

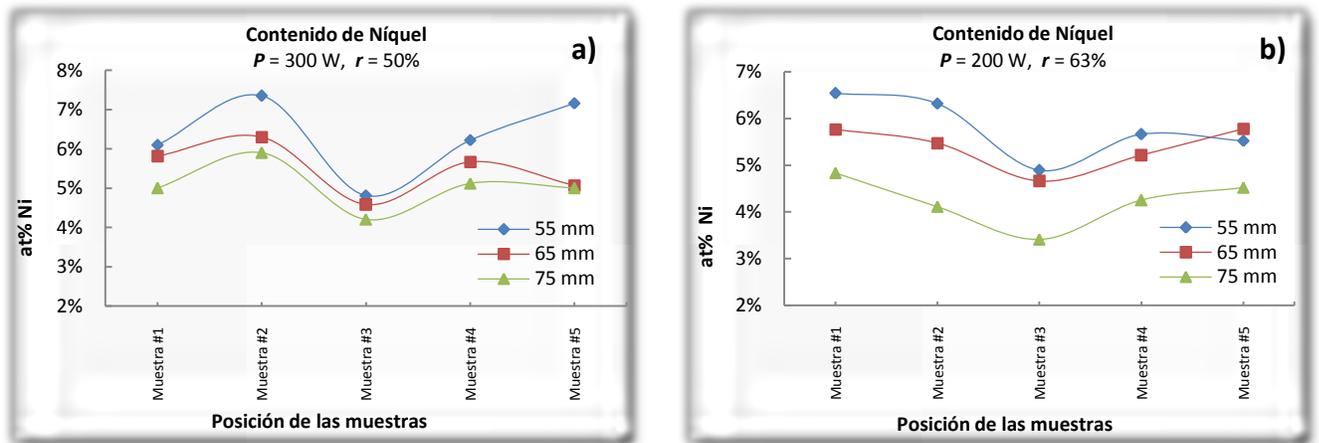


Figura 8. Contenido de Níquel (at%) variación con la distancia blanco sustrato y con la posición de las muestras. a) Películas depositadas a 200 W y $r = 63\%$, b) Películas depositadas a 300 W y $r = 50\%$.

En las figuras 51a) y 51b) también se ve claramente que el contenido de Níquel aumenta al disminuir d_{bs} . En cuanto al porcentaje atómico de Nitrógeno y Aluminio, al disminuir d_{bs} los valores de %atN y %atAl se van igualando. Para la mayor distancia del blanco al sustrato ($d_{bs} = 75 \text{ mm}$) los valores de %atN y %atAl son los más alejados entre sí reflejándose directamente en la relación N/Al representada en la figura 52. Con esto se puede concluir que para la menor distancia se logró una composición más cercana a la estequiométrica.

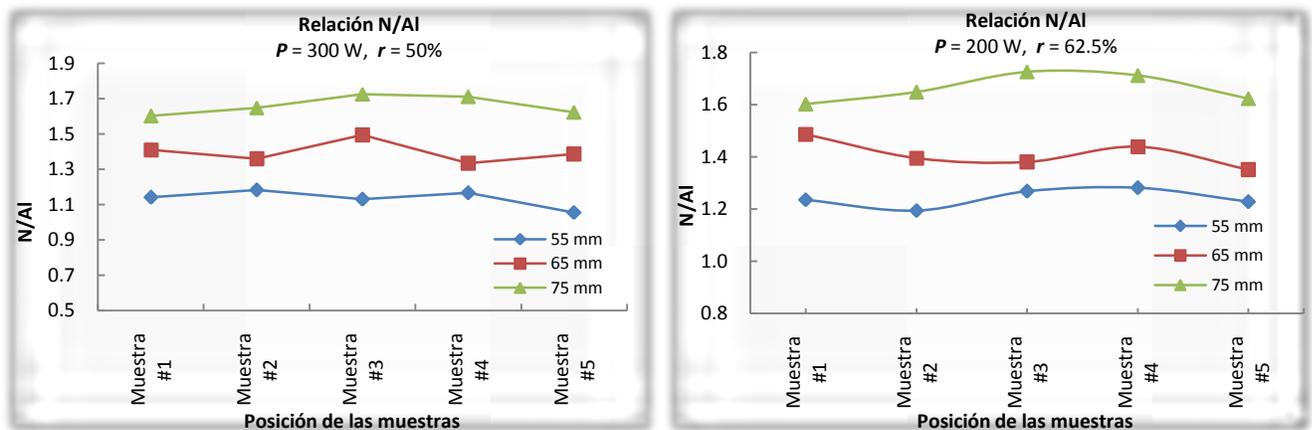


Figura 9. Relación de contenido atómico entre el Nitrógeno y Aluminio(N/Al), variación con d_{bs} y con la posición.

4.5 Estructura química

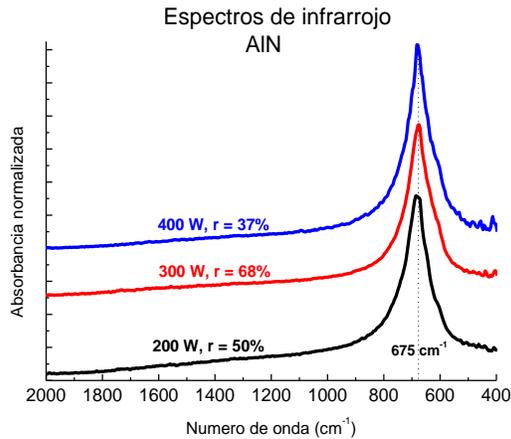


Figura 10. Absorbancia películas de AIN normalizadas al espesor.

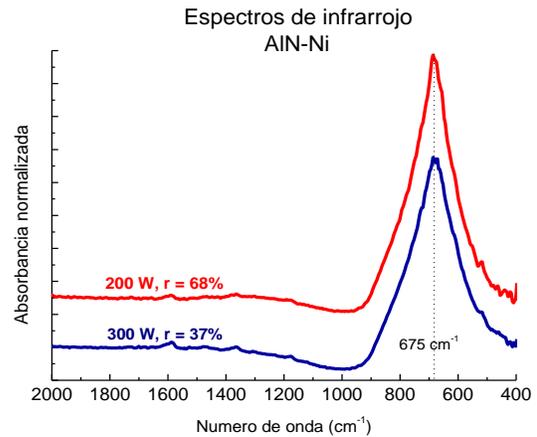


Figura 11. Absorbancia películas de AIN-Ni normalizadas al espesor.

Tanto para las películas de AIN como para las de AIN-Ni, se presentó un pico de absorción en todas las muestras muy bien definido ubicado en 675 cm^{-1} . Esto coincide con valores reportados en otros trabajos en donde se caracterizaron por medio de espectroscopia de infrarrojo Nitruros de Aluminio para diferentes propósitos. Estos resultados indican complementariamente la formación de Nitruros de Aluminio en el material preparado.

4.6 Microestructura

Las películas presentaron en todos los casos la fase hexagonal wurtzita (grupo espacial $P6_{3mc}$). Debido a que el tamaño y la geometría de los substratos en los cuales se depositaron las películas eran diferentes, los difractogramas obtenidos fueron normalizados al volumen de las películas para así poder comparar las intensidades de los picos en las diferentes muestras.

4.6.1 Películas de AIN

Las figuras 55, 56 y 57, muestran el patrón XRD de las películas de AIN preparadas a potencias de 200, 300 y 400 W respectivamente y para cada una de estas potencias, diferentes valores de r . Las líneas punteadas indican la difracción correspondiente a planos cristalográficos de la wurtzita hexagonal (grupo espacial $P6_{3mc}$) obtenidos de la base de datos JCPDS (42).

Aunque se pueden apreciar los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) en todas las películas preparadas, las intensidades de los picos correspondientes a los planos (002) y (103) sobresalen ante los demás en todas las películas de AIN sin importar el flujo r o la potencia W a las que fueron depositadas.

Para el cálculo del tamaño de grano y de los parámetros de red, sólo se tuvieron en cuenta las intensidades de los picos (002) y (103) ya que los demás cuentan con intensidades mínimas con respecto a estos y con respecto a los de la muestra en polvos obtenida de la base de datos JCPDS.

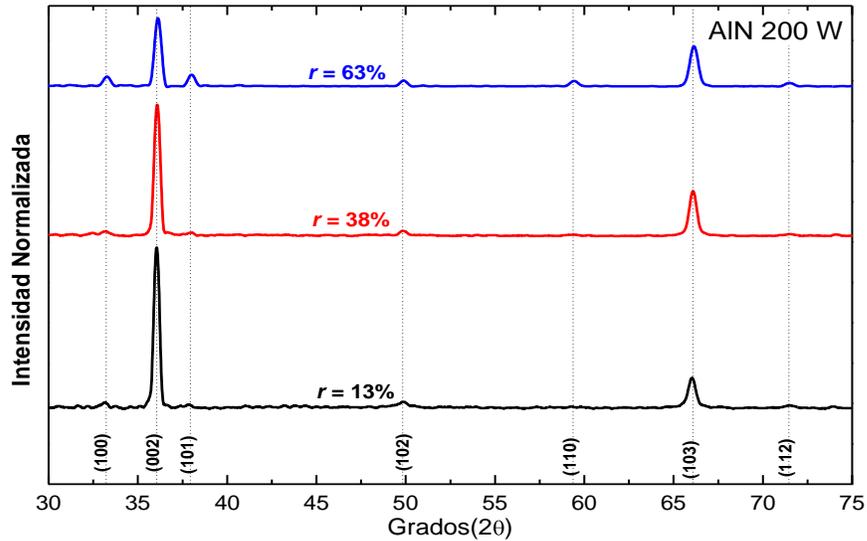


Figura 12. Difractogramas de las películas de AlN depositadas a 200W.

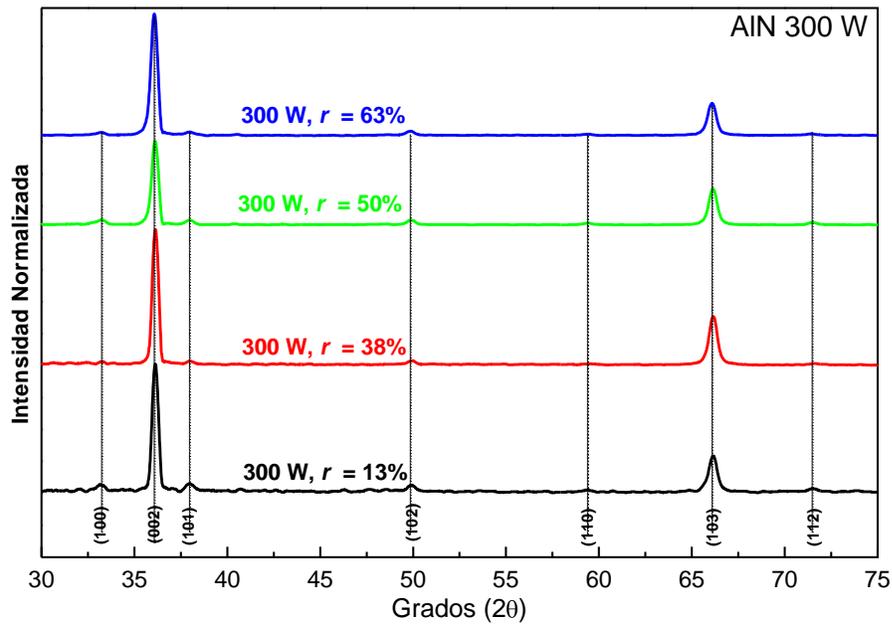


Figura 13. Difractogramas de las películas de AlN depositadas a 300W.

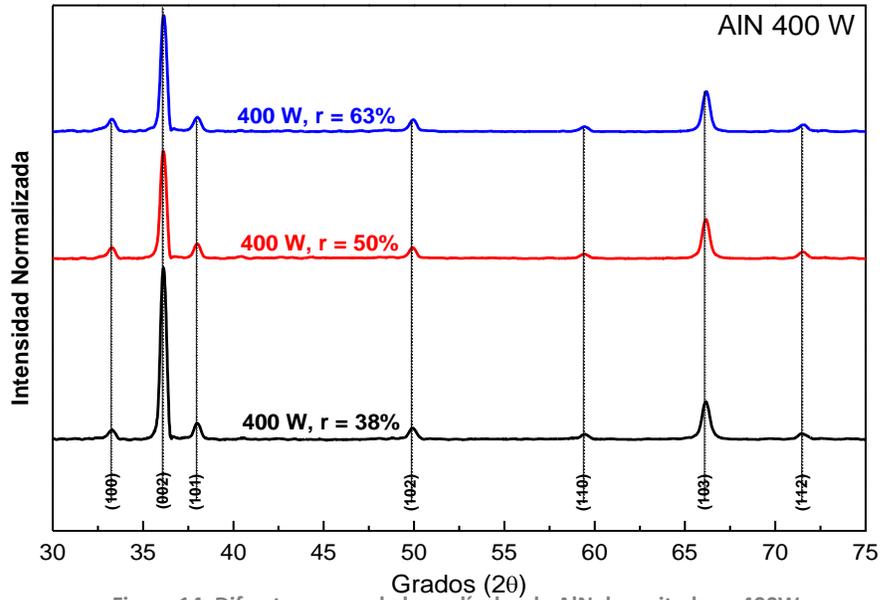


Figura 14. Difractogramas de las películas de AlN depositadas a 400W.

Aunque los picos correspondientes a estos planos (002) y (103) tienen una intensidad muy superior ante los demás, no se puede concluir aún la presencia de alguna orientación preferencial. Para comprobar esto, se deben comparar las muestras obtenidas con muestras que cuenten con planos orientados aleatoriamente. Esto se analizará en la sección 4.6.3.

4.6.2 Películas de AlN-Ni

Las figuras 59 y 59 comparan los difractogramas de las películas de AlN y AlN-Ni preparadas bajo las mismas condiciones de depósito, pero con diferentes distancias entre el blanco y el sustrato.

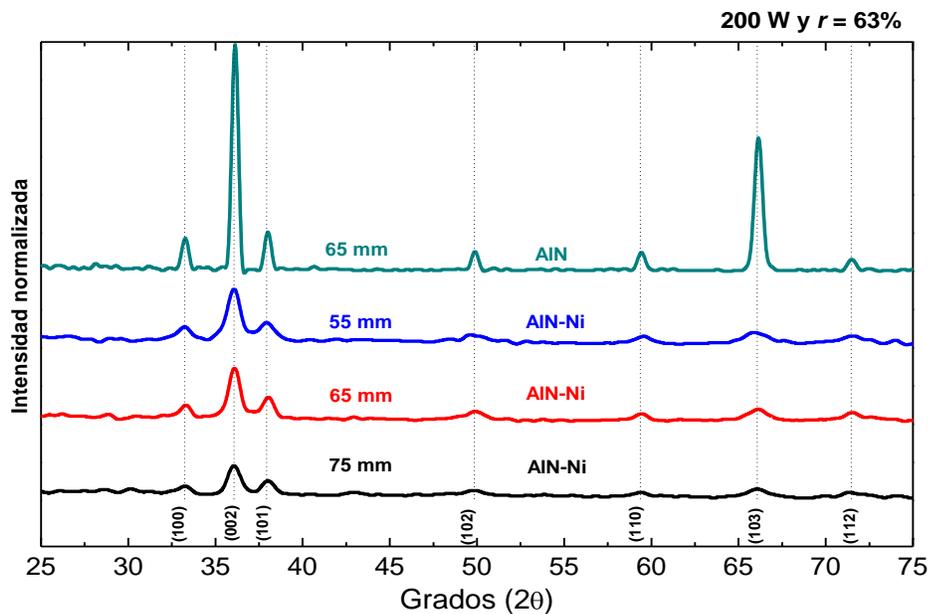


Figura 15. Comparación de los difractogramas de las películas de AlN y AlN-Ni depositadas bajo las mismas condiciones.

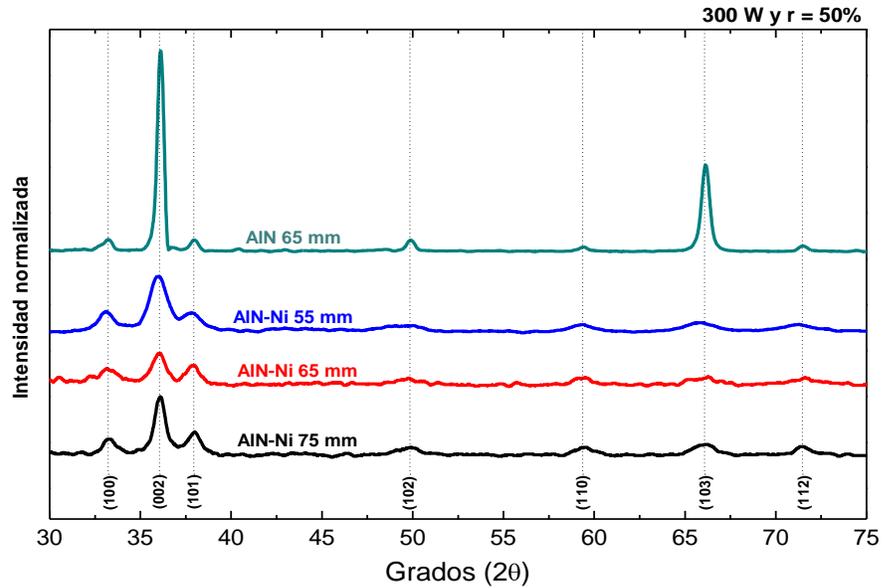


Figura 16. Comparación de los difractogramas de las películas de AlN y AlN-Ni depositadas bajo las mismas condiciones.

El ancho de los picos aumentó al agregar el Níquel y en la tabla 7 se muestra el FWHM (ancho a la mitad del máximo) en escala 2θ de los picos correspondientes a los planos para las películas de AlN-Ni con un TC superior a los de la muestra en polvos.

Planos	200 W, r = 63%		300 W, r = 50%	
	FWHM _{AlN} (°) 2θ	FWHM _{AlN-Ni} (°) 2θ	FWHM _{AlN} (°) 2θ	FWHM _{AlN-Ni} (°) 2θ
(002)	0.45	0.86	0.43	1.01
(102)	0.48	2.22	0.55	2.40
(103)	0.55	1.72	0.53	1.84
(112)	0.60	2.10	0.64	2.52

Tabla 2. Comparación del ancho de los picos de las películas de AlN y AlN-Ni.

Este ensanchamiento de los picos al agregar el Níquel representa el hecho de que el tamaño de grano haya disminuido y como consecuencia la dureza de las películas haya aumentado. Lo cual se discutirá en la sección 4.7.

4.6.3 Orientación preferencial

Para las películas de AlN como ya se había mencionado, los planos (002) y (103) presentan una intensidad marcadamente superior con respecto a los demás. La intensidad del pico correspondiente al plano (103) siempre fue inferior al 37% de la intensidad del pico correspondiente al plano (002), excepto, en aquellas películas depositadas a 200 W y $r = 63\%$, en las cuales la intensidad del plano (103) alcanzó el 59% de la intensidad del plano (002). Para estas condiciones de depósito (200 W y $r =$

63%) el $TC_{(103)}$ calculado fue de 0.28, mientras que el $TC_{(002)}$ fue de 0.47. La figura 53 muestra el TC (002) y (103) de las películas de AIN. El TC del resto de los planos no se tomó en cuenta porque sus valores son despreciables.

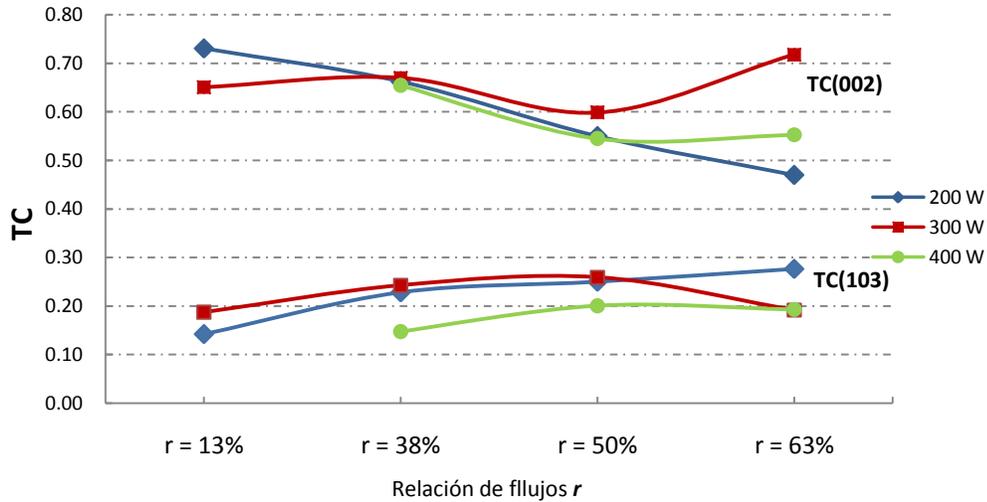


Figura 17. Factor de textura TC de los planos (002) y (103) de las películas de AIN.

El valor TC obtenido en todas las películas depositadas fue comparado en relación con el TC de una muestra en polvo de AIN seleccionada de la base de datos JCPDS (PDF#251133) (42). La tabla 8 muestra los planos que obtuvieron en alguna de las películas de AIN-Ni un TC superior al de la muestra en polvos ya mencionada y lo compara con el TC teórico obtenido de la base de datos JCPDS. Las relaciones TC_{AIN}/TC_{JCPDS} y TC_{AIN-Ni}/TC_{JCPDS} corresponden a la relación entre el TC de las películas depositadas en este trabajo y el de la muestra en polvos. Cuando esta relación es superior a uno, indica entonces que existe una orientación preferencial.

Planos	200 W, $r = 63\%$					300 W, $r = 50\%$			
	TC AIN	TC AIN-Ni	TC teórico	$(TC_{AIN})/TC_{JCPDS}$	$(TC_{AIN-Ni})/TC_{JCPDS}$	TC AIN	TC AIN-Ni	$(TC_{AIN})/TC_{JCPDS}$	$(TC_{AIN-Ni})/TC_{JCPDS}$
(002)	0.47	0.37	0.17	2.82	2.22	0.60	0.40	3.59	2.41
(102)	0.04	0.08	0.07	0.58	1.21	0.04	0.07	0.16	1.08
(103)	0.28	0.10	0.08	3.32	1.20	0.26	0.09	3.11	1.03
(112)	0.02	0.08	0.07	0.35	1.10	0.02	0.08	0.26	1.16

Tabla 3. Comparación del coeficiente (TC) de textura de las películas de AIN y AIN-Ni.

Los valores sombreados en la tabla 8 representan los planos que obtuvieron un TC superior a los de la muestra en polvos. En todas las películas de AIN se presentó crecimiento preferencial solo en las direcciones [001] y [103]. Mientras que en las películas que contienen Níquel (películas de AIN-Ni), se presentó crecimiento preferencial en las direcciones [102] y [112] además de las [001] y [103] lo que significa mayor aleatoriedad en la orientación.

4.6.4 Parámetros de red y tamaños de grano de las películas

Los parámetros de red obtenidos con su respectivo error se muestran en la tabla 9:

	200 W, r = 63%		300 W, r = 50%	
	AlN	AlN-Ni	AlN	AlN-Ni
a	3.12 ± 0.03	3.11 ± 0.03	3.12 ± 0.03	3.08 ± 0.03
c	4.97 ± 0.02	4.98 ± 0.02	4.97 ± 0.02	4.98 ± 0.02
c/a	1.59 ± 0.02	1.60 ± 0.02	1.59 ± 0.02	1.62 ± 0.02

Tabla 4. Parámetros de red y relación c/a de las películas de AlN vs AlN-Ni.

Para las películas de AlN, el tamaño de grano disminuyó al aumentar r , con valores entre 27-38 nm.

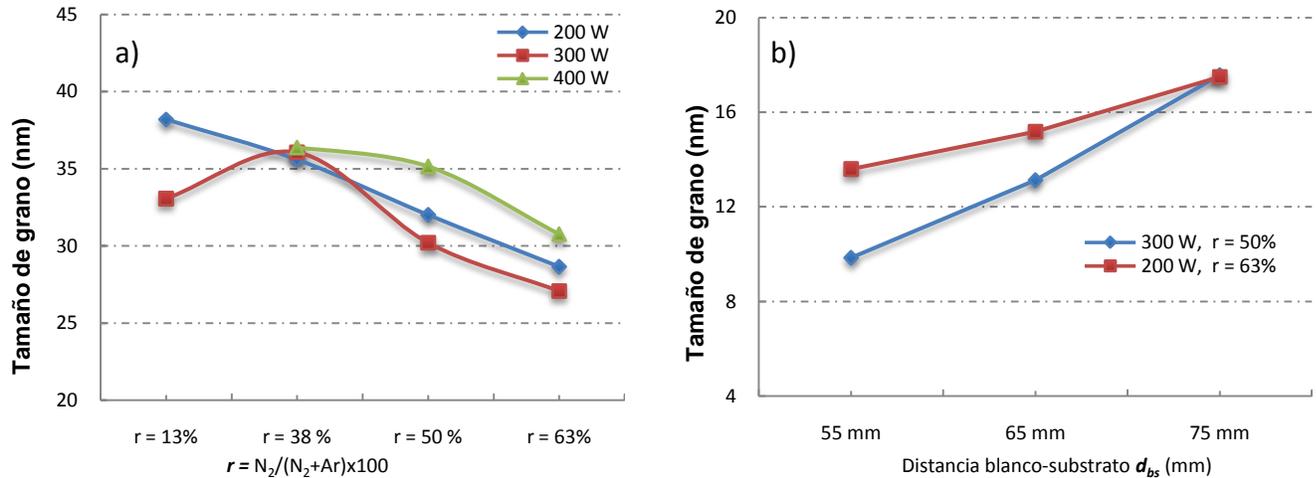


Figura 18. Tamaño de grano, a) Películas de AlN variación con r , b) Películas de AlN-Ni variación con d_{bs} .

Para las películas de AlN-Ni el tamaño de grano decayó a valores entre 10-18 nm. El tamaño de grano de las películas se compara en la siguiente tabla:

	200 W, r = 63%		300 W, r = 50%	
	AlN	AlN-Ni	AlN	AlN-Ni
$d_{bs} = 55$ mm	---	14	---	10
$d_{bs} = 65$ mm	29 nm	15	30	13
$d_{bs} = 75$ mm	---	17	---	18

Tabla 5. Comparación de los tamaños de grano de las películas de AlN y AlN-Ni.

4.7 Dureza de las películas

4.7.1 Dureza de las películas de AlN

La figura 62 muestra la variación de la dureza en las películas de AlN bajo las diferentes condiciones de depósito utilizadas en este trabajo.

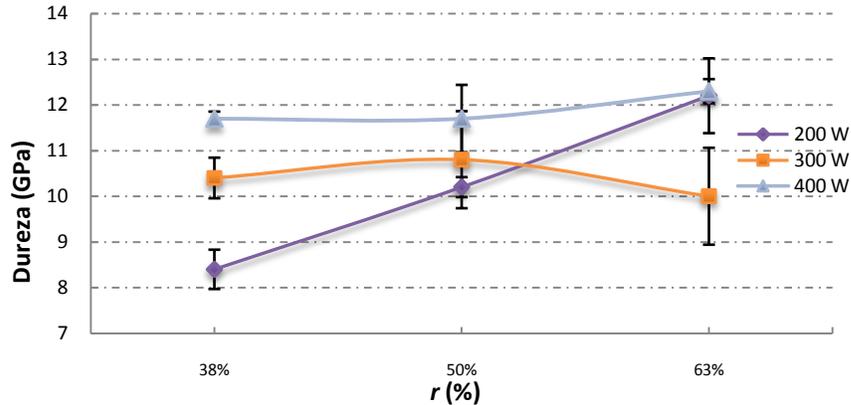


Figura 19. Dureza de las películas de AlN, variación con r .

Parece que la tendencia de la dureza en las películas de AlN es aumentar conforme aumenta la potencia, tal como lo muestra la figura 62, pero en el depósito realizado a una potencia de 200 W y $r = 63%$, la dureza llegó a los valores más altos que se presentaron para estas películas, cambiando esta tendencia y mostrando que en los depósitos realizados a 200 W la dureza aumentó conforme se incrementa el flujo de Nitrógeno.

4.7.2 Dureza de las películas de AlN-Ni

Para las películas de AlN-Ni la dureza aumentó al disminuir la distancia blanco-substrato. La figura 63 muestra cómo cambia la dureza de las películas de AlN-Ni con d_{bs} a las diferentes condiciones de depósito.

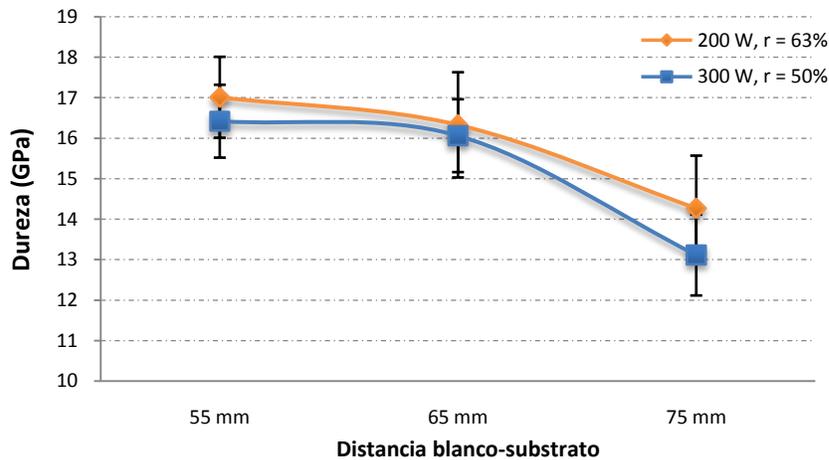


Figura 20. Dureza de las películas de AlN-Ni, variación con d_{bs} .

El tamaño de grano aumenta al disminuir d_{bs} lo que se muestra en la figura 64.

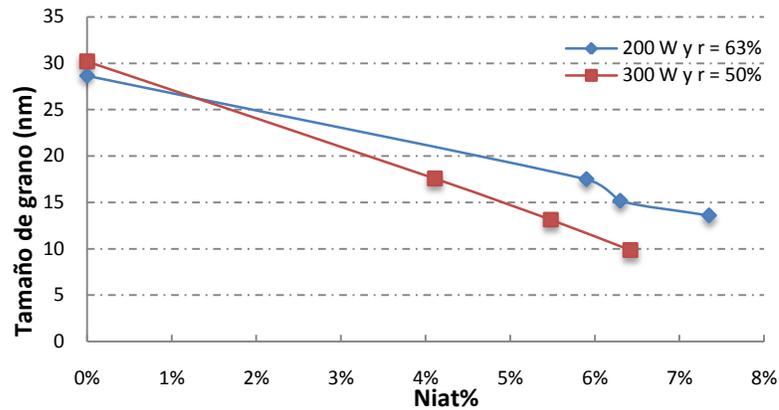


Figura 21. Variación del tamaño de grano en función del contenido de Níquel.

4.7.3 Tratamientos térmicos

Aunque el efecto de endurecimiento obtenido por la incorporación del Níquel es innegable, no se pudo obtener evidencia clara de la forma en que este se incorporó dentro del Nitruro de Aluminio, ya que por medio de la microscopia electrónica de barrido las imágenes no revelaban contraste de la segregación del Níquel en la matriz y el análisis de difracción de rayos X no revelaba ninguna señal correspondiente al Níquel. Por esta razón se procedió a realizar tratamientos térmicos.

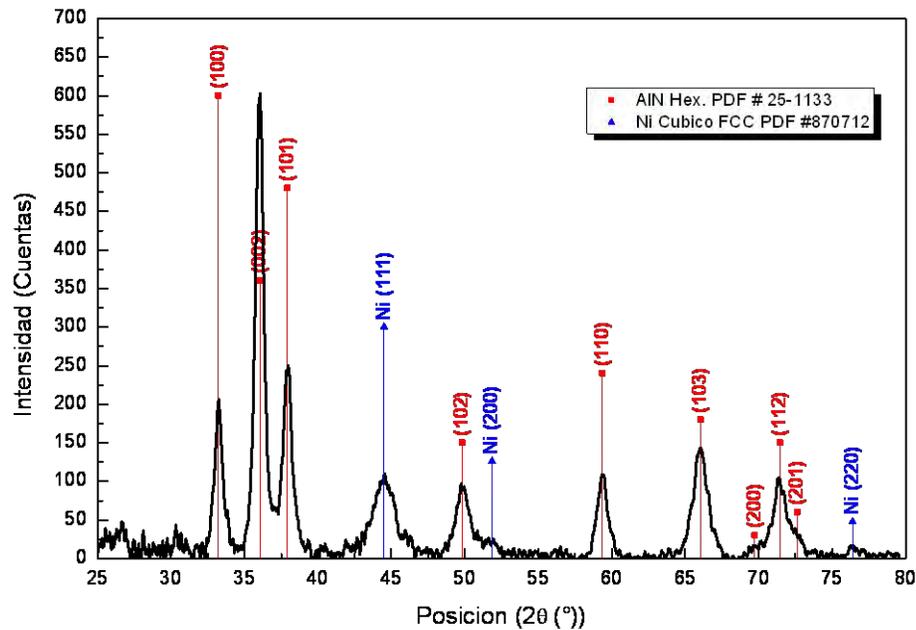


Figura 22. Difracción de rayos X después del tratamiento térmico.

Efectivamente el análisis de difracción de rayos X después del tratamiento reveló la presencia del Níquel, como lo muestra la figura 71.

Estos picos que no aparecían antes del tratamiento térmico coinciden con los de la muestra en polvos obtenida de la base de datos JCPDS PDF # 870712 correspondiente al Níquel con una fase cúbica FCC.

Por medio de la ecuación de Scherer se calculó el tamaño de grano con el pico correspondiente al plano (111) resultando un valor aproximado de 9 nm. La tabla 10 muestra el tamaño de grano correspondiente al plano (111) del Níquel y compara los tamaños de grano correspondientes al AlN(002) además de la dureza antes y después de realizar el tratamiento térmico a la muestra.

	Antes Tratamiento térmico	Después Tratamiento térmico
T.G AlN(002)	14.6 nm	16.3 nm
Dureza de la muestra	16.3 GPa	19.2 GPa
T.G Ni(111)	--	9.2 nm

Tabla 6. Comparación de los tamaños de grano antes y después de realizar el tratamiento térmico.

Después del tratamiento térmico la dureza incrementó desde 16.3 GPa hasta 18.8 GPa, mientras que el tamaño de grano aumentó de 14.6 nm a 16.3 nm, entonces el endurecimiento en este caso se le atribuye no a un mecanismo por tamaño de grano, sino a un efecto por pate de los precipitados de Níquel.

4.8 Discusión

4.8.1 Películas de AlN obtenidas en este trabajo

Las películas de AlN obtenidas en este trabajo presentan crecimiento preferencial en las direcciones [001] y [103].

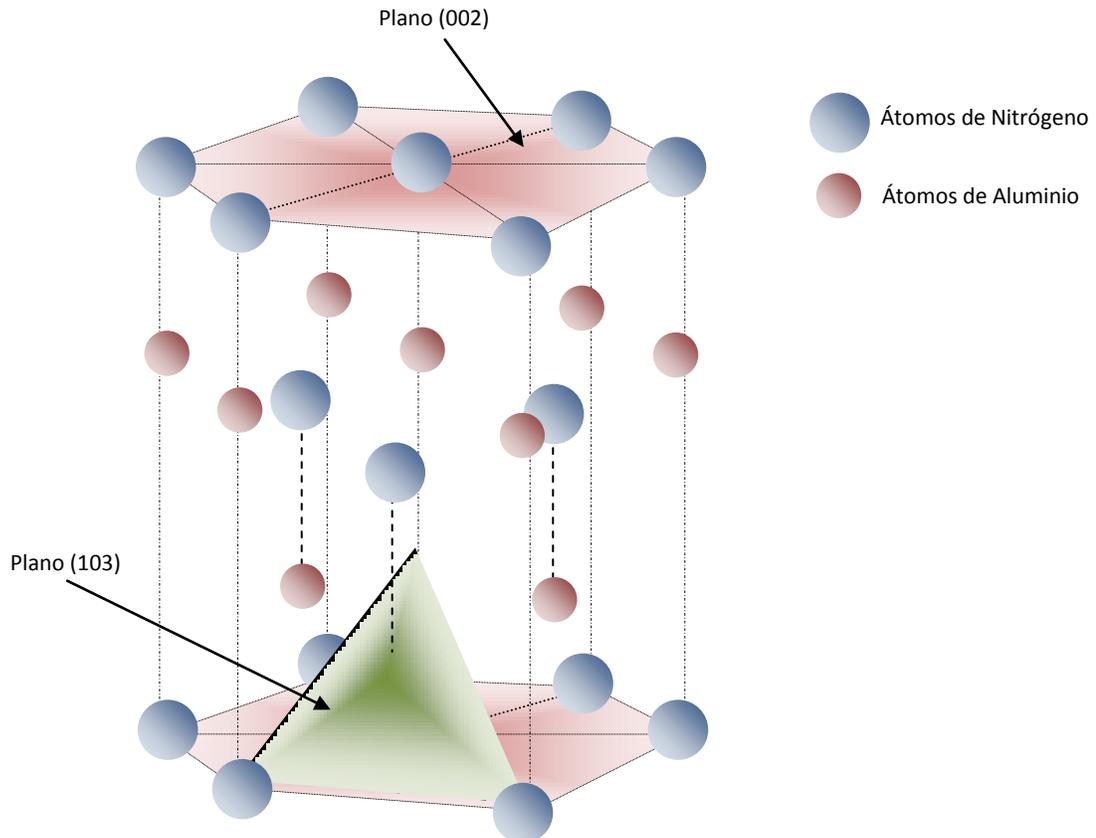


Figura 23. Representación gráfica del tipo de estructura wurtzita hexagonal

Lo que está de acuerdo con otros trabajos reportados en los cuales utilizan *sputtering* u otras técnicas de preparación de películas delgadas como PLD, CVD, Arco Catódico entre otras y han producido Nitruros de Aluminio con características similares, aunque en muchos de estos trabajos al agregar polarización al sustrato o mayor temperatura, han logrado crecimientos en otras direcciones. O también utilizando técnicas como *Ion-assisted PLD* (43), han logrado depositar películas de AlN en la fase cúbica.

El tamaño de grano de las películas producidas en este trabajo también corresponde con el reportado en muchos otros trabajos (8; 11), del orden de 20 nm. Aunque en cuanto a la estequiometría, en este trabajo se presentó un exceso de Nitrógeno en todas las películas, mientras que en los otros reportes mencionados si alcanzan esa característica.

La dureza del Nitruro de Aluminio que se ha reportado en la bibliografía especializada para el tipo de estructura wurtzita hexagonal se encuentra entre 10 y 22 GPa (8; 3; 44). En este trabajo las películas de AlN exhibieron durezas entre 9-12 GPa. Estos valores obtenidos se encuentran entre los menores que han sido reportados para películas delgadas de AlN y esto se le adjudica al hecho de no haber logrado la estequiometría que si alcanzan en estos trabajos mencionados, en los cuales calientan y polarizan negativamente el sustrato.

4.8.2 Efecto de la incorporación del Níquel

Al incorporar el Níquel se notó que la tasa de depósito de las películas de AlN-Ni era considerablemente mayor que la de las películas de AlN crecidas bajo las mismas condiciones. Como se ve en la figura 64, este incremento se hace menos notable para depósitos realizados a las potencias más bajas.

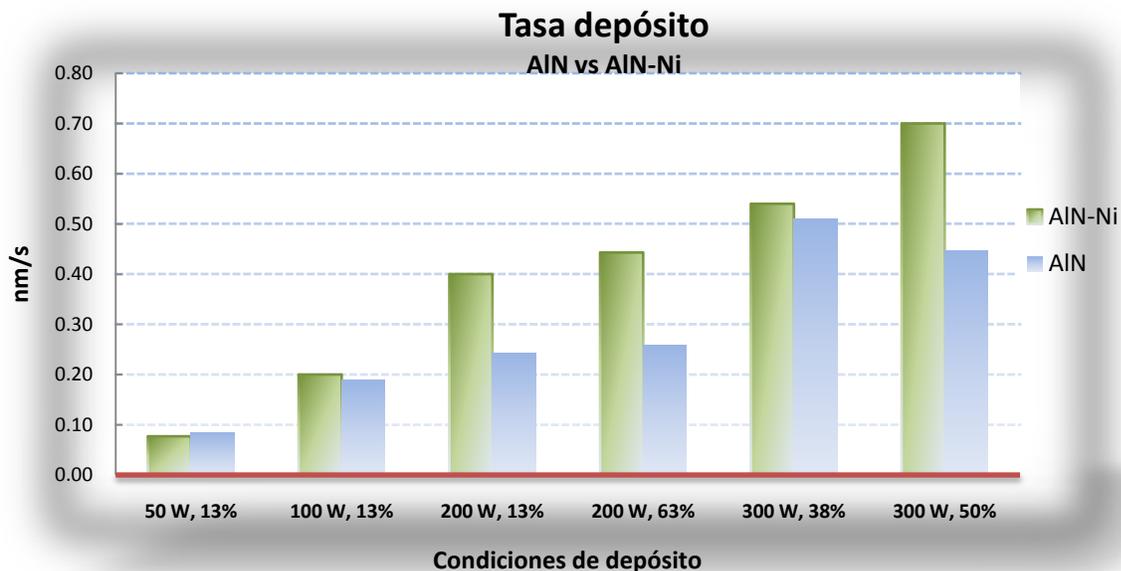


Figura 24. Comparación de la tasa depósito de las películas de AlN vs AlN-Ni.

En la sección 4.1 se realizó el cálculo teórico de S (eficiencia de *sputtering*) y se determinó en primer lugar que los valores de S para el Aluminio y para el Níquel son muy parecidos, y además el aporte del Níquel en área, es mínimo. Entonces, el aumento en la tasa de depósito no se puede explicar únicamente por el la mayor eficiencia de *sputtering* del Níquel comparado con Al, ya que esto simplemente explicaría la composición elemental.

De acuerdo a Depla et al. Una explicación al aumento en la tasa de depósito podría ser la diferencia en el coeficiente de emisión de electrones secundarios (ISEE, *ion-induced secondary electron emission*) entre el Al y el Ni. Ya que los autores demostraron que el voltaje de la descarga tiene una relación inversamente proporcional al ISEE. Los voltajes y corrientes de la descarga medidos durante

el depósito se muestran en la figura 68, donde se compara las corrientes y los voltajes medidos durante el depósito en las películas de AlN y las de AlN-Ni para tres potencias diferentes. Para la potencia más alta, se puede notar un aumento considerable en el voltaje y una disminución en la corriente en los depósitos de AlN-Ni con respecto a los de AlN. Pero a medida que se disminuye la potencia esta diferencia se reduce, y los valores de voltaje y de corriente son muy similares. El aumento en el voltaje al agregar el trozo de Ni se explicaría si el ISEE del Ni fuese menor al de Al, datos que se desconocen. A su vez, un mayor voltaje, implica una mayor tasa de erosión del blanco (45) y en consecuencia una mayor tasa de depósito.

Y a su vez explicaría el incremento en la tasa de depósito al incorporar el Níquel, ya que a medida que la potencia aumenta, aumenta también la diferencia entre las tasas de depósito de las películas de AlN comparadas con las de AlN-Ni, como se detalla en la figura 67.

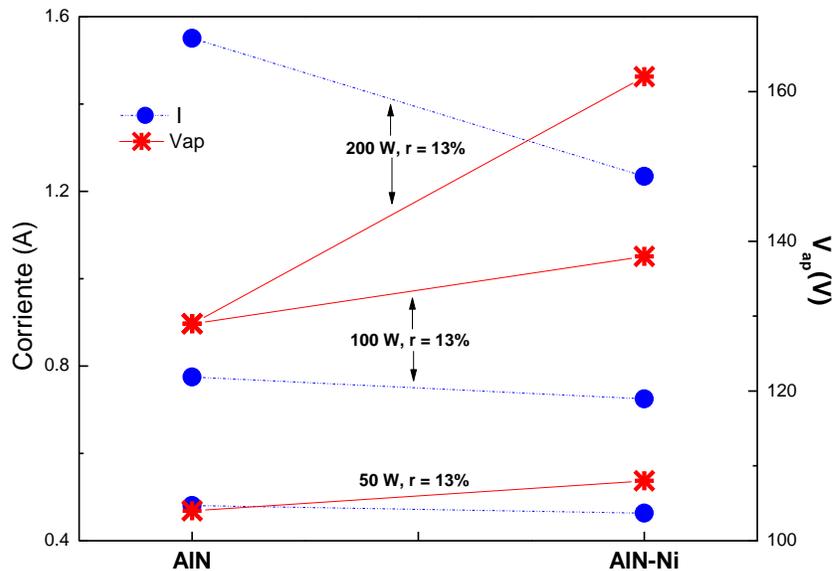


Figura 25. Comparación de las corrientes y los voltajes de depósito para las películas de AlN vs AlN-Ni.

4.8.3 Efecto del Níquel en la microestructura

Al comparar el tamaño de los picos, se notó un ensanchamiento pasando desde los 90 cm^{-1} en las películas de AlN hasta 150 cm^{-1} para las películas de AlN-Ni.

Muestra	AlN	AlN-Ni	AlN	AlN-Ni
Condiciones de depósito	200 W y $r = 63\%$	200 W y $r = 63\%$	300 W y $r = 50\%$	300 W y $r = 50\%$
Posición del pico	675 cm^{-1}	675 cm^{-1}	683 cm^{-1}	680 cm^{-1}
Ancho del pico	88 cm^{-1}	146 cm^{-1}	87 cm^{-1}	154 cm^{-1}

Tabla 7. Datos comparativos de los espectros de infrarrojo de las películas de AlN y AlN-Ni.

Desde el punto de vista de estructura química la incorporación de Níquel provocó más desorden, lo cual se concluyó al observar que el ancho del pico de la banda de absorción en el infrarrojo aumentó para las películas de AlN-Ni comparadas con las de AlN, indicando esto que existen más configuraciones que están aportando ligeramente a esta absorción. Esto está de acuerdo con lo obtenido por medio de Rayos X con lo cual se observó una disminución en la intensidad para las películas que contienen Níquel, sugiriendo que esa orientación preferencial que se tenía en las películas de AlN empieza a ser mas aleatoria (al agregar el Níquel) ya que la intensidad de otros picos como el (102) o el (112) se vuelve más considerable. Relacionado con esto, la relación de composición entre el Nitrógeno y Aluminio ($\%atN/\%atAl$), que estuvo entre 1.5 y 1.8, sugiere que existen ciertas regiones en el material que presentan una fase amorfa en donde se localiza este exceso de Nitrógeno. Aunque según los espectrogramas analizados, las películas mostraron una fase cristalina bien definida, pero un análisis tan global como el de difracción de rayos X no puede detectar si existen regiones amorfas en la película. Y por esta razón la dureza en las películas varía para las diferentes condiciones de depósito. Otra consecuencia del Níquel en la microestructura es que el tamaño de grano disminuyó. Y con esto se pudo verificar que el tamaño de grano en las películas de AlN-Ni estaba relacionado con el contenido de Níquel ($\%atNi$) y se encontró que el tamaño de grano en las películas disminuye al aumentar $\%atNi$, como se ilustra en la figura 64.

4.8.4 Efecto del Níquel en la dureza

Para el depósito realizado a 300 W y $r = 50\%$ agregar el Níquel causó un incremento en la dureza de un 50% pasando desde 10.8 GPa hasta 16.1 GPa con solo incorporar un 5.5% $atNi$ en la película.

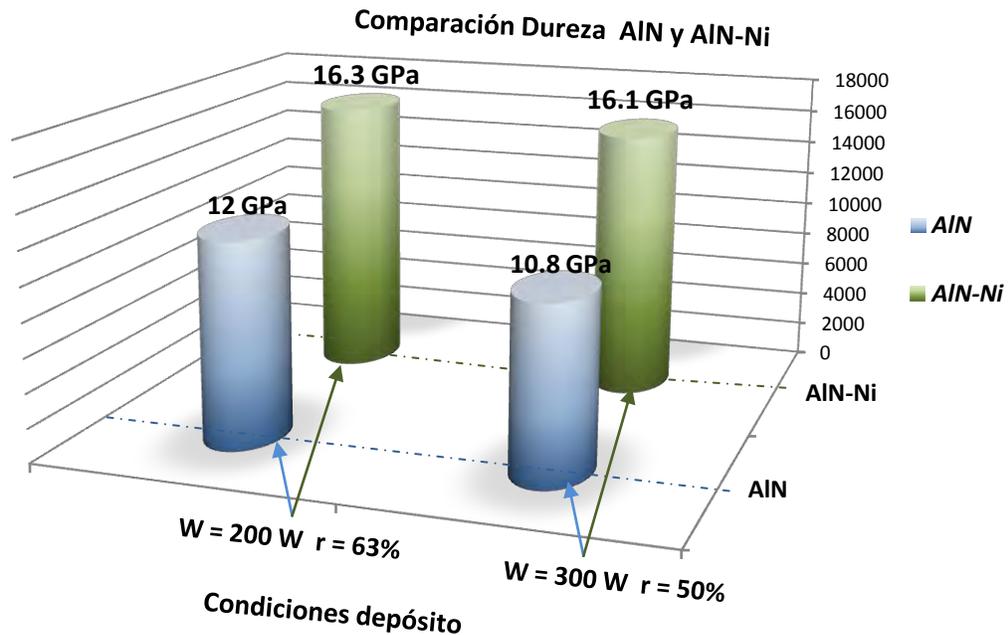


Figura 26. Comparación de la dureza de las películas de AlN y AlN-Ni

Para el depósito realizado a 200 W y $r = 63\%$ la dureza aumentó en un 36% como consecuencia de incorporar un 6.4%atNi en las películas. Este incremento en la dureza causado por la disminución de d_{bs} se considera que es efecto del aumento en el contenido de Níquel tal como lo muestra la figura 69.

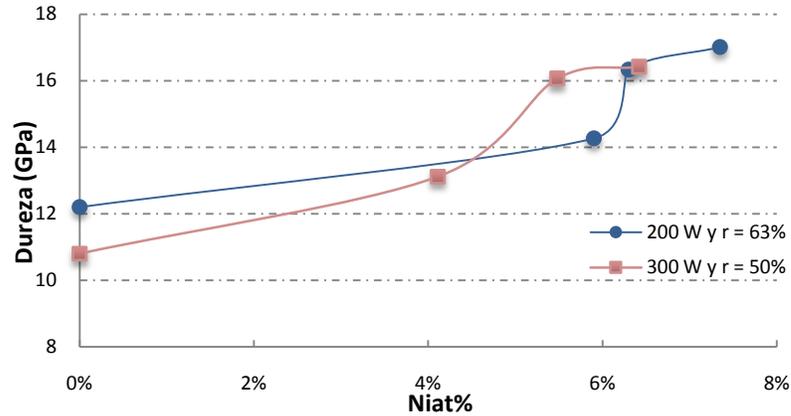


Figura 27. Relación entre la dureza y el contenido de Níquel en las películas.

Al observar este efecto de endurecimiento causado por la incorporación del Níquel, se pasó a analizar qué relación tenía con el tamaño de grano. La relación entre la dureza y el tamaño de grano se representa en la figura 70. En el eje horizontal se ubican los valores del tamaño de grano con el inverso de su raíz cuadrada y en el eje vertical los valores de dureza correspondientes. Se puede ver que estos dos valores son directamente proporcionales, pero cuando el tamaño de grano se acerca a valores de 10 nm la dureza no sigue aumentando. Con lo cual se concluye que este comportamiento lo explica el efecto Hall-Petch.

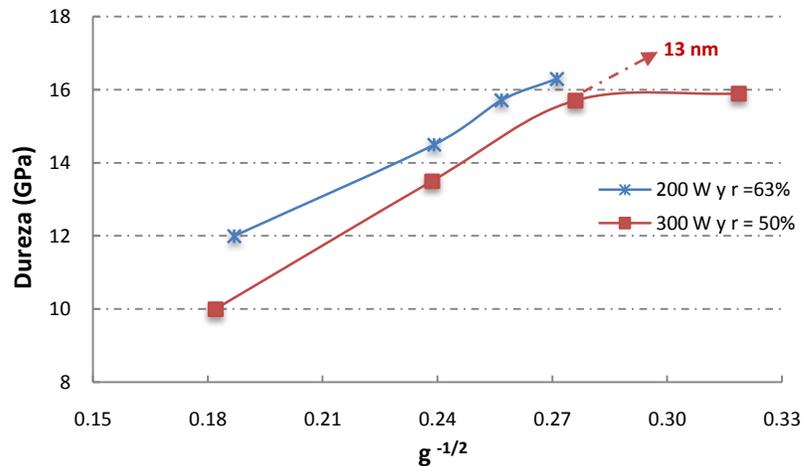


Figura 28. Efecto Hall-Petch

4.9 Resumen

En este trabajo se obtuvieron películas de AlN por medio de *magnetron sputtering* utilizando una fuente DC pulsada, la cual demostró ser muy eficiente para el depósito de estas películas no-conductoras, ya que durante el depósito no se observó ninguna inestabilidad del plasma, ni arcos eléctricos. Las películas fueron policristalinas presentando la fase hexagonal wurtzita (grupo espacial $P6_{3mc}$), con orientación preferencial en las direcciones [002] y [103] en las películas de AlN. Para las películas de AlN-Ni el Níquel promovió además del crecimiento preferencial en estas direcciones, también en las direcciones [102] y [112]. Los espectros de infrarrojo indicaron la formación de enlaces Al-N con un solo pico característico aproximadamente en 680 cm^{-1} y un ancho a la mitad de la altura de $\sim 100\text{ cm}^{-1}$. Estos valores coinciden con los reportados en la literatura. La dureza de las películas de AlN estaba entre 9 -12 Gpa, valores que coinciden con algunos reportes para AlN en fase hexagonal, aunque también se ha demostrado que bajo niveles de esfuerzos residuales compresivos mayores se pueden alcanzar durezas de hasta 25 Gpa. En este trabajo, el portasubstrato estaba flotando, de modo que el nivel de bombardeo durante el depósito fue limitado y en consecuencia los esfuerzos residuales no fueron significativos. Otro factor importante en la dureza es el nivel de contaminantes, como oxígeno o bien el exceso de nitrógeno, ambos son perjudiciales para obtener películas duras.

El propósito del trabajo era determinar si la inclusión de Níquel en pequeños porcentajes, permitiría aumentar la dureza de las películas de AlN sin necesidad de aumentar los esfuerzos residuales. Las hipótesis del trabajo eran que el Níquel se podía segregar en forma de nanopartículas dentro de la estructura del AlN limitando el movimiento de las dislocaciones y por lo tanto aumentando la dureza, o bien el níquel podía sustituir los átomos de aluminio en la estructura, generando similitud al proceso de endurecimiento por solución sólida en metales. Los resultados obtenidos indican que la segunda hipótesis es la más probable, ya que no observó en difracción de rayos-X la presencia de una segunda fase asociada al Ni. Sin embargo, el mecanismo preciso del endurecimiento está relacionado con la limitación en el crecimiento del grano, ya que al graficar la dureza vs. $\frac{1}{\sqrt{\text{tamaño de grano}}}$ se obtuvo una línea recta, demostrando que el aumento en la dureza es por efecto Hall Petch, como puede observarse en la figura 62. La figura muestra que al aumentar la concentración de Ni, el tamaño de grano disminuye y la dureza aumenta. Aunque para tamaños de grano menores a los 13 nm, parece que esto deja de funcionar, como ha sido reportado para otros materiales. El mecanismo por el cual el Níquel impide el crecimiento del grano podría ser consecuencia de las deformaciones locales que genera la sustitución en la estructura cristalina por un átomo de mayor tamaño. Las evidencias que tenemos de la sustitución son; la no presencia de segundas fases en rayos-X, el ensanchamiento de la absorción en el infrarrojo y los resultados del tratamiento térmico.

Al someter a las películas de AlN-Ni a tratamientos térmicos mayores a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una atmósfera inerte de Argón, se observó en las películas la presencia de segregados de Ni. Es decir, durante el

tratamiento térmico se induce la difusión de los átomos de Ni hasta formar partículas de níquel metálico.

5 CONCLUSIONES

En este trabajo se analizó el efecto de la incorporación de Níquel en películas de Nitruro de Aluminio utilizando un sistema de co-sputtering en el que Aluminio y Níquel eran erosionados de manera simultánea en atmósferas de Argón y Nitrógeno.

- **Películas de AlN:**

Para las películas de AlN la razón de flujos r no tiene un efecto profundo en la tasa de depósito, en cambio la potencia W si afecta directamente este valor.

El exceso de Nitrógeno en la composición de las películas de AlN se hizo más notable en los depósitos realizados a potencias W y flujos r muy bajos.

El tamaño de grano del pico correspondiente al plano AlN (002) disminuye gradualmente con el aumento de la relación de flujos r , lo cual no sucedió al cambiar la potencia W .

Las películas producidas a 200 W incrementaron su dureza progresivamente con el aumento de r y el mismo efecto se presentó en aquellas películas producidas a $r = 38\%$ pero aumentando la potencia W .

- **Películas AlN-Ni:**

El porcentaje de Níquel incorporado en las películas bajo las diferentes condiciones de depósito estudiadas, está de acuerdo a los cálculos del número de átomos erosionados utilizando la eficiencia de Sputtering de cada material y el porcentaje de área expuesto, así como de la distribución angular de las especies erosionadas.

De acuerdo a los resultados de rayos-X, el níquel no se encuentra segregado formando precipitados de tamaño que sean detectables, lo que sugiere que el níquel se encuentra como átomo sustitucional o bien que el tamaño de las partículas es menor a 2-3 nm.

Al aumentar la distancia entre el blanco y el substrato en los depósitos con Ni:

- a. La razón N/Al se alejaba mas del valor estequiométrico 1:1 indicando un exceso de Nitrógeno.
- b. La concentración de Níquel disminuye independientemente de la posición angular.
- c. El tamaño de grano aumenta.
- d. La dureza de las películas con Níquel aumentó hasta un 50% siendo la distancia blanco-substrato la variable independiente con mayor efecto.

Con el análisis de estos resultados podemos concluir que el mecanismo más adecuado para explicar el aumento en la dureza es el refinamiento del grano, el cual ocurre como consecuencia de la incorporación de Níquel.

Después de realizar el tratamiento térmico se pudo hallar señal del Níquel en las películas por medio de la difracción de rayos X encontrando que el Níquel difractó en la fase cúbica con un tamaño de grano 9.2 nm fortaleciendo la suposición de que el Níquel antes del tratamiento térmico se encontraba de forma atómica dentro de la estructura policristalina del AlN y entonces con el tratamiento térmico el Níquel se difundió y formó precipitados.

6 BIBLIOGRAFIA

1. **Lambrecht., W.R.L.** s.l. : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 339 (1994) 565.
2. **S. Kaneko, M. Tanaka, K. Masu, K. Tsubouchi, N. Mikoshiba.** s.l. : J. Cryst. Growth 115 (1991) 643.
3. **Sheng Han, Hong-Ying Chen, Han C. Shih.** s.l. : Vacuum 78 (2005) 539–543.
4. **E.K. Akdogan, A. Safari.** s.l. : IEEE Trans. Ultrason. Freq. Control 47 (2000) 881.
5. **G. Bu, D. Ciplys, M. Shur, L.J. Schowalter, S. Schujman, R. Gaska,.** s.l. : Electron. Lett., 2003.
6. **M.B. Assouar, M. El Hakiki, O. Elmazria, P. Alnot, C. Tiusan,.** s.l. : Diamond Rel. Mater. 13 (2004) 1111.
7. **V. Brien, P. Pigeat.** s.l. : Science Direct Journal of Crystal Growth 299 (2007) 189–194.
8. **F. Medjani, R. Sanjinés, G. Allidi, A. Karimi.** s.l. : Thin Solid Films 515 (2006) Pag 260 – 265.
9. *Mechanical and physicochemical properties of AlN thin films obtained by pulsed laser deposition.* **C. Cibert, F. Tétard, P. Djemia, C. Champeaux, A. Catherinot, D. Tétard.** s.l. : Superlattices and Microstructures, ELSEVIER, 2004.
10. **V. Dimitrova, D. Manova, T. Paskova, Tz. Uzunov, N. Ivanov, D. Dechev.** s.l. : Elsevier Science Pergamon, 1998, Vol. 51.
11. *Combined assessment of piezoelectric AlN films using X-ray diffraction, infrared absorption and atomic force microscopy.* **J. Olivares, S. González-Castilla, M. Clement, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, J. Sangrador, E. Iborra.** s.l. : Diamond & Related Materials, 2007, Vols. 16 1421–1424.
12. *Room temperature synthesis of c-AlN thin films by nitrogen-ion-assisted pulsed laser deposition.* **Z. M. Ren, Y. F. Lu, H. Q. Ni, T. Y. F. Liew, B. A. Cheong, S. K. Chow, M. L. Ng, and J. P. Wang.** s.l. : JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2000, Vol. 88.
13. **Mannhart, J. y P. Chaudhari.** High-Tc Bicrystal Grain Boundaries. s.l. : Physics Today, 2001.
14. **Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé.** *Ciencia e Ingeniería De Los Materiales.* 2005.
15. *Material Hardness.* [http://www.calce.umd.edu/general/Facilities/Hardness_ad_.htm#4] s.l. : CALCE and the University of Maryland, 2001.
16. **Meyers, M.A. y K.K. Chawla.** *Mechanical Behavior of materials.* s.l. : Prentice Hall, 1998.
17. *Precipitation Hardening-The Oldest Nanotechnology.* **Hornbogen, E.** s.l. : Insernhagen, 2001. pp 522-526.

18. **D. Martínez Martínez, C. López Cartes, J.C. Sánchez López, A. Fernández.** *Desarrollo y propiedades de recubrimientos nanocomposites lubricantes.* s.l. : Ciência e Tecnologia dos Materiais, 2006.
19. **Hall, E.O.** London : Proc. Phys. Soc., 1951, Vol. 64.
20. **Petch, N.J.** London : J. Iron Steel Inst., 1953.
21. **J. Schiotz, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen.** s.l. : Nature, 1998.
22. **Z. Shan, E.A. Stach, J.M.K. Wiezorek, J.A. Knapp.** 305, s.l. : Science, 2004.
23. *Hardness and Abrasion Resistance of Nanocrystalline Nickel Alloys Near the Hall-Petch Breakdown Regime.* **Schuh, Christopher y Nieh, T.G.** s.l. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 740, 2003.
24. **R. Hauert, J. Patscheider.** s.l. : Advanced Engineering Materials (2000), 2, No. 5.
25. *Thermal stability of the interfaces between Co-, Ni-, and Fe-based ferromagnets in contact with selected nitrides MN (,M=Al, B, Nb, Ta, Ti, and V).* **Y. Yang, Y.A. Austin Chang, J. Yang, C.Ji, P. Ladwig, F. Liu, B.B. Pant, A.E. Scholtz.** s.l. : Journal of Applied Physics 98, 2005. 053907.
26. **S. Veprek, H-D. Mannling, P. Karvankova, J Prochazca.** s.l. : Surface Coating Technology 200 (2006) pag. 3876.
27. **Jesús Miguel Sánchez Barricarte, Francisco Villuendas Yuste.** *Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables electricamente.* 2006.
28. <http://es.wikipedia.org/wiki/Sputtering>.
29. **R. Escobar Galindo, J.M. Albella.** *Preparación y caracterización de recubrimientos y láminas delgadas.*
30. **Alacritas Consultancy Ltd.** *Thin film growth: Introduction.* [En línea] [Citado el: 8 de August de 2009.] <http://www.vacuumcoatingtraining.com>.
31. *Everything is coated.* [En línea] [Citado el: 8 de August de 2009.] <http://www.pvd-coatings.co.uk>.
32. **W.K. Chu, J.M. Mayer and M.A. Nicolet.** *Backscattering Spectrometry.* New York : Academic Press, N.Y., 1978.
33. <http://www.plint.co.uk/at2/leaflet/te76.htm>.
34. *Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology.* **M, Oliver W C and Pharr G.** s.l. : J. Mater. Res., 2004, Vols. 19 3-20.

35. *A Review of Nanoindentation Continuous Stiffness Measurement Technique and Its Applications*. **B, Li X D and Bhushan**. s.l. : Materials Characterization, 2002, Vols. 48 11-36.
36. **R.E. Kirk, D.F. Othmer**Wiley. *Kirk-Othmer concise enciclopedia of chemical technology*. New york : s.n., 1985.
37. **P. Van Arkel, J. Beens, J. Spaans, D. Grutterink and R. Verbeek**. *J. Chromatogg. Sci.* 26. 1988.
38. **Ikeda, T**. *Fundamentals of Piezoelectricity*. New York : Oxford University Press., 1996.
39. http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography. *X-ray crystallography*. s.l. : Wikipedia, 2008.
40. *X-ray diffraction of III-nitrides*. **Vickers, M A Moram and M E**. s.l. : Rep. Prog. Phys., 2009, Vol. 72 .
41. **N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, and H. Tawara**. *Based on empirical equations for sputter yields at normal incidence, Energy Dependence of the Yields of Ion-Induced Sputtering of Monatomic Solids*. Japan : Institute of Plasma Physics, Nagoya University, 1983. IPPJ-AM-32.
42. **Philadelphia, Powder Diffraction File**. s.l. : PA: Joint Committee on Powder Diffraction Standards. ASTM; Card 25-1133, 1996.
43. *Ion-assisted pulsed laser deposition of aluminum nitride thin films*. **Y. F. Lu, Z. M. Ren, T. C. Chong**. 3, s.l. : Journal of applied physics, Vol. 87.
44. **Taylor, Matthew Bruce**. *A Study of Aluminium Nitride and Titanium Vanadium Nitride Thin Films*. Victoria Australia : School of Applied Sciences, Applied Physics. RMIT University, 2006.
45. *Discharge voltage measurements during magnetron sputtering*. **D. Depla, G. Buyle, J. Haemers, R. De Gryse**. 200, s.l. : Surface & Coatings Technology, 2006.
46. *Structure and mechanical properties of Al/AlN multilayer*. **Z.G. Wu, G.A. Zhang, M.X. Wang, X.Y. Fan, P.X. Yan, T. Xuc**. s.l. : Applied Surface Science 253 (2006) 2733–2738.