



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE MATERIALES Y METALURGIA**

**“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE SIALON MEDIANTE RF
SPUTTERING”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE INGENIERO EN CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

**P R E S E N T A:
RODRIGO CABRERA AGUILAR.**

*DIRECTOR DE TESIS: DR. FÉLIX SÁNCHEZ DE JESÚS.
CO DIRECTOR DE TESIS: DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN*

Pachuca, Hgo.

Noviembre

2007.

RESUMEN

El SiAlON (SIALON) es un nuevo material que no ha sido estudiado de manera profunda, el cual tiene aún mucho terreno por avanzar debido a sus excelentes propiedades principalmente térmicas y de dureza; A causa de estas mismas los recubrimientos de este material pueden encontrar muchos y muy variados campos de aplicación aún no imaginados.

Este trabajo de tesis se enfocó a la obtención de recubrimientos de SIALON para aprovechar sus buenas propiedades de resistencia térmica y química, así como también su dureza. Para la síntesis de las películas delgadas fue utilizada la técnica de evaporación catódica de radio frecuencia (RF Sputtering) y un blanco de evaporación de aluminio y silicio fabricado por metalurgia de polvos con una composición en peso de 70% Al y 30% Si. Las pruebas fueron realizadas aplicando un potencial de polarización al sustrato, variando los parámetros de potencia y flujo de argón y nitrógeno, adicionalmente se hicieron pruebas de espectroscopía de emisión óptica para optimizar estos parámetros de trabajo, posteriormente, las muestras obtenidas fueron caracterizadas utilizando microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, espectroscopía de energía dispersiva, difracción de rayos X y pruebas de nanoindentación. Los recubrimientos obtenidos son mayoritariamente amorfos con una dureza aproximada de 5Gpa, presentan también una superficie lisa y compacta, además de una buena relación de composición de Si, Al, O y N.

DEDICATORIA

A MIS PADRES.

Por su apoyo incondicional a lo largo de mi vida sin el cual la realización de mis estudios profesionales no hubiera sido posible.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres. Por todo el apoyo que me brindan día a día.

Al Dr. Félix Sánchez de Jesús. Por su dirección y asesoría durante el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán. Por su asesoría e importantes aportaciones para el desarrollo de este proyecto.

A la Dra. Ana María Bolarín Miró. Por todo su apoyo para poder llevar a cabo esta tesis.

Al Ing. Pedro García Jiménez Por su apoyo y conocimientos durante mi estancia en el CINVESTAV.

Al Programa Integral de Fortalecimiento Institucional, PIFI de la SEP. Por el apoyo económico brindado a través de una beca para la realización de esta tesis.

ÍNDICE

RESUMEN.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTOS.....	v
ÍNDICE.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	4
CAPÍTULO II. DESCRIPCION TEORICA.....	7
2.1 Compuestos de Si-Al-O-N.....	7
2.1.1 Composición.....	7
2.1.2 Estructura Cristalina.....	8
2.1.3 Características físicas y mecánicas.....	8
2.2 Métodos para obtener recubrimientos.....	9
2.2.1 Químicos.....	10
2.2.2 Electroquímicos.....	10
2.2.3 HVOF.....	10
2.2.4 Sputtering.....	12

2.3 Técnica de obtención de películas delgadas mediante Sputtering.....	13
2.3.1 Fundamento teórico.....	13
2.3.2 Tipos.....	16
2.4 Equipos para la caracterización.....	19
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido.....	19
2.4.2 Microscopía de fuerza atómica.....	24
2.4.3 Espectroscopía de energía dispersiva.....	29
2.4.4 Difracción de rayos X.....	31
2.4.5 Nanoindentación.....	32
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	37
3.1 Materiales de partida.....	37
3.2 Instrumentos.....	39
3.2.1 Obtención y caracterización de los blancos de Al-Si.....	39
3.2.2 Obtención de películas delgadas.....	42
3.2.3 Caracterización de los recubrimientos.....	43
3.3 Diseño experimental.....	45
3.3.1 Obtención de blancos Al-Si.....	45
3.3.2 Sistema de RF Sputtering: parámetros.....	47

CAPÍTULO IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES: ANÁLISIS Y DISCUSION.....	51
4.1 Obtención y caracterización de los blancos Al-Si.....	51
4.2 Obtención de películas: optimización del sistema de depositación: Espectroscopía de emisión óptica.....	56
4.3 Caracterización de las películas de SIALON.....	59
4.3.1 Composición química.....	59
4.3.2 Espesor	69
4.3.3 Morfología y Porosidad(AFM).....	71
4.3.4 Estructura cristalina (DRX).....	74
4.3.5 Dureza.....	75
CONCLUSIONES.....	76
BIBLIOGRAFIA.....	78

INDICE DE FIGURAS

Fig	Nombre	Pág
2.1	Diagrama de fases del SIALON a 1800°C (Jack, 1986).....	5
2.2	Fundamento de la pistola de HVOF [13].....	8
2.3	Piezas recubriéndose mediante HVOF.....	9
2.4	Esquema del proceso de Sputtering [22].....	10
2.5	Esquema de (a) Regiones primarias (b) Características de voltaje y (c) Carga neta [7].....	12
2.6	Interacciones en el blanco [7].....	13
2.7	Esquema del microscopio electrónico de barrido.....	16
2.8	Efectos en el volumen de interacción [24,25].....	18
2.9	Funcionamiento del AFM.....	22
2.10	Curva de carga-desplazamiento.....	31
2.11	Indentación [26].....	32
3.1	Balanza Analítica.....	36
3.2	Molino Spex.....	37
3.3	Prensa hidráulica.....	38
3.4	Horno de tubo.....	38
3.5	Microscopio electrónico de barrido.....	39
3.6	Equipo de Sputtering.....	40
3.7	Difractómetro de rayos X.....	40
3.8	Microscopio de fuerza atómica.....	41
3.9	Analizador EDS.....	41
3.10	Nanoindentador.....	42
3.11	Diagrama general de la obtención de blancos de Al-Si.....	43
3.12	Diagrama de la elaboración de películas delgadas.....	44
3.13	Plasma.....	45
4.1	a) Polvo de silicio b) Polvo de aluminio.....	49

4.2	Diagrama de equilibrio Al-Si.....	50
4.3	Gráficos de temperaturas para: a) T=520 °C Programada y b) 420 °C Programada.....	51
4.4	Compacto Al-Si sinterizado a temperatura excesiva (superior a la del eutéctico).....	52
4.5	Compacto Al-Si sinterizado a temperatura adecuada, 520°C (inferior a la del eutéctico).....	52
4.6	Espectros de emisión óptica para potencia inferior a 120 W.....	54
4.7	Espectros de emisión óptica para potencia mayor-igual a 120 W.	55
4.8	Espectros de emisión óptica a 120W y diferentes flujos de N2.....	56
4.9	Muestra A5.....	58
4.10	Muestra A7.....	60
4.11	Muestra A8.....	61
4.12	Muestra A9.....	62
4.13	Muestra A6.....	63
4.14	Desprendimiento de la película debido a los esfuerzos internos...	64
4.15	Espectro de la composición del blanco.....	66
4.16	Configuración del sustrato para medición de espesor.....	67
4.17	Imagen de AFM de A5 tamaño 10 x 10 μm.....	68
4.18	Imagen de AFM de A7 tamaño 1.5 x 1.5 μm.....	69
4.19	Imagen de AFM de A8 tamaño 1.5 x 1.5 μm.....	70
4.20	Imagen de AFM de A9 tamaño 1.5 x 1.5 μm.....	70
4.21	Difractograma que muestra las fases de Si ₃ N ₄ y Al.....	71

INDICE DE TABLAS

Tabla	Nombre	Pág.
I	Propiedades del SIALON.....	6
II	Características del Polvo de Aluminio.....	35
III	Características del Polvo de Silicio.....	35
IV	Parámetros de trabajo para la elaboración de las muestras A5-A9	57
V	Resultados de EDS de la muestra A5.....	59
VI	Resultados de EDS para la muestra A7.....	60
VII	Resultados de EDS para la muestra A8.....	61
VIII	Resultados de EDS para la muestra A9.....	62
IX	Resultados de EDS para la muestra A6.....	63
X	Comparativo de composición en la zona 1.....	65
XI	Comparativo de composición en la zona 2.....	65
XII	Espesores de los recubrimientos de las muestras A5-A6.....	67
XIII	Valores de dureza de las muestras.....	72

INTRODUCCIÓN

En el mundo de hoy y con el avance de la tecnología, el ingeniero en ciencias de los materiales juega un rol determinante en la evolución de ésta, convirtiéndolo en pieza clave del éxito de la sociedad. Los materiales son hoy en día el camino y los limitantes para hacer que la tecnología avance al siguiente nivel, por ejemplo en la electrónica hay que desarrollar nuevos materiales semiconductores y magnéticos para conseguir un aumento en la velocidad de los procesadores, en el sector automotriz para reducir el peso de los automóviles y para mejorar su rendimiento y funcionalidad, en el área de manufactura para mejorar las máquinas y los procesos existentes; Como estos ejemplos, se podrían citar muchos más que confirman la importancia del estudio y diseño de los materiales.

El presente trabajo se enfoca en los recubrimientos de SIALON, que es un cerámico avanzado del sistema cuaternario Si-Al-O-N. Este material posee excelentes propiedades térmicas, mecánicas y químicas, por lo cual es una muy buena alternativa para aplicaciones de altas temperaturas. Siendo un material que cuenta aún con mucho espacio para desarrollo, existen muy pocos estudios profundos sobre recubrimientos de SIALON con los que se pudiera comparar los resultados obtenidos en esta tesis, por lo tanto, ésta servirá como referencia para futuras investigaciones sobre este tema.

El SIALON no es un material que pueda ser encontrado en la naturaleza, para obtenerlo se requieren procesos de síntesis. Existen varios procesos con los que se fabrica este material, reacciones de sinterización, reducción Carbo-termal y compactación en caliente de polvos precursores; Ninguna de las técnicas anteriores es utilizada para fabricar recubrimientos. Este trabajo se enfoca en la producción de recubrimientos de este material para sus posteriores aplicaciones en el campo que sea más adecuado.

Esta tesis consta de cuatro capítulos, en el capítulo I se habla brevemente de los estudios previos que tienen relación con el tema y con el objetivo de este trabajo y que pueden ser base de estudio para la realización del mismo. El capítulo II describe de manera breve la teoría existente detrás del material SIALON, de algunos de los diferentes métodos de obtención de recubrimientos, así como también de la técnica de Sputtering con la cual se realiza el depósito y también de las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de los recubrimientos. En el tercer capítulo se describen los aspectos relacionados con la parte experimental del proceso de producción de las películas delgadas, desde la preparación de los blancos, que son pieza fundamental en el método de Sputtering, hasta la caracterización de estos y la caracterización de las películas delgadas.

La fabricación del blanco se llevó a cabo utilizando metalurgia de polvos, siendo los polvos precursores el aluminio y el silicio. Se hizo un blanco con una composición de, 70% aluminio y 30% silicio en peso, como medio de molienda y de mezcla se usó un molino Spex de alta energía en contenedores de Nylamid, una vez obtenidos, estos blancos son utilizados en el equipo de Sputtering que por medio de plasma evapora el blanco y los átomos de aluminio y silicio reaccionan con el gas N_2 para formar los óxidos y nitruros que forman la película de SIALON.

El último capítulo presenta los resultados obtenidos de la caracterización del recubrimiento, los métodos que se emplearon fueron: Microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, espectroscopía de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés), difracción de rayos X y nanoindentación.

Con base en lo antes mencionado, el objetivo general planteado para esta tesis es la obtención de recubrimientos duros de SIALON empleando la técnica de RF Sputtering. De manera específica los objetivos trazados son; obtener blancos de evaporación de Al-Si de composición 70Al-30Si (porcentajes en peso), mediante metalurgia de polvos convencional, obtener los recubrimientos de SIALON utilizando el blanco obtenido por P.M. modificando algunos parámetros del

proceso: potencia y proporción de argón y evaluar las propiedades físicas del recubrimiento a nivel nanométrico.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

A lo largo de la historia de la humanidad, el desarrollo de los materiales ha ido de la mano con el avance tecnológico y en consecuencia de su desarrollo social, ya que en gran medida el descubrimiento o creación de nuevos materiales inciden sobre el ritmo de vida de la sociedad. Un ejemplo claro es cómo las diferentes épocas de la historia humana han sido definidas con base en los materiales que el hombre podía dominar, como edad de piedra, edad de hierro, edad de bronce, etc.

Los tiempos modernos no son la excepción y es aún más notable cómo el avance de los materiales cambia nuestro día a día con una velocidad increíble, ejemplos claros son: la capacidad de almacenamiento de información de los discos duros, la velocidad de los procesadores informáticos, el tamaño de los dispositivos de comunicación como los teléfonos celulares, la calidad y modo de actuar de las medicinas, dispositivos o sistemas para la generación de energía y miles de aspectos más. Lo anterior confirma un concepto que ha sido manejado desde hace unas tres décadas aproximadamente, formamos parte de la *sociedad del conocimiento* [1], donde, para el caso de los materiales, adquiere mayor relevancia su desempeño y eficiencia para la creación de productos con alto valor agregado, en lugar de la producción de grandes volúmenes de materia prima pero con bajo precio de venta. Es por esto que la ciencia de los materiales juega un papel determinante en el desarrollo actual de la sociedad humana.

Teniendo esto último en mente, y conociendo la amplia gama de conocimientos que la ciencia de materiales abarca, se puede enfocar sobre una sola área de estudio, en el caso de este proyecto, nos enfocaremos en el área de cerámicos, más específicamente en los recubrimientos de composición Si-Al-O-N (SIALON), con diferentes proporciones de los componentes fabricados por la técnica de RF Sputtering.

Existen muy pocos trabajos de investigación que tengan relación con éste, uno de ellos es el realizado por Ramón Álvaro Vargas Ortiz y Francisco Javier Espinoza Beltrán [2] el cual trata sobre la síntesis de recubrimientos cerámicos del sistema cuaternario Si-Al-O-N y sistemas relacionados que están basados en la estructura tetraédrica (Si,Al)(O,N)₄.

Estos materiales tienen buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas, haciéndolos buenos candidatos para aplicaciones de alta temperatura. Estos recubrimientos de Si-Al-O-N se obtuvieron por la técnica de evaporación de erosión catódica de corriente directa reactiva (ECCDR) con imán permanente, utilizando un blanco de aluminio cubierto parcialmente con segmentos de silicio cristalino (c-Si). La relación de área de Si:Al se varió de 0:100 a 60:40. Una atmósfera reactiva de argón-nitrógeno-oxígeno se introdujo a la cámara de vacío controlada por medio de flujómetros de masa en cada depositación. Se aplicó al sustrato un potencial de polarización para mejorar la incorporación de nitrógeno en los recubrimientos. Se obtuvo una diversidad de muestras con composiciones químicas variando desde fases de Al₂O₃, AlN y Al metálico, hasta fases de Al₂O₃, Si₃N₄, SiO₂ y Si nanocristalino. Se llevó a cabo espectroscopía de emisión óptica durante cada proceso de evaporación para detectar las especies participantes en el plasma. Las muestras mostraron una estructura amorfa dominante. Sin embargo, para algunas composiciones se observaron estructuras policristalinas. Se realizaron mediciones de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de energía dispersiva (EED) y espectroscopía de dispersión Raman, para caracterizar los recubrimientos [2].

Lo anterior constituye la totalidad de los estudios de investigación llevados a cabo sobre recubrimientos de SIALON elaborados por medio de la técnica de erosión catódica, por lo tanto, el presente estudio es de gran relevancia ya que podría ser considerado como una aportación importante en esta área de estudio.

Con relación a la síntesis del material, aún queda mucho por aprender sobre el SIALON ya que existen diferentes métodos para producirlo, por ejemplo puede ser hecho por reacciones de sinterización, presión en caliente con mezclas de polvos iniciadores a altas temperaturas (óxidos, nitruros u oxinitruros) [3], o por medio de procesos RTC (Reducción térmica con carbono) [4,5].

Como último antecedente cabe mencionar que existen diferentes empresas que manufacturan este material, pero ninguna produce recubrimientos como los que se intenta producir en este estudio.

El SIALON es utilizado en diferentes aplicaciones debido a sus propiedades, algunas de estas aplicaciones se mencionan a continuación. Se utiliza mucho en la industria de la fundición, como contenedor de materiales fundidos y como cubierta para las herramientas que entran en contacto con la fundición, se utiliza también como cubierta para termopares, debido a su buena resistencia al desgaste, es utilizado en máquinas extrusoras y también de trefilado y estirado, como herramientas de corte, otro de sus usos es como calentador de inmersión, de igual manera como tubos para quemadores y también como sellos y rodamientos. Como se puede observar, las aplicaciones del SIALON pueden ser muy variadas, esto lo convierte en un material de mucha importancia en el campo de la ingeniería.

CAPÍTULO II DESCRIPCIÓN TEÓRICA

A lo largo de este capítulo se describirán los aspectos teóricos relacionados con este trabajo de tesis, las características del material (recubrimiento) que se busca sintetizar, los fundamentos de la técnica empleada para obtener los recubrimientos y cada una de las pruebas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades del material final.

2.1 Compuestos de SIALON.

2.1.1 Composición.

El SIALON es un cerámico avanzado que se encuentra en el sistema cuaternario Si-Al-O-N es una solución sólida de nitruro de silicio con óxido de aluminio y combina las propiedades de ambos, alta resistencia mecánica, elevada dureza, resistencia a la fractura y baja expansión térmica (nitruro de silicio), buena resistencia a la corrosión, refractariedad y resistencia a la oxidación (óxido de aluminio) además no es humectable para la mayoría de los metales no féreos hasta 1000 °C y es una fase cerámica del sistema $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$ como se puede ver en la figura 2.1. Existen varios tipos de sialones, las formas más comunes de sialones encontrados son: β -sialon, $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, O-sialon, X-sialon y α -sialon [6].

Debido a estas excelentes propiedades térmicas el sialon es muy utilizado para herramientas de fundición y también como protector para termopares, también a causa de sus propiedades mecánicas es usado para la fabricación de partes para extrusoras.

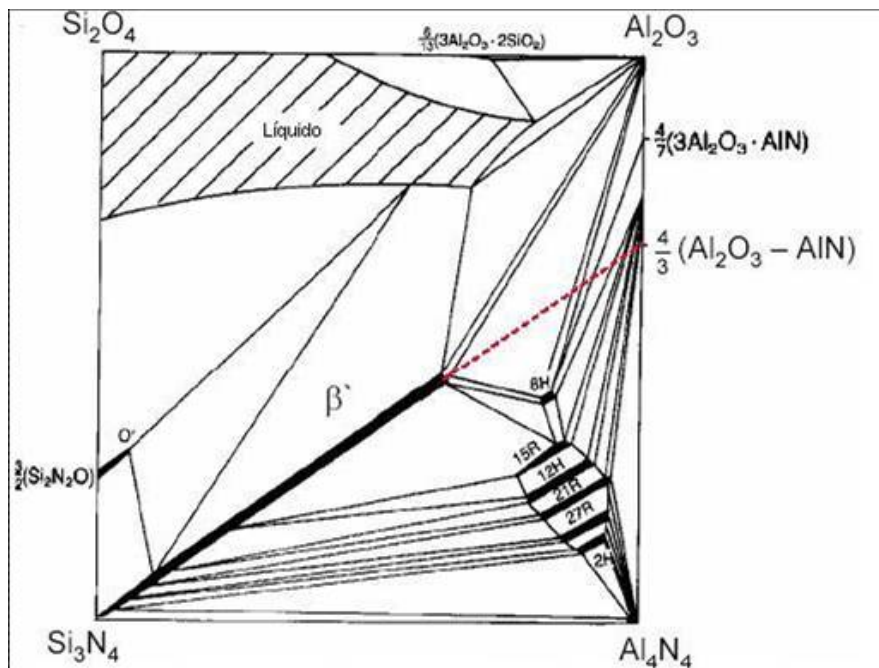


Figura 2.1 Diagrama de fases del SIALON a 1800°C (Jack, 1986).

2.1.2 Estructura cristalina.

El SIALON puede tener diferentes tipos de estructuras, todas éstas, basadas en la técnica de fabricación del cerámico y también de los elementos incorporados al material; de acuerdo a la literatura se puede encontrar SIALON con estructura cristalina tetraédrica, estructura cúbica, estructura de Wurzita o de Perovskita y también estructura hexagonal.

2.1.3 Características físicas y mecánicas.

En la tabla I se presentan las propiedades físicas y mecánicas más relevantes del SIALON.

Tabla I. Propiedades del SIALON [7].

PROPIEDADES ELÉCTRICAS	
Resistividad @ 25°C (Ohms)	$10^{12} - 10^{17}$
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad (g/cm ³)	3.24
Porosidad aparente (%)	0.01
PROPIEDADES MECÁNICAS	
Dureza (Vickers kg/mm ²)	1650 – 1800
Módulo de tracción (GPa)	280 – 300
Resistencia a la compresión (MPa)	> 3500
Resistencia a la tensión (MPa)	400 – 450
PROPIEDADES TÉRMICAS	
Calor específico (J/K kg)	620 – 710
Coefficiente de expansión térmica @ 20- 1000°C ($\times 10^{-6}/K$)	3.3 – 3.7
Conductividad térmica @ 20C (W/m K)	20
Temperatura máxima de utilización continua ©	1000
RESISTENCIA QUÍMICA	
Ácidos concentrados	Buena
Ácidos diluidos	Buena
Alcalís	Aceptable

2.2 Recubrimientos.

Un recubrimiento es un acabado delgado, generalmente de un espesor menor a 1mm o 0.04 in [8]. Este acabado tiene como propósito mejorar la resistencia a la corrosión a las altas temperaturas, al desgaste, la lubricación, o cambiar la apariencia, entre otros. Existe una infinidad de técnicas diferentes para fabricar un recubrimiento, éstas pueden clasificarse a grandes rasgos, como recubrimientos químicos, electroquímicos, deposición química de vapor, deposición física de vapor, proyección térmica y soldadura [9], todos los cuales pueden ser aplicados de manera líquida, gaseosa o sólida. En este apartado se describirán sólo algunas de las técnicas más relevantes para la obtención de recubrimientos.

2.2.1 Químicos

La depositación química o electroless es en la que no existe una fuente de corriente externa, los electrones requeridos para llevar a cabo la descarga de iones son producidos mediante una reacción química en la solución.

De acuerdo con Gawrilov [10] todos los procesos de depositación química se pueden clasificar de acuerdo a los siguientes puntos:

- Depositación por intercambio de iones o intercambio de cargas.
- Depositación por contacto de metal a ser recubierto, inmersión en una solución metálica a ser depositada como un metal secundario u otra pieza del mismo metal
- Depositación del metal proveniente de soluciones que contengan agentes reductores.

2.2.2 Electroquímicos

La depositación electrolítica está basada en la descarga catódica de iones metálicos.

Durante la electrólisis de la solución de sales metálicas, iones metálicos son reducidos hacia el metal base en el cátodo, el cual actúa como una fuente de electrones. El ánodo actúa como sumidero de electrones [11].

Los electrones requeridos son producidos desde una fuente de energía externa.

2.2.3 HVOF

La técnica de HVOF (Proyección térmica de alta velocidad con Oxígeno-Combustible), por sus siglas en inglés es la técnica más avanzada de la familia de procesos de proyección térmica, y está reemplazando al resto de técnicas de dicha familia.

Esta técnica requiere de una mezcla de combustible ya sea líquido o gaseoso y oxígeno que se inyecta en una cámara de combustión (los combustibles más comunes usados en este proceso son hidrógeno, propileno, acetileno y queroseno), posteriormente el producto de la combustión es acelerado a través de una boquilla alcanzando velocidades por arriba de 1900 m/s. En el mismo momento, el polvo que se desea depositar se alimenta al flujo de gas, el cual lo acelera a una velocidad aproximada de 900 m/s y éste flujo es dirigido a la

superficie del sustrato [12]. El polvo se funde parcialmente dentro del flujo de gas y se deposita en la superficie del material que actúa como sustrato a recubrir. La figura 2.2 muestra gráficamente los elementos que constituyen a una pistola de proyección térmica y su principio de funcionamiento.

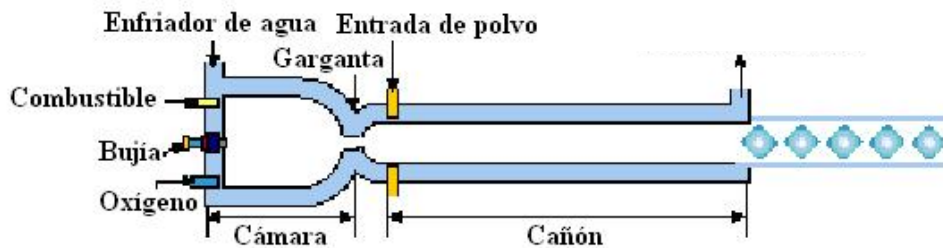


Figura 2.2 Fundamento de la pistola de HVOF [13].

Los recubrimientos resultantes tienen muy buenas propiedades mecánicas, así como una alta fuerza de unión, poca porosidad, bajos esfuerzos residuales de tracción o compresión y alta densidad, lo cual hace posible que los recubrimientos aplicados sean más gruesos, pudiendo alcanzar espesores de hasta 12 mm. Comúnmente esta técnica se emplea para depositar recubrimientos resistentes a la corrosión y al desgaste, los que generalmente consisten de materiales cerámicos y/o metálicos. Gracias a la elevada energía cinética con la que las partículas de polvo impactan en la superficie del sustrato no es necesario que éstas se encuentren completamente fundidas para formar un recubrimiento de buena calidad y esto es una ventaja para la aplicación de Cermets (una combinación de cerámicos con metales), esta característica hace destacable a este proceso.

Existen muchos tipos de aplicaciones donde los recubrimientos hechos por HVOF se pueden emplear, algunos ejemplos son:

Carburos de Tungsteno-Cobalto para componentes de turbinas aéreas, aleaciones de cobalto resistentes al desgaste para válvulas de control de flujo, recubrimientos de alúmina, cobre y cromo para rollos de impresión, recubrimientos de NiCrBSi para émbolos de vidrio, recubrimientos de NiCr para resistencia a la corrosión y

oxidación a altas temperaturas, recubrimientos dieléctricos de alúmina y alúmina-titania, hidroxiapatita para prótesis de cadera, recubrimientos de WC-Co para soportes de alas de avión, etc. Algunos de los cuales se muestran en la figura 2.3 [14].

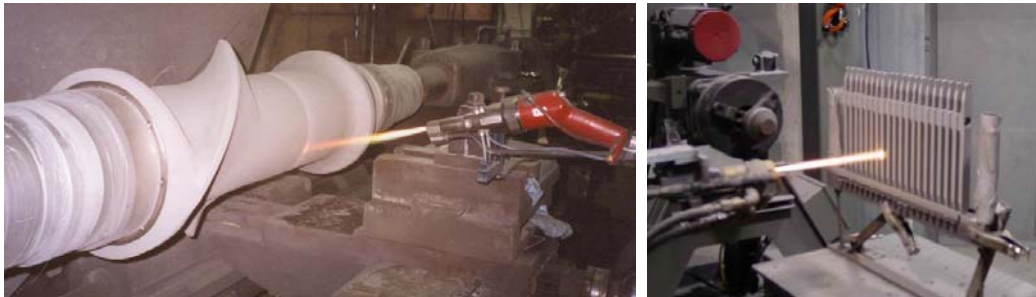


Figura 2.3 Piezas recubriéndose mediante HVOF.

2.2.4 Sputtering

La técnica de Sputtering es un proceso de vaporización, no térmica, en la que los átomos de una superficie son desprendidos físicamente debido a una transferencia de momento, causada por el bombardeo de una especie energética de tamaño atómico/molecular. Con esto se puede decir que la técnica Sputtering es un proceso de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies, aunque también se emplea para la deposición de películas, basándose en el principio anteriormente mencionado.

Esencialmente la técnica de Sputtering se vale de una descarga luminosa o un haz de iones [15], y es el flujo de iones el que incide en la superficie del blanco o material a depositar, provocando que durante la colisión un átomo o un aglomerado de átomos se desprendan de la superficie del blanco por transferencia de impacto o sputtering.

La técnica de Sputtering tiene dos aplicaciones principales: (a) Sputteretching, que es utilizada para simplemente desprender material de la superficie de alguna pieza y lograr alguna forma específica [16] y (b) Sputter Deposition, en la cual el objetivo es remover los átomos de la superficie para después depositarlos en la

superficie de otro material o sustrato. En la figura 2.4 se muestra un esquema general del proceso de Sputtering [17].

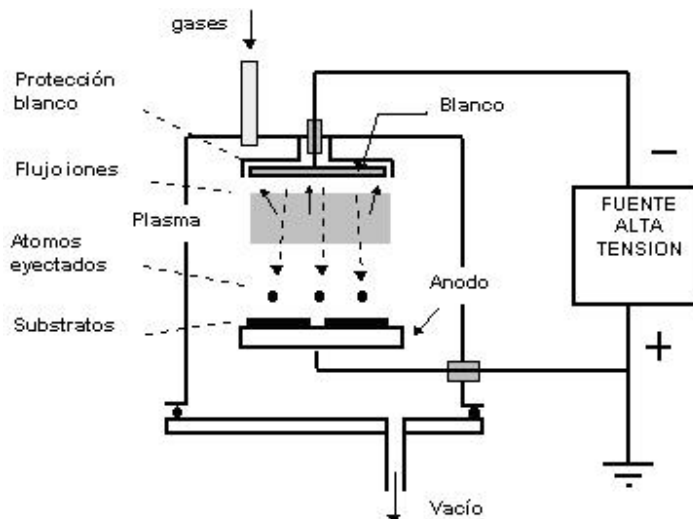


Figura 2.4 Esquema del proceso de Sputtering [17].

Existen diferentes técnicas de Sputtering las cuales se enlistan y describen más adelante por el interés que tienen en el desarrollo de esta tesis

2.3 Técnica de obtención de películas delgadas mediante Sputtering

2.3.1 Fundamento teórico.

En este apartado se describirán los fundamentos de la técnica de Sputtering comenzando por la formación de plasma y posteriormente las interacciones que ocurren en la superficie del blanco.

- Formación de plasma.

El caso más sencillo de descarga luminosa se presenta en la figura 2.5, donde se puede observar que a la izquierda se encuentra el cátodo y adyacente a éste, se encuentra la región luminosa del cátodo la cual es luminosa debido a la

neutralización de iones positivos y negativos en la superficie del cátodo. Junto a esta región se localiza el espacio oscuro del cátodo, a través del cual la mayor parte del voltaje cae, lo que ocasiona la fuerza de aceleración que lleva los iones hasta la superficie del blanco.

A la derecha del espacio oscuro del cátodo, se encuentran el destello negativo, el espacio oscuro de Faraday, la columna positiva y el ánodo como se puede apreciar en la figura 2.5.

Cuando un ión impacta el cátodo, además de la generación de calor y el desprendimiento de átomos e iones neutrales, existe una probabilidad del 5 al 10% de emisión de electrones secundarios, estos electrones son acelerados de vuelta a través del espacio oscuro hacia la región de destello negativo, donde consumen casi la totalidad de su energía generando iones adicionales a una tasa aproximada de 10 a 20 iones por electrón y son estos electrones secundarios los principales responsables de mantener la descarga, en este caso una descarga de cátodo frío [8].

En el caso de plasmas auto mantenidos, las regiones más allá del destello negativo son las menos importantes, y en muchas ocasiones el ánodo se puede acercar al cátodo, eliminando la columna positiva y disminuyendo la región de destello negativo sin afectar de manera sustancial las características de la descarga. De esta manera en la técnica de Sputtering, los sustratos frecuentemente están inmersos en la región de destello negativo. Si este es el caso, un espacio oscuro adicional se forma alrededor del sustrato y el grueso de este espacio, así como también el tipo de energía de los iones incidentes en la superficie del sustrato dependerán de si el sustrato se encuentra en el potencial del ánodo o están polarizados externamente en relación al plasma [8].

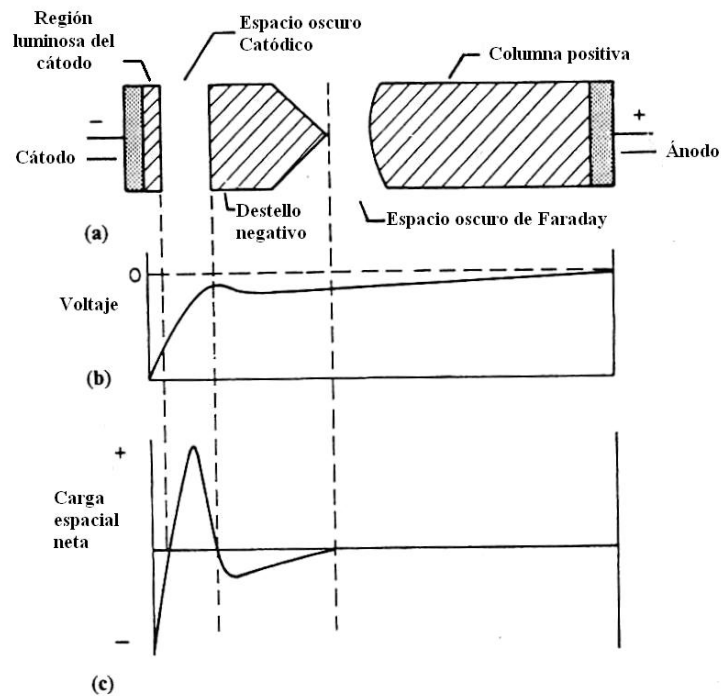


Figura 2.5 Esquema de (a) Regiones primarias (b) Características de voltaje y (c) Carga neta [8].

- Blanco

Pueden ocurrir una gran cantidad de interacciones en la superficie del blanco, debido a la incidencia de iones positivos, como se puede observar en la figura 2.6. Éstas incluyen la liberación de átomos neutros, liberación de átomos ionizados, emisión de rayos X, generación de fotones, emisión de electrones secundarios y desorción de átomos de gas por la superficie del blanco.

En el mismo blanco, pueden ocurrir otros procesos, incluidos la generación de cascadas de colisión, la generación de defectos puntuales, calentamiento local, amorfización, implantación y formación de compuestos.

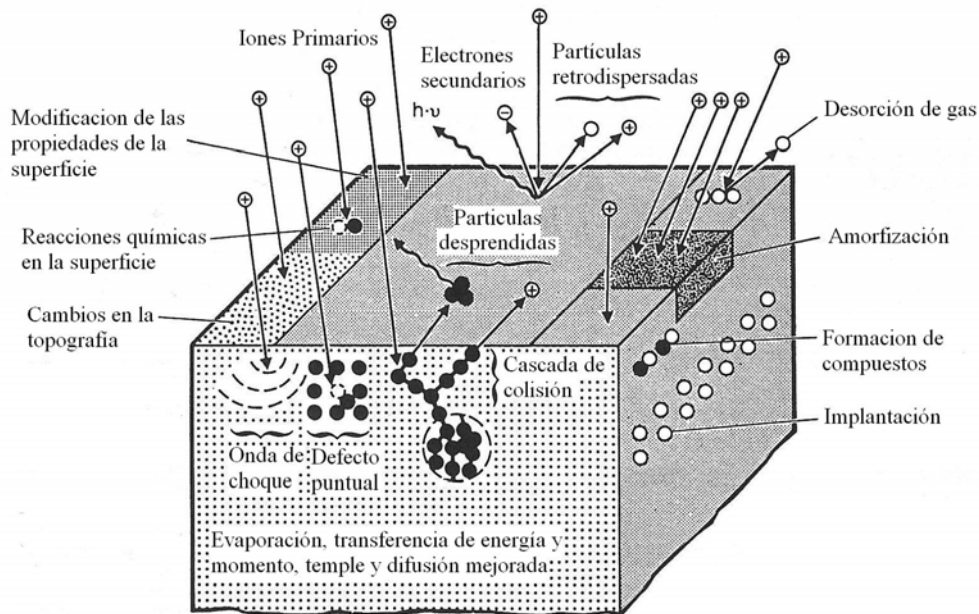


Figura 2.6 Interacciones en el blanco [8].

- Plasma

En lo que concierne al plasma, los electrones secundarios provocan una ionización adicional que mantiene la descarga. El color de la emisión óptica del plasma es característica del material del que está hecho el blanco, de los gases presentes, de la presión, excitación de átomos, etc. De esta manera, es posible detectar la presencia de ciertos componentes simplemente monitoreando las características de la longitud de onda espectral.

2.3.2 Tipos

A continuación se describirán las diferentes técnicas de Sputtering existentes.

- Sputtering de diodo.
- Sputtering de radio frecuencia.
- Sputtering de triodo.
- Sputtering de magnetrón.

Sputtering de diodo

Es la técnica de Sputtering más vieja que existe, en la cual un plasma de diodo de corriente directa se forma aplicando un potencial relativamente alto (300 a 5000 V) entre el cátodo y el ánodo en presencia de suficiente densidad de gas (10 a 500 mbar). Bajo un potencial eléctrico alto los átomos de gas se ionizan y se difunden a través del plasma, sin embargo sólo los iones que estén cerca del cátodo tendrán el efecto del potencial y se acelerarán para desprender material de la superficie del blanco.

Una aplicación común del sputtering de diodo es la depositación de películas delgadas conductoras en muestras para microscopía electrónica [17].

Sputtering de radio frecuencia.

La utilización de una fuente de poder oscilante para generar plasma ofrece varias ventajas sobre los métodos de corriente directa, una de éstas, es que, cuando la frecuencia de oscilación es mayor de 50 kHz ya no es necesario para ambos electrodos ser conductores [18], otra es que los electrones que se encuentran en la zona de destello negativo cuentan con la energía suficiente para ionizar los átomos de gas, por lo cual el número de electrones necesarios para mantener la descarga se ve sustancialmente reducido [19], además esto significa que se pueden utilizar presiones de trabajo menores, reduciendo así la potencial contaminación de la película.

En frecuencias por arriba del rango de mega hertz, los iones debido a su masa relativamente grande, no son capaces de oscilar a la frecuencia del potencial y por lo tanto existe muy poca acumulación de iones en el cátodo [20], lo cual genera que cualquier frecuencia por encima de 5 MHz sea eficiente para el proceso de Sputtering. Las aplicaciones de Sputtering de radio frecuencia son muy variadas, e incluyen, la depositación de metales, aleaciones metálicas, óxidos, nitruros y carburos [21-23].

Sputtering de tríodo.

Esta técnica utiliza un cátodo separado del blanco a evaporar para mantener el plasma encendido, entonces el electrodo del blanco extrae iones del plasma. Esta fuente adicional de electrones provee un medio para mantener la descarga independiente de la generación de electrones secundarios en el cátodo, gracias a esto la descarga se puede mantener con presiones de trabajo tan bajas como 0.001 Pa o con bajos voltajes de hasta 40 V [24]. Variando las emisiones de las fuentes de electrones, la corriente de la descarga puede variarse independientemente al voltaje, lo que permite altas densidades de iones en el blanco y el sustrato mientras se mantiene bajo el voltaje de la descarga.

Esta técnica ha sido usada exitosamente para la depositación de películas de una gran variedad de materiales para aplicaciones de semiconductores, resistencia al desgaste y ópticas entre otras.

Sputtering de magnetrón.

Esta técnica difiere de las otras en que el plasma es generalmente confinado a la región cercana al blanco, esto se consigue generando fuertes campos magnéticos sobre la superficie del blanco que reconfiguran las trayectorias de los electrones secundarios expulsados por la superficie del blanco en retorcidos patrones con forma de espiral saltando a través de la superficie del cátodo.

En este arreglo magnético, los electrones secundarios se encuentran atrapados y la mayor parte de su energía se disipa en la región cercana al blanco incrementando así la ionización y por ende mejorando significativamente las tasas de evaporación del blanco y de depositación.

Este método ha sido y es muy exitoso en la producción de películas de alta calidad con bajas impurezas a tasas de depositación razonables, y ha visto un aumento en su utilización comercial desde su desarrollo a mediados de los años 70's [8].

2.4 Equipos para la caracterización

A continuación se describen los aspectos de funcionamiento más relevantes de los equipos que se emplean en la caracterización de películas delgadas y que han sido básicos para el desarrollo de esta tesis.

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un tipo de microscopio electrónico con la capacidad para producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Debido a la manera en la cual es creada la imagen, las imágenes de MEB tienen una apariencia tridimensional que las caracteriza y son útiles para juzgar la estructura superficial de una muestra. En la figura 2.7 se muestra un esquema general de las partes de un MEB.

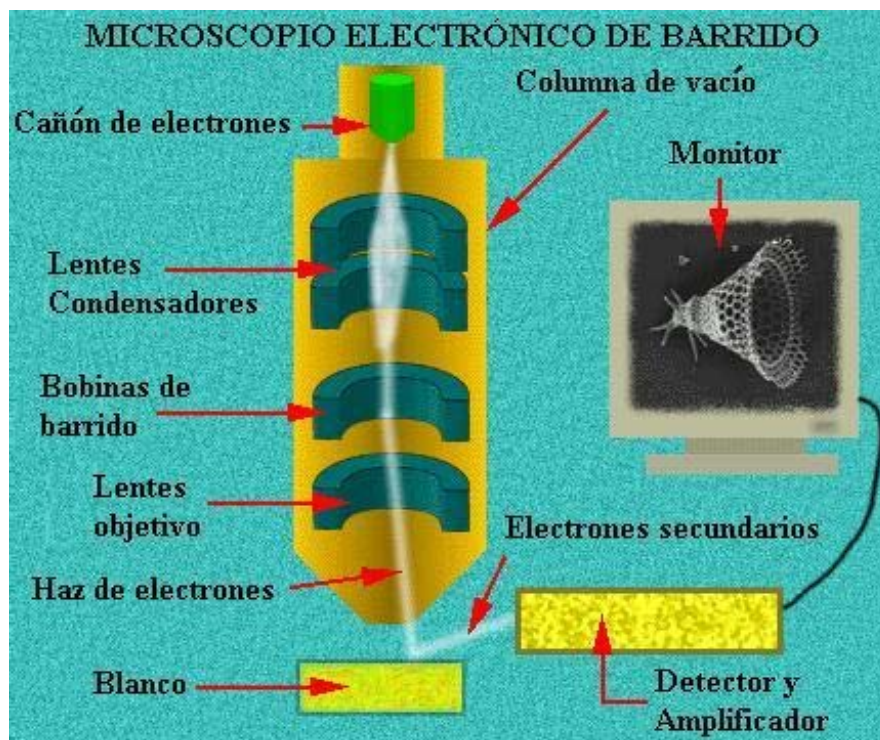


Figura 2.7 Esquema del microscopio electrónico de barrido.

- Proceso de barrido.

En un MEB normal, los electrones son emitidos termoiónicamente por un cátodo de hexaboruro de lantano o de tungsteno y son acelerados hacia un ánodo, de manera alternativa a esto, los electrones pueden ser emitidos por emisión de campo, en la cual los electrones pasan a través de una barrera en un campo eléctrico (FE por sus siglas en inglés).

El tungsteno se utiliza porque tienen el punto de fusión más alto y la menor presión parcial de vapor de todos los metales, por lo tanto permite ser calentado para emitir electrones sin llegar a la fusión. El haz de electrones, que normalmente tiene una energía dentro del rango de algunos cientos de eV hasta 100 KeV, se concentra por uno o dos lentes condensadores a un haz con un punto focal muy pequeño de 1 a 5 nm. El haz pasa a través de un par de bobinas de barrido en el lente del objetivo, el cual desvía el haz horizontal y verticalmente lo que permite que haga un barrido entramado sobre un área rectangular de la superficie de la muestra.

Cuando el haz primario de electrones interactúa con la superficie, los electrones pierden energía debido a la repetida dispersión y absorción que se lleva a cabo en un volumen con forma de gota en el espécimen, conocido como el volumen de interacción, el cual tiene una dimensión de menos de 100 nm hasta cerca de 5 μm dentro de la superficie. Como se puede observar en la figura 2.8, el tamaño del volumen de interacción depende directamente del voltaje de aceleración del haz, del número atómico de la especie y de la densidad del espécimen.

El intercambio de energía que se lleva a cabo entre el haz de electrones y la muestra, resulta en la emisión de electrones y radiación electromagnética que puede ser detectada para generar una imagen.



Figura 2.8 Efectos en el volumen de interacción [25,26].

- Detección de electrones secundarios.

El modo más común de generación de imagen implica el monitoreo de electrones secundarios de baja energía (<50 eV), debido a su poca energía estos electrones se originan a pocos nanómetros de la superficie de la muestra. Los electrones se detectan por un aparato centelleante-fotomultiplicador y la señal resultante se entrega como una distribución de intensidad de dos dimensiones que puede ser vista y guardada como una imagen digital. Este proceso depende de un haz primario de barrido entramado. La intensidad de la señal depende de la cantidad de electrones secundarios que estén llegando al detector, si el haz entra en la muestra perpendicularmente a la superficie, entonces la región activada es uniforme en relación al eje del haz y es por ello que un cierto número de electrones se “escapan” de la muestra.

Conforme el ángulo de incidencia aumenta, la distancia de escape de un lado del haz va a disminuir, y más electrones secundarios serán emitidos. Por ende, las superficies muy inclinadas y los bordes tienden a ser más brillantes que las superficies planas lo que resulta en imágenes con una apariencia bien definida de tercera dimensión. Usando esta técnica se pueden obtener resoluciones de hasta un nanómetro.

- Detección de electrones retrodispersados.

Los electrones retrodispersados consisten en electrones de alta energía que se originan en el haz de electrones y que son reflejados o retrodispersados hacia fuera del volumen de interacción del espécimen. Los electrones retrodispersados se pueden emplear para detectar contrastes entre áreas con diferentes composiciones químicas, especialmente cuando el número atómico promedio entre diferentes regiones es diferente, debido a que la intensidad de las imágenes por electrones retrodispersados tiende a incrementarse con el número atómico.

Los electrones retrodispersados también se pueden utilizar para formar una imagen EBSD (difracción de electrones retrodispersados, por sus siglas en inglés), esta imagen puede usarse para determinar la estructura cristalográfica del espécimen.

Existen menos electrones retrodispersados, emitidos por la muestra, que electrones secundarios. El número de electrones retrodispersados que se desprenden desde la superficie de la muestra hacia arriba, es significativamente menor que aquellos electrones que siguen trayectorias hacia los lados, adicionalmente, en contraste con el caso de electrones secundarios, la eficiencia para la recolección de los electrones retrodispersados no puede ser mejorada significativamente por una polarización positiva, muy común en los detectores Everhart-Thornley. Este detector posicionado en uno de los lados de la muestra tiene baja eficiencia de recolección de electrones retrodispersados debido a ángulos de aceptación pequeños. El uso de un detector dedicado a los electrones retrodispersados sobre la muestra en un arreglo de tipo “dona” con el haz de electrones pasando a través del hueco, aumenta significativamente el ángulo de recolección y permite la detección de una cantidad mayor de estos electrones.

- Análisis de inyección del haz.

La naturaleza del sondeo del microscopio electrónico de barrido, electrones energéticos, la hace adecuada para examinar las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales semiconductores.

Los electrones de alta energía del haz del microscopio, introducen transportadores de carga hacia el semiconductor, por lo tanto los electrones del haz pierden energía promoviendo el movimiento de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción lo cual deja huecos.

En un material con bandgap directo, la recombinación de los huecos dejados por los electrones y los electrones mismos, dará como resultado luminiscencia del cátodo, si estas muestras contienen un campo eléctrico interno, la introducción de transportadores de carga por el haz del microscopio causará el flujo de corriente inducida por haz de electrones EBIC (por sus siglas en inglés).

La luminiscencia del cátodo y la EBIC son referidas como técnicas de “inyección de haz” y son técnicas de sondeo muy poderosas del comportamiento optoelectrónico de los semiconductores, particularmente para estudiar las características y defectos a una escala nanométrica.

- Luminiscencia del cátodo.

La luminiscencia del cátodo o catodoluminiscencia es la emisión de luz generada cuando los átomos, excitados por electrones de alta energía regresan a su estado basal, este efecto es análogo a la fluorescencia UV inducida y algunos materiales como el sulfuro de zinc y algunos tintes fluorescentes presentan ambos fenómenos.

La catodoluminiscencia se experimenta en la vida cotidiana como la emisión de luz desde la superficie interna del tubo de rayos catódicos de los televisores. En el microscopio electrónico, los detectores de catodoluminiscencia pueden recolectar, ya sea toda la luz emitida por el espécimen o pueden analizar las longitudes de onda emitidas por el mismo y mostrar un espectro o imagen de la catodoluminiscencia en color real.

- Resolución del microscopio electrónico de barrido.

La resolución espacial del microscopio depende del tamaño del punto del haz de electrones que a su vez depende del sistema óptico-electrónico que produce el haz de barrido. La resolución también está limitada por el tamaño del volumen de

interacción o de la cantidad de interacción que existe entre el material y el haz de electrones.

Tanto el tamaño del punto del haz como el volumen de interacción son muy grandes, comparados con la distancia entre átomos, por lo tanto, la resolución del microscopio no es lo suficientemente alta como para poder ver a escala atómica, como es posible en el microscopio electrónico de transmisión (MET).

El microscopio electrónico de barrido tiene ventajas compensatorias, como la habilidad de generar una imagen de un área comparativamente grande de la muestra, se pueden ver materiales en bulto, no sólo películas delgadas o láminas, y una variedad de pruebas analíticas capaces de medir la composición y naturaleza del espécimen. Dependiendo del equipo, la resolución se puede encontrar entre menos de 1 nm y 20 nm. En general, las imágenes obtenidas por medio del MEB son más sencillas de interpretar que las obtenidas a partir del MET.

2.4.2 Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) es un microscopio de tipo sonda de barrido de muy alta resolución, que ha demostrado ser de fracciones de nanómetro, más de 1000 veces mejor que el límite de difracción óptica. El AFM es una de las principales herramientas para generar imágenes y medir propiedades a escala nanométrica. El término microscopio utilizado para este equipo es erróneo, ya que esto implica observación cuando en realidad la información es recopilada “sintiendo” la superficie con una sonda mecánica. En la figura 2.9 se muestra un esquema general sobre el principio de funcionamiento de este equipo.

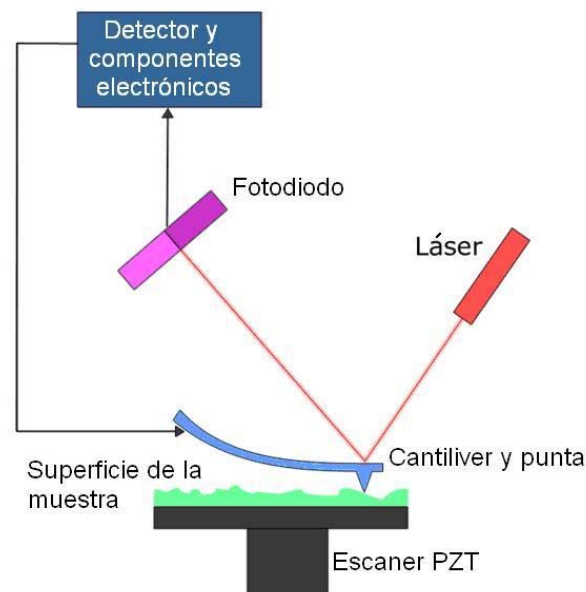


Figura 2.9 Funcionamiento del AFM.

- Principios básicos.

El microscopio de fuerza atómica consiste en una sonda en cantiliver de tamaño microscópico, con una punta fina en el extremo que es utilizada para barrer la superficie de la muestra. La sonda está fabricada normalmente de silicio o nitruro de silicio, con un radio de curvatura en la punta del orden de nanómetros. Cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra, las fuerzas entre la punta y la muestra generan una deflexión de la sonda de acuerdo a la ley de Hooke (ec. 1), que establece que la cantidad de deformación que tiene el cuerpo de un material es linealmente proporcional al esfuerzo aplicado sobre éste.

$$\vec{F} = -K \cdot \vec{x} \quad (1)$$

Donde F es la fuerza, x es la distancia de la deformación y K es la constante de deformación del material.

Dependiendo de la situación, las fuerzas que se pueden medir en el microscopio de fuerza atómica incluyen la fuerza mecánica de contacto, las fuerzas de Van der Waals, las fuerzas capilares, el enlace químico, fuerzas electrostáticas, fuerzas magnéticas etc. Comúnmente, la deflexión se mide utilizando un haz de luz láser

que se refleja en la parte superior de la aguja hacia un conjunto de detectores de luz, otros métodos que son usados, interferometría óptica, detección capacitiva o sondas piezoresistivas. Estas sondas se fabrican con materiales piezoresistivos, los cuales actúan como medidor de deformación, usando un puente de Wheatstone, que es un instrumento que mide la resistencia eléctrica, la deformación en la sonda debido a la deflexión puede ser medida, pero este método no es tan sensible como la deflexión de luz láser.

Si la punta de la sonda barriera a una altura constante, existiría un riesgo de que ésta chocara con la superficie causando daños a ambas, por lo tanto, la mayoría de los equipos disponen de un mecanismo de retroalimentación que se utiliza para ajustar la distancia de la punta a la muestra y de esta manera mantener una fuerza constante entre éstas dos. Generalmente, la muestra se monta en un tubo piezoeléctrico, el cual puede mover la muestra en el eje Z para mantener una fuerza constante y en los ejes X y Y para barrer la muestra. De manera alternativa, un trípode de cristales piezoeléctricos se puede usar para barrer en los tres ejes X, Y y Z, con un cristal por dirección. Esto elimina algunos de los efectos de distorsión que se presentan con el escáner de tubo. El mapa que resulta del área barrida representa la topografía de la muestra.

El microscopio de fuerza atómica puede también ser utilizado en modos diferentes dependiendo de la aplicación y esto se describe a continuación.

Los modos primarios de operación del microscopio son, modo estático y modo dinámico. En el modo de operación estático, la deflexión estática de la punta del sensor se usa como señal de retroalimentación, a causa de que la medida de una señal estática es propensa al ruido y a fluctuar sin control se usan sondas de baja rigidez para aumentar la señal de deflexión.

Por otro lado, cerca de la superficie de la muestra las fuerzas de atracción pueden ser muy fuertes, ocasionando que la punta del sensor choque contra la superficie, por lo tanto el modo estático del AFM se realiza casi siempre en contacto donde la fuerza total es de repulsión y en consecuencia esta técnica se conoce

comúnmente como modo de contacto. En este modo de operación la fuerza entre la punta y la superficie se mantiene constante durante el barrido manteniendo la deflexión constante.

En el modo de operación dinámico, la sonda se hace oscilar de forma externa cerca de su frecuencia de resonancia, la amplitud de oscilación, la fase y la frecuencia de resonancia son modificadas por las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra, estos cambios en la oscilación con respecto a la oscilación externa de referencia provee información acerca de las características de la muestra.

Los esquemas para el modo de operación dinámica incluyen modulación de frecuencia y la más común, modulación de amplitud, en frecuencia modulada, los cambios en la frecuencia de oscilación son los que proveen la información respecto a las interacciones entre la punta y la muestra; la frecuencia se puede medir con una sensibilidad muy alta y por lo tanto, este modo de operación permite el uso de sondas muy rígidas.

Las sondas rígidas proveen estabilidad muy cerca de la superficie y como resultado de esto, esta técnica fue la primera en ofrecer verdaderamente resolución atómica en condiciones de ultra alto vacío [27].

En la amplitud modulada, los cambios en la amplitud o fase de la oscilación, proveen al equipo con la señal de retroalimentación que genera la imagen, en esta técnica los cambios en la fase de oscilación pueden ser utilizados para diferenciar tipos de materiales en la superficie de la muestra.

La técnica de amplitud modulada se puede operar, ya sea en el modo de no contacto, o en el de contacto intermitente. En condiciones ambientales, la mayor parte de las muestras desarrollan una minúscula capa de líquido, debido a esto, mantener la punta de la sonda suficientemente cerca de la superficie para que las fuerzas de corto alcance puedan ser detectadas mientras se previene que la punta se pegue en la superficie, representa un gran problema en el modo dinámico de no contacto en condiciones ambientales.

El modo dinámico de contacto, también conocido como contacto intermitente o modo de golpeteo, fue desarrollado para evitar el problema anterior [28].

En el modo de contacto dinámico, la sonda se hace oscilar de tal modo que entre en contacto con la superficie de la muestra en cada ciclo, y entonces suficiente fuerza de regreso es proporcionada por la sonda para remover la punta de muestra.

La amplitud modulada también ha sido utilizada, en el modo de no contacto, para generar imágenes de resolución atómica, usando sondas muy rígidas y amplitudes pequeñas de oscilación en ambiente de ultra alto vacío.

- Mediciones de fuerza-distancia.

Otra aplicación importante del microscopio de fuerza atómica es la medición de curvas de fuerza-distancia. En este caso, la punta de la sonda se acerca y se aleja de la superficie, la deflexión estática de la sonda se monitorea como una función de piezo desplazamiento. Estas medidas se han utilizado para determinar contactos nanométricos, enlaces atómicos, fuerzas de Van der Waals, fuerzas de Casimir, estiramientos moleculares unitarios y fuerzas de ruptura, además fuerzas en el orden de algunos cuantos pico Newtons pueden ser medidas de manera rutinaria con una resolución mejor a 0.1 nm [29].

Algunos inconvenientes de la técnica incluye que no hay medición directa de la distancia de separación existente entre la muestra y la punta de la sonda y comúnmente la necesidad del equipo de utilizar sondas de baja rigidez, las cuales tienden a chocar contra la superficie, el choque se puede reducir midiendo en líquidos o usando sondas más rígidas, pero para este último caso, es necesario el uso de un sensor de deflexión más sensible [30].

- Identificación de átomos individuales en la superficie.

El microscopio de fuerza atómica también se puede aplicar para generar imágenes y manipular tanto átomos como estructuras de una variedad de superficies. El átomo que se encuentra en el ápice de la punta detecta átomos individuales en la superficie que yace debajo de él, al formar incipientes enlaces químicos con cada

átomo, y ya que estas interacciones químicas alteran sutilmente la frecuencia de vibración de la punta, es posible medirlas y graficarlas.

Para obtener un mejor resultado, se aconseja primero medir estas fuerzas de manera precisa, para cada tipo de átomo que se presume se encuentra en la muestra, y así de esta manera, cada tipo de átomo diferente puede ser identificado dentro de la matriz, mientras la punta se mueve a través de la superficie. Esta técnica se usa mucho actualmente en biología celular.

2.4.3 Espectroscopía de energía dispersiva (EED).

- Principio de funcionamiento

Para poder estimular una respuesta medible de una muestra, un haz de electrones o fotones se apunta hacia la muestra que se quiere caracterizar. Estando en reposo, un átomo dentro de la muestra contiene electrones en estado basal, es decir, sin excitar, los cuales se encuentran situados en capas concéntricas alrededor del núcleo. El haz incidente excita un electrón de una capa interna propiciando su expulsión y resultando en la formación de una vacancia de un electrón dentro de la estructura electrónica del átomo. Posteriormente, un átomo de una capa externa de más alta energía llena el hueco en la estructura electrónica del átomo y el exceso de energía de ese electrón es liberada en forma de rayos X. La liberación de rayos X genera líneas espectrales que son altamente específicas de los elementos individuales, por lo tanto, la emisión de rayos X da información que puede ser analizada para caracterizar la muestra.

-Variantes tecnológicas.

El exceso de energía del electrón que migra hacia una capa interna (para llegar el hueco generado) puede hacer más que emitir rayos X, a menudo, en lugar de la emisión de rayos X la energía en exceso se transfiere a un tercer electrón de alguna capa aún más exterior provocando su desprendimiento. Esta especie

desprendida es conocida como electrón de Auger, y la metodología para su análisis se llama espectroscopía de electrón Auger (AES por sus siglas en inglés). Espectroscopía de fotoelectrón de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) es otra técnica relacionada con el EDS, utilizando electrones desprendidos de una manera similar a la AES. La información de la cantidad y energía cinética de los electrones desprendidos se usa para determinar la energía de unión de estos electrones ahora libres, la cual es característica de cada elemento y por lo tanto permite la caracterización química de una muestra.

El EDS es frecuentemente comparado con su contraparte espectroscópica de microescala, la espectroscopía de rayos X de longitud de onda dispersa (WDS por sus siglas en inglés). La diferencia entre WDS y EDS es que la primera utiliza los patrones de difracción creados por la interacción entre luz y materia como sus datos base.

-Equipo.

Hay cuatro componentes primarios del EDS: la fuente del haz, el detector de rayos X, el procesador de pulsos y el analizador. Existen varios tipos de sistemas de EDS solamente, y son conocidos por ser más portátiles y económicos que los sistemas de WDS pero con una menor resolución. Sin embargo, la conveniencia de la instalación de EDS en los equipos de microscopía electrónica como el MEB o el MET es ampliamente reconocida.

Los microscopios electrónicos están equipados con lentes magnéticos y cátodos para crear y enfocar un haz de electrones y desde la década de los 60's han sido equipados con capacidades elementales de análisis. La caracterización de manera eficiente es simplemente una cuestión de optimización de las herramientas adecuadas de espectroscopía para su configuración dentro del complejo interior de un microscopio electrónico. Se usa un detector para convertir la energía de rayos X en señales de voltaje; esta información es enviada a un procesador de pulsos que debe medir estas señales y posteriormente pasarlas al analizador para el análisis y la presentación de los resultados.

- Tecnología emergente.

En años recientes, un tipo diferente de detector de EDS basado en un microcalorímetro está disponible. Este nuevo modelo, presuntamente, tiene simultáneamente las capacidades de detección del EDS así como también la alta resolución del WDS. El microcalorímetro de EDS depende principalmente de dos componentes, uno que absorbe los rayos X emitidos por la muestra y convierte esta energía en calor y otro que mide el subsecuente cambio en la temperatura.

2.4.4 Difracción de rayos X**- Técnicas de difracción.**

Las técnicas de difracción de rayos X están basadas en la dispersión “elástica” de los rayos X de estructuras con orden de largo alcance.

La técnica de difracción de rayos X es utilizada para determinar la estructura completa de materiales cristalinos, teniendo como intervalo, desde sólidos inorgánicos simples hasta macromoléculas complejas como las proteínas.

La difracción de polvos es una técnica que es utilizada para caracterizar la estructura cristalográfica, tamaño de grano y la orientación en muestras policristalinas o muestras de polvos sólidos. Es comúnmente usada para identificar sustancias desconocidas comparando los datos de la difracción contra información de una base de datos, también puede utilizarse para caracterizar mezclas sólidas heterogéneas para determinar la abundancia relativa de compuestos cristalinos y cuando se usa en conjunto con técnicas de refinamiento como el método Rietveld, puede proveer información estructural de materiales desconocidos.

La difracción de polvos es también utilizada para determinar deformaciones en estructuras cristalinas.

La difracción de películas delgadas puede ser usada para caracterizar la estructura cristalográfica y la orientación de películas delgadas.

La difracción de rayos X de alta resolución se utiliza para caracterizar espesor, estructura cristalográfica y deformaciones en películas delgadas epitaxiales, y usa elementos ópticos de haz paralelo.

2.4.5 Nanoindentación

Las pruebas de indentación, comúnmente conocidas como pruebas de dureza, son probablemente el medio más comúnmente aplicado para probar las propiedades mecánicas de los materiales. Esta técnica tiene su origen en la escala Mohs para la dureza de minerales, en la que los materiales están ordenados conforme a lo que pueden rayar y con lo que pueden ser rayados. La caracterización de sólidos de esta forma se lleva a cabo en una escala limitada, se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar mejores técnicas para la evaluación de la dureza de los materiales.

Como resultado se han adoptado las técnicas Meyer, Knoop, Brinell, Rockwell y Vickers, y más recientemente las técnicas de nanoindentación han sido establecidas como la principal herramienta para la investigación de la dureza de pequeños volúmenes de material [31].

- Antecedentes.

En una prueba tradicional de indentación, ya sea macro o micro indentación, una punta dura, con propiedades mecánicas conocidas y frecuentemente hecha de un material duro como el diamante, se presiona contra la superficie de una muestra cuyas propiedades no se conocen, la carga aplicada en la punta del indentador se incrementa conforme ésta penetra la muestra hasta alcanzar un valor definido por quien realiza la prueba, en este punto la carga puede mantenerse constante durante un periodo o puede ser liberada. El área de la indentación residual en la muestra es entonces medida, y la dureza, H , se define como la carga máxima, P_{max} , dividida entre el área de indentación residual, A_r (ec. 2) [32], o:

$$H = \frac{P_{max}}{A_r} \quad (2)$$

Para la mayoría de las técnicas, el área proyectada puede ser medida directamente utilizando microscopía y como puede verse en la ecuación anterior, una carga dada hará una indentación menor en material duro y una mayor en un material suave.

Esta técnica es limitada ya que existe una gran cantidad diferente de puntas de indentación, con equipos de indentación que no tienen una muy buena resolución espacial (la ubicación del área a ser indentada es difícil de especificar con exactitud).

La nanoindentación mejora estas pruebas de macro y micro indentación, indentando a nanoescala con una punta de forma muy precisa, alta resolución espacial para localizar las indentaciones y suministrando de información en tiempo real del desplazamiento en función de la carga mientras la indentación se lleva a cabo.

- Nanoindentación.

En esta prueba, se utilizan pequeñas cargas y tamaños de puntas para que el área indentada sea de solamente unos cuantos micrómetros cuadrados o incluso nanómetros, esto presenta algunos problemas determinando la dureza debido a que el área de contacto no resulta sencilla de localizar, se puede utilizar microscopía de fuerza atómica o microscopía electrónica de barrido para poder observar las indentaciones, pero esto puede resultar un proceso muy engorroso. En cambio, se emplea un indentador de alta precisión con geometría conocida (usualmente una pirámide de tres lados conocida como punta Berkovich), con la cual durante el proceso instrumentado de indentación se genera un registro de la profundidad de la penetración y entonces se determina el área indentada usando la geometría conocida de la punta.

Mientras la indentación se realiza, se pueden medir varios parámetros, como la carga y la profundidad de la penetración, y un registro de estos parámetros puede ser graficado para generar una curva de carga-desplazamiento como se muestra en la figura 2.10. Estas curvas pueden ser usadas para determinar algunas propiedades mecánicas del material.

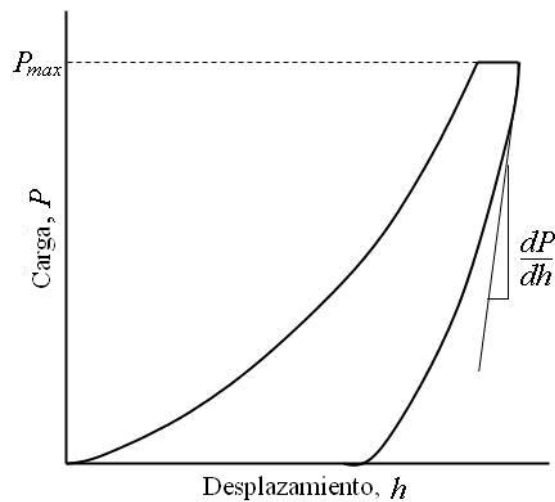


Figura 2.10 Curva de carga-desplazamiento.

- Módulo de elasticidad.

La pendiente de la curva, dP/dh , posterior a la liberación de la carga es indicativo de la rigidez S del contacto, este valor generalmente incluye una contribución del material que está siendo probado y la respuesta del propio equipo. La rigidez del contacto puede emplearse para calcular el módulo de elasticidad reducido E_r (ec. 3) de la siguiente forma:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (3)$$

Donde $A(h_c)$ es el área de indentación a la profundidad del contacto h_c (la profundidad de la indentación residual), y β es una constante geométrica en el

orden de la unidad. El módulo reducido E_r (ec. 4) está relacionado con el módulo de elasticidad E_s del espécimen de prueba a través de la siguiente relación de mecánica de contacto:

$$1/E_r = (1 - \nu_i^2)/E_i + (1 - \nu_s^2)/E_s \quad (4)$$

Aquí el subíndice i indica una propiedad del material del indentador y ν es la relación de Poisson [32]

- Dureza.

Existen dos diferentes tipos de durezas que se pueden obtener en el nanoindentador, una es similar a las pruebas tradicionales de macro indentación mientras que la otra está basada en la dureza mientras el material está siendo indentado.

La dureza está dada por la ecuación que se mencionó anteriormente, relacionando la carga máxima con el área de indentación, el área puede medirse después de la indentación con microscopía de fuerza atómica o microscopía óptica o electrónica, a continuación se presenta una muestra de una imagen de una indentación (figura 2.11) a partir de la cual se puede determinar el área.

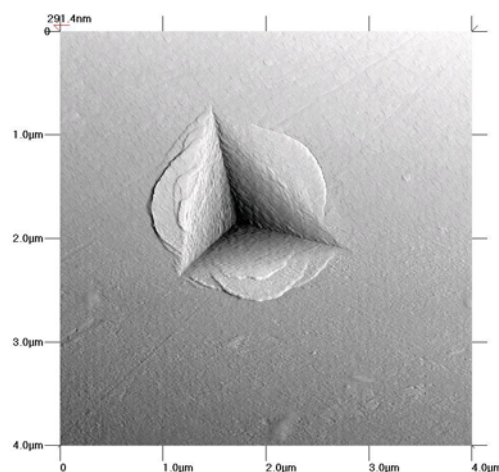


Figura 2.11 Indentación [33].

Algunos nanoindentadores utilizan una función de área que se basa en la geometría de la punta, como se describió anteriormente, compensando por la carga elástica durante la prueba, la aplicación de esta función de área proporciona un método para obtener valores de nano dureza en tiempo real de las graficas de carga-desplazamiento, sin embargo existe controversia sobre el empleo de estas funciones de área para estimar las áreas residuales contra las medidas directas.

Una función de área, típicamente describe el área proyectada de una indentación como una función polinomial de segundo grado de la profundidad del indentador.

Si se aplica exclusivamente una función de área sin el conocimiento adecuado de la respuesta del material se puede llegar a una mal interpretación de los datos resultantes y se recomienda una comparación con microscopio.

CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

A lo largo de este capítulo se describe de manera detallada el proceso experimental que se llevó a cabo para la fabricación de los recubrimientos de SIALON, de igual manera se detallan los materiales de partida usados para tales procesos, así como los instrumentos y equipos utilizados para la obtención de los blancos iniciales, los recubrimientos finales, y el estudio de las propiedades físicas de la película. Finalmente se describe el diseño experimental aplicado a este proyecto de investigación.

3.1 Materiales de partida.

Para la fabricación de los compactos usados en la producción de los recubrimientos se utilizaron como materiales de partida, polvos de aluminio y polvos de silicio con los cuales se realizó una mezcla homogénea con una composición de 70% aluminio y 30% silicio, a partir de la cual se fabricó el blanco requerido posteriormente para la producción de las películas delgadas. Los polvos utilizados fueron proporcionados por el CINVESTAV unidad Querétaro, a continuación se hace una descripción de sus características.

Aluminio.

El aluminio que se usó para la realización de este estudio fue aluminio en polvo grado reactivo. Debido a que el aluminio es un material dúctil no fue necesario contar con un tamaño de partícula específico, ya que en el proceso de compactación el aluminio se deforma para atrapar las partículas de silicio. La tabla II contiene las características del mismo.

Tabla II Características del polvo de aluminio.

Aluminio	
Pureza	99.999 %
Tamaño	< 20 μ
Morfología	Irregular
Marca	Spectrum

Silicio.

De la misma manera que con el aluminio, el silicio usado en la fabricación de blancos para la elaboración de recubrimientos por evaporación catódica consistió en polvo con pureza de grado reactivo, pero debido a que el reactivo de fábrica no es polvo sino hojuelas de forma granular requiere de un proceso extra de molienda, para el caso de este material sí fue necesario tener un tamaño de partícula < 80 micras para asegurar la homogeneidad de la mezcla y para conseguir una resistencia en verde del compacto adecuada. Las características del polvo de silicio se muestran en la tabla III.

Tabla III Características del polvo de silicio.

Silicio	
Pureza	99.999 %
Tamaño	< 80 μ
Morfología	Granular
Marca	Alfa AESAR

3.2 Instrumentos.

En ésta sección se hace una descripción de manera general acerca de los equipos que fueron utilizados durante las diferentes etapas de desarrollo del proyecto, las cuales son:

- Obtención y caracterización de los blancos Al-Si
- Obtención de películas delgadas
- Caracterización de los recubrimientos

3.2.1 Obtención y caracterización de los blancos Al-Si.

Los equipos que a continuación se describen fueron utilizados durante el proceso de fabricación de blancos así como también en el proceso de caracterización de los mismos.

- Balanza

Para pesar todas las muestras y cantidades de polvo de aluminio, de silicio y la mezcla de ambos, se utilizó una balanza analítica marca Ohaus modelo Explorer, con capacidad para 110g y con una exactitud de $\pm 0.0001\text{g}$, la cual se muestra en la Figura 3.1



Figura 3.1 Balanza analítica.

- Molino de alta energía

Este molino de la marca Spex modelo CertiPrep 8000P se utilizó para realizar la molienda de silicio y la mezcla de los polvos de aluminio y silicio. Básicamente este es un molino de alta energía, debido a que tiene un movimiento en los tres ejes, el cual suministra una alta cantidad de energía a las bolas que se encuentran dentro del molino y por lo tanto al polvo.



Figura 3.2 Molino Spex.

- Prensa hidráulica

Se empleó para hacer la compactación de las pastillas de Si-Al. Ésta prensa cuenta con una capacidad de prensado de 50 toneladas, tiene una carrera máxima del cilindro de 6 pulgadas, y cuenta también con una bomba de recirculación de aceite, una manómetro y un regulador de velocidad. Como complemento se mencionan los dados utilizados para compactar los polvos, fabricados de acero grado herramienta y con un diámetro interno de 2 pulgadas y una altura de 4 ½ pulgadas. Los punzones usados también están fabricados de acero grado herramienta.



Figura 3.3 Prensa hidráulica.

- Horno de tubo

Este equipo de marca Lindberg/BlueM, modelo STF 54459C fue utilizado para el proceso de sinterización de los compactos, cuenta con un límite superior de temperatura de 1500° C, cuenta con tres zonas independientes de calentamiento y cada una de éstas tiene su propio control del ciclo de calentamiento, se utilizó una mezcla de gas de 20% hidrógeno – 80% nitrógeno controlada a través de un flujómetro para evitar la oxidación del aluminio en las pastillas.



Figura 3.4 Horno de tubo.

- Microscopio electrónico de barrido.

En este equipo se realizaron micrografías para observar la distribución de las partículas de aluminio y también de silicio.



Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido.

3.2.2 Obtención de películas delgadas

Ésta parte del desarrollo experimental se llevó a cabo en las instalaciones del CINVESTAV unidad Querétaro ya que ellos cuentan con el equipo especializado para la fabricación de películas delgadas.

- Equipo de Sputtering

Este equipo consta de una cámara de vacío, generado por dos bombas, una bomba mecánica que produce una primera etapa de vacío, y una bomba de alta velocidad (30,000 rpm) la cual genera el alto vacío con el que trabaja el equipo. También cuenta con 4 sensores de presión para garantizar una medición precisa de los datos internos en la cámara, cuenta también con un plato porta sustratos con capacidad para 8 de estos y que además pueden ser desplazados dentro de la cámara sin tener que abrirla, esto es una gran ventaja ya que se pueden elaborar hasta 8 películas sin necesidad de detener el proceso y abrir la cámara para cambiar de sustrato. Este equipo puede trabajar con diferentes tipos de fuentes de potencia, como puedes ser: Corriente directa (DC, por sus siglas en

inglés), corriente directa pulsada, radio frecuencia (RF), etc. Puede trabajar también con 4 diferentes tipos de gases cualesquiera ya que cuenta con el mismo número de válvulas para gas y flujómetros de control.



Figura 3.6 Equipo de Sputtering.

3.2.3 Caracterización de los recubrimientos.

- Difractómetro de Rayos X

Este equipo se utilizó para poder determinar la estructura cristalina que presentan las películas elaboradas



Figura 3.7 Difractómetro de rayos X.

- Microscopio de fuerza atómica

En este equipo se realizaron pruebas de micrografía de los blancos en las cuales es posible detectar la rugosidad y la morfología de la superficie.

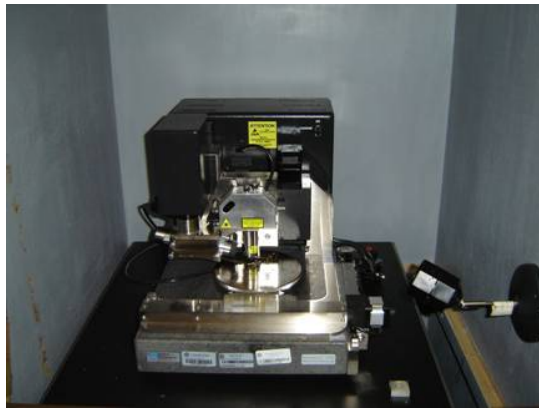


Figura 3.8 Microscopio de fuerza atómica.

- EDS

Ésta prueba es realizada por el microscopio electrónico de barrido, la diferencia reside en que ésta no es una micrografía, sino que es un análisis de composición de la muestra, y fue realizada para comprobar que no existieran contaminaciones en las películas pues esto indicaría una deficiencia en el proceso.

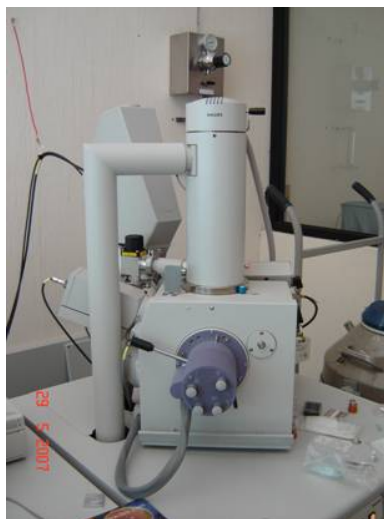


Figura 3.9 Analizador EDS.

- Pruebas de dureza.

Para medir la dureza de los recubrimientos que se obtuvieron se utilizó el equipo de nanoindentación.

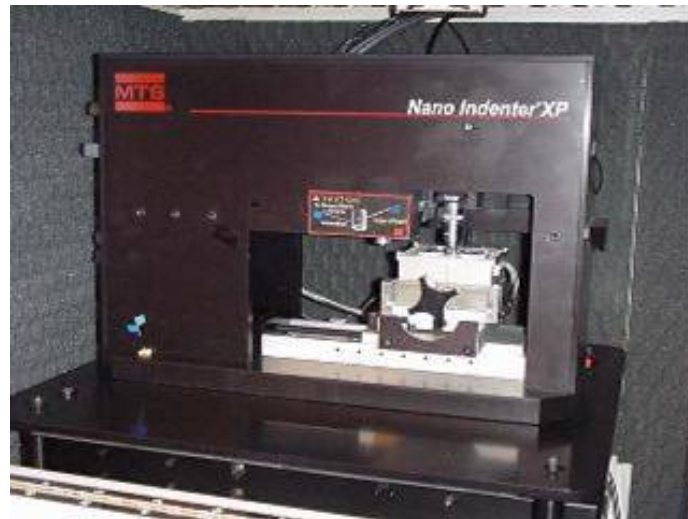


Figura 3.10 Nanoindentador.

3.3 Diseño experimental

El desarrollo experimental se basó en dos etapas, la primera fue la obtención y caracterización de los blancos, y la segunda, de mayor relevancia para este trabajo, fue la obtención y caracterización de las películas delgadas, se describen cada una de ellas a continuación:

3.3.1 Obtención de blancos Al-Si

En la figura 3.11 se muestra un esquema general del proceso para la obtención de blancos de aluminio-silicio por medio de metalurgia de polvos [34].

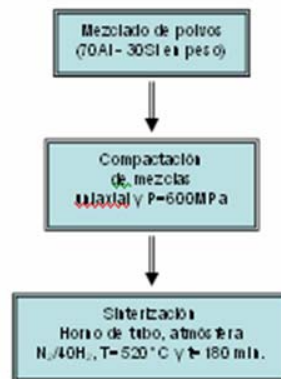


Figura 3.11 Diagrama general de la obtención de blancos de Al-Si.

Tal como se aprecia en la figura 3.11, el primer paso para la fabricación de los blancos fue el de mezclado de polvos de Al y Si con tamaños inferiores a $80 \mu\text{m}$ y en las cantidades adecuadas para obtener el porcentaje en peso de 70% Al y 30% Si. Acto seguido, se pesa la cantidad de 20 gramos del polvo de la mezcla, esto para asegurar que el espesor de la pastilla sea el adecuado de $1/8$ de pulgada y se introduce en la matriz que consiste en un cilindro de 2 pulgadas de diámetro interno, un punzón inferior y un punzón superior y se coloca en la prensa, la presión utilizada para compactar el polvo fue de 600 MPa. Se fabricaron 2 compactos de la mezcla de polvo.

La última etapa para la obtención de los blancos fue la sinterización, la cual se realizó de acuerdo a los resultados obtenidos por Olguín [34], según la cual las mejores condiciones de sinterización y que por lo tanto se emplearon en el desarrollo experimental de este trabajo, son: Empleo de un horno de tubo con una atmósfera reductora, ya que de utilizar aire (atmósfera oxidantes), los compactos generarían óxidos no deseados para la pieza, dificultando el proceso de sinterización entre las partículas de polvo, por lo que se usó una mezcla de gas de 20% Hidrógeno y 80% Nitrógeno. La temperatura de sinterización fue de 520°C durante un tiempo de 180 min.

3.3.2 Sistema de RF Sputtering: parámetros

En la figura 3.12 se presenta un diagrama con la descripción general del proceso para elaborar películas delgadas de oxinitruros de aluminio/silicio.

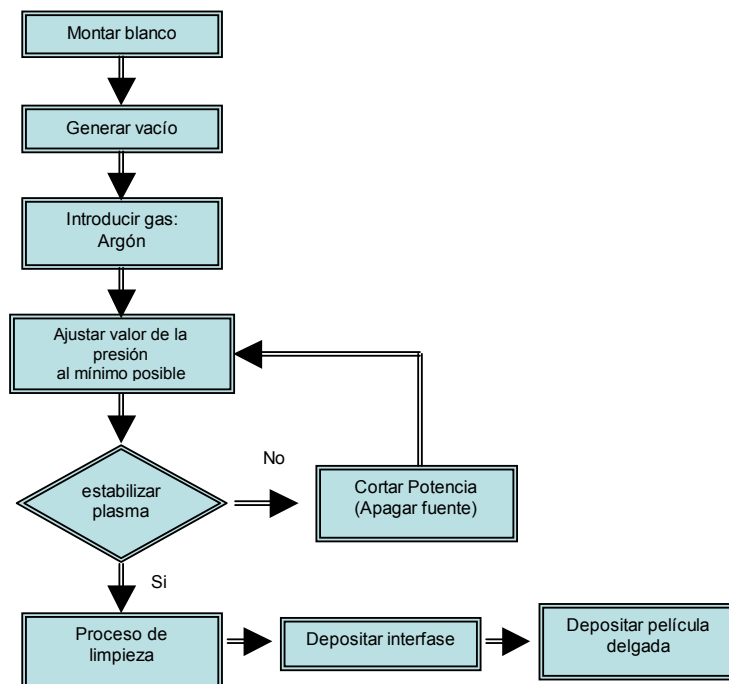


Figura 3.12 Diagrama de la elaboración de películas delgadas.

Tal como se presenta en la figura 3.12, el inicio del proceso es la colocación del blanco en el porta-blancos, que se encuentra sobre el magnetrón y sobre el cañón de entrada de la corriente eléctrica. El blanco se fija por medio de unos pequeños tornillos y el siguiente paso es la generación de vacío; primeramente se debe comprobar que la válvula de venteo de la cámara está cerrada, también que el sello de goma de la tapa de la cámara este correctamente colocado. Una vez que se ha hecho esto, se abre la válvula de paso de la bomba mecánica que es la encargada de generar vacío primario, el cual puede alcanzar un valor de presión en el orden de 10^{-3} , cuando este valor de presión ha sido alcanzado lo siguiente es cerrar la válvula de la bomba mecánica y abrir las válvulas de la bomba de alta velocidad y encender la misma. Se debe hacer en este orden debido a que los

álabes de la bomba turbo son muy delgados y si la presión de la cámara no ha alcanzado el rango de 10^{-3} la cantidad de partículas de gas que aún se encuentran dentro de la cámara de vacío podrían generar una ruptura de los álabes.

El valor de presión que se debe alcanzar una vez que la bomba turbo ha sido encendida es de el orden de 10^{-6} , para que la cantidad de partículas de gas residuales en la cámara sea la menor posible. Cuando este valor de presión se ha alcanzado, entonces la cámara se encuentra lista para introducir los gases, el primero debe ser el Argón puesto que este gas es el responsable de generar el plasma (figura 3.13) que se encarga de erosionar al blanco. Al introducir este gas a la cámara, la presión por consiguiente sube, este nuevo valor de presión constituye la “presión de trabajo” la cual mediante varios experimentos realizados previamente se determinó que debe ser $5.5 \times 10^{-2} > X > 3.0 \times 10^{-2}$ siendo este último el valor límite inferior en el cual el proceso se hace inestable, por lo que lo ideal es trabajar por arriba de este valor en el intervalo ya mencionado.

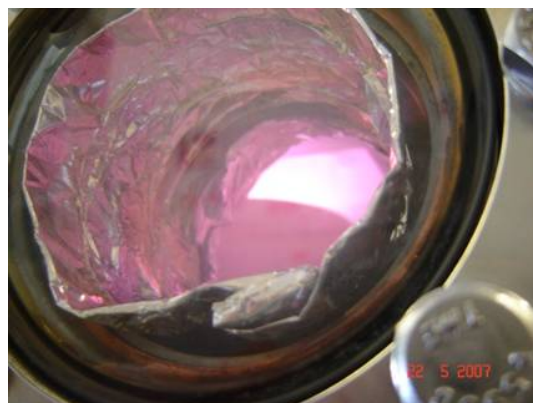


Figura 3.13 Plasma.

El siguiente paso es encender la fuente de poder, que en este caso es la fuente de RF (radio frecuencia), con el uso de este equipo se puede variar la potencia suministrada en Watts. Durante la realización de los experimentos se trabajó con diferentes valores de potencia, esperando así, poder determinar cuál de todos resulta mejor para elaborar los recubrimientos con las mejores características posibles y, tomando como referencia trabajos anteriores en los que se depositaba

nitruro de aluminio [2], se determinó que los valores de potencia que había que probar fueron de 100, 150, 200 y 300 Watts.

Una vez que el plasma se ha encendido y se ha estabilizado, comienza un periodo en el que se hace limpieza de la superficie del blanco, ya que se genera una nitruración en la superficie de éste mientras se lleva a cabo la prueba y una vez que la misma ha concluido se requiere de abrir la cámara para recuperar el sustrato, una vez abierta, el blanco queda expuesto al ambiente y sufre una oxidación por el contacto con el oxígeno de la atmósfera, por estos motivos se realiza el periodo de limpieza que consiste en encender el plasma y dejar funcionando 10 minutos sin que haya sustrato en qué hacer el depósito. Posteriormente viene una etapa en la que se hace una película base que sirve como interfase para el sustrato y el recubrimiento deseado, a razón de que el sustrato es de vidrio y una vez que la película final ha sido elaborada, ésta misma puede generar muchos esfuerzos por el nivel de compactación que presenta y el sustrato puede llegar a romperse. La interfase se hace de la siguiente manera: después de la fase de limpieza se coloca el sustrato en posición de recibir la película y se mantiene el plasma durante 15 minutos funcionando solamente con Argón ya que así hace que sólo erosione el blanco y que no exista ninguna reacción al no introducir los gases reactivos, esto genera un recubrimiento metálico solamente de aluminio que funciona como interfase para el sustrato y la película esperada de oxinitruros de aluminio/silicio.

La siguiente parte del proceso es la más importante, ya que es en ésta etapa en la que se fabrica la película delgada de oxinitruros de aluminio/silicio. Una vez terminada la película interfase se puede entonces introducir el gas reactivo nitrógeno a la cámara en una proporción de entre el 8 y 19 % de la totalidad del gas, es decir, que de la mezcla de argón y nitrógeno entre el 8 y 19% debe corresponder a dicho gas.

Lo que ha continuación sucede es una reacción entre las partículas de aluminio y silicio que han sido desprendidas del blanco por el impacto de los iones de argón con el gas nitrógeno, formando nitruros de aluminio y silicio que son depositados entonces sobre el sustrato, de manera paralela también se depositan óxidos de aluminio y silicio que se encuentran inicialmente en el blanco, pero en una cantidad menor. Los tiempos de depósito que se trabajaron fueron de 1 hora y 2 horas dependiendo de la potencia usada y la cantidad de gas con la que se trabajó.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.

A lo largo de este capítulo se mostrarán los resultados relacionados con la producción de los recubrimientos de SIALON empleando como blancos, compactos pulvimetalúrgicos. Con el fin de hacer más sencilla la comprensión de estos resultados, se ha dividido el capítulo en los siguientes apartados:

- 4.1 Obtención y caracterización de los blancos 70% Al – 30% Si porcentaje en peso.
- 4.2 Obtención de películas, optimización del sistema de depositación, espectroscopía de emisión óptica.
- 4.3 Caracterización de las películas de SIALON.

4.1 Obtención y caracterización de los blancos Al-Si

Para la fabricación de las películas delgadas de SIALON por medio de la técnica de RF Sputtering, fue necesario la elaboración de compactos de polvos de aluminio y silicio con un porcentaje en peso de 70% Al y 30% Si. Este proceso se llevó a cabo de la siguiente manera:

En primer lugar se realizó la molienda del polvo de silicio ya que su tamaño medio de partícula inicial era comparativamente más grande que el del aluminio, figura 4.1. Para lograr una distribución más homogénea de ambos elementos y mejorar la resistencia en verde de los compactos se refinó el tamaño de las partículas del silicio hasta conseguir un tamaño medio de partícula menor a 80 micras.

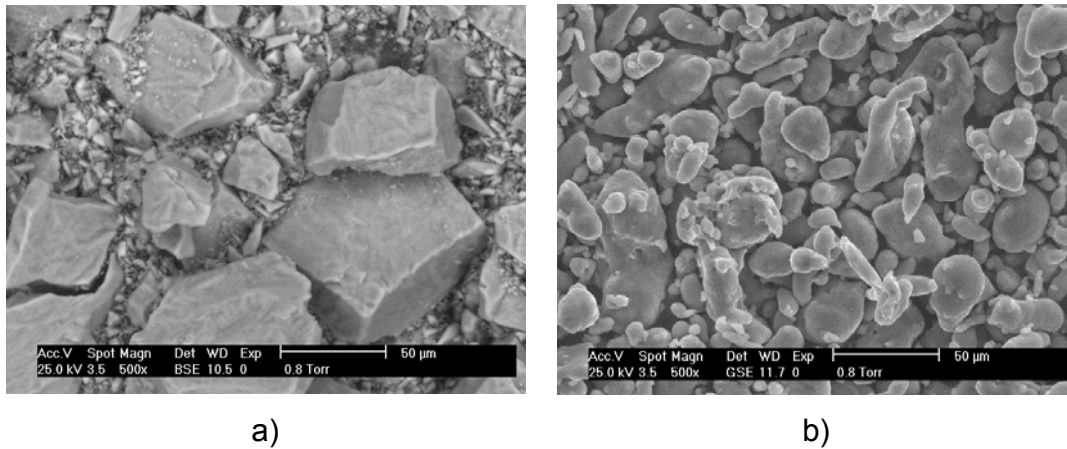


Figura 4.1 a) Polvo de silicio b) Polvo de aluminio.

En la etapa de compactación de los polvos se aplicó la carga máxima que puede proporcionar la prensa, sin embargo, debido a las dimensiones del blanco, dos pulgadas de diámetro, ésta carga fue insuficiente para obtener blancos de aluminio-silicio con resistencia en verde elevada. A pesar de lo anterior, con una adecuada lubricación de las paredes del molde y con los cuidados pertinentes como el mantenimiento de la carga, y la preparación adecuada del sistema de extracción, fue posible obtener blancos con las dimensiones requeridas para su uso en la máquina de RF sputtering. Cabe señalar que a pesar de la baja resistencia en verde de los compactos, ésta fue suficiente para su aplicación final, ya que los blancos no están sometidos a cargas mecánicas y sólo servirán como material de aporte durante el proceso de deposición de las películas SIALON. En este sentido es más relevante para tal fin que exista una distribución homogénea del aluminio y el silicio en toda la masa del blanco.

La última etapa es la sinterización. En ésta el compacto se introduce en el horno de tubo con atmósfera controlada de 80% N_2 y 20 % H_2 para evitar la oxidación ocasionada por el aire y propiciar la reducción de los óxidos que puedan formarse en la superficie y dentro de la pieza, la temperatura de sinterización se realizó por debajo de los 577° C que es la temperatura de formación del eutéctico para el aluminio y silicio tal como se muestra en la figura 4.2, y debido a que el aluminio y el silicio tienen puntos de fusión muy distantes, 660 y 1410 °C respectivamente y

el límite de solubilidad del silicio en el aluminio es de 0.05% el proceso de sinterización es complicado ya que dentro del compacto predominan tales elementos individualmente. Por lo tanto la sinterización requiere de un control de la temperatura muy preciso.

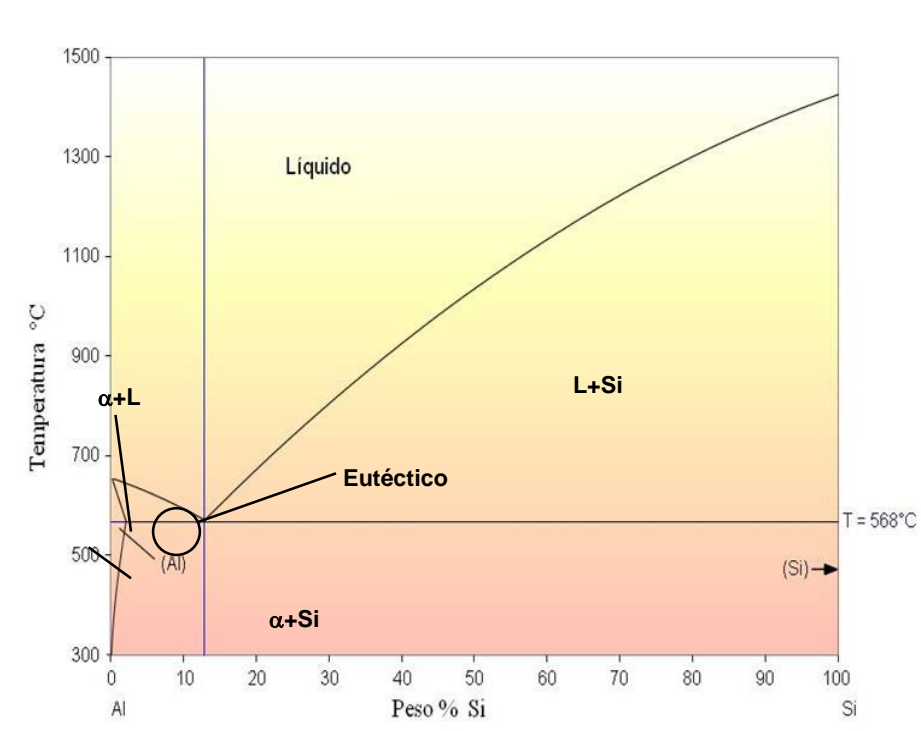
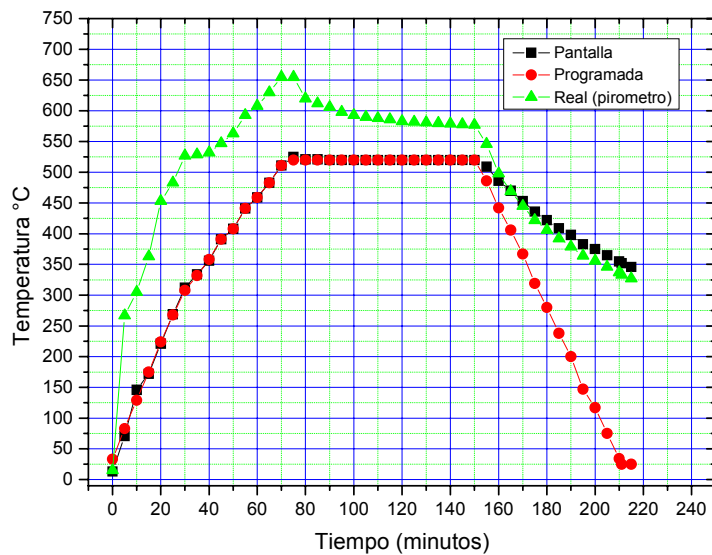
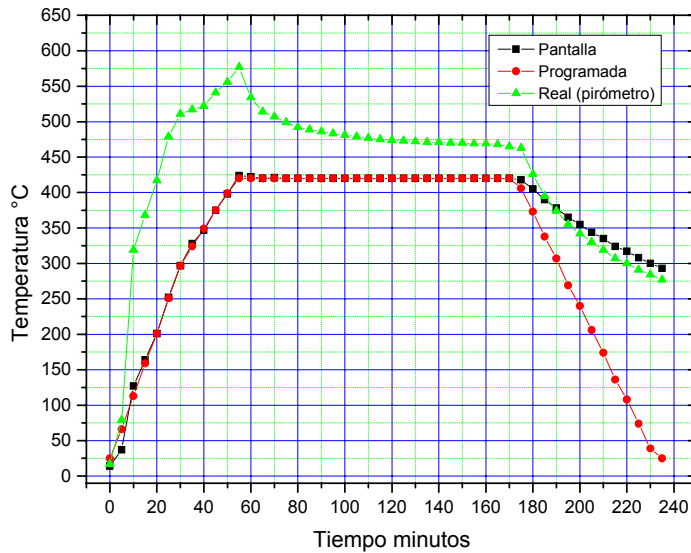


Figura 4.2 Diagrama de equilibrio Al-Si.

La figura 4.3 muestra las curvas correspondientes a dos ciclos térmicos asociados a la sinterización de los blancos 70% Al – 30% Si. Como puede observarse, existe una notable diferencia entre las temperaturas programadas en el horno y la temperatura dentro del tubo (real), la cual fue determinada empleando un pirómetro. Estos dos ciclos ayudaron a realizar los ajustes pertinentes en el ciclo térmico y tener cuidado de no sobrepasar la temperatura del eutéctico, lo cual provoca la formación de una fase líquida rica en aluminio y da como resultado la formación de pequeñas gotas dispersas en la superficie del blanco y menor homogeneidad en la composición química del mismo, tal como se muestra en la figura 4.4.



a)



b)

Figura 4.3 Gráficos de ciclos de temperaturas para: a) $T=520\text{ }^{\circ}\text{C}$ programada y b) $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ programada.

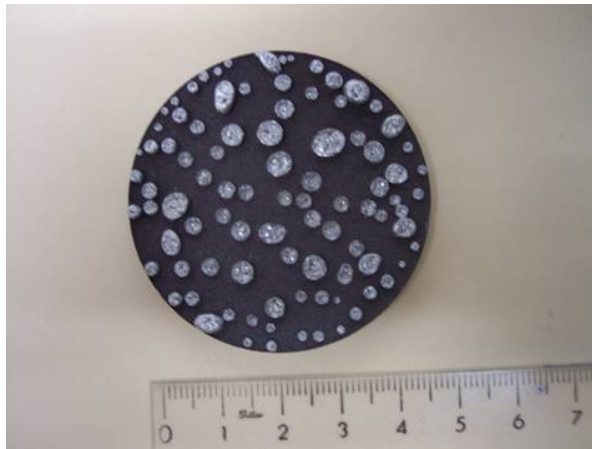


Figura 4.4 Compacto Al-Si sinterizado a temperatura excesiva (superior a la del eutéctico).

En base a los estudios realizados por Olvera [34] sobre obtención de blancos de Al/Si mediante pulvimetalurgia, se sinterizó a una temperatura real de 520°C durante 180 min., con lo cual se obtuvo un compacto (blanco) con una homogénea distribución de los componentes (Al-Si) y suficiente resistencia mecánica para su manipulación. Se muestra una imagen del blanco obtenido en la figura 4.5.



Figura 4.5 Compacto Al-Si sinterizado a temperatura adecuada, 520°C (inferior a la del eutéctico).

4.2 Obtención de películas: Optimización del sistema de depositación, espectroscopía de emisión óptica

Para la elaboración de películas de SIALON fue necesario optimizar el sistema de depositación, es decir el Sputtering, debido a que nunca se había empleado esta técnica con blancos Al-Si obtenidos por metalurgia de polvos. Para esto se usó la técnica de espectroscopía de emisión óptica, la cual ayuda a determinar las especies que se encuentran en el plasma en el momento en que este se encuentra encendido y se inicia la evaporación del blanco, para de esta manera identificar que fenómenos ocurren y así poder determinar los mejores parámetros para la depositación de las películas delgadas.

Para este proceso se utilizó un blanco de 2 pulgadas de diámetro con una composición de 70% aluminio y 30 % silicio en peso, como gas inerte para la generación del plasma se utilizó el argón y como gas reactivo se usó el nitrógeno, como sustratos se usaron dos materiales: acero ordinario al carbono AISI-1018 y vidrio Corning.

Las variables a controlar en el sistema fueron la potencia y el flujo de nitrógeno. El flujo de argón se mantuvo constante, debido a que con este se puede asegurar una buena intensidad del plasma. Los valores de potencia usados fueron: 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 y 150 Watts para determinar si la cantidad de aluminio evaporado dentro del plasma cambiaba. Los flujos de nitrógeno que se usaron fueron 0, 1, 2, 3 y 5 sccm (Centímetros cúbicos por minuto estándar, por sus siglas en inglés), con la finalidad de establecer los fenómenos concernientes al aluminio en relación con el nitrógeno, como lo son las reacciones químicas que ocurren entre estos.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el proceso de optimización del sistema de depositación:

Efecto de la potencia

A partir de los datos obtenidos, mostrados en las figura 4.6 y 4.7, se puede establecer que no existe un cambio significativo en la densidad del aluminio evaporado dentro del plasma conforme aumenta la potencia de trabajo.

La región comprendida entre la longitud de onda de 700 y 900 nanómetros presenta los picos del argón, mientras que a 396 nm [35] se puede encontrar el aluminio. Para valores por debajo de 120W, figura 4.6, el aluminio mantiene la misma densidad en el plasma, por otro lado para valores superiores o igual a 120W, figura 4.7, aumenta un poco la densidad pero no de manera importante.

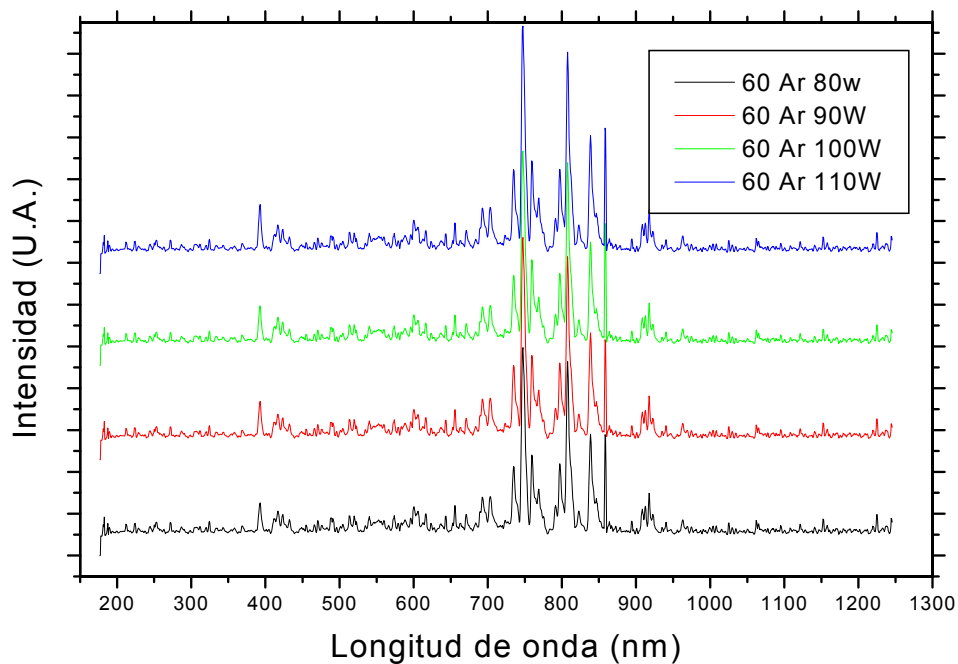


Figura 4.6 Espectros de emisión óptica para potencia inferior a 120 W

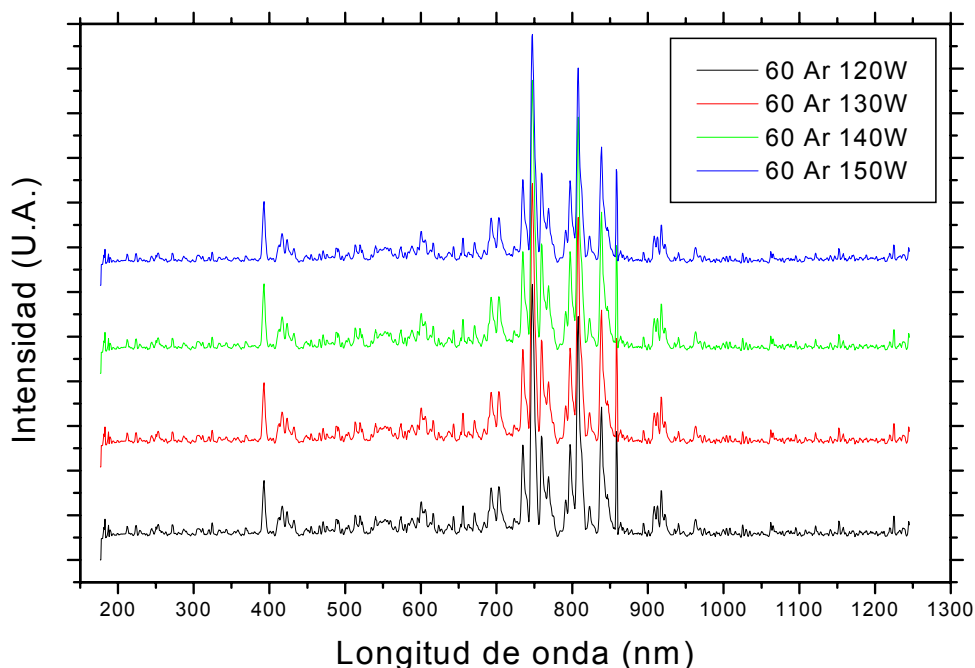


Figura 4.7 Espectros de emisión óptica para potencia mayor-igual a 120 W

Como puede verse en las figuras anteriores 4.6 y 4.7, se concluye que no existe diferencia significativa con la utilización de diferentes potencias para el proceso de evaporación del blanco.

Efecto del flujo de nitrógeno

En la figura 4.8 se presentan los espectros resultantes cuando la potencia de trabajo se mantiene constante a 120W y el flujo de nitrógeno se hace variable. Se puede observar que cuando este último es igual a 0, el pico del aluminio a 396 nm es aún visible y conforme el flujo se aumenta este pico va disminuyendo. Entonces, se puede concluir que la presencia del gas reactivo nitrógeno sí influye en la densidad del aluminio evaporado, el cual puede estar reaccionando con el gas y formando los nitruros que posteriormente se depositan en la superficie del sustrato.

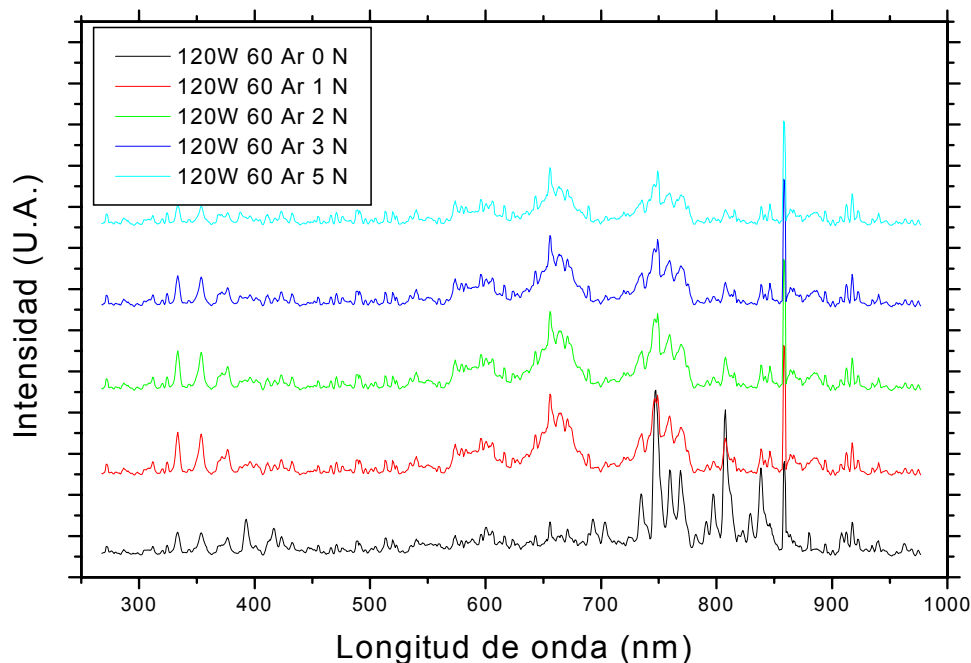


Figura 4.8 Espectros de emisión óptica a 120W y diferentes flujos de N_2 .

4.3 Caracterización de las películas de SIALON

4.3.1 Composición química

Para determinar la composición química en las películas delgadas resultantes, se utilizó la técnica de EDS que se mencionó en el capítulo III, la cual arrojó los resultados que a continuación se presentan.

Las pruebas se realizaron a 5 muestras fabricadas con parámetros diferentes pero conocidos, con el fin de determinar con cuales parámetros se obtenían mejores resultados en las películas. A cada muestra se le realizaron 3 análisis en diferentes zonas, para asegurar la homogeneidad de los resultados, dos de estos análisis fueron llevados a cabo con el mismo parámetro de energía de 10 kV, pero

en zonas separadas, mientras que el tercer análisis se realizó con una energía de 20kV para tener una penetración mayor de lectura y así obtener una mejor idea de la composición de la película. Las muestras a las cuales se les realizó el estudio fueron A5, A6, A7, A8 y A9. La tabla IV presenta un listado de los parámetros de trabajo con los que se elaboró cada una de estas muestras.

Tabla IV Parámetros de trabajo para la elaboración de las muestras A5-A9.

Muestra	A5	A7	A8	A9	A6
Blanco (%Al-%Si)	70-30	70-30	70-30	70-30	70-30
Presión de trabajo (mbar)	6.1×10^{-2}	6.3×10^{-2}	6.2×10^{-2}	6.4×10^{-2}	4.9×10^{-2}
Fuente de corriente	RF	RF	RF	RF	RF
Potencia (W)	300	200	200	200	200
Flujo total de gases. (sccm)	31	36	33	37	30
Flujo de Ar (%)	83.8	86.1	90.9	81	100
Flujo de N ₂ (%)	16.2	13.9	9.1	19	0
Sustrato	Metálico y vidrio	Metálico y vidrio	Metálico y vidrio	Metálico y vidrio	Metálico y vidrio
Tiempo (min)	60	60	60	60	60

Con base en los datos de la tabla anterior, se puede pensar que existe una relación directa entre el flujo total de los gases que están en la cámara y la presión mínima de trabajo que se puede alcanzar. Para fabricar películas delgadas de SIALON se debe trabajar con las presiones más bajas posibles, esto es una constante de los procesos de Sputtering y en el caso del SIALON, la experiencia muestra que trabajar con la presión más baja posible, es lo que produce los mejores resultados en cuanto a estabilidad del plasma, y por lo tanto, en la depositación. En este trabajo de tesis se intentó conseguir una presión de trabajo en el orden de 10^{-3} mbar, lo cual no resultó posible debido a la falta de un magnetrón de barrido y el uso de la fuente de radio frecuencia. Así mismo, se sabe que los valores de presión para trabajar con aluminio se encuentran por

arriba de 3.0×10^{-2} mbar [36] y la adición de Si al blanco de trabajo ocasiona que se deba trabajar con presiones aún más altas, debido a que su baja conductividad ($2.52 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$), lo cual hace más difícil poder mantener encendido el plasma.

Muestra A5

La muestra A5 (fig. 4.9) exhibe dos zonas diferentes en las que se realizó el análisis, para asegurar que los resultados son homogéneos en toda la extensión de la película. La zona 1 es cercana a la marca blanca que puede ser observada en la imagen. Ésta es una marca de referencia debido a que dentro del MEB no es posible ver la coloración, esto es igual para todas las muestras a las que se les realizó análisis de EDS. La tabla V muestra los resultados obtenidos en cada una de estas dos zonas y muestra adicionalmente datos del tercer análisis el cual se realizó en una zona aleatoria en todas las muestras con una energía de 20 kV, lo cual indica que la penetración sobre la muestra fue mayor y como corroboración, se puede ver que la columna contiene un dato sobre la concentración de hierro, lo cual indica que durante el análisis se alcanzó el sustrato constituido por acero ordinario al carbono.

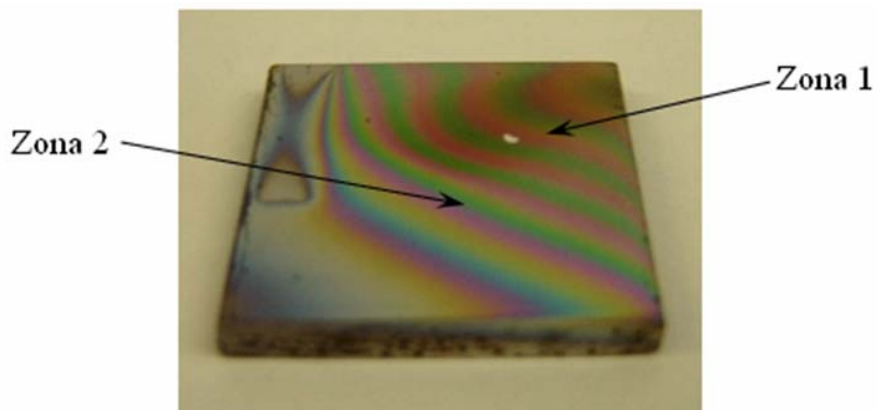


Figura 4.9 Muestra A5.

Tabla V Resultados de EDS de la muestra A5.

Muestra A5 (300 W)			
	Zona 1	Zona 2	20 kV
Elemento	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)
Si	14.20	14.33	9.07
Al	32.65	34.00	22.88
O	32.45	33.54	18.91
N	9.83	8.52	5.15
C	10.87	9.60	6.31
Fe	-	-	37.68
Total	100	100	100

Es evidente que no existe una diferencia significativa en la composición de los diferentes elementos en las zonas 1 y 2, puesto que la diferencia más grande es de alrededor del 1%. De igual manera, se puede observar que los componentes del sistema Si-Al-O-N están presentes como componentes principales en la película, exceptuando al nitrógeno que se encuentra en menos cantidad que los demás, inclusive el carbono que es considerado un contaminante. Esto se puede deber a que la potencia utilizada en esta depositación fue de 300W y dicha potencia es demasiado alta para el proceso.

Muestra A7

Los resultados mostrados en la figura 4.10 y la tabla VI indican una disminución del contaminante carbono con respecto a los resultados de la muestra A5.

Existe también una diferencia importante en la composición de oxígeno y nitrógeno, que presentan una disminución de aproximadamente el 10% y un aumento de alrededor del 10% respectivamente, esto es un indicativo de la mayor formación de nitruros con una potencia de 200W.

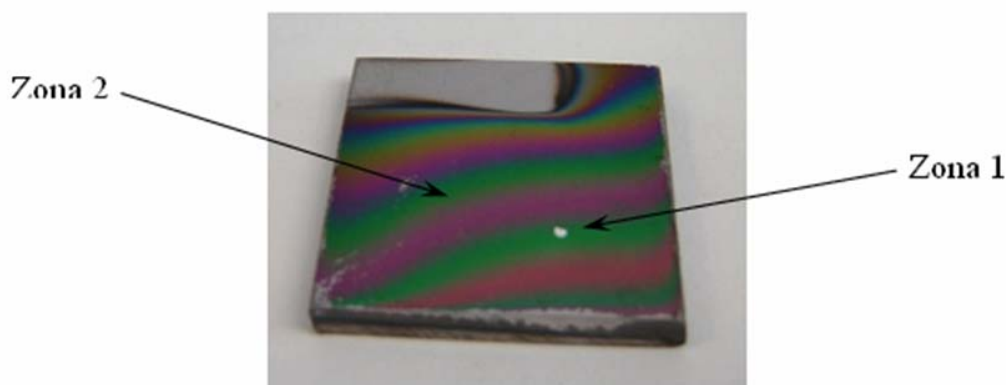


Figura 4.10 Muestra A7.

Tabla VI Resultados de EDS para la muestra A7

Muestra A7 (200 W)			
	Zona 1	Zona 2	20 kV
Elemento	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)
Si	15.21	15.42	9.32
Al	36.31	35.81	26.75
O	22.19	24.02	11.10
N	19.09	17.80	9.11
C	7.20	6.94	4.91
Fe	-	-	31.81
Total	100	100	100

Muestra A8

Los resultados de la muestra 8 mostrados en la figura 4.11 y en la tabla VII no presentan cambios importantes con respecto a A7, esto se debe probablemente a que la potencia utilizada fue de 200W, la misma que en la muestra anterior. La diferencia entre estas dos fue el porcentaje de nitrógeno usado, existiendo una diferencia de 4% más en A7, lo cual no se tradujo en un aumento proporcional en el contenido de este elemento en la película. Igualmente, la presión de trabajo no tiene ninguna influencia en la composición de la película puesto que prácticamente es igual, 6.3×10^{-2} mbar en A7 y 6.2×10^{-2} mbar en A8.

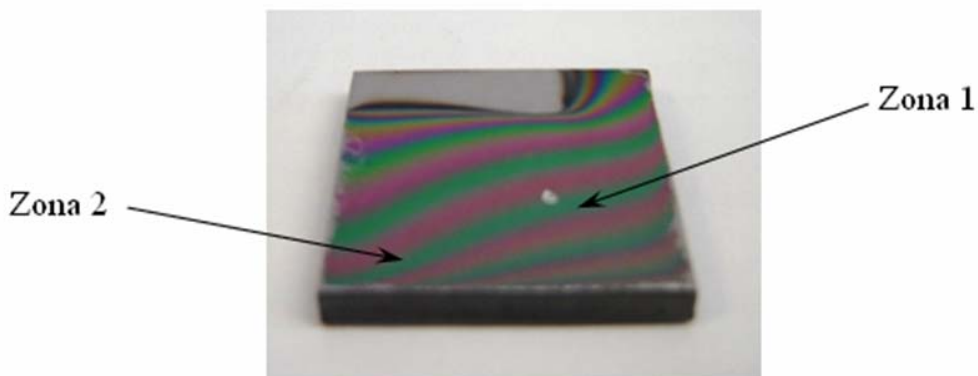


Figura 4.11 Muestra A8.

Tabla VII Resultados de EDS para la muestra A8

Muestra A8 (200 W)			
	Zona 1	Zona 2	20 kV
Elemento	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)
Si	15.57	15.00	10.40
Al	35.23	35.16	28.85
O	24.06	25.12	12.60
N	19.33	18.65	12.77
C	5.81	6.07	4.86
Fe	-	-	30.52
Total	100	100	100

El análisis realizado a 20 kV presenta una ligera variación en el contenido de hierro y en el contenido de aluminio, aproximadamente 2% para ambos elementos, en la muestra A7 se observa menos aluminio y más hierro, mientras que en la muestra A8 se observa lo contrario, más aluminio y menos hierro. Esto indica una ligera variación en el espesor de la película del orden de algunas décimas de nanómetro.

Muestra A9

Los resultados de espectrometría de energía dispersiva para la muestra A9 presentan un ligero cambio en las composiciones de todos los elementos de entre el 1 y 2%, como puede verse en la figura 4.12 y la tabla VIII. Esto podría deberse a

que esta muestra se elaboró con el porcentaje más alto de gas reactivo, así como también el mayor flujo y la mayor presión de trabajo, pero en términos generales no son cambios en órdenes de magnitud y se puede pensar que las propiedades no serán significativamente diferentes tal como se observa en la tabla VIII.

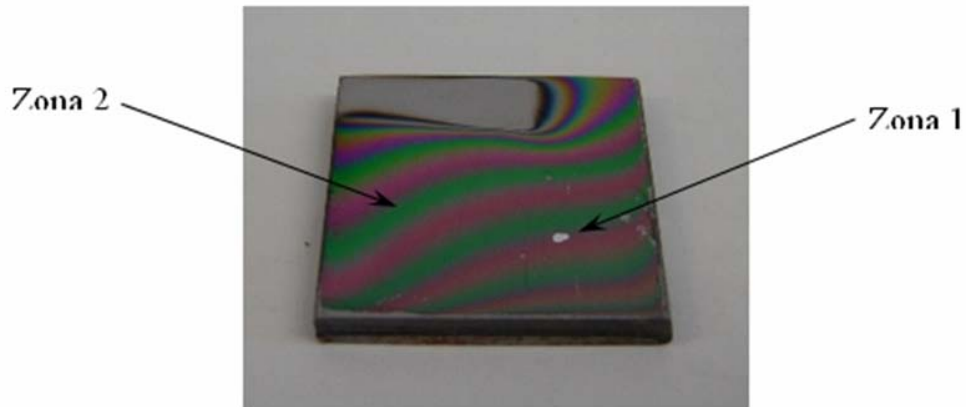


Figura 4.12 Muestra A9.

Tabla VIII Resultados de EDS para la muestra A9.

Muestra A9 (200W)			
	Zona 1	Zona 2	20 kV
Elemento	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)
Si	16.02	15.47	10.98
Al	34.89	35.07	28.57
O	22.34	21.81	10.89
N	21.57	21.35	13.34
C	5.18	6.30	4.27
Fe	-	-	31.94
Total	100	100	100

Muestra A6 (Sin gas reactivo N₂)

Durante el desarrollo experimental se elaboró una muestra sin gas reactivo para poder determinar la eficiencia de evaporación con respecto al gas reactivo (N₂). La figura 4.13 y la tabla IX muestran los resultados del análisis de composición de la muestra A6, como puede verse, los dos principales componentes de la película son el aluminio y el silicio, estos resultados son congruentes con la composición del blanco. Con esto podemos comprobar que la evaporación está siendo eficiente.

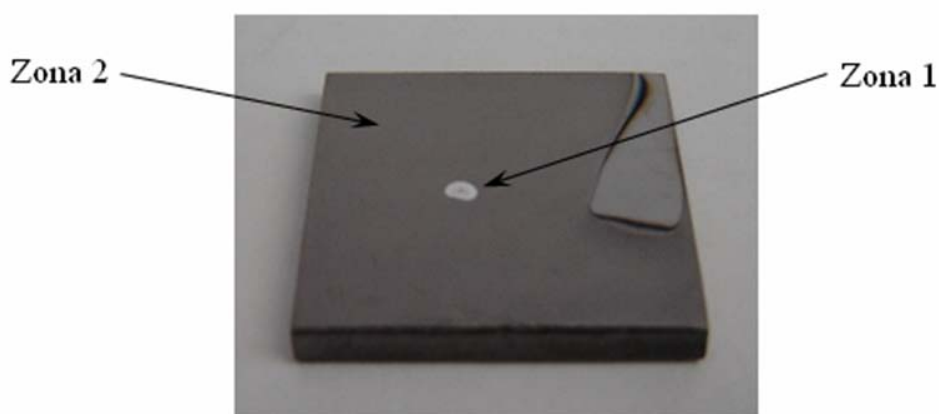


Figura 4.13 Muestra A6.

Tabla IX Resultados de EDS para la muestra A6.

Muestra A6		
	Zona 1	Zona 2
Elemento	(% en peso)	(% en peso)
Si	23.40	22.63
Al	67.23	66.45
O	6.02	6.95
N	1.17	1.84
C	2.18	2.13
Total	100	100

Como puede observarse en las figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12 anteriormente mostradas y que corresponden a las muestras A5, A7, A8 y A9 respectivamente, presentan un patrón de coloración tipo arcoiris. Este efecto se considera que puede deberse a una variación en el espesor de la película, la causa de esta diferencia de espesor no puede determinarse fácilmente y podría constituir un trabajo completo diferente por lo que en esta tesis sólo se considerará como una problemática pendiente. Adicionalmente a esta teoría se agrega que al observar la película, ésta refleja la luz de forma distorsionada.

Paralelamente, también se observa que en los bordes del sustrato la película se desprende (figura 4.14), esto es a causa de que la cantidad de material que es depositado es muy abundante y se generan esfuerzos internos en la película, lo que es de la misma forma un indicativo de que la película posee una buena dureza.

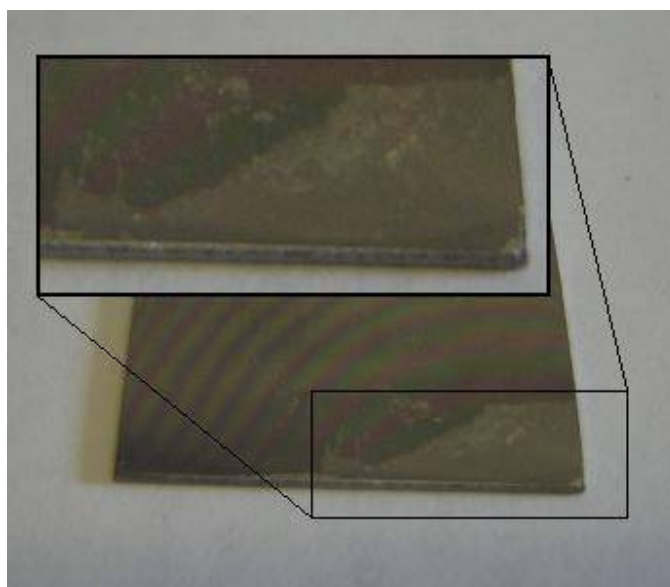


Figura 4.14 Desprendimiento de la película debido a los esfuerzos internos.

Para una visualización más práctica y sencilla de los datos, se anexan a continuación unas tablas, X y XI, que agrupan los datos de cada una de las zonas de estudio.

Tabla X Comparativo de composición en la zona 1.

Zona 1		Muestras				
		A5	A7	A8	A9	A6
Elementos	Si	14.20	15.21	15.57	16.02	23.40
	Al	32.65	36.31	35.23	34.89	67.23
	O	32.45	22.19	24.06	22.34	6.02
	N	9.83	19.09	19.33	21.57	1.17
	C	10.87	7.20	5.81	5.18	2.18
	Fe	-	-	-	-	-

Tabla XI Comparativo de composición en la zona 2.

Zona 2		Muestras				
		A5	A7	A8	A9	A6
Elementos	Si	14.33	15.42	15.00	15.47	22.63
	Al	34.00	35.81	35.16	35.07	66.45
	O	33.54	24.02	25.12	21.81	6.95
	N	8.52	17.80	18.65	21.35	1.84
	C	9.60	6.94	6.07	6.30	2.13
	Fe	-	-	-	-	-

Composición química del blanco

En la figura 4.15 se puede observar un espectro obtenido en el equipo de espectroscopía de energía dispersiva, en el que se presenta la composición del blanco.

Teóricamente, la composición nominal del blanco es de 70% aluminio y 30% silicio en peso ya que se partió de una mezcla de polvos con estas proporciones en peso, pero el espectro obtenido mediante EDS, mostrado en la figura 4.15, muestra que es de 63.37% de Al y 36.63% de Si. Esta variación en porcentajes puede justificarse principalmente señalando que los blancos no poseen una distribución de los elementos totalmente homogénea, a pesar de que se buscaron las condiciones de fabricación para conseguirlo [34] y posiblemente la zona de análisis es más rica en silicio que la composición nominal; por otro lado, debe considerarse que el análisis mediante EDS es semicuantitativo. Así pues para

reducir el margen de error y garantizar el resultado químico desde un punto de vista cuantitativo, debería emplearse otra técnica, por ejemplo ICP, para cuantificar los elementos con mayor exactitud

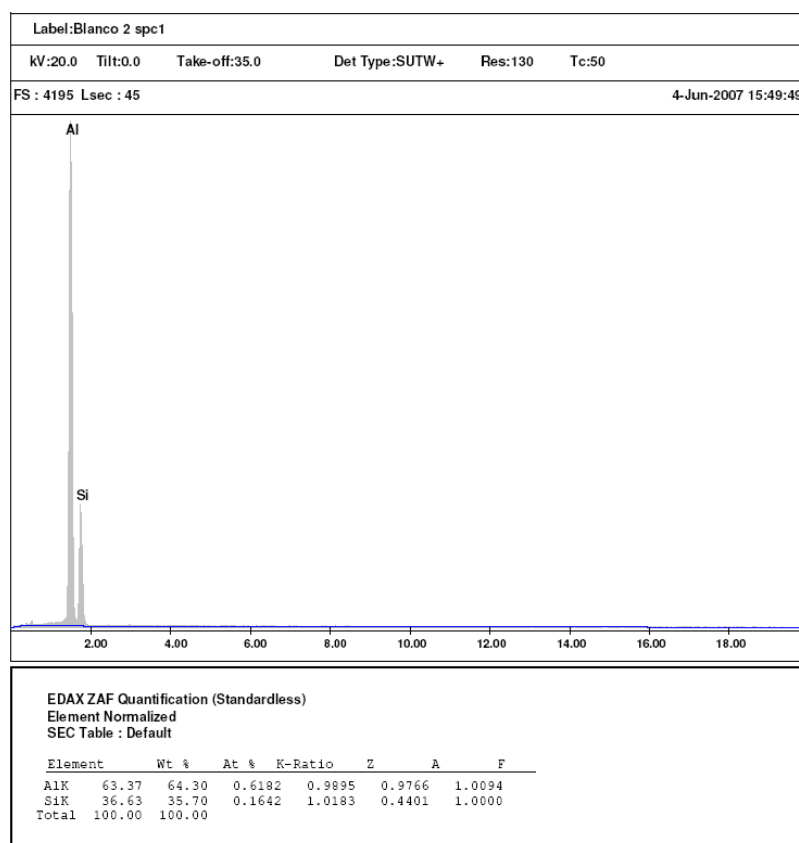


Figura 4.15 Espectro de la composición del blanco.

4.3.2 Espesor

Los espesores de las muestras fueron medidos con un perfilómetro, éste equipo realiza un barrido del borde de la película. Por lo tanto, para realizar esta prueba, se debe elaborar una película en la que exista un trozo de vidrio que cubra una parte del sustrato, con el fin de crear una zona en la que no exista recubrimiento y así, el perfilómetro pueda llevar a cabo un barrido que inicie en el sustrato y

termine en la película, para que de esta manera sea capaz de hacer una medición del grosor del recubrimiento, como se puede apreciar en la figura 4.16.

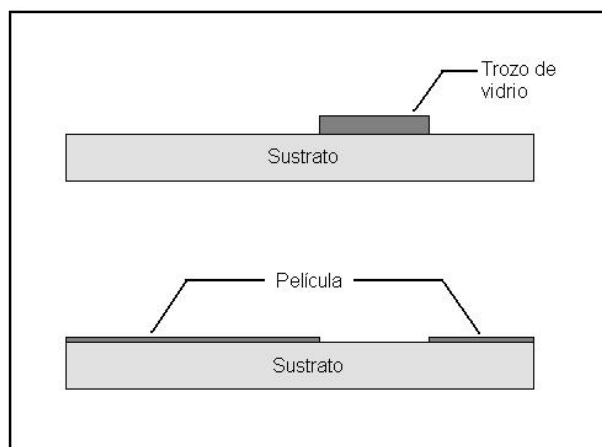


Figura 4.16 Configuración del sustrato para medición de espesor.

En la tabla XII se presentan los resultados de espesor obtenidos. Se puede observar que en la muestra A8 se obtuvo el mayor espesor, pero debido a que no existen antecedentes acerca de espesores de películas de SIALON y además, los valores obtenidos experimentalmente son tan pequeños, no es posible hacer una relación entre el espesor y alguno de los parámetros de fabricación.

Tabla XII Espesores de los recubrimientos de las muestras A5-A6.

Muestra	Espesor (Å)
A5	8.77
A6	8.24
A7	9.25
A8	9.68
A9	9.31

4.3.3 Morfología y Porosidad

Para determinar la morfología y la porosidad de las películas, fue necesario emplear la técnica de AFM (Capítulo II). De esta técnica se genera una imagen de la superficie del recubrimiento, la cual es muy útil para poder analizar sus propiedades.

Muestra A5

Se muestra en la figura 4.17 la imagen obtenida por AFM de la muestra A5 a diferentes aumentos así como bi y tri-dimensional. En la imagen de la derecha (tres dimensiones) de la figura 4.17 se puede ver el estado de la superficie, así como la distribución de los poros. La superficie está llena de surcos, debido posiblemente a que en la muestra A5, se trabajó con una potencia de 300 W, la cual es demasiado alta para el proceso, como se comentó en apartados anteriores. Se tiene como teoría que los surcos generados en la superficie son consecuencia de un exceso de tensión en la superficie de la película, que es generada a causa de una depositación muy abundante de material en la superficie del sustrato, la cual a su vez, puede ser causada por el alto potencial utilizado durante la prueba.

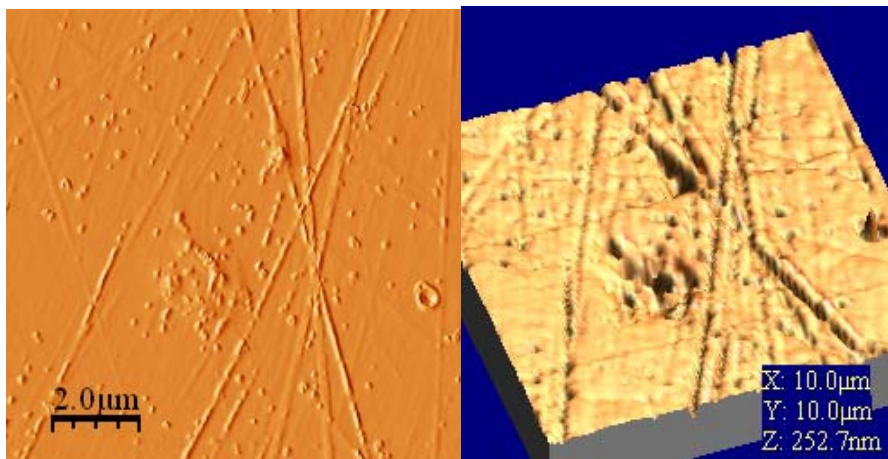


Figura 4.17 imagen de AFM de A5 tamaño 10 x 10 μm .

Muestras A7, A8 y A9

En las imágenes de AFM de las muestras A7, A8 y A9, mostradas en las figuras 4.18, 4.19 y 4.20 respectivamente, se puede observar que la rugosidad de la película en todos los casos es bastante uniforme. De la observación de las imágenes se puede establecer que la rugosidad es de escala nanométrica, por lo tanto, a macroescala, la película se presenta altamente lisa. La uniformidad que se muestra en el lado izquierdo de las imágenes, es buen indicativo de que la película es compacta y con posibilidad de poseer dureza elevada. También se aprecia que no tiene porosidad importante, inclusive a escala nanométrica.

El área de barrido de la muestra A5 es mucho más grande que las de A7, A8 y A9, se ha de considerar este aspecto en un posible análisis comparativo entre las muestras, pues las rugosidades entre la primera y las últimas no son equiparables

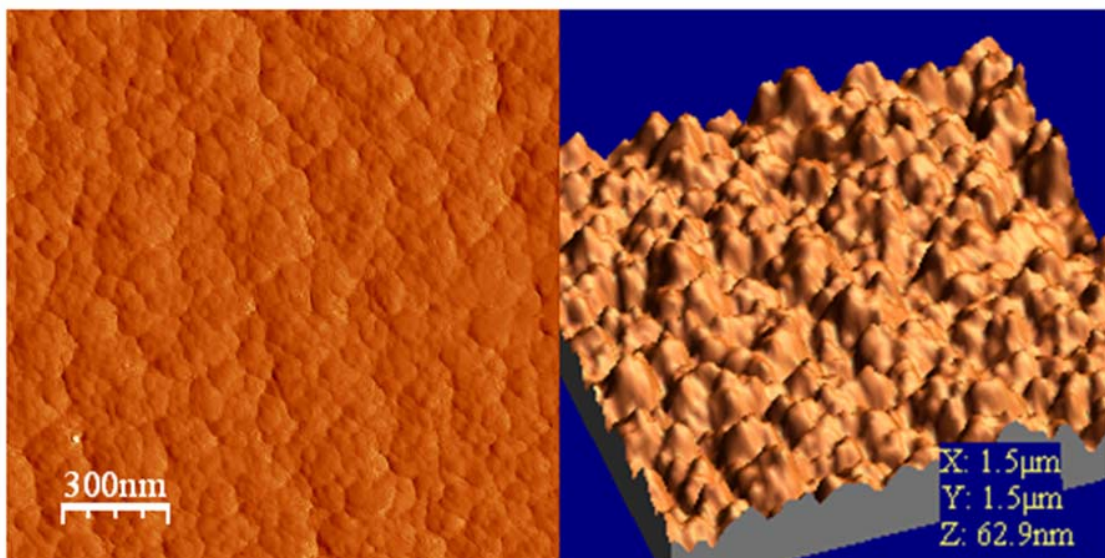


Figura 4.18 Imagen de AFM de A7 tamaño 1.5 x 1.5 µm.

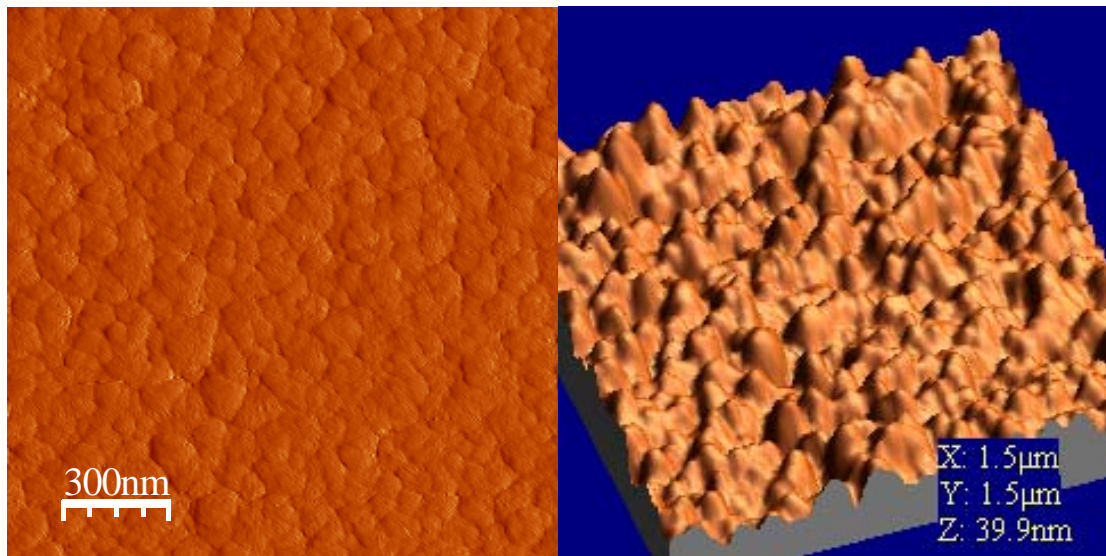


Figura 4.19 Imagen de AFM de A8 tamaño 1.5 x 1.5 µm.

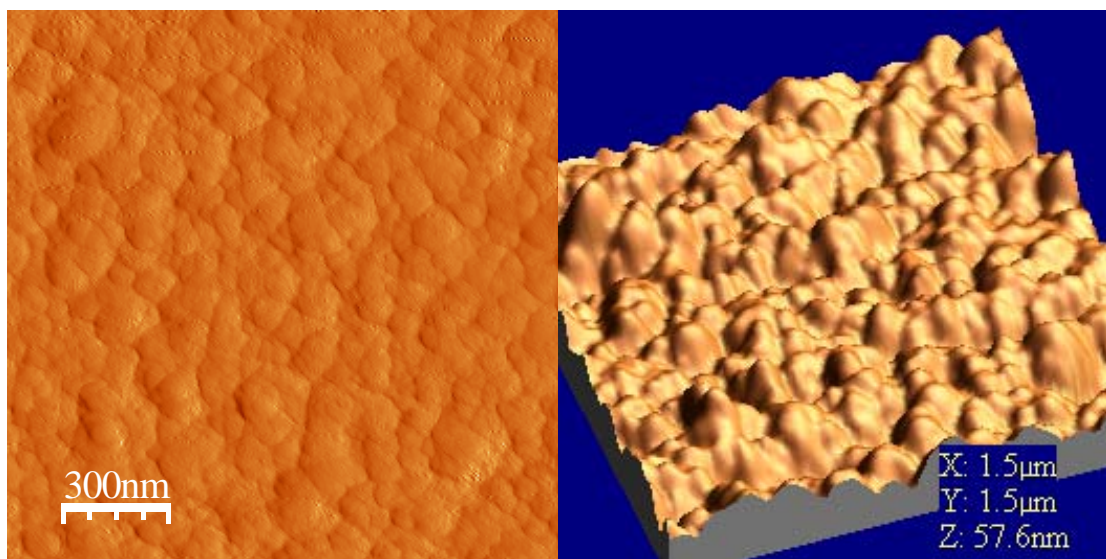


Figura 4.20 Imagen de AFM de A9 tamaño 1.5 x 1.5 µm.

4.3.4 Estructura cristalina (DRX)

En la figura 4.21 se presentan los patrones de difracción de las muestras 4, 7, 8 y 9. Adicionalmente, se han marcados los valores de 2θ en los que se presentan los planos de difracción más intensos del nitruro de silicio (Si_3N_4), 2θ con el pico más intenso en 45.0606° y al aluminio, 2θ con el pico más intenso 44.9884° . Se puede identificar la presencia de estos dos compuestos en todos los recubrimientos, en mayor o menor cantidad (a excepción de la muestra 8, que no se aprecian estos picos). Adjuntamente, alrededor de 23° se puede observar la aparición de un pico muy ancho o poco definido, que confirma la presencia de un material amorfo. Estos son los picos principales en los que se encuentran estos materiales, la muestra que presenta los picos más pronunciados es la muestra 4, las muestras 7 y 9 presentan estos picos igualmente, pero de una intensidad menor, asociado al grado de cristalinidad de cada película. Lo anterior muestra que las condiciones en que fueron realizados cada uno de los depósitos afectan sobre la estructura de las fases presentes en la película.

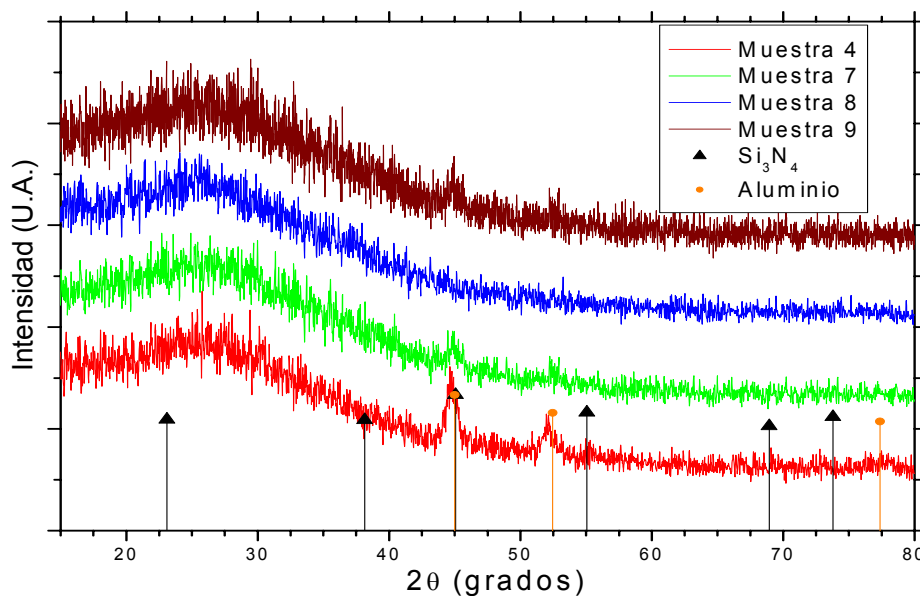


Figura 4.21 Difractograma que muestra las fases de Si_3N_4 y Al.

Es evidente que la muestra 8 no presenta picos definidos, por lo tanto para este caso se puede concluir que los parámetros de operación empleados en este depósito produjeron una película totalmente amorfa,

4.3.5 Dureza

Las pruebas de dureza se llevaron a cabo generando una matriz de 2 x 2 en la muestra y haciendo un indentación en cada punto con carga variable, para de esta manera tener un promedio de las cuatro marcas y poder reportar un valor de dureza confiable.

La tabla XIII muestra los resultados de dureza obtenidos mediante las pruebas de nanoindentación que se realizaron a las muestras A5, A7, A8, y A9. La literatura señala una dureza para el SIALON cercana a los 15 GPa [37,38], cabe también mencionar que este valor de dureza está referido a los SIALONES con estructura cristalina, y como los recubrimientos obtenidos durante el estudio de esta tesis, resultaron con un alto nivel de amorfismo y bajo nivel de cristalinidad, como se presentó en el apartado anterior, se puede decir que la dureza que presentan las películas es buena, considerando esto último. Una manera de promover la cristalinidad de los recubrimientos, podría ser realizando un tratamiento térmico a los mismos, promoviendo la difusión atómica y por lo tanto, fomentando el orden y la cristalinidad del recubrimiento.

Tabla XIII Valores de dureza de las muestras.

Muestra	Dureza (GPa)
A5	5.65
A7	4.78
A8	4.91
A9	5.34

CONCLUSIONES

Para realizar este trabajo de tesis se controlaron algunos de los parámetros del proceso de RF Sputtering para sintetizar recubrimientos de SIALON, estos parámetros fueron: el flujo del gas reactivo nitrógeno, el flujo del gas argón, el potencial de polarización aplicado al sustrato y la potencia de la fuente de radio frecuencia. Con base a la investigación bibliográfica realizada previamente, el desarrollo experimental de esta tesis y del análisis de los resultados de las pruebas de caracterización, se observa que la incorporación de oxígeno en los recubrimientos se produce aún cuando no existe un flujo de oxígeno introducido de manera intencional dentro de la cámara. La presencia de un flujo de gas reactivo en la cámara de vacío, en este caso nitrógeno, permite la formación de recubrimientos que contienen una cierta cantidad de nitruros, además de nitrurar parte de la superficie del blanco. El contenido de silicio en el blanco de evaporación afecta a la eficiencia de generación del plasma, puesto que al ser un material no conductor entorpece el paso de corriente a través del blanco.

Por lo tanto, podemos concluir, que la obtención de recubrimientos de SIALON por medio de la técnica de RF Sputtering sí es posible, logrando así el objetivo principal de ésta tesis.

Ésta conclusión se basa en las pruebas de caracterización realizadas a las películas obtenidas, las cuales indican que los recubrimientos elaborados tienen un alto grado de amorfismo, lo cual genera que la dureza alcanzada sea de 5 Gpa aproximadamente; siendo ésta comparable con la dureza del acero. También se encontró que se genera la fase de nitruro de silicio, que es la mayor responsable de conferir las propiedades de dureza al SIALON. Se observó por medio de microscopía que la superficie del recubrimiento es lisa y homogénea; lo cual indica que la depositación es también homogénea. Éstas características señalan que se cumplió uno de los objetivos específicos en la caracterización de los recubrimientos.

También se concluye que el uso de blancos de evaporación elaborados por medio de metalurgia de polvos convencional para la obtención de los recubrimientos de

SIALON es posible y que esto genera una ventaja sobre los blancos elaborados mediante otras técnicas, ya que pueden ser elaborados en composiciones que no se podrían lograr o sería muy costoso con otra técnica.

Los siguientes temas quedan como problemática pendiente. Determinar las causas que generan la coloración en la superficie del recubrimiento. Establecer el efecto que tiene la cantidad de silicio que se encuentra en el blanco de evaporación. La implementación de un magnetrón de barrido en el equipo de Sputtering para comprobar si es posible trabajar con presiones por debajo del orden de 10^{-2} . Evaluar el grado de tensión superficial que pueda existir en la superficie del recubrimiento para determinar las causas de las estrías en la superficie del recubrimiento.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. F. DRUCKER, The Age of Discontinuity, Harper & Row, 1968.
2. R. Á. VARGAS, F. J. ESPINOZA, Structural and Chemical Composition of Si-Al Oxy-Nitride Coatings Produced by Reactive DC Magnetron Sputtering, 2005.
3. W. E. LEE, W. M. RINFORTH, Ceramic microstructure, Chapman And Hall, 2000.
4. X.-J. LIU, X.W. SUN, J.J. ZHANG, X.P., PU, Q.M. GE, L.P. HUANG, Mater. Res. Bull. 2003, 1939-1948.
5. PANNEERSELVAM, K.J. RAO, A microwave method for the preparation and sintering of β' -SiAlON, Mater. Res. Bull. 2003, 663-674.
6. K. H. JACK, Sialons and related nitrogen ceramics, J. Mater. Sci. 1976, 1135-1158.
7. <http://www accuratus.com/sialon.html>.
8. ASM Handbook, Vol. 5, Surface Engineering, 1999.
9. J. BLUNT, S. GAINGER, Engineering Coatings: Design and Application, Woodhead, 1998 .
10. E. RAUB, Galvanotechnik, 1984.
11. H. GARISHER, R.P. TISHERZ, Elektrocheamic, 1957.
12. <http://www.thermisch-sputten.nl>.
13. http://www.twi.co.uk/j32k/unprotected/band_1/surf22.html.
14. <http://www.aludra.nl>.
15. J.E. HARPER, Ion Beam Sputtering, Thin Film Processes, Academic Press, 1978, 175-206.
16. R.E. LEE, Microfabrication by Ion Beam Etching, J. Vac. Sci. Technol., Vol 16, 1979, 164-170.
17. R.W. BERRY, P.M. HALL, M.F. HARRIS, Thin Film Technology, Van Nostrand, 1968.
18. R.J. HILL, Physical Vapor Deposition, 1986.

-
- 19.** J.L. VOSSEN, J.J. CUOMO, *Glow Discharge Sputter Deposition, Thin film Processes*, Academia Press, 1978, 12-73.
 - 20.** J.A. THORTON, *Coating Deposition by Sputtering, Deposition Technologies for Thin Films and Coatings*, 1982, 170-243.
 - 21.** J.E. SUNDGREN, B.O. JOHANSSON, S.E. KARLSSON, H.T.G. HENTZELL, *Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide I: Influence of Process Parameters on Film Composition*, *Thin Solid Films*, Vol 105, 1983, 353-366.
 - 22.** J.E. SUNDGREN, B.O. JOHANSSON, S.E. KARLSSON, H.T.G. HENTZELL, *Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide II: Morphology and Structure*, *Thin Solid Films*, Vol 105, 1983, 367-384.
 - 23.** J.E. SUNDGREN, B.O. JOHANSSON, S.E. KARLSSON, H.T.G. HENTZELL, *Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide III: Influence of Substrate Bias in Composition and Structure*, *Thin Solid Films*, Vol 105, 1983, 385-393.
 - 24.** S.L. RHODE, S.A. BARNETT, C.H. CHOI, *An Ultrahigh Vacuum, Low-Energy Ion Assisted Deposition System for III-V Semiconductor Film Growth*, *J. Vac. Sci. Technol.* Vol 7, 1989, 2273-2279
 - 25.** <http://www.unl.edu/CMRAcfem/interact.htm>
 - 26.** <http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe/Interact-Effects.html>
 - 27.** F. GIESSIBL, *Advances in Atomic Force Microscopy, Reviews of Modern Physics* 75, 2003, 949-983.
 - 28.** Q. ZHONG, D. INNIS, K. KJOLLER, V. B. ELINGS, *Surf. Sci. Lett.* 290, 1993, 688.
 - 29.** P. HINTERDORFER, Y. F. DUFRÊNE, *Nature Methods*, 2006.
 - 30.** P. M. HOFFMANN, A. ORAL, R. A. GRIMBLE, H. Ö. ÖZER, S. JEFFERY, J. B. PETHICA, *Proc. Royal Soc*, 2001, 1161.
 - 31.** A.C. FISCHER-CRIPPS, *Nanoindentation*, Springer: New York, 2004.
 - 32.** W.C. OLIVER, G.M. PHARR. *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology.* *J. Mater. Res*, 2004.

-
- 33.** J. PUTHOFF, University of Wisconsin – Madison, 2007.
 - 34.** P. OLVERA, Obtención de blancos de Al/Si mediante pulvimetalurgia para la producción de recubrimientos Si-Al-O-N, 2007.
 - 35.** D. R. LIDE, Handbook of Chemistry and Physics, Editor-in-Chief, 1999-2000.
 - 36.** http://www.mems.louisville.edu/lutz/resources/tables/RF_Table.html.
 - 37.** http://www.hitachimetals.com/product/ceramics/sialon/sialon_properties.pdf.
 - 38.** <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=3002>.