

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
ESCUELA DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

UNIDAD VALLE DE LAS PALMAS
INGENIERÍA AEROESPACIAL



Obtención de los parámetros en la síntesis de blancos de Si – Al para la deposición de películas delgadas de SiAlON mediante la técnica de sputtering para aplicaciones aeroespaciales

Tesis que presenta
Est. Raúl Pasten Espinoza

Para obtener el grado de
Ingeniero Aeroespacial

Director de la tesis:
MC. Benjamín González Vizcarra
Co director - Revisores:
Dr. Emilio Hernández Martínez
MC. Miriam Siqueiros Hernández

ÍNDICE

Lista de Abreviaturas	- 7 -
1.- Resumen	- 11 -
2.- Introducción.....	- 16 -
3.- Antecedentes.....	- 21 -
3.1 Materiales Cerámicos.	- 21 -
3.2 Definición de Cerámico avanzado.....	- 21 -
3.3 Características de los Cerámicos avanzados.....	- 23 -
3.4 Materias primas para la fabricación de cerámicas avanzadas.....	- 23 -
3.5 Otros trabajos similares.....	- 26 -
3.6 Cerámico avanzado SiAlON a partir del Nitruro de Silicio.....	- 29 -
3.6.1 Composición del SiAlON	- 34 -
3.6.1.1 Fase 1: β -SiAlON	- 34 -
3.6.1.2 Fase 2: α -SiAlON	- 35 -
3.6.1.3 Fase 3: O-SiAlON.....	- 35 -
3.6.1.4 Fases combinadas de α : β -SiAlON	- 35 -
3.6.2 Diagrama de Fases	- 36 -
3.6.3 Estructura cristalina.....	- 36 -
3.6.4 Propiedades del SiAlON.....	- 37 -
3.6.5 Aplicaciones	- 40 -
3.6.6 Cerámicas Recubiertas	- 40 -
3.7 Recubrimientos	- 42 -
3.7.1 Factores de selección.....	- 42 -
3.7.1.1 Entorno de servicio	- 42 -
3.7.1.2 Mecanismos de protección	- 43 -
3.7.1.3 Compatibilidad química y mecánica.....	- 43 -
3.7.1.4 Método para la aplicación del revestimiento.....	- 44 -
3.7.1.5 Control de calidad del revestimiento	- 44 -
3.7.1.6 Capacidad para que el revestimiento sea reparado.....	- 44 -
3.8 Los materiales de revestimiento	- 45 -
3.8.1 Óxidos	- 45 -
3.9 Técnicas de para la obtención de recubrimientos y tipos deposición.....	- 46 -
3.9.1 Deposición mediante técnicas de Proyección Térmica.....	- 46 -

3.9.1.1 Proyección térmica de alta velocidad con combustible oxígeno HVOF.	- 47 -
3.9.1.2 Proceso de comparación.	- 48 -
3.10 Deposición Química de Vapor	- 49 -
3.10.1 Principios de la Deposición Química de Vapor	- 49 -
3.10.2 Reacciones de la Deposición Química de Vapor	- 50 -
3.10.3 Proceso y equipamiento CVD	- 50 -
3.10.3.1 Proceso activación térmica CVD	- 50 -
3.10.3.2 Proceso de activación Plasma CVD	- 51 -
3.10.3.3 Proceso de activación Laser CVD.....	- 52 -
3.10.4 Reacciones y Materiales típicos por Deposición Química de Vapor.	- 53 -
3.10.5 Ventajas y desventajas de la Deposición Química de Vapor (CVD)	- 53 -
3.11 Deposición Química de Vapor Mejorado por Plasma (PECVD)	- 54 -
3.11.1 Descripción del Proceso de Deposición Química de Vapor Mejorado por Plasma-	55
3.11.2 Tipos de Sistemas de Deposición Química de Vapor Mejorado por Plasma	- 57 -
3.12 Deposición de Vapor Física PVD	- 58 -
3.12.1 Superficies Tecnológicas (Reales)	- 59 -
3.12.2 Crecimiento de Película Atómica.....	- 61 -
3.13 Deposición al Vacío, Evaporación Reactiva, y Evaporación de Gas	- 61 -
3.13.1 Deposición al Vacío	- 62 -
3.13.2 Fundamentos de la vaporización térmica.....	- 63 -
3.13.2.1 Presión de equilibrio de vapor	- 63 -
3.13.2.2 Tasa de Vaporización (Velocidad)	- 64 -
3.13.2.3 Distribución del flujo de vapor en la vaporización.....	- 65 -
3.13.3 Evaporación Reactiva.....	- 66 -
3.13.3.1 Evaporación Reactiva Activada	- 67 -
3.13.4 La Evaporación de Gas y Partículas Ultrafinas	- 68 -
3.13.4.1 Equipos de proceso de evaporación.....	- 68 -
3.13.4.2 Cámara de Procesamiento.....	- 70 -
3.13.4.3 Proceso de Control y Seguimiento.....	- 70 -
3.13.5 Ventajas y limitaciones de los procesos de deposición al vacío	- 71 -
3.14 Deposición Electrolítica.....	- 72 -
3.15 Deposición mediante la Técnica de Sputtering.....	- 73 -

3.15.1 Descarga Luminiscente Sputtering.....	- 75 -
3.15.2 Consideraciones respecto al Blanco	- 77 -
3.15.3 Plasma generado dentro del equipo Sputtering	- 77 -
3.15.4 Efectos de Los Parámetros de Proceso en la Microestructura de las Películas..	- 79 -
3.15.5 Deposición de Sputtering Reactiva y Control de Procesos	- 82 -
3.15.5.1 Procesos Reactivos vs No reactivos.....	- 82 -
3.15.5.2 Modos básicos de Deposición Sputtering Reactiva	- 83 -
3.15.5.2.1 Sputtering en el modo de Cátodo Compuesto Recubierto	- 83 -
3.15.5.2.2 Sputtering en el modo de Cátodo metálico	- 84 -
3.15.5.2.3 Control del Procesos de deposición Sputtering Reactiva	- 84 -
3.15.6 Técnicas de deposición mediante Sputtering	- 86 -
3.15.6.1 Sputtering de Diodo DC	- 87 -
3.15.6.1.1 Aplicaciones	- 87 -
3.15.6.1.2 Ventajas y Limitaciones de Sputtering de Diodo DC	- 87 -
3.15.6.2 Sputtering de Radio-Frecuencia.....	- 88 -
3.15.6.2.1 Ventajas y limitaciones de la técnica de Sputtering de Radio-Frecuencia....	- 89 -
3.15.6.3 Sputtering de Triodo	- 89 -
3.15.6.3.1 Ventajas y limitaciones de la técnica de Sputtering de Triodo	- 90 -
3.15.6.4 Sputtering de Magnetron	- 90 -
3.15.6.4.1 Ventajas y Limitaciones de la Técnica de Sputtering de Magnetron.....	- 93 -
3.15.7 Aplicaciones de las películas obtenidas por la Técnica de Sputtering	- 94 -
3.16 Técnica de deposición Sputtering para esta tesis	- 95 -
3.16.1 El Proceso de Sputtering	- 95 -
3.16.2 Configuración Inicial de la técnica de Sputtering	- 96 -
3.16.3 Sputtering de Diodo asistido por un campo Eléctrico.....	- 98 -
3.16.4 Proceso Reactivo y No Reactivo	- 99 -
3.16.5 Sistema de Deposición.....	- 100 -
3.16.5.1 Cámara de vacío, Sistema de Bombeo y Control de Presión	- 101 -
3.16.5.2 Cátodos, estructura y montaje	- 101 -
3.16.5.3 Fuente de Alimentación	- 102 -
3.16.5.4 Control de Espesores de las películas obtenidas.....	- 102 -
4 Objetivos y Metas	- 105 -
4.1 Objetivos Específicos	- 105 -

4.2 Justificación.....	- 105 -
5 Técnicas de caracterización	- 106 -
5.1 Pruebas y Caracterización de Recubrimientos	- 107 -
5.1.1 Medición de Espesores de Recubrimiento Utilizando Técnicas ópticas.....	- 107 -
5.1.2 Reflexión	- 108 -
5.2 Evaluación de las propiedades mecánicas de las películas delgadas.....	- 109 -
5.2.1 Ensayo de Tracción Uniaxial de las Películas	- 110 -
5.2.2 Fluencia Uniaxial y Prueba de Películas	- 111 -
5.2.3 Evaluación de películas adherentes a sus sustratos.....	- 112 -
5.2.3.1 Pruebas de Indentación	- 112 -
5.2.3.2 Nanoindentación: Método de Oliver y Pharr	- 113 -
5.4 Difracción de polvos de Rayos X	- 116 -
5.4.1 Equipo de DFX.....	- 117 -
5.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	- 119 -
5.5.1 Proceso de Barrido.....	- 120 -
5.5.2 Electrones Secundarios.....	- 122 -
5.5.3 Electrones Retrodispersos	- 122 -
5.5.4 Luminiscencia del Cátodo	- 123 -
5.5.5 Generación de Rayos X	- 123 -
5.5.6 Ventajas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	- 123 -
5.6 Microscopia de fuerza atómica	- 123 -
5.6.1 Modos de Operación del AFM.....	- 126 -
5.6.2 Medición de Curvas de Fuerza – Distancia.....	- 127 -
5.6.3 Átomos Individuales en la Superficie	- 128 -
6 Desarrollo Experimental.....	- 130 -
6.1.1 Aluminio	- 131 -
6.1.2 Silicio	- 133 -
6.2 Etapa 1: Procesamiento de los blancos de Al y Si	- 135 -
6.2.1 Proceso de pesado de los polvos de Al/Si	- 135 -
6.2.2 Proceso de Molienda de las hojuelas de Silicio y mezcla de los polvos de Al y Si	- 135 -
-	
6.2.3 Compactación de la mezcla de polvos.....	- 136 -
6.2.4 Proceso de sinterización de los blancos.....	- 137 -

6.3 Etapa 2: Deposición por medio de la técnica de Sputtering DC	- 138 -
6.3.1 Equipo Sputtering DC para deposición de películas delgadas	- 138 -
6.3.2 Características de los sustratos	- 139 -
6.3.3 Operación previa a la deposición por Sputtering.....	- 140 -
6.3.4 Parámetros de Flujo de Gases y Voltaje de Deposición	- 140 -
6.4 Etapa 3: Caracterización de los Recubrimientos de SiAlON	- 142 -
6.4.1 Equipo Difractómetro de Rayos X (DRX)	- 143 -
6.4.2 Equipo Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)	- 143 -
6.4.3 Equipo Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	- 143 -
6.4.4 Espesores.....	- 144 -
6.4.5 Ensayos de Nanoindentación.....	- 144 -
7 Análisis de Resultados Esperados	- 148 -
8 Conclusiones.	- 151 -
9 Recomendaciones para investigaciones posteriores	- 156 -
10 Bibliografía.	- 158 -

Lista de Abreviaturas

SiAlON	Nitruro de Silicio + Alúmina Si_3N_4 - Al_2O_3
CET	Coeficiente de Expansión Térmica
AlN	Nitruro de Aluminio
CVD	Chemical Vapor Deposition (Deposición de Vapor Química)
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
IC	Integrated Circuit (Circuito Integrado)
ARE	Evaporación Reactiva Activada
SWE	Elipsometría de Longitud de onda única
SCCM	Centímetros Cúbicos por Minuto Estándar

Dedicatoria.

Esta tesis va dedicada a:

A mi padre y madre Rosa Angélica y Miguel Raúl

A mi hermano Daniel.

Por su apoyo en todo momento y la entrega incondicional de ellos hacia mí durante toda mi formación profesional sin el cual no hubiera sido posible.

“Nunca dudes de ti, porque aunque no lo creas, todo lo que existe a nuestro alrededor, lo crearon personas no más inteligentes que tú”.

Agradecimientos.

- Quiero agradecer a la Escuela de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología Unidad Valle de Las Palmas por haberme proporcionado tanto la formación como el curso de Ciencias de Los Materiales de 5to semestre impartido por el M. en C. Benjamín González Vizcarra que gracias a este me despertó el interés por realizar mi tesis, una investigación acerca del tema en cuestión:

“Obtención de los Parámetros en la Síntesis de Blancos de Si – Al para la Deposición de películas delgadas de SiAlON mediante la técnica de Sputtering para aplicaciones Aeroespaciales”.

- Al M. en C. Benjamín González Vizcarra que me apoyo tanto en cuanto a la documentación y la investigación así como el asesoramiento continuo e importantes aportaciones para el desarrollo y revisión del proyecto.
- A mis compañeros de clase, con los que compartí conocimientos, amistad, conocimiento y en parte a la motivación que me dieron en muchos casos para realizar este trabajo.
- Quiero agradecer al CA de "Optimización de sistemas Mecánicos" por haberme apoyado en el desarrollo de la tesis “Obtención de los parámetros en la síntesis de blancos de Si – Al para la deposición de películas delgadas de SiAlON mediante la técnica de sputtering para aplicaciones aeroespaciales”, por medio del proyecto financiado síntesis y caracterización de refractarios con fase Mullita, a partir de materias primas convencionales con aplicaciones ingenieriles (*Térmicas, Tribológicas y Eléctricas*) de la 19a. Convocatoria Interna de apoyo a Proyectos de Investigación de la Universidad Autónoma de Baja California con clabe 351/6/C/46/19.

Finalmente, A mi alma mater, la Universidad Autónoma de Baja California por permitirme formarme durante toda mi carrera como ingeniero Aeroespacial.

Capítulo 1

1.- Resumen

En la actualidad, con los grandes avances en la tecnología, como ingeniero Aeroespacial, en la rama de los cerámicos avanzados tenemos la demanda de desarrollar técnicas que nos ayuden a mejorar las prestaciones y las características de los materiales. Los materiales cerámicos pueden subclasificarse en dos grupos: Tradicionales y Avanzados, los cuales con el uso de tecnología y principios teóricos así como materias primas pueden procesarse usando distintas técnicas (Metalurgia de polvos, sinterizado, evaporación catódica, etc.), para obtener un material final que cumpla con ciertos objetivos mejorando el entorno en el que se aplica. Debido a sus características únicas, las cuales ya cumplen con un protagonismo en nuestros días, son sustituyentes de otros materiales y dan lugar a innovaciones futuras.^[1] El SiAlON es un cerámico avanzado con características refractarias de alta temperatura, alta resistencia al choque térmico, alta resistencia al desgaste y a la corrosión.

En la tesis presente se pretende realizar el estudio de los parámetros para la síntesis de recubrimientos de SiAlON, los cuales deberán fabricarse con procesos cuidadosos, así como funcionar con eficiencia en diversas situaciones tales como a presión, temperatura y viscosidad del fluido. Además se pretende innovar la aplicación de estos recubrimientos en otras áreas de la ingeniería Aeroespacial así como capacitar a las empresas para que se especialicen en la deposición de este tipo de recubrimientos.^[1,3,113] El presente estudio consta de tres fases las cuales son: 1. Procesamiento de los blancos de Al-Si. 2. Deposición por medio de la técnica de Sputtering DC (Se requiere que se haga una variación de parámetros de flujo de Argón, Nitrógeno y Potencia) y 3. Caracterización de los recubrimientos de SiAlON utilizando DRX, AFM, MEB, Perfilometría y ensayos de Nanoindentación para determinar la dureza. Cabe mencionar que de acuerdo a la literatura, señala una dureza de hasta 15 GPa para las películas de SiAlON pero en su forma cristalina, de acuerdo al trabajo realizado por *Rodrigo Cabrea Aguilar*.^[113] Los recubrimientos deberán de poseer una buena composición de sus elementos principales y presentar superficies lisas y uniformes.

También está la parte teórica que pretende abordar información acerca del SiAlON y los posibles resultados de la caracterización del recubrimiento final.

Los resultados que se desean obtener para esta investigación están enfocados al estudio de los parámetros tanto de Gases de Trabajo y Potencia, cuando se requieren obtener recubrimientos de hasta 100nm de espesor del ya mencionado cerámico avanzado SiAlON sustituyente al Nitruro de Silicio, siendo uno de los materiales más modernos creados sintéticamente, ya que no puede ser encontrado en la naturaleza, el cual tiene mucho futuro y campo de estudio en la industria Aeroespacial, ya que con sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas nos permitirán encontrar una infinidad de aplicaciones de este material en muchas áreas, ya que promete ser un recubrimiento altamente fiable.^[1,3,113]

Para obtener un recubrimiento de SiAlON con buena estabilidad mecánica, alta resistencia al choque térmico y una dureza por encima de los 10GPa, será posible solo si se respetan los parámetros en la etapa uno y dos de esta investigación, se podrá concluir que el uso de metalurgia de polvos para producir blancos con una distribución homogénea de los componentes y alta densificación será posible para su uso como material de aporte durante la deposición en donde la estabilidad tanto del plasma y los compuestos nitrurados depositados en el sustrato dependerán de los parámetros de Potencia de trabajo y Flujo de gases respectivamente, con lo cual los recubrimientos que se esperan obtener con las mejores características serán los producidos con los parámetros gases de 81% de Ar, 19% de N₂ a una potencia de 200W, cabe destacar que la cantidad de gas reactivo deberá influir tanto en la velocidad y tiempo de deposición. Las pruebas de caracterización nos dirán bajo que parámetros se obtendrán los mejores recubrimientos.

Para obtener blancos sólidos de Al y Si, con una distribución homogénea de sus componentes y densificados a partir de materias primas en una relación de porcentaje en peso y de acuerdo al diagrama de fases del Al y Si, para una mezcla eutéctica para 20gr., se debe usar el 87.8% y 12.2% para el Al y Si

respectivamente, de dicha cantidad, corresponderán 17.6gr para el Al y 2.4gr para el Si, mezclados durante cuatro horas en un molino vibratorio, compactados con una carga máxima de 10 toneladas durante 20 minutos en la máquina de ensayos universal “Shimadzu”. Durante la Sinterización, los compactos se introducirán en un horno tubular hasta alcanzar una temperatura de 540°C, que está por debajo de la formación de la fase eutéctica y para evitar la oxidación del Al se utilizará una atmósfera de H y N₂, todo esto por un tiempo de tres horas. Los compactos obtenidos serán utilizados como material de aporte para crear los recubrimientos de SiAlON. Para la obtención de recubrimientos de SiAlON con un espesor de hasta 100nm sobre sustratos de Acero al Carbono AISI 1018 empleando la técnica de Sputtering DC, es logrando una buena deposición, para ello se requerirá conocer y aprender a configurar adecuadamente el equipo antes de comenzar el proceso, conocer las variables de trabajo con las que se operará el equipo. La deposición se realizará con los niveles presión más bajos para que el plasma se mantenga estable, así como también poder ver e interpretar el efecto que tiene tanto la Potencia y Flujo de Nitrógeno en el comportamiento del blanco evaporado el cual generará los Nitruros de Al y Si del recubrimiento final, que darán como resultado nueve muestras. La caracterización de las nueve muestras tiene como fin determinar con cuales parámetros, se obtendrán mejores resultados, los cuales serán: identificar mediante la técnica de DRX la estructura cristalina (definida o amorfa), fases presentes, componentes principales y patrones de difracción más intensos de los Nitruros generados. Mediante el uso del equipo AFM se podrá determinar la morfología y la distribución de los poros en la superficie de los recubrimientos los cuales mostrará Foto-micrografías en 2D y 3D de las muestras. Con la técnica de MEB, se podrá obtener los porcentajes de composición de cada elemento en los recubrimientos, (Si, Al, O, N₂ y otros elementos), y comprobar diferencias en la composición del recubrimiento en las tres zonas de análisis, los espesores serán medidos con utilizando técnicas de perfilometría, para ver si estos llegarán a ser de 100nm y por último conocer si los recubrimientos tuvieron una dureza mayor a 10 GPa (+1000 Hv) con el ensayo y equipo de Nanoindentación.

Los resultados obtenidos en la investigación, que a continuación se mencionan sentarán las bases para futuras investigaciones, las cuales pueden ser: el uso de una cantidad mayor al 12.2% en peso de Si durante metalurgia de polvos, uso del Si con tamaños de partícula inferiores a $40\mu\text{m}$, trabajar con Potencias por encima de los 300W y ver la calidad de la deposición, trabajar con magnetrones de barrido para llegar a presiones de trabajo incluso mucho más bajas. Con el fin de aumentar cristalinidad y dureza del recubrimiento deberá realizarse un tratamiento térmico una vez que salgan del equipo Sputtering DC y por último, conocer las causas de la coloración que muy probablemente se generará en el recubrimiento final producto de la deposición por Sputtering DC.

Capítulo 2

2.- Introducción.

No hay que confundir el término “Cerámico Avanzados” con cualquier cerámico tradicional ya que hay muchas diferencias, desde su obtención, en el cual los cerámicos tradicionales pueden obtenerse de manera natural mientras que los cerámicos avanzados no, otra diferencia está en su conformado, mientras que los Cerámicos tradicionales tienen procesos mucho más sencillos de conformado como las jarrones de barro que al darle una forma y luego meterlo en un horno especial logra su objetivo, mientras que en el proceso de conformado de los Cerámicos Avanzados se necesita de tecnología más compleja, como molinos de alta energía, técnicas que incluyen alta temperatura y presión utilizando prensas especiales que cumplan ciertas características y procesos de sinterizado más cuidadosos para garantizar una pureza mayor y uniformidad de los blancos. Otra diferencia es en la aplicación ya que los primeros representan artículos que podemos encontrar en nuestra cocina como tazas o jarrones, losetas, W.C. o el concreto de nuestro hogar, sin embargo los Cerámicos Avanzados son parte de componentes de aviones, naves espaciales, reactores nucleares, telescopios, automóviles, turbinas, equipos médicos, y hasta prótesis quirúrgicas. Por último la diferencia más importante está en su Microestructura la cual en los Cerámicos tradicionales presentan tamaños de grano grueso y alta porosidad visible con un microscopio óptico, mientras que en los Cerámicos Avanzados tenemos que ocupar equipos especiales para definir la composición ya que la estructura es de grano fino y esto se puede definir utilizando microscopía electrónica, donde la densidad llega en el orden del 99% al 100% de la densidad teórica del material. Cabe destacar que la resistencia de los materiales cerámicos depende de dos parámetros, uno, el nivel y tamaño de los defectos y dos, la tenacidad intrínseca del mismo, dicho esto la resistencia en los materiales cerámicos avanzados siempre será mayor a la de los cerámicos tradicionales, ya que los valores de resistencia pueden variar de 200 a 1100 MPa.

Para esta investigación los recubrimientos de SiAlON pretenden mejorar las capacidades de algunos metales convencionales que no resisten temperaturas

elevadas imponiendo un límite a esta eficiencia, estos recubrimientos pretenden superar tanto la barrera térmica permitiendo aumentar la temperatura y vida de operación, mejorando la resistencia a la corrosión que presentan los materiales como por ejemplo los alabes de turbina ya que estos operan a muy altas temperaturas. Estos recubrimientos de SiAlON consiguen una mayor protección tanto química como estructural, disminuyendo la fatiga térmica, del componente al reducir su temperatura y mejorando otras propiedades, alargando la vida del componente como se menciona al principio y esto representaría una disminución a mediano plazo en costos de mantenimiento, refacciones, tiempo de inspección, seguridad y muchos otros aspectos.

El SiAlON es un cerámico avanzado con características refractarias de alta temperatura, alta resistencia al choque térmico, alta resistencia al desgaste y a la corrosión. El SiAlON es una solución sólida del Nitruro de silicio (Si_3N_4) y es la base de los elementos químicos Silicio (Si), Aluminio (Al), Oxígeno (O_2) y Nitrógeno (N_2) y existen tres tipos de SiAlON, cada forma es isoestructural con cualquiera de las dos formas la beta o alfa y con Oxinitruro de Silicio. En la actualidad hay varios estudios pero en comparación con otros cerámicos avanzados pues realmente es muy poco el trabajo hecho por la comunidad científica así que se pretende bien crear una referencia para otro tipo de estudios enfocados al desarrollo de estos recubrimientos derivados del Nitruro de silicio (Si_3N_4). El SiAlON es un material sintético y no se encuentra en el medio ambiente, y para crearlo hay distintas técnicas de síntesis. El SiAlON se puede obtener mezclando materias primas, incluyendo el nitruro de silicio (Si_3N_4), Alúmina (Al_2O_3), Nitruro de Aluminio (AlN), Sílice (SiO_2) y óxidos de tierras raras Itrio (Y_2O_3), del cual la mezcla se obtiene un blanco por compactación isostática, compactación en caliente, reacciones de sinterizado, etc. Aunque no se obtienen los recubrimientos, a partir de estos blancos se implementarían otras técnicas y estudios para obtenerlos y así aplicarlos a las distintas áreas de la ingeniería aeroespacial y no solo en la ingeniería sino en el campo de estudio y aplicación que se requiera.

En esta investigación se habla de algunos de los estudios previos relacionados con el tema que son la pauta para la realización de la investigación. Además se describe información relevante acerca de este material a desarrollar (SiAlON), métodos de obtención de las películas de revestimiento, se habla de la utilización de la técnica de evaporización catódica con la que obtenemos las películas de recubrimiento, más adelante describiremos toda la parte experimental para la obtención de las películas de SiAlON, obtención de las pastillas o blancos, que utilizaremos para el equipo de evaporización catódica, y caracterización de las mismas. Los blancos se fabricaran utilizando metalurgia de polvos, donde la materia prima principal de estos serán los elementos de Aluminio y Silicio. La composición será 87.8% y 12.2% para Al y Si respectivamente, y para la mezcla de los polvos se pretende utilizar un molino vibratorio, al momento en que los blancos son obtenidos se les aplicará el proceso de Sputtering en el cual los átomos de Aluminio y Silicio son bombardeados por iones energéticos, estos iones se obtienen de un plasma que se genera en el interior del equipo llamado Sputtering, en donde se usan distintas técnicas para modificar las propiedades de este plasma (densidad de iones). Los átomos de Silicio y Aluminio pulverizados tienden a condensarse a su estado sólido al chocar en todas las direcciones dentro del equipo Sputtering, y así se obtiene la deposición del material pulverizado, con el gas que formarían óxidos y nitruros que componen los revestimientos de SiAlON. Se describirá el proceso de Sputtering detalladamente, se verá el proceso de deposición reactiva y los distintos fenómenos que pueden ocurrir, las ventajas de este tipo de técnica de deposición frente a una deposición no reactiva. En la parte final de esta tesis se presentarán los resultados esperados de la caracterización de los recubrimientos de SiAlON y de todas las técnicas y equipos que se utilizarán para ello, los cuales serán el Microscopio Electrónico de Barrido, Difractómetro de Rayos X, AFM, perfilometría y Nanoindentación. Esta tesis tiene como fin estudiar los parámetros para fabricar y desarrollar recubrimientos de SiAlON para su uso en la ingeniería Aeroespacial específicamente en los álabes de las turbinas reduciendo el desgaste, posibles corrosiones aumentando la calidad de vida de estas partes reduciendo costos de

mantenimiento, y aumentar la eficiencia y fiabilidad de estos componentes, frente a otro tipo de recubrimientos.

Capítulo 3

3.- Antecedentes.

El desarrollo de los materiales cerámicos avanzados y la tecnología son dos aspectos que van muy bien para el éxito y la creación de nuevas técnicas que resuelvan problemas y mejoren las condiciones en calidad de vida de los seres humanos. Un ejemplo de ello es la empresa Nissan Motors, industria japonesa del sector automovilístico, ha introducido ya un vehículo con un motor turbo de Nitruro de Silicio. La empresa Cummings ha estado probando un motor diésel para camiones con cabezas de pistón, cojinetes y camisas de cilindros cerámicos que permiten el funcionamiento sin un sistema de refrigeración. Varias firmas estadounidenses están desarrollando motores con turbina de gas cerámica para automóviles, y la Rolls Royce está experimentando con motores similares para helicópteros.^[6]

3.1 Materiales Cerámicos.

Cuenta la historia, que el primer material cerámico que la humanidad empleó para sus diferentes usos fue la arcilla dándole un procesamiento adecuado, el cual dio lugar a una máquina perfecta: el ser humano. La historia habla que a través de la historia del hombre, estas son nombradas en base a los descubrimientos o aportaciones que se dieron en cada una, edad de piedra, bronce, hierro, etc., y en nuestros días probablemente estemos en la edad de la cerámica avanzada.

3.2 Definición de Cerámico avanzado.

El término “cerámica” proviene de la palabra griega “keramikos”, que significa “cosa quemada”, indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción.^[6]

En 1979, la British Ceramic Society, los cerámicos son materiales sintéticos, sólidos, que no son ni metálicos ni orgánicos, y para su procesamiento y elaboración es necesaria la utilización de tratamientos térmicos a altas

temperaturas. Otro concepto adoptado por autores rusos, en donde estos definen al término “Cerámicas” como materiales policristalinos consolidados, basados en los compuestos de los grupos III-VI de los metaloides, en la que la tecnología usada para su sintetización ocurren fenómenos de transporte de masa. Incluyendo óxidos, nitruros y carburos de Si, Al, Ti y Zr.^[1-2]

Los materiales cerámicos avanzados están fabricados con materias primas artificiales que han pasado por muchos procesos químicos para que la pureza de estos esté más cerca del 100%, para conformar estos se necesitan equipos sofisticados que incluyen utilizar presiones y temperaturas altas, como el prensado isostático en caliente, y la microestructura se analizara con microscopia electrónica.^[1] Si se tienen en cuenta los argumentos clásicos de Griffith en 1920, los materiales fallarán debido a fractura frágil, como la expresión de Griffith lo indica en la ecuación 1:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \sqrt{\frac{2E\gamma}{a}}$$

Ecuación 1.

Donde:

γ = Cte adimensional dependiendo de la geometría de la carga y grieta.

a = defecto que da lugar a la fractura.

E = módulo de Young del material.

Y = energía superficial por unidad de área. Los materiales Cerámicos Avanzados son de gran interés debido a las propiedades únicas que poseen, ya sea para aplicaciones donde las exigencias a temperaturas altas o mayores a 1000°C, mejores propiedades mecánicas, eléctricas, estabilidad química, etc. Las cerámicas avanzadas, han tenido un notable desarrollo, mano a mano con otras industrias, y han encontrado un amplio campo de aplicaciones como materiales industriales, ya que la variedad de propiedades de estos es muy grande, esto explica el gran interés actual por las cerámicas finas o avanzadas.^[1]

3.3 Características de los Cerámicos avanzados.

1.- Para su fabricación se usan materias primas de alta pureza (Casi del 99%), composiciones químicas y morfológicas controladas. Granulometría submicrónica. ($< 1 \mu\text{m}$).

2.- procesamiento deberá desarrollarse en un entorno muy controlado y preciso, (conformado/cocción).

3.- Los materiales tienen una microestructura bien controlada, asegurando una fiabilidad muy alta, y respuesta al propósito para el cual fue diseñado(a).

3.4 Materias primas para la fabricación de cerámicas avanzadas.

Los materiales cerámicos de acuerdo a sus aplicaciones se pueden dividir en dos grandes e importantes grupos:

1.- Cerámicas técnicas o estructurales.

2.- Cerámicas eléctricas o electrocerámicas.

En las primeras y debido a la materia prima utilizada puede haber una división en función de esto: Cerámicas Oxídricas o blancas y Cerámicas no Oxídricas o negras. En la [Tabla 1](#) se pueden ver las principales materias primas más comunes para la fabricación de cerámicas avanzadas.

Tabla 1. Materias primas para la fabricación de Cerámicas Avanzadas.^[1]

Cerámicas Oxhídricas	Cerámicas No Oxhídricas
Alúmina Al_2O_3	Carburo de Silicio CSi
Sílica SiO_2	Carburo de Boro B_4C
Mulleta $2\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3$	Carburo de Tungsteno WC
Espinela MgAl_2O_4	Carburo de Titanio TiC
Magnesia MgO	Carburo de Molibdeno Mo_2C
Berilia BeO	Nitruro de Silicio Si_3N_4
Zirconia ZrO_2	SiALON $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$
Thoria ThO_2	Nitruro de Boro BN
Ceria CeO_2	Boruro de Zirconio ZrB_2
Titania TiO_2	Boruro de Titanio TiB_2

Las propiedades mencionadas hacen que las cerámicas avanzadas sean utilizables para componentes en motores, quemadores, intercambiadores, entre otros. Por sus propiedades eléctricas son aptos para su uso como capacitores, termistores, sustratos, aisladores y otros componentes electrónicos. En cuanto a usos ópticos están el empleo de ventanas de temperatura, laser, escáneres, sensores infrarrojos, y muchas aplicaciones de óptica. Por su dureza se utilizan en herramientas de corte, revestimientos, hornos y hasta componentes en naves espaciales. En el área médica como prótesis o huesos.^[1] En la [Figura 1](#) se describirá a grandes rasgos el procesamiento para la obtención de materiales cerámicos.

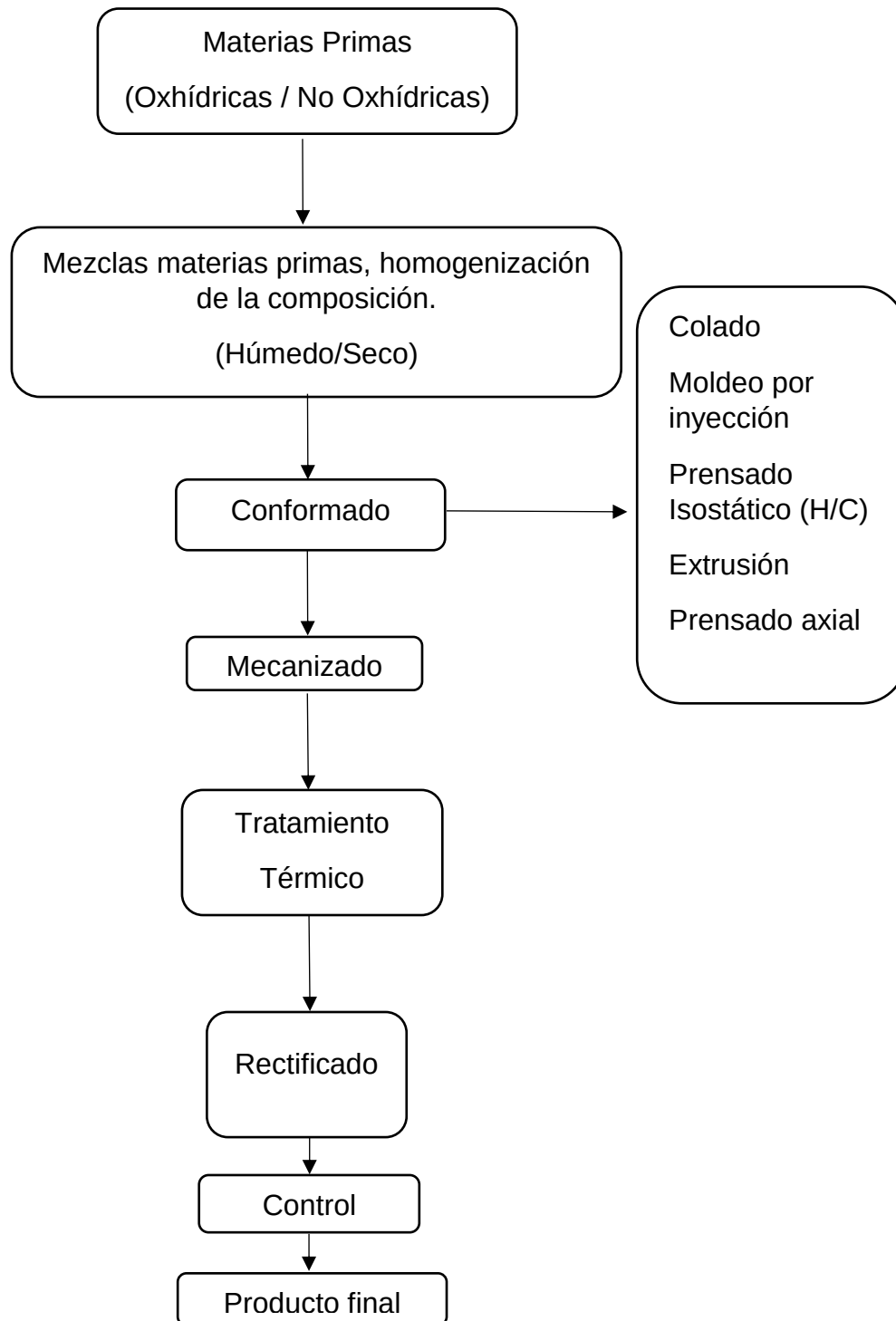


Figura 1. Diagrama de flujo que muestra el proceso general para la obtención de materiales cerámicos.^[1]

3.5 Otros trabajos similares.

En la actualidad, existen muy pocos trabajos acerca del proceso de obtener recubrimientos utilizando al menos una de las muchas técnicas de Sputtering, realmente hay pocos que se relacionen con el trabajo presente y uno de ellos es la investigación realizada por *Ramón Vargas Ortiz y Francisco Espinoza Beltrán* en el cual el estudio muestra el desarrollo de recubrimientos de SiAlON del sistema cuaternario y sistemas basados en su estructura tetraédrica.^[3] Por sus buenas propiedades tanto mecánicas, térmicas y químicas, son excelentes candidatos para aplicaciones principalmente de alta temperatura, en este trabajo la técnica que se utilizó para la deposición de películas de SiAlON fue la técnica de erosión catódica utilizando una fuente de corriente directa con un imán permanente utilizando uno de los blancos de aluminio cubierto por partículas de silicio cristalino (c-Si). La relación de área se varió de 0:100 a 60:40, en la cámara de vacío existe una atmosfera reactiva variable (Argón, Nitrógeno y Oxígeno) que se controla a través de flujómetros de masa en cada proceso de deposición. Se aplicó al sustrato un potencial de polarización, para que el nitrógeno se incorpore de manera más adecuada. Se obtuvieron muestras variadas y las composiciones tuvieron como fases desde Al_2O_3 y AlN hasta (Si, Al) O y (Si, Al) (O, N). Para la caracterización se llevaron a cabo pruebas de espectroscopia de emisión óptica para detectar los componentes que componen el plasma. Estos revestimientos obtenidos mostraron estructuras amorfas dominantes, aunque para otras pruebas las estructuras mostradas fueron policristalinas. También se realizaron estudios de difracción de rayos X, Espectroscopia de energía dispersa, y Espectroscopia de dispersión Ramman.

Para este trabajo como antecedente se menciona la utilización de la técnica de Sputtering DC y es muy importante ya que podría servir de apoyo para no solo esta tesis, sino muchas otras investigaciones de esta rama de la ingeniería. Este material Cerámico Avanzado tiene todavía mucho campo de estudio y claro que existen más métodos para producirlo, como reacciones de sinterizado, por reducción térmica con carbono, presiones en caliente o frio. En la actualidad hay

muchas empresas productoras de este material pero estas no reproducen los recubrimientos derivados del SiAlON.

Otro trabajo similar en cuanto a recubrimientos en álabes de turbina es el realizado por J. Gómez-García, en el cual se habla acerca de los recubrimientos de barrera térmica los cuales pretenden conseguir mayor protección química, disminuyendo la fatiga térmica y aumentando su tiempo de operación.^[9] En este trabajo se aluminizaron superaleaciones de base Níquel (Ni) por enriquecimiento en Aluminio (Al) de la superficie y difusión ("Pack Cementation"), formándose una capa de NiAl, la cual se oxida a altas temperaturas protegiendo al sustrato frente a la oxidación, pero con la misma fatiga térmica, al mantener la temperatura de trabajo, como se aprecia en la [Figura 2](#). Los recubrimientos que se procesaron estaban formados por una capa cerámica, que actuaba como escudo térmico, reduciendo la temperatura soportada por el sustrato y una capa intermedia rica en Al protegiéndolo frente a la oxidación.^[9]

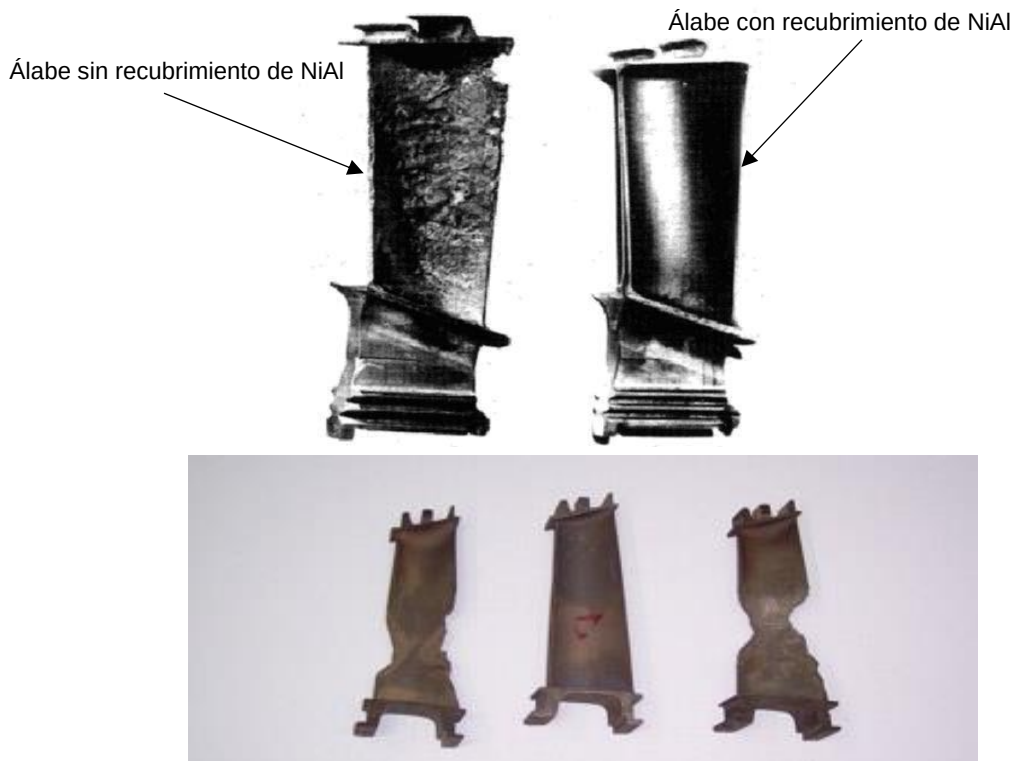


Figura. 2. Álabe de turbina después de 2500 horas de vuelo (Sin recubrimiento, izquierda y abajo), Y con recubrimiento de NiAl (Derecha).^[9]

En la [Figura 3](#), se observa una aplicación de recubrimiento multicapa formado por un cerámico que en este caso es Zirconia, depositado sobre un recubrimiento metálico, aplicado en un álabe de turbina depositado por la técnica de evaporación mediante cañón de electrones (Sputtering), donde se muestra un perfil de temperatura, en el que se muestra una caída de esta en el interior del motor junto a la capa cerámica debido al intercambio de calor. La capa cerámica posee una conductividad baja para maximizar la diferencia térmica a través del recubrimiento.^[9]

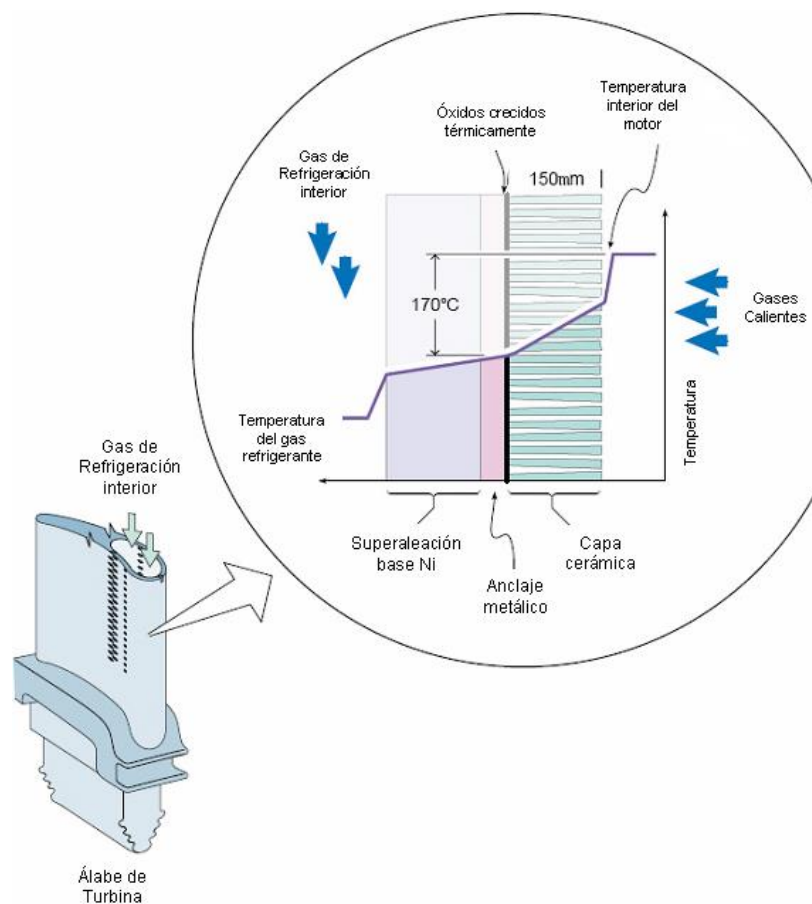


Figura. 3. Álabe de turbina recubierto, se representa el perfil de temperatura.^[9]

Los estudios de corrosión que se realizaron durante este trabajo fueron la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, en el cual una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal de corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.^[10]

Este trabajo no aborda los recubrimientos del sistema cuaternario SiALON pero la aplicación demuestra que los recubrimientos en alabes de turbinas son importantes, para mejorar las propiedades de estos componentes aeronáuticos.

3.6 Cerámico avanzado SiALON a partir del Nitruro de Silicio

El Nitruro de Silicio (Si_3N_4), es un material inerte que aguanta temperaturas más altas que muchas aleaciones metálicas. En la industria del automotriz, donde el uso de componentes cerámicos en los motores contribuye a mejorar enormemente la eficiencia operativa. El Nitruro de Silicio (Si_3N_4) ofrece un gran potencial en estas aplicaciones debido a su resistencia a altas temperaturas, excelente resistencia mecánica 900 MPa a 1000°C, de alta resistencia a la fractura de entre 6-10 MPa, y una buena resistencia al choque térmico. También tiene muy buena resistencia a la oxidación. Sus propiedades tanto de resistencia a la rotura transversal como a la fractura, es mayor que la del óxido de aluminio/carburo de titanio ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$), ya que este último tiene una mala resistencia al choque térmico y provoca el fracaso de las herramientas hechas a partir de este material. Por otro lado la conductividad térmica del nitruro de silicio (Si_3N_4) es del doble a la del óxido de aluminio/carburo de titanio ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$) y el coeficiente de dilatación térmica es hasta la mitad de este. Estas propiedades nos dicen que el nitruro de silicio (Si_3N_4) tiene una sensibilidad mucho menor a los cambios de temperatura. Está considerado como un material de construcción de turbinas de gas. La dificultad en su uso es la sinterización del polvo para obtener un material policristalino y denso y solo se logra con la adición de aditivos como se muestra en la [Tabla 2](#) promoviendo la sinterización, en estos estudios se descubrieron los SIALONS.^[1-11-15]

Tabla 2. En esta tabla se muestran el uso de aditivos para el Nitruro de Silicio, solubles, para fabricar aleaciones monofásicas; el uso de aditivos insolubles para producir aleaciones de fase múltiple con fases cristalinas o amorfas.^[15]

Aditivos	Comportamiento Químico	Nombre
<u>Sistemas con formación de soluciones sólidas extendidas</u>		
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{SiO}_2$	$\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$	β - SiAlON (Fase Beta)
$\text{BeO}, \text{Be}_3\text{N}_2, \text{SiO}_2$	$\text{Si}_{6-x}\text{Be}_x\text{O}_{2x}\text{N}_{8-2x}$	β - SiBeON (Fase Beta)
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{SiO}_2, \text{BeO}, \text{Be}_3\text{N}_2$	$\text{Si}_{6-x-y}\text{Be}_x\text{Al}_y\text{O}_{2x+y}$	β - SiAlBeON (Fase Beta)
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{Óxido Metalico}, \text{Nitruro Meta} = \text{Li}, \text{Ca}, \text{Mg y Y}$	$\text{M}_x(\text{Si}, \text{Al}_{12})\text{O}_x\text{N}_{16}$	α - SiAlON (Fase Alfa)
<u>Sistemas sin formación de soluciones sólidas extendidas</u>		
$\text{MgO or MgO}, \text{Mg}_3\text{N}_2, \text{SiO}_2$	No fases cuaternarias	SiMgON
ZrO_2	No fases cuaternarias	SiZrON
$\text{Y}_2\text{O}_3 \text{ or } \text{Y}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	Fases del sistema cuaternario	SiYON
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \text{ or } , \text{CeO}_2$	Fases del sistema cuaternario	SiCeON
<u>Sistemas combinados</u>		
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{SiO}_2, \text{MgO}$	β - SiAlON+ MgO	SiAlMgON (SiAlON fase beta + magnesio)
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{SiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$	β - SiAlON+ Y_2O_3	SiAlYON SiAlON fase beta + óxido de itrio)

Menor energía libre, mejoran las propiedades frente al desgaste y corrosiones pero no tanto como la alúmina (Abajo).

Alúmina es la que posee la mayor energía libre negativa mejorando propiedades al desgaste

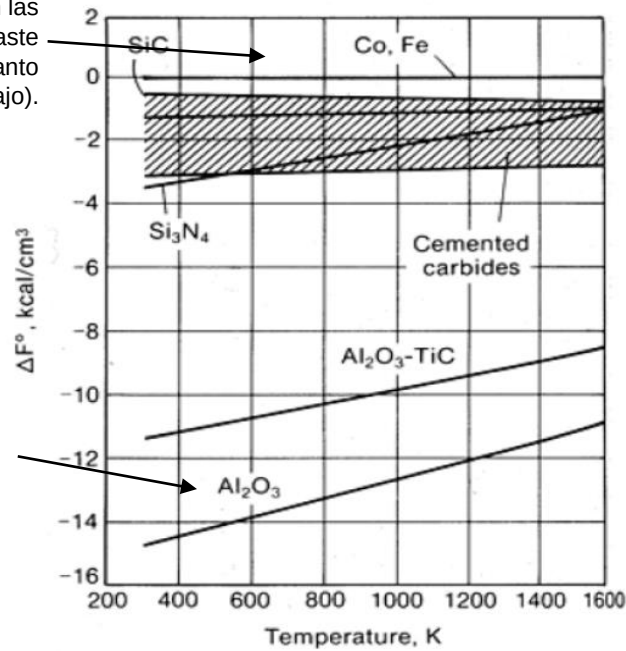
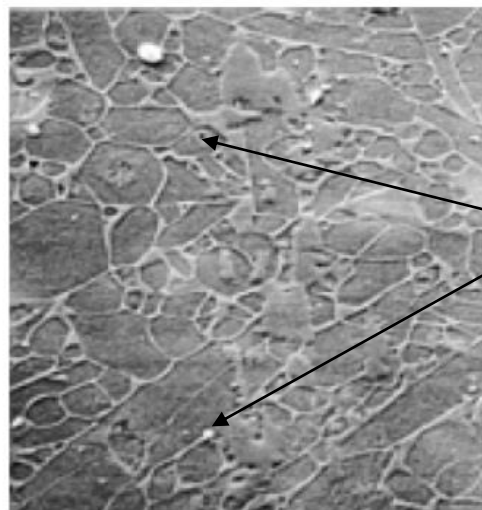


Figura. 4. Energías libres estándar de formación de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, Si_3N_4 , SiC , Co , Fe , y de carburos cementados a diversas temperaturas.^[15]

La alúmina es un aditivo deseable ya que tiene propiedades excelentes a su límite de inercia química y desgaste, el beneficio asociado con la alúmina se demuestra en la energía libre de formación. La [Figura 4](#), compara la energía libre, donde la más negativa es la energía libre, químicamente inerte y resistente a corrosiones. Lo que al final nos dice que la alúmina (Al_2O_3) usada como aditivo debería mejorar la resistencia al desgaste del Nitruro de Silicio (Si_3N_4).^[15]

Para producir SiALON, una mezcla de Al_2O_3 (13 %), Si_3N_4 (77 %), Y_2O_3 (10 %), y



La microestructura de β -SiALON consiste en "granos cementados por una fase de vidrio".

Figura. 5. Micrografía electrónica de barrido de una herramienta cerámica de SiALON a $10,000\times$.^[15]

AlN se utiliza como el material de partida. Durante la sinterización, esta mezcla produce un mayor volumen de líquido de menor viscosidad que en la síntesis de Y_2O_3 estabilizado Si_3N_4 (y su superficie de silicio). Por lo tanto, β -SiAlON puede ser totalmente densificado por sinterización sin presión. El polvo de la mezcla de β -SiAlON es primera bola molida, luego preformada por prensado isostático en frío, y posteriormente se sinterizó a un máximo temperatura de 1800°C (3300°F) en condiciones isotérmicas durante aproximadamente 1 h antes de que se dejó enfriar lentamente. Una micrografía electrónica de barrido de una muestra pulida y grabado al agua fuerte se muestra en la [Figura 5](#). El SiAlON es una aleación de cerámica y es la base de los elementos que conforman el Silicio (Si), Aluminio (Al), Oxígeno (O) y Nitrógeno (N), y se desarrollaron en la década de 1970 para resolver la problemática que representa el Nitruro de Silicio (Si_3N_4) ya que este compuesto es muy difícil de fabricar. La relación que existe entre el SiAlON y el Nitruro de Silicio (Si_3N_4) es similar a la que existe entre el Latón y el Cobre puro (Cu). En este caso los átomos de cobre se sustituyen por los de zinc para dar mejores características y mejorar las propiedades del metal madre.^[5] Por ello si se reemplaza silicio por aluminio y nitrógeno por oxígeno, se obtiene una familia de cerámicas de Oxinitruo mixtos de silicio y aluminio conocidas como SiAlONs.^[6] De esta manera se pueden sustituir dos tercios de silicio en su forma beta (β - Si_3N_4) por aluminio si cambiar la estructura. La sustitución química que ocurre al cambiar el Si-N por el Al-O, es que las longitudes de enlace son casi los mismos, pero la ventaja es que el par Al-O ofrece resistencias mayores que el par Si-N. La fuerza de enlace del Al-O en β -SiAlON es 50% mayor que en la alúmina (Al_2O_3). Por todo esto el SiAlON tiene intrínsecamente mejores propiedades que la alúmina (Al_2O_3) y el Nitruro de Silicio (Si_3N_4). Como una solución sólida, la presión de vapor de β -SiAlON es menor que la del Nitruro de Silicio (Si_3N_4), y dado esto, el primero formara más líquido a una temperatura más baja. Además esta característica de presentar una presión de vapor más baja que el Nitruro de Silicio (Si_3N_4), también reduce la descomposición a altas temperaturas, lo que hace que el β -SiAlON es termodinámicamente más estable.^[5] Otro aspecto importante en la microestructura que controla la resistencia y tenacidad del SiAlON es la

transformación de fase de $\alpha \rightarrow \beta$ ya que la fase α -SiAlON es muy dura mientras que la fase β -SiAlON presenta un alto nivel de resistencia a las fracturas. Esto tiene lugar durante la densificación a alta temperatura, la fase β presenta un crecimiento alargado a expensas de la fase α , como se muestra en la [Figura 6](#).

Con el fin de mejorar resistencia a fractura y fuerza, la forma de los granos de β debe seguir siendo pequeña en diámetro y alta longitud con sección transversal circular, y no rectangular. Con esta nueva microestructura es posible desarrollar Cerámicas Avanzadas con características tanto en Resistencia a la Fractura y

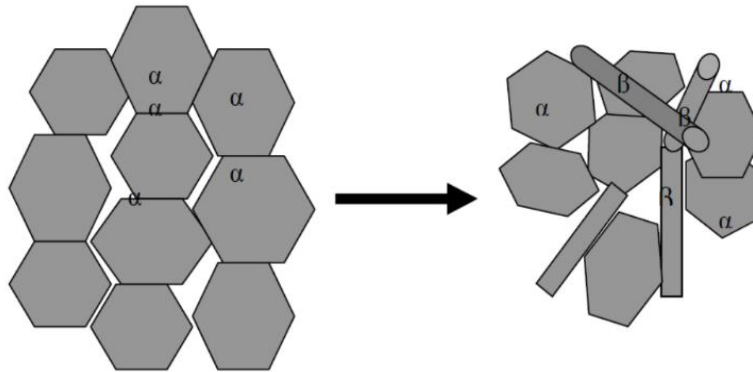
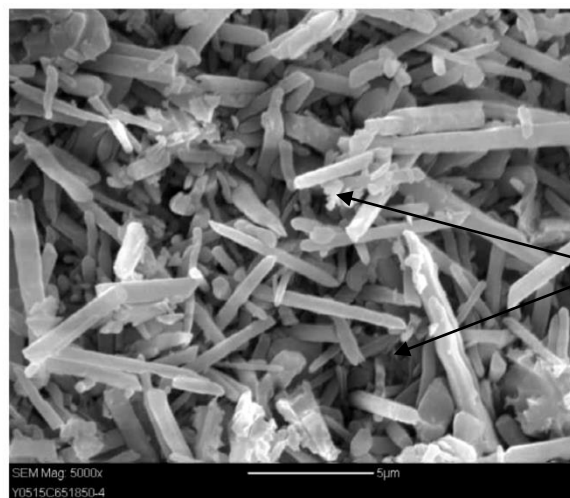


Figura. 6. Transformación de $\alpha \rightarrow \beta$ durante el sinterizado a alta temperatura.^[8]

Dureza al mismo tiempo, cualidades que otros cerámicos no tienen, esto se ve en la siguiente Figura 7, sinterizadas a alta temperatura. El nuevo cerámico SiAlON contiene varillas o tipo whisker con diámetros que varían de 1 a 2 micras y el aspect ratio de 6 a 12.^[7-8]



La microestructura de β -SiAlON donde se aprecian las varillas tipo whisker alargadas al pasar de una fase alfa a beta

Figura. 7. SEM Micrografía electrónica de barrido de una estructura tipo Whisker de una nueva generación de cerámicas de SiAlON.^[8]

3.6.1 Composición del SiAlON

Como se ha visto anteriormente hay muchas fases de SiAlONs pero las más comunes, son la β -SiAlON, α -SiAlON, O-SiAlON, y fases combinadas de α : β -SiAlON, así como las formulas generales se aprecian en las ecuaciones 2 y 3 para la fase β y α respectivamente.^[15]

$$(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}) \quad \text{Ecuación 2.}$$

$$(\text{M}_x\text{Si}_{12}-(m+n) \text{Al}_m+n\text{O}_n\text{N}_{16-n}) \quad \text{Ecuación 3.}$$

3.6.1.1 Fase 1: β -SiAlON

Esta es la principal fase basada en la disposición atómica del Nitruro de Silicio (Si_3N_4), como se menciona en el punto 3.6 para obtenerlo, el aluminio sustituye al silicio y el oxígeno al nitrógeno hasta en $2/3$ sin cambiar su estructura y para densificarlo se requieren aditivos de sintetización tales como óxidos de tierras raras, óxido de itrio Y_2O_3 o Magnesia MgO , como materiales de sintetización, ver figura 8.^[5-15]

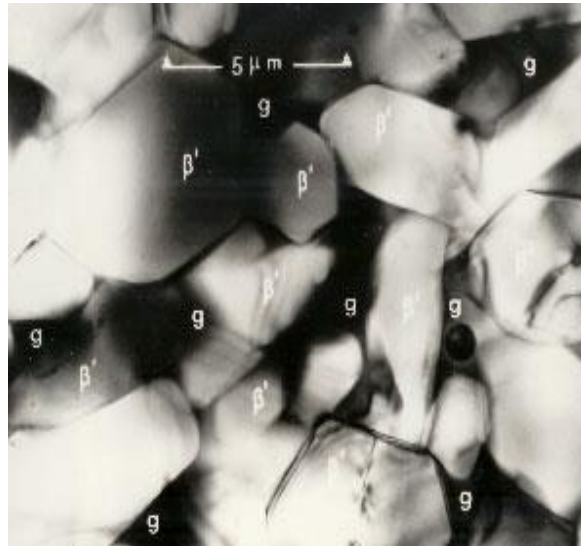


Figura. 8. SEM Micrografía de la estructura del SiAlON. Los finos granos de β rodean pequeñas bolsas de cristal (g).^[5]

3.6.1.2 Fase 2: α -SiAlON

Esta es la segunda fase del Nitruro de Silicio (Si_3N_4), e isoestructural del SiAlON. Su microestructura es diferente a la fase β -SiAlON, ya que en los canales largos a través de la estructura β -SiAlON se bloquean a intervalos, provocando agujeros intersticiales. Esta fase puede formarse de manera similar a la β -SiAlON, en la práctica algunos vidrios intergranular residuales permanecerán después de la sintetización, convirtiéndose en fases cristalinas. Si se toman cuidados durante la sintetización se puede formar obteniendo grandes propiedades a alta temperatura. Los granos de esta fase son más pequeños, dándole a esta fase menor resistencia frente a la fase β -SiAlON, aunque esta última tiene una dureza inferior a la fase α -SiAlON.^[5-15]

3.6.1.3 Fase 3: O-SiAlON

Esta fase isoestructural con el Oxinitruro de silicio $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Esta estructura está compuesta de capas de anillos de nitruro de silicio (Si_3N_4) unidos por enlaces de Silicio-Oxígeno-Silicio. En esta fase el aluminio (Al) y el Oxígeno (O) remplazan algunos átomos de Silicio (Si) y Nitrógeno (N). Sus características son más que nada refractarias, y resulta más rentable usar sus otras fases como la alfa o beta SiAlONs.^[5]

3.6.1.4 Fases combinadas de α : β -SiAlON

Es posible controlar las composiciones y desarrollar una fase con las cualidades de muchas fases, combinando características de alta resistencia y tenacidad del β -SiAlON y las propiedades de dureza y resistencia térmica de la fase α -SiAlON. Algunas empresas lo producen y comercializan dándole un nombre de SiAlON 050.^[5-15] Por las excelentes propiedades térmicas del SiAlON y sus variantes (β/α) es muy utilizado para productos de fundición, como protector de termopares, por sus

propiedades mecánicas tiene cabida en el uso de herramientas de corte y partes para extrusión, trefilado, y como se menciona en esta tesis, revestimientos.^[5]

3.6.2 Diagrama de Fases

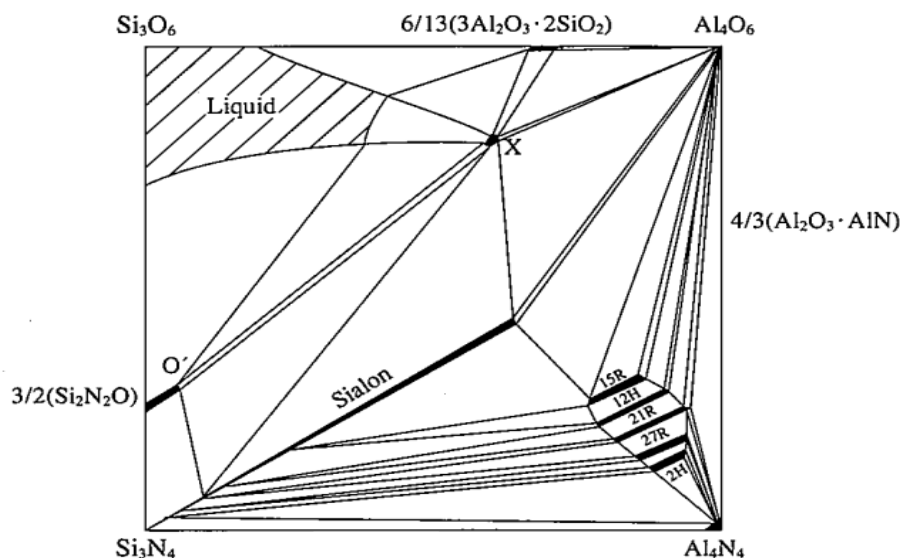


Figura. 9. Diagrama de fases del sistema cuaternario del SiAlON a 1700°C.^[12]

La Figura 9 puede mostrar la región de la fase de SiAlON a una temperatura de 1700°C. Las propiedades del SiAlON dependen de las propiedades y composiciones de las materias primas, en los parámetros de proceso como conformado, condiciones de sinterizado, y métodos de maquinado. Antes de empezar la síntesis del SiAlON es necesario encontrar las óptimas condiciones de manufactura que se adapten a las aplicaciones y requerimientos de las partes de SiAlON mientras consideramos costos de manufactura.^[12]

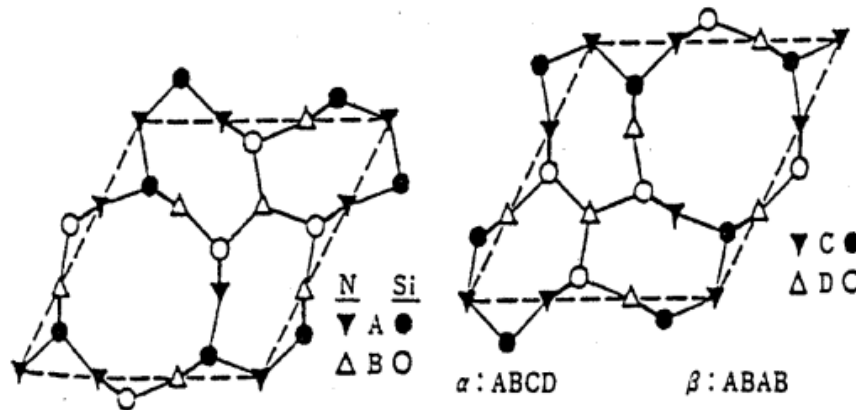
3.6.3 Estructura cristalina

La estructura del SiAlON puede variar dependiendo de las técnicas de fabricación de este cerámico avanzado y de los elementos incorporados a este, por ejemplo, al momento de densificar en la parte del sinterizado. La estructura cristalina del SiAlON se puede encontrar con una forma de estructura Cúbica, estructura

Tetraédrica, estructura Hexagonal, estructura de Wurzita y Perovskita, como se aprecia en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de red, equiaxial (α), elongado (β).^[13]

Parámetros de red	α	β
a	0.775 - 0.777 nm	0.759 - 0.761 nm
c	0.516 - 0.569 nm	0.271 - 0.292 nm



El nitruro de silicio, como ya se ha visto existe un enlace covalente (30% iónico), dos polimorfos como se ha visto anteriormente el SiAlON (α y β).

Se descompone a 1700°C y hay dificultad para sinterizarlo pero se soluciona con aditivos como la adición de alúmina.^[13-15]

3.6.4 Propiedades del SiAlON

En la Tabla 4 y 5 se mencionan las propiedades más relevantes de las cerámicas obtenidas a partir del Nitruro de Silicio entre ellas las del SiAlON.^[15]

Tabla 4. Propiedades de cerámicos avanzados.^[15]

Densidad Teórica ($\text{g} \cdot \text{cm}^3$)	3.19
Coefficiente de Expansión Térmica 20 - 1500 °C ($10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	2.9 - 3.6
Difusividad Térmica RT ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	0.08 - 0.29
Conduct. Térmica RT ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	15 - 50
Calor Específico ($\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	700
Resistividad Eléctrica RT ($\text{W} \cdot \text{cm}$)	10^{13}
Microdureza Vickers ($\text{Kg} \cdot \text{mm}^{-2}$)	1600 - 2200
Módulo de Young RT (GPa)	300 - 330
Resistencia a la fractura RT (MPa)	400 - 950
Resistencia a la fractura 1400 °C (MPa)	125 - 400
Tenacidad a la fractura ($\text{Mpa} \cdot \sqrt{\text{m}}$)	3.4 - 8.2

Tabla 5. Se describen las Propiedades Eléctricas, físicas, térmicas y químicas del SiAlON en sí.^[15]

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 fuerza/ 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	620 - 710
Coefficiente de expansión térmica	3.3 - 3.7
conductividad térmica	20
Temperatura máxima de utilización continua	1000
Resistencia Química	
Ácidos concentrados	buena
Ácidos diluidos	buena
Alcalís	aceptable

En la Figura 10, se puede mostrar que las cerámicas proporcionan a una herramienta, menor desgaste de esta a altas temperaturas de corte, permitiendo un mecanizado a altas velocidades aun cuando sea difícil de maquinar algunos metales.^[15]

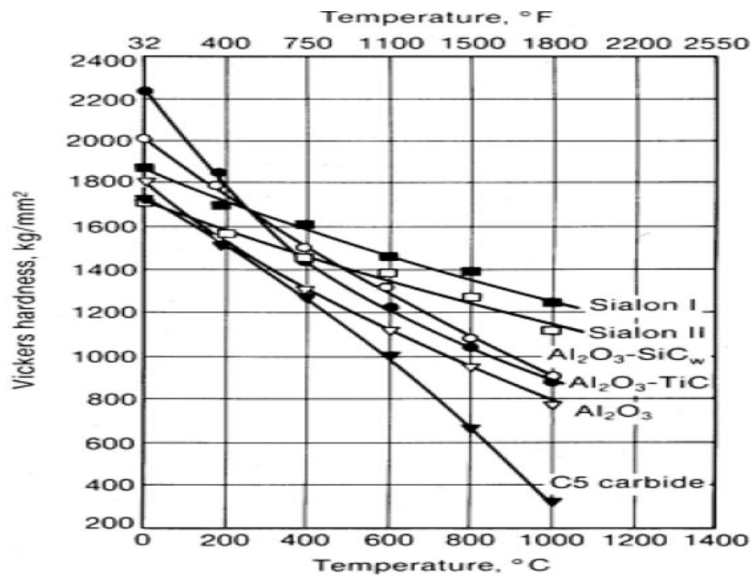


Figura 10. Muestra la dureza Vickers contra la temperatura. A 1kg de carga por 10s de tiempo, SiAlON I es alfa y beta SiAlYON y SiAlON II es beta SiAlYON.^[15]

Tabla 6. Propiedades a temperatura ambiente de los materiales a base de carburos de tungsteno y cerámicas.^[15]

Material Herramienta	Esfuerzo Transversal a la ruptura		Dureza	Tenacidad a la fractura	
	Mpa	Ksi		Mpa √m	Ksi √in.
Al ₂ O ₃	500 - 700	70 - 100	93-94	3.5-4.5	3.2-4.1
Al ₂ O ₃ - Zr ₂ O ₂	700 - 900	100 - 130	93-94	5.0-8	4.5-7.3
Al ₂ O ₃ - TiC	600 - 850	90 - 120	94-95	3.5-4.5	3.2-4.1
Al ₂ O ₃ - SiC _w	550 - 750	80 - 110	94-95	4.5-8	4.1-7.3
SiN ₄	700 - 1050	100 - 150	92-94	6-8.5	5.5-7.7
SiAlON	700 - 900	100 - 125	93-95	4.5-6	4.1-5.5
WC - Co	1250 - 2100	180 - 300	91-93	10-13.5	9.1-11.4

La principal dificultad de las cerámicas es que tienen una tenacidad a la fractura y a la rotura transversal inferior que los carburos, El choque térmico de las herramientas cerámicas es menor dependiendo de su resistencia a la fractura (K_{IC}), el módulo de Young (E) y el CET y la conductividad térmica (K), ver [Tabla 6](#).^[15]

3.6.5 Aplicaciones

Las herramientas de cerámica para corte se utilizan principalmente para torneado y corte. Cada una de estas cerámicas tiene diferentes áreas de aplicación como se muestra en la [Figura 11](#). Estas cerámicas se utilizan a altas velocidades de corte ($> 300\text{m / min}$, o 1.000 SFM), La resistencia al choque térmico más alto de la cerámicas duras (SiAlON y SiC reforzado Al_2O_3) permite el uso de fluidos de corte en la mayoría de las aplicaciones.^[15]

3.6.6 Cerámicas Recubiertas

Los revestimientos delgados de (2 – 5 micras) sobre sustratos cerámicos monolíticos, se desarrollaron para limitar las interacciones químicas, entre la herramienta y el material de trabajo. Por ejemplo las herramientas de Si_3N_4 se utilizan para el mecanizado de alta velocidad de hierro fundido. Estas herramientas reaccionan con aceros y no se pueden utilizar para el mecanizado a alta velocidad. En el mecanizado de aceros a alta velocidad recubrimientos de Carburo de titanio- estaño o Al_2O_3 - TiC en Si_3N_4 y sustratos de SiAlON fueron desarrollados similares a los carburos cementados. Sin embargo, el grado en que se utilizan estas herramientas revestidas de cerámica frente a los materiales competidores para el mecanizado de alta velocidad de aceros y otros materiales depende de la necesidad y la economía de mecanizado ver [Figura 11](#). Las cerámicas revestidas permanecen en la fase experimental.^[15]

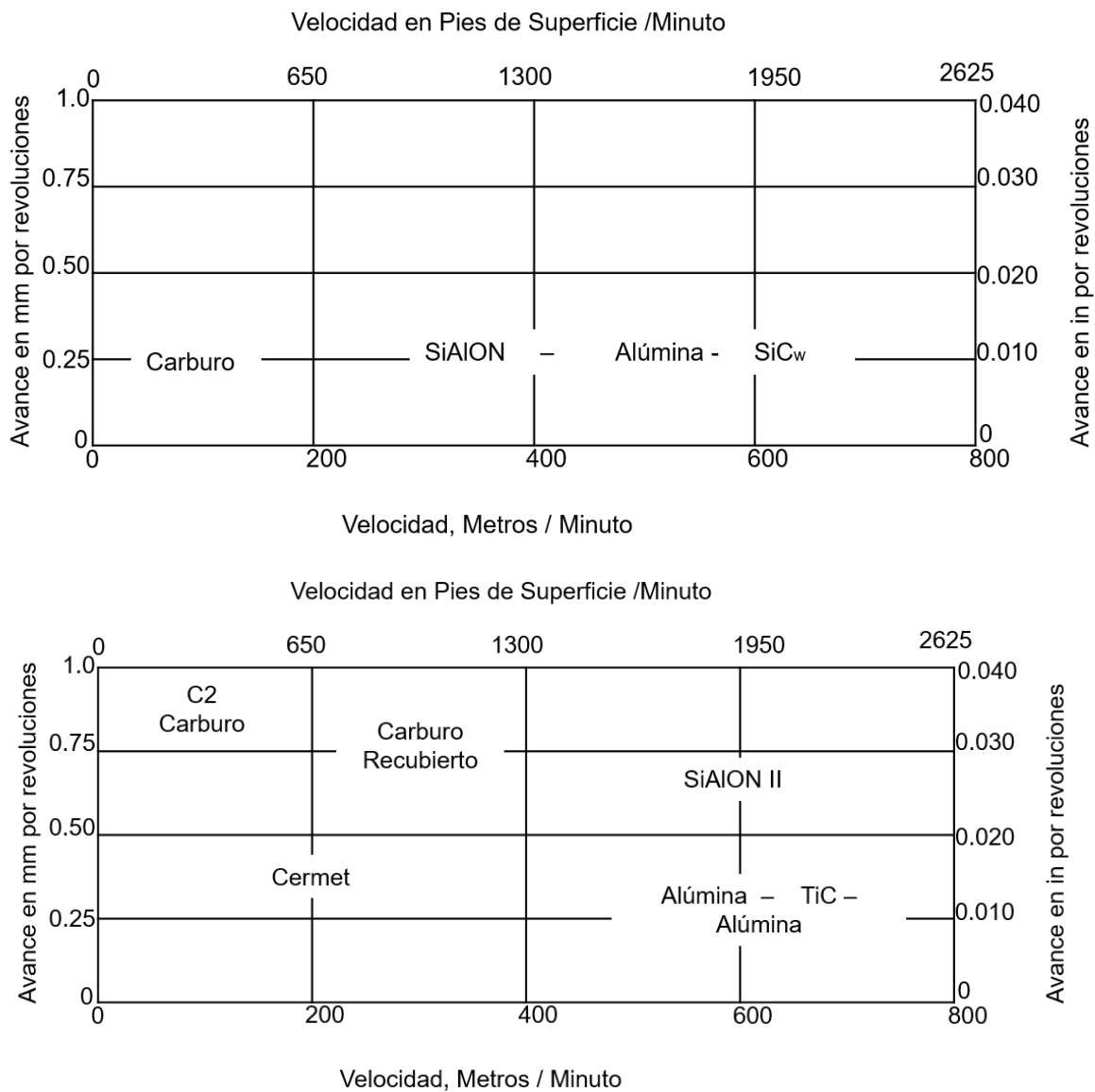


Figura. 11. Aplicaciones de herramientas de corte cerámica. Las condiciones dependen de la pieza de trabajo, geometría de corte, maquinado, requerimientos superficiales.^[15]

3.7 Recubrimientos

Los recubrimientos cerámicos incluyen vidrios, con o sin adición de revestimientos a alta temperatura a base de óxidos, carburos, sulfuros, nitruros, boruros, y otros materiales inorgánicos. Los revestimientos cerámicos se aplican a los metales para protegerlos contra la oxidación y la corrosión a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas. Estos revestimientos especiales se han desarrollado para usos específicos, que incluyen resistencia al desgaste, resistencia química, alta refractabilidad, resistencia eléctrica y la prevención de la difusión del hidrógeno. Los metales recubiertos de cerámica se utilizan para componentes de hornos, equipos de tratamiento térmico, equipos para procesos químicos, intercambiadores de calor, toberas de motores de cohetes, colectores de escape, piezas de motores a reacción, y también como componentes de plantas nucleares.^[16]

3.7.1 Factores de selección

Existen distintos factores a tomar en cuenta para seleccionar un revestimiento cerámico:

- Entorno de servicio que se encuentra por metal revestido
- Compatibilidad del revestimiento con el metal de sustrato
- Mecanismos por los que los recubrimientos proporcionan protección a altas temperaturas.
- Método para la aplicación del revestimiento
- Control de calidad del revestimiento
- Capacidad para que el revestimiento sea reparado

3.7.1.1 Entorno de servicio

Existe una amplia gama de condiciones. La vida útil puede variar desde unos segundos hasta varios cientos de horas. Una de las condiciones puede ser,

exposición a gases atmosféricos a varios flujos de masa con velocidades de hasta mach 10.

Componentes hechos de aleaciones refractarias pueden ser sometidos a tensiones muy altas o ser utilizados como escudos térmicos. El revestimiento seleccionado debe proteger el metal de la oxidación y los efectos del hidrogeno por minimizar la difusión de oxígeno, nitrógeno e hidrogeno de la atmosfera a través del revestimiento del sustrato.^[16]

3.7.1.2 Mecanismos de protección

Los revestimientos cerámicos tienen dos mecanismos para proteger el metal a temperaturas altas, este recubrimiento se deposita como una capa de óxido estable sobre la superficie del metal, retrase o impida contacto entre el metal y la atmosfera. Otro revestimiento cerámico es un compuesto intermetálico que forma una película delgada de óxido en su superficie. Este intermetálico proporciona una combinación óptima de elementos metálicos para formar una película protectora de óxido estable y adherente sobre su superficie y para la curación de la película de óxido en el caso de que la película se rompe. Por lo tanto este tipo de revestimiento depende de la formación y conservación de la película de óxido para la protección del material de sustrato.^[16]

3.7.1.3 Compatibilidad química y mecánica

La compatibilidad química con el sustrato es importante, más cuando se recubren metales refractarios y sus aleaciones a base de níquel para el servicio a alta temperatura. Recubrimientos de alúmina no son estables en presencia de metales refractarios como el niobio y tántalo a temperaturas superiores a 1370°C. la alúmina reacciona con metales como el titanio y circonio. El revestimiento debe ser mecánicamente compatible con el metal, ya que la mayoría de los revestimientos estables son frágiles a bajas temperaturas, los CET del revestimiento y sustrato no deben variar mucho, aunque el CET del revestimiento debe ser ligeramente menor al sustrato. El sistema debe estar bien diseñado para

que la diferencia en los CETs mantenga el revestimiento a compresión a cualquier temperatura por debajo de la temperatura de reblandecimiento. Si el revestimiento está a tensión a baja temperatura se agrieta, contrario si está a compresión muy baja provocara esquivas. Los efectos del revestimiento en la vida de fatiga y temperatura de transición del material compuesto debe de ser considerado, para terminar, el revestimiento debe ser siempre más frágil que el metal o sustrato y las grietas formadas durante el servicio actúan como elevadores de la tensión sobre el sustrato, lo que reduce la ductilidad a baja temperatura y la vida de fatiga.^[16]

3.7.1.4 Método para la aplicación del revestimiento

El método de aplicación de un revestimiento se limita por el tipo de revestimiento el tipo de metal revestido, y el tamaño y configuración de trabajo. Muchos procesos de revestimientos incluyen tratamiento térmico para promover la unión y sellado. Las atmosferas utilizadas para la deposición y el tratamiento térmico deben estar muy controlados para prevenir cualquier deterioro en las propiedades del sustrato.^[16]

3.7.1.5 Control de calidad del revestimiento

Es importante asegurar que el revestimiento es capaz de proteger al sustrato. Las mediciones de espesores y observación visual son dos métodos para determinar la calidad del revestimiento. Aunque también una prueba de oxidación de pocos minutos a horas en una atmosfera oxidante también se utiliza para determinar la calidad del revestimiento.^[16]

3.7.1.6 Capacidad para que el revestimiento sea reparado

Es una importante consideración en la selección del revestimiento. El revestimiento ideal deberá ser reparable si la cobertura es insuficiente en la aplicación inicial o si el revestimiento es dañado durante su uso o servicio. Los procedimientos de reparación y efectividad son diferentes para cada revestimiento, métodos de aplicación, metales sustrato, tamaño y forma de trabajo.^[16]

3.8 Los materiales de revestimiento

Los no metálicos, materiales no inorgánicos utilizados como revestimientos cerámicos tienen varias características en común.

Entre ellas se encuentran relativamente buena estabilidad química a temperaturas elevadas, la dureza, comportamiento frágil bajo carga y mecánica la continuidad en la sección transversal delgada.^[16]

3.8.1 Óxidos

Revestimientos basados en materiales de óxido proporcionan metales subyacentes, excepto metales refractarios, protección contra la oxidación a temperaturas elevadas y con un alto grado de aislamiento térmico. Revestimientos de óxido de llama rociada no proporcionan metales refractarios con la protección necesaria contra el oxígeno debido a su porosidad inherente. Revestimientos de óxido se pueden aplicar fácilmente en espesores de hasta 6.4mm, pero su resistencia al choque térmico disminuye con el aumento de espesor. Alúmina (Al_2O_3) y Zirconia (ZrO_2) son los óxidos más utilizados como revestimientos. Los revestimientos de alúmina son duros y tienen una excelente resistencia a la abrasión y buena resistencia a la corrosión. La Zirconia se utiliza ampliamente como una barrera térmica debido a su baja conductividad térmica.^[16]

Las propiedades físicas de alúmina y Zirconia son revestimientos de llama pulverizada, dados en la Tabla 7. La Tabla 8 enumera los principales óxidos utilizados para revestimientos y da sus puntos de fusión. El óxido básico es constituyente principal de un recubrimiento de óxido, por lo general está presente en exceso de 95% en peso. Otros materiales, como el óxido de calcio (CaO), óxido de cromo (Cr_2O_3), y óxido de magnesio (MgO), se añaden en pequeños porcentajes para la estabilización, aumento de la densidad, de modificación de las características de la superficie y de mejora de la resistencia al choque térmico.^[16]

Tabla 7. Propiedades físicas de la alúmina por medio de Barra de pulverización de llama.^[16]

Recubrimiento	Densidad Aparente		Porosidad	Color	Esfuerzo típico a la compresión		Expansion térmica		Conductividad Térmica	
	gr/Cm ²	lb/in ²			MPa	Ksi	um/m*K	uin/in *°F	W/m*k	Btu-in/ft2 * h * °F
Alúmina	3.3	0.12	8 a 12	Blanco	255	37	7.4	4.1	33	19

Tabla 8. Puntos de fusión de los principales óxidos usados en revestimientos cerámicos.^[16]

Óxidos	Punto de Fusión	
	°C	°F
Óxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)	2070	3760
Titanato de Aluminio (Al ₂ O ₃ TiO ₂)	1860	3380
Óxido de Berilio (BeO)	2570	4660
Zirconato de Calcio (CaZrO ₃)	2345	4250
Óxido de Cerium (CeO ₂)	2600+	4710+
Óxido de Cromo (Cr ₂ O ₃)	2265	4110

3.9 Técnicas para la obtención de recubrimientos y tipos deposición.

En este capítulo se describirán los fundamentos de las técnicas más importantes para la obtención de recubrimientos.

3.9.1 Deposición mediante técnicas de Proyección Térmica

Spray térmico (Proyección térmica) es un término para un grupo de procesos en el cual los materiales metálicos, cerámicos, y algunos materiales poliméricos en la forma de polvos, alambres, o varilla alimentan a una antorcha o pistola la cual los calienta cercanamente o por encima del punto de fusión. Las gotas fundidas resultantes son aceleradas a una corriente de gas y se proyectan contra la superficie que se desea recubrir (sustrato). Estas gotitas fluyen en partículas laminares delgadas que se depositan en la superficie. El espesor del recubrimiento se genera en múltiples pasadas del dispositivo de revestimiento. En la actualidad existen distintos procesos de proyección térmica como son:

- Proyección de Polvos mediante Flama (PFS)
- Proyección de cable mediante Flama (WFS)
- Proyección de Varilla Cerámica (CRS)
- Arco Eléctrico de doble Cable (TWEA)
- Plasma de Arco No Transferido (NTAP)
- Pistola de detonación (DG)
- Súper Pistola D (SDG)
- Proyección térmica de alta velocidad con combustible oxígeno (High-velocity oxyfuel) o HVOF

En las técnicas antes mencionadas existe una técnica de proyección térmica la cual es la más avanzada de estas y la que está reemplazando las técnicas de esta familia.

Si, nos referimos a la técnica de Proyección térmica de alta velocidad con combustible Oxígeno (High-velocity oxyfuel) o HVOF por sus siglas en inglés.

3.9.1.1 Proyección térmica de alta velocidad con combustible oxígeno HVOF.

Como se muestra en la Figura 12, un diagrama de un dispositivo de HVOF y su principio de funcionamiento, en el cual el combustible, (propano, propileno, MAPP, o hidrogeno) se mezcla con oxígeno y se quema en una cámara. En algunos casos el queroseno líquido puede ser utilizado como combustible y aire como oxidante. El producto de la combustión es acelerado a través de la boquilla alcanzando velocidades supersónicas. El polvo para depositar se alimenta al flujo de gas, se funde parcial o totalmente y alcanza velocidades de hasta 500m/s. Este flujo es dirigido a la superficie del sustrato.^[26,27]

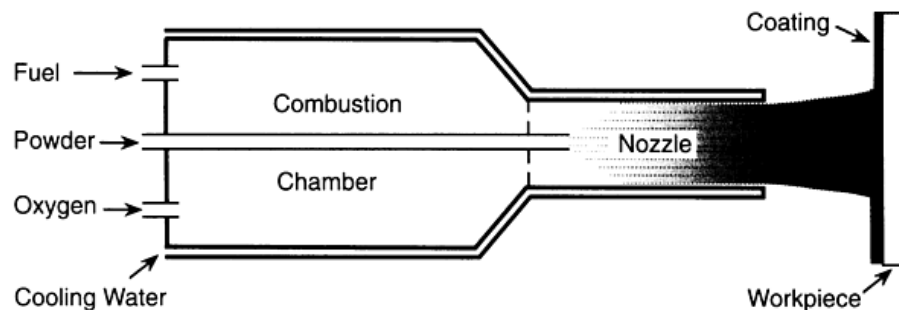


Figura 12. Funcionamiento del proceso de Proyección Térmica de Alta Velocidad (HVOF).^[26] - 47 -
Ingeniería Aeroespacial

Con el equipo apropiado, los parámetros de funcionamiento, y la elección del polvo, los recubrimientos resultantes tienen muy buenas propiedades mecánicas, así como una gran fuerza de unión de hasta 69 MPa, Además, este cambia la conductividad de los metales de sustrato y se endurece el mismo, por no mencionar el desgaste de construcción y resistencia a la corrosión, alta densidad, poca porosidad y bajos esfuerzos residuales de tracción o compresión, pudiendo lograr recubrimientos de espesores de hasta 12mm.^[26,27]

La técnica de HVOF se emplea para depositar recubrimientos resistentes a la corrosión y al desgaste, en su mayoría recubrimientos cerámicos y metálicos. Las aplicaciones de estos recubrimientos producidos por esta técnica se pueden emplear en materiales de Carburo de Tungsteno-Cobalto como se ve en la Figura 13, para componentes de turbinas, aleaciones de cobalto resistentes al desgaste, recubrimientos de alúmina, cobre y cromo para rollos de impresión, etc. El campo de aplicación de esta técnica se está expandiendo.^[26,28]

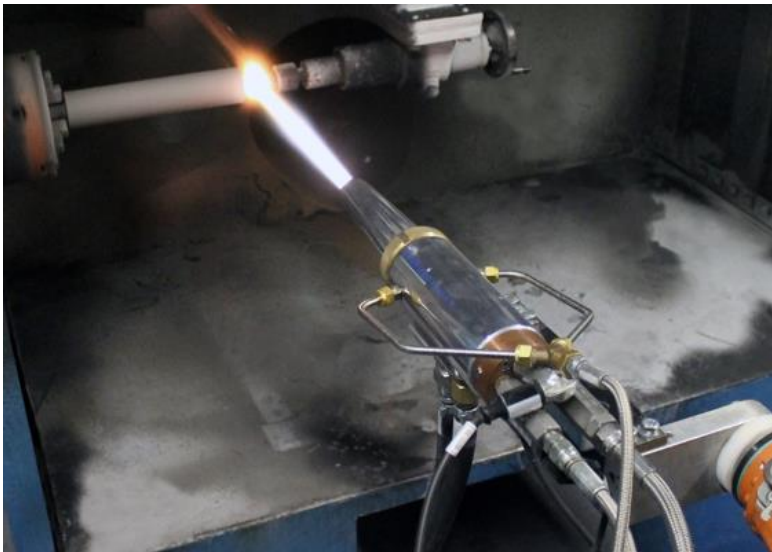


Figura 13. HVOF Metalización Metjet 4L rociando recubrimiento de carburo de tungsteno.^[29]

3.9.1.2 Proceso de comparación.

Una comparación de algunas de las características de los principales procesos de proyección térmica se da en la [Tabla 9](#).

Tabla 9. Principales procesos típicos de Proyección Térmica .^[26]

Proceso*	Forma del recubrimiento	Fuente de calor	Temp. de flama °C	Velocidad de gas (m/s)	% Porosidad	Adherencia Mpa
Plasma Spray	Polvo	Flama de plasma	12000-16000	500-600	2 a 5	40-70
WAS	cable	Arco eléctrico	5000-6000	<300	5 a 10	28-41
WFS	cable	Oxígeno	3000	<300	5 a 10	14-24
HVOF	polvo	Oxígeno Gaseoso	3200	1200	1 a 2	>70
HP-HVOF	polvo	Oxígeno Líquido	3200	1400	<1	>70

Nota: *Siglas en inglés para los diferentes tipos de proyección térmica

3.10 Deposición Química de Vapor

La deposición química de vapor (CVD) es un proceso versátil para depositar capas de casi cualquier metal, así como elementos no metálicos, tales como el Carbono (C) y el Silicio (Si). Los compuestos como carburos, nitruros, óxidos, compuestos intermetálicos y muchos otros también pueden ser depositados. Esta tecnología se ha vuelto muy importante en estas aplicaciones:

- Semiconductores y componentes electrónicos
- Revestimientos sobre herramientas, rodamientos, para evitar el desgaste
- Piezas monolíticas, polvos ultrafinos, fibras de alta resistencia.^[17]

3.10.1 Principios de la Deposición Química de Vapor

Este proceso se puede definir como la deposición de un sólido en una superficie calentada a través de una reacción química de la fase vapor o gas. Las especies de vapor son átomos o moléculas. Otras técnicas en fase vapor para la deposición, están la evaporización al alto vacío, pulverización catódica, sedimentación iónica, haz iónico de arco, implantación de iones. Aunque estos procesos no se basan en una reacción química en la fase de gas para formar el producto a ser depositado.^[18]

3.10.2 Reacciones de la Deposición Química de Vapor

Las numerosas reacciones usadas por esta técnica incluyen descomposición térmica (Pylorisis), reducción, hidrólisis, oxidación, carburación y nitruración. Estas reacciones pueden presentarse solas o combinadas. Estas reacciones son controladas por estos factores:

1. Termodinámica, transporte de masa, y consideraciones cinéticas
2. Química de la reacción
3. Procesamiento de parámetros como temperatura, presión y actividad química

3.10.3 Proceso y equipamiento CVD

Como todas las reacciones químicas, las reacciones en este proceso CVD requieren energía de activación para continuar. Esta energía puede obtenerse por varios métodos. Activación térmica es el proceso tradicional y el mayor método para la deposición de cerámicas y metales.

3.10.3.1 Proceso activación térmica CVD

Esta reacción es activada por alta temperatura ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$). Un típico dispositivo térmico CVD como podemos ver en la [Figura 14](#), consiste en tres componentes interrelacionados, el sistema de suplemento de gas – reaccionante; la cámara de deposición o reactor, y el sistema de escape. También existe un cuarto componente usado muy a menudo es un (Bucle cerrado), monitor para control de proceso, disponible en una computadora.^[18,20,21]

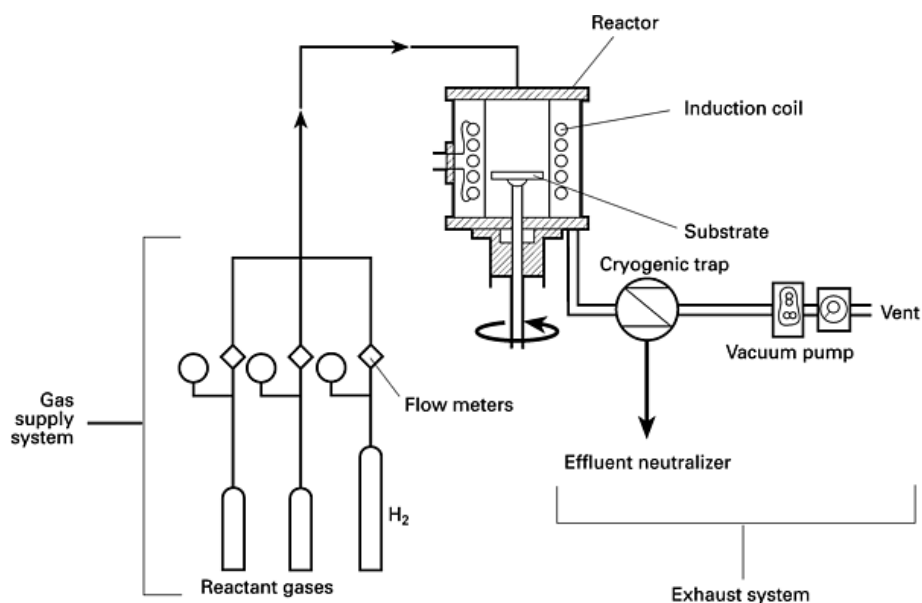


Figura 14. Diagrama de funcionamiento de un Reactor Termal CVD.^[21]

3.10.3.2 Proceso de activación Plasma CVD

Este método de activación opera a menor temperatura que el anterior. La reacción ocurre por medio de un plasma a temperaturas que van desde 300°C y 700°C. Este proceso fue desarrollado porque la alta temperatura de deposición que el proceso de activación térmica CVD operaba imposibilitaba el uso de muchos sustratos, por el bajo punto de fusión de los metales. El proceso de Activación Plasma CVD, la expansión térmica es reducida, y la sensibilidad a la temperatura de los sustratos permite su recubrimiento. La tabla 10 compara la temperatura de deposición para estos dos procesos, tanto el Térmico CVD y Plasma CVD para distintos recubrimientos.^[18,20,21]

Tabla 10. Temperaturas de Depositación Típica tanto para Térmica y Plasma (CVD).^[21]

Material	Temperatura de deposición			
	Térmico CVD		Plasma CVD	
	°C	°F	°C	°F
Nitruro de Silicio	900	1650	300	570
Dióxido de Silicio	800-1100	1470-2010	300	570
Carburo de	900-100	1650-2010	500	930
Nitruro de Titanio	900-1100	1650-2010	500	930
Carburo de Tungsteno	1000	1830	325-525	615-975

3.10.3.3 Proceso de activación Laser CVD

Otros dos métodos de activación basados en la utilización de laser han sido desarrollados recientemente a mediados de los 90's, los cuales son el método de Laser Térmico mostrado en la Figura 15, en donde el mecanismo funciona cuando los contactos de esta energía y de este modo calientan y absorben el sustrato. Se muestra deposición de una delgada franja moviendo un haz láser linealmente a través del sustrato y el Foto-Laser CVD como se ve en la Figura 16, en donde la reacción es inducida por una luz UV, donde los fotones poseen energía suficiente para romper los enlaces químicos. Aún están en fase experimental, pero cuentan con un gran potencial de desarrollo, en áreas especializadas. Los materiales depositados pueden ser óxidos, nitruros, tungstenos, aluminios y otros.^[22]

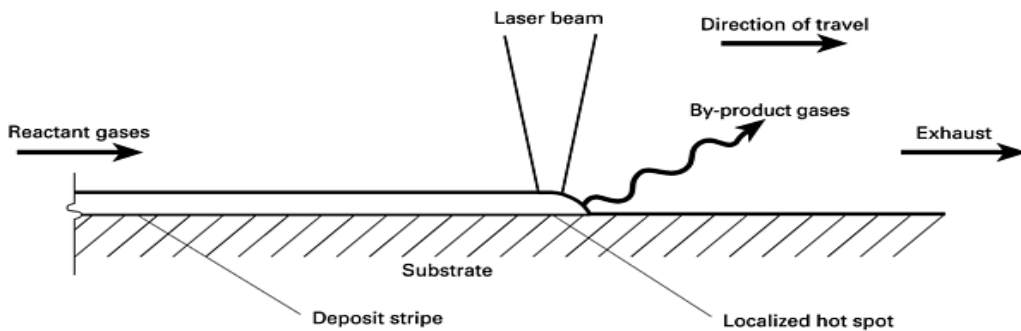


Figura 15. Mecanismo Térmico-Laser (CVD).^[22]

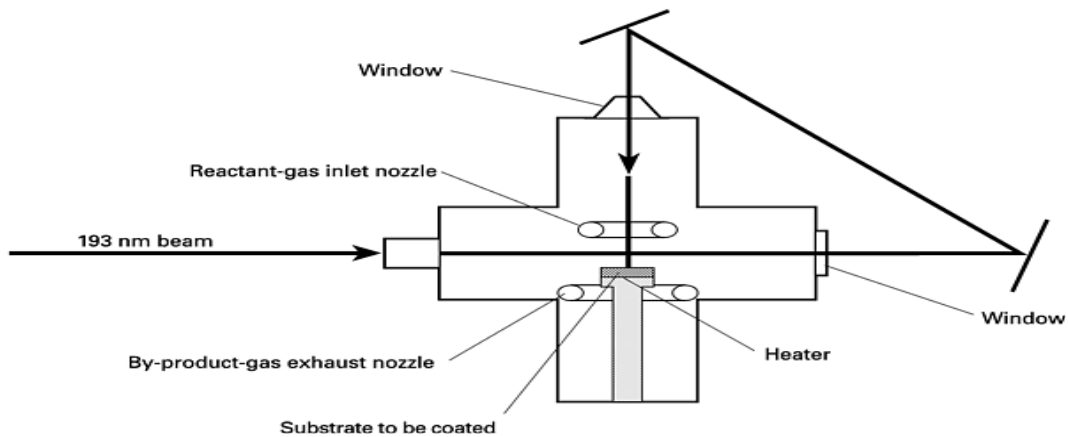


Figura 16. Dispositivo Foto-Laser (CVD).^[22]

3.10.4 Reacciones y Materiales típicos por Deposición Química de Vapor.

Gran variedad de materiales pueden ser producidos por este tipo de deposición química CVD, pero como se menciona anteriormente, solo los más importantes de estos relacionados con su dureza, propiedades tribológicas y recubrimientos de alta temperatura, son revisados en este apartado. En cuanto a la depositación de cerámicas usualmente están involucradas dióxido de titanio, carburo de boro, carburo de silicio, carburo de titanio, nitruro de boro, nitruro de silicio, nitruro de titanio y alúmina.^[22,23,24]

Pero solo revisaremos las reacciones resultantes de algunos de ellos:

- Carburo de silicio. Estos recubrimientos y sus múltiples formas libres son aplicaciones muy importantes del proceso de CVD. La reacción común es en su descomposición de Metil-Triclorosilano (MTS);



- Nitruro de silicio es depositado por la reacción de Silicio Tetracloruro con Amoniaco;



- Alúmina tiene una reacción para la depositación y esta es la Hidrolisis de aluminio tricloruro;



3.10.5 Ventajas y desventajas de la Deposición Química de Vapor (CVD)

El proceso de CVD tiene muchas ventajas que a menudo nos hacen elegir este método cuando producimos recubrimientos de alta temperatura, tribológicos, alta dureza y con estructuras libres.

Ventajas:

- Los materiales refractarios pueden ser depositados a temperaturas cercanas al punto de fusión o temperaturas de sinterizado.
- La orientación de los granos así como su tamaño pueden ser controlados.
- Su procesamiento a presión atmosférica es posible.
- Buen enlace al sustrato es obtenido

Desventajas:

- Sus aplicaciones por su alta temperatura que es la óptima de este método está limitado a los sustratos en su mayoría metálicos.
- Toxicidad de las reacciones requieren de un sistema aislado
- Demasiadas reacciones emanan de los sólidos pudiendo ser tóxicos y corrosivos aumentando costos de seguridad.
- Se requiere de alta energía lo que aumenta costos
- La eficiencia es baja aumentando costos

3.11 Deposición Química de Vapor Mejorado por Plasma (PECVD)

Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) también conocida como plasma asistido por CVD (Deposición Química de Vapor) es una técnica importante usada para la depositación de películas delgadas de una gran variedad de materiales tanto cristalinos, como no cristalinos. Algunos ejemplos de películas que son comúnmente depositadas usando este proceso de (PECVD) son materiales no cristalinos como óxidos, nitruros, y oxinitruros de silicio, y materiales cristalinos como son silicio policristalino, silicio epitaxial y metales refractarios. La técnica de (PECVD) es un proceso crítico para la fabricación de modernos dispositivos de silicio. También es usada en la deposición de recubrimientos ópticos y otros compuestos cristalinos como nitruro de titanio en recubrimientos para herramientas de corte.^[19]

Existen dos métodos para la deposición de películas para circuitos integrados (IC), y estas son la técnica de Deposición Química de Vapor a Presión Atmosférica Térmicamente Accionada y la deposición química de vapor de baja presión (APCVD y LPCVD, respectivamente).^[19] Sin embargo, las temperaturas de deposición en un proceso CVD impulsado térmicamente pueden ser muy altos (Por ejemplo, 700°C a 900°C, por LPCVD deposición de nitruro de silicio), por lo tanto son perjudiciales para los dispositivos de silicio modernos. El Proceso de PECVD hace que sea posible reducir la temperatura de deposición de manera significativa (de 250°C - 300°C, por PECVD de nitruro de silicio).

Algunas de las ventajas de PECVD son que:

- Las películas pueden ser depositadas sobre sustratos que serían inestables a temperaturas más altas (capas dieléctricas intermetálicas depositadas sobre el aluminio o la encapsulación de circuitos integrados).
- Deposición de películas de menor temperatura en circuitos microelectrónicos permite un control preciso de la migración dopante. Las dimensiones de los dispositivos microelectrónicos modernos son cada vez más pequeñas, lo que aumenta la importancia de este control.^[30]

3.11.1 Descripción del Proceso de Deposición Química de Vapor Mejorado por Plasma

En este proceso PECVD, los precursores gaseosos se someten más comúnmente a los campos eléctricos variables en el tiempo de las frecuencias en la gama de 50 kHz a 13,5 MHz. Otros diseños, utilizan frecuencias de microondas. El campo eléctrico inicialmente reacciona principalmente con los electrones libres presentes en el gas. Aunque el campo eléctrico también reacciona con los iones, estas especies se mantienen inicialmente sin afección debido a su mayor masa. Los electrones experimentan colisiones elásticas e inelásticas con las moléculas de gas, pero los electrones no pierden mucha energía durante las colisiones elásticas, ya que son mucho más ligeros que las moléculas de gas. La pérdida de energía electrónica durante las colisiones inelásticas con las moléculas de gas se

produce sólo si los electrones, acelerados por el campo eléctrico, adquieren energía que es mayor que las energías de umbral de excitación e ionización de una especie en particular de gas (por ejemplo, 11,56 eV para la excitación y 15.8 eV para la ionización de argón).^[31] Las colisiones inelásticas entre estos electrones energéticos y moléculas de gas generan especies altamente reactivas tales como neutrales excitadas, radicales libres e iones, así como más electrones. Por este mecanismo, la energía de los electrones se utiliza para crear especies reactivas y con carga, mientras que la temperatura del gas no aumenta sustancialmente. Sólo una fracción de las especies precursoras en la fase de gas se someten a electrones de ionización de impacto y de excitación, generando de ese modo las especies reactivas. Estos tienen una baja barrera de energía de física y química y por consiguiente reaccionan a temperaturas más bajas. Estas especies reactivas conducen a temperaturas de deposición más bajas y velocidades de deposición más altas que los que permite solamente el proceso de deposición térmicamente CVD conducido. La Figura 17 muestra un diagrama de energía de activación accionado térmicamente que muestra la línea continua y discontinua así como reacciones en este tipo de deposición PECVD, pudiendo observar un estado de energía inicial y final, A y B respectivamente.^[31]

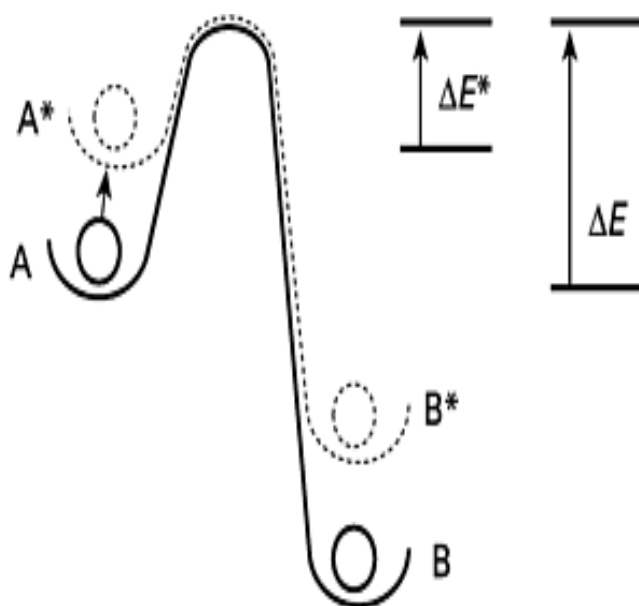


Figura 17. Diagrama de energía de activación; A *, B * D * E, correspondientes a los parámetros para el PECVD.^[31]

3.11.2 Tipos de Sistemas de Deposición Química de Vapor Mejorado por Plasma

En los reactores con sistemas PECVD pueden ser del tipo de pared caliente (hot-wall type), en el que las paredes del reactor, el sustrato, y los gases reactivos están a la misma temperatura, o tipo de pared fría (cold-wall type), como se observa en la Figura 18, en el que sólo el sustrato es calentado a la Temperatura deseada. Estos reactores pueden ser de tipo plasma directa o remota, la Figura 19 se observa, donde se ocurre la generación de plasma y lo que está acoplado a este.^[32]

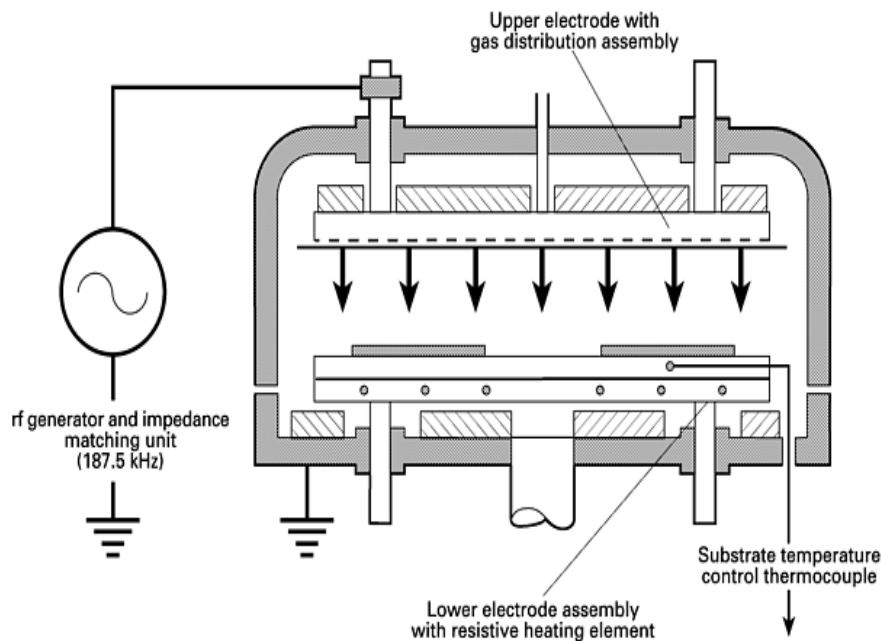


Figura 18. Esquema de un reactor de pared fría de plasma directo, (direct plasma cold-wall reactor).^[32]

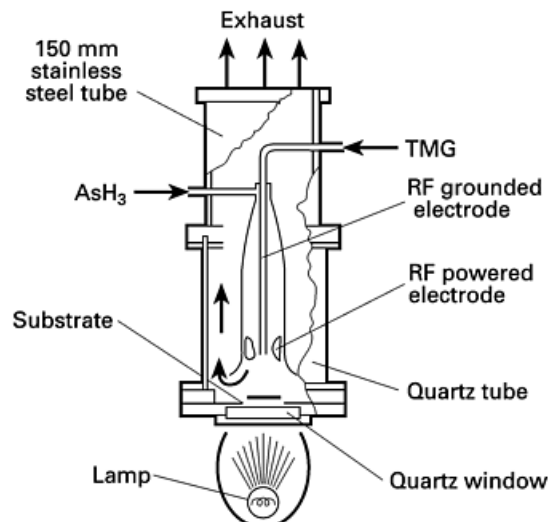


Figura 19. Esquema de un reactor PECVD remoto para depositar películas de semiconductores compuestos (Remote PECVD System).^[32]

En la Figura 20 podemos apreciar un reactor PECVD y todos los componentes que lo forman como la fuente de poder, control de presiones, atmosferas, temperaturas, la cámara, la bomba de vacío, y hasta un espectrómetro SGC, etc. Este en particular se utiliza para la deposición de películas de silicio epitaxial.^[32]

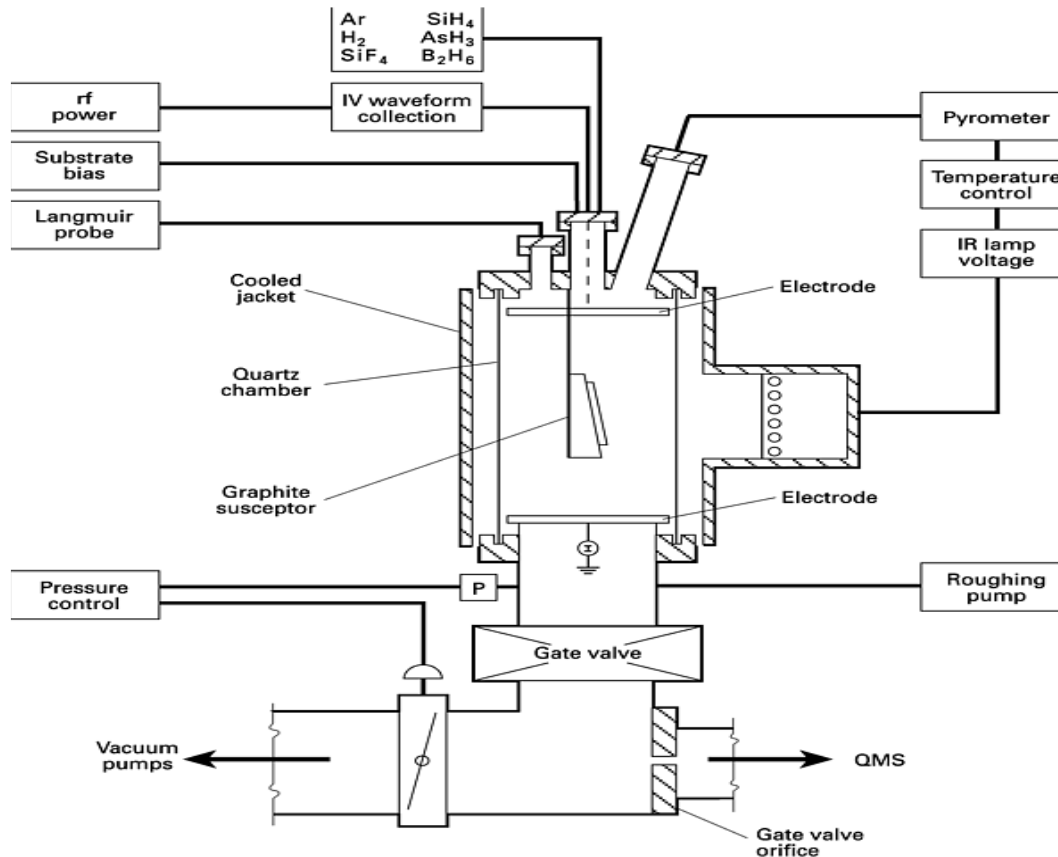


Figura 20. Reactor PECV para la deposición de películas de silicio epitaxial. Y el espectrómetro de masas de cuádruple (SGC).^[32]

3.12 Deposición de Vapor Física PVD

Las propiedades de las películas depositadas dependen del material que se deposita, la química de la superficie de sustrato y la morfología, el proceso de preparación de la superficie, y los detalles del proceso de deposición y los parámetros de deposición. El origen de las propiedades únicas de deposición física de vapor (PVD) para películas delgadas puede ser comprendido por la comprensión del proceso de formación de película.^[34]

La formación de una superficie de ingeniería útil y comercialmente atractiva usando cualquier procedimiento de PVD (deposición al vacío, deposición por bombardeo iónico, o la implantación iónica) consta de varias etapas:

1. Elección del sustrato ("superficie real") y el desarrollo de un proceso de preparación de la superficie apropiada
2. La selección del material (s) de película para producir las propiedades superficiales requeridas
3. Elección del proceso de PVD para proporcionar propiedades reproducibles, la compatibilidad con el procesamiento posterior, y la estabilidad a largo plazo
4. Desarrollo de los parámetros del proceso de fabricación, los límites de los parámetros y las técnicas de vigilancia / control
5. Desarrollo de técnicas de caracterización adecuados para determinar las propiedades de la película y la estabilidad del producto
6. Creación de especificaciones escritas e instrucciones de proceso de fabricación para cubrir el material de sustrato, preparación de la superficie, proceso de deposición, y los procedimientos de caracterización.

3.12.1 Superficies Tecnológicas (Reales)

Las superficies tecnológicas o superficies de ingeniería son términos que se utilizan para describir las superficies reales de los materiales de ingeniería. Estas capas, junto con el material a granel subyacente, son el verdadero sustrato que debe ser alterado para producir las propiedades de superficie deseadas.

La superficie real, difiere químicamente del material a granel por tener capas superficiales de material reaccionado, tales como óxidos e hidrocarburos. La química de la superficie, morfología y propiedades mecánicas de la superficie real puede ser muy importante para el proceso de la formación de la película y su adherencia.

El material a granel subyacente puede ser importante para el rendimiento de la superficie. Por ejemplo, un revestimiento de desgaste sobre un sustrato blando no funcionará bien si, bajo carga, que se fractura por la deformación del sustrato subyacente. Además, la buena adhesión de la película no se puede obtener cuando la superficie del sustrato es mecánicamente débil, porque el fracaso se puede producir en el material cerca de la superficie. El material a granel puede influir en la preparación de la superficie y el proceso de deposición por desgasificación continua y (outdiffusion) de los componentes internos. [La Figura 21](#) muestra la morfología de la superficie y la contaminación por partículas sobre la cobertura de la superficie y la formación del agujero de alfiler. La cuál puede afectar el ángulo de incidencia del flujo de Adatom, que tiene un gran efecto en el desarrollo de la morfología columnar en películas depositadas atómicamente.^[34]

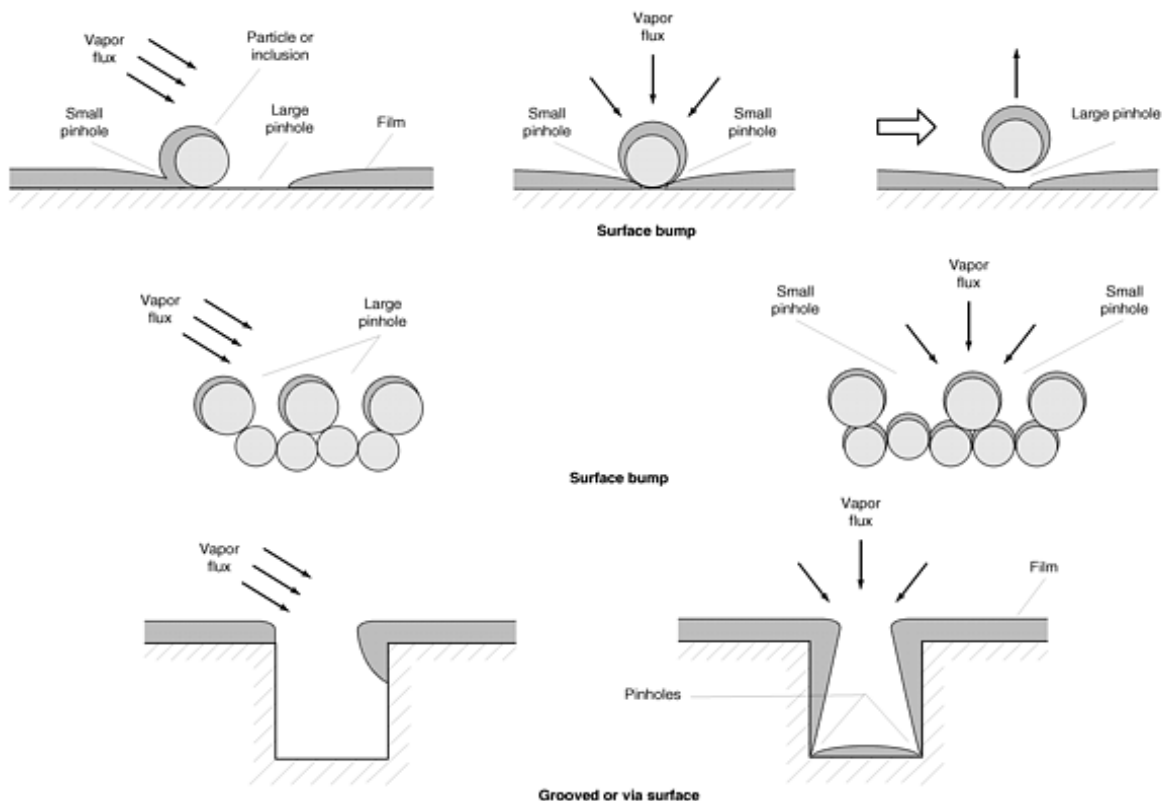


Figura 21. Efectos de la morfología de la superficie sobre la formación del agujero de alfiler.^[34]

3.12.2 Crecimiento de Película Atomística

Se produce cuando ocurre la condensación de átomos (Adatoms) sobre una superficie.^[34] Las etapas de formación de la película son:

1. La vaporización del material (Adatoms) para ser depositado
2. Transporte del material al sustrato
3. La condensación y la nucleación de los Adatoms
4. El crecimiento de los núcleos
5. Interfaz de formación
6. El crecimiento de la película - nucleación y la reacción con el material previamente depositado
7. Cambios en la estructura durante el proceso de deposición – Película e Interface
8. Cambios después de la deposición debidos a tratamientos, exposición al ambiente, etapas avanzadas de procesamiento, cambios en el almacenamiento, y cambios en el servicio

3.13 Deposición al Vacío, Evaporación Reactiva, y Evaporación de Gas

Deposición al vacío, es un proceso de deposición física de vapor (PVD) en el que los átomos o moléculas de una fuente de vaporización alcanzan el sustrato sin colisionar con las moléculas de gas residual. La fuente de vaporización es la que vaporiza materiales por medios térmicos (es decir, la evaporación o sublimación), pero otras fuentes de vapor se pueden utilizar. Una ventaja de este tipo de disposición es que las películas de una variedad de materiales pueden ser depositados a tasas altas sobre grandes áreas en una forma muy pura.

Una desventaja o limitación es que las películas no tienen propiedades óptimas y hay pocos parámetros de deposición que se pueden modificar para mejorar las propiedades de la película.^[35]

3.13.1 Deposición al Vacío

La deposición en vacío, elementos, aleaciones o compuestos se vaporizan y se depositan en el vacío. El proceso se lleva a cabo a presiones de menos de 0,1 Pa., y por lo general en niveles de vacío de 10 a 0,1 MPa. La temperatura del sustrato varía típicamente desde temperatura ambiente hasta de 500°C. La [Figura 22](#) muestra un sistema típico de deposición por lotes vacío.

La deposición al vacío se utiliza comúnmente para depositar metales puros (aluminio, plata, oro, níquel, cromo, titanio, molibdeno, y tungsteno), algunas aleaciones (acero inoxidable, níquel-cromo, plomo-estaño, y M -Cr-Al-y), y compuestos seleccionados (por ejemplo, Al₂O₃, TiC, y TiB₂).^[36]

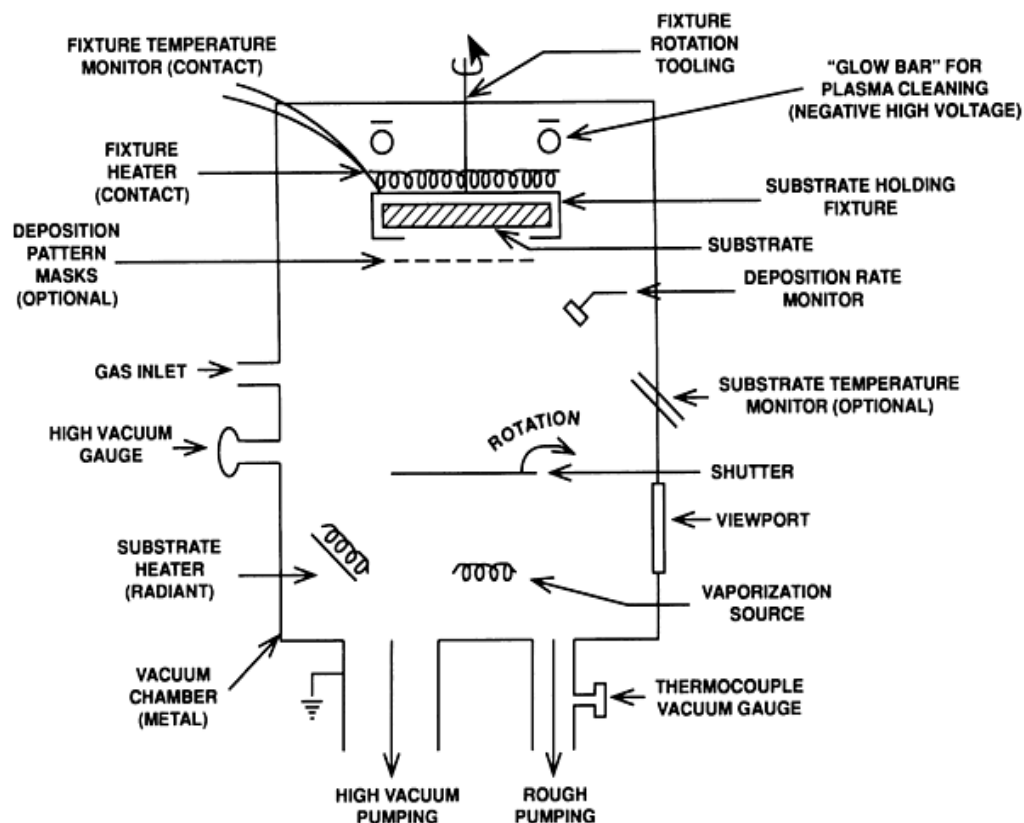


Figura 22. Diagrama Esquemático de una Cámara típica para el proceso de deposición al vacío.^[36]

3.13.2 Fundamentos de la vaporización térmica

En este apartado se verán los principales aspectos que intervienen en la vaporización térmica, tales como la presión de equilibrio, la velocidad de vaporización, donde veremos el número de átomos evaporados por cm^2 dada la ecuación de Hertz-Knudsen y la distribución del flujo de vapor.

3.13.2.1 Presión de equilibrio de vapor

La presión de vapor de equilibrio de un material se define como la presión de vapor del material en equilibrio con la superficie sólida o líquida. En el equilibrio, ya que muchos átomos vuelven a la superficie. La presión de vapor se mide por el uso de una célula Knudsen, que consiste en un volumen cerrado con un pequeño orificio de conductancia conocida. Cuando el recipiente se mantiene a una temperatura constante del material que escapa a través del orificio depende de la diferencia de presión. En un ambiente de vacío y conociendo la velocidad del material escapar, la presión de vapor de equilibrio en el recipiente se puede calcular.

Las presiones de vapor de los elementos han sido presentadas en forma tabular y gráfica. La célula de Knudsen se utiliza a menudo como una fuente de haz molecular epitaxial, donde la velocidad de deposición puede ser cuidadosamente controlada mediante el control de la temperatura de la fuente o interrumpiendo mecánicamente el haz. La Figura 23, muestra la presión de vapor de los materiales seleccionados como una función de la temperatura. Tenga en cuenta que las pendientes de las curvas de presión de vapor son fuertemente dependientes de la temperatura (alrededor de 13 MPa / 100°C para el cadmio y el 13 MPa / 250°C durante tungsteno).^[37]

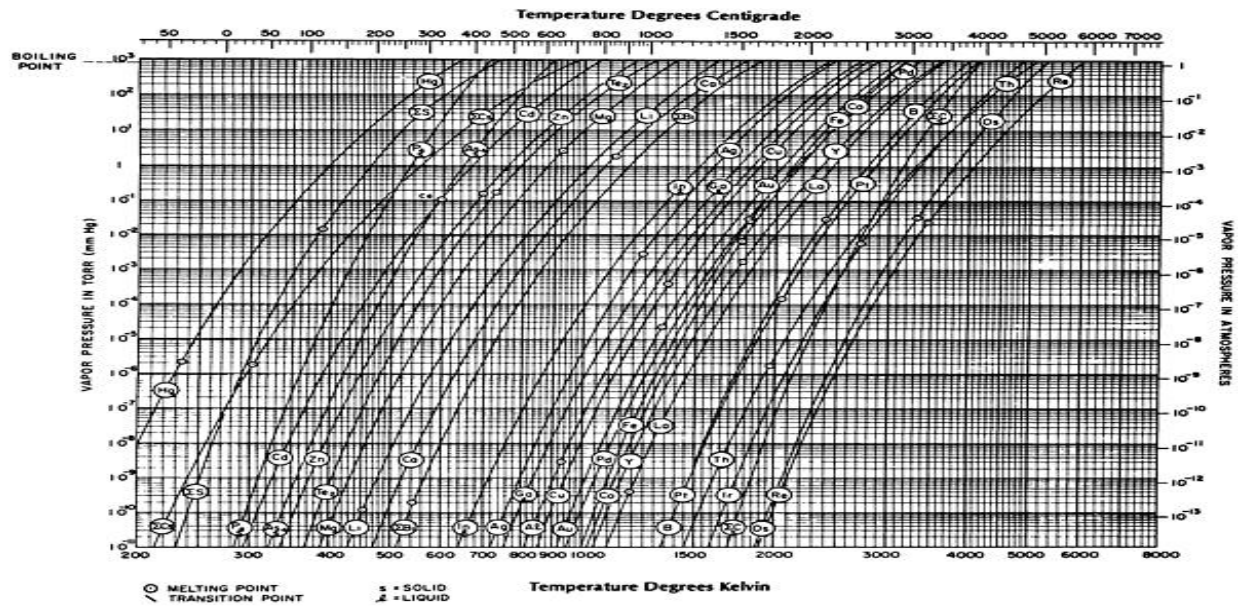


Figura 23. Curvas de presión de vapor de los elementos.^[37]

3.13.2.2 Tasa de Vaporización (Velocidad)

Un material vaporizado libremente de una superficie ocurre cuando el material vaporizado sale de la superficie sin colisiones por encima de la superficie. La tasa de vaporización superficie libre, dN / dt (en s^{-1}) es proporcional a la presión de vapor y está dada por la ecuación de vaporización Hertz-Knudsen donde:

$$\frac{dN}{dt} = C (2\pi mkT) - \frac{1}{2} (p^* - p) \quad \text{Ecuación 7.}$$

dN / dt = número de átomos evaporados por cm^2 por segundo

C = cte dependiente de los grados de libertad de rotación en el líquido y el vapor.

p^* = presión de vapor del material a la temperatura T

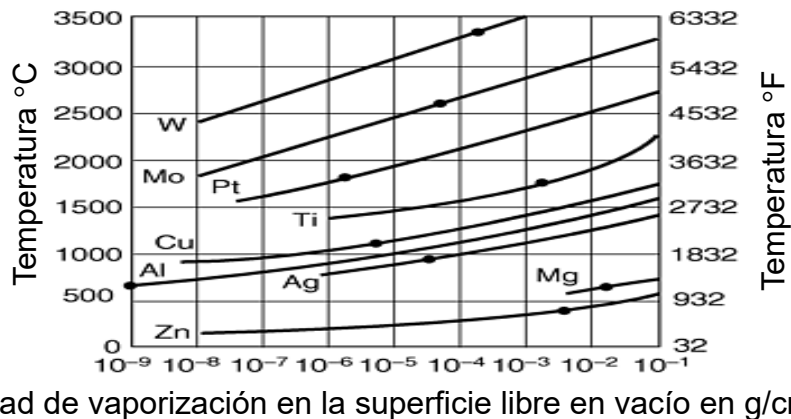
p = presión hidrostática del vapor por encima de la superficie

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

M = es la masa de la especie vaporizados.

La tasa de vaporización máximo es cuando $p = 0$ y $C = 1$. La velocidad de vaporización real será de un tercio a la décima parte de este tipo máximo debido a colisiones en el vapor por encima de la superficie (es decir, $p > 0$ y C diferente 1), contaminación de la superficie, y otros efectos. La Figura 24 muestra algunos regímenes de vaporización máxima calculada.^[37]



Velocidad de vaporización en la superficie libre en vacío en $\text{g/cm}^2 * \text{S}$

Figura 24. Puntos de temperatura frente a la velocidad de vaporización superficial libre en un vacío para los elementos seleccionados.^[37]

3.13.2.3 Distribución del flujo de vapor en la vaporización

Debido a bajas tasas de vaporización, la distribución de flujo puede ser descrita por una distribución de coseno. Sin colisiones en la fase de gas, el material se desplaza en línea recta entre la fuente y el sustrato. El material de unos puntos de depósito de una superficie con una distancia y orientación sustrato, dada por la ecuación de distribución de la deposición del coseno en donde:

$$\frac{dm}{dA} = \left(\frac{E}{\pi r^2} \right) \cos \theta \cos j \quad \text{Ecuación 8.}$$

1. dm / dA es la masa por unidad de superficie.
2. E es la masa total evaporado.
3. r es la distancia de la fuente al sustrato.
4. θ es el ángulo de la normal a la superficie de vaporización.
5. j es el ángulo de la línea de la fuente-sustrato.

La Figura 25 muestra la distribución de átomos de vaporizados de una fuente puntual y la distribución del espesor de la película formada en una superficie plana por encima de la fuente a partir de la ecuación de la distribución de la deposición de coseno.

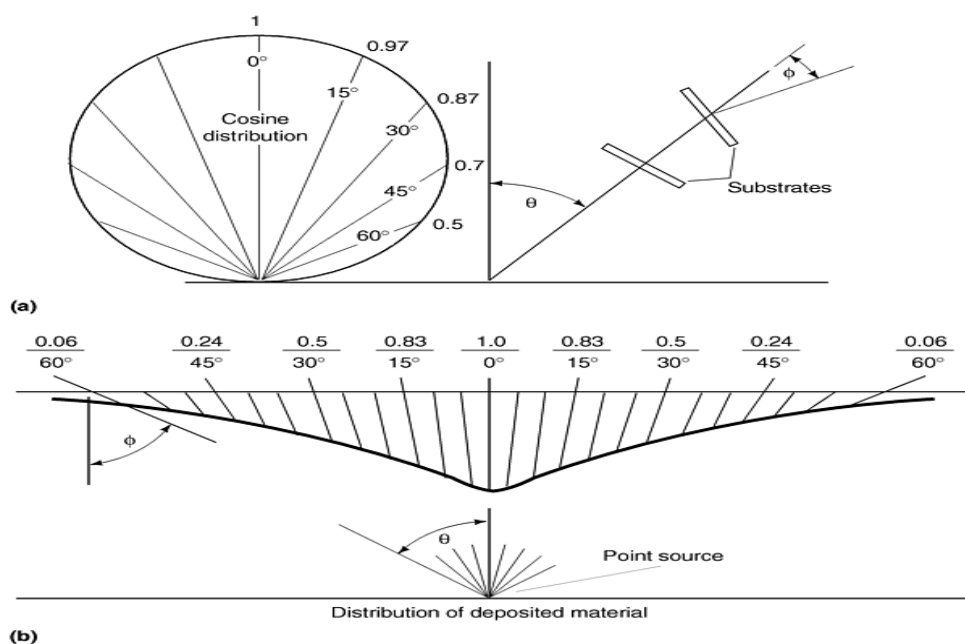


Figura 25. Distribución de flujo por encima de una fuente puntual, basada en la ecuación 7 (A) Distribución de átomos vaporizados (B) distribución del espesor de la película formada sobre la superficie plana por encima de la fuente.^[37]

3.13.3 Evaporación Reactiva

La deposición reactiva, en la que se vaporizan los componentes elementales del compuesto y co-depositados, o en el que el material depositado reacciona con un ambiente gaseoso reactivo en la superficie de la película de depósito. La mayor deposición reactiva implica una especie condensable (titanio, zirconio, o aluminio) y una especie gaseosa (O_2 , N_2), aunque algunos compuestos de dos o más especies condensables pueden ser depositados (titanio y carbono). Al depositar dos especies reactivas, la obtención de la composición correcta es a menudo difícil, ya que los flujos relativos deben ser cuidadosamente controladas y en general la temperatura del sustrato debe ser alta para asegurar la reacción (TiC de titanio más de carbono).

En la evaporación reactiva el gas reactivo está en su estado natural. Esta técnica requiere generalmente que haya muchas moléculas de gas más reactivos en contacto con la película a depositar que se necesita para formar el compuesto, debido a que el coeficiente de reacción es generalmente mucho menor que uno.^[38]

3.13.3.1 Evaporación Reactiva Activada

Si el gas reactivo es activado mediante la formación de nuevas especies moleculares (iones, radicales y especies excitadas), la deposición reactiva se denomina evaporación reactiva activada (ARE). Debido a que se activa el gas reactivo, la densidad del gas necesario para la reacción es menor que la necesaria para la evaporación reactiva. Como se aprecia en la [Figura 26](#), el gas reactivo puede ser activado por un plasma, la descomposición térmica, foto absorción, o algún otro medio. El uso de haces atómicos o radicales del gas reactivo, dirigido hacia el material de depósito durante la deposición, permite la deposición reactiva se lleve a cabo a una presión relativamente baja cámara. Un ejemplo de evaporación reactiva activada que no utiliza un plasma es la deposición de una capa delgada de nitruro de titanio para reducir la emisión de electrones secundarios, por evaporación de titanio en amoníaco donde el amoníaco se descompone por el filamento caliente de evaporación para proporcionar radicales reactivos de nitrógeno.^[38]

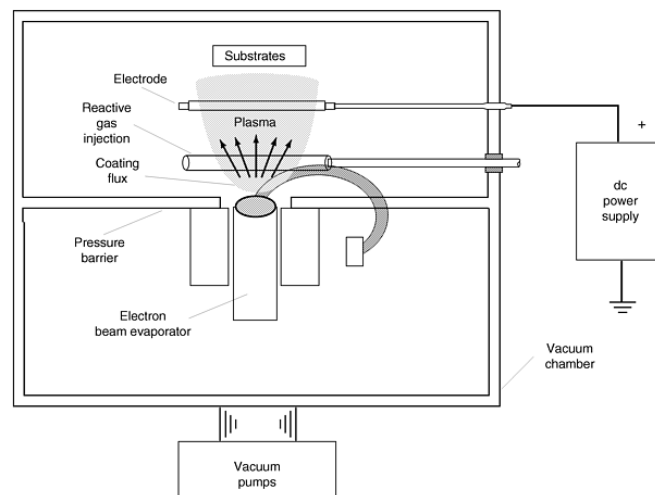


Figura 26. Esquema del proceso de evaporación reactiva activado usando una pistola de haz de electrones como una evaporación.^[38]

En la evaporación reactiva, la interfaz se puede clasificar mediante el control de la disponibilidad de gas reactivo. En la deposición de nitruro de titanio, el material puede ser clasificado a partir de titanio para nitruro de titanio mediante el control de la disponibilidad de nitrógeno. La evaporación reactiva se puede utilizar para formar compuestos cuando la evaporación es otro compuesto.^[38]

3.13.4 La Evaporación de Gas y Partículas Ultrafinas

La nucleación en fase de vapor ocurre en una nube de vapor denso por colisiones multicuerpo. La nucleación se realiza haciendo pasar los átomos a ser nucleados a través de un gas para proporcionar las colisiones necesarias y de enfriamiento para la nucleación.

Las partículas tienen tamaños de 1 a 100nm y se denominan partículas Ultrafinas o clusters Ultrafinas. El proceso de formación de las partículas se denomina Evaporación de Gas. La distribución de tamaño y tamaño de las partículas depende de la densidad del gas, la especie de gas, la velocidad de evaporación, y la geometría del sistema. Cuando estas partículas se depositan sobre una superficie de la película resultante es muy porosa y puede ser usado como una trampa de radiación óptica; por ejemplo, películas bolométricas de radiación infrarroja, película de germanio revestimientos absorbedores solares "oro negro" y bajas superficies secundarias de emisión de electrones.^[39]

3.13.4.1 Equipos de proceso de evaporación

La función primaria del sistema de vacío asociado con el procesamiento de la evaporación es para reducir los gases y vapores residuales de contaminación a un nivel aceptable. Las fuentes potenciales de los gases y vapores en la cámara de procesamiento y sistemas relacionados incluyen:

- Gases atmosféricos residuales y vapores
- La desorción de las superficies en el vacío (vapor de agua y aceites)
- La desgasificación de materiales en el vacío (vapor de agua y oxígeno)

- La vaporización de materiales de construcción (a altas temperaturas)
- Las fugas de fugas reales y virtuales
- Permeación a través de materiales tales como juntas tóricas de goma
- Desorción, desgasificación, y la vaporización de los accesorios, herramientas, sustratos, y materiales de base deposición introduce en el sistema

Las especificaciones para el rendimiento del sistema, los procedimientos de deposición, y condiciones de vacío deben establecerse cuando el sistema y los procedimientos producen una pieza de trabajo reproducible con las propiedades deseadas. La [Figura 27](#) muestra un sistema de deposición al vacío en el que se puede utilizar una descarga de plasma para la limpieza de plasma o el proceso de ARE. Existen soluciones de compromiso entre el diseño óptimo para lograr un buen vacío y el sentido práctico de diseño para su procesamiento. Por ejemplo, el procesamiento puede requerir una puerta de acceso grande para que una fijación y los sustratos poder ser montados externamente e instalarlo en la cámara.^[39]

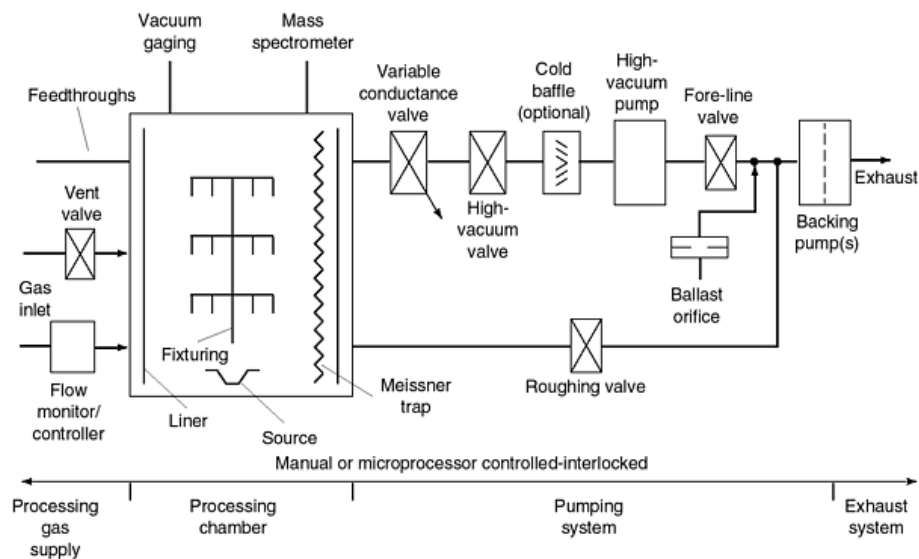


Figura 27. Componentes principales de un sistema de deposición al vacío de tipo discontinuo que pueden ser utilizados para el procesamiento de plasma.^[39]

3.13.4.2 Cámara de Procesamiento

Existen configuraciones de cámara para los sistemas de deposición al vacío, como podemos observar en la [Figura 28](#). El sistema de tipo discontinuo es el más común, pero expone el sistema al aire ambiente con cada deposición, que puede introducir variables de proceso no controladas. Sistemas de bloqueo de carga permiten a la cámara de depósito, que se mantiene en un ambiente más controlado.^[39]

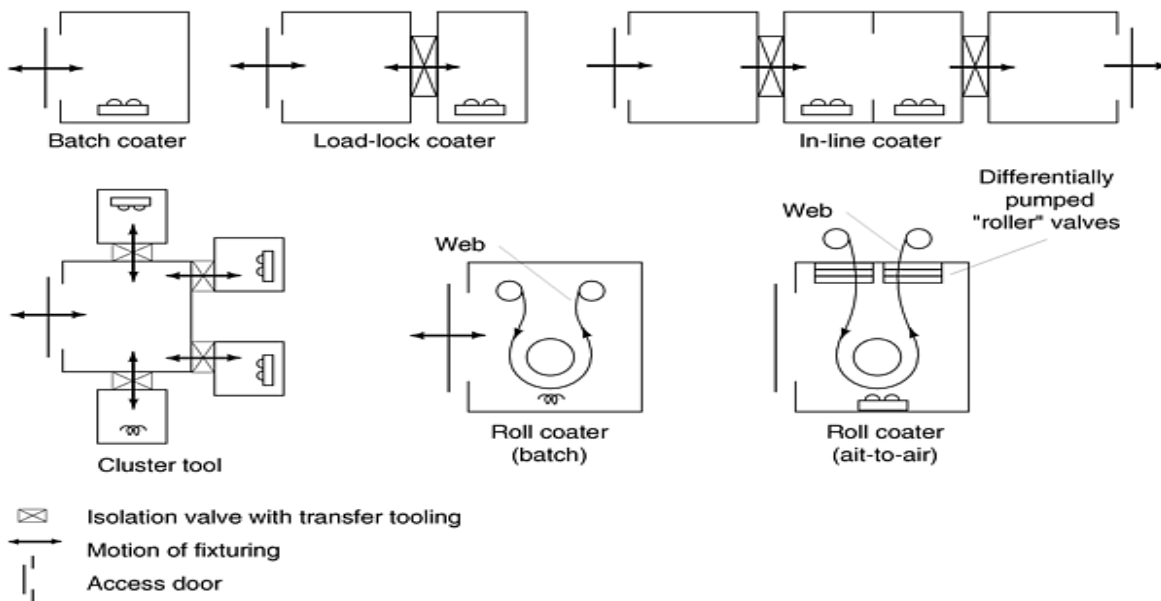


Figura 28. Configuraciones de cámara que se emplean en sistemas de deposición de vacío.^[39]

3.13.4.3 Proceso de Control y Seguimiento

Para proporcionar un proceso de deposición al vacío reproducible, los principales parámetros de deposición que necesitan ser supervisados y controlados son:

- La presión del gas residual y la composición antes y durante la deposición.
- Las variaciones de la temperatura del sustrato y la temperatura en la superficie del sustrato.
- Tasa de deposición (Velocidad).
- Ángulo de incidencia del flujo depositar.

- La pureza del material de origen.
- Procesamiento previo, tales como preparación de la superficie del sustrato y calefacción.

En el caso de la evaporación reactiva, los siguientes parámetros también deben ser supervisados y controlados:

- Disponibilidad de gases reactivos sobre las superficies del sustrato.
- La activación de gases reactivos.
- Distribución de la densidad del gas en la cámara de procesamiento.^[39]

3.13.5 Ventajas y limitaciones de los procesos de deposición al vacío

Ventajas:

- La deposición de línea de visión permite el uso de máscaras para definir el área de deposición.
- Fuentes de grandes áreas se pueden utilizar para algunos materiales (por ejemplo, "hog trough" cilindro-crisoles de aluminio y zinc).
- Las altas tasas de deposición se pueden obtener.
- El Control de la frecuencia de deposición es relativamente fácil.
- El material de la fuente de vaporización puede ser de muchas formas (por ejemplo, trozos, polvo, alambre, virutas, etc.).
- El material de la fuente de vaporización de alta pureza es relativamente barato.
- Las películas de alta pureza se depositan fácilmente a partir de la fuente de material de alta pureza, ya que el ambiente de deposición se puede hacer como no contaminante como se requiera.
- La técnica es relativamente barata en comparación con otras técnicas de PVD.

Limitaciones:

- La deposición de línea de visión da cobertura superficial pobre, por lo que requiere elaborado herramientas y fixturas.
- La línea de visión de deposición evita depósitos uniformes sobre una gran área de superficie menos compleja.
- La deposición de muchas aleaciones y compuestos es difícil.
- Los costos de equipamiento son altos en relación con los de otras técnicas de deposición (por ejemplo, galvanoplastia).
- Se requieren altas cargas de calor radiante durante el procesamiento.
- Material vaporizado se utiliza de forma ineficiente.
- Las propiedades de la película son sub-óptimas (defectos típicos incluyen agujeros, menos de la densidad aparente, la morfología columnar, la alta tensión película residual, y así sucesivamente).
- Pocos parámetros de proceso están disponibles para controlar las propiedades de película.^[38]

3.14 Deposición Electrolítica

Este tipo de deposición también llamado electrodeposición es un tratamiento basado en la descarga de cationes metálicos, contenidos en una solución acuosa para ser sedimentados sobre un objeto creando el recubrimiento. Se utiliza una corriente eléctrica para reducir sobre la extensión del cátodo los cationes contenidos en una solución acuosa. Al ser reducidos los cationes precipitan sobre la extensión creando una película fina. El espesor dependerá de varios factores. La electrodeposición se emplea principalmente para adjudicar una capa con una propiedad ansiada (por ejemplo, resistencia a la abrasión y al desgaste, protección frente a la corrosión, la necesidad de lubricación, cualidades estéticas, etc.) a una superficie que de otro modo escasea de esa propiedad. Otra aplicación de la electrodeposición es aumentar el espesor de las piezas desgastadas, mediante el cromo duro.^[33]

3.15 Deposición mediante la Técnica de Sputtering

Sputtering (Pulverización catódica) es un proceso (PVD) de vaporización no térmico en el que los átomos de la superficie son expulsados físicamente de una superficie por transferencia de momento, causada por una especie energética de tamaño atómico molecular. La pulverización catódica (Sputtering) utiliza una descarga luminiscente o un haz de iones para generar un flujo de iones incidentes sobre la superficie de un objetivo (Blancos). Estos iones hacen que los átomos, y en ocasiones grupos de átomos, al ser golpeados se desprendan de la superficie del blanco por transferencia impacto o pulverización catódica (Sputtering). Este tipo de deposición se utiliza para dos aplicaciones principales: por pulverización catódica de ataque químico (Sputter-Etching, o grabado), en la que el objetivo principal es la eliminación de material de la superficie de destino; y la deposición (Sputter Deposition) por bombardeo iónico, en el que los átomos se remueven y bombardean sobre otra superficie, o sustrato, como objetivo principal.^[40,41]

La aplicación de este último (Sputter-Deposition) se trata en este artículo.

Fundamentos de la formación de plasma y de las interacciones en la superficie del blanco se discuten primero, seguido de las diferencias entre bombardeo iónico reactivo y no reactivo, y varios métodos de control de proceso. También se explicaran las técnicas de pulverización catódica más comunes, Sputtering de corriente continua (CC) Sputtering de diodo (DC), Sputtering de Radiofrecuencia (RF), Sputtering de tríodo, Sputtering de Magnetron, y una técnica relativamente nueva conocida como pulverización catódica magnetron "desequilibrado". En la [Figura 29](#), se muestra un diagrama del proceso de Sputtering.^[40,41]

En comparación con otros métodos de deposición de película delgada, la técnica de Sputtering tiene varias ventajas:

- El uso de una gama ilimitada recursos y materiales (es decir, metales, semiconductores, aislantes, aleaciones y compuestos).

- Las pequeñas variaciones del rendimiento de Sputtering de un material a otro, en comparación con la variación relativa en las velocidades de evaporación a una temperatura dada.
- Facilidad de depósito a baja temperatura de materiales refractarios.
- Eliminación de la emisión de gotitas de la fuente que puede ocurrir en evaporación térmica.
- La ausencia de gotitas, que son comunes en las películas de arco depositado
- Facilidad de la formación de películas de componentes múltiples
- La uniformidad del espesor de la película en grandes áreas
- Alto grado de adhesión de la película
- El medio ambiente de procesamiento

El proceso de Sputtering tiene varias limitaciones:

- Objetivo (fuente) materiales deben ser ordinariamente en forma de lámina o tubo.
- Los índices de depósito son típicamente menos de 300 nm/min
- Los costes de instalación son altos debido al ambiente de vacío requerido.
- El proceso de línea de visión puede no ser adecuado para los componentes tridimensionales.
- La eficiencia energética es baja (70% o más de la energía de entrada se gasta en calefacción de destino).^[40,41]

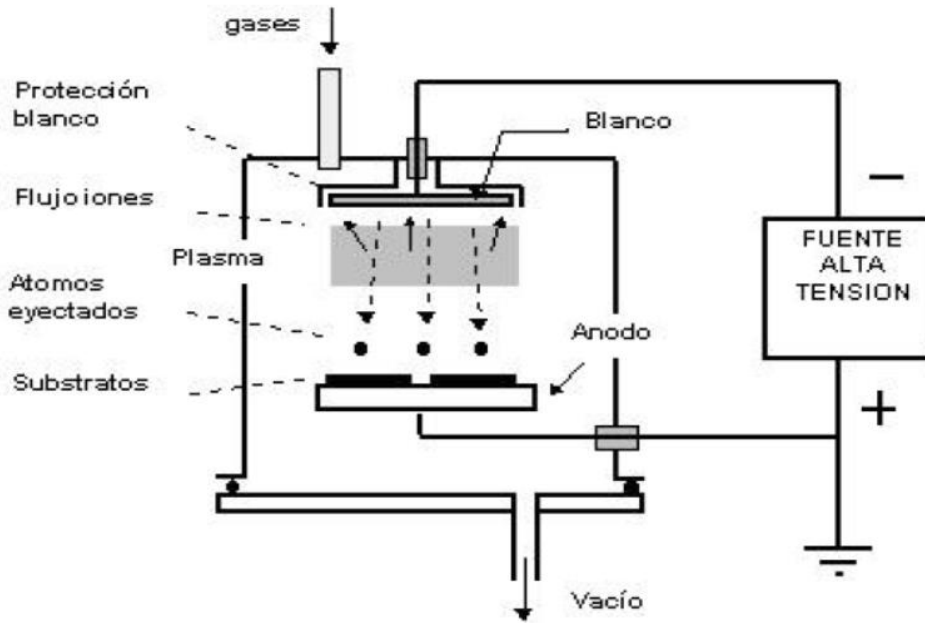


Figura 29. Esquema general del proceso de Sputtering (Evaporación Catódica).^[42]

3.15.1 Descarga Luminiscente Sputtering

El caso más sencillo de una descarga luminiscente, la descarga del diodo dc, se ilustra en la figura 30. En el extremo izquierdo de la Figura 30 (a) está el cátodo y adyacente a ella la región de luminosa de cátodo, y es luminosa debido a la neutralización de iones positivos y negativos en la superficie del cátodo. Al lado de la región del cátodo resplandor está el espacio oscuro del cátodo, a través del cual se deja caer la mayor parte de la tensión [Figura 30](#) (b), proporcionando la fuerza de aceleración y conducción de los iones en el blanco. El espacio de carga neta [Figura 30](#) (c) también cambia dramáticamente a través del espacio oscuro del cátodo. A la derecha del espacio oscuro del cátodo están el resplandor negativo, el espacio oscuro de Faraday, la columna positiva, y el ánodo, como se muestra en la [Figura 30](#) (a). Cuando un ion impacta un cátodo, se genera calor pero también ocurre el desprendimiento de iones neutrales y átomos, hay una probabilidad de hasta el 10% de emisión de electrones secundarios que son acelerados de regreso por el espacio oscuro hacia la región de resplandor

negativo, donde se consume la totalidad de su energía generando iones adicionales a una tasa de hasta 20 iones por electrón.

Estos electrones secundarios son los principales responsables de mantener la descarga (cátodo frío).^[43] Para plasmas auto-mantenidos, las regiones más allá del resplandor negativo son menos importantes, en algunas ocasiones el ánodo se puede acercar al cátodo, eliminando la columna positiva y disminuyendo la región de resplandor negativo, sin afectar la característica de la descarga. En esta técnica de Sputtering el sustrato está inmerso en la región de resplandor negativo, un espacio oscuro adicional se formara alrededor del sustrato y el grosor de este espacio, también el tipo de energía de los iones incidentes en la superficie del sustrato se encuentra en el potencial del ánodo o están sesgados externamente en relación al plasma.^[43]

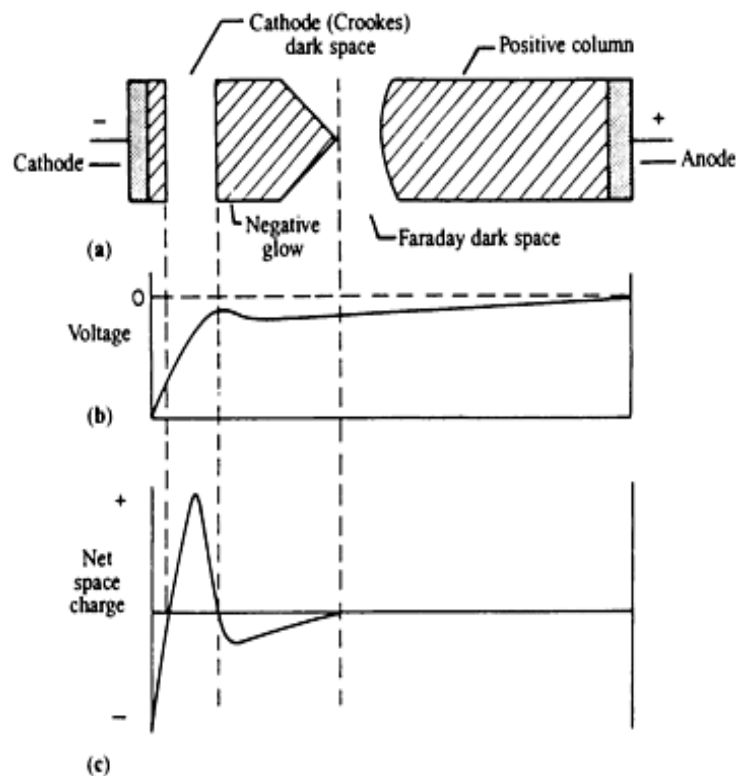


Figura 30. Ilustración esquemática de (a) regiones primarias, (b) características de tensión, y (c) cargas de espacio neto.^[43]

3.15.2 Consideraciones respecto al Blanco

Gran variedad de interacciones puede ocurrir en la superficie del blanco debido a la incidencia de iones positivos, como se ve en la [Figura 31](#). Estas interacciones incluyen la liberación de átomos neutros, los átomos ionizados, retrodispersión, emisión de rayos x, la generación de fotones, la emisión de electrones secundarios, y desorción de los átomos de gas de la superficie del blanco.^[43] En el mismo blanco, otros procesos pueden ocurrir, incluyendo la generación de cascadas de colisión, la creación de defectos puntuales, defectos locales de calefacción, amortización, implantación y formación de compuestos.

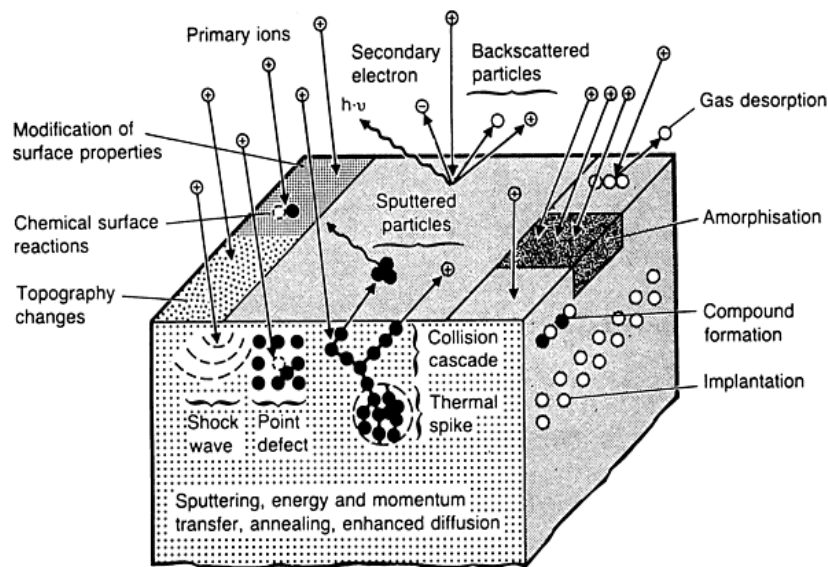


Figura 31. Sinopsis de los eventos de interacción que ocurren en y cerca de la superficie del blanco durante el proceso de Sputtering.^[43]

3.15.3 Plasma generado dentro del equipo Sputtering

En la composición del plasma, los electrones secundarios causan ionización adicional, manteniendo la descarga. El color de la emisión óptica del plasma es característico del material del blanco, las clases de gas, la presión, la excitación de átomos, y así sucesivamente. Por lo tanto, a menudo es posible detectar la presencia de ciertos componentes en la descarga simplemente mediante el control de las longitudes de onda espectrales, y, por lo tanto, esta característica de

descargas luminiscentes se utiliza a menudo en el control de procesos.^[43] Uno de los parámetros de Sputtering más importantes es el rendimiento de pulverización catódica, que se define como el número de átomos expulsados desde la superficie del blanco por ion incidente. El rendimiento de la técnica Sputtering es dependiente de las características del blanco, incidencia de iones de energía, la masa de iones, y el ángulo de incidencia, como se muestra en la Tabla 11.^[43] Estudios detallados del rendimiento de Sputtering para una gran variedad de materiales se pueden encontrar en la literatura; véase, por ejemplo, Maissel y Wehner. Aunque la variación en el rendimiento de pulverización es tan alta como un orden de magnitud, es considerablemente más baja que las variaciones del tipo que se producen para la evaporación a partir de fuentes de líquido a una temperatura específica, que a menudo son varios órdenes de magnitud.^[44,45]

Tabla 11. Rendimientos del proceso de Sputtering para distintos materiales para iones a una energía de 500 eV.^[46]

Elemento	Ion				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Be	0.24	0.42	0.5	0.48	0.53
C	0.07		0.1	0.13	0.17
Al	0.16	0.73	1.1	0.96	0.82
Si	0.13	0.48	0.5	0.5	0.42
Ti	0.07	0.43	0.5	0.48	0.53
V	0.06	0.48	0.7	0.62	0.63
Cr	0.17	0.99	1.2	1.39	1.55
Mn				1.39	1.43
Fe	0.15	0.88	1.1	1.07	1
Co	0.13	0.9	1.2	1.08	1.08
Ni	0.06	1.1	1.5	1.3	1.22
Cu	0.24	1.8	2.4	2.35	2.05
Ge	0.08	0.68	1.1	1.12	1.04
Y	0.05	0.46	0.7	0.66	0.48
Zr	0.02	0.38	0.7	0.51	0.58
Nb	0.03	0.33	0.6	0.55	0.53
Mo	0.03	0.48	0.8	0.87	0.87
Ru		0.57	1.2	1.27	1.2
Rh	0.06	0.07	1.3	1.43	1.38
Pb	0.13	1.15	2.1	2.22	2.23
Ag	0.02	1.77	3.1	3.27	3.32
Sm	0.05	0.69	0.8	1.09	1.28

El proceso de Sputtering se rige principalmente por transferencia de energía, de momento, los efectos de recocido, y la difusión mejorada, que a menudo limita el

rendimiento de los objetivos y crea la necesidad de control de procesos.^[47] Por ejemplo, los gases tienden a des-absorber bajo la influencia de bombardeo de iones y calefacción. Esta es una consideración importante cuando se utiliza metalurgia de polvos para los blancos que pueden liberar vapor de agua y causar reacciones químicas en la superficie si no es des-gasificado correctamente.

Además, las reacciones químicas de la superficie se producen en presencia de gases reactivos o residuales, tales como nitrógeno, oxígeno, o hidrocarburos y pueden causar la formación de compuestos sobre la superficie del blanco. Estas reacciones disminuyen la velocidad del proceso Sputtering, y la formación de compuestos se intensifica aún más por una baja conductividad térmica del blanco y la velocidad de enfriamiento.^[47] Además, los cambios topográficos de la superficie del blanco se pueden producir con el tiempo, particularmente en blancos policristalinos multifase en el que los cristalitos tienen diferentes rendimientos de Sputtering lo que lleva a la formación de cono y la formación de arcos en el objetivo. Es esencial tener en cuenta estas interacciones en la selección y el funcionamiento de los diversos blancos.^[48,49,50,51,52,53]

3.15.4 Efectos de Los Parámetros de Proceso en la Microestructura de las Películas

La dispersión dentro de la descarga afecta significativamente a la energía con la que los átomos impactan en la superficie de la película y, por lo tanto, la microestructura y las propiedades de la película obtenida por Sputtering. La energía de los átomos expulsados van desde unas pocas décimas de un voltio de electrones hasta casi la de los iones que inciden en el blanco, pero debido a la intensa dispersión dentro de la descarga, los átomos llegan generalmente en el sustrato con energías de sólo unos pocos electro-voltios. La dispersión también hace que la velocidad de deposición disminuya a medida que aumenta la separación, del blanco al sustrato. Además, la incidencia de la dispersión aumenta con el aumento de la presión del gas, ya que el recorrido libre medio entre colisiones disminuye a medida que se eleva la presión. En la termalización de

estos átomos expulsados se produce después de que los átomos eyectados sufren un número suficiente de eventos de pérdida de energía n donde su energía se reduce a la energía térmica de la descarga.

La distancia requerida para termalización depende de la presión, la energía inicial de los átomos, la masa atómica, y varias características del plasma y es típicamente un centímetro o menos.^[54]

Dentro de baja presión, las descargas de alta tensión, el recorrido libre medio entre colisiones es largo, y por lo tanto es posible que un número estadísticamente significativo de átomos alcancen el sustrato con energías en exceso de la energía térmica; estos átomos se denominan neutrales energéticos. Estos átomos pueden causar bombardeo adicional de la película en crecimiento; sin embargo, su energía es difícil de determinar y su efecto sobre las propiedades de película no son fácil de comprender.

Además el bombardeo de átomos neutrales, la calefacción del sustrato auxiliar y tensiones de polarización negativa del sustrato a menudo se emplean durante la deposición, y estos parámetros también influyen en la microestructura de la película en crecimiento. Thornton y otros han examinado la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de descarga en la microestructura de la película.^[55]

El aumento de temperatura del sustrato puede estar asociado con una transición de una disposición columnar abierto (zona I), a una densa formación columnar (zona T), a una segunda microestructura columnar densa (Zona II), y, finalmente, la estructura de grano, a la densa equiaxial (zona III), como se muestra en la [Figura 32](#). Por lo tanto, el aumento de la temperatura de crecimiento hace que la densidad de las películas aumenten, mientras que el aumento de la presión produce el efecto contrario.^[55] Por supuesto, los cambios en la microestructura con presión están estrechamente relacionados con los cambios en la distancia termalización y por lo tanto la energía de los iones / átomo. Se debe tener precaución en la aplicación de estos modelos, ya que estos primeros modelos fueron desarrollados utilizando investigaciones del microscopio electrónico de

barrido (MEB), y los estudios más recientes utilizando microscopía electrónica de transmisión han demostrado estos modelos sean muy simplistas.

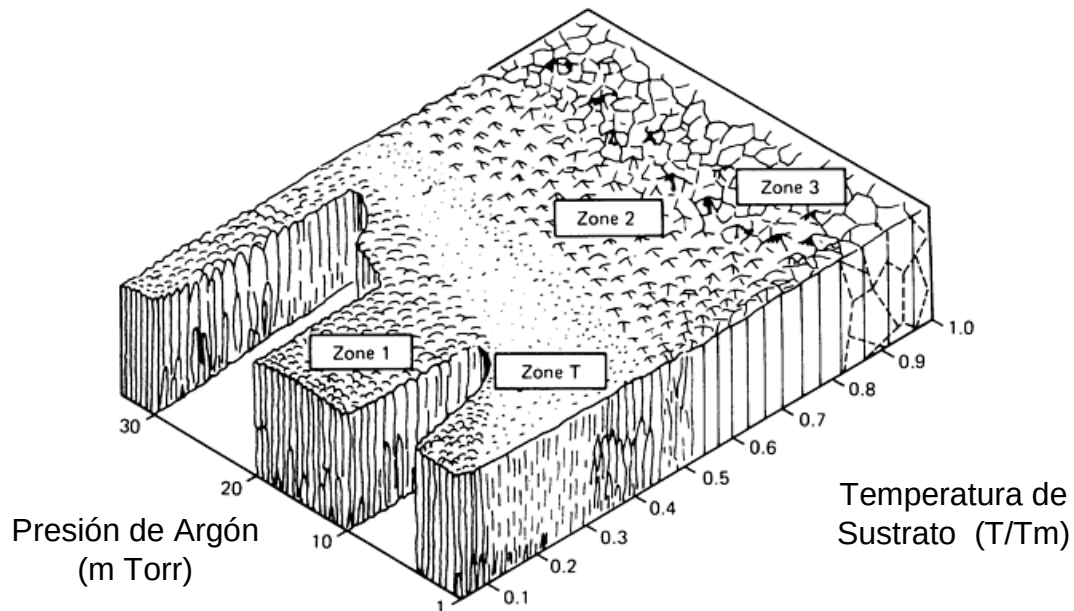


Figura 32. Dependencia microestructural de las películas delgadas bombardeada en la presión de argón y la temperatura del sustrato.^[39]

Los cambios microestructurales inducidos por la temperatura y la presión se pueden reproducir en cierto grado por la aplicación de un potencial de polarización negativa al sustrato durante la deposición. Bajo la influencia de este potencial negativo, los iones cargados positivamente impactan en la superficie del sustrato, lo que resulta en una mayor movilidad A_{atom} , calefacción sustrato, punto de generación de defectos, y así sucesivamente. La densa zona T se mueve hacia temperaturas más bajas con el aumento de polarización negativa.^[58] Este efecto también se ha demostrado experimentalmente; por ejemplo, Mattox mostró que el bombardeo de iones durante el proceso de condensación se tradujo en un aumento de densidad de la película depositada por Sputtering con el aumento de la polaridad negativa.^[56,57]

3.15.5 Deposición de Sputtering Reactiva y Control de Procesos

Los procesos reactivos y no reactivos se emplean en la formación de películas por deposición de Sputtering.

3.15.5.1 Procesos Reactivos vs No reactivos

En el proceso de deposición de Sputtering reactiva, un gas inerte, que no participa directamente en la formación de compuestos ya sea en el blanco o el sustrato, se utiliza para generar un plasma y desprender material del blanco. El gas inerte también se denomina a veces el gas de trabajo. El argón se utiliza en la mayoría de los casos debido a que su masa es lo suficientemente alta para asegurar que el rendimiento del proceso de Sputtering sea el adecuado y es menos costoso que el xenón o criptón. A pesar de que los iones y los átomos de gas inerte no se incorporan como componentes principales, la incorporación incluso en concentraciones muy pequeñas puede tener efectos nocivos sobre las propiedades de la película. Por ejemplo, la incorporación de argón puede causar expansiones de enrejado, el aumento de la tensión interna de las películas.^[59] Además, el bombardeo de iones de gas inerte de la pareja sustrato / película usando una polaridad negativa al sustrato aplicada puede aumentar la incorporación de gas inerte, así como alterar el modo de crecimiento, estequiometría, y las propiedades de las películas depositadas.^[39]

Los procesos de deposición de Sputtering no reactiva son comunes para la deposición de sobrecapas metálicas delgadas para microscopía electrónica, deposición a escala industrial de los metales y aleaciones metálicas, deposición a escala industrial de algunos aisladores, y la investigación a gran escala deposición de aisladores y compuestos. La principal ventaja de este tipo de deposición de película delgada es su simplicidad. Los procesos no reactivos de Sputtering se pueden utilizar directamente para blancos compuestos de titanio. Aunque los procesos no reactivos presentan varias dificultades entre las cuales destacan:

- La velocidad a la que el metal puro se pulveriza es inferior a la velocidad que realmente se puede pulverizar
- Fuera de la estequiometría de las películas delgadas puede ocurrir durante la deposición
- La conductividad térmica del compuesto es más baja que el de las especies metálicas puras y la potencia del blanco se tiene que reducir como consecuencia debido al calentamiento y fractura del blanco

Lo mencionado anteriormente hace que los procesos NO REACTIVOS sean rentables en muchas aplicaciones, los procesos REACTIVOS son una opción. Para esto existen muchos métodos para la deposición de películas delgadas que pertenecen a la técnica de Sputtering como lo son:

1. Sputtering de Diodo DC
2. Sputtering de Radio Frecuencia
3. Sputtering de Triodo
4. Sputtering de Magnetrón
5. Sputtering de Magnetrón de Radio Frecuencia Modificada (Variable)

3.15.5.2 Modos básicos de Deposición Sputtering Reactiva

En este apartado se verán los modos de deposición, diferencias entre estos y la importancia del control del proceso durante el Sputtering Reactivo que garantizara el adecuado bombardeo iónico.

3.15.5.2.1 Sputtering en el modo de Cátodo Compuesto Recubierto

Este modo es sencillo en el que suficiente gas reactivo se purga en la cámara durante la el proceso de Sputtering para formar el compuesto deseado en la superficie del blanco; este compuesto después se pulveriza fuera y vuelve a depositarse sobre el sustrato. Existe poca diferencia entre bombardeo iónico reactivo en el modo de cátodo compuesto recubierto y de bombardeo iónico reactivo partir de un blanco compuesto. Las tasas de pulverización son mucho

más bajas para los compuestos a causa de una reducción en el rendimiento del proceso de Sputtering y un aumento en la emisión de electrones secundarios que se observa con la mayoría de los blancos compuestos. Además, dependiendo de la técnica de Sputtering, los materiales, y condiciones de deposición, las películas no pueden poseer la misma composición química que el material objetivo. Por estas razones, la deposición mediante Sputtering en el modo de cátodo metálico es a menudo preferible.^[39]

3.15.5.2.2 Sputtering en el modo de Cátodo metálico

En este modo, el objetivo se mantiene como una superficie metálica limpia y la formación de compuestos está limitada al material depositado. El control de procesos es necesario para evitar la contaminación del blanco o la deposición de películas subestequiométricas. El control de las especies de gases reactivos es a menudo costoso, se requiere mínimo un control de retroalimentación automático y un sistema de sensores para medir la presión parcial de las especies reactivas. Sin embargo, este es el único medio rentable para depositar materiales compuestos de capa fina a escala industrial.^[39]

3.15.5.2.3 Control del Procesos de deposición Sputtering Reactiva

El control de proceso es necesario para el éxito del bombardeo iónico reactivo en el modo de cátodo metálico ya que este es bastante difícil de lograr. Cuando se utiliza control de flujo, el gas reactivo se purga en la cámara hasta que hay suficiente gas para formar el compuesto deseado en el sustrato. En la mayoría de los casos esto también significa que hay suficiente gas reactivo presente para formar el compuesto en la superficie del blanco también. Este fenómeno se conoce como envenenamiento del blanco y generalmente resulta en una disminución de varias veces en la velocidad de pulverización catódica y, por lo tanto, la velocidad de deposición.^[60] El problema es que un simple control de flujo de gas no permite el control directo de la presión parcial de la especie de gas reactivo en la cámara.

Esto se ilustra en el comportamiento de histéresis observada en la medición de la presión parcial del gas reactivo como una función del flujo de gas, que se muestra para el caso de la deposición de TiN en la [Figura 33](#) (a). Donde el TiN estequiométrico se forma bajo las condiciones de presión parcial del punto "B". Es evidente que esta condición es difícil de mantener manualmente el flujo de gas pulsante, y en el caso de pulsación lenta, es probable que la histéresis completa viaje con cada pulso, la creando películas de capas no estequiométricas.

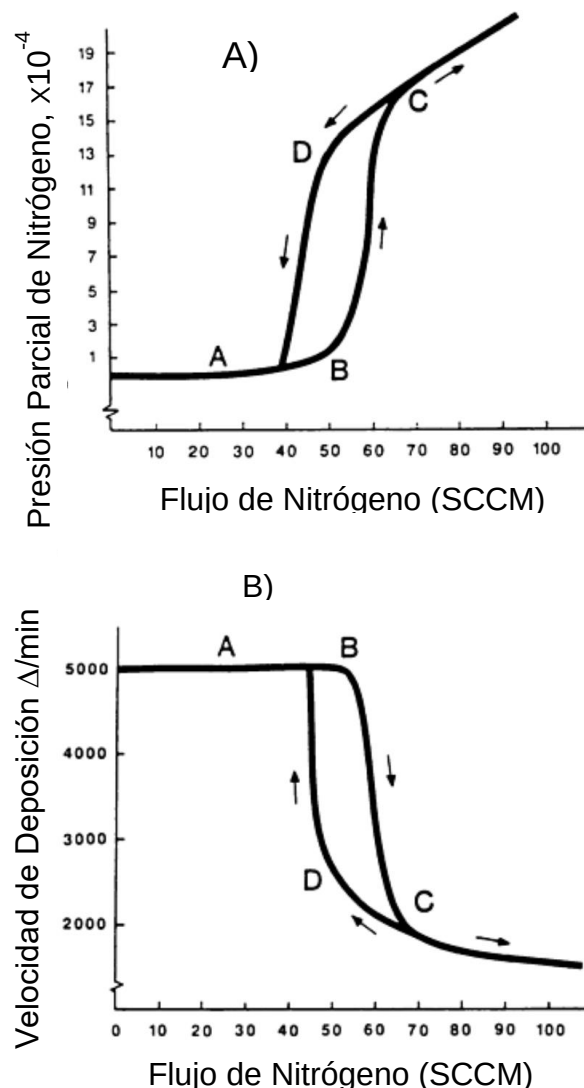


Figura 33. (a) Presión parcial del N vs gas reactivo en una descarga de Ar-N₂ mixta bajo control de flujo de masa, a 10 kW de destino. (b) tasa de deposición vs histéresis de flujo para la deposición TiN_x, a 10 kW de destino, y descarga de Ar-N₂ mixta.^[60]

Como la superficie del blanco se convierte en el compuesto recubierto, la velocidad de depósito cae rápidamente. Este efecto se puede ver mediante el trazado de la velocidad de depósito como una función del flujo de gas reactivo, Figura 33 (b). La inestabilidad está influenciada por otros factores. Durante la deposición de película, el blanco puede llegar a ser envenenado por completo si la presión parcial o flujo aumenta ligeramente, comúnmente ocurre durante la formación de arco ligero en la superficie del blanco. La disminución de la tasa de pulverización catódica a su vez resulta en un exceso de presión parcial de la especie de gas reactivo en frente del blanco. Otro factor que alimenta esta inestabilidad es la potencia del blanco. Con el fin de evitar que el proceso se vaya hacia arriba o abajo en la curva de histéresis, la entrada de corriente y / o voltaje debe ser ajustada para mantener una constante de potencia al blanco constante. El problema de mantener la estequiometría de la película, se ha demostrado que para la Ti_xN_{1-x} aumenta la microdureza de la película monotónicamente al aumentar la velocidad de flujo de nitrógeno hasta que TiN estequiométrico se forma (es decir, el punto "B" en la Figura 33 a y b). Una vez que se supera este caudal de nitrógeno óptimo, la microdureza cae precipitadamente y el blanco se envenena. Antes del crecimiento de la película se puede reanudar, se requiere un proceso intensivo de "Pre-Sputtering" para volver la superficie del blanco a un estado puramente metálico.^[61] para ver más detalles acerca de esta sección revisar la referencia número 61 donde se explican más aspectos.

3.15.6 Técnicas de deposición mediante Sputtering

Desde el descubrimiento de pulverización catódica por WR Grove a mediados del siglo XIX, una serie de técnicas de deposición por pulverización catódica se han desarrollado para depositar películas delgadas de materiales diversos, y se ha escrito mucho acerca de estas técnicas. A continuación se hablara acerca de las distintas técnicas de deposición utilizando Sputtering existentes.

3.15.6.1 Sputtering de Diodo DC

Es la técnica más antigua de deposición mediante Sputtering que existe. Consiste en un plasma de diodo dc que puede formarse mediante la aplicación de un potencial relativamente alto (entre 300 a 5000 V) entre los electrodos de cátodo y ánodo en la presencia de una densidad de gas suficiente (10 a 500 μ bar). Bajo un potencial eléctrico suficientemente grande, los átomos de gas entre los electrodos se ionizan y se difunden a través del plasma, sin embargo, sólo los iones en la región cerca de cátodo tendrán el efecto de la caída de potencial y por lo tanto ser acelerado a través del espacio oscuro cátodo, para desprender material de la superficie del blanco o cátodo. Son estos iones los que son responsables de la técnica de Sputtering.^[62,63,64]

3.15.6.1.1 Aplicaciones

Una aplicación común de la técnica de Sputtering de Diodo DC es la deposición de películas conductoras delgadas sobre las muestras para microscopía electrónica.

3.15.6.1.2 Ventajas y Limitaciones de Sputtering de Diodo DC

En la técnica de Sputtering de Diodo DC existen dos ventajas notables:

- Una gran variedad de materiales para usar como blancos se pueden utilizar
- Es un proceso simple, tal vez su mayor ventaja.

En la técnica de Sputtering de Diodo DC existen también algunas limitaciones que se pueden presentar:

- El blanco debe ser eléctricamente conductivo
- Los índices de depósito son generalmente bajos.
- Los electrones de bombardeo calentados del sustrato puede ser significativa debido a que la descarga no se limita.

- La eficiencia energética es baja ya que desde 75 a 95% de la potencia suministrada a los blancos se disipa a través del calentamiento del blanco.^[62,63,64]

3.15.6.2 Sputtering de Radio-Frecuencia

El uso de una fuente de alimentación oscilante para generar un plasma de bombardeo iónico ofrece varias ventajas sobre los métodos de corriente directa. Principalmente, cuando la frecuencia de oscilación es mayor que aproximadamente 50 kHz, ya no es necesario que ambos electrodos sean conductores porque el electrodo se puede acoplar a través de una impedancia.^[65] El electrodo acoplado debe ser mucho más pequeño que el electrodo directo, con el fin de que el proceso de Sputtering sea eficiente, esto generalmente se logra mediante la conexión del generador de RF directamente a las paredes de la cámara de tierra o accesorios de sustrato. Es importante que los sistemas de RF tengan provista de una tierra adecuada, reducir al mínimo las longitudes de cable, y eliminar cualquier proyección de pestaña que no sean necesarias para reducir las pérdidas inductivas y capacitivas excesivas. Otro beneficio del uso de esta frecuencia es que los electrones en la región de resplandor negativo tienen suficiente energía para ionizar directamente los átomos del gas; así, el número de electrones requerido para sostener la descarga es sustancialmente reducido.^[46] Esto significa que las presiones de trabajo del proceso de Sputtering RF inferiores se pueden utilizar, reduciendo la posibilidad de contaminación de la película.

En frecuencias por encima del rango Mega Hertz, los iones, debido a su masa relativamente grande, ya no son capaces de oscilar a la frecuencia del potencial, y, por lo tanto, hay poca acumulación de iones en el cátodo.^[66] Por lo tanto, cualquier frecuencia por encima de 5 MHz puede utilizarse de manera eficiente para el proceso de Sputtering; Sin embargo, las frecuencias más utilizadas son 13,56 y 27 MHz, porque estas son las frecuencias especificadas por la FCC para uso médico e industrial.

Las aplicaciones de Sputtering de Radio-Frecuencia son muy variadas e incluyen la deposición de metales, aleaciones metálicas, óxidos, nitruros y carburos.^[65,67,68,69]

3.15.6.2.1 Ventajas y limitaciones de la técnica de Sputtering de Radio-Frecuencia

Las principales ventajas de la técnica de Sputtering de Radio-Frecuencia son:

- Capacidad de aislar el proceso de Sputtering, así como casi cualquier otro material
- Accesibilidad al funcionamiento para presiones más bajas

Limitaciones:

- Las velocidades de deposición en el proceso de Sputtering RF son a menudo limitadas por la baja conductividad térmica de los materiales del blanco aislantes.
- A baja conductividad térmica de los materiales, conduce a la formación de "puntos calientes" en el blanco
- Los puntos calientes generan tensiones que provocan la fractura de los materiales del blanco.
- Las películas resultantes pueden no ser representativas de la composición del blanco inicial.^[65,67,68,69,70,71]

3.15.6.3 Sputtering de Triodo

El Sputtering de Triodo utiliza un cátodo separado del blanco de evaporación para sostener el plasma encendido. El electrodo del blanco, extrae los iones del plasma. Esta fuente adicional de electrones, típicamente un emisor de electrones termoiónico, proporciona un medio de mantenimiento de la descarga que es independiente de la generación de electrones secundarios en el cátodo. Por lo tanto, la descarga se puede mantener a presiones tan bajas como 0.001 Pa y con voltajes de descarga tan bajos como 40V.^[72] Mediante la variación de la emisión

de la fuente de electrones, la corriente de descarga se puede variar independientemente del voltaje, lo que permite alta densidad de iones en el blanco y el sustrato mientras se mantiene bajo el voltaje de descarga.

Esta técnica se ha utilizado con éxito para depositar películas de una gran variedad de materiales para semiconductores, resistente al desgaste, materiales ópticos, y otras aplicaciones de recubrimiento.^[72]

3.15.6.3.1 Ventajas y limitaciones de la técnica de Sputtering de Triodo

Entre las principales ventajas en el uso de esta técnica de deposición de películas delgadas, están las siguientes:

- Presiones de descarga más bajas
- Voltajes de descarga más bajos
- Velocidades de deposición más altas
- El control independiente de la densidad del plasma y de las condiciones de bombardeo del blanco de evaporación

Las principales limitaciones de la técnica mencionada son:

- Suelen ser más complicados de usar
- Puede aumentar la contaminación película a partir de la fuente de electrones
- Son difíciles de escalar para el procesamiento industrial
- Puede no ser adecuado en los procesos reactivos sensibles a la temperatura y debido a la fuente de electrones

3.15.6.4 Sputtering de Magnetrón

Esta técnica se diferencia de otras técnicas en que la mayor parte del plasma se limita a la región cerca del blanco. Este confinamiento de plasma se logra mediante el establecimiento de fuertes campos magnéticos en la superficie del

blanco que reconfiguran la trayectoria de los electrones secundarios expulsados desde la superficie del blanco en patrones de espiral saltando a través de la superficie del cátodo. En una disposición de este tipo magnético, los electrones secundarios son atrapados y la mayor parte de su energía se difunde en la región cerca del blanco, aumentando de ionización y, por lo tanto, en gran medida, mejora la tasa de evaporación del blanco y deposición. Esta técnica de deposición tiene mucho éxito en la producción de películas delgadas de alta calidad con un muy bajo porcentaje de impurezas y con índices de depósito razonables, el desarrollo de esta técnica comenzó en la mitad de la década de los años 1970.^[73] En la técnica de Sputtering de Magnetrón, así como en otras de las técnicas de Sputtering, La geometría del blanco planar son las fuentes más utilizadas, como se ilustra en la [Figura 34](#), magnetrones planares Tanto circulares y rectangulares están disponibles comercialmente en tamaños que van desde los 2.5cm de diámetro para la configuración de la pistola del magnetrón y para cátodos rectangulares hasta los 2.0m de longitud. Sin embargo, todos los magnetrones planares tienden a erosionarse preferentemente en las zonas en las que el campo magnético es paralelo a la superficie objetivo. Esto crea un patrón de erosión de tipo pista de carreras, como la que a menudo conduce a una distribución anular de átomos evaporados.^[73]

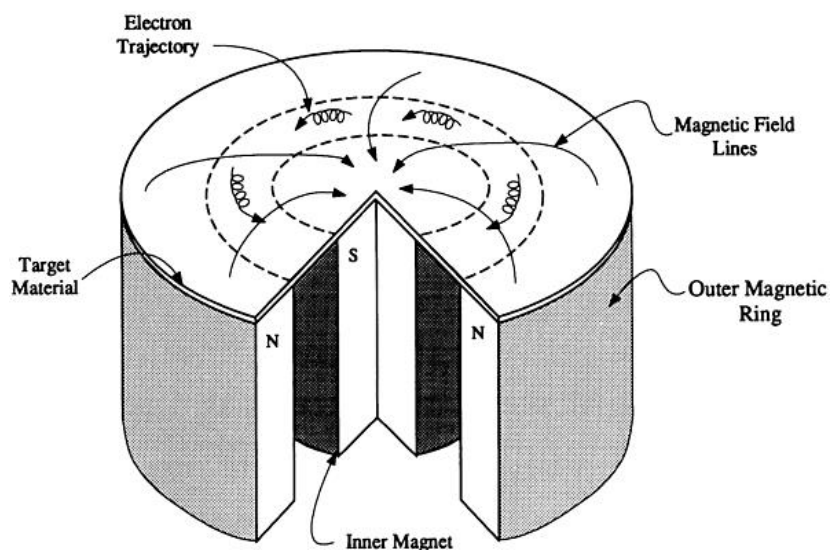


Figura 34. Plano esquemático del magnetrón de cátodo, que ilustra el confinamiento magnético y las trayectorias de electrones resultantes.^[73]

La cuestión de la erosión de destino desigual ha sido estudiada en detalle y se han desarrollado una serie de geometrías para mejorar el uso del blanco.^[74,75,76] Por ejemplo, la geometría del magnetrón cilíndrico se aprecia en la Figura 35, la cual proporciona un mejor uso del blanco y por lo general las tasas de Sputtering más altas, al igual que la mayoría de otras geometrías no planares.^[77] Sin embargo, las aplicaciones comerciales de estos sistemas de magnetrón ha sido obstaculizado por las dificultades de la producción de blancos no planares y los gastos de creación de grandes conjuntos de imanes. Algunas de las geometrías no planares comerciales de mayor éxito son variaciones del cátodo cilíndrico giratorio (Figura 35 c, d).^[77]

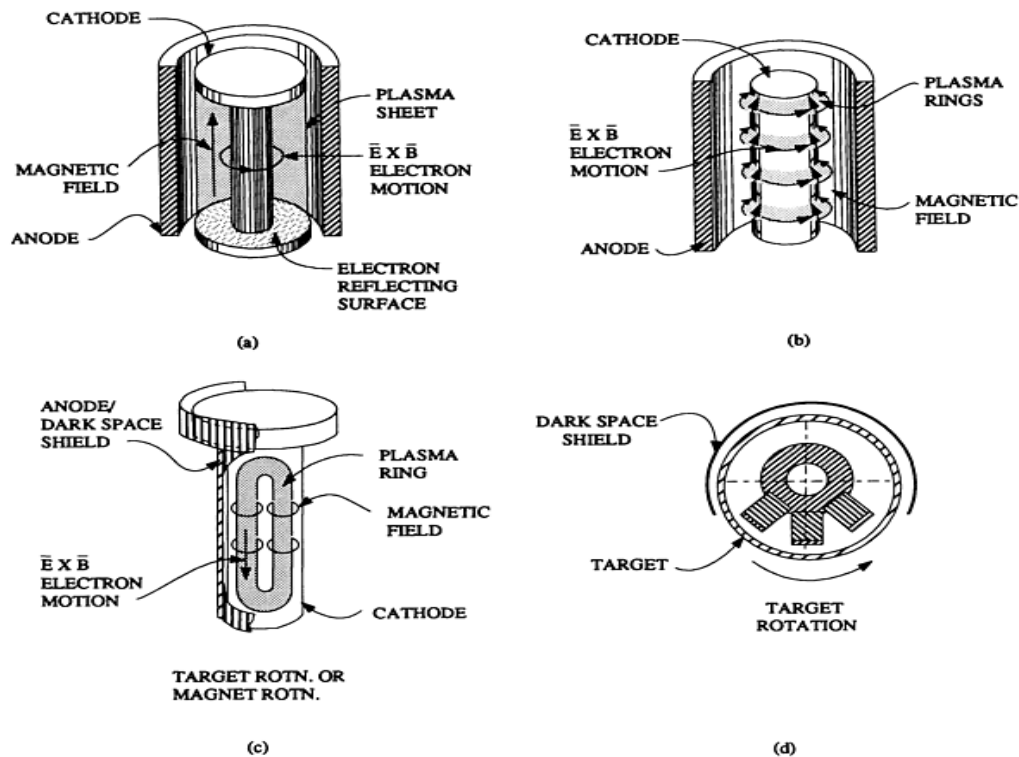


Figura 35. Esquema de varias fuentes de magnetrón cilíndrico. (a) Magnetron poste cilíndrico con un campo magnético longitudinal. (b) Magnetron cilíndrico con un campo magnético radial.^[77] (c) Magnetron cilíndrico rotativo y (d) su sección transversal.^[78]

Además, las fuentes de magnetrón pueden funcionar en modo Triodo o el uso de una fuente de energía de RF. Por ejemplo, una descarga de cátodo hueco directamente en frente de la fuente de magnetrón se puede utilizar como el tercer electrodo de un Triodo para aumentar y mejorar el rendimiento de ionización

magnetron. Además, cuando se utiliza un voltaje de descarga de RF, es importante darse cuenta de que las funciones de fuente de magnetron como un magnetron "verdadero" sólo durante una parte de la oscilación de voltaje. Debido a que el vector de campo eléctrico varía en amplitud y dirección, las fuerzas que actúan sobre los electrones en el plasma varían durante el ciclo, y por tanto el plasma ya no se limita a las proximidades del blanco.^[79,80,81,82]

3.15.6.4.1 Ventajas y Limitaciones de la Técnica de Sputtering de Magnetron

Existen muchas ventajas de esta técnica de Sputtering:

- Aumento en las tasas de la deposición (es decir, mayores tasas de evaporación)
- Reducción de la evaporación del sustrato y de las paredes de la cámara
- Reducción de calentamiento del sustrato del bombardeo de electrones durante la deposición
- Reducción de los requisitos de presión de gas de "trabajo"
- Facilidad de conversión de procesamiento a escala industrial

Aunque también esta técnica tiene sus limitantes:

- El uso del blanco de geometría plana suele ser inferior al 40%
- Es posible la distribución de los átomos anulares bombardeados, en particular de magnetrones planares
- Películas porosas pueden ser el resultado de grandes separaciones de blanco-sustrato a causa de reducción electrones y bombardeo de iones en el sustrato
- Es inherente la no uniformidad en el plasma debido a los campos magnéticos del cátodo.^[78]

Para superar algunas de las limitaciones de línea de visión que son típicas de la mayoría de los procesos de Sputtering, un número de sistemas de magnetron se

han desarrollado para la capa de componentes tridimensionales intercalando los componentes de un par de magnetrones colocados cara a cara. Esta técnica es muy exitosa, cuando la separación entre blanco-sustrato (dt-s) es pequeña. Los componentes también deben ser bastante pequeños. A grandes separaciones DT-s, el bombardeo de iónico de las películas es con frecuencia insuficiente para producir microestructuras densas de películas, que da resultado revestimientos al vacío.^[78]

3.15.7 Aplicaciones de las películas obtenidas por la Técnica de Sputtering

En el campo de la microelectrónica y la optoelectrónica, películas delgadas se han utilizado ampliamente para:

- Barreras metalización y difusión en los circuitos microelectrónicos
- Capas aislantes en los circuitos microelectrónicos
- Capas de película delgada en discos compactos
- Electrodo conductores transparentes
- Resistencias de película delgada y condensadores
- Transductores piezoeléctricos
- Películas ópticas amorfas en circuitos integrados
- Láseres de capa fina
- Los dispositivos de memoria
- Superconductores de alta temperatura

Una variedad de técnicas de Sputtering se pueden utilizar en la mayoría de las aplicaciones, pero Sputtering de RF y Magnetron parecen ser las más prevalentes. Magnetrones son bastante comunes, ya que permiten temperaturas muy bajas para la deposición del sustrato. Debido a que la mayoría de las aplicaciones anteriores son planas en la naturaleza, suficiente bombardeo de iones en el

sustrato no es un problema. Las películas delgadas por bombardeo iónico también se utilizan ampliamente en aplicaciones resistentes al desgaste, tales como:

- Revestimientos decorativos en monturas de gafas, cajas de relojes, y otros bienes de consumo
- Los recubrimientos protectores sobre las herramientas de corte de alta velocidad
- Recubrimientos tribológicos en superficies de apoyo
- Reflectores de calor, recubrimientos ópticos en los paneles de vidrio arquitectónico
- Múltiples capas dieléctricas como revestimientos de espejos, láser y filtros
- Reemplazos de cromo-base de cromo duro electrodepositados.^[78]

3.16 Técnica de deposición Sputtering para esta tesis

En este apartado se abordará con más información sobre la técnica de deposición usando el Proceso de Sputtering DC (A.V.) que se pretende utilizar para la producción y síntesis de películas delgadas del cerámico avanzado SiAlON.

Se tratara información acerca sobre la deposición de capas mediante esta técnica, se verán condiciones óptimas de deposición, sobre el sustrato en diferentes condiciones, como la presión de los gases que se vayan a utilizar, potencia, espesor, etc. Se plantea optimizar las condiciones de proceso y ver que variables son las que tenemos que cambiar para que la depositación tenga éxito.

3.16.1 El Proceso de Sputtering

El proceso de Sputtering al Alto Vacío es una de las técnicas más utilizadas para la deposición de grandes áreas de trabajo, como pueden ser también en la depositación de películas delgadas sobre paneles de vidrio.^[83] Como se ha mencionado varias veces en esta tesis los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico.

El plasma formado por gases como el argón y oxígeno, ionizados por el campo eléctrico. El voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de su superficie (Blanco). Los iones golpean la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión, que hace posible que los átomos del material adquieran la energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo. La función del oxígeno será la de variar su concentración en el proceso, poder obtener el material depositado con mayor proporción de oxígeno o menor, lo cual incidirá en la característica final de la película.^[83,84]

3.16.2 Configuración Inicial de la técnica de Sputtering

Como se ha visto en este capítulo acerca de las diferentes técnicas de deposición de películas delgadas o recubrimientos, en el cual mencionamos técnicas como deposiciones de proyección térmica, vapor químico, electrolíticas, físicas, de plasma asistido, al vacío con evaporación reactiva y evaporación de gas, hablamos de las distintas técnicas de la familia Sputtering.

Para esta tesis de acorde al equipo que se vaya a utilizar para las pruebas de deposición, se plantea como modelo inicial y por antecedentes que la técnica más sencilla para la sintetización de los recubrimientos de SiAlON, es la técnica de Sputtering al alto vacío DC (El principio del uso de esta técnica para esta tesis puede variar y cambiarse por otra de las técnicas de Sputtering mencionadas en este capítulo) y la configuración de la técnica como se muestra esquemáticamente en la Figura 36, formada por dos electrodos inmersos en un gas a baja presión, donde se aplica un alto potencial DC, generando una descarga eléctrica.^[83,84]

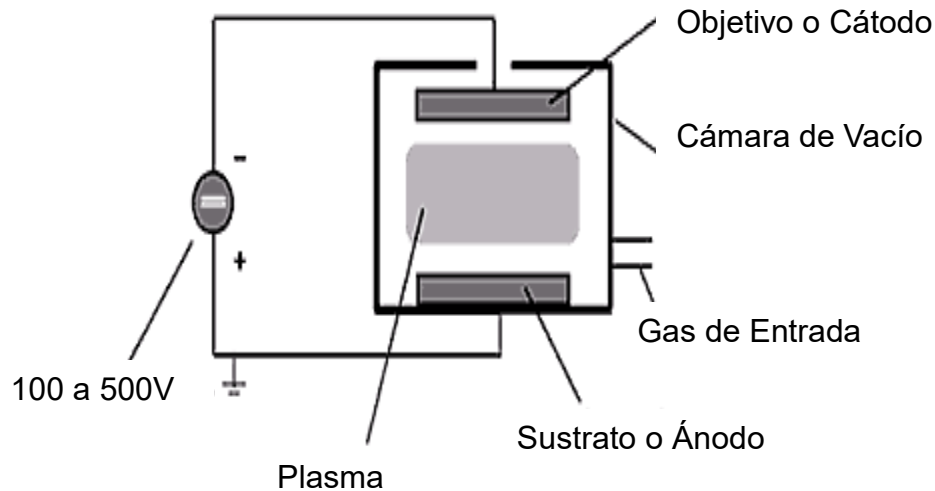


Figura 36. Esquema de la configuración de los dos diodos para realizar deposiciones mediante Sputtering.^[83, 84]

El fuerte diferencial de potencial entre los dos electrodos, produce la ionización del gas de proceso. Entonces, la intensidad del campo eléctrico en las cercanías del blanco es elevada y la caída de potencial se produce en una región próxima a la superficie del blanco. En esta pequeña zona los iones del plasma son acelerados hacia el blanco. El resto del espacio comprendido entre el blanco y sustrato lo ocupa el plasma, siendo el gradiente de potencial en esta zona prácticamente nulo. Las dimensiones de esta pequeña zona suele ser del orden del recorrido libre medio de los electrones en el gas.^[83,84]

Cuando los iones chocan con el blanco, parte de los electrones generados se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del blanco. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma y provoca que el bombardeo sea más intenso. Este efecto se aprovecha para aumentar la eficiencia del proceso, mediante la utilización de imanes que confinan el movimiento de estos electrones secundarios. El proceso de Sputtering se realiza en una cámara de vacío. Para evitar que el gas residual provoque una contaminación considerable en los recubrimientos es necesario conseguir un alto vacío (presiones inferiores a 10^{-6} mbar). La presión de trabajo se consigue mediante la introducción de gases de proceso a una presión del orden

de 10^{-2} mbar. La presión óptima del proceso depende del sistema concreto con el que se trabaja, existiendo un compromiso entre el recorrido libre de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produzca la descarga. A menor presión, mayor es el recorrido libre medio, y mayor será la energía con la que los átomos alcancen el blanco y el sustrato. Pero si la presión es demasiado baja no existen suficientes átomos ionizados y la descarga se acaba rápidamente. Para conseguir estas presiones tan bajas se utilizan bombas de alto vacío, en esta tesis se requiere el uso de una bomba de alto vacío.^[83,84]

De inicio se aplica un pequeño diferencial de potencial DC entre los electrodos y se genera una pequeña corriente ya que se ionizan unos pocos átomos. Si aumentamos el voltaje, aumenta la corriente hasta que las partículas ionizadas tienen energía suficiente para ionizar otras partículas y por ello aumenta la densidad de la corriente manteniendo fijo el voltaje aplicado. Si se aumenta la corriente aparece un proceso de avalancha en el que los iones liberados por el cátodo liberan a su vez electrones secundarios que son acelerados hacia el ánodo y producen ionización. Si el número de electrones secundarios es suficiente para generar tantos iones que en su impacto sobre el cátodo produzcan el mismo número de electrones se dice que la descarga es auto mantenida. Después, el voltaje disminuye y la corriente aumenta, sin embargo el bombardeo de la superficie del cátodo es irregular. Para conseguir una distribución uniforme es necesario aumentar la potencia para alcanzar la zona de descarga anómala, en la cual hay una relación lineal entre corriente y voltaje. Seguidamente y sobre todo en cátodos no refrigerados si superamos un cierto nivel de corriente iónica aparece un efecto de emisión termoiónica que produce un efecto de avalancha que da lugar a los arcos eléctricos (alta corriente iónica con bajo voltaje).^[83,84]

3.16.3 Sputtering de Diodo asistido por un campo Eléctrico

La descarga normal en un diodo no es una buena fuente de iones ya que el porcentaje de átomos ionizados no es elevado. Para aumentar la tasa de deposición es necesario aumentar la ionización del gas de proceso. Mediante la

aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga. Entonces los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del blanco y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del blanco, consiguiendo así ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso (debido al choque entre los átomos del gas de proceso y los electrones) con el consiguiente aumento de la corriente iónica y el resultado de un mayor ritmo de deposición. El campo magnético, como se ve en la Figura 37, esta creado por unos imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo.^[83,84]

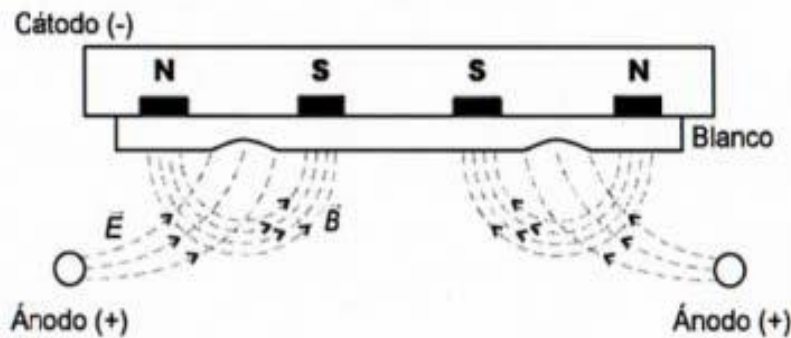


Figura 37. Esquema del funcionamiento del Sputtering asistido por campo magnético.^[83,84]

3.16.4 Proceso Reactivo y No Reactivo

El Sputtering no reactivo ocurre cuando el gas de proceso no reacciona químicamente con el material de deposición. Como gas inerte se utiliza el argón ya que consigue rendimientos altos y es una opción más económica que otros tipos de gases.^[83,84] Para esta tesis en el proceso se requiere el uso de argón para evitar la oxidación del material de recubrimiento (SiAlON).

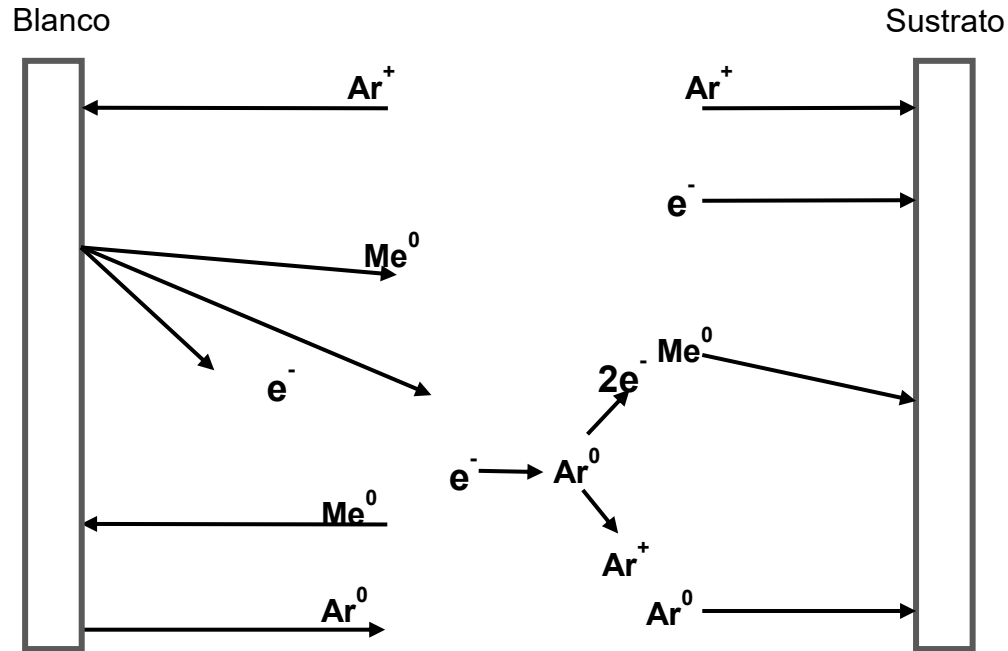


Figura 38. Esquema del funcionamiento del Sputtering Reactivo.^[83,84]

Si el proceso se realiza en presencia de un gas reactivo (Oxígeno) el Sputtering es de tipo reactivo ver Figura 38. La presencia de oxígeno ionizado provoca la oxidación del material depositado sobre el sustrato obteniendo así la deposición de capas dieléctricas cuyas propiedades dependen de la concentración de gas reactivo en la cámara durante el proceso. Si la presencia del gas reactivo en la cámara es abundante, provoca que el compuesto se forme también sobre el cátodo, modificando de esta forma las características de la descarga y de la deposición. Habitualmente en este tipo de procesos se utiliza una mezcla de dos tipos de gas con concentraciones diferentes. Uno es un gas inerte (argón) y el otro es el gas reactivo deseado. La razón de ello es que los gases reactivos habituales son menos efectivos en el proceso de Sputtering.^[83,84]

3.16.5 Sistema de Deposición

El sistema de deposición consta de una cámara de vacío, un sistema de bombeo, y un área de control que incorpora las fuentes de alimentación y donde se monitorean las variables a medir durante el proceso de deposición.

3.16.5.1 Cámara de vacío, Sistema de Bombeo y Control de Presión

En este apartado se hará una descripción detallada de la cámara de vacío así como el modelo, la marca, diámetro y altura de los cilindros que la componen, se describe el interior de la cámara y se indica si existe un visor para el control del proceso visualmente, se describe la junta tórica, donde va la bomba de vacío así como su modelo y marca respectivamente. Indicar si existen otros elementos como bombas mecánicas de vacío, modelo y marca también. Indicar la posición de los cátodos ánodos e indicar la característica del porta-sustratos si posee un calefactor o no. Indicar con una imagen abajo para ilustrar la cámara de vacío para procesos futuros.

Seguir describiendo el interior de la cámara conexiones de los cables y su función. Hablar sobre cómo se consigue una atmosfera de trabajo lo más pura posible y la composición de esta por ejemplo: vapor de agua. Describir el tiempo que toma la cámara en llegar al vacío óptimo. Describir el funcionamiento del cable ya sea de cobre u otro material el gas que transporta este serpentín el cual provoca que durante el bombeo y el proceso de deposición, las moléculas de agua que inciden sobre el serpentín quedan congeladas y atrapadas en él. El sistema debe poseer varios sensores de vacío cuyas funciones son diferentes:

- Control de la presión durante el bombeo
- Comprobación de la calidad del vacío
- Ajuste de la presión de trabajo y la mezcla de gases de proceso.

3.16.5.2 Cátodos, estructura y montaje

A partir de aquí se describirá la forma de los cátodos, como se montan los blancos de AL-SI sobre la pieza y si es de cobre u otro material que garantice buena conductividad térmica entre el blanco y sistema de refrigeración. Como se realiza la sujeción de los blancos. Descripción del ánodo aislado eléctricamente del

cátodo. Los imanes circulares que crean el campo magnético son permanentes y están situados justo debajo del cobre que sujeta el blanco (indicar si lo dicho anteriormente concuerda cuando se realice el proceso).

3.16.5.3 Fuente de Alimentación

Describir las fuentes de alimentación que posee el panel de control, e indicar cual se utilizara dependiendo de la forma en que se genera la descarga, para esta tesis se requiere una fuente DC (Indicar marca y modelo). Esta fuente de alimentación tiene una serie de parámetros que son controlables, como es la potencia suministrada, la frecuencia de los pulsos, y el tiempo de duración de los pulsos si se utiliza DC Pulsado, también definir cuál es la mejor en para un proceso no reactivo.

3.16.5.4 Control de Espesores de las películas obtenidas

El control del espesor se realiza mediante una microbalanza de cuarzo, que tiene un controlador externo que permite la monitorización del espesor. Para que el sistema funcione correctamente hay que calibrar unos factores geométricos y tener en cuenta la densidad del material. Además de este controlador disponemos de un perfilómetro, con el cual podemos medir los espesores reales depositados y así corroborar el resultado que nos da la microbalanza de cuarzo o bien hacer pequeñas correcciones en el valor que da. La medición por perfilometría representa una técnica de alta precisión. En un perfilómetro como lo muestra la Figura 39, la punta de una aguja barre la superficie deseada y transforma la forma de la superficie, mediante un dispositivo piezoeléctrico, en una señal eléctrica. El resultado es el perfil de la superficie estudiada. Se puede evaluar la calidad y otras irregularidades de las películas depositadas. El perfil lo estudiaremos sobre una marca realizada sobre el sustrato con un rotulador permanente y posteriormente (después de la deposición) se ha limpiado con alcohol isopropílico. De esta forma

se obtiene una zona estrecha (del orden de 1 mm) sin capa depositada. El perfil observado en la pantalla del ordenador es del tipo al siguiente.^[83,84]

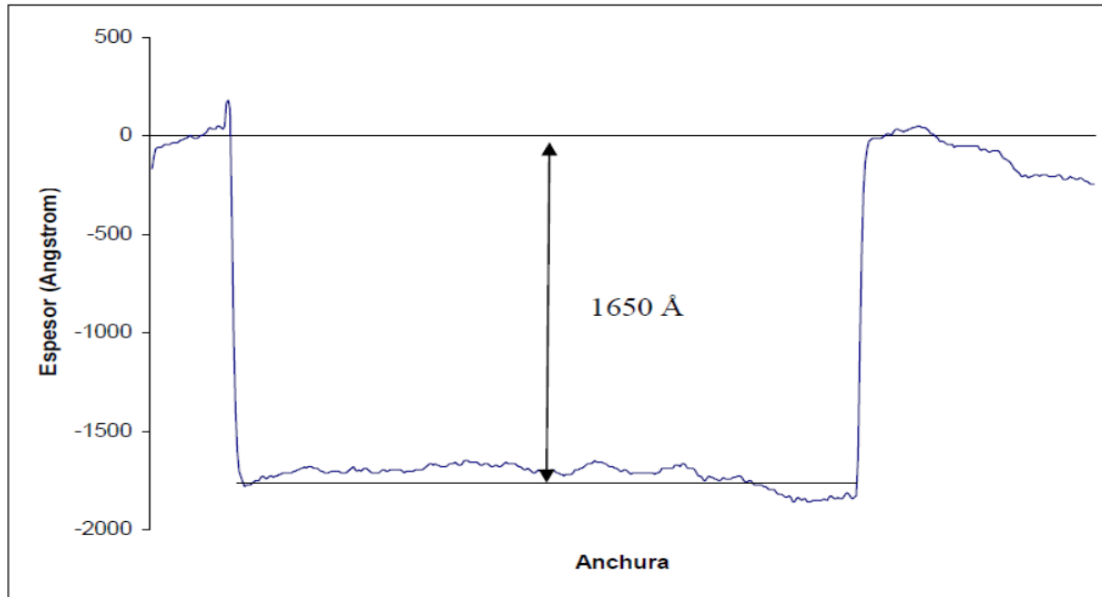


Figura 39. Perfil observado en la pantalla del ordenador del perfilómetro.^[83,84]

El proceso de depositación al alto vacío descrito en este capítulo tendrá más información pero esta llegara en el momento en el que el equipo sea utilizado en vivo para documentar todas las actividades durante el proceso y la parte final cuando se obtengan las películas delgadas para su posterior caracterización. Todos los parámetros desde la obtención de los blancos, deposición de las películas delgadas y caracterización de las mismas serán descritos más adelante.

Capítulo 4

4 Objetivos y Metas

Determinar los parámetros óptimos de Temperatura, tiempo, composición química, potencia y atmósferas reactivas, para la obtención de recubrimientos de SIALON a partir de materias primas puras como el Aluminio y Silicio para una deposición física (PVD) bajo el método de Sputtering, para aplicaciones térmicas.

4.1 Objetivos Específicos

- Conocer y determinar los procesos de deposición de material Cerámico para la obtención de recubrimiento de SiAlON mediante Sputtering.
- Contrastar y determinar los parámetros óptimos de esta técnica de depositación de PVD.
- Estudiar los parámetros y ver los equipos para el procesamiento de blancos y recubrimientos de SIALON.
- Determinar la influencia de la Potencia y Gases de trabajo en el comportamiento del plasma que influirá en la depositación.

4.2 Justificación

Las literatura determina que para fabricar recubrimientos de SiAlON resistentes al choque térmico a partir del uso de materias primas (Aluminio y Silicio) en una relación de porcentaje en peso de 87.8:12.2 para generar los blancos que serán sinterizados en un horno a una temperatura de 540°C bajo una atmósfera compuesta por gases de Hidrógeno y Nitrógeno que evitarán la oxidación, estos por un periodo de 180min. Estos blancos se van a procesar dentro de un equipo de Sputtering para producir recubrimientos y en donde se van a controlar parámetros como la generación del vacío, la introducción de los gases de trabajo como el Argón generador del plasma, la concentración del Nitrógeno que influirá en la velocidad de deposición, nitruración y la potencia que se modulara con una fuente DC.

Capítulo 5

5 Técnicas de caracterización

Cuando se investiga o se desarrollan nuevos materiales, la caracterización nos permite conocer el comportamiento de este material a partir de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc. Cuando leemos una etiqueta de algún envase de shampoo o aceite, o alguna etiqueta de algún material de construcción y en ella aparecen propiedades como viscosidad, coeficiente de expansión térmica, módulo de resistencia máxima, carga máxima, hasta composición química, entre otras, estamos hablando de que estos también fueron nuevos materiales y como tal fueron caracterizados para posteriormente conocer las propiedades que muchas veces vemos en las etiquetas de los productos mencionados que usamos día a día. Para los materiales cerámicos existen distintas técnicas de caracterización dependiendo del interés que despierte dicho material, cuando el material es finalmente caracterizado se puede establecer la naturaleza del mismo y sus posibles aplicaciones. Entre las técnicas más comunes y utilizadas para este proceso de caracterizar un material son Difracción de rayos X (DFX), Microscopia electrónica de barrido (MEB) , Técnicas para la medición de espesores usando procesos ópticos, pruebas de corrosión, determinación de esfuerzos, y muchas veces un análisis metalográfico en donde hay un proceso de: horneado [(Recocido, revenido, etc.) después un enfriamiento abrupto o no, lijado para dar acabado a las muestras, ataque químico, pruebas de dureza (Indentación) y finalmente microscopia].

5.1 Pruebas y Caracterización de Recubrimientos

5.1.1 Medición de Espesores de Recubrimiento Utilizando Técnicas ópticas

Medir el espesor de películas delgadas se puede lograr de muchas maneras, pero aquí hablaremos del método óptico de elipsometría única de longitud de onda (SWE) y dos métodos de longitud de onda múltiple de reflectometría y espectroscópica elipsometría (SE). Elipsometría-longitud de onda única y reflectometría son métodos relativamente de bajo costo cuando una película se va

a medir sobre un sustrato. Elipsometría-longitud de onda única es particularmente eficaz para las películas de unos pocos nanómetros de espesor hasta unos pocos cientos de nanómetros de espesor, la reflectometría es particularmente eficaz para las películas más gruesas de unos pocos cientos de nanómetros. Elipsometría espectroscópica es un método más caro y más complejo que puede ser utilizado fácilmente con múltiples películas. Las capacidades y los principios de elipsometría y reflectometría generales se discuten en términos de métodos no destructivos para medir el espesor de películas delgadas. La película espesores para considerar será de unos pocos nanómetros a unos pocos micrómetros. Se hace hincapié en los métodos que están disponibles comercialmente en lugar de los métodos que requieren un desarrollo más especializado. Un requisito básico para el uso de métodos ópticos para la determinación del espesor de una película es que la luz debe ser capaz de alcanzar el fondo de la película y de interactuar con la capa subyacente.^[86]

5.1.2 Reflexión

Para una película sobre un sustrato, las reflexiones en lugar de la transmisión, son la principal preocupación, como se muestra en la Figura 40, El haz de salida es una combinación de todos los rayos que salen de la película desde la interfaz de la parte superior. Cada material se caracteriza por el índice de refracción n_1 . El espesor de la película es d , parte de la luz se refleja y algunos pases en el material en la interface aire-sólido. En el segundo interfaz, de nuevo, algunos se refleja y algunos se transmite. Los diversos rayos que salen del material de la superficie superior se combinan para hacer la onda de salida. Para reflectometría, se mide la relación de la intensidad de la onda de salida a la intensidad de la onda entrante. Mediciones de reflectometría se hacen a menudo con una incidencia normal (perpendicular).

Los diversos rayos dan interferencia constructiva o destructiva, dependiendo de la longitud de onda de la luz, el espesor de la película, y las propiedades ópticas de los diversos materiales. Para la técnica de reflectometría, se mide la intensidad

reflejada frente a la longitud de onda de la luz para deducir el espesor de la película. Para elipsometría, el parámetro medido es la relación de la amplitud de la onda paralelo al plano de incidencia frente a la amplitud de la onda perpendicular al plano de incidencia. El proceso de reflexión también causa un desplazamiento de fase entre estas dos ondas, y este cambio de fase se mide durante elipsometría. Las relaciones de amplitud y cambios de fase son funciones de la longitud de onda, el espesor, las propiedades ópticas de los diversos materiales, y el ángulo de incidencia.^[86]

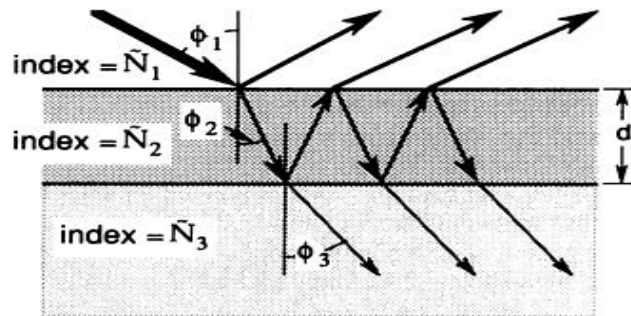


Figura 40. Esquema de la luz reflejada y transmitida en la interfaz de la película.^[85]

5.2 Evaluación de las propiedades mecánicas de las películas delgadas

Las películas delgadas o recubrimientos tienen una gran importancia al momento de analizar su resistencia mecánica. Debido a las altas tensiones que se desarrollan durante la deposición, como consecuencia de las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de las películas y sus sustratos. La Figura 41 nos muestra una curva de tensión-deformación para un ensayo uniaxial el cual nos muestra que a medida que la tensión aumenta, la deformación también lo hace en forma lineal hasta los 110 MPa aproximadamente, en donde el material empieza a fallar en su deformación a 0.2%.

El comportamiento mecánico de un material dado en forma de películas delgadas puede diferir sustancialmente de la del mismo material a granel. Se han desarrollado métodos especializados para pruebas de capa fina.^[86]

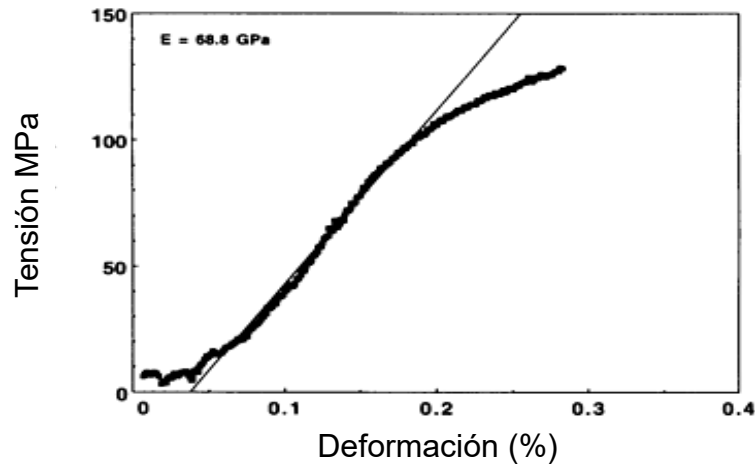


Figura 41. Curva tensión-deformación obtenida por la prueba uniaxial de una película de aluminio recocido independiente 1 μm de espesor.^[85]

5.2.1 Ensayo de Tracción Uniaxial de las Películas

Es la forma más directa para obtener relaciones de tensión-deformación de películas delgadas. Este procedimiento es análogo a las pruebas convencionales de tracción de materiales a granel, sin embargo, la fragilidad de las películas y su extrema sensibilidad a incluso los defectos más pequeños hacen a la tracción uniaxial probar una tarea difícil y, a menudo frustrante. La alta relación superficie-volumen en películas delgadas, las muestras deben ser prácticamente libre de defectos en la superficie, ya que incluso los más pequeños defectos darán lugar a un fallo prematuro. Las muestras de tracción por lo general tienen forma de "hueso de perro". Esta forma, se obtiene ya sea cubriendo el sustrato con una máscara durante la deposición o por técnicas de fotolitografía estándar.^[86]

Un ejemplo de curvas de tracción obtenidos por pruebas uniaxial de las películas de aluminio de plasma depositado con espesor 1 μm se da en la Figura 42 (arriba). La parte inicial de las curvas de frecuencia contiene una etapa claramente perceptible que puede ser ignorada o desechada.

La ausencia de un límite de elasticidad bien definido es característico de aluminio a granel y, evidenciado por la Figura 42, para películas delgadas.

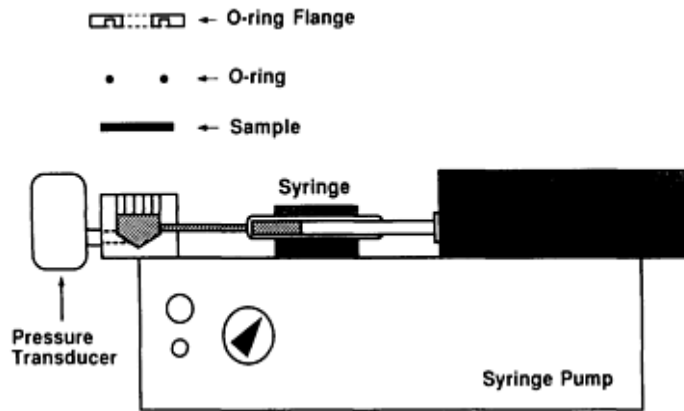


Figura 42. Dibujo esquemático de un dispositivo de pruebas de bombeo.^[91]

5.2.2 Fluencia Uniaxial y Prueba de Películas

El equipo de prueba uniaxial se puede emplear fácilmente en ensayos de fluencia de películas delgadas independientes, manteniendo la carga constante. En estas pruebas, se obtienen curvas de fluencia característicos que consisten en una primaria y una fase secundaria. La dependencia de la tensión y temperatura de la relación de fluencia secundaria es muy similar a la de los materiales a granel. Para altas velocidades de deformación, velocidades de fluencia secundaria se modelan como lo representa la ecuación 9 que expresa:

$$\epsilon = \beta \exp - \left[\frac{(Q_0 - \beta \sigma)}{kT} \right] \quad \text{Ecuación 9.}$$

Para bajas velocidades de deformación, la relación se describe en la Ecuación 10:

$$\epsilon = \frac{ADGb}{KT} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \quad \text{Ecuación 10.}$$

Donde:

- ϵ = Deformación tanto a bajas y altas velocidades
- B, A, β y n = Ctes.
- Q_0 = Energía de Activación al esfuerzo cero
- σ = Esfuerzo de tensión aplicado
- K = Cte. de Boltzmann

- T= Temperatura absoluta
- D= Coeficiente de difusión (Descrito en la ecuación 11)

$$(D_0 \exp [Q_D/kT],)$$

Ecuación 11.

- G= Módulo de corte
- B= Distancia interatómica
- D₀= Cte.
- Q_D=Energía de activación para la autodifusión

Este tipo de ensayos proporciona un medio excelente para la obtención de resultados de evaluación en términos de resistencia a la tensión y la deformación. Los resultados se pueden aplicar a las descripciones de los procesos de deformación plástica. Por otra parte, la técnica de prueba uniaxial requiere extremo cuidado en la preparación de muestras y manipulación, y los alargamientos que se pueden obtener son a menudo limitados.^[92]

5.2.3 Evaluación de películas adherentes a sus sustratos

En este apartado se verán las pruebas posibles que se le realizan a los recubrimientos tales como pruebas de dureza, para este caso son Nanoindentaciones que a comparación de una indentación normal, estas se realizan bajo condiciones más complejas y a profundidades de hasta nanómetros. También se verán ensayos para determinar los efectos de estas pruebas así como resultados de pruebas de dureza.

5.2.3.1 Pruebas de Indentación

Las pruebas de Indentación de películas delgadas se asemejan a las técnicas de medición de dureza, como los ensayos de dureza Vickers y Brinell. Sin embargo, en la técnica de "Nanoindentación", las indentaciones se extienden sólo a profundidades demasiado pequeñas, como nanómetros. Un penetrador, por lo general un diamante, presiona gradualmente en la película, que se deforma primero elásticamente y después plásticamente. Tras la eliminación gradual de la

carga, la deformación elástica se recupera, como podemos ver en la Figura 43. El análisis de las curvas de carga-desplazamiento proporciona información no sólo de la dureza, pero también de las propiedades elásticas y de fluencia de las películas. La técnica de Nanoindentación proporciona un registro continuo de la profundidad tanto la carga y la sangría durante la carga y descarga.^[86]

El medio más común de aplicar la carga es a través de dispositivos

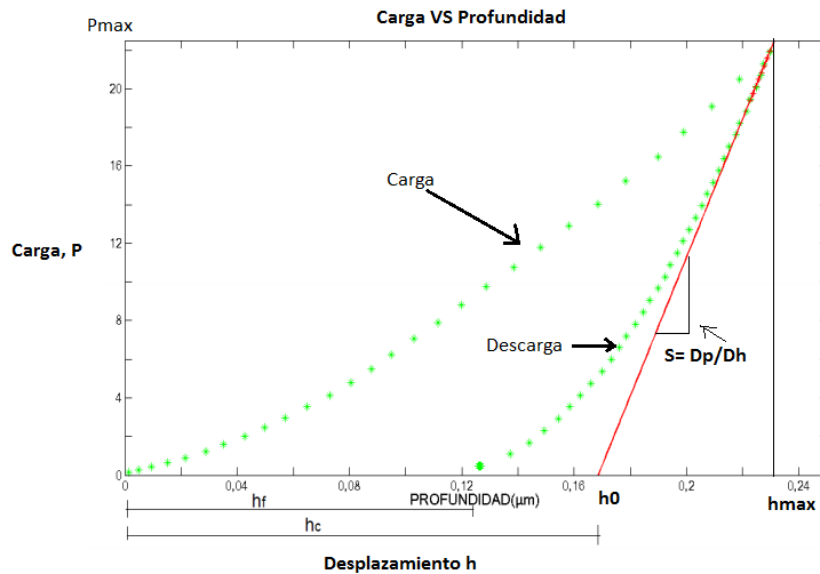


Figura 43. Curva típica de carga como una función de la profundidad de Indentador-penetración.^[95]

electromagnéticos o piezoeléctricos, en los que la resolución obtenida es a menudo mejor de $0,01\mu\text{N}$. Los desplazamientos se miden típicamente mediante un dispositivo capacitivo de resoluciones de hasta $0,1\text{nm}$. El penetrador más comúnmente utilizado es un diamante del tipo Berkovich.^[86]

5.2.3.2 Nanoindentación: Método de Oliver y Pharr

La Indentación proporciona un medio para la determinación del módulo de elasticidad de la película. Durante la penetración, se producen deformaciones elásticas y plásticas. Tras la retirada del penetrador, la profundidad de la Indentación permanente cambia como resultado de la recuperación elástica de la película. Las curvas de carga y descarga que se obtienen de la indentación se analizan por diversos métodos, uno de estos métodos fue el propuesto por Oliver y Pharr en 1992 y por el procedimiento señalado en la norma **ASTM C1327-08** ^[121–122–123–124,125] Pueden estar relacionados de manera efectiva a las

propiedades elásticas del material, es decir, el módulo de elasticidad, E, y la relación de Poisson, ν . El módulo efectivo se obtiene de la pendiente de la curva de descarga dada por la siguiente ecuación:

$$S = \frac{dP}{dh=h_{\max}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta \sqrt{AE_r} \quad \text{Ecuación 12.}$$

- S , P y h están dadas en la figura 45
- S = Rigidez de contacto
- $h_{\max}$ = h , Penetración máxima
- h_f = Profundidad de penetración final post-descarga
- h_s = Hundimiento elástico
- A_c = Área de contacto del Indentador
- E_r = Módulo elástico efectivo
- β = Parámetro adimensional que depende de la geometría del Indentador, (Punta Berkovich= 1.034)
- ϵ = Constante dependiente de la geometría del indentador, (Berkovich= 0.75, cónica= 0.72)
- C = factor de correlación del equipo de Nanoindentación
- R = Radio de curvatura

Para determinar la profundidad adecuada del Indentador, se propusieron modelos para la descarga.^[95] Para determinar el área de contacto en la punta de carga se utiliza la profundidad de contacto h_c dada la siguiente ecuación:

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad \text{Ecuación 13.}$$

Donde h_s es el Hundimiento elástico de la superficie alrededor del punto de contacto expresado de la forma:

$$h_s = \epsilon \frac{P_{\max}}{\frac{dP}{dh}} \quad \text{Ecuación 14.}$$

A partir de la ecuación 13 y 14 se puede obtener la profundidad de contacto para un desplazamiento máximo por lo que la profundidad de contacto se expresa:

$$h_c = h_{\max} - \epsilon \frac{P_{\max}}{\frac{dP}{dh}} \quad \text{Ecuación 15.}$$

Donde P (Max) es la carga máxima aplicada por un determinado tipo de penetrador. El modulo elástico efectivo se expresa en la ecuación 16:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}} \quad \text{Ecuación 16.}$$

El modulo elástico efectico no solo considera el modulo elástico del material, también se debe considerar el modulo elástico del indentador.^[125] La ecuación 17 lo expresa a continuación:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Ecuación 17.}$$

E_i y ν_i corresponden al módulo de Young del indentador, por ejemplo en el caso del diamante $E_i = 1141 \text{ GPa}$ y $\nu_i = 0.07$. Entonces a partir de valores experimentales podemos calcular el área de contacto A_c como se muestra en la ecuación 18:

$$A_c = \pi \frac{S}{4\beta^2 E_r^2} \quad \text{Ecuación 18.}$$

Se puede también determinar la curva del área de contacto (A_c) en función de la profundidad de contacto (H_c), pudiéndose hacer una calibración para encontrar el radio de curvatura de la punta modelando las cargas altas ($C = 4.99 \times 10^{-6}$) y cargas bajas ($C = 4.47 \times 10^{-6}$) como se muestra en la ecuación 19 o si se desea utilizar la ecuación 20:

$$A_c = K h_c^2 + C h_c \quad \text{Ecuación 19.}$$

$$A_c = 2R\pi h - \pi h^2 \quad \text{Ecuación 20.}$$

Con el área de contacto *ecuación 18 o 19*, se establece la dureza del material definida como la presión media que el material soporta durante la carga máxima, como se evidencia con la siguiente ecuación 21.^[125]

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad \text{Ecuación 21.}$$

El método de Oliver y Pharr no es ideal y se basa en el análisis elástico para materiales con mucha plasticidad, pero da resultados más confiables que los métodos tradicionales ya que existen muchos errores de cálculo.

5.3 Determinación del esfuerzo para Recubrimientos

Recubrimientos y películas delgadas pueden ser producidas por una gran variedad de técnicas de deposición, los procesos de deposición física de vapor (PVD),

deposición química de vapor (CVD), galvanoplastia (Ion Plating), deposición no electrolítica, anodizado, la dilatación térmica, y Sputtering.^[86]

Nitruro de silicio, óxido de itrio y recubrimientos de óxido de circonio parcialmente estabilizados para aplicaciones aeroespaciales. Como resultado, la mayoría de los recubrimientos están en un estado de tensión interna, incluyendo los metálicos y cerámicos. El estrés puede ser o bien a la compresión o tracción. En general se reconoce que las tensiones de compresión en los revestimientos son más favorables que las tensiones de tracción, ya que aumentan la resistencia a la rotura por fatiga. Sin embargo, extremadamente a elevadas tensiones de compresión pueden causar ya sea la separación de la capa de metal base o de espalación. Si una tensión excede el límite elástico de la capa, se producen grietas en el recubrimiento perpendicular a la dirección de la tensión. Por lo tanto, la comprensión de la formación de tensiones residuales en el recubrimiento es importante para evitar que el recubrimiento se agriete durante el servicio. Además, las tensiones residuales tienen influencias significativas en las propiedades mecánicas y físicas de los recubrimientos, en particular la resistividad eléctrica, la reflectancia óptica, la fatiga y la corrosión.^[86]

Existen tres tipos de esfuerzos residuales:

- Macro-Esfuerzos, que son casi homogéneos en las zonas macroscópicas de la materia
- Micro-Esfuerzos, que son casi homogéneos sobre áreas microscópicas, como un grano y subgranos
- Micro-Esfuerzos no homogéneos, que son no homogéneos incluso a nivel microscópico

5.4 Difracción de polvos de Rayos X

La caracterización de difracción de polvo de rayos x de una sustancia consiste en colocar una muestra de polvo en un haz monocromático de radiación X. Para los materiales cristalinos, la difracción se lleva a cabo para producir un patrón de

difracción. El patrón de difracción se registra en una película o utilizando técnicas de detector, entonces es analizada para proporcionar datos. En el análisis de XRPD, las muestras de polvo son finas en tamaños (por lo general menos de 44 micras). La radiación electromagnética incide sobre los átomos en la estructura cristalina y estos átomos responden a la radiación produciendo una dispersión de las ondas. El patrón de dispersión ocurre como resultado de estas ondas dispersas sumadas caracterizando el tipo y ubicación de los átomos dentro de la estructura cristalina. Los rayos X difractados sufren interferencias de todo tipo y dependen de la longitud de onda y ángulo de incidencia. La ley de Bragg como se ve en la Ecuación 22 establece una relación entre la distancia de los planos cristalinos (d), longitud de onda (λ) y el ángulo de incidencia (θ) de los rayos y la ecuación es la siguiente:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Ecuación 22.}$$

N = orden de difracción generalmente se toma iguala 1

Con esta técnica de caracterización de polvos se pretende analizar la estructura cristalográfica, tamaño de grano y orientación en muestras policristalinas o muestras de polvos sólidos. Se pueden determinar deformaciones en la estructura cristalina y orientación de las películas delgadas.^[97]

5.4.1 Equipo de DFX

Cámara estenopeica / Cámara Laue. Es un aparato fotográfico más simple es la cámara estenopeica como se aprecia en la Figura. 44. Esta cámara, dependiendo de la colocación de la película y el uso del tipo de radiación. Si se utiliza la radiación blanca desde el tubo de rayos x, la cámara que normalmente se usa es la cámara de transmisión de Laue. La simetría del patrón de puntos se puede utilizar para determinar la orientación del cristal único con relación al haz de la radiografía. Cuando se utiliza radiación monocromática, y la muestra es policristalina, la película mostrara una serie de anillos concéntricos, conocidos como anillos de Debye. En este caso, el espaciado " d " se puede calcular obteniendo el ángulo de incidencia a continuación:

$$\theta = \arctang\left(\frac{R}{D}\right)$$

Ecuación 23.

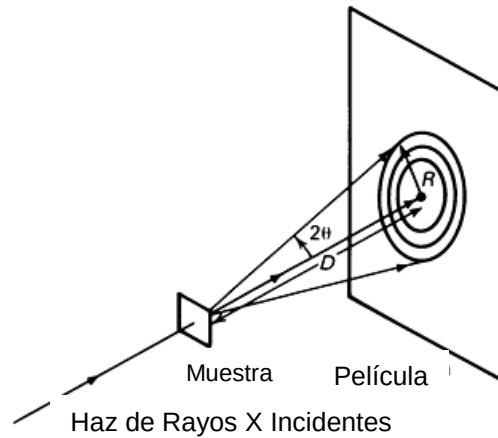


Figura 44 Dibujo esquemático de la cámara de transmisión de Laue.^[97]

R= Radio del anillo de Debye

D= Distancia de la película ala muestra

Una vez que θ ángulo de incidencia es conocido d puede ser calculada en la ecuación de Bragg.^[97]

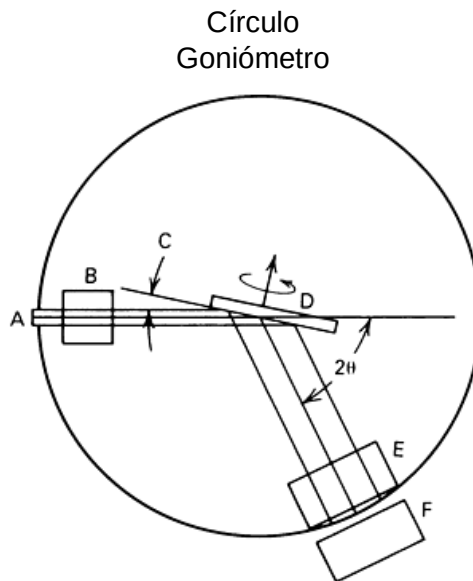


Figura 45. Esquema de un Difractómetro de película delgada. .^[97]

Si la superficie de la muestra se coloca en un ángulo de brillo de 5° a 10° con respecto al haz de rayos X, la penetración de los rayos X en la muestra se reduce en un orden de magnitud. Esto se puede lograr en difractómetros convencionales

que tienen unidades θ y 2θ paso a paso independientes estableciendo el ángulo θ a un ángulo de brillo y la intensificación de 2θ en el rango deseado, Figura 45. Debido a que θ permanece fija, los rayos X ya no se centran en la rendija de recepción, y los picos de difracción 2θ Amplían como aumenta. A altos ángulos 2θ , Es difícil determinar la presencia de cualquier pico. La óptica del difractómetro se puede modificar mediante la eliminación de las ranuras convencionales y su sustitución por un conjunto de colimadores Soller. Esto se suele hacer referencia a la óptica como paralelas. La resolución del instrumento se determina por la distancia entre los deflectores Soller y la longitud del conjunto. Rendijas Soller secundarias se utilizan para alta intensidad y baja resolución, y rendijas Soller finas de baja intensidad y alta resolución. Esto es a menudo una modificación simple de un instrumento existente.^[97]

5.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) como se ve en la Figura 46, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El SEM está equipado con diversos detectores, los cuales son: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~ 1 nm), la gran profundidad de campo que le da

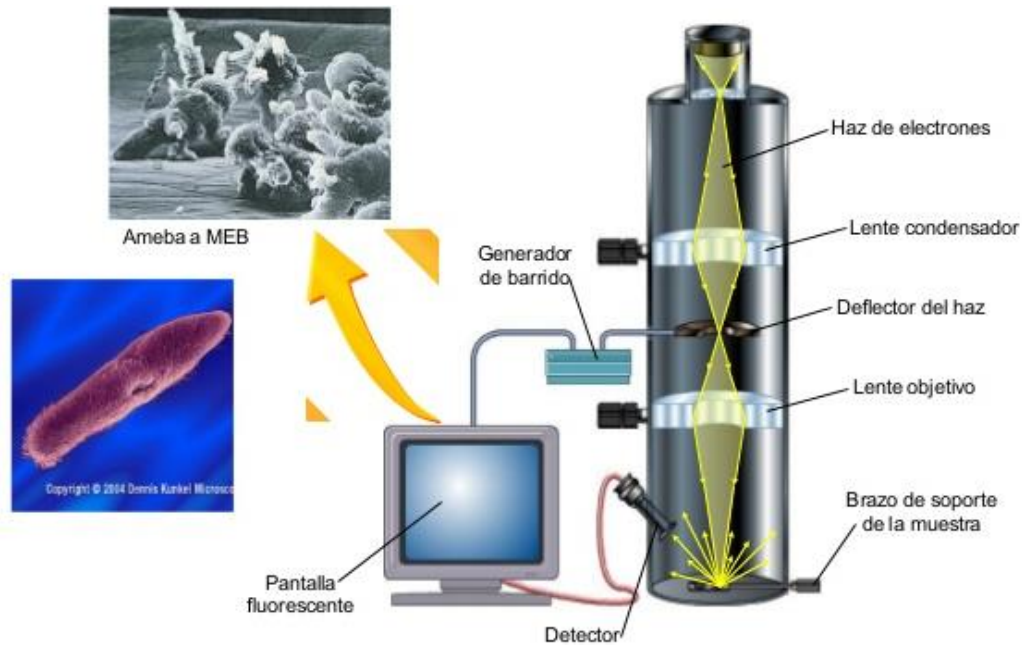


Figura 46. Esquemática general de las fases que componen un Microscopio Electrónico de Barrido.^[97]

aparición tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.^[98]

La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.^[98]

5.5.1 Proceso de Barrido

El microscopio electrónico de barrido se basa en un cañón de electrones, donde los electrones son emitidos por un cátodo de hexaboruro de lantano (LaB_6) o tungsteno. Estos electrones son acelerados hacia un ánodo, donde los electrones pueden emitirse por emisión de campo, en el cual los electrones pasan a través de una barrera de campo eléctrico. El cátodo es excitado aplicando un voltaje lo que provoca que algunos electrones rompan la barrera energética y escapen al vacío, formando una nube de electrones dispersos. El cátodo es de tungsteno ya que tiene el punto de fusión más alto, y es posible calentarlo para emitir electrones sin

llegar a la fusión. El haz de electrones que se emiten pasan a través de un par de bobinas de barrido en el lente del objetivo, en el que el haz se desvía horizontal y verticalmente lo que permite el barrido sobre la superficie de la muestra, lo que provoca la formación de diversas señales, como electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos x, continuos y característicos, catodoluminiscencia, etc.

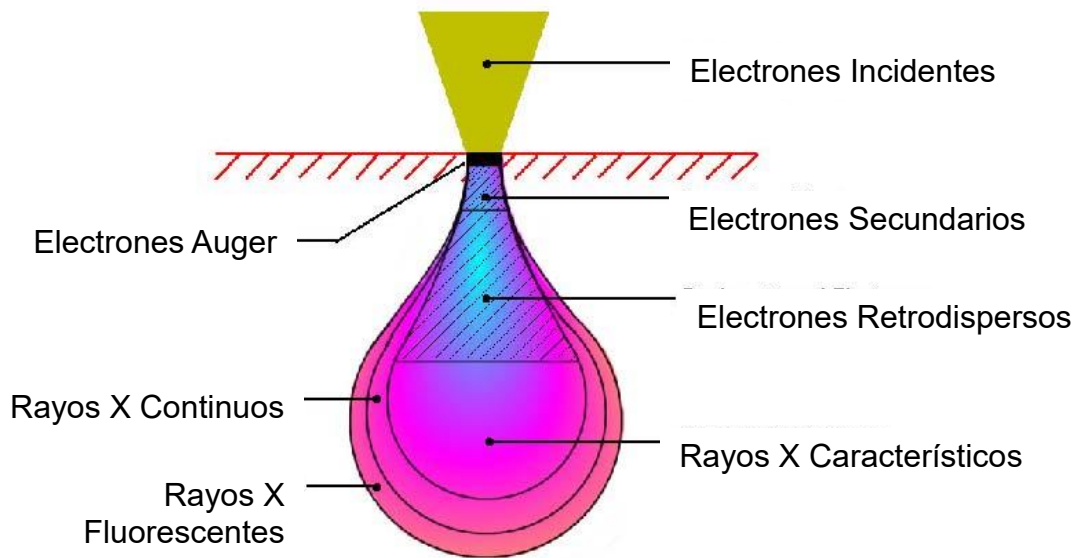


Figura 47. Diagrama de Interacción; Propiedades de la gota generada en la muestra por el haz primario en un Microscopio Electrónico de Barrido.^[99]

Cuando se emite el haz de electrones, un haz primario interactúa en la superficie, perdiendo esta energía debido a la absorción y dispersión, fenómeno que ocurre con una forma de gota en la muestra conocida como “Volumen de interacción”. Ver Figura 47.^[100–103]

El intercambio de energía que se produce entre el haz de electrones y la muestra en donde la emisión de electrones y radiación electromagnética son detectados para generar imágenes de la superficie de la muestra. El cañón de electrones, los lentes, los sistemas de detección y barrido están localizados dentro de una cámara de vacío llamada “Columna del Microscopio”.^[100–103]

5.5.2 Electrones Secundarios

El monitoreo de electrones secundarios sirve para generar una imagen debido a su poca energía se generan a pocos nanómetros de la superficie de la muestra, su intensidad depende de la inclinación de la superficie donde incide el haz de electrones, y la superficie puede ser observada con gran resolución. Estos electrones son detectados por un aparato fotomultiplicador donde la señal resultante se entrega como una distribución de la intensidad de dos dimensiones que puede ser vista y guardada como una imagen. La intensidad depende de la cantidad de los electrones secundarios, si el haz entra perpendicularmente a la superficie, la región activada es uniforme en relación al eje del haz y es por esto que ocurre un escape de electrones de la muestra. Esta señal es la más abundante para la formación de imágenes, por ende en las superficies inclinadas y los bordes serán más brillantes que la superficie plana, las resoluciones que se pueden obtener son de hasta un nanómetro.^[100–103]

5.5.3 Electrones Retrodispersos

Este tipo de electrones poseen alta energía generados en el haz de electrones y se diferencian de los electrones secundarios en que estos son generados a mayor profundidad en la muestra. Estos electrones son reflejados y retrodispersados hacia fuera del volumen de interacción del espécimen y por lo tanto ofrecen menores resoluciones de imágenes, y hace posible la observación de imágenes por electrones retrodispersados. Los electrones retrodispersados se pueden utilizar para formar una imagen que determina la cristalografía de la muestra. Hay menos electrones retrodispersados que secundarios y el número de ER que se desprenden de la muestra hacia arriba es menor que los electrones que van hacia los lados. El uso de un detector de ER sobre la muestra en un arreglo tipo dona con el haz de electrones pasando a través del hueco aumenta el ángulo de recolección y permite detectar una mayor cantidad de electrones retrodispersados.^[100–103]

5.5.4 Luminiscencia del Cátodo

Este fenómeno ocurre 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 presentan estos fenómenos. En el Microscopio electrónico de barrido los detectores de luminiscencia pueden recolectar o toda la luz emitida por la muestra o se pueden analizar las longitudes de onda de la misma y mostrar una imagen (Espectro) en color real.^[100–103]

5.5.5 Generación de Rayos X

Los electrones con altos kilovoltios de energía que interactúa con la muestra, emite rayos x característicos de los átomos presentes. Este fenómeno es tomado en cuenta para estudiar la composición de materiales y sus fases constituyentes por la técnica de microanálisis. Lo que implica que es posible realizar análisis en áreas pequeñas del material o muestra. Es posible obtener información a partir del espectro de rayos x emitido por la muestra, como la medición de longitud de onda de los rayos x facilita la identificación de los elementos presentes.^[100–103]

5.5.6 Ventajas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

- Habilidad de generar una imagen de área con gran resolución
- Capacidad para relacionarlas con otras pruebas de caracterización como DFX indentación, espectroscopia de Ramman, etc.
- Variedad de pruebas analíticas que miden composición y naturaleza de las muestras
- Las imágenes son más fáciles de interpretar que en otras técnicas como en el microscopio electrónico de transmisión

5.6 Microscopia de fuerza atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), como se observa en la Figura 48, es un equipo importante para el estudio de la microestructura de materiales. Se basa

en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para

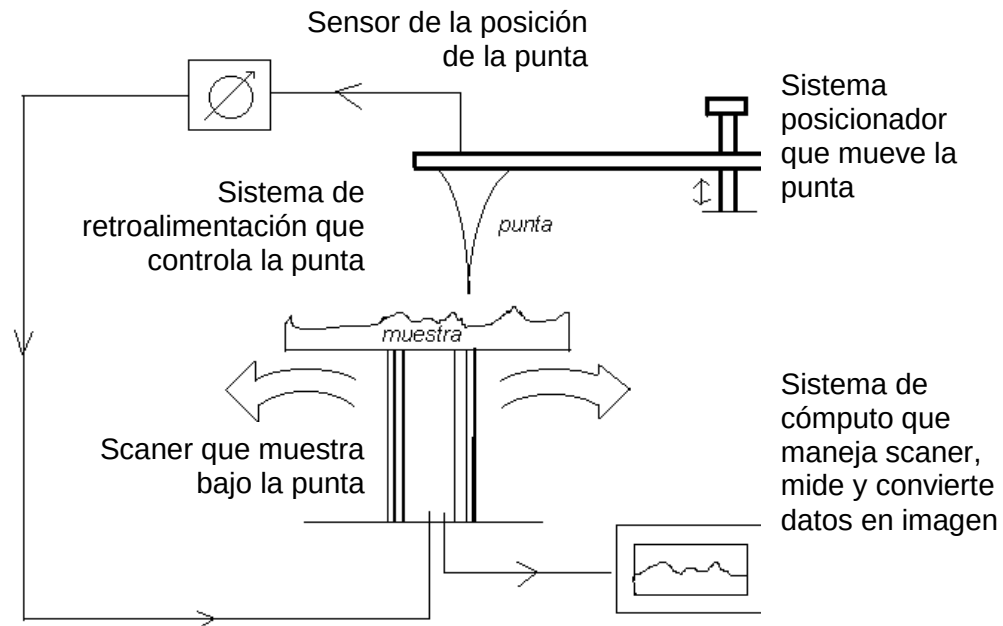


Figura 48. Diagrama general de un AFM.^[104]

determinar sus propiedades físicas. El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación como Tapping, Contacto e Imagen de Fase para obtener la topografía de la superficie de la muestra.^[104] También determina las propiedades físicas de los materiales como:

- Viscoelasticidad
- Fuerza eléctrica
- Fuerza magnética

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La punta se selecciona de acuerdo al tipo de muestra y a las

propiedades que se desean obtener; ésta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de Nitruro de Silicio o de Silicio. El diseño del escáner tiene forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado. Estos escáneres se caracterizan por tener tres grados de libertad, expandiéndose en una dirección y contrayéndose en otra como resultado del voltaje aplicado a sus electrodos. También se caracterizan por su frecuencia de resonancia, su rango de barrido el cual depende del material piezoeléctrico, sus dimensiones y el voltaje aplicado. La

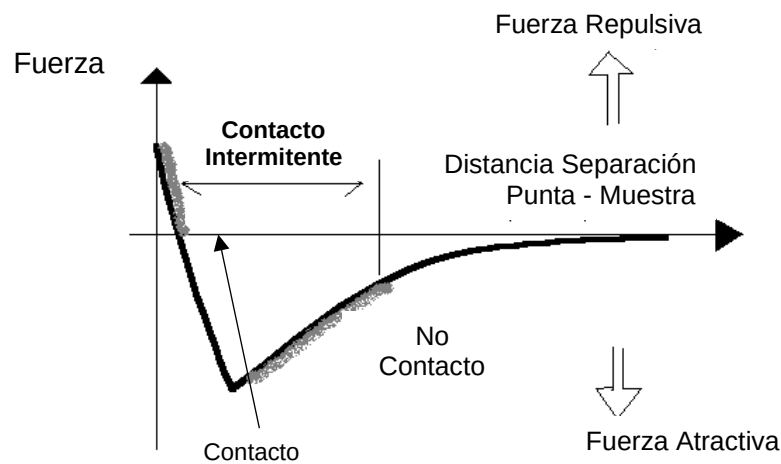


Figura 49. Magnitud de deflexión del cantilever como función de la distancia entre la punta y la muestra..^[104]

fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals. La Figura 49 muestra la magnitud de deflexión del cantilever como una función de la distancia entre la punta y la muestra. También, se muestran dos intervalos de operación: de contacto y no contacto. Para el primer intervalo de operación, el cantilever se mantiene a pocos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es repulsiva. Para el segundo, el cantilever se mantiene a decenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva..^[104]

Cuando la punta se aproxima a la muestra se genera una deflexión de la sonda de acuerdo a la ley de Hooke que dice que la cantidad de deformación en un material es proporcional al esfuerzo aplicado sobre este:

$$\vec{F} = -K * \vec{x} \quad \text{Ecuación 24.}$$

F= fuerza

X= distancia

K = constante de deformación del material

Las fuerzas medibles con el AFM incluyen la fuerza mecánica de contacto, fuerzas de Van Der Waals, fuerzas capilares, enlace químico, fuerzas electrostáticas, magnéticas, etc. La deflexión se mide utilizando el haz de luz láser reflejado en la parte superior de la aguja hacia unos detectores de luz. Usando un puente Wheatstone, el cual mide la resistencia eléctrica la deformación puede ser medida pero no tan sencillo como el método de luz láser. La muestra se monta en un tubo piezoeléctrico el cual se mueve en el eje Z para tener fuerza constante y en los ejes X y Y para barrer la muestra. El mapa resultante del área barrida representa la topografía de la muestra.^[104]

5.6.1 Modos de Operación del AFM

Los modos de operación del microscopio son el:

- Modo estático
- Modo dinámico

En el modo estático la deflexión de la punta del sensor es la señal de retroalimentación, ya que la medida de una señal estática provoca ruido y fluctuaciones y por ello se usan sondas para aumentar la señal de deflexión. Las fuerzas de atracción pueden ser grandes cerca de la superficie de la muestra, por eso en este modo se realiza en contacto donde la fuerza total es de repulsión por

ello esta técnica se conoce como modo de contacto, en el cual la fuerza punta-superficie se mantiene constante durante el barrido manteniendo la deflexión.^[105]

En el modo dinámico la sonda oscila cerca de su frecuencia de resonancia, amplitud, la fase y la frecuencia son modificadas por la fuerza de interacción entre la punta y muestra, estos cambios proveen información de las características de la muestra.

Los aspectos en este modo incluyen la modulación de la frecuencia y amplitud para la primera los cambios en la frecuencia de oscilación proveen la información respecto a las interacciones entre la punta y muestra. La frecuencia se mide con alta sensibilidad y permite el uso de sondas muy rígidas. Estas sondas proveen estabilidad muy cerca de la superficie de la muestra y el resultado esta técnica fue la primera en ofrecer una resolución atómica en condiciones de alto vacío.^[105]

En amplitud modulada cambios en amplitud o fase de oscilación proveen retroalimentación con la señal que genera la imagen, los cambios de fase se utilizan para diferenciar diferentes materiales en la superficie de la muestra. En la técnica de AM se opera en el modo de no contacto o en el de contacto intermitente. La mayor parte de las muestras desarrollan una mínima capa de líquido por ello el mantener la punta de la sonda lo más cerca posible de la superficie para que las fuerzas de corto alcance sean detectadas mientras se evita que la punta toque la superficie. Esto representa un problema en el modo dinámico de no contacto en condiciones normales.^[105] En el modo dinámico de contacto intermitente fue desarrollado para evitar el problema mencionado en el punto anterior.^[106] En este modo la sonda oscila de modo que entra en contacto con la superficie de la muestra en cada ciclo y la fuerza de regreso es proporcionada por la sonda para remover la punta lejos de la muestra.

5.6.2 Medición de Curvas de Fuerza – Distancia

La medición de curvas de fuerza-distancia es una aplicación importante del AFM en el que la punta de la sonda acerca y aleja de la superficie, la deflexión estática

se monitorea con una función de desplazamiento. Determinan contactos nanométricos, enlaces atómicos, fuerzas de Van Der Waals, de Casimir, pueden ser medidas con una resolución de hasta 0.1 nm.^[107] problemas como el que no ocurra una medición directa de la distancia de separación entre la muestra y punta de la sonda y la necesidad del equipo de utilizar sondas de baja rigidez, que chocan con la superficie para evitar eso se necesita un sensor de deflexión más sensible.^[108]

5.6.3 Átomos Individuales en la Superficie

El AFM también se utilizará para generar imágenes y manipular estructuras y átomos de muchas superficies. El átomo de la punta detecta átomos individuales en la superficie que está debajo de él, al formar enlaces químicos con cada átomo, químicamente se altera la frecuencia de vibración de la punta es posible medirlas y graficarlas. Para mejores resultados primero se deberá medir estas fuerzas más detenidamente para cada átomo en la muestra y cada átomo será identificado en la matriz mientras la punta se mueve a través de la superficie.

Capítulo 6

6 Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental de esta investigación está dividido en tres etapas básicas, las cuales son:

- Etapa 1: Procesamiento de los blancos de Al y Si
- Etapa 2: Deposición por medio de la técnica de Sputtering DC
- Etapa 3: Caracterización de los Recubrimientos de SiAlON

En este capítulo describiremos los procesos en cada una de las tres etapas, veremos la tecnología necesaria para la obtención de blancos, deposición de las películas delgadas de SiAlON y la caracterización de estos recubrimientos para aplicaciones Aeroespaciales. La Figura 50 muestra el diagrama de flujo general de la línea de investigación de las tres etapas mencionadas anteriormente.

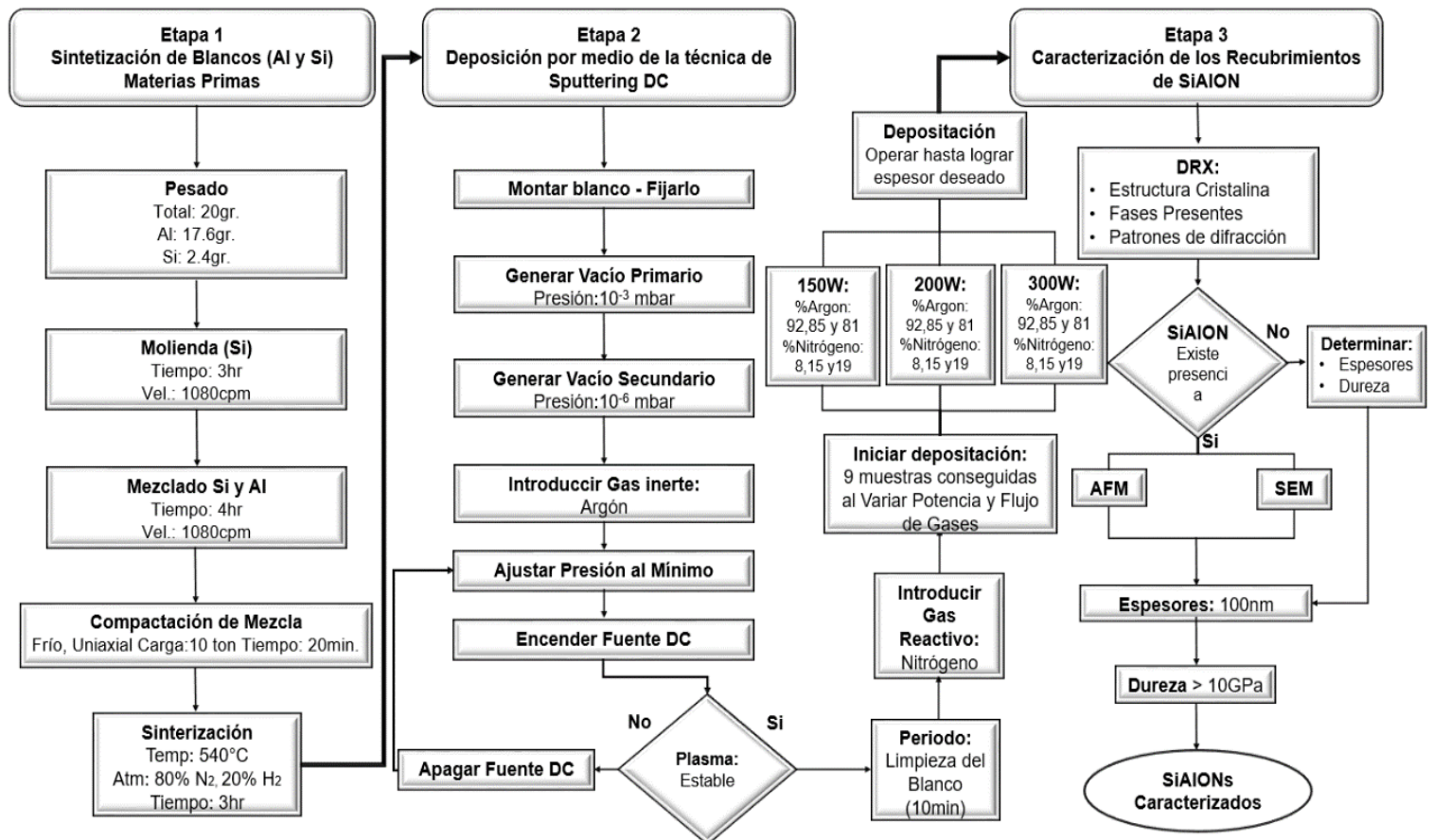


Figura 50. Diagrama de flujo de la línea de investigación durante las tres etapas.

6.1 Materias Primas

Para el uso de la técnica de metalurgia de polvos se requieren materias primas del compuesto que se quiere producir, para producir los recubrimientos de SiAlON a partir de blancos, los cuales estarán formados por polvos de Aluminio y Silicio y estos se mezclarán en porciones de 88:12 de acuerdo al diagrama de fases del Al y Si. Estas materias primas fueron elegidos a partir del catálogo de productos llamado: *Alfa Aesar A Johnson Matthey Company, Research Chemicals, Metals and Materials*.

6.1.1 Aluminio

El aluminio puro es ligero, no tóxico, no magnético, y no produce chispas, se puede fundir, malear o maquinar fácilmente. Contiene alta conductividad térmica y excelente resistencia a la corrosión. Es el metal más abundante en la corteza terrestre.^[109] El Aluminio que se pretende utilizar es polvo de Aluminio puro, sin importar el tamaño de la partícula ya que este elemento es un material dúctil y fácilmente se deforma atrapando las partículas del Silicio. La Tabla 13 contiene las características del polvo de Aluminio a usar durante esta tesis, la Tabla 14 contiene las propiedades físico-químicas del Aluminio, y la Tabla 15 hace una indicación de acuerdo al tipo de orden, tamaño y precio del material a usar en dólares.

Tabla 13. Características del polvo de Aluminio.^[110]

POLVO DE ALUMINIO	
Pureza:	0.99%
Tamaño de Partícula:	APS 17-30 micras
Forma:	Esférica en polvo
Página del Manual de productos:	2212
Proveedor:	Alfa Aesar
Masa Molar:	26.98 g / mol
Punto de ebullición:	2057° C (1013 hPa)
Punto fusión:	659.7°C
Apariencia:	Gris Plateado
Sensibilidad:	Humedad

Tabla 14 propiedades físico-químicas del Aluminio.^[109]

Propiedades del Aluminio	
Punto de fusión:	660°C
Punto de Ebullición:	2519°C
Densidad:	2.7 g/cm ³
Conductividad térmica a 20°C:	.53 cal/cm ² /cm/s/°C
Calor Especifico a 20°C:	.21 cal/g°C
Calor de fusión :	2.55k-cal/g-atom
Calor de Vaporización:	67.9k-cal/g-atom
Volumen atómico:	10.0 W/D
1era Energía de Ionización:	138 K-cal/g-mole
Electronegatividad:	1.5 Pauling's
Radio Covalente	1.18 Angstroms
Dureza Mohs a 20°C:	2-2.9
Coeficiente de Expansión Lineal a 20°C	22.4X10 ⁻⁶ K ⁻¹
Resistividad Eléctrica a 20°C:	2.67 μΩ- cm
Estructura Cristalina:	Cúbica Centrada en Cara
Sección transversal de neutrones térmicos:	.215barns/atom
Susceptibilidad Magnética:	.6X10 ⁻⁶ cgs
Resistencia a la Tracción:	30000 psi

Tabla 15. Tamaños y Precios de acuerdo al Catálogo de Productos.^[109]: Alfa Aesar A Johnson Matthey Company, Research Chemicals, Metals and Materials

Tamaño	Envase	Costo (Dólares)
100 gr	Botella	21.6

6.1.2 Silicio

El silicio cristalino es de un color negro grisáceo brillante, mientras su forma amorfa es de polvo café oscuro. Representa más del 25% de la corteza terrestre, el silicio es el segundo elemento más abundante, seguido del oxígeno. El silicio no puede ser encontrado como un elemento libre en la naturaleza, pero puede formar más compuestos que cualquier otro elemento excepto al carbono. Es el elemento semiconductor más importante. El silicio y muchos de sus compuestos tienen uno de los mayores usos mecánicos, ópticos, térmicos y propiedades eléctricas conocidas.^[109] Para la fabricación de los blancos, el uso del silicio también tiene que ser polvo en pureza 99%, pero como se menciona en el catálogo: Alfa Aesar *A Johnson Matthey Company, Research Chemicals, Metals and Materials* que este viene en morfología de tipo (Flakes o trozos de polvo) de forma granular virgen se requiere de un proceso de molido extra. También se necesita un tamaño de partícula específico menor a 80 μm , para asegurar la homogeneidad y conseguir una resistencia necesaria para manipularlo. Las propiedades del silicio se verán en la Tabla 16, las características del polvo de silicio en la Tabla 17 y la Tabla 18 hace una indicación de acuerdo al tipo de orden, tamaño y precio del material a usar en dólares.

Tabla 16 propiedades físico-químicas del Silicio.^[109]

Propiedades del Silicio	
Punto de fusión:	1414°C
Punto de Ebullición:	2355°C
Densidad:	2.33 g/cm ³
Conductividad térmica a 20°C:	0.20 cal/cm ² /cm/s/°C
Calor Especifico a 20°C:	0.162 cal/g°C
Calor de fusión :	11.1 k-cal/g-atom
Calor de Vaporización:	40.6 k-cal/g-atom
Volumen atómico:	12.1 W/D
1era Energía de Ionización:	188 K-cal/g-mole
Electronegatividad:	1.8 Pauling's

Radio Covalente	1.11 Angstroms
Dureza Mohs a 20°C:	7.0
Coeficiente de Expansión Lineal a 20°C:	-
Resistividad Eléctrica a 20°C:	$23 \times 10^{10} 67 \mu\Omega \cdot \text{cm}$
Estructura Cristalina:	Diamante
Presión crítica:	1450 Atm
Temperatura crítica:	4920°C
Conductividad Eléctrica:	$4 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{m})^{-4}$
Expansión Térmica:	2.8-7.3ppm/°C

Tabla 17 Características del polvo de Silicio Granular.^[111]

Silicon Granular <u>POLVO DE SILICIO GRANULAR</u>	
Pureza:	0.99%
Tamaño de Partícula:	APS 80 micras
Forma:	Granular
Página del Manual de productos:	2230
Proveedor:	Alfa Aesar
Stock:	38542
Masa Molar:	28.08 g / mol
Punto de ebullición:	2357 ° C (1013 hPa)
Punto fusión:	1414 °C
Apariencia:	Gris Metálica
Sensibilidad:	Presión

Tabla 18. Tamaños y Precios de acuerdo al Catálogo de Productos: Alfa Aesar A Johnson Matthey Company, Research Chemicals, Metals and Materials.^[109]

Tamaño	Envase	Costo (Dólares)
25 gr	Botella	28.8
100 gr	Botella	87.6

6.2 Etapa 1: Procesamiento de los blancos de Al y Si

Esta primera etapa consistirá en 4 sub-etapas en las cuales hablaremos del el cálculo de cargas para las materias primas a usar que son el Silicio y el Aluminio, el proceso de molienda extra para el Silicio, mezcla de ambos polvos, compactación de los mismos así como un procesamiento final de sinterizado para densificar los compactos que se utilizaran como material de aporte para la etapa de deposición.

6.2.1 Proceso de pesado de los polvos de Al/Si

Con base a estudios anteriores y de acuerdo al diagrama de equilibrio, la composición para una mezcla eutéctica, es de 87.8% para el Al y 12.2% para el Si. Como se ve en la Figura 51.^[113] De tal modo que si se requieren 20gr de dicha composición deberán de pesarse, 17.6 gramos y 2.4 gramos para el Al y Si respectivamente.

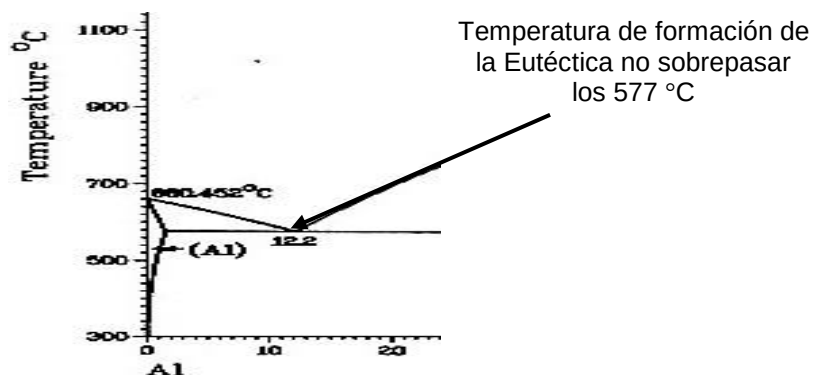


Figura 51. Diagrama de equilibrio del Al y Si muestra la temperatura de formación de la fase eutéctica.^[114]

6.2.2 Proceso de Molienda de las hojuelas de Silicio y mezcla de los polvos de Al y Si

El proceso de molienda es necesario para lograr homogeneizar la mezcla entre el Al y Si, para ello, se necesita un molino de vibratorio, para reducir a 50 μm el tamaño de partícula, en la Figura 52 se puede apreciar una foto de una micrografía que indica la diferencia en tamaño de partícula, entre el Al y el Si.^[113] La Tabla 19 y 20 muestra los parámetros principales a tomar en cuenta tanto para la molienda del Si, así como la mezcla de Si y Al.

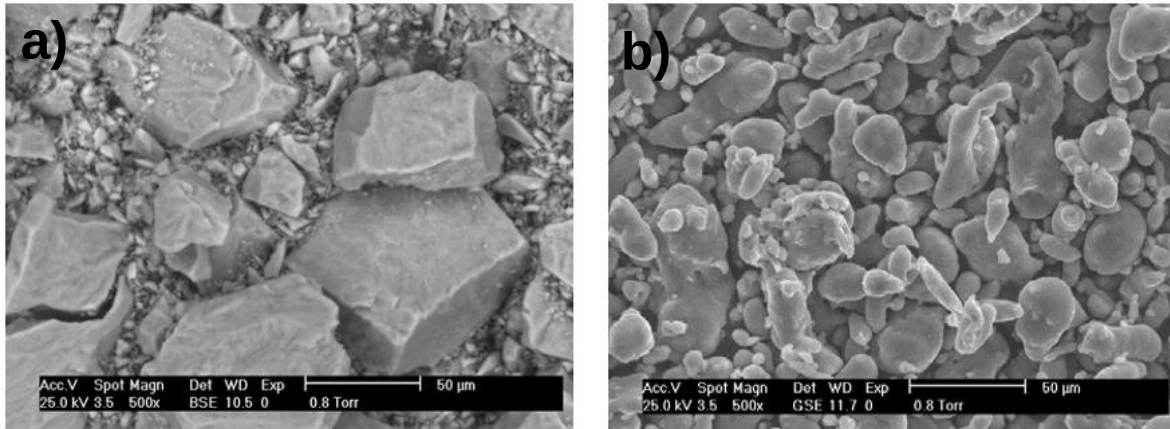


Figura 52. a) Polvo de Silicio, b) Polvo de Aluminio, se aprecia la diferencia en tamaño de partícula de ambos polvos.^[113]

Tabla 19. Las características principales de este equipo.^[116]

Molienda para el Si			
Tipo de molino	Tipo de Atm	Capacidad en Gr.	Tipo de movimiento
Molino de alta energía vibratorio	Atmósfera de aire	Máxima 10Gr.	Movimiento en 3 ejes

Tabla 20. Parámetros durante el proceso de molienda para el Si y Mezcla.^[116]

Proceso de Molienda y Mezcla para el Si y Al							
Tiempo de Molienda (Si)	Tiempo de Mezcla (Al y Si)**	Material de bolas	Dureza de las bolas	Densidad de las bolas	Número de bolas	Diámetro de las bolas	Velocidad de molienda*
3 hr	4 hr	ágata	7 Mohs	2.6 g/cm ³	5	10mm	1080 CPM

*Velocidad de molienda y mezcla máxima sugerida en Ciclos Por Minuto.

** La mezcla dentro del molino se realizará sin el uso de las bolas de ágata.

6.2.3 Compactación de la mezcla de polvos

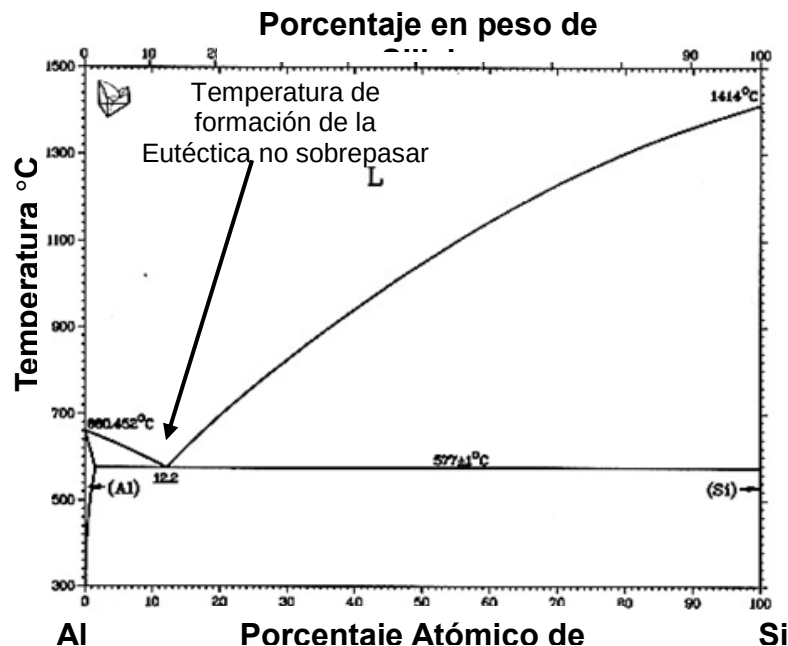
Una vez que ya tengamos la mezcla homogénea de ambos polvos, sigue el proceso de compactación, de acuerdo al estudios realizados en *Ecitec*, para la compactación de los blancos de Al y Si se requiere el uso de la máquina de ensayos universal “Shimadzu”.^[120] Esta máquina consta con un regulador de velocidad y un manómetro. Los punzones y dados serán de acero grado herramienta. La Tabla 21 nos muestra bajo qué condiciones se deberán de compactar los polvos de Al y Si, con el propósito de fabricar dos compactos.

Tabla 21. Parámetros durante el proceso de compactación de la mezcla Al - Si.^[120]

Tipo de compactación	Carga Máxima	Tiempo de compactación	Diámetro	Cantidad de mezcla	Espesor requerido de cada muestra	Número de muestras al final del proceso
En Frío - Uniaxial	10 Ton.	20min.	28.5mm	20gr.	5mm	2

6.2.4 Proceso de sinterización de los blancos

La literatura recomienda que las condiciones más adecuadas y equipo para la sinterización de los blancos, son: El uso de un horno de tubular con capacidad de operar a temperaturas mayores a 1000°C, uso de una atmósfera compuesta de gases en una relación de 80% Nitrógeno - 20% Hidrógeno para evitar la oxidación del aluminio en los compactos que se controlará por medio de un flujómetro. La rampa de calentamiento será de 5°C/min para alcanzar temperaturas de sinterización de 540°C, temperatura inferior de formación de la fase eutéctica para el Al y Si, como se aprecia en la Figura 53.^[120] El tiempo de sinterizado para estos blancos será durante 180 minutos, debido a que su rechupe es casi nulo y no hay riesgo de agrietamiento en caliente, por ello se requiere un control de temperatura muy cuidadoso, con el uso de un pirómetro controlaremos el no sobrepasar la temperatura de fase eutéctica, evitando que se generen gotas dispersas en los blancos.^[113,114]

Figura 53 Diagrama de equilibrio de fase del Al – Si.^[114]

Para esta primer etapa podremos determinar que las condiciones más favorables para la obtención de los blancos de Al y Si mediante metalurgia de polvos es logrando una mezcla homogénea de sus componentes, para lograrlo, la cantidad de mezcla total de los polvos de Al y Si será de 20 gramos, de los cuáles 2.4 gramos corresponderán al Si y 17.6 gramos para el Al, sin embargo, el Si tiene un tamaño de partícula superior que el Al y en forma de gránulos, por lo que es necesario un proceso de molienda durante tres horas, el cual pretende reducir el tamaño de partícula del Si a 50 μm , para posteriormente mezclar ambos polvos durante cuatro horas. La mezcla obtenida se compactará en una prensa hidráulica con carga máxima a 10 toneladas durante 20 minutos, obteniendo la cantidad de dos compactos que a su vez serán sinterizados dentro de un horno de tubular con atmósfera de 80% Nitrógeno y 20% Hidrógeno evitando la oxidación del Al. La temperatura de sinterización será de 540°C durante tres horas que nos dará como resultado blancos con una distribución homogénea de los componentes.

Cabe destacar que estas muestras serán utilizadas en el proceso de Sputtering DC para la segunda etapa, bajo las condiciones que se describen en la misma.

6.3 Etapa 2: Deposición por medio de la técnica de Sputtering DC

Una vez que los compactos de Al y Si salgan del proceso de sinterizado y que estos tengan una estructura firme y densificada para su manipulación, estos se utilizarán para el proceso de depositación con el cual se pretende obtener recubrimientos de SiAlON con un espesor máximo de 100 nm, se verá también la tecnología de deposición Sputtering DC, la configuración previa a la deposición, características de los sustratos y los parámetros de Potencia y Flujo de gases antes y durante la deposición.

6.3.1 Equipo Sputtering DC para deposición de películas delgadas

Al momento de obtener los blancos, estos se introducirán en el equipo Sputtering, el cual está conformado de una cámara de vacío, este vacío será generado por dos bombas, también cuenta con sensores de vacío para obtener una lectura comprobada, deberá incluir un porta sustratos para producir varias muestras.^[113]



Figura 54. Equipo Sputtering que se usara para la deposición de las películas delgadas de SiAlON .^[113]

La fuente de potencia será corriente directa y utilizará dos tipos de gases de trabajo, uno reactivo y uno inerte: Nitrógeno y Argón respectivamente. La Tabla 22 muestra las características del equipo Sputtering DC y la Figura 54 muestra el equipo de deposición que se sugiere utilizar para esta segunda etapa.

Tabla 22. Características del equipo Sputtering.^[113]

Equipo Sputtering							
Tipo	Bombas de Vacío	Velocidad (RPM)	Sensores	Porta Sustratos	Desplazamiento	Fuente de potencia	Gases
Sputtering (DC)	2	+30000	4	8	Si	DC	4

6.3.2 Características de los sustratos

Durante el proceso de depositación de películas delgadas de SiAlON en esta investigación, los sustratos que se pretenden utilizar durante esta etapa serán de Acero al carbono AISI 1018.

6.3.3 Operación previa a la deposición por Sputtering

Primeramente, antes de que comience el proceso se deberá realizar una limpieza del sustrato manualmente y con sustancias aprobadas para conseguir recubrimientos sin defectos. Después se iniciará colocando el blanco en el porta blancos (ánodo) y deberá estar bien fijo. Después se colocará el sustrato en la parte superior de la cámara de vacío encima del cátodo. Posteriormente se generará el vacío, se cerrará la válvula de venteo y el sello de goma de la tapa colocado. Ahora se debe abrir la válvula de la bomba mecánica para generar el vacío primario que está en el orden de 10^{-3} mbar, cuando se alcance esta presión se deberá cerrar esta válvula y se abrirán las válvulas de la turbo bomba donde las presiones que se deberán de alcanzar son del orden de 10^{-6} mbar para reducir la cantidad de partículas de gas residuales. Alcanzada esta presión ahora se introducirá el gas inerte, Argón, ya que este es el generador del plasma que evaporará el blanco, por lo que aumentará la presión de trabajo, la literatura recomienda que debe ser una presión de entre 5.5×10^{-2} mbar y 3.0×10^{-2} mbar.^[113] Acto seguido es encender la Fuente DC, que entregará la potencia durante la deposición.

Después se encenderá el sistema y se colocará una pantalla metálica como barrera encima del cátodo (Blanco), para que el material evaporado no llegue al sustrato, se dejará encendido el sistema hasta que estabilice el plasma y se eviten posibles arcos, esta parte se le conoce como periodo de limpieza del blanco ya que antes de su inserción en la cámara, los blancos estarán expuestos al medio ambiente provocando oxidación por el contacto con la atmósfera, el proceso de limpieza se realizará durante 10 minutos. Al término de este periodo de limpieza, se retirará la pantalla, para después iniciar el proceso de deposición y se introducirá el gas reactivo Nitrógeno que producirán los recubrimientos.

6.3.4 Parámetros de Flujo de Gases y Voltaje de Deposición

Una vez que la limpieza del blanco haya concluido, lo siguiente será la introducción del gas reactivo N_2 , representado en la cámara de vacío en una

proporción de entre el 8 - 19% del total del gas, esto indica que el porcentaje de Argón como mínimo deberá de ser de 81%, el cual se mantendrá constante en cada proceso de evaporación.^[113] La potencia, dada la literatura, sugiere utilizar 150, 200 y 300 watts, el cual nos ayudará a ver si el Al dentro del plasma cambiará. Los flujos de Nitrógeno con los que se trabajará serán de 1, 3 y 5 sccm, como podemos ver en la Tabla 23.^[113] Una vez que comience el proceso de deposición, las partículas de Aluminio y Silicio se desprenderán del blanco por impacto de iones de Argón y Nitrógeno creando los recubrimientos de SiAlON. Los tiempos de deposición dependerán de la cantidad de gas y potencia utilizada.^[113] El sistema trabajará hasta obtener el espesor deseado (100nm), controlado con la microbalanza de cuarzo que se puede monitorizar.^[84,85]

Tabla 23. Parámetros a controlar durante la deposición de películas delgadas de SiAlON.^[113]

Flujo de Gases y Potencia			
% Argón	% N ₂	Potencia (Watts)	Flujo de N ₂ (sccm)
92, 85 y 81	8, 15 y 19	150, 200 y 300	1,3 y 5

Para esta segunda etapa podremos determinar que para obtener los recubrimientos de SiAlON con un espesor máximo de 100nm, después de obtener los blancos de Al y Si, será necesario que estos se introduzcan dentro del equipo Sputtering DC, en donde los aspectos claves para el proceso será: Configuración previa a comenzar la deposición la cual nos indicará como montar el blanco, generar el vacío primario, vacío secundario, estabilizar el plasma y hacer la limpieza del blanco durante 10 minutos. Posteriormente se iniciará la deposición, aplicando los parámetros tanto de flujo de gases como Argón y Nitrógeno así como la Potencia de trabajo.

Los resultados que se podrán ver durante la deposición:

- Efecto de la potencia: Determinar el comportamiento del Aluminio evaporado dentro del plasma a 150, 200 y 300 watts e interpretar si existe algún cambio significativo.
- Flujo del Nitrógeno: Determinar si el flujo del gas reactivo a una potencia constante, influye en el comportamiento del Aluminio evaporado dentro del plasma y si este es el responsable de generar las reacciones que promuevan los recubrimientos finales.

6.4 Etapa 3: Caracterización de los Recubrimientos de SiAlON

Una vez que se obtengan los recubrimientos producto de la deposición en la etapa anterior, en esta etapa se verán las técnicas y los equipos que se utilizarán para caracterizar los recubrimientos antes mencionados. La Tabla 24 muestra la matriz de los parámetros con los que se fabricarán las nueve muestras así como las técnicas de caracterización.

Tabla 24. Parámetros y Características de trabajo para la elaboración y caracterización de los recubrimientos de SiAlON.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Potencia (Watts)	150	150	150	200	200	200	300	300	300
% Flujo de Ar	92	85	81	92	85	81	92	85	81
% Flujo de N ₂	8	15	19	8	15	19	8	15	19
Blancos % (Al - Si)	87.8 -12.2	87.8 -12.2	87.8 -12.2	87.8 -12.2	87.8 -12.2	87.8 -12.2	87.8 -12.2	87.8 -12.2	87.8 -12.2
Fuente de Corriente	DC	DC	DC	DC	DC	DC	DC	DC	DC
Sustrato	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal
DRX	Mostrarán los patrones de difracción de las 9 muestras para determinar Estructura Cristalina (Amorfa o no) y presencia del SiAlON								
AFM	Se generarán imágenes en 3D/2D de superficie para ver morfología en cada muestra								
MEB	Se realizarán estudios de composición para cada muestra mostrados en la Tabla 25								
Espesores	100 nm	100 nm	100 nm	100 nm	100 nm	100 nm	100 nm	100 nm	100 nm
Dureza	Se espera poder obtener durezas arriba de 10Gpa (Hop) (310 HV)								

6.4.1 Equipo Difractómetro de Rayos X (DRX)

Se utilizará esta tecnología para determinar la estructura cristalina que presentarán los recubrimientos obtenidos mediante Sputtering, así como las principales fases presentes en cada muestra. Se requerirá conocer los patrones de difracción, su intensidad, y también se podrá observar la influencia del Al y Si y si es el caso poder identificar la generación de compuestos adicionales y en qué cantidad están presentes en el recubrimiento. Se podrá ver qué características tienen los recubrimientos y determinará si los resultados obtenidos dieron películas cristalinas o amorfas.

6.4.2 Equipo Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

El equipo será utilizado principalmente para pruebas de micrografía donde podremos ver la morfología y porosidad tanto de la superficie de los recubrimientos obtenidos y de los blancos en su superficie (si lo requiere). El equipo AFM nos mostrara imágenes de los recubrimientos obtenidos, tanto en dos y tres dimensiones.

6.4.3 Equipo Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Con esta tecnología se realizarán estudios de composición química de los recubrimientos con el objetivo de poder descartar posibles contaminaciones a las películas que serán obtenidas. A cada muestra se le realizarán tres análisis en diferentes zonas, para ver si existe homogeneidad en la composición de cada muestra. La energía que se deberá de utilizar puede variar, en dos zonas se aplicará una energía de 10kV y en la tercera zona una energía de 20kV para una lectura a mayor profundidad. El objetivo de este ensayo es comparar los parámetros de trabajo (Potencia y flujo de gases) con los que fueron elaboradas cada una de las muestras y poder ver el porcentaje de la composición de Silicio, Aluminio, Oxígeno, Nitrógeno y otros elementos contaminantes en cada muestra, para poder determinar si existe gran diferencia de composición en cada zona.

6.4.4 Espesores

Los recubrimientos que sean obtenidos por Sputtering, tendrán cierto espesor los cuales serán medidos con un perfilómetro. Con esta técnica se realizará un barrido en el borde de la película y se comprobará si el espesor alcanzado (controlado inicialmente con la balanza de cuarzo en la etapa 2) es de 100 Nm como máximo. La Figura 55 muestra un esquema para esta técnica.

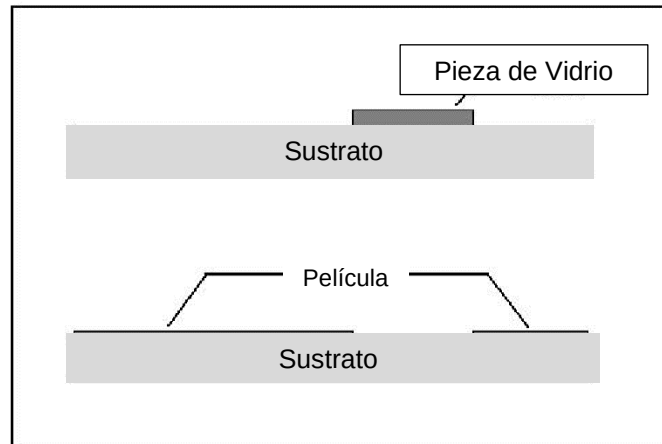


Figura 55. Configuración para medir espesores del recubrimiento.^[113]

6.4.5 Ensayos de Nanoindentación

Para los ensayos de Nanoindentación se utilizará el método de Oliver y Pharr, (Dureza Hop), el cual hasta hoy en día es el más utilizado.^[118,119,125] Las cargas que se pueden utilizar son a partir de 1μN y la resolución de los equipos para estos ensayos alcanzan hasta 50nN en la carga y 0.1nm en los desplazamientos lo que nos permite realizar ensayos a profundidades menores de 10nm. Las posiciones de las indentaciones se fijarán mediante un ocular o por una matriz de dos por dos para tener un promedio de las 4 marcas y tener una lectura de dureza más confiable. Al momento de que las posiciones de indentación estén establecidas sobre la muestra en turno, el portamuestras se moverá en la posición del cabezal del indentador.

Se necesitara una calibración cada cierto tiempo entre el centro del objetivo del microscopio y la punta del indentador, aunque la precisión de este es de 1.5μm. La profundidad máxima que el indentador no deberá exceder grosor del recubrimiento (100nm). La dureza será calculada a partir de los datos de la curva de

carga/desplazamiento con las puntas las cuales serán, las Berkovich y esféricas, descritas por el método de dureza Oliver y Pharr (Hop) ^[118,119] en la Figura 56 se muestra una imagen de una micrografía de ambos indentadores mencionados en este párrafo.

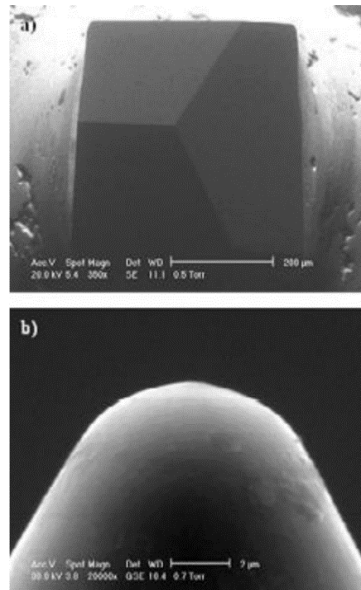


Figura 56. Pirámide trigonal del indentador Berkovich (a), Indentador esférico (b) ^[117,118,119]

Además con las pruebas de Nanoindentación no solo obtendremos resultados de dureza sino también podemos encontrar otras propiedades como el modulo elástico, resistencia a la fractura y las propiedades viscoelásticas, para estudios posteriores.^[117] Los resultados de dureza que se esperan es poder lograr un recubrimiento de SiAlON que pueda adquirir una dureza arriba de 10 GPa, ya que los SiAlONs comerciales alcanzan hasta 15 GPa debido a su alta cristalinidad, con lo cual si logramos producir recubrimientos que tengan cualidades cercanas este nivel de dureza, nos daría como resultado que nuestros parámetros de producción fueron adecuados, aunque existe la incertidumbre de reproducir recubrimientos con suficiente estructura cristalina o no, cosa que sabremos hasta la parte de caracterización.

Los resultados que esperamos ver sobre la caracterización de los recubrimientos es, poder identificar mediante la técnica de Difracción de Rayos X su estructura cristalina, fases presentes, y determinar si obtuvimos recubrimientos de SiAlON con una estructura cristalina definida o amorfa. Mediante el uso del Microscopio de Fuerza Atómica podremos ver la morfología y superficie de los recubrimientos, con la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido, ver el porcentaje de composición de cada elemento en el recubrimiento (Silicio, Aluminio, Oxígeno, Nitrógeno y otros), determinar su espesor, si estos llegaron a ser de 100nm y por último conocer si los recubrimientos tuvieron una dureza mayor a 10 GPa.

Capítulo 7

7 Análisis de Resultados Esperados

Este capítulo se dividió en tres etapas, en las que se describirán los resultados que se esperan obtener para esta tesis, se verá la importancia de esta investigación, la cual está enfocada a determinar los parámetros más óptimos tanto de Potencia y Gases de trabajo, usando como material de aporte blancos de Al y Si, para la obtención de recubrimientos de SiALON mediante la técnica de Sputtering. Las tres etapas de estudio son las siguientes:

- Etapa 1: Procesamiento de los blancos de Al y Si
- Etapa 2: Deposición por medio de la técnica de Sputtering DC
- Etapa 3: Caracterización de los Recubrimientos de SiALON

Procesamiento de los blancos de Al y Si.

De acuerdo a lo descrito en el capítulo 6, para obtener al menos dos blancos sólidos de Al y Si, con una distribución homogénea de sus componentes, uniforme, suficientemente fuerte, y densificado a partir de materias primas puras en una relación de porcentaje en peso y de acuerdo al diagrama de fases del Al y Si, para una mezcla de 20gr., con el fin de lograr una aleación eutéctica de la mezcla, se debe usar el 87.8% y 12.2% para el Al y Si respectivamente, de dicha cantidad corresponderán 17.6gr para el Al y 2.4gr para el Si, mezclados durante cuatro horas en un molino vibratorio, compactados con una carga máxima de 10 toneladas durante 20 minutos en la máquina de ensayos universal “Shimadzu”. Para la parte de Sinterización los compactos se introducirán en un horno tubular a una temperatura de 540°C, que está por debajo de la formación de la eutéctica y para evitar la oxidación del Aluminio se utilizará una atmósfera de Hidrógeno y Nitrógeno, todo esto por un tiempo de tres horas. Estos compactos serán muy importantes ya que de estos dependerá que los recubrimientos que se obtengan en la etapa dos sean de la composición que se requiere, que son recubrimientos de SiALON.

Deposición por medio de la técnica de Sputtering DC.

Para obtener recubrimientos de SiALON con un espesor de 100nm sobre sustratos de Acero al Carbono AISI 1018 empleando la técnica de deposición Sputtering

DC, es logrando una buena deposición, para ello se requiere conocer y aprender a configurar adecuadamente el equipo Sputtering antes de empezar el proceso, conocer las variables de trabajo con las que se trabajará, que son Potencia (150, 200 y 300W) y Flujo de Gases (92%-8%, 85%-15% y 81%-19% para el Argón y Nitrógeno respectivamente) descrito en el capítulo 6 en la [Tabla 24](#). La depositación se realizará con los niveles presión más bajos para que el plasma se mantenga estable, así como también poder ver e interpretar el efecto que tiene tanto la Potencia y Flujo de Nitrógeno en el comportamiento del blanco evaporado y con ello poder determinar si la relación: mayor Potencia de trabajo contra mayor Flujo de gas reactivo que en este caso es el Nitrógeno influya en la densidad del aluminio evaporado y el cual generará los Nitruros de Al y Si del recubrimiento final, resultados que se corroborarán cuando las muestras sean caracterizadas.

Caracterización de los recubrimientos de SiAlON.

Los resultados que se esperan obtener sobre la caracterización de las nueve muestras de los recubrimientos, con el fin de determinar con cuales parámetros, descritos en el punto 7.2 se obtendrán mejores resultados, son: Poder identificar mediante la técnica de Difracción de Rayos X su estructura cristalina, fases presentes y sus componentes principales, los patrones de difracción más intensos de los Nitruros generados y determinar si obtuvimos recubrimientos de SiAlON con una estructura cristalina definida o amorfa. Mediante el uso del Microscopio de Fuerza Atómica podremos determinar la morfología y la distribución de los poros en la superficie de los recubrimientos los cuales mostrará Foto-micrografías en 2D y 3D de las muestras, para identificar si tendrán alta dureza o no. Con la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido, se podrá ver el porcentaje de composición de cada elemento en los recubrimientos (Silicio, Aluminio, Oxígeno, Nitrógeno y otros elementos contaminantes), y ver si existe diferencia alguna en la composición del recubrimiento en las tres zonas de análisis, los espesores serán medidos con un perfilómetro, para ver si estos llegarán a ser de 100nm y por último conocer si los recubrimientos tuvieron una dureza mayor a 10 GPa con el ensayo y equipo de Nanoindentación.

Análisis de resultados para las tres etapas.

De tal manera que para obtener un recubrimiento de SiAlON con buena estabilidad mecánica, alta resistencia al choque térmico y una dureza por encima de los 10GPa, será posible solo si se respetan los parámetros en la etapa uno y dos de esta investigación, se podrá concluir que el uso de metalurgia de polvos para producir blancos con una distribución homogénea de los componentes y alta densificación será posible para su uso como material de aporte durante la deposición en donde la estabilidad tanto del plasma y los compuestos nitrurados depositados en el sustrato dependerán de los parámetros de Potencia de trabajo y Flujo de gases respectivamente, y no menos importante mencionar que la cantidad de gas reactivo influirá tanto en la velocidad y tiempo de deposición con lo cual se espera que los recubrimientos que se obtendrán con las mejores características serán los producidos con los parámetros de Gases de trabajo y Potencia de 81% de Ar, 19% de N₂ a una potencia de 200W. Las pruebas de caracterización nos dirán bajo que parámetros se obtendrán los mejores recubrimientos.

Capítulo 8

8 Conclusiones.

Los principales resultados de esta investigación están enfocados al estudio de los parámetros tanto de Gases de Trabajo y Potencia cuando se requieren obtener recubrimientos de hasta 100nm de espesor del ya mencionado cerámico avanzado SiAlON sustituyente al Nitruro de Silicio, siendo uno de los materiales más modernos creados sintéticamente, ya que no puede ser encontrado en la naturaleza y el cual tiene mucho futuro y campo de estudio en la industria Aeroespacial ya que con sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas nos permitirán encontrar una infinidad de aplicaciones de este material en muchos ámbitos en el área de materiales especialmente como un recubrimiento altamente fiable.

Para obtener un recubrimiento de SiAlON con buena estabilidad mecánica, alta resistencia al choque térmico y una dureza por encima de los 10GPa, será posible solo si se respetan los parámetros en la etapa uno y dos de esta investigación, se podrá concluir que el uso de metalurgia de polvos para producir blancos con una distribución homogénea de los componentes y alta densificación será posible para su uso como material de aporte durante la deposición en donde la estabilidad tanto del plasma y los compuestos nitrurados depositados en el sustrato dependerán de los parámetros de Potencia de trabajo y Flujo de gases respectivamente, con lo cual los recubrimientos que se esperan obtener con las mejores características serán los producidos con los parámetros de trabajo correspondiente a gases de 81% de Ar, 19% de N₂ a una potencia de 200W y no menos importante mencionar que la cantidad de gas reactivo influirá tanto en la velocidad y tiempo de Deposición. Las pruebas de caracterización nos dirán bajo que parámetros se obtendrán los mejores recubrimientos.

Los siguientes párrafos corresponden a conclusiones individuales para cada una de las tres etapas en las que esta tesis se dividió.

Para obtener blancos sólidos de Al y Si, con una distribución homogénea de sus componentes y densificados a partir de materias primas en una relación de

porcentaje en peso y de acuerdo al diagrama de fases del Al y Si, para una mezcla de 20gr., se debe usar el 87.8% y 12.2% para el Al y Si respectivamente, de dicha cantidad corresponderán 17.6gr para el Al y 2.4gr para el Si mezclados durante cuatro horas en un molino vibratorio, compactados con una carga máxima de 10 toneladas durante 20 minutos en la máquina de ensayos universal “Shimadzu”. Durante la Sinterización, los compactos se introducirán en un horno tubular hasta alcanzar una temperatura de 540°C, que está por debajo de la formación de la eutéctica y para evitar la oxidación del Al se utilizará una atmósfera de H y N₂, todo esto por un tiempo de tres horas. Los compactos obtenidos serán utilizados como material de aporte para crear los recubrimientos de SiAlON. Para la obtención de recubrimientos de SiAlON con un espesor de hasta 100nm sobre sustratos de Acero al Carbono AISI 1018 empleando la técnica de Sputtering DC, es logrando una buena deposición, para ello se requerirá conocer y aprender a configurar adecuadamente el equipo antes de comenzar el proceso, conocer las variables de trabajo con las que se trabajará, que son Potencia. La depositación se realizará con los niveles presión más bajos para que el plasma se mantenga estable, así como también poder ver e interpretar el efecto que tiene tanto la Potencia y Flujo de Nitrógeno en el comportamiento del blanco evaporado el cual generará los Nitruros de Al y Si del recubrimiento final. La caracterización de las nueve muestras tiene como fin determinar con cuales parámetros, se obtendrán mejores resultados, los cuales serán: identificar mediante la técnica de DRX la estructura cristalina (definida o amorfa), fases presentes, componentes principales y patrones de difracción más intensos de los Nitruros generados. Mediante el uso del equipo AFM se podrá determinar la morfología y la distribución de los poros en la superficie de los recubrimientos los cuales mostrará Foto-micrografías en 2D y 3D de las muestras. Con la técnica de MEB, se podrán ver los porcentajes de composición de cada elemento en los recubrimientos, (Si, Al, O, N₂ y otros elementos), y comprobar diferencias en la composición del recubrimiento en las tres zonas de análisis, los espesores serán medidos con un perfilómetro, para ver si estos llegarán a ser de 100nm y por último conocer si los recubrimientos

tuvieron una dureza mayor a 10 GPa (+1000 Hv) con el ensayo y equipo de Nanoindentación.

Los temas que a continuación se mencionan quedarán como temas para investigaciones futuras, que serán: el uso de una cantidad mayor al 12.2% en peso de Si en metalurgia de polvos, uso del Si con tamaños de partícula inferiores a 40µm, trabajar con Potencias por encima de los 300W y ver la calidad de la deposición, trabajar con magnetrones de barrido para llegar a presiones de trabajo incluso mucho más bajas. Con el fin de aumentar cristalinidad y dureza del recubrimiento es realizar un tratamiento térmico una vez que salgan del equipo Sputtering DC y conocer las causas de la coloración que muy probablemente se generará en el recubrimiento final producto de la deposición por Sputtering DC.

Capítulo 9

9 Recomendaciones para investigaciones posteriores

De acuerdo a la investigación, en cada una de las etapas en las que se dividió este trabajo para la obtención de esta clase de recubrimientos, se espera concluir que si es posible generar recubrimientos con buenas capacidades mecánicas, térmicas y físicas, sin embargo surge la hipótesis ante pequeños problemas a los que se les puede dar seguimiento en un futuro. A continuación se presentaran recomendaciones para futuras investigaciones en cada etapa.

Procesamiento de los blancos de Al y Si.

- Utilizar una cantidad mayor al 12.2% en peso de Silicio durante la mezcla de polvos.
- Utilizar tamaños de partícula para el Silicio inferiores a 40 micras y ver si esto contribuye a obtener blancos incluso más homogeneizados.

Deposición por medio de la técnica de Sputtering DC.

- Trabajar con Potencias por encima de los 300W y ver la calidad de la deposición.
- La literatura recomienda trabajar con magnetrones de barrido para llegar a presiones de trabajo incluso mucho más bajas contribuyendo a una mejor calidad del plasma.

Caracterización de los recubrimientos de SiAlON.

- La literatura recomienda un tratamiento térmico a los recubrimientos una vez que salgan del equipo Sputtering DC, esto con el fin de aumentar su cristalinidad y dureza.
- Realizar ensayos de flexión y tensión superficial para estudiar más a fondo este tipo de recubrimientos y definir aún más sus características.
- En los recubrimientos, se generará una coloración característica, así que se pretende conocer las causas de esta coloración en las muestras.

Capítulo 10

10 Bibliografía.

- [1] Aveston, G.A. Cooper, and A. Kelly, **Cerámicos Avanzados Generalidades**, J.Proc. Conf. **on Properties of Fibers and Composites**, IPC Science and Technology Press, Guildford, ASM Handbook Volume 2 1971 pág. 2781-2782. File 2.
- [2] K.M. Prewo, J.J. Brennan, and G.K. **Layden, Fiber Reinforced Glasses and Glass Ceramics for High Performance Applications**, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol 65 (No. 2), 1986, pág.305–313.
- [3] **Structural and Chemical Composition of Si-Al OxyNitride Coatings Produced by Reactive DC Magnetron Sputtering**, by Ramón Álvaro Vargas-Ortiz and Francisco Javier Espinoza-Beltrán.
- [4] W.E. Lee and W.M. Rainforth, **“Ceramic Microstructures”**, Chapman and Hall, London (1994), pág.388-411. And X.-J. Liu, X.W. Sun, J.J. Zhang, X.P., Pu, Q.M. Ge, and L.P. Huang, Mater. Res. Bull., 38 (2003) pág.1939-1948.
- [5] <http://www.syalons.com/resources/guides/sialons.php>. **Que son las cerámicas SiAlON y fases**. File 8.
- [6] **Sialones Cerámicos Avanzados**.pdf File 1.
- [7] <http://www.ceramtec.es/materiales-ceramicos/sialon/>.
- [8] New class of ceramic cutting tools. File 3.
- [9] J. Gómez-García, **“Análisis de la degradación de recubrimientos de barrera térmica mediante espectroscopía de impedancia electroquímica”**. Tesis en Universidad Rey Juan Carlos. Julio 2009. <https://tecnoatocha.wordpress.com/recubrimientos-de-barrera-termica>.
- [10] <http://labcorr.net/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>.
- [11] **Materiales Refractarios avanzados SiAlONs** /<http://www.uv.es/uimcv/Castellano/ModuloMatCeramicos/Unidad%2010%20.pdf>. File9.
- [12] **Equipamiento para Sialones de Ultra precisión**/ <http://www.nssmc.com/en/tech/report/nsc/pdf/7306.pdf> File 11.
- [13] **Cerámicas estructurales Nitruro de Silicio**. <http://www4.tecnun.es/asignaturas/pulvimetal/docs/Tema14.pdf> File 12.
- [14] **Accuratus Data sheet Propiedades SIALON** /<http://accuratus.com/sialon.html> File 13.
- [15] ASM International Handbook Committee, Machining, Volume 16, 1995, pág. 204-217.
- [16] ASM International Handbook Committee, Surface Engineering Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1384.
- [17] H.O. Pierson, **Handbook of Chemical Vapor Deposition**, Noyes Publications, ASM Handbook Surface Engineering Volume 5, 1992, pág.1472.
- [18] K.K. Shuegraf, Ed., **Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques**, Noyes Publications, ASM Handbook Surface Engineering Volume 5, 1988, pág.1472.
- [19] B. Gorowitz, T.B. Gorczyca, and R.J. Saia, in **Solid State Technology**, Vol 28 (No. 6), 1985, pág.197. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1524.
- [20] K.K. Shuegraf, Ed., **Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques**, Noyes Publications, 1988. M.E. Bader et al., **Integrated Processing Equipment, Solid State Technology**, May 1990, pág 149-1543. Outokumpu AT Computer Program, Outokumpu Research OY PO 60 SF 28101, Pori, Finland, 1992 .ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág. 1472.

[21] P.K. Bachman, G. Gartner, and H. Lydtin, **Plasma Assisted CVD Processes**, MRS Bulletin, Dec 1988, pág.51-59. D. Bhat, **Techniques of Chemical Vapor Deposition, Surface Modification Technologies-An Engineer's** / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág. 1474.

[22] D. Bhat, **Techniques of Chemical Vapor Deposition, Surface Modification Technologies-An Engineer's**. D. Bauerle, **Laser Induced Chemical Vapor Deposition, Laser Processing and Diagnostics**, D. Bauerle, Ed., Springer-Verlag, 1984 / R. Solanki et al. **Laser-Induced Chemical Vapor Deposition, Solid State Technology**, Vol 28, June 1985, pág.220-226. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1475-1476.

[23] F. Langlais and C. Prebende, **On the Chemical Process of CVD of SiC-based Ceramics from the Si-C-H-Cl System**, Proc. 11th Int. Conf. on CVD, K. Spear and G. Cullen, Ed., Electrochemical Society, 1990, pág.686- 695. D. Stinton, T. Besmann, and R. Lowden, **Advanced Ceramics by Chemical Vapor Deposition Techniques**, Ceram. Bull., Vol 67 (No. 2), 1988, pág. 350-355. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1482.

[24] J. Marks, D. Witty, A. Short, W. Laford, and B. Nguyen, **Properties of High Quality Nitride Films by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition**, Proc. 11th Int. Conf. on CVD, K. Spear and G. Cullen, Ed., Electrochemical Society, 1990, pág.368-373 37. S. Choi, C. Kim, J. Kim, and J. Chun, **Nucleation and Growth of Al₂O₃ on Si in the CVD Process**, Proc. 9th Int. Conf. on CVD, M. Robinson et al., Ed., Electrochemical Society, 1984, pág.233-241. G. Pauer, H. Altena, and B. Lux, **Al₂O₃ CVD with Organic Al-Donors**, Int. J. Refract. Hard Metals, Vol 5 (No. 3), 1986, pág.165-170.

[26] ASM International Handbook Committee, Surface Engineering Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1454-1456.

[27] <http://www.thermisch-spuiten.nl>.

[28] <http://www.aludra.nl>.

[29] <http://mecmex.com/recubrimientos-conductivos>.

[30] B. Gorowitz, T.B. Gorczyca, and R.J. Saia, in **Solid State Technology**, Vol 28 (No. 6), 1985, pág.197. A.C. Adams, **Solid State Technology**, Vol 26 (No. 4), 1983, pág.135,also in **VLSI Technology**, S. Sze, Ed., McGraw-Hill, 1983, Chapter 3. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1524.

[31] M. Rand, in J. Vac. Sci. Technol., Vol 16, 1979, pág.420. R. Reif, in **Handbook of Plasma Processing Technology**, S. Rossnagel, J. Cuomo, and W. Westwood, Ed.,Noyes Publications, 1990, Chapter 10. A.D. Huelsman, L. Zien, and R. Reif, in Appl. Phys. Lett., Vol 52, 1988, pág.726. R. Reif and W. Kern, **Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, Thin Film Processes II**, Academic Press, Inc., 1991. J.R. Hollahan and A.T. Bell, Ed., **Techniques and Applications of Plasma Chemistry**, John Wiley, 1974. ASM Handbook **Surface Engineering** Volume 5 pág.1525 – 1526.

[32] A.R. Reinberg, in **The Electrochem. Soc. Extended Abstracts**, Vol 74-1, Abs. No. 6, 1974. W. Kern, in **Microelectronic Materials and Processes**, C.R. Levey, Ed., NATO ASI Series E, Vol 164, Kluwer Academic Publishers, 1989, Chapter 5; see also **Semiconductor International**, Vol 8 (No. 7), 1985, pág.121. A. Kiermasz, A.A. Chambers, and A. McQuarrie, in **Research and Development**, Vol 29 (No. 12), 1987, pág.71. R.S. Rosler and G.M. Engle, Solid State Technol., Vol 24 (No. 4), 1981, pág.172 A.D. Weiss, Semiconductor International, Vol 6, July 1983, pág.88 Novellus Systems Inc., San Jose, CA E.R. van de Ven, I.-W. Connick, and A.S. Harrus, in **Proceedings of the Seventh International IEEE Multi- Level Interconnection Conference (Santa Clara, CA)**, Institute of Electrical and Electronics Engineers,1990, pág.194. ASM Handbook **Surface Engineering** Volume 5 pág.1527 – 1528.

[33] Mohler, James B. **Electroplating and Related Processes**. Chemical Publishing Co. ISBN 0-8206-0037-7. (1969).

[34] D.M. Mattox, **Surface Preparation for Film and Coating Deposition Processes**, Chapter 3, Deposition Processes for Films and Coating, 2nd ed., R. Bunshah, Ed., Noyes Publications, 1994. ASM Handbook **Surface Engineering** Volume 5 pág.1536 – 1537.

[35] W.P. Strickland, **"Optical Thin Film Technology: Past, Present and Future"**, Society of Vacuum Coaters 33rd Ann. Tech. Conf. Proc., 1990, pág.22. R. Glang, **Vacuum Evaporation**, Chapter 1, Handbook of Thin Film Technology, L.I. Maissel and R. Glang, Ed., McGraw-Hill, 1970, pág.1-26. ASM Handbook **Surface Engineering** Volume 5 pág.1572.

[36] ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1572 – 1573.

[37] ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1573 – 1591.

[38] ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1591 – 1598.

[39] ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1599 -1612.

[40] J.E. Harper, **Ion Beam Sputtering, Thin Film Processes**. J.L. Vossen and W. Kern, Ed., Academic Press, 1978, pág.175-206.

[41] R.E. Lee, **Microfabrication by Ion Beam Etching**, J. Vac. Sci. Technol., Vol 16 (No. 2), 1979, pág.164-170.

[42] R.W. BERRY, P.M HALL, M.F. HARRIS, **Thin Film Technology**, Van Nostrand 1968.

[43] ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1607 -1608.

[44] L.I. Maissel, **The Deposition of Thin Films by Cathode Sputtering, Physics of Thin Films**. G. Hass and R.E. Thun, Ed., Vol 3, Academic Press, 1966, pág.61-127. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.

[45] G.K. Wehner, **Sputtering by Ion Bombardment, Advances in Electronics and Electron Physics**, Vol 7, Academic Press, 1955, p 239-298 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.

[46] J.L. Vossen and J.J. Cuomo, **Glow Discharge Sputter Deposition, Thin Film Processes**, J.L. Vossen and W. Kern, Ed., Academic Press, 1978, pág.12-73. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.

[47] C.R. Weissmantel, **Deposition of Metastable Films by Ion Beam and Plasma Techniques**, Proc. 9th Int. Vacuum Congress and 5th Int. Conf. on Solid Surfaces (Madrid),1983, pág.229-308. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.

[48] J.L. Vossen and W. Kern, Ed., **Thin Film Processes**, Academic Press, 1978 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.

[49] L.I. Maissel and R. Glang, Ed., Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, 1970. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.

- [50] R.F. Bunshah, J.M. Blocher, T.D. Bonifield, J.G. Fish, P.B. Ghatge, B.E. Jacobson, D.M. Mattox, G.E. McGuire, M. Schwartz, J.A. Thornton, and R.C. Tucker, **Deposition Technologies for Thin Films and Coatings**, Noyes Publications, 1982. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- [51] R.W. Berry, P.M. Hall, and M.F. Harris, **Thin Film Technology**, Van Nostrand, 1968. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- [52] J.J. Cuomo, S.M. Rossmagel, and H.R. Kaufman, Ed., Handbook of Ion Beam Processes, Noyes Publications, 1989. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- [53] S.M. Rossmagel, J.J. Cuomo, and W.D. Westwood, Ed., Handbook of Plasma Processing Technology, Noyes Publications, 1990. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- [54] W.D. Westwood, **Calculation of Deposition Rates in Diode Sputtering Systems**, J. Vac. Sci. Technol., Vol 15 (No. 1), 1978, pág.1-9. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611
- [55] J.A. Thornton, **Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings**, J. Vac. Sci. Technol., Vol 11 (No. 4), 1974, pág.666-670. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág 1611.
- [56] D.M. Mattox, **Fundamentals of Ion Plating**, J. Vac. Sci. Technol., Vol 10 (No. 1), 1973, pág.47-52. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- [57] D.M. Mattox and G.J. Kominiak, Structure Modification by Ion Bombardment, J. Vac. Sci. Technol., Vol 9 (No. 1), 1972, p 528-532. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611
- [58] R. Messier, A.P. Giri, and R.A. Roy, **Revised Structure Zone Model for Thin Film Physical Structure**, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 2 (No. 2), 1984, pág.500-503. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1611.
- [59] L. Hultman, G. Håkansson, U. Wahlström, J.-E. Sundgren, I. Petrov, F. Adibi, and J.E. Greene, **Transmission Electron Microscopy Studies of Microstructural Evolution, Defect Structure, and Phase Transitions in Polycrystalline and Epitaxial Ti_{1-x}Al_xN and TiN Films Grown by Reactive Magnetron Sputter Deposition, Thin Solid Films**, Vol 205, 1991, pág.153-164. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1614- 1615.
- [60] W.D. Sproul, **High Rate Reactive Sputtering Process Control, Surf. Coat. Technol.**, Vol 33, 1987, pág.73-81. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1612- 1615.
- [61] W.-D. Münz and D. Hofman, **Production of Hard Decorative Gold-Colored Titanium Nitride Coatings by Means of High-Power Cathode Sputtering**, Metalloberfläche, Vol 37 (No. 7), 1983, pág.279-285. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1612- 1615.
- [62] J.L. Vossen and J.J. Cuomo, **Glow Discharge Sputter Deposition, Thin Film Processes**, J.L. Vossen and W. Kern, Ed., Academic Press, 1978, pág.12-73. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615 – 1621.
- [63] R.P. Howson, H.A. J'affer, and A.G. Spencer, **Substrate Effects from an Unbalanced Magnetron, Thin Solid Films**, Vol 193/194, 1990, pág.127-137. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615 – 1621.
- [64] G.N. Jackson, R.F. **Sputtering, Thin Solid Films**, Vol 5, 1970, pág.209-246. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág 1615 – 1621

[65] R.J. Hill, Ed., **Physical Vapor Deposition**, Temscal, 1986. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615 – 1621.

[66] J.A. Thornton, **Coating Deposition by Sputtering, Deposition Technologies for Thin Films and Coatings**, R.F. Bunshah, Ed., Noyes Publications, 1982, pág.170-243. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615 – 1621.

[67] J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson, and H.T.G. Hentzell, **Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide II: Morphology and Structure, Thin Solid Films**, Vol 105, 1983, pág.367-384 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág 1615 – 1621.

[68] J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, and S.-E. Karlsson, **Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide I: Influence of Process Parameters on Film Composition, Thin Solid Films**, Vol 105, 1983, pág.353-366. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615 – 1621.

[69] J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson, and H.T.G. Hentzell, **Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide III: Influence of Substrate Bias on Composition and Structure, Thin Solid Films**, Vol 105, 1983, pág.385-393. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615 – 1621.

[70] J.L. Cecchi, **Introduction to Plasma Concepts and Discharge Configurations**, Handbook of Plasma Processing Technology, S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo, and W.D. Westwood, Ed., Noyes Publications, 1990, p 14-69 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615 – 1621.

[71] J.S. Logan, **RF Diode Sputter Etching and Deposition**, Handbook of Plasma Processing, S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo, and W.D. Westwood, Ed., Noyes Publications, 1990, pág.140-159. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615 – 1621.

[72] S.L. Rohde, S.A. Barnett, and C.-H. Choi, **an Ultrahigh Vacuum, Low-Energy Ion-Assisted Deposition System for III-V Semiconductor Film Growth**, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 7 (No. 3), 1989, pág.2273-2279. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1615 – 1621

[73] ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1617.

[74] S. Swann, **Spatial Distribution of Sputtered Atoms from a Magnetron Source**, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 5 (No. 4), 1987, p 1750-1754. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág. 1622.

[75] A.G. Spencer, C.A. Bishop, and R.P. Howson, **The Design and Performance of Planar Magnetron Cathodes, Vacuum**, Vol 37 (No. 3-4), 1987, pág.363-366. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622.

[76] Y. Yong-Kang, **A Method of Increasing the Utilization Ratio of Planar Magnetron Sputtering Targets**, Surf. Coat. Technol., Vol 37 (No. 3), 1989, p 315-319 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622.

[77] J.A. Thornton, **Magnetron Sputtering: Basic Physics and Application to Cylindrical Magnetrons**, J. Vac. Sci. Technol., Vol 15 (No. 2), 1978, p 171-177. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622.

[78] M. Wright and T. Beardow, **Design Advances and Applications of the Rotatable Cylindrical Magnetron**, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 4 (No. 3), 1986, pág.388-392. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622.

[79] J.J. Cuomo and S.M. Rossnagel, **Hollow-Cathode-Enhanced Magnetron Sputtering**, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 4 (No. 3), 1986, pág.393-396. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622.

[80] W.D. Westwood, **Reactive Sputter Deposition**, Handbook of Plasma Processing Technology, S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo, and W.D. Westwood, Ed., Noyes Publications, 1990. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622.

[81] R.K. Waits, **Planar Magnetron Sputtering, Thin Film Processes**, J.L. Vossen and W. Kern, Ed., Academic Press, 1978, p 131-173 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág 1622

[82] R.K. Waits, **Planar Magnetron Sputtering**, J. Vac. Sci. Technol., Vol 15 (No. 2), 1978, pág.179-187. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1622.

[83] José Manuel Marco Hernández, **“Análisis de estructuras multicapa depositadas sobre vidrio para control óptico y energético: comportamiento en procesos de templado y curvado”**, Zaragoza, Enero 2004.

[84] Hans Joachim Gläser, **“Large area glass coating”**, Dresden, Von Ardenne, 2000

[85] H.G. Tompkins, A User's Guide to Ellipsometry, Academic Press, 1993. ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1731.

[86] ASM International Handbook Committee, **Surface Engineering** Volume 5, Materials Park, OH ASM International, 1994, pág.1727-1770

[87] E.D. Palik, Ed., Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, 1985; E.D. Palik, Ed., Handbook of Optical Constants of Solids II, Academic Press, 1991/ ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág 1731.

[88] E.D. Palik, Ed., Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, 1985; E.D. Palik, Ed., Handbook of Optical Constants of Solids II, Academic Press, 1991. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1731.

[89] Mark Keefer, Prometrix Corp., private communication. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1737.

[90] Standard Reference **Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarisation Measurements**, ASTM G 59-91, Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.02, ASTM, 1993. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1750.

[91] A.J. Griffin, Jr., F.R. Brotzen, and C.F. Dunn, **in Thin Solid Films**, Vol 150, 1987, pág.237-244. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1761.

[92] F.R. Brotzen, C.T. Rosenmayer, C.G. Cofer, and R.J. Gale, in Vacuum, Vol 41, 1990, pág.1287-1290. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1761.

[93] W.D. Nix, **Mechanical Properties of Thin Films**, Met. Trans. A, Vol 20, 1989, pág.2217 – 2245. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1761.

[94] T.P. Weihs, S. Hong, J.C. Bravman, and W.D. Nix, in J. Mater. Res., Vol 3, 1988, pág.931-942. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1761.

[95] G.M. Pharr and W.C. Oliver, in MRS Bull., Vol 17, 1992, pág.28 – 33. ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág 1761.

[96] M. Ohring, **in The Materials Science of Thin Films**, Academic Press Inc., 1991, pág.461 / ASM Handbook Surface Engineering Volume 5 pág.1772.

[97] Metals and Handbook, ASM Handbook Materials Characterization Volume 10, 1992, pág.681.

[98] <http://mty.cimav.edu.mx/sem>.

[99]<http://urus-28.deviantart.com/journal/Electronic-Microscopy-462654632>.

[100] **Manual del Microscopio Electrónico de Barrido PHILIPS, Modelo XL30 ESEM.**

[101] G. Mendoza S., **Notas del curso Técnicas de Caracterización**, Cinvestav IPN Unidad Saltillo. México 1999.

[102] J. L. Rodríguez Galicia, **Notas del curso Técnicas de Caracterización**. Cinvestav IPN Unidad Saltillo México, 2001.

[103] P.J. Goodhew, F. J. Humphreys, **Electron Microscopy and Analysis**, Taylor and Francis, USA, 1992.

[104] http://www.uaz.edu.mx/cippublicaciones/eninvie2K5/I_1%5CI_2MicroscopioFA.pdf.

[105] F. Giessibl, **Advances in Atomic Force Microscopy**, Reviews of Modern Physics 75, 2003 pág.949 - 983.

[106] Q. ZHONG, D. INNIS, K. KJOLLER, V.B ELINGS, Surf. Sci. Lett. 290, 1993 688.

[107] P. HINTERDORFER, Y.F. DUFRENE, Nature Methods, 2006.

[108] P.M HOFFMANN, A. ORAL, R. A. GRIMBLE, H. O. OZER, S. JEFFERY, J. B. PETHICA, Proc. Royal Soc, 2001, pág.1161.

[109] Alfa Aesar A Johnson Matthew Company: **Research Chemicals, Metals and Materials** 2011-2013 **Nitrato de silicio fase beta** pág. 1904. **Nitrato de aluminio** pág. 57 **Aluminio puro** página 2212. **Silicio puro página** 2329.

[110] https://us.vwr.com/store/catalog/product.jsp?product_id=7484716.

[111] <https://www.alfa.com/en/catalog/038542>.

[112]http://products.thomassci.com/silicon_granular_virgin_poly_fines_99_999_metals_basis_1041_175881.php.

[113] Rodrigo Cabrera Aguilar **Obtención y caracterización de recubrimientos de SiAlON mediante Sputtering de Radio Frecuencia** pág.40 - 55.

[114] J. A. PERO – SANZ ELORZ. “Ciencia e Ingeniería de Materiales”. 5ª Edición (2006). Editorial CIE Dossat. pág.133 –.136.

[115] Tesis de Fernando Pereida Castellón y Cesar Verduzco Medina: **Síntesis de un material refractario del sistema Al_2O_3 - SiO_2 - CaO_2 de fase Múltica para aplicaciones Aeroespaciales**. Ecitec, 2015.

[116] Beatriz Campos Vaquero **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS Eu_2O_3 y Gd_2O_3 POR MOLIENDA MECÁNICA”**, 2011. pág. 42.

- [117] Mauricio A. F. **“Nanoindentación Basada en espectroscopia de fuerzas con AFM”** Ingeniería y ciencia Vol. 4, cap. 8, 2008, Medellín Colombia pág.85-98.
- [118] **Modelización de un ensayo de Nanoindentación de capa fina de ZrW**. File: 17.
- [119] OLIVER, W.C., PHARR G.M, **“An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.”** J. Mater. Res., 7 (6), (1992), pág.1564-1583.
- [120] Dr. Alberto H. M. **“Determinación de parámetros principales para la síntesis de un material refractario con fase Mullitica”** 2015 Tijuana B.C. México pág.2.
- [121] ASM **“Heat Treater’s Guide”**, Heat Treatment of Steel. Metals Park Ohio, 1982, pág.17, 20 y 21.
- [122] Universidad Politécnica de Catalunya. **“Modelo físico de plastilina para el estudio del modo de deformación de materiales bajo indentación”**, [en línea], <<http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/3185/41764-1.pdf?sequence=1>>, 2005.
- [123] D. Began, S. Chowdhury, M.T. Laugier. “A Nanoindentation Study of copper films on oxidized silicon substrates”. Magazine: Surface and coatings Technology. Volume 176, 2003, issue 1, pág.124-130.
- [124] Rointain F. Bunshah. **“Handbook of Hard Coatings”**. Noyes Publications, pág. 114-142-145-188-192-241-242-243-246.
- [125] OLIVER, W.C., PHARR G.M, **“An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.”** J. Mater. Res., Vol. 7 No.6, (1992), pág.1564-1583.
- [126] ASTM International. ASTM C1327-08 **Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics**. West Conshohocken, USA 2008, pág 8.