



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

**Unidad Querétaro**

**Desarrollo y Caracterización de Aleaciones Cerámicas del  
Tipo (Si, Al)(N, O) Mediante la Técnica de Erosión Catódica  
Reactiva**

**Tesis que presenta**

**L. F. Ramón Alvaro Vargas Ortíz**

**Para obtener el grado de**

**Maestro en Ciencias**

**en la Especialidad de**

**Materiales**

**CINVESTAV I.P.N.  
SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION**

**Director de tesis: Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán**

**Santiago de Querétaro, Querétaro**

**Abril 2005**

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

CLASIF.: 17484.9 137 2005  
ADQUIS.: SSI-054  
FECHA: 16 DIC - 2005  
PROCED.: DON. - 2005  
\$

I. D. 12866-2001

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a CONACyT la beca asignada durante el programa de Maestría. También por el apoyo económico asignado para el proyecto G33178-U.

Al Dr. Francisco J. Espinoza Beltrán, por la dirección de esta tesis y por todas las atenciones prestadas durante la maestría.

A los sinodales de esta tesis: Dr. Juan Muñoz Saldaña, Dr. Rafael Ramírez Bon y al Dr. José Martín Yáñez limón por las correcciones y sugerencias realizadas en este trabajo.

Al Ing. Pedro García Jiménez por su gran ayuda durante el desarrollo de la parte experimental de este trabajo y su amistad, además al soporte técnico: José Eleazar Urbina Álvarez, Martín Adelaido Hernández Landaverde, Francisco Rodríguez Melgarejo, Agustín Galindo Sifuentes, Rivelino Flores Farías, y Ma. Del Carmen Delgado Cruz.

A Elvia, Raquel e Irene por su apoyo en todos los trámites.

Y a Todos los compañeros, en especial a Victor Torres y Claudia Cortes, además a los Profesores del Cinvestav Unidad Querétaro.

## CONTENIDO

|  |    |
|--|----|
| <b>Capítulo 1: Introducción</b> .....  | 1  |
| <b>Capítulo 2: Técnica de Fabricación</b> .....                              | 6  |
| 2.1 Clasificación de Procesos de Deposición .....                            | 7  |
| 2.2 Procesos de Erosión Catódica de Corriente Directa (ECCD).....            | 7  |
| 2.3 Sistema de Erosión Catódica CD (corriente directa) (DC Sputtering) ..... | 8  |
| <b>Capítulo 3: Recubrimientos Cerámicos</b> .....                            | 16 |
| 3.1 Fundamentos de Materiales Cerámicos .....                                | 17 |
| 3.1.1 Estructuras .....  | 19 |
| 3.2 Productos Cerámicos .....  | 20 |
| 3.2.1 Cerámicos Tradicionales .....  | 20 |
| 3.2.2 Nuevos Cerámicos .....   | 20 |
| 3.3 Recubrimientos Duros Cerámicos .....                                     | 24 |
| 3.3.1 Compuestos y Propiedades de Recubrimientos Duros .....                 | 24 |
| 3.4 SIALON.....  | 26 |
| <b>Capítulo 4: Técnicas de Caracterización</b> .....                         | 31 |
| 4.1 Técnicas de Caracterización .....  | 32 |
| 4.2 Espectroscopia de Emisión Óptica .....                                   | 32 |
| 4.3 Espectroscopía de Dispersión Raman.....                                  | 34 |
| 4.4 Microscopía Electrónica de Barrido .....                                 | 35 |
| 4.5 Difracción de rayos X.....   | 37 |
| <b>Capítulo 5: Descripción de la Experimentación</b> .....                   | 41 |
| 5.1 Metodología.....   | 42 |
| 5.2 Variables utilizadas en los procesos de crecimiento.....                 | 42 |
| 5.3 Caracterización .....  | 43 |
| 5.3.1 Espectroscopia de emisión óptica.....                                  | 43 |
| 5.4 Definición de la Nomenclatura para las Muestras .....                    | 44 |
| <b>Capítulo 6: Resultados y Discusión</b> .....                              | 45 |
| 6.1 Resultado y Discusión del Sistema Al – O – N .....                       | 46 |
| 6.2 Resultados y Discusión del Sistema Si-Al-O-N .....                       | 55 |

|                                      |  |           |
|--------------------------------------|--|-----------|
| 6.2.1                                | Recubrimientos de Si-Al-O fabricados con un blanco de Si:Al (60:40) en atmósfera de argón-nitrógeno-oxígeno.....   | 55        |
| 6.2.1.1                              | Difracción de Rayos X del sistema Si-Al-O.....   | 59        |
| 6.2.2                                | Recubrimientos de Si-Al-O-N fabricados con blancos de Si:Al (60:40, 50:50 y 15:85) en atmósfera de argón-nitrógeno, y aplicando potencial de polarización al sustrato..... | 60        |
| 6.2.2.1                              | Resultados de Emisión Óptica.....  | 67        |
| 6.2.2.2                              | Resultados de Difracción de Rayos X.....   | 70        |
| 6.2.2.3                              | Resultados de Dispersión Raman.....  | 72        |
| <b>Capítulo 7: Conclusiones.....</b> |  | <b>74</b> |
| a.                                   | Sistema Al-O-N.....  | 75        |
| b.                                   | Sistema Si-Al-O.....   | 76        |
| c.                                   | Sistema Si-Al-O-N.....   | 76        |
| <b>Trabajos Futuros.....</b>         |  | <b>77</b> |
| <b>Bibliografía.....</b>             |  | <b>78</b> |

## Lista de Tablas

**Tabla 2.1** Blancos para sputtering de diversas composiciones.

**Tabla 3.1** Carácter iónico de enlaces interatómicos en cerámicos.

**Tabla 3.2** Números de coordinación y geometrías de varias razones  $r_C/r_A$ .

**Tabla 3.3** Estructuras de algunos materiales cerámicos.

**Tabla 3.4** Características de cerámicos avanzados.

**Tabla 3.5** Propiedades de algunos cerámicos avanzados.

**Tabla 3.6** Propiedades mecánicas y térmicas de tres grupos de materiales duros.

**Tabla 3.7** Propiedades físicas del  $\alpha$  y  $\beta$ -Sialón.

**Tabla 3.8** Datos para los polimorfismos del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

**Tabla 5.1** Parámetros de proceso de crecimiento del sistema Si – Al – O – N.

**Tabla 6.1** Parámetros de proceso de crecimiento del sistema Al – O – N.

**Tabla 6.2** Composición química elemental del sistema Al – O – N.

**Tabla 6.3** Composición química (en porcentaje) en términos de las fases de alúmina, nitruro de aluminio y aluminio, obtenidas a partir de cálculos estequiométricos.

**Tabla 6.4** Parámetros de proceso de crecimiento del sistema Si – Al – O, donde la proporción Si:Al en el blanco es de 60:40

**Tabla 6.5** Composición química elemental realizada por Espectroscopia de Energía Dispersiva, donde la proporción Si:Al en el blanco es de 60:40.

**Tabla 6.6** Composición química (en porcentaje) del sistema Si – Al – O en términos de las fases de sílice, alúmina y silicio, obtenida a partir de cálculos estequiométricos.

**Tabla 6.7** Parámetros de proceso de crecimiento del sistema Si – Al – O – N.

**Tabla 6.8** Composición química elemental de las muestras del sistema Si-Al-O-N obtenida por EED.

**Tabla 6.9** Composición química de fases de los recubrimientos del sistema Si-Al-O-N obtenidos a partir de la relación estequiométrica (6.2).

## Lista de Figuras

- Figura 1.1** Diagrama de fases del sialón a 1800°C.
- Figura 2.1** Proceso de erosión catódica, debida a la interacción entre iones acelerados y un blanco.
- Figura 2.2** Sistema de erosión catódica reactiva o DCRMS.
- Figura 2.3** Trayectoria lineal del electrón confinado a un campo eléctrico  $\vec{E}$ .
- Figura 2.4** Líneas de campo magnético cerca del blanco, concentrando el plasma en esa zona.
- Figura 2.5** Trayectoria de erosión para el sistema de erosión catódica con imán permanente.
- Figura 2.6** Curva de histéresis para un sistema con presión  $P$  en función de un flujo de gas reactivo  $f_r$ .
- Figura 3.1** Configuraciones de estructuras estables e inestables del anión-cación.
- Figura 3.2** Nitruro de silicio y sialón.
- Figura 3.3** Estructura hexagonal ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) del nitruro de silicio.
- Figura 3.4** Dimensiones de la celda unitaria del  $\beta$ -sialón.
- Figura 4.1** Representación del espectro electromagnético.
- Figura 4.2** Proceso de emisión y absorción en un átomo o molécula.
- Figura 4.3** Señales generadas durante la interacción entre el rayo incidente y la muestra en un microscopio electrónico.
- Figura 4.4** Difracción de una onda debido a una rejilla de difracción con dos rendijas.
- Figura 4.5** Representación esquemática de la Ley de Bragg.
- Figura 5.1** Blanco para co-sputtering, obleas pequeñas de silicio sobre blanco de aluminio.
- Figura 5.2** Montaje para el Análisis de emisión óptica del plasma en el proceso de erosión catódica.
- Figura 6.1** Composición química de las muestras en función del flujo de nitrógeno introducido a la cámara de evaporación.
- Figura 6.2** Variación de composición de las muestras en función del flujo de nitrógeno, la razón Si:Al (60:40) se mantiene constante.
- Figura 6.3** Difractogramas de rayos X donde se presentan los resultados de las películas del sistema Al-O-N.

- Figura 6.4** Evolución del tamaño de los nanocristales de aluminio metálico en los recubrimientos del sistema Al-O-N.
- Figura 6.5** Espectro de emisión óptica del plasma en un proceso de erosión catódica en modo metálico, evaporándose solo aluminio con atmósfera de argón.
- Figura 6.6** Espectros de emisión óptica para diferentes flujos de nitrógeno de las muestras del sistema Al-O-N.
- Figura 6.7** Micrografías de las muestras (a) 0SO0N2B0, (b) 0SO0N4B0, (c) 0SO0N8B0, obtenidas por microscopía electrónica de barrido con ampliificaciones de 20,000 X, en el modo de electrones secundarios.
- Figura 6.8** Variación de composición de las muestras en función del flujo de nitrógeno, la razón Si-Al se mantiene constante de 60:40.
- Figura 6.9** Micrografías de las muestras (a) 60SO3N12B0, (b) 60SO3N12B0, (c) 60SO3N12B0, obtenidas por microscopía electrónica de barrido con ampliificaciones de 650 X, en el modo de electrones secundarios.
- Figura 6.10** Difractograma correspondiente a la muestra 60SO3N12B0.
- Figura 6.11** Espectro de emisión de energía dispersiva (EED) de la muestra 30SO0N20B-250.
- Figura 6.12** Variación de composición de las muestras en función del potencial aplicado al sustrato, la razón Si-Al se mantuvo constante 60:40.
- Figura 6.13** Variación de composición de fases de las muestras en función del potencial aplicado al sustrato (0, -300 y -400 V.), la razón Si-Al se mantuvo constante 60:40.
- Figura 6.14** Variación de composición de las muestras en función de la razón Si-Al, el potencial de polarización se mantiene fijo a -250 V.
- Figura 6.15** Variación de composición de las muestras en función de la razón Si-Al, el potencial de polarización se mantiene fijo a -250 V.
- Figura 6.16** Micrografía MEB de la muestra 50SO0N20B-250.
- Figura 6.17** Micrografía MEB de la muestra 60SO0N20B0.
- Figura 6.18** Espectro de emisión óptica del plasma durante la erosión catódica utilizando un blanco de aluminio con trozos de c-Si para una razón de áreas de de Si:Al de 50:50.
- Figura 6.19** Espectro de emisión óptica del plasma durante la evaporación de la muestra SO0N20B-250.

**Figura 6.20** Espectro de emisión óptica correspondiente al plasma generado durante la evaporación de la muestra 15SO0N20B-250.

**Figura 6.21** Difractograma correspondiente a la muestra 50SO0N20B-250.

**Figura 6.22** Difractograma de rayos-X correspondiente a la muestra 15SO0N20B-250.

**Figura 6.23** Fotografía obtenida por microscopio óptico de la muestra 50SO0N20B-250.

**Figura 6.24** Espectros de dispersión Raman para distintos puntos en la muestra 50SO0N20B-250.

## Abstract

In This work the synthesis of ceramic coatings of the quaternary system Si–Al–O–N and related systems based on the (Si,Al)(O,N)<sub>4</sub> tetrahedral structure is reported. (Si,Al)(O,N)<sub>4</sub> materials have several interesting mechanical, thermal and chemical properties to make them candidates for high temperature applications. Si-Al-O-N coatings were produced by the reactive DC magnetron co-sputtering technique, using a target of aluminum partially covered with pieces of c-Si wafer. Si:Al area ratio was varied from 0:100 to 60:40. A reactive atmosphere of argon-nitrogen-oxygen mixture, with controlled mass of fluxes, was introduced during each coating deposition. An introduced substrate bias potential allows improving the nitrogen content into the coatings. A diversity of samples with chemical composition ranging from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN and metallic Al, to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> and nanocrystalline Si phases were obtained. Optical emission spectroscopy (OES) was performed during each evaporation to detect the excited species into the plasma. The samples showed an amorphous dominant structure. However, for some compositions polycrystalline structures were also observed. X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Raman scattering measurements were performed to characterize the coatings.

## Resumen

Este trabajo trata sobre la síntesis de recubrimientos cerámicos del sistema cuaternario Si–Al–O–N y sistemas relacionados que están basados en la estructura tetraédrica  $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ . Estos materiales tienen buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas, haciéndolos buenos candidatos para aplicaciones de alta temperatura. Recubrimientos de Si-Al-O-N fueron producidos por la técnica de evaporación de erosión catódica de corriente directa reactiva (ECCDR) con imán permanente. Utilizando un blanco de aluminio cubierto parcialmente con segmentos de silicio cristalino (c-Si). La razón de área de Si:Al se varió de 0:100 a 60:40. Una atmósfera reactiva de argón-nitrógeno-oxígeno se introdujo a la cámara de vacío controlada por medio de flujómetros de masa en cada deposición. Se aplicó al sustrato un potencial de polarización para mejorar la incorporación de nitrógeno en los recubrimientos. Se obtuvieron una diversidad de muestras con composiciones químicas variando desde fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN y Al metálico, hasta fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  y Si nanocristalino. Espectroscopia de emisión óptica se llevo acabo durante cada proceso de evaporación para detectar las especies participantes en el plasma. Las muestras mostraron una estructura amorfa dominante. Sin embargo, para algunas composiciones se observaron estructuras policristalinas. Se realizaron mediciones de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de energía dispersiva (EED) y espectroscopia de dispersión Raman, para caracterizar los recubrimientos.

# **Capítulo 1**

## **Introducción**

## 1. Introducción

Históricamente, el desarrollo y avance de las sociedades están íntimamente relacionados con la habilidad para producir y manipular materiales para satisfacer sus necesidades. A partir de este hecho, las civilizaciones han sido designadas por los niveles de desarrollo de sus materiales; como la edad de piedra, la edad de bronce, etc.

Los primeros humanos tuvieron acceso únicamente a un número limitado de materiales, estos materiales provenían directamente de la naturaleza: piedra, madera, barro y pieles. Con el tiempo descubrieron técnicas para modificar los materiales naturales obteniendo nuevos materiales con propiedades superiores; estos nuevos materiales incluyen madera tratada, alfarería y varias aleaciones metálicas.

Actualmente, nuestras necesidades han cambiado significativamente. Los materiales que utilizamos actualmente se utilizan en alimentos, equipos electrónicos (DVDs, VCRs, etc.), computadoras, sistemas de comunicación como fibras ópticas, automóviles y naves aeroespaciales. La ciencia e ingeniería en materiales tiene la exigencia de hacer constantes mejoras tecnológicas, incluyendo materiales más sofisticados y especializados, considerando tanto la reducción de costos como el impacto ecológico en la producción de materiales.

Muchos de los procesos actuales de producción requieren de nuevos materiales con *alta resistencia mecánica, baja densidad y resistentes a altas temperaturas*. Estos materiales son utilizados en procesos de producción de alta velocidad (corte y maquinado), partes de turbinas de naves aeroespaciales, etc. Estos requisitos o características para el desarrollo de nuevas componentes las cumplen los cerámicos estructurales o cerámicos avanzados. Una desventaja por decirlo así de los materiales cerámicos es su costo de producción, ya que estos no pueden ser conformados (formar figuras complejas) por el proceso de deformación normal que se usa para los metales. Una alternativa a esta exigencia es el sinterizado a partir de polvos cerámicos. El proceso de conformado de un cerámico tiene varios pasos; desde la obtención de los polvos (este incluye varios subprocesos), la obtención de la forma deseada, el sinterizado y por último un maquinado final. Alternativamente, dentro de los materiales cerámicos esta la categoría de cerámicos avanzados donde se encuentran los recubrimientos cerámicos. Con estos

recubrimientos, metales convencionales pueden ser usados en aplicaciones para la cual ellos no fueron diseñados, obteniendo características propias de los cerámicos. Los recubrimientos cerámicos pueden ser hechos de carburos y nitruros de metal, principalmente: TiC, TiN, (Ti, Al)N, utilizando como sustratos carburo cementado, acero de alta velocidad HSS (M42) y etc., para la aplicación en herramientas de corte y pruebas de desgaste[1,2]. Las técnicas más utilizadas para hacer recubrimientos cerámicos son: las de deposición química de vapor (chemical vapor deposition CVD); y deposición física de vapor [3,4]. (physical vapor deposition PVD) por sus siglas en ingles.

Dentro de los cerámicos avanzados se encuentran los llamados sialones que son fases cerámicas que ocurren en el sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 1.1). Debido a su estabilidad química, buena resistencia al choque térmico y, excelentes propiedades mecánicas que se mantienen a altas temperaturas, los sialones se utilizan en muchas aplicaciones de ingeniería. Existen varios tipos de sialones, las formas más comunes de sialones encontrados son:  $\beta$ -sialon,  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ , O-sialon, X-sialon y  $\alpha$ -sialon [5].

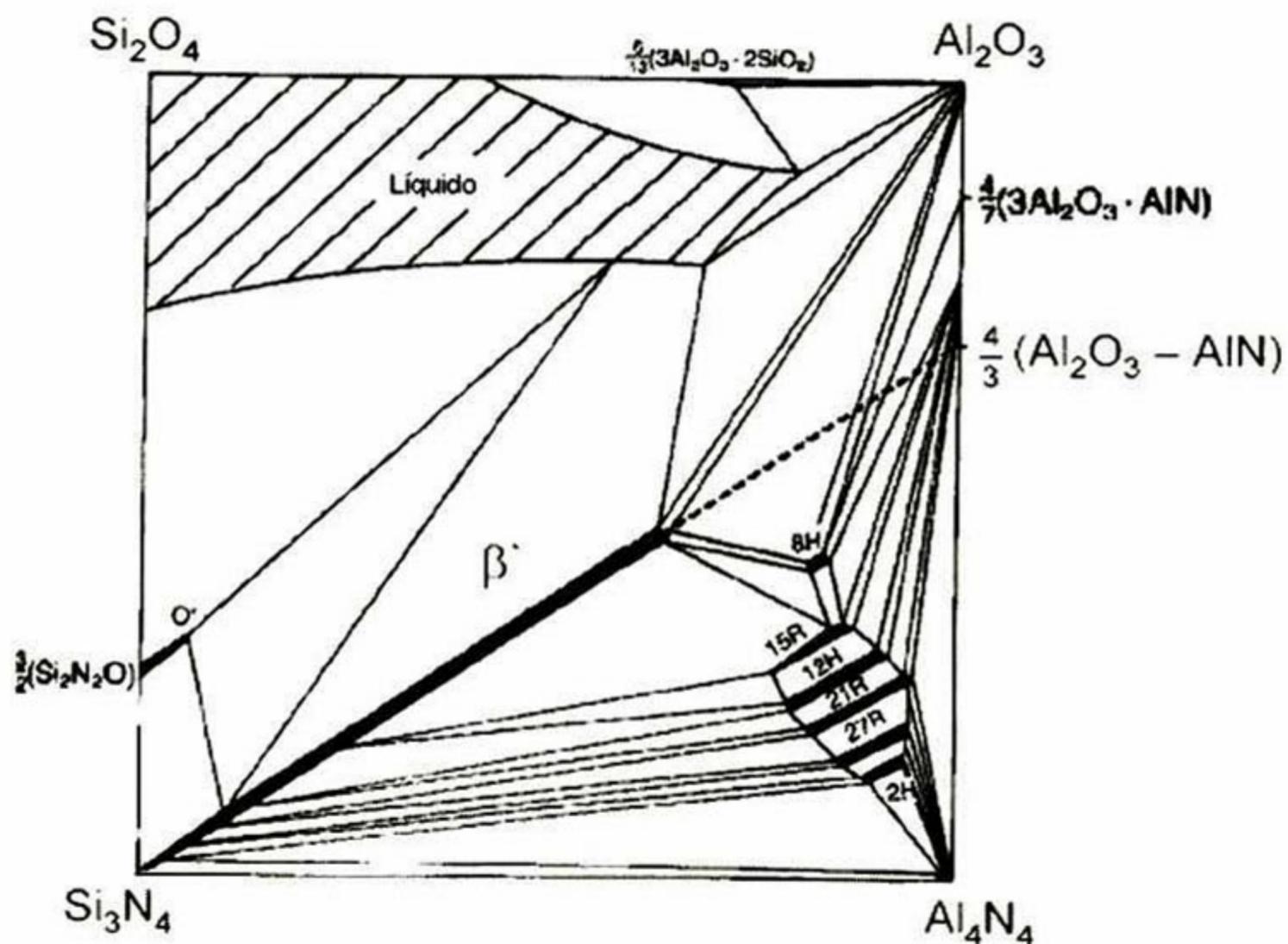


Figura 1.1 Diagrama de fases del sialón a 1800°C (Jack, 1986).

Los Sialones no se encuentran de manera natural, por lo tanto, estos materiales tienen que ser sintetizados. Existen varias rutas para producir el sialón, pueden ser hechos por reacciones de sinterización, presión en caliente con mezclas de polvos iniciadores a altas temperaturas (óxidos, nitruros u oxinitruros) [6], o por medio de procesos CRT (carbothermal reduction) [7,8].

La técnica de evaporación de erosión catódica reactiva permite la fabricación de películas delgadas de materiales metálicos, óxidos metálicos, nitruros de metales y no-metales, también carburos metálicos. Todos estos materiales mencionados cuentan con estructuras y propiedades muy variadas [9]. Existen muy pocos reportes en la literatura de la fabricación de recubrimientos del sistema cuaternario Si-Al-O-N fabricados en forma de recubrimiento. El trabajo más próximo reportado donde se utiliza la técnica de erosión catódica para la fabricación de películas de Si-Al, es presentado por Jacobs y Bodart, la cuales son posteriormente bombardeadas por iones de oxígeno y nitrógeno [10]. Por la técnica de erosión catódica reactiva CD no se han encontrado reportes en donde se desarrolle el sistema Si – Al – O – N. Debido a las ventajas de los recubrimientos protectivos, y a la técnica de erosión catódica, sobre los procesos de elaboración de piezas cerámicas, es de nuestro intereses utilizar esta técnica para el desarrollo de recubrimientos en el sistema Si – Al – O – N como una técnica alternativa.

En el presente trabajo reportamos el estudio de una serie de recubrimientos del sistema Si – Al – O – N fabricados por erosión catódica reactiva CD (corriente directa). Este estudio incluyó diferentes técnicas para analizar estructura y composición química de los recubrimientos.

Este trabajo comienza con una introducción, en donde se menciona la importancia del material estudiado y la importancia de la técnica utilizada; después, en el capítulo 2 describimos los aspectos de la técnica de fabricación empleada para la fabricación de las muestras; en el capítulo 3 hablamos sobre aspectos fundamentales de los materiales cerámicos, también explicamos que son los materiales cerámicos avanzados como recubrimientos duros y lo que se refiere al sistema Si-Al-O-N (sialón); en el capítulo 4 hacemos una descripción básica referente a las técnicas que se utilizaron para caracterizar los recubrimientos obtenidos en este trabajo; en el capítulo 5 se describe la metodología experimental para la obtención de las muestras; en el capítulo 6 se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos de los sistemas Al-O-N, Si-

Al-O y Si-Al-O-N; por ultimo, conforme a los resultados obtenidos se presentan una serie de conclusiones y perspectivas del trabajo desarrollado.

**Objetivo:** El objetivo de este trabajo es fabricar recubrimientos del sistema Si – Al – O – N por medio de la técnica Erosión Catódica de Corriente Directa Reactiva (ECCDR), Utilizando un blanco de aluminio con segmentos de silicio (co-sputtering) con diferentes razones de área de Si:Al, diferentes mezclas de argón-nitrógeno-oxígeno y aplicando un potencial de polarización al sustrato. Adicionalmente se estudiara la composición química y la estructura de los recubrimientos obtenidos (muestras).

**Hipótesis:** La técnica de Erosión Catódica de Corriente Directa Reactiva (ECCDR) permite fabricar recubrimientos del sistema Si – Al – O – N a partir de blancos de Si-Al utilizando flujos de gases reactivos (mezcla de oxígeno y nitrógeno).

**Capítulo 2**  
**Técnica de Fabricación**

## 2.1 Clasificación de Procesos de Deposición

Algunos procesos para desarrollar estos recubrimientos son el Proceso de Deposición Física por Vapor (Physical Vapor Deposition - PVD) y Proceso de Deposición Química de Vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD). Dentro de los procesos PVD se encuentran las técnicas de evaporación térmica y erosión catódica de corriente directa (CD) y de radiofrecuencias (RF). Debido a que la técnica utilizada en este trabajo de tesis esta relacionada directamente con el proceso de erosión catódica (sputtering) abajo se describe en que consiste este proceso.

## 2.2 Procesos de Erosión Catódica de Corriente Directa (ECCD)

El proceso de erosión catódica (sputtering) sucede cuando una superficie sólida es bombardeada con partículas energéticas (por ejemplo, iones de argón), los átomos del sólido (blanco o target) son dispersados hacia atrás debido a la colisión entre átomos de la superficie sólida y las partículas energéticas (la velocidad del ión esta relacionada al potencial  $V$  considerando la ecuación de la energía, ec. 2.1); este proceso es llamado "back-sputtering" o simplemente "sputtering"; o erosión catódica como se conoce en español (Figura 2.1) [11].

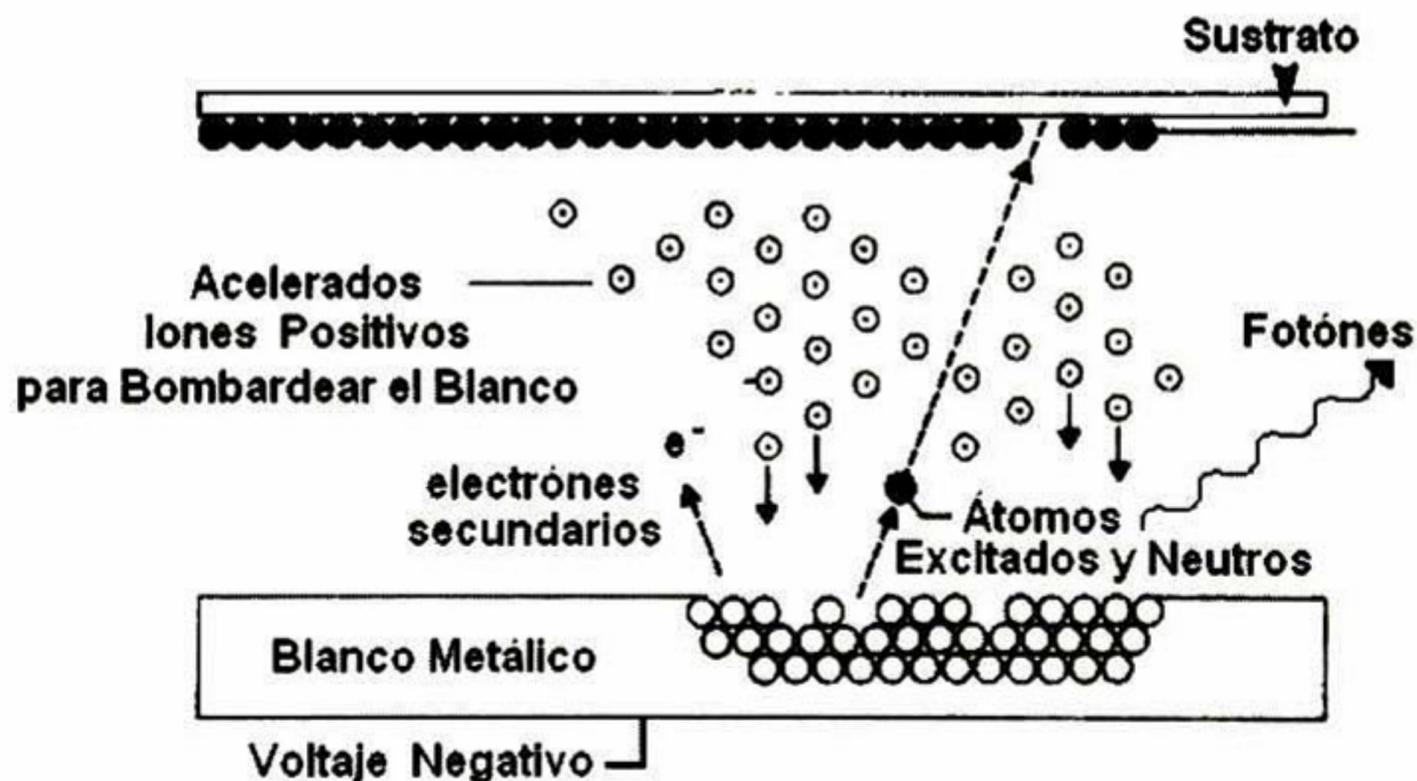


Figura 2.1 Proceso de erosión catódica, debida a la interacción entre iones acelerados y un blanco.

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (2.1)$$

donde  $m$  es la masa del ión,  $v$  es la velocidad,  $e$  es la carga del electrón y  $V$  es el potencial en el cátodo.

Para fabricar los recubrimientos utilizamos el proceso o técnica de Erosión Catódica Reactiva de Corriente Directa (o *direct current reactive magnetron sputtering* – DCRMS); este sistema está compuesto principalmente de una cámara de vacío, una fuente de poder de corriente directa, un ánodo y un cátodo, y un imán permanente. Se cuenta con entradas de gases reactivos y gas inerte, los cuales ingresan a la cámara por medio de controladores de flujo másico.

### **2.3 Sistema de Erosión Catódica CD (corriente directa) (DC Sputtering)**

Este sistema también se conoce como diodo de erosión o erosión catódica (*diode or cathode sputtering*). El sistema de erosión catódica está compuesto por una cámara de vacío, por un par de electrodos planos; un electrodo es un cátodo frío en donde se coloca el blanco, y el otro es un ánodo en donde se coloca el sustrato (Figura 2.2). El blanco es una pastilla sólida del material que se va a depositar. El cátodo está conectado a la terminal negativa de una fuente de poder de corriente directa; el sustrato que está frente al cátodo puede estar conectado a tierra, eléctricamente flotando, parcialmente positivo o negativo, calentado, enfriado, o una combinación de los dos. El sistema cuenta con una entrada para los gases que se emplean en el proceso, estos gases pueden ser inertes (argón) o reactivos (nitrógeno, oxígeno, metano, etc.). Antes de comenzar el proceso de erosión catódica se emplea el siguiente procedimiento:

- a) Montaje del blanco y los sustratos en la cámara de vacío.
- b) Evacuación de la cámara: consiste en alcanzar una presión muy baja dentro de la cámara de vacío para eliminar todo tipo de impurezas (humedad y oxígeno). La presión de fondo normalmente es del orden de  $10^{-6}$  mbar.
- c) Introducción del gas de erosión (argón, xenón, etc.); y en el caso de modo de erosión reactiva aparte del gas de erosión se introducen gases reactivos (oxígeno, nitrógeno, etc.). Las proporciones de presiones parciales o de flujos másicos de estos gases son controlados por medio de controles externos.
- d) Por último, se aplica una diferencia de potencial CD entre los electrodos.

Cuando el inciso d) es realizado, un flujo de descarga visible aparece entre los electrodos, (plasma). Se detecta un flujo de corriente mientras el plasma se mantiene encendido, y simultáneamente, una película se condensa sobre el sustrato (ánodo). Aquí inicia el proceso de

erosión catódica (Figura 2.2). La cantidad del material erosionado  $W$  que se deposita en una unidad de área del sustrato esta dada por la relación:

$$W \approx \frac{K_l W_0}{pd} \quad (2.2)$$

y la razón de deposición  $R$  esta dada por:

$$R \approx \frac{W}{t} \quad (2.3)$$

En donde  $K_l$  es una constante,  $W_0$  es la cantidad de partículas erosionadas del blanco por unidad de área,  $p$  es la presión del proceso,  $d$  es la distancia entre al ánodo y el cátodo, y  $t$  es el tiempo de duración del proceso. La cantidad de partículas erosionadas del blanco por unidad de área esta dado por:

$$W_0 = \frac{j_+}{e} St \frac{A}{N} \quad (2.4)$$

donde  $j_+$  es la densidad de corriente iónica en el cátodo,  $e$  es la carga del electrón,  $S$  es la razón de erosión,  $A$  es el peso atómico del material erosionado y  $N$  es el número de Avogadro [12].

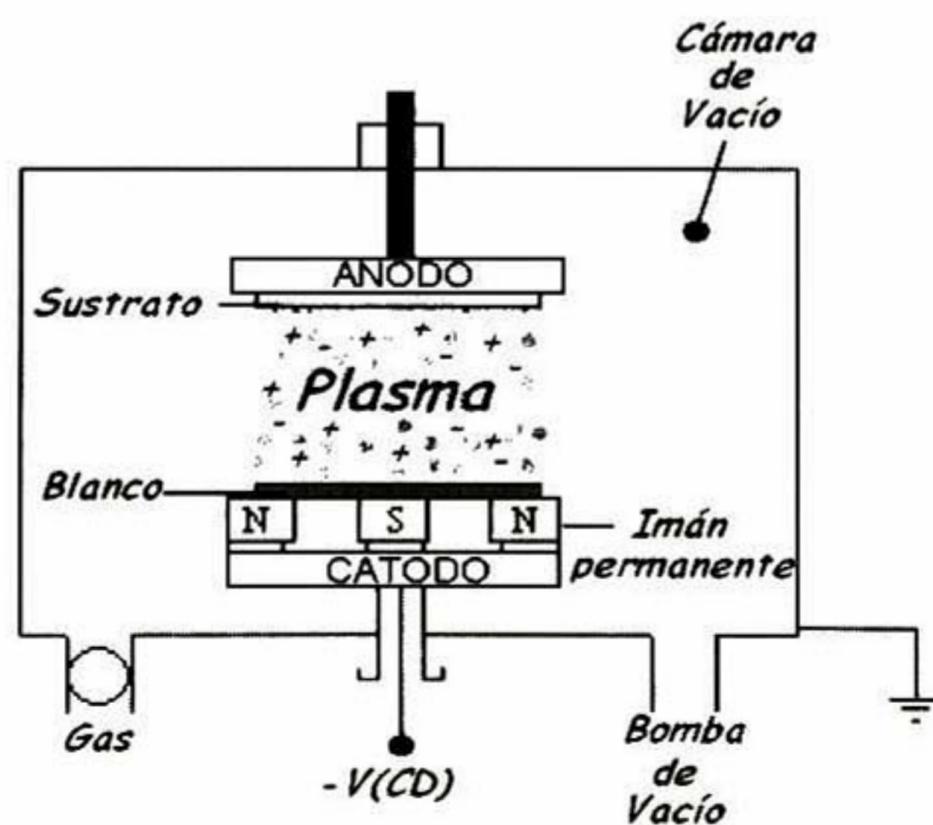


Figura 2.2 Sistema de erosión catódica reactiva o DCRMS.

## 2.4 Erosión Catódica de Corriente Directa asistida con Imán Permanente (sistema de erosión catódica + campo magnético) (Magnetron Sputtering)

Los primeros sistemas de erosión catódica no eran muy eficientes, debido a que los electrones secundarios, que ayudan a la ionización de los átomos (de gases reactivos e inertes) para mantener el plasma, sufren colisiones y llegan al ánodo debido al campo eléctrico presente, o emigran fuera de la descarga y perderse en las paredes de la cámara (debido a que la trayectoria libre media es grande); estos electrones (secundarios) ya no son recuperados como se muestra en la Figura 2.3. Para que existan suficientes ionizaciones (colisiones entre electrones secundarios y átomos de argón) la presión del gas debe de aumentar (la trayectoria libre media de los electrones disminuye), este aumento en la presión de la cámara da como resultado que las colisiones entre los átomos erosionados y las especies (átomos, moléculas y iones) que forman el plasma aumente, creando una disminución en la *razón de deposición*. Debido a esta situación la presión en los sistemas de erosión catódica no pueden ser menores a 10 mtorr [13].

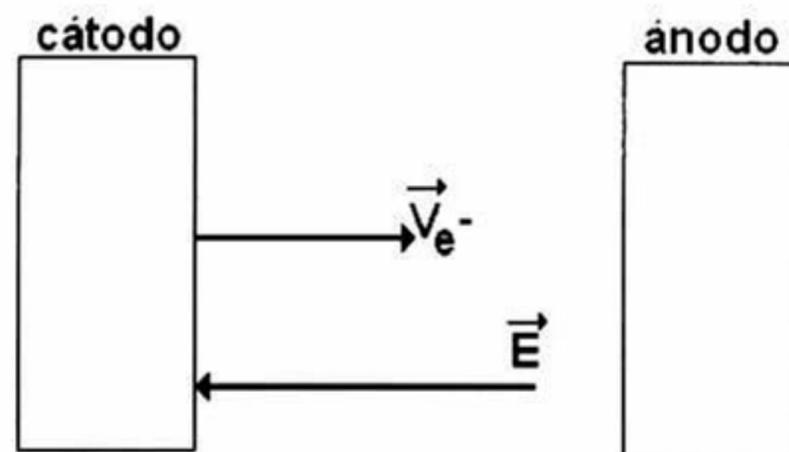


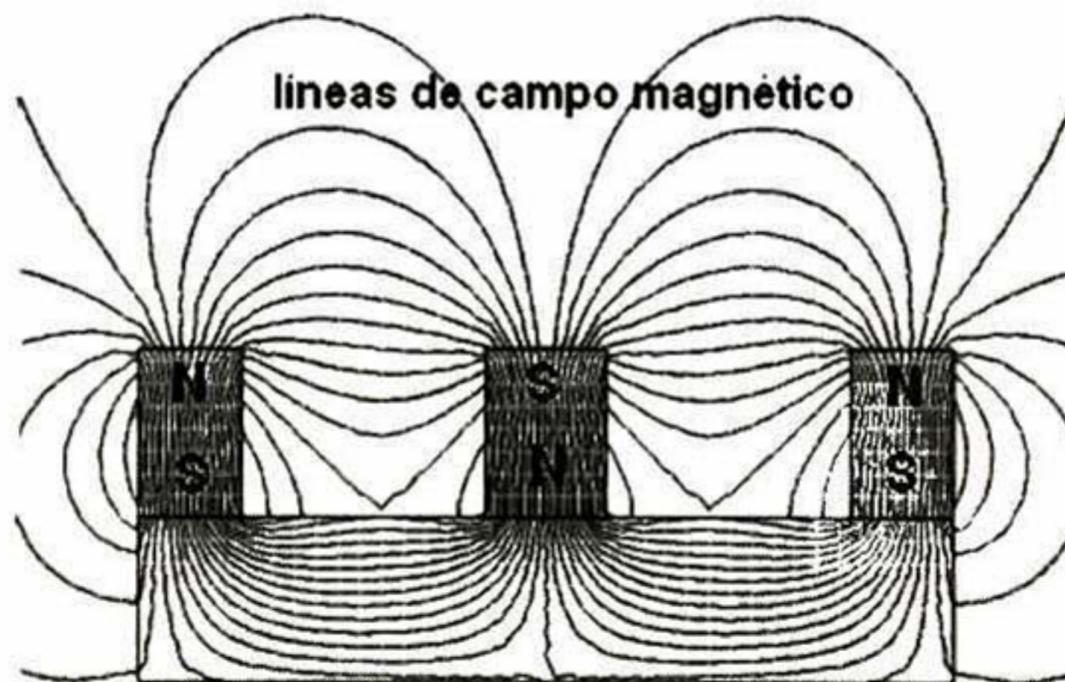
Figura 2.3 Trayectoria lineal del electrón confinado a un campo eléctrico  $\vec{E}$ .

El primero en estudiar que pasaba cuando un campo magnético se aplicaba a un sistema de erosión catódica fue Pennin en 1935 [14]. Él encontró que la superposición de un campo magnético de 300G bajaba la presión de gas de erosión catódica por un factor de diez, por lo que aumentaba la razón de deposición de películas. Pero no fue sino hasta los años 60's cuando la erosión catódica asistida con un imán permanente (*magnetron sputtering*) fue considerada como un proceso atractivo por algunos investigadores para la deposición de películas delgadas. Kay estudio el plasma en la presencia de un campo magnético y su efecto en los procesos de deposición de películas delgadas [15,16]. Gill y Kay lograron bajar la presión del gas en el

proceso de erosión catódica hasta  $10^{-5}$  Torr, es decir, como si la presencia de un campo magnético fuera un aumento en la presión [15].

Como se ha visto, hoy en día el sistema de erosión catódica asistida por un imán permanente es una técnica muy utilizada para la fabricación de películas delgadas, tanto semiconductoras [17,18] metálicas [19] e incluso algunos polímeros [20]. La razón principal de este suceso es la alta razón de deposición alcanzada (puede ser de hasta  $1.0 \mu\text{m}/\text{min}$  para el aluminio). Esta razón es de un orden de magnitud más eficiente que los procesos de erosión catódica convencionales.

Básicamente lo que ocurre es que el campo magnético prolonga el tiempo de residencia de electrones secundarios en el plasma, y aumenta la probabilidad de colisiones con los iones. En erosión catódica magnética (Magnetron Sputtering), idealmente los electrones no alcanzan a llegar al ánodo y son atrapados cerca del blanco, aumentando la razón de ionización de átomos de argón. En la Figura 2.4 se muestran las líneas de flujo magnético en la vecindad del blanco-imán permanente.

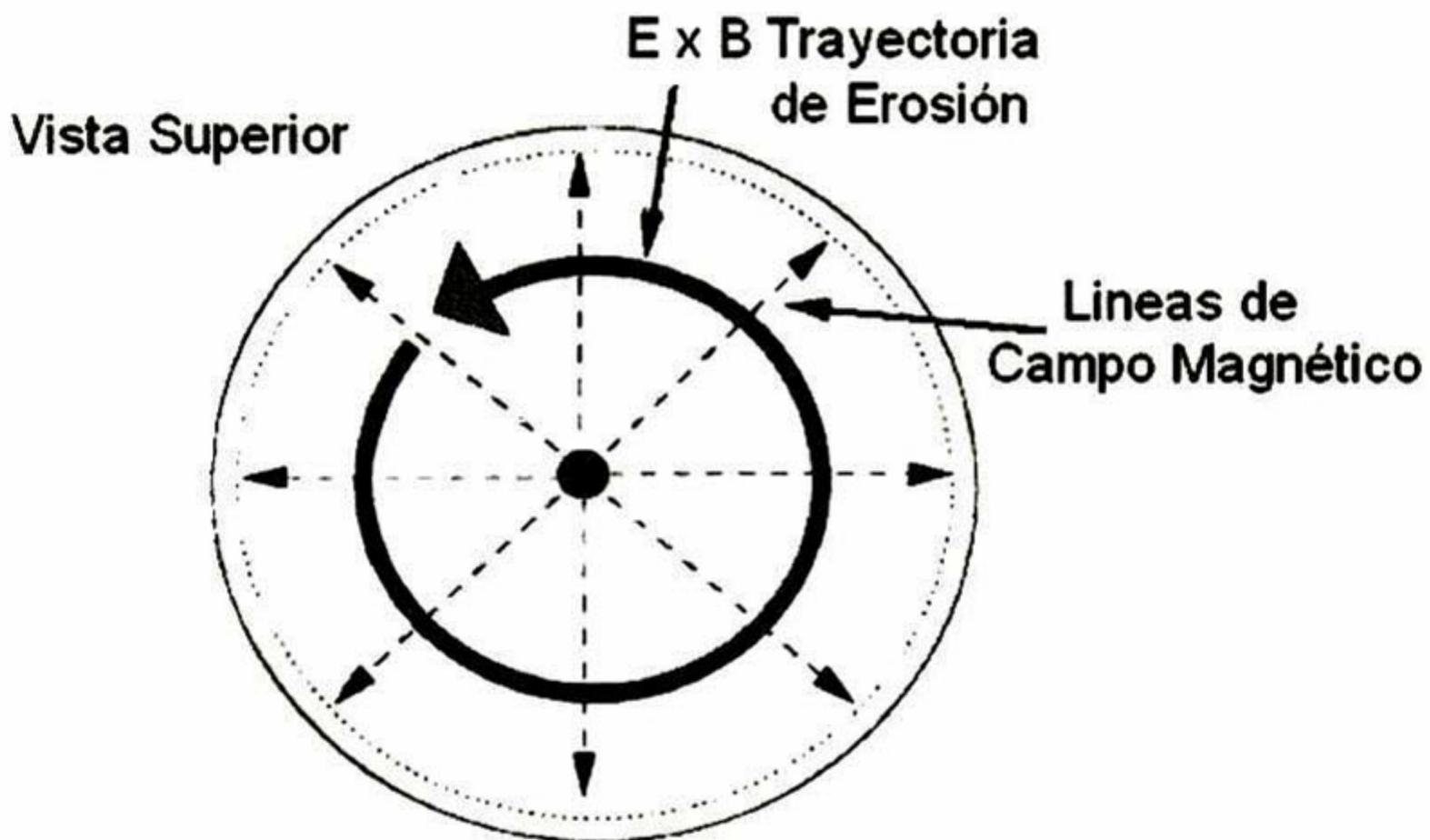


**Figura 2.4** Líneas de campo magnético cerca del blanco, concentrando el plasma en esa zona.

El campo magnético que se aplica es perpendicular al campo eléctrico, es decir, paralelo a la superficie del blanco. La combinación del campo magnético  $\vec{B}$  debido al imán, y el campo eléctrico  $\vec{E}$  debido a la diferencia de potencial entre los electrodos, causan que los electrones secundarios, los cuales son emitidos del blanco, sufran una fuerza conocida comúnmente como la fuerza de Lorentz (ec. 2.5):

$$\vec{F} = -q(\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B}) \quad (2.5)$$

En donde  $-q$  es la carga del electrón,  $\vec{B}$  y  $\vec{E}$  son los campos eléctrico y magnético que interviene en el proceso de erosión catódica, y  $\vec{V}$  es la velocidad con la que viaja el electrón. Debido a esta fuerza que sufren los electrones secundarios, la erosión catódica se realiza en cierta área del blanco [21]. El área de erosión del blanco es un anillo como se muestra en la Figura 2.5. Es importante resaltar que el área de erosión depende fuertemente de la forma de las líneas de campo magnético [22].



**Figura 2.5** Trayectoria de erosión para el sistema de erosión catódica con imán permanente.

Comúnmente se utilizan imanes permanentes para generar este campo. Hoy en día se utilizan los llamados imanes balanceados y los imanes desbalanceados, cada uno de estos produce diferentes efectos en la estructura, propiedades y en las razones de deposición de las películas producidas [23].

## 2.5 Erosión Catódica de Corriente Directa Reactiva (ECCDR)

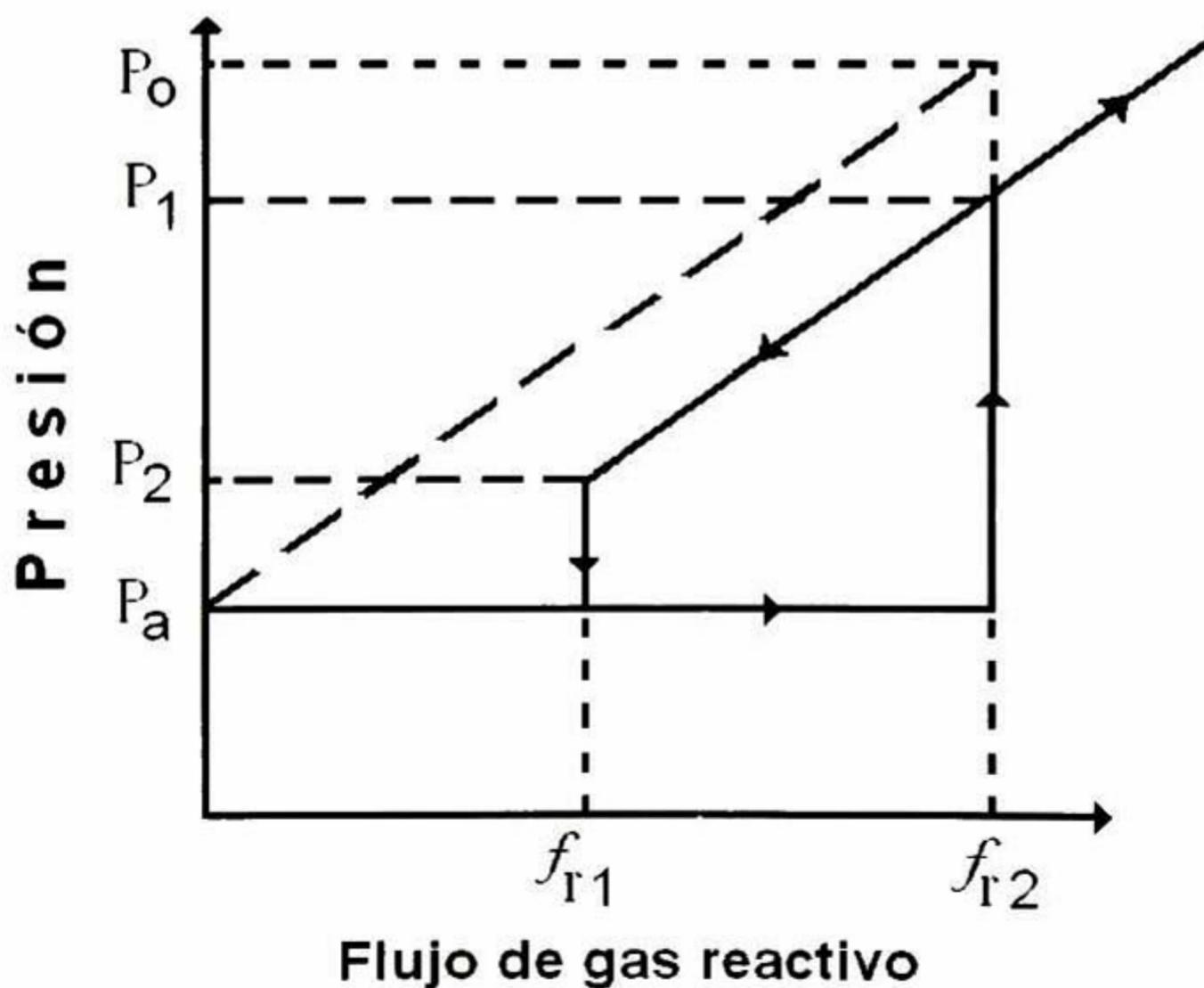
Para el depósito de metales con el sistema de erosión catódica CD, necesitamos un blanco metálico y gas de argón de alta pureza (de 99.99 a 99.9999% de pureza). Un controlador de masas nos regula el flujo de entrada a la cámara de vacío, este flujo se puede monitorear a través de un panel digital o a través del cambio de presión que sufre la cámara. Para la deposición de películas delgadas de diversos compuestos se pueden utilizar blancos metálicos en la presencia de un gas reactivo. Los compuestos reactivos más comunes de erosión catódica CD y gases reactivos empleados son listados a continuación:

1. Óxidos (oxígeno) –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [24].
2. Nitruros (nitrógeno)  $\text{ZrN}$  [25].
3. Carburos (metano, acetileno, propano) –  $\text{WC}$  [26].
4. Sulfuros ( $\text{H}_2\text{S}$ ) –  $\text{CuS}$ , [27].
5. Oxidocarburos y Oxinitruros de Ti, Ta, Al y Si. [28,29].

Durante la erosión catódica reactiva se pueden formar películas de aleaciones de solución sólida del metal del blanco dopado con el elemento reactivo (ejemplo:  $\text{TaN}_{0.01}$ ), un compuesto (como el  $\text{TiN}$ ) o una mezcla de los dos. Estos dos regimenes se distinguen en la Figura 2.6. En esta gráfica se observa la curva de histéresis de un proceso de erosión catódica reactiva donde el sistema es alimentado con un flujo de gas reactivo  $f_r$ . Para  $f_{r1}$ , la presión inicial  $P_a$  se debe a la presencia de un gas no-reactivo, por ejemplo el argón. Cuando se alcanza la presión  $P_a$  se deja de suministrar argón a la cámara, y se comienza a inyectar un flujo de gas reactivo  $f_r$ , por ejemplo nitrógeno, como observamos en la Figura 2.6. La presión de proceso no cambia considerablemente, esto se debe a que el gas reactivo está siendo consumido en la formación de un compuesto, el cual se forma por la reacción entre el gas reactivo y el material del blanco erosionado. Por ejemplo, en un blanco de titanio esta reacción se lleva a cabo en el *sustrato* y se forma una película con deficiencia de gas reactivo (nitrógeno), para este ejemplo  $\text{TiN}_{0.1}$ . Cuando la cantidad de flujo llega hasta  $f_{r2}$  (Figura 2.6), el gas reactivo alcanza a reaccionar con todo el material que es erosionado desde el blanco, y se forma un compuesto, siguiendo con el ejemplo anterior, nitruro de titanio ( $\text{TiN}$ ). Si se sigue aumentando el flujo de gas reactivo, tendremos un excedente de gas reactivo que aumentará la presión de proceso, y además comenzará a reaccionar con la superficie del blanco, creando un compuesto y a la vez un proceso inestable [30,31,32]. La inestabilidad puede deberse a la formación de un compuesto dieléctrico en la

superficie del blanco, que acumula carga durante el proceso de erosión catódica, creando un alto potencial electrostático en regiones definidas del blanco. Las descargas de estas regiones se manifiestan como descargas eléctricas aleatorias (arqueos). El proceso ECCDR permite la formación de materiales no-estequiométricos por medio de la variación de la proporción de gases reactivos, y es de suma importancia para la obtención de materiales con propiedades muy diferentes a sus homónimos estequiométricos, es decir, una gama de nuevos materiales. Por ejemplo, la razón O/Al puede obtenerse como 1.30 y 1.72, siendo la razón exacta 1.5 para la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [33].

Se reportan en la literatura diversas formas para calcular los parámetros apropiados en el crecimiento de una aleación o un compuesto utilizando erosión catódica reactiva. Tal y como lo propone S. Berg, que utiliza el flujo de gas reactivo como parámetro de control en la estequiometría de la película depositada [34]. La manera convencional de obtener películas de una estequiometría fija es utilizando un blanco fabricado del compuesto que se quiere depositar, por medio de un método no-reactivo de erosión catódica, comúnmente por radiofrecuencias o por corriente directa pulsada.



**Figura 2.6** Curva de histéresis para un sistema con presión  $P$  en función de un flujo de gas reactivo  $f_r$ .

Las ventajas de la erosión catódica reactiva son: (i) Los compuestos pueden ser formados utilizando blancos metálicos, los cuales son relativamente fáciles de fabricar en comparación con la fabricación de blancos hechos de algún compuesto, (ii) Compuestos aislantes pueden ser depositados utilizando la técnica de erosión catódica reactiva CD y (iii) películas no estequiométricas pueden ser producidas. La dificultad del proceso de erosión catódica reactiva es su complejidad; reacciones químicas ocurren en el sustrato y también en el blanco. En el modo reactivo la relación entre los flujos de gases reactivos y las propiedades de las películas depositadas es no lineal [35].

## 2.6 Blancos para Erosión Catódica (Target)

Los blancos para el proceso de erosión catódica generalmente son fabricados de material metálico o de aleaciones. Normalmente, los diámetros son de 5 a 8 centímetros para sistemas de investigación, y de 15 a 30 cm para producción industrial. Los blancos típicos para erosión catódica son listados en la siguiente Tabla [36].

**Tabla 2.1** Blancos para sputtering de diversas composiciones.

|                                |                  |                  |                  |                  |    |                                |                  |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----|--------------------------------|------------------|
| AG                             | BN               | ER               | IN               | MO               | PB | SI                             | TiO <sub>2</sub> |
| Al                             | C                | Eu               | ITO              | MoS <sub>2</sub> | Pd | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | TiN              |
| Al/Cu                          | CaF <sub>2</sub> | Fe               | Zr               | Nb               | Pr | SiO <sub>2</sub>               | V                |
| AlN                            | Co               | Fe/Mn            | LaF <sub>3</sub> | Ni               | Pt | Ta                             | W                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Co/Ni            | Gd               | Mg               | Ni/Cr            | Re | TaC                            | Y                |
| Al/Si                          | Cr               | Ge               | MgO              | Ni/Fe            | Rh | Tb                             | Zn               |
| Au                             | Cu               | GeO <sub>2</sub> | Mn               | Ni/V             | Ru | Ti                             | ZnS              |
| BaO                            | Dy               | Hf               | Mn/Pt            | ZnO              | Sb | TiC                            | ZnSe             |

Como se logra ver en la Tabla 2.1, podemos obtener una gran variedad de películas incluyendo metales puros, y óxidos, nitruros y boruros de metales.

**Capítulo 3**  
**Recubrimientos Cerámicos**

### 3.1 Fundamentos de Materiales Cerámicos

Primeramente definiremos un material cerámico: “*Cerámicas* se define como el arte y la ciencia de manufactura y uso de artículos sólidos los cuales están compuestos en gran parte de materiales inorgánicos no-metálicos” [37].

Los cerámicos caen dentro de la clasificación básica de los materiales sólidos; estos materiales sólidos convenientemente han sido agrupados en tres clasificaciones básicas: metales, cerámicos y polímeros. Esta clasificación esta basada principalmente en su composición química y estructura atómica. A continuación se presenta un breve resumen sobre los conceptos fundamentales de los materiales cerámicos basándonos en el libro *Introduction to Ceramics* escrito por W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann .

Los cerámicos están compuestos por dos o más elementos y su estructura atómica es más compleja que la de los metales. El enlace atómico en estos materiales va desde los puramente iónicos hasta los completamente covalentes; mucho cerámicos exhiben una combinación de estos dos tipos de enlaces, el grado de carácter iónico depende de la electronegatividad de los átomos que constituyen al cerámico. En la Tabla 3.1 se presentan los porcentajes iónicos de varios materiales cerámicos comunes.

**Tabla 3.1** Carácter iónico de enlaces interatómicos en cerámicos.

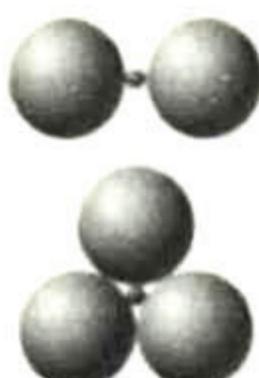
| <i>MATERIAL</i>                | <i>PORCENTAJE IÓNICO</i> |
|--------------------------------|--------------------------|
| CaF <sub>2</sub>               | 89                       |
| MgO                            | 73                       |
| NaCl                           | 67                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 63                       |
| SiO <sub>2</sub>               | 51                       |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 30                       |
| ZnS                            | 18                       |
| SiC                            | 12                       |

Para materiales cerámicos, en los cuales el enlace atómico es *predominantemente iónico*, se puede pensar que las estructuras cristalinas están compuestas de iones eléctricamente cargados en vez de átomos. Por lo tanto, tendremos iones metálicos, cationes con carga positiva, y aniones con carga negativa. La magnitud de la carga eléctrica en cada ión y el tamaño relativo de los cationes y aniones tiene influencia sobre la estructura cristalina de estos cerámicos. Los cristales

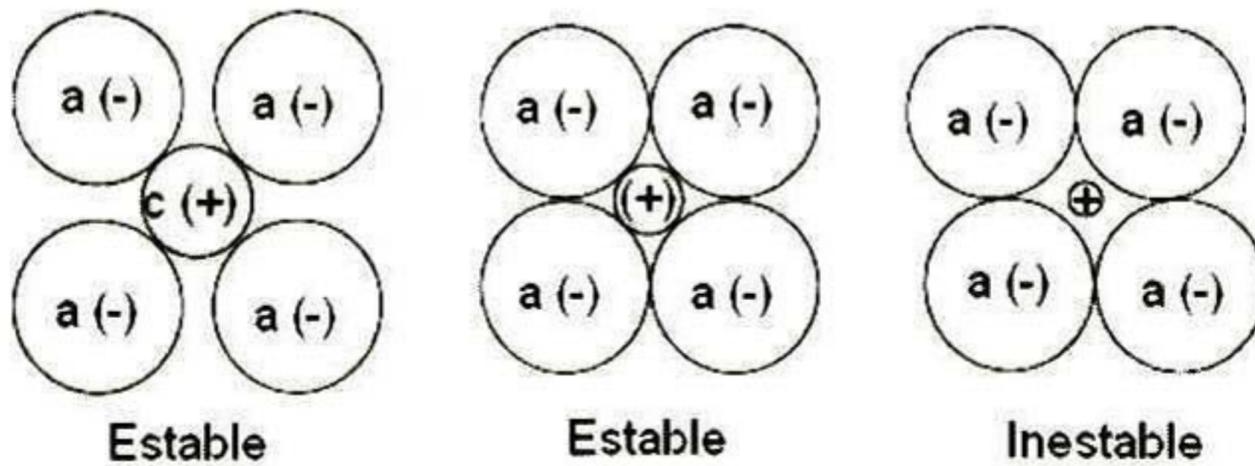
cerámicos son eléctricamente neutros. El cociente  $r_C/r_A$ , por lo general es menor a uno, donde  $r_C$  y  $r_A$  son los radios iónicos de los cationes y de los aniones, respectivamente.

El número de coordinación (es decir, número de los vecinos más cercanos del anión para un catión) se relaciona con el cociente  $r_C/r_A$ . Los números de coordinación y las geometrías del vecino-próximo para varios cocientes de  $r_C/r_A$  se presentan en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Números de coordinación y geometrías de varias razones  $r_C/r_A$ .

| NÚMERO DE COORDINACIÓN | $R_C/R_A$      | GEOMETRÍA DE COORDINACIÓN   | NÚMERO DE COORDINACIÓN | $R_C/R_A$      | GEOMETRÍA DE COORDINACIÓN   |
|------------------------|----------------|---|------------------------|----------------|---|
| 3                      | 0.155 -- 0.225 |  | 6                      | 0.414 -- 0.732 |  |
| 4                      | 0.255 -- 0.414 |  | 8                      | 0.732 -- 1.0   |  |

Las estructuras cristalinas de los materiales cerámicos son estables cuando los aniones que forman dicha estructura rodean y están en contacto con el catión, como se ve en la Figura 3.1.



**Figura 3.1** Configuraciones de estructuras estables e inestables del anión-catión.

### 3.1.1 Estructuras

#### Estructuras tipo AX

Algunos cerámicos comunes son aquellos en donde hay números iguales de cationes y de aniones. Éstos se refieren a menudo a los compuestos AX, donde A denota el catión y X el anión. Hay diversas estructuras cristalinas para los compuestos AX; cada uno se nombra normalmente después de un material común que asuma la estructura particular.

**Estructura Sal de Roca:** Esta es la estructura más común con un número de coordinación de 6 y una celda unitaria generada por un arreglo FCC, algunas cerámicas con esta estructura son NaCl, MgO, MnS, LiF y FeO.

**Estructura Cloruro de Cesio:** Para esta estructura el número de coordinación es 8 para ambos tipos de iones, los aniones están empaquetados en una estructura cúbica simple, como ejemplo tenemos el CsCl, CsBr y el CsI.

**Estructura Zinc Blenda:** En esta estructura el número de coordinación es 4, todos los iones son tetraedros coordinados; algunas cerámicas con esta estructura son ZnS, ZnTe y SiC.

#### Estructura Cristalina tipo $A_mX_p$

Si la carga de los cationes y los aniones no es la misma, un compuesto puede existir con la fórmula química  $A_mX_p$  en donde  $m$  y/o  $p \neq 1$ , un ejemplo podría ser  $AX_2$ ; esta estructura es encontrada en la fluorita  $CaF_2$ . La razón iónica  $r_c/r_a$  para  $CaF_2$  es aproximadamente 0.8 que de acuerdo a la Tabla 3.2 nos da un número de coordinación 8. Los átomos de calcio están posicionados en el centro de cubos con los iones de flúor en las esquinas. La fórmula química muestra que hay únicamente la mitad de iones de Ca que de F, y por lo tanto la estructura cristalina sería similar al CsCl, excepto que solamente las posiciones del centro del cubo son ocupados por los iones de Ca. La celda unitaria consiste en ocho cubos; algunos compuestos que tiene esta estructura cristalina incluyen  $UO_2$ ,  $PuO_2$ , y  $ThO_2$ .

#### Estructuras Cristalinas tipo $A_mB_nX_p$

Es también posible que los compuestos cerámicos tengan más de un tipo de catión; para dos tipos de cationes (representados por A y B), su fórmula química puede ser designada como  $A_mB_nX_p$ . Un ejemplo es el titanato de bario ( $BaTiO_3$ ) teniendo como cationes  $Ba_2$  y  $Ti_4$ .

A continuación resumimos en la Tabla 3.3 los tipos de estructuras antes mencionados:

**Tabla 3.3** Estructuras de algunos materiales cerámicos.

| NOMBRE DE ESTRUCTURA | TIPO DE ESTRUCTURA             | EMPAQUETAMIENTO DE ANIONES | NÚMERO DE COORDINACIÓN |       | EJEMPLOS  |
|----------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------|-------|---|
|                      |                                |                            | Catión                 | Anión |   |
| Sal Roca             | AX                             | FCC                        | 6                      | 6     | NaCl, MgO, FeO, NiO, CaO, SrO, BaO.                                 |
| Cloruro de Cesio     | AX                             | Cúbica Simple              | 8                      | 8     | CsCl  |
| Zinc Blenda          | AX                             | FCC                        | 4                      | 4     | ZnS, SiC  |
| Fluorita             | AX <sub>2</sub>                | Cúbica Simple              | 8                      | 4     | CaF <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub>               |
| Perovskita           | ABX <sub>3</sub>               | FCC                        | 12 (A)<br>6 (B)        | 6     | BaTiO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub><br>SrSnO <sub>3</sub>       |
| Espinel              | AB <sub>2</sub> X <sub>4</sub> | FCC                        | 4 (A)<br>6 (B)         | 4     | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |

**Fuente:** W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

## 3.2 Productos Cerámicos

### 3.2.1 Cerámicos Tradicionales

Podemos definir las cerámicas tradicionales como los materiales que comprende la industria de silicatos, primeramente los productos de arcilla, cementos y vidrios silicatos.

El arte de hacer alfarería formando y quemando arcilla ha sido practicado desde las primeras civilizaciones. El quemado de barro ha sido encontrado alrededor del año 6500 a.c. y también fue desarrollado como un producto comercial alrededor del año 4000 a.c. El vidrio (obsidiana) fue usado durante la edad de piedra, y en Egipto alrededor del año 1500 a.c. En la fabricación de las pirámides mesoamericanas, que datan del siglo XIII d.c., se utilizaron algunos concretos similares al cemento moderno para unir las rocas. En contraste, la fabricación del cemento Pórtland ha sido practicada aproximadamente desde hace 100 años.

### 3.2.2 Nuevos Cerámicos

A pesar de su antigüedad, la industria cerámica no se ha estancado. Aunque los cerámicos tradicionales, o silicatos cerámicos, cuentan con una gran producción en bulto, una gran variedad de nuevos cerámicos han sido desarrollados en los últimos 30 años. Como son el nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), carburo de silicio (SiC), circonia (ZrO<sub>2</sub>), carburo de boro (B<sub>4</sub>C), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sialón (Si-Al-O-N) y berilia (BeO); estos nuevos cerámicos se conocen también con el nombre de avanzados, de alto rendimiento, técnicos o estructurales[38]. A continuación se presentan en la Tabla 3.4 algunas características de estos cerámicos avanzados.

**Tabla 3.4** Características de cerámicos avanzados.

| <b>VENTAJAS</b>                           |                                  |
|---|----------------------------------|
| Alto punto de fusión                      | Buenas propiedades dieléctricas  |
| Alta rigidez                              | Aislantes térmicos y eléctricos  |
| Alta resistencia al calor                 | Propiedades semiconductoras      |
| Alta resistencia a la compresión          | Propiedades de conducción iónica |
| Alta dureza                               | Propiedades magnéticas           |
| Resistencia a la corrosión y al desgaste  | Biocompatibilidad                |
| Baja densidad (peso ligero)               | Materiales abundantes            |
| <b>LIMITACIONES</b>                       |                                  |
| Susceptibles al choque mecánico y térmico |                                  |
| Gaps no muy conocidos                     |                                  |
| Dificultad para fabricar                  |                                  |
| Reproducibilidad pobre                    |                                  |
| Alto costo                                |                                  |

**Tabla extraída del libro:** Handbook of Structural Ceramics, Mel Schwartz, McGraw-Hill, 1992 pagina 1.5

Estos nuevos cerámicos son de particular interés porque tienen propiedades únicas; también porque han sido desarrollados para cumplir una necesidad particular como la resistencia a las altas temperaturas, propiedades mecánicas superiores, propiedades eléctricas especiales, gran resistividad química, etc.

A continuación se hace una breve descripción a algunos de estos nuevos cerámicos o cerámicos avanzados:

**Cerámicos de óxido puro** desarrollados especialmente para componentes eléctricas y refractarias. Los óxidos más usados son la alúmina ( $Al_2O_3$ ), zirconia ( $ZrO_2$ ), toria ( $ThO_2$ ), berilia ( $BeO$ ), magnesia ( $MgO$ ), espinel ( $MgAl_2O_4$ ), y fosforita ( $Mg_2SiO_4$ ).

**Combustible Nuclear**  $UO_2$ , estos materiales tienen la habilidad de conservar sus buenas propiedades después de un largo uso como material combustible en reactores nucleares.

**Cerámicos Electroópticos**, tales como el niobato de litio ( $LiNbO_3$ ) y el titanato de Zirconia con lantano (PLZT) que proveen un medio en el cual la información eléctrica puede ser transformada en información óptica o viceversa.

**Cerámicas Magnéticas** ellos forman la base de las memorias magnéticas en muchas computadoras.

**Cristales Simples**, una variedad de materiales están hoy siendo fabricados para reemplazar los cristales naturales. Cristales laceres como el rubí y el zafiro son crecidos desde un fundido.

**Nitruros Cerámicos.** Estos incluyen nitruro de Aluminio ( $\text{AlN}$ ), Nitruros de Silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y **SIALON**, son comercializados como nuevos refractarios y componentes para turbinas de gas; esmalte para Aluminio han sido desarrollados y aplicados en la industria de la arquitectura.

**Compósitos Metal-Cerámicos** han sido desarrollados y ahora son utilizados por una parte importante de la industria de maquinado de herramientas, además tienen importantes usos como refractarios. Los miembros más importantes de este grupo son varios carburos con metales y mezclas de una aleación de cromo con óxido de aluminio.

**Boruros Cerámicos** han sido desarrollados con la propiedad única de resistir la alta temperatura y la oxidación.

**Carburos Cerámicos** han sido desarrollados con propiedades únicas. El carburo de silicio y el carburo de boro son materiales abrasivos.

**Cerámicos Ferroeléctricos**, tal como el titanato de bario ha sido desarrollado y tiene una alta constante dieléctrica  $\kappa$  y son muy importantes como componentes electrónicas.

**Vidrios No-silicatos** han sido desarrollados y usados en la transmisión infrarroja, propiedades ópticas especiales, y dispositivos semiconductores.

**Tamizadores Moleculares** similares a las zeolitas, están siendo hechos con estructuras controladas, pueden ser utilizados como un medio para separar compuestos de diferentes tamaños moleculares.

**Vitro-Cerámicos.** Óxidos policristalinos libres de poros han sido hechos basados en la alúmina, Itria, espinel, magnesia, ferrita, y otras composiciones.

Literalmente docenas de nuevos materiales cerámicos desconocidos hace 10 o 20 años ahora son fabricados y utilizados. Desde este punto de vista la industria cerámica es una de las más cambiantes; con nuevos productos que tienen nuevos usos y propiedades que constantemente están siendo desarrollados. Estos cerámicos están siendo desarrollados por que existe una necesidad real de nuevos materiales para transformar los diseños disponibles en prácticos y productos duraderos. Por mucho, el mayor obstáculo para el desarrollo de nueva tecnología de estructuras y sistemas factibles es la falta de materiales satisfactorios. Los nuevos cerámicos constantemente están llenando esta necesidad [39].

En la Tabla 3.5 se presentan ejemplos, características y propiedades de algunos cerámicos avanzados.

**Tabla 3.5** Propiedades de algunos cerámicos avanzados.

| TIPO     | ENLACE ATÓMICO                    | EJEMPLOS                                | PROPIEDADES   |
|----------|-----------------------------------|---|---|
| Óxidos   | Iónico                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (zafiro) | Buena resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción     |
|          |                                   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          |   |
|          |                                   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          |   |
|          |                                   | MgO                                     |   |
|          |                                   | ZrO <sub>2</sub>                        |   |
|          |                                   | LiAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub>      |   |
| Carburos | Compuestos intersticiales iónicos | ZrC                                     | Alta Dureza   |
|          |                                   | TiC                                     | Alta Dureza   |
|          |                                   | VC                                      | Alta Dureza   |
|          |                                   | NbC                                     | Alto Módulo E   |
|          |                                   | B <sub>4</sub> C                        | Estabilidad a alta temperatura                                  |
|          |                                   | SiC*                                    | Creep   |
|          |                                   | WC                                      | Usado para herramientas de corte, abrasivos y dados             |
| Nitruros | Covalente                         | BN                                      | Baja densidad   |
|          |                                   | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>          | Estable a altas temperaturas                                    |
|          |                                   | AlN                                     | Alta Dureza   |
|          |                                   | Sialón*                                 | Bajo coeficiente de fricción                                    |
|          |                                   | TiN                                     | Usado para herramientas de corte, en turbinas de gas y crisoles |
| Boruros  | Covalente                         | LaB <sub>6</sub>                        | Excelente conductor   |
|          |                                   | ZrB <sub>2</sub>                        | Usado para filamentos de microscopio electrónicos.              |

\* SiC tiene propiedades más parecidas a los nitruros.

\* Una aleación de Si, Al, O y N.

Las Tablas fueron extraídas del libro: [Handbook of Structural Ceramics, Mel Schwartz, Editorial McGraw-Hill, USA 1992], [Tabla 3.4 pagina 1.4 y Tabla 3.5 pagina 1.5].

### 3.3 Recubrimientos Duros Cerámicos

En general, en la categoría de los cerámicos avanzados, recubrimientos cerámicos de alto rendimiento pueden combinar sus propiedades, tales como resistencia al desgaste, a la erosión, a la corrosión y a la alta temperatura. Con este tipo de recubrimientos muchos metales pueden ser usados en aplicaciones para los cuales ellos no están diseñados; mejorar el desempeño de las herramientas es el principal motivo para continuar con el desarrollo de recubrimientos cerámicos de alto rendimiento. Este desarrollo es paralelo al de la tecnología de películas delgadas. Estos inusuales materiales incluyen óxidos cerámicos iónicos como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc. [40,41] [42], también materiales covalentes como el SiC, BC, diamante, [43,44] y compuestos de metales de transición (TiC, TiN, WC) y aleaciones metálicas (CoCrAlY, NiAl, NiCrBSi) [45].

#### 3.3.1 Compuestos y Propiedades de Recubrimientos Duros

Los materiales para los recubrimientos pueden ser divididos en tres categorías, de acuerdo con Milton Ohring [46], dependiendo de la naturaleza del enlace. La primera categoría incluye los *óxidos iónicos* duros de Al, Zr, Ti, etc. La segunda categoría son los materiales *covalentes* duros como los boruros, carburos, y nitruros de Al, Si, B y también como el diamante. Finalmente, están los compuestos *metálicos* duros que consisten en carburos, nitruros y boruros de metales de transición. Propiedades mecánicas y térmicas que representan estos tres grupos de materiales duros se enlistan en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6** Propiedades mecánicas y térmicas de tres grupos de materiales duros.

| Material                | Temperatura de fusión (°C) | Dureza (Kg-mm <sup>-2</sup> ) | Modulo de Young (kN-mm <sup>-2</sup> ) | Coefficiente de expansión Térmica (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) | Conductividad térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | Tenacidad a la fractura (Mpa-m <sup>1/2</sup> ) |
|-------------------------|----------------------------|-------------------------------|--|---|---|---|
| Ionico                  |                            |                               |  |   |   |   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2047                       | 2100                          | 400                                    | 6.5   | ~ 25  | 3.5   |
| $\text{SiO}_2$          | 1700                       | 1100                          | 151                                    | 0.55  | 2   | < 1   |
| Covalente               |                            |                               |  |   |   |   |
| Diamante                | 3800                       | ~ 8000                        | 1050                                   | 1   | 1100  |   |
| $\text{Si}_3\text{N}_4$ | 1900                       | 1700                          | 310                                    | 2.5   | 17  | 4   |
| Metálico                |                            |                               |  |   |   |   |
| TiC                     | 3067                       | 2800                          | 460                                    | 8.3   | 34  | 0.46  |
| TiN                     | 2950                       | 2100                          | 590                                    | 9.3   | 30  |   |
| Acero                   | 1400                       | 900                           | 250                                    | 14  | 30  | 50-170  |

[Tabla y Texto de HARD COATING MATERIALS, fueron extraídos del libro: The Materials Science of Thin Films, Milton Ohring, Ed. Academia Press, USA 1992. Páginas 551-553]

Como hemos visto anteriormente, muchos recubrimientos son depositados por las mismas técnicas, procesos de deposición por vapor física y química, nombradas por sus siglas en inglés PVD y CVD, respectivamente. La adhesión al sustrato, la estructura y las propiedades mecánicas deseadas son consideraciones estándar. Entre las diferencias con las películas delgadas están las siguientes:

1. Los recubrimientos tienen un espesor mayor al de una película delgada. Con unos pocos de micrómetros, es arbitrario el límite superior. El rango típico de los recubrimientos va desde unos micrómetros hasta decenas o centenas de micrómetros de espesor.
2. Mantener el espesor preciso y la uniformidad del recubrimiento no es usualmente tomado en cuenta. Generalmente existe un amplio rango de espesores aceptables en el recubrimiento. Esto está en contraste para la tolerancia de espesor crítico y cobertura uniforme que debe ser alcanzado en películas ópticas y microelectrónicas.
3. El sustrato frecuentemente es una parte integral del sistema de recubrimiento. Normalmente, metaloides y elementos metálicos del material del recubrimiento se difunden en el sustrato.
4. Los sustratos empleados para recubrimientos protectivos y duros son metales y aleaciones especiales. En herramientas de corte, por ejemplo: acero de alta velocidad, acero inoxidable; superaleaciones basadas en níquel, cobalto y hierro; carburo de tungsteno sinterizado, titanio, etc. El uso del término recubrimiento metalúrgico en parte está basado en este hecho.

Hay muchos métodos para producir recubrimientos. Además de los procesos de deposición por vapor de películas (PVD y CVD), los recubrimientos son fabricados por:

- Deposición de partículas (es decir, por rociado térmico (spray) de polvos metálicos o de óxidos a través de una flama o un plasma).
- Inmersión de sustratos en baño fundido.
- Procesos electrolíticos tales como electrochapado (electroplating), electrólisis de sales fundidas.
- Otros, como soldado y esmaltado.

Las diferencias en el proceso (CVD, PVD, y polvos sintetizados), variaciones en la estructura (es decir, tamaño de grano, porosidad, densidad, defectos) y composición (es decir, razón metal-no metal, pureza), juntos con los errores estadísticos de medición, contribuyen a la incertidumbre en los valores de las propiedades del recubrimiento. A partir de la información tabulada que puede encontrarse en la literatura respecto a los recubrimientos protectivos, es posible listar las siguientes afirmaciones:

1. Todos estos compuestos tienen alta dureza. Esto debido a que las herramientas de acero con tratamiento térmico tienen una dureza de alrededor de  $HV = 850$ . La dureza casi siempre es la propiedad más citada de los materiales y recubrimientos duros.
2. Estos compuestos tienen un alto punto de fusión y temperatura de descomposición.
3. El modulo de elasticidad para los sólidos iónicos es el más bajo. En comparación, únicamente los metales rígidos tienen módulos de elasticidad cercanos a los óxidos listados.
4. El coeficiente de expansión térmica lineal generalmente aumenta cuando los enlaces químicos en los compuestos duros van de covalente a metálico y luego a iónico. Los metales tienden a tener un coeficiente de expansión térmica más alto que los compuestos duros, aproximadamente de uno o dos ordenes de magnitud.
5. La conductividad térmica de los compuestos metálicos y covalentes duros es comparable a la de los metales de transición y sus aleaciones.

Como hemos visto el SIALON se encuentra dentro de los materiales cerámicos avanzados. Como el trabajo de esta tesis consiste en desarrollar recubrimientos del sistema Si-Al-O-N es necesario saber un poco más sobre estos materiales. A continuación se presenta una descripción del SIALON.

### **3.4 SIALON**

El Sialón es acrónimo para los oxinitruros de aluminio-silicio (Si, Al, O, N). El Sialón es una variedad del nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ ). Por lo tanto, está clasificado en la categoría de los materiales cerámicos (cerámicos avanzados). Desde los años 70's los Sialones han llamado la atención por sus excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura (Tabla 3.7). Por lo tanto, los sialones son más usados en aplicaciones tales como tornos para el corte de hierro colado y súper-aleaciones base níquel debido a su alta resistencia al desgaste [47,48], y también para aplicaciones de materiales refractarios (turbinas de gas, recubrimiento de altos hornos, etc).

**Tabla 3.7** Propiedades físicas del  $\alpha$  y  $\beta$ -Sialón.

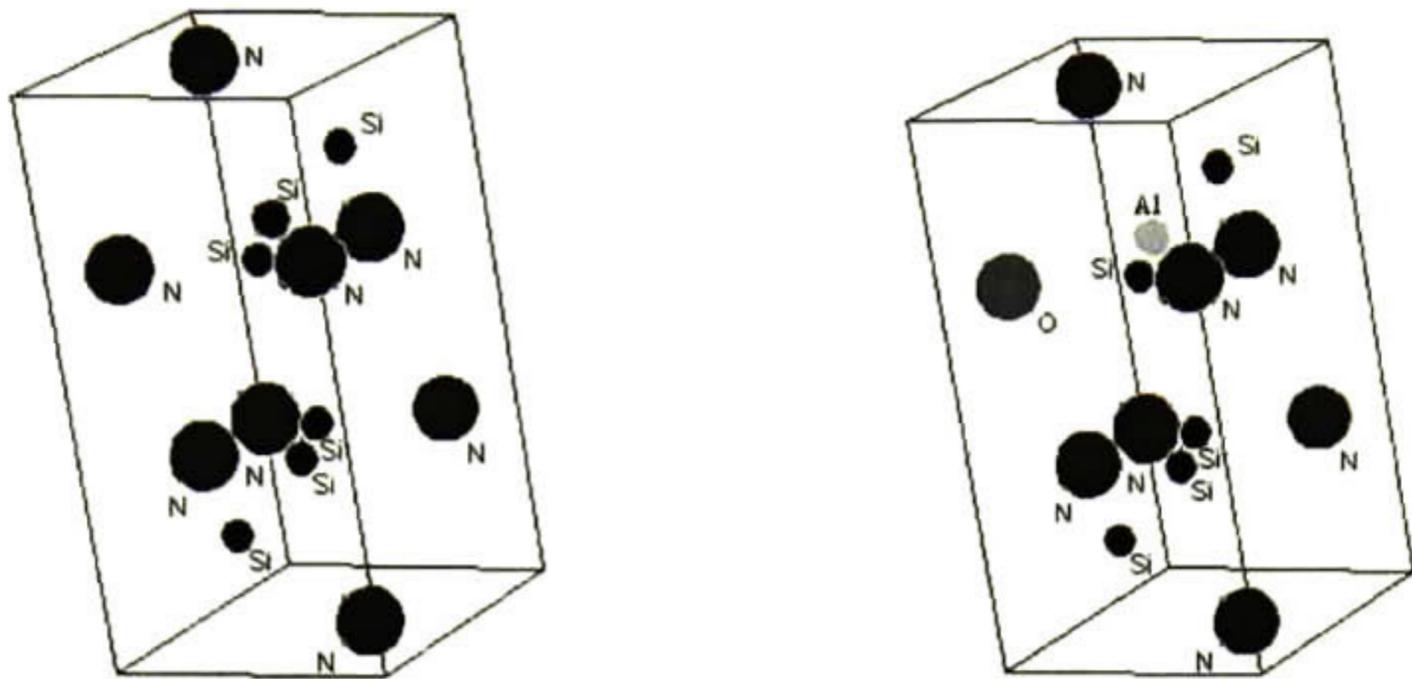
|   | $\alpha$ -SIALÓN | $\beta$ -SIALÓN |
|---|------------------|-----------------|
| Densidad Teórica ( $\text{g cm}^{-3}$ )   | 3.22             | 3.25            |
| Dureza (GPa)  | 19 – 24          | 15 – 16         |
| Tenacidad a la Fractura $K_{Ic}$ ( $\text{MPam}^{1/2}$ )                                | 5.8              | 4 – 8           |
| Resistencia a la Flexión (MPa)  | 833              | 945             |
| Resistencia a la Tensión (MPa)  |                  | 450             |
| Resistencia a la Compresión (MPa)   |                  | 3500            |
| Expansión Térmica ( $0\text{-}1200^\circ\text{C}$ ) $\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ | 3.2              | 3.04            |
| Conductividad térmica ( $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )                                | 10.9             | 22              |

60%  $\alpha$ -sialón [Tabla extraída del libro: CERAMICS MICROSTRUCTURES, William E. Lee and W. Mark Rainforth, Chapman & Hall (1994), pagina 413]

Los sialones se forman cuando en la estructura cristalina del nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), el ión  $\text{Al}^{3+}$  sustituye algún sitio de los iones  $\text{Si}^{4+}$  y un ión  $\text{O}^{2-}$  es colocado en algún sitio de los iones  $\text{N}^{3-}$  (Figura 3.2). Es decir,  $z$  átomos de silicio en  $\text{Si}_6\text{N}_8$  ( $\equiv 2\text{Si}_3\text{N}_4$ ) son sustituidos por átomos de aluminio y  $z$  átomos de nitrógeno son sustituidos por átomos de oxígeno. La deficiencia de carga causada por la sustitución de silicio (Si) por aluminio (Al) es balanceada por la sustitución de nitrógeno por oxígeno (Figura 3.2).

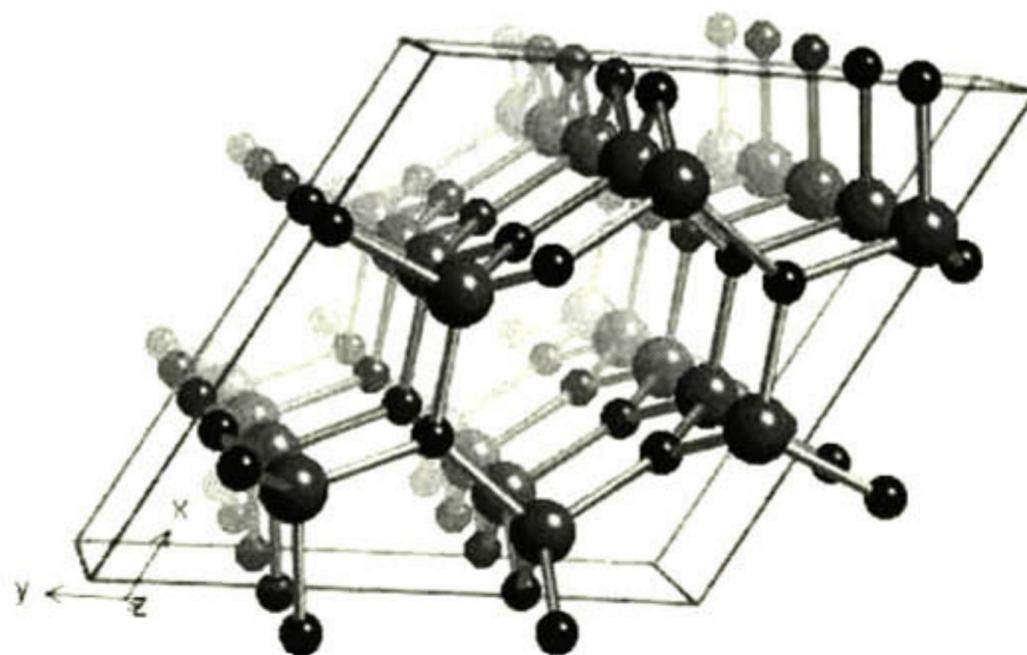
Las formas más comunes del Sialón son:

- O-sialon,  $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ , donde  $x$  puede tomar valores desde 0 ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  puro) hasta cerca de 0.4. Estos sialones son isoestructurales con el  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ .
- X-sialon, nominalmente  $\text{Si}_{12}\text{Al}_{18}\text{O}_{39}\text{N}_8$ .
- $\beta$ -sialón,  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ , donde  $z$  puede tomar valores desde 0 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro) hasta 4.2. Estos sialones son isoestructurales con  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .
- $\alpha$ -sialón, una serie de fases isoestructurales con  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , las cuales puede ser formadas con metales tales como Mg, Y o Ca [5].



**Figura 3.2** Nitruro de silicio y sialón.

Para conocer la estructura de los sialones primeramente tenemos que conocer la estructura del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y sus polimorfismos, que son el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y el  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (alfa y beta nitruro de silicio). En el nitruro de silicio el átomo *Si* se encuentra en un estado de hibridación  $sp^3$  produciendo un arreglo tetraédrico de enlace covalente con cuatro átomos de nitrógeno. El enlace entre los átomos es aproximadamente 70% covalente. Los polimorfismos del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  son tetraedros de  $\text{SiN}_4$  similares a los tetraedros de los vidrios de silicato  $\text{SiO}_4$ . El nitruro de silicio tiene dos polimorfismos, las formas  $\alpha$  y  $\beta$ , las cuales tienen una estructura hexagonal, como en la Figura 3.3.



**Figura 3.3** Estructura hexagonal ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) del nitruro de silicio

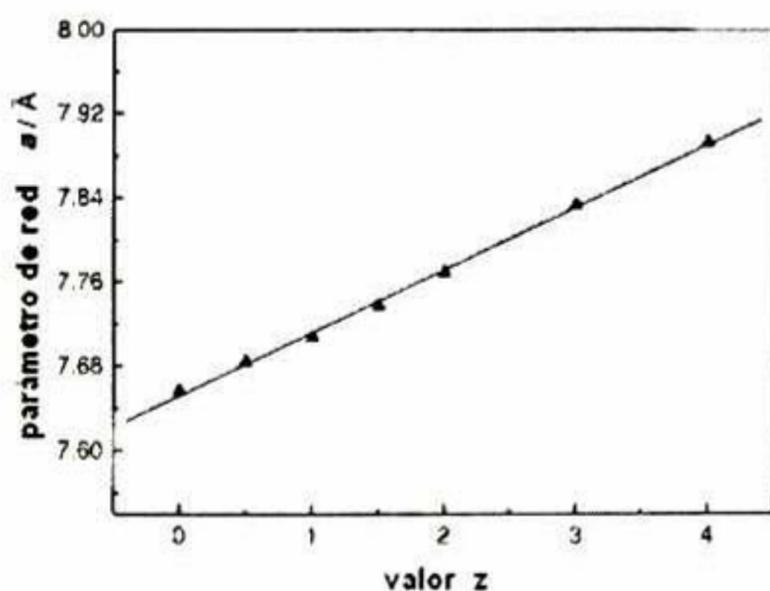
Los sialones basados en  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  son llamados  $\alpha$ -sialones. Similarmente, los sialones basados en el  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  son llamados  $\beta$ -sialones. Algunos datos cristalográficos están dados en la Tabla 3.8.

**Tabla 3.8** Datos para los polimorfismos del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

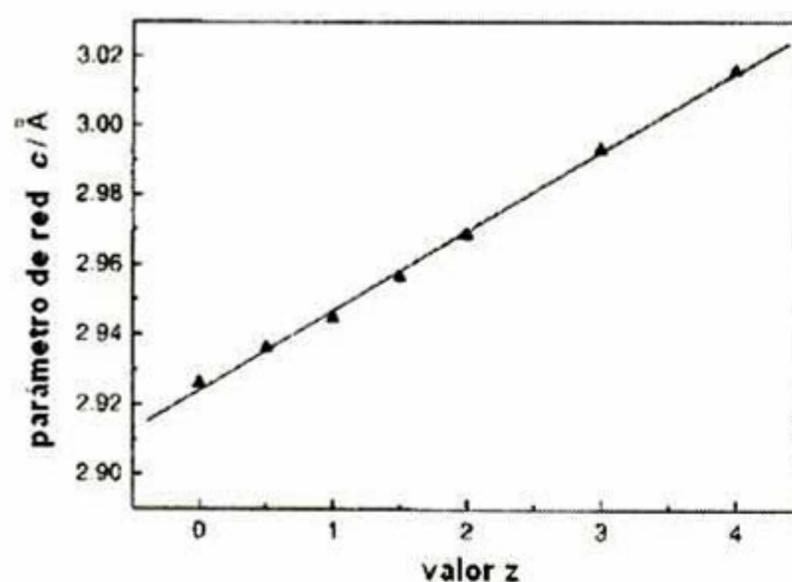
| POLIMORFISMO                   | PARÁMETROS DE RED             |
|--------------------------------|-------------------------------|
| $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ | $a = 7.753$ $c = 5.618$       |
| $\alpha$ -Sialón               | Dependiendo de la Composición |
| $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  | $a = 7.595$ $c = 2.9023$      |
| $\beta$ -Sialón                | Dependiendo de la composición |

Tabla extraída del libro: CERAMICS MICROSTRUCTURES, William E. Lee and W. Mark Rainforth, Chapman & Hall (1994), pagina 393.

Las dimensiones de la celda unitaria del  $\beta$ -sialón puede ser graficada como una función de  $z$  (Figura 3.4), estos valores experimentales están reportados por tres grupos (Ekstrom et al., 1989; Havair y Johannesen, 1988; y Mitomo et al., 1978) [49], y también recientemente por (L'ubomi' r Benco and Ju'rgen Hafner) [50]. El gradiente es representado por las expresiones mostradas en la Figura 3.4.



$$a = 7.6030 + z \times 0.0967 \text{ \AA}$$



$$c = 2.9070 + z \times 0.02554 \text{ \AA}$$

**Figura 3.4** Dimensiones de la celda unitaria del  $\beta$ -sialón

Además de la estructura hexagonal que presentan el  $\alpha$  y el  $\beta$ -sialón se ha encontrado una fase cúbica del sialón derivada de la fase espinel<sup>1</sup> cúbica del nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [51]. Los sialones no se encuentran de manera natural, por lo tanto, estos materiales tienen que ser sintetizados. Existen varias rutas para producir el SIALON: pueden ser hechos por reacciones de sinterización, presión en caliente con mezclas de polvos iniciadores a altas temperaturas (óxidos, nitruros u oxinitruros) [6], o por medio de procesos CRT (carbothermal reduction) [7,8]. Otra ruta para el conformado de piezas de SIALON, sería aplicándolo a piezas de acero como recubrimientos, por medio de una técnica de deposición.

El presente trabajo de tesis está dirigido a la obtención de materiales del sistema Si-Al-O-N en forma de recubrimientos. Estos materiales serán producidos por la técnica de erosión catódica reactiva.

---

<sup>1</sup> Espinel: Es esencialmente una estructura cúbica, La estructura espinela es nombrada así por el mineral espinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ); la composición general dentro de los materiales cerámicos es  $\text{AB}_2\text{O}_4$

**Capítulo 4**  
**Técnicas de Caracterización**

## 4.1 Técnicas de Caracterización

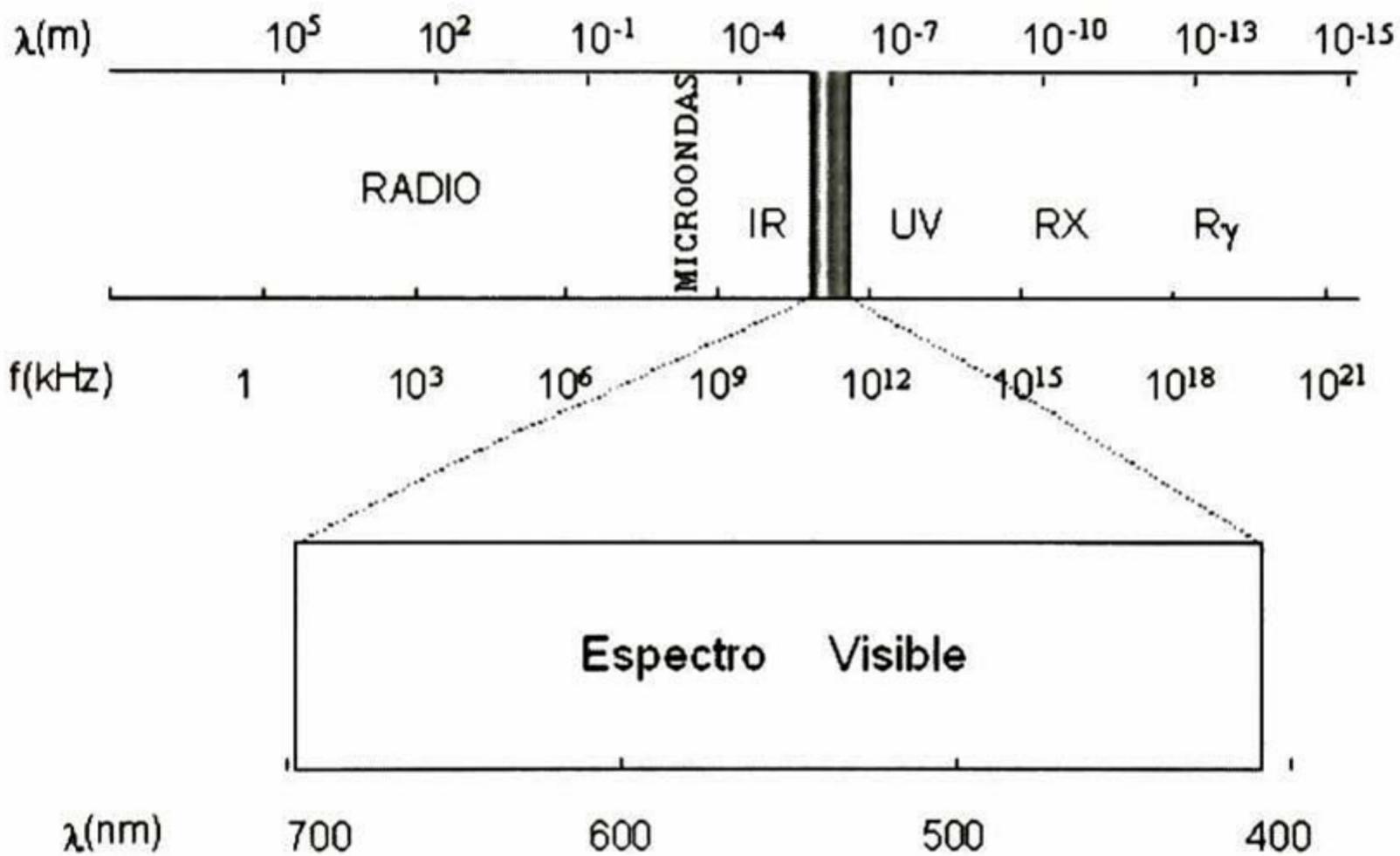
Después de obtener una muestra, ¿Cómo sabemos que obtuvimos?. Al obtener una muestra podemos ver a simple vista algunas propiedades macroscópicas, como pueden ser el color, brillo y textura. Por ejemplo, en algunos materiales refractarios se logran ver granos largos y poros. Pero existen otras propiedades que no se perciben de manera directa por nuestros sentidos, tal como la dureza, composición química, estructura, etc. Precisamente, para obtener estas propiedades utilizamos las técnicas de caracterización. En este capítulo describimos los principios básicos que dan lugar a las técnicas de caracterización que se emplearon en este trabajo para el estudio de las muestras obtenidas. Primeramente, describimos los principios de la *Espectroscopia de Emisión Óptica* (EEO), la cual nos ayuda a identificar las especies (elementos, iones o moléculas) que participan en el proceso de erosión catódica para la elaboración de los recubrimientos. Esta técnica se lleva a cabo in-situ, durante el proceso de erosión catódica. Después se describe el sistema de *Microscopia Electrónica de Barrido* (MEB) y a partir de la detección de las emisiones de energía debido a la interacción del haz de electrones con el material de la muestra, es posible la obtención de la composición química de los recubrimientos. Esta técnica se llama espectroscopia de energía dispersiva (EED), y se realiza por medio de un accesorio del MEB. También se describen los principios básicos de la difracción de rayos-X utilizada para identificar las fases presentes en las muestras. Se describe además, la técnica de Espectroscopia de Dispersión Raman (EDR), la cual permite identificar los enlaces presentes en el material, por medio de mediciones de la dispersión inelástica de luz. Todas estas técnicas nos ayudan a formar un “mapa” de la estructura con la cual esta compuesta la muestra de interés.

## 4.2 Espectroscopia de Emisión Óptica

La espectroscopia consiste en la medición e interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética (Figura 4.1) que ocurre en átomos, moléculas y otras especies químicas. La emisión de luz posterior a la excitación de un material es un fenómeno que permite obtener espectros característicos tanto del material excitado como del origen de la excitación. Los mecanismos para lograr que los gases emitan luz o radiación electromagnética cuando son excitados son los siguientes [52]:

- a. Calentando el gas a alta temperatura.
- b. Calentando en la llama los vapores de una sustancia.
- c. Produciendo una descarga eléctrica en el interior de un gas.
- d. Provocando la circulación de corriente eléctrica en un gas a baja presión.

Esta emisión o absorción de radiación se encuentra asociada a los cambios de estados de energía (transiciones de energía) de las especies químicas (átomos, moléculas, iones) y, debido a que cada especie tiene su propio estado energético característico, la espectroscopia puede utilizarse con fines de identificación de especies.

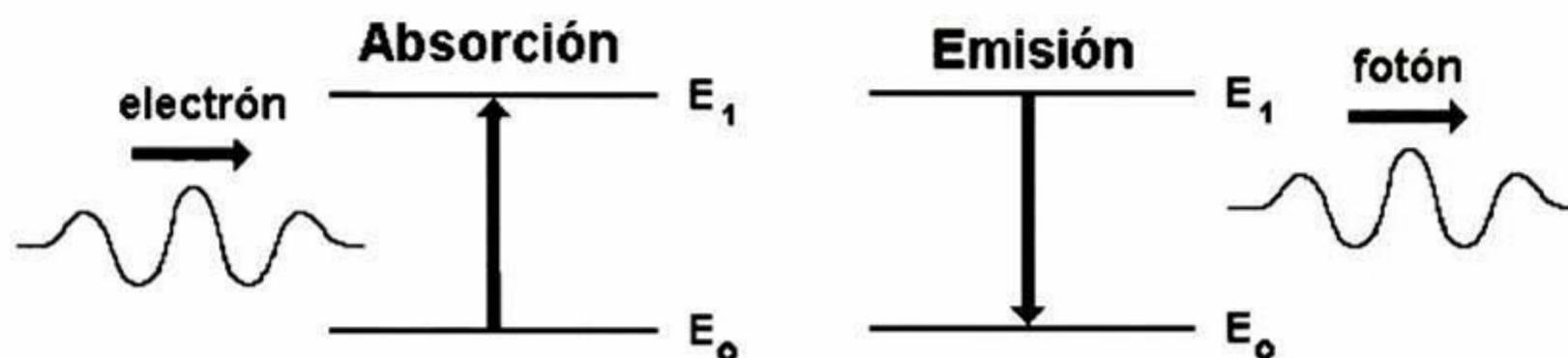


**Figura 4.1** Representación del espectro electromagnético.

En nuestro caso nos importa solamente el proceso de emisión óptica, ya que el plasma generado en el sistema de erosión catódica es una fuente de radiación electromagnética principalmente en la región del visible, ultravioleta y cercano infrarrojo (longitud de onda electromagnética en el rango de 300 a 900 nm).

El proceso de emisión se da cuando un átomo o molécula neutra es ionizada, lo cual puede lograrse a través de la absorción de energía electromagnética o debido a colisiones con otros átomos, iones o electrones. En este proceso las especies químicas absorben una energía  $E_e$

(absorción). Esta energía  $E_e$  transferida se traduce en una ionización de las especies, es decir, en una transición energética (Figura 4.2). En este momento la especie se encuentra en un estado energético inestable excitado, pasando posteriormente a su estado original y emitiendo un paquete de energía electromagnética (fotón). Este fotón es captado por un espectrómetro de emisión óptica y su energía corresponde directamente al cambio de nivel energético de un átomo o una molécula específica.



**Figura 4.2** Proceso de emisión y absorción en un átomo o molécula.

### 4.3 Espectroscopía de Dispersión Raman

Esta técnica está basada en el efecto de dispersión Raman. Este efecto fue descubierto por C. V. Raman en 1928, y se da cuando se hace incidir radiación electromagnética monocromática sobre una molécula, aquí energía y materia interactúan dando lugar a la dispersión de la radiación incidente. En un espectrómetro Raman la muestra es irradiada con una fuente de intensa radiación monocromática, usualmente en la parte visible del espectro (usando luz láser). Cuando se irradia la muestra, por ejemplo consideremos un gas con moléculas diatómicas, predominantemente ocurre la dispersión *Rayleigh*, que es una colisión elástica (el fotón conserva su energía) entre el fotón incidente y la molécula de la muestra. En una proporción mucho menor, puede ocurrir el efecto *Raman*, que es una colisión inelástica (el fotón pierde energía) entre el fotón incidente y la molécula. Debido a esta colisión, la energía vibracional y rotacional de la molécula cambia una cierta cantidad  $\Delta E_m$ . Para que la energía pueda ser conservada, la energía del fotón dispersado,  $h\nu_d$ , debe ser diferente a la energía del fotón incidente,  $h\nu_i$ , por una cantidad igual a  $\Delta E_m$ :

$$h\nu_i - h\nu_d = \Delta E_m \quad (4.1)$$

En esta ecuación  $h$  es la constante de Planck, y  $\nu_i$  y  $\nu_d$  son las frecuencias de la radiación incidente y dispersada, respectivamente. Si la molécula gana energía, entonces  $\Delta E_m$  es positiva y  $\nu_d$  es menor que  $\nu_i$ , dando lugar a las líneas Stokes en el espectro Raman. Si la molécula pierde energía, entonces  $\Delta E_m$  es negativa y  $\nu_d$  es mayor que  $\nu_i$ , dando lugar a las líneas anti-Stokes en el espectro Raman. Este cambio de energía en la molécula se da porque la polarizabilidad de la molécula cambia en vez de permanecer constante, entonces la intensidad de la radiación dispersada variará correspondientemente. La polarizabilidad es el valor del momento dipolar inducido dividido entre la intensidad del campo eléctrico y se refiere a la facilidad de separación de cargas dentro de un campo eléctrico externo.

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (4.2)$$

$\mathbf{P}$  es el vector polarización,  $\mathbf{E}$  es la intensidad de campo eléctrico de la radiación incidente, y  $\alpha$  es la polarizabilidad molecular. Para la investigación de sólidos inorgánicos, la técnica Raman suele ser superior a la espectroscopia infrarroja. Debido a que las energías vibracionales de los enlaces metal-ligando, se encuentran por lo general en el lejano infrarrojo, entre  $100$  y  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de dispersión Raman son fuente de información, y están muy influenciados por la estructura, composición y estabilidad de los compuestos.

#### 4.4 Microscopía Electrónica de Barrido

##### ¿Que son los Microscopios Electrónicos?

Los Microscopios Electrónicos son instrumentos científicos que utilizan un rayo energético de electrones para examinar objetos a escalas muy pequeñas (finas). Este análisis produce la siguiente información:

##### *Topografía*

Las características superficiales de un objeto; su textura; la relación directa entre las características del material y sus propiedades (dureza, reflectividad, etc).

##### *Morfología*

La forma y el tamaño de las partículas que cubren el objeto; la relación directa entre estas estructuras y las propiedades del material (ductilidad, reactividad, resistencia).

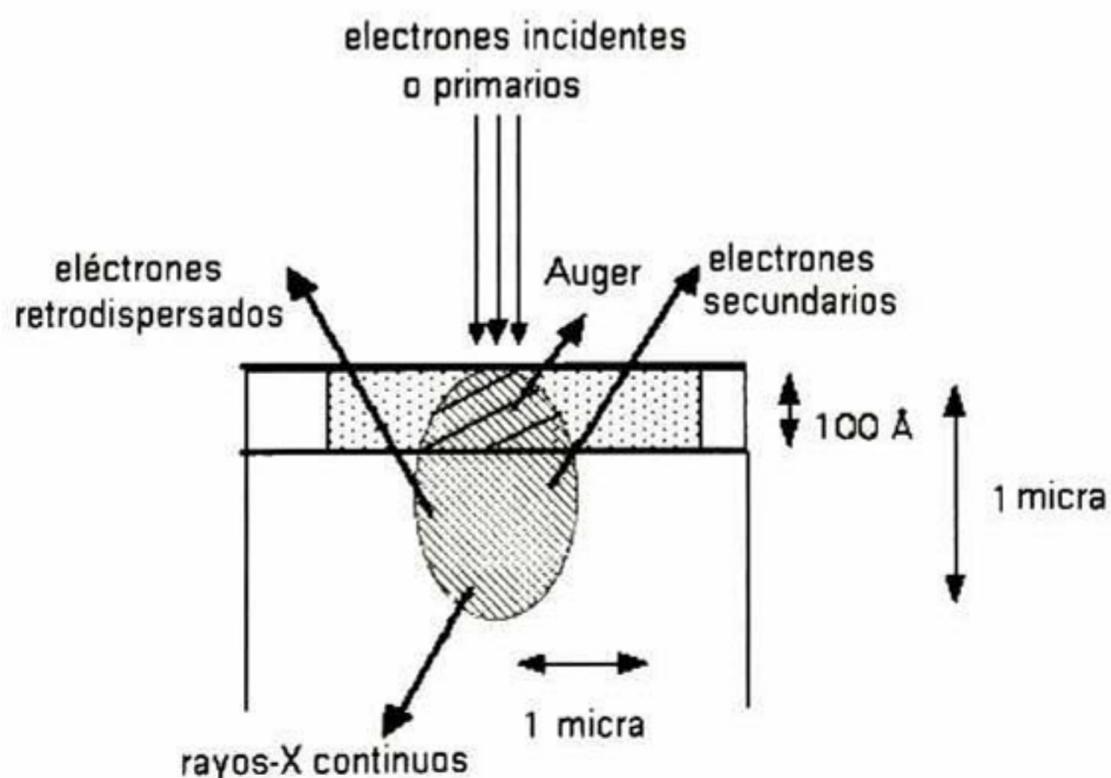
### Composición

Los elementos y compuestos que conforman y la cantidad relativa de estos, y la relación que existe entre la composición y las propiedades del material (punto de fusión, reactividad, dureza).

### Información Cristalográfica

Como están arreglados los átomos en el objeto, la relación directa entre los arreglos de estos átomos y las propiedades del material (conductividad, propiedades eléctricas, resistencia).

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es quizás el instrumento más utilizado en la caracterización de recubrimientos y películas delgadas. Electrones termiónicos\* son emitidos desde un cátodo, que es un filamento de tungsteno, y estos electrones termiónicos son enviados al ánodo. El haz electrónico es enfocado por dos lentes electromagnéticas condensadoras en un rayo con un punto pequeño (spot size, aproximadamente de 50 Å de diámetro). Este rayo o haz de electrones (electrones primarios) llega hasta la muestra e interacciona con ella produciendo una serie de eventos (Figura 4.3). Las interacciones pueden ser de dos clases: (1) eventos elásticos, en el cual se afecta la trayectoria del rayo electrónico al interactuar con la muestra sin alterar la energía de este, y (2) eventos inelásticos, el cual resulta en una transferencia de energía a la muestra, permitiendo la generación de electrones *secundarios*, electrones *Auger*, *rayos-x* característicos y continuos, radiación electromagnética, pares electrón-hueco, fonones y plasmones.



**Figura 4.3** Señales generadas durante la interacción entre el rayo incidente y la muestra en un microscopio electrónico

\* Termoiónicos: electrones que son emitidos desde un filamento con alta temperatura. [TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY, David B. Williams, Plenus Press, pagina 72, 73]

En principio todas estas señales nos pueden dar información sobre la naturaleza del espécimen, como son la forma, composición, estructura cristalina, etc.

### Electrones *secundarios*

Como sabemos proviene de una interacción inelástica, y se producen cuando los electrones primarios interaccionan con los electrones de conducción de la muestra que están débilmente ligados (Streir-wolf, 1959). Los electrones secundarios están definidos como los electrones que son emitidos desde la muestra con una energía menor a 50 eV

### Rayos-X

Durante la interacción inelástica del haz de electrones, los rayos-X pueden formarse por dos procesos distintos: (1) Desaceleración del haz de electrones debido al campo Coulombiano producido por el núcleo atómico, y a electrones ligados fuertemente a él. Esto permite la formación de un espectro continuo, que son los rayos X continuos o *bremsstrahlung*. (2) La interacción del rayo de electrones con un electrón interno puede resultar en la expulsión de éste. Entonces, el átomo queda en un estado excitado con una vacante. La desexcitación ocurre cuando un electrón de otro nivel (un nivel más alto) llena esta vacante. Esta transición se traduce en un lanzamiento de energía desde el átomo mismo, esta energía puede ser en forma de un rayo-X o en el lanzamiento de un electrón Auger. Los rayos X o luz emitida desde el átomo tendrán una energía característica, que es única del elemento de la cual es originada.

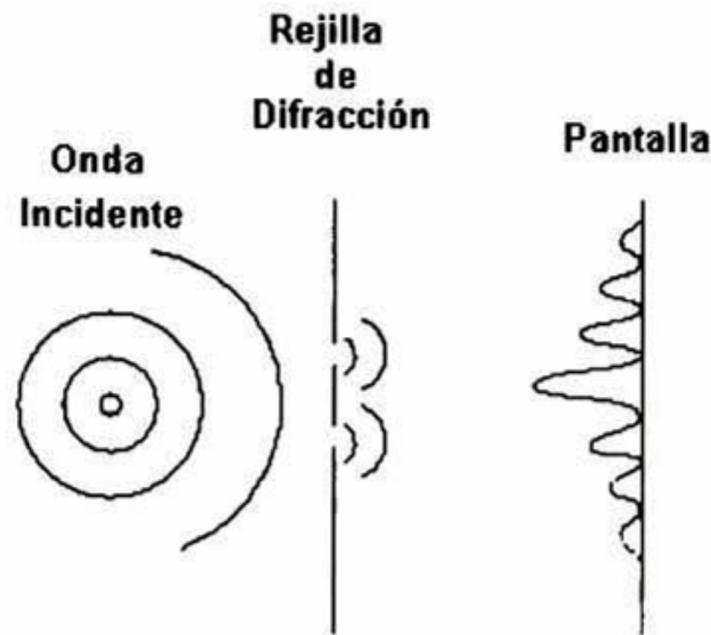
Como dijimos anteriormente cada señal emitida desde la muestra nos da información de las características de ésta. Los Rayos-X emitidos por la muestra pueden ser colectados por un detector y procesados para hacer el análisis químico, o como se conoce en el área de microscopia electrónica: Espectroscopia de energía dispersa de Rayos-X ó (EDS) por sus siglas en ingles.

## 4.5 Difracción de rayos X

Para introducirnos en la técnica de difracción de rayos-X veremos brevemente en que consiste el fenómeno de difracción en general.

La difracción es, junto con la interferencia, un fenómeno típicamente ondulatorio (ondas mecánicas o electromagnéticas). La difracción se observa cuando se distorsiona una onda por uno o "n" obstáculos cuyas dimensiones son comparables a su longitud de onda. Esta onda difractada llega hasta un observador que se encuentra a una distancia grande en comparación con

la anchura de los obstáculos (Figura 4.4). En el dibujo vemos que las ondas difractadas producen señales con diferentes intensidades sobre la pantalla, estas señales pueden ser constructivas y destructivas (picos y valles).



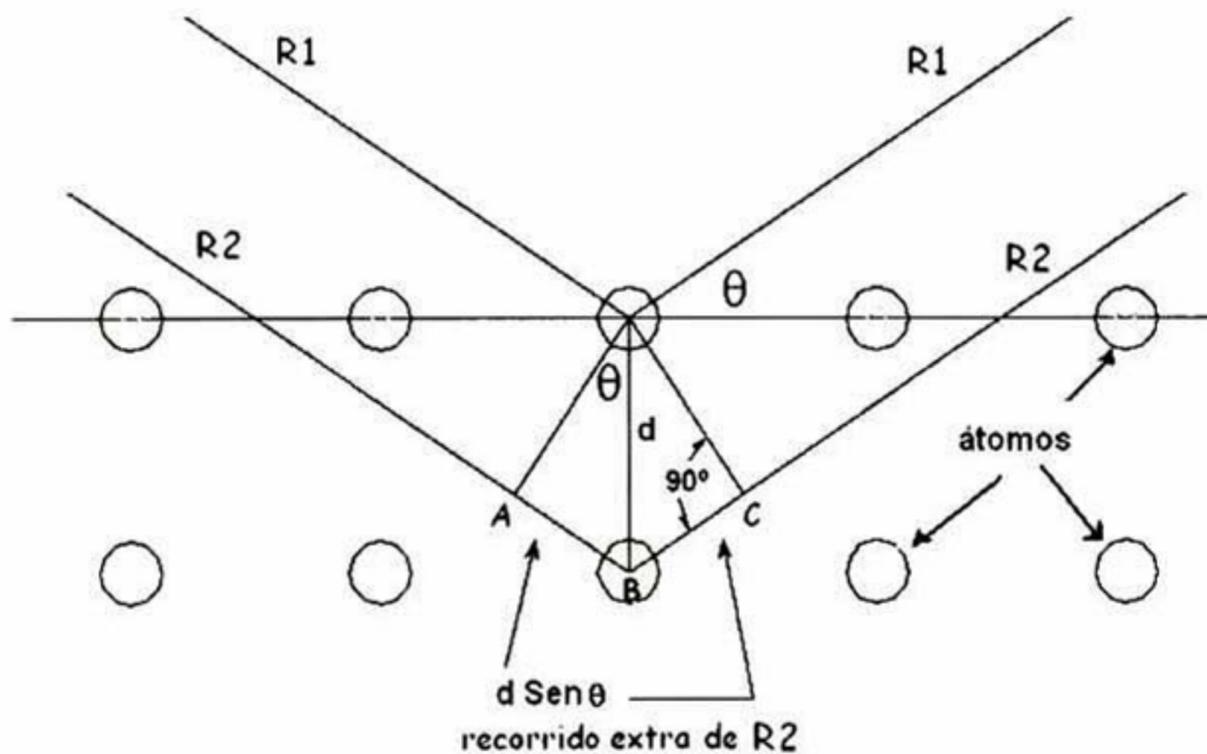
**Figura 4.4** Difracción de una onda debido a una rejilla de difracción con dos rendijas.

La técnica de difracción utiliza como fuente de radiación incidente una fuente de Rayos-X característicos. Estos rayos se producen en un tubo de Rayos-X, que consiste en un tubo largo al vacío, y contiene un cátodo caliente (emisor de electrones) y un ánodo o blanco (target, comúnmente de cobre, molibdeno, cobalto, etc.). Los electrones emitidos son acelerados por medio de un alto voltaje. Cuando el flujo de electrones choca contra el ánodo, la energía cinética de los electrones se convierte en Rayos-X continuos y característicos del material del blanco. Esta emisión de Rayos-X continuos se debe a la desaceleración de los electrones al chocar contra el blanco y perder algo de su energía cinética. En la producción de Rayos-X característicos, la totalidad de la energía electrónica es convertida, de un solo impacto, en fotones, provenientes de la excitación del material del blanco. La relación entre el voltaje de operación y la longitud de onda característica  $\lambda_0$  en ángstrom ( $\text{\AA}$ ), esta dada por la ecuación de Duane-Hunt:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{12393}{V} \quad (4.3)$$

En donde  $V$  es el voltaje o potencia de operación,  $e$  es la carga eléctrica,  $h$  la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz.

En un aparato para medir la difracción de Rayos-X se hace incidir radiación monocromática (de una longitud de onda  $\lambda$  fija) sobre una muestra. Esta muestra es capaz de dispersar la radiación incidente debido a los átomos que la conforman. Esta dispersión produce un patrón de difracción que contiene información sobre la distribución del material dispersor.. En una muestra cristalina los átomos están distribuidos en forma regular, repetitiva y ordenada. (Figura 4.5). En el patrón de difracción de Rayos-X tenemos interferencia tanto constructiva como destructiva, la fórmula que predice cuando la interferencia es constructiva o destructiva donde se involucran tanto la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos-X utilizados en el difractómetro, el ángulo  $\theta$  con que inciden los rayos sobre la muestra, y el espaciamiento interatómico  $d$  de la muestra es la Ley de Bragg que se muestra de manera gráfica en la Figura 4.6:



**Figura 4.5** Representación esquemática de la Ley de Bragg.

En el esquema observamos que los rayos R1 y R2 llegaran a un punto lejano (detector) en comparación con el espacio interplanar  $d$  y con la misma fase (interferencia constructiva), cuando la diferencia de camino recorrido entre R1 y R2 sea igual a  $AB + BC$  y, esta diferencia a la vez sea un múltiplo entero de la longitud de onda del rayo-X, en donde  $\theta$  es el ángulo entre el plano normal y la trayectoria del Rayo-X. Por trigonometría vemos que:

$AB + CD = 2 d \text{ Sen } \theta$  ya que el tramo AB es igual al tramo BC, y esta diferencia debe ser igual a  $n\lambda$ , donde n toma valores enteros positivos. Esta observación nos da como resultado la Ley de Bragg:

$$2d \text{ Sen } \theta = n\lambda, \text{ donde } n = 1, 2, 3 \dots \quad \dots(4.4)$$

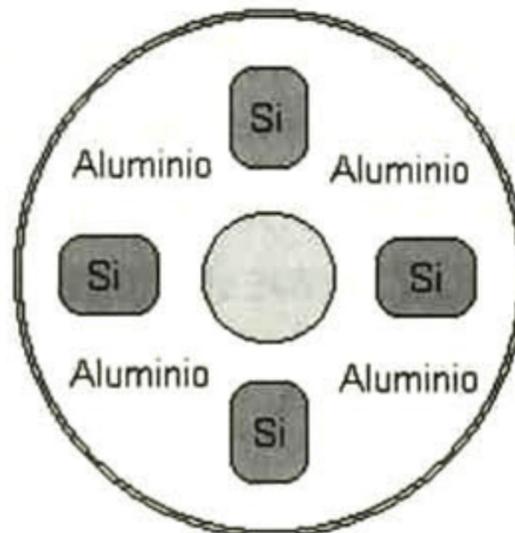
## **Capítulo 5**

### **Descripción de la Experimentación**

## 5.1 Metodología

Los recubrimientos del sistema Si–Al–O–N fueron preparados por la técnica de Erosión Catódica Reactiva CD, utilizando un sistema Sputtering INTERCOVAMEX. Como blanco se usó una pastilla cilíndrica de aluminio de 5.0 cm de diámetro, la cual se cubrió parcialmente con trozos de c-Si, de manera que se definiera una fracción de área Si:Al. Los segmentos (trozos) de oblea de silicio (c-Si) cubren parcialmente el área (área efectiva de erosión) del Blanco de aluminio, como se muestra en la Figura 5.1.

Se utilizó como gas inerte *argón* (INFRA ultra-alta pureza, 99.999% pureza), y como gases reactivos *oxígeno* y *nitrógeno* (INFRA ultra-alta pureza, 99.999% pureza). Los flujos de cada uno de los gases fueron controlados por medio de flujómetros MASS-FLO CONTROLLER MKS INSTRUMENT de masa digitales, esto permite obtener muestras reproducibles. Las distintas series de recubrimientos fabricados, con sus respectivos parámetros se listan más adelante (capítulos 6 y 7) junto con los demás parámetros relevantes de evaporación.



**Figura 5.1** Blanco para co-sputtering, obleas pequeñas de silicio sobre blanco de aluminio.

Se aplicaron diferentes valores de potencial de polarización negativo al sustrato (*substrate bias voltaje*). Esto se hizo con el fin de observar su efecto en la composición química de las muestras [53].

## 5.2 Variables utilizadas en los procesos de crecimiento

### a) Sistema ternario Al – O – N:

Para esto utilizamos un blanco cilíndrico de aluminio de 5.0 cm de diámetro. Como gas inerte (para la erosión catódica) se usó *argón*, y como gas reactivo *nitrógeno*. El sustrato

utilizado fue vidrio Corning. Los recubrimientos fueron desarrollados variando el flujo de nitrógeno, para evaluar el efecto de este parámetro en la estructura y en la composición de las muestras obtenidas.

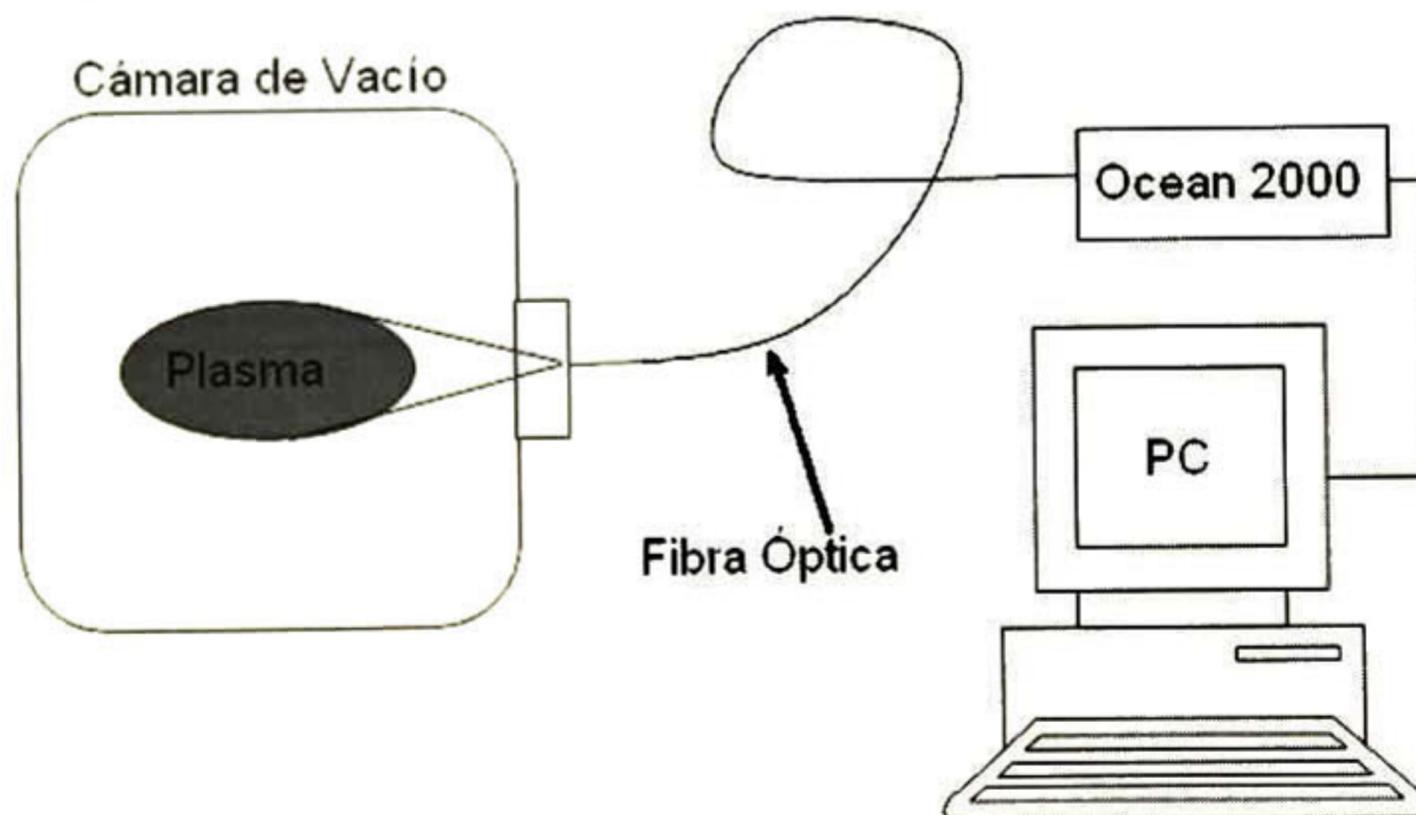
#### b) Sistema cuaternario Si – Al – O – N.

Para esto utilizamos un blanco cilíndrico de aluminio de 5.0 cm de diámetro. Este fue cubierto parcialmente con trozos de c-Si; de manera tal que fueron definidas fracciones de área Si:Al de 60:40, 50:50, y 15:85. Como gas inerte (para la erosión catódica) se usó *argón*, y como gases reactivos *oxígeno* y *nitrógeno*. Los sustratos utilizados fueron vidrio Corning y acero de alta velocidad (HSS). Además un potencial de polarización con valores de 200 a 400 voltios fue aplicado al sustrato.

### 5.3 Caracterización

#### 5.3.1 Espectroscopia de emisión óptica

Durante el proceso de deposición de los recubrimientos, se monitoreó el espectro de emisión óptica (OES) del plasma para detectar las especies involucradas. Se empleó un espectrómetro Ocean Optics 2000 para capturar la emisión por medio de una fibra óptica, y los espectros fueron monitoreados a tiempo real por medio de una computadora personal. Se utilizó de manera regular un tiempo de integración de 300 ms. Como se muestra en la Figura 5.2.



**Figura 5.2** Montaje para el Análisis de emisión óptica del plasma en el proceso de erosión catódica.

## 5.4 Definición de la Nomenclatura para las Muestras

Los parámetros utilizados en el proceso de crecimiento de los recubrimientos están reportados en los capítulos 4 y 5 en forma de Tablas como la siguiente:

**Tabla 5.1** Parámetros de proceso de crecimiento del sistema Si – Al – O – N.

| MUESTRA    | F. ARGÓN (SCCM) | F. OXÍGENO (SCCM) | F. NITRÓGENO (SCCM) | PRESIÓN (MBAR)       | POTENCIA (WATTS) | POTENCIAL SUSTRATO (VOLTIOS) |
|------------|-----------------|-------------------|---------------------|----------------------|------------------|------------------------------|
| 60SO0N20B0 | 20              | 0                 | 20                  | $8.8 \times 10^{-2}$ | 30               | 0                            |

Este es un ejemplo de la tabla donde se enlistan los parámetros que se utilizaron en el proceso de crecimiento de nuestros recubrimientos. En la etiqueta asignada a las muestras de la forma 60SO0N20B0, el primer número (60) significa el porcentaje de área cubierta por el silicio (área efectiva), en este caso 60 % de área cubierta por c-Si. S significa *sample* o muestra, O0 se refiere al flujo de oxígeno, en este caso es cero, es decir, durante el proceso el oxígeno no se suministra a la cámara de vacío. N20 se refiere al flujo de nitrógeno, para este caso es 20 centímetros cúbicos estándar por minuto ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) (sccm por sus siglas en ingles). B0 se refiere al potencial aplicado al sustrato, B es por Bias Voltaje, en este caso es cero. Los parámetros utilizados en la fabricación de recubrimientos se presentan en el capítulo de resultados y discusión.

# **Capítulo 6**

## **Resultados y Discusión**

## 6.1 Resultado y Discusión del Sistema Al – O – N

Para el crecimiento de películas del sistema Si – Al – O – N, primeramente fabricamos películas del sistema ternario Al – O – N, ya que éste es un subsistema del cuaternario Si-Al-O-N. Este estudio permite adicionalmente conocer el comportamiento del sistema de evaporación e identificar los posibles problemas en la fabricación de estos materiales. Para la fabricación de estas películas utilizamos un blanco de aluminio de alta pureza de 5 cm de diámetro, y los parámetros de proceso que se listan en la Tabla 6.1.

**Tabla 6.1** Parámetros de proceso de crecimiento del sistema Al – O – N.

| MUESTRA  | FRACCIÓN DE ÁREA Si:Al | FLUJO ARGÓN (SCCM) | FLUJO OXIGENO (SCCM) | FLUJO NITRÓGENO (SCCM) | PRESIÓN (MBAR)       | POTENCIA (WATTS) | POTENCIAL SUSTRATO (VOLTIOS) |
|----------|------------------------|--------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------|------------------------------|
| 0SO0N2B0 | 0                      | 20                 | 0                    | 2                      | $7.0 \times 10^{-2}$ | 100              | 0                            |
| 0SO0N4B0 | 0                      | 20                 | 0                    | 4                      | $7.2 \times 10^{-2}$ | 100              | 0                            |
| 0SO0N8B0 | 0                      | 20                 | 0                    | 8                      | $7.1 \times 10^{-2}$ | 100              | 0                            |

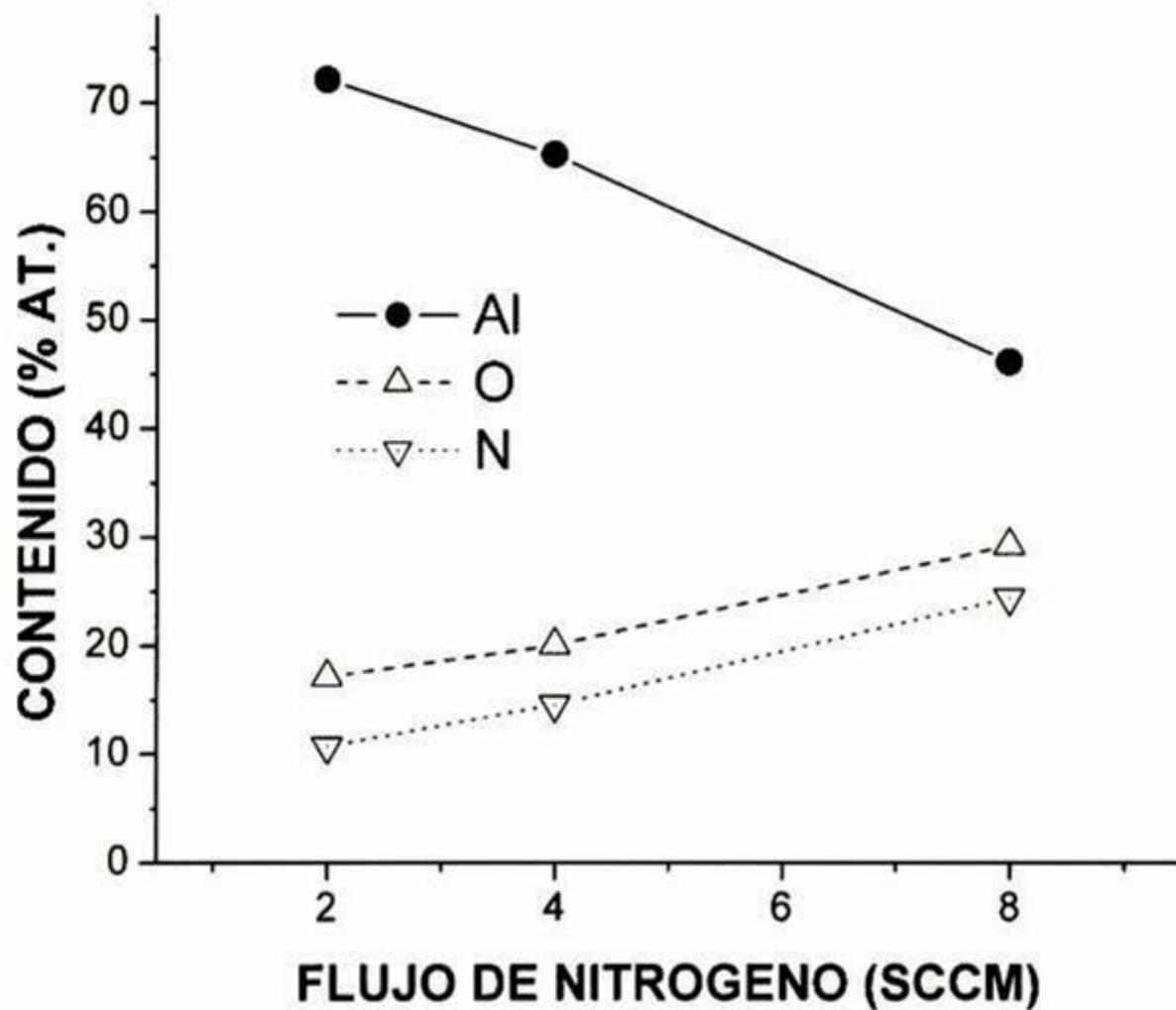
Después de obtener los recubrimientos, se analiza la composición química de las muestras. Esto se hace con la finalidad de relacionar la dependencia de la composición química con el flujo de gases suministrados a la cámara, en este caso argón y nitrógeno. La composición química de elementos participantes en el proceso, que esta dada en porcentaje atómico, se lista en la Tabla 6.2:

**Tabla 6.2** Composición química elemental del sistema Al – O – N.

| MUESTRA  | CONTENIDO DE Si (% AT.) | CONTENIDO DE Al (% AT.) | CONTENIDO DE O (% AT.) | CONTENIDO DE N (% AT.) |
|----------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| 0SO0N2B0 | 0                       | 75.85                   | 12.76                  | 11.39                  |
| 0SO0N4B0 | 0                       | 56.84                   | 23.42                  | 19.74                  |
| 0SO0N8B0 | 0                       | 46.24                   | 29.32                  | 24.44                  |

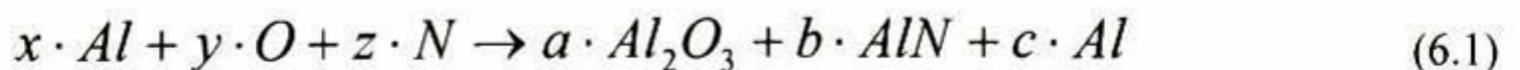
Como se puede observar, de la información de las Tablas 6.1 y 6.2, cuando se incrementa el flujo de nitrógeno, aumenta el contenido atómico de nitrógeno en las muestras. Es importante mencionar que el aumento del contenido atómico de nitrógeno en las muestras va acompañado de un cierto contenido atómico de oxígeno. Es decir, el contenido atómico de oxígeno aumenta

cuando el flujo de nitrógeno aumenta (Figura 6.1). El oxígeno entra en las muestras como un contaminante proveniente, posiblemente, de humedad en los gases y/o de alguna fuga. Este fenómeno de contenido de impurezas de oxígeno en películas de nitruros ha sido reportado por varios autores [54,55], y se debe a que la red de aluminio es propensa a atrapar oxígeno durante el proceso de crecimiento de las películas delgadas. Resultados similares han sido observados en nuestros laboratorios, en otras investigaciones, trabajando en la fabricación de TiN, TiAlN, etc., por erosión catódica reactiva [56].



**Figura 6.1** Composición química de las muestras en función del flujo de nitrógeno introducido a la cámara de evaporación.

Suponiendo que el material es una mezcla de las fases  $Al_2O_3$ , AlN y Al; tomando los contenidos atómicos de la Tabla 6.2 y aplicando la ecuación de estequiometría:

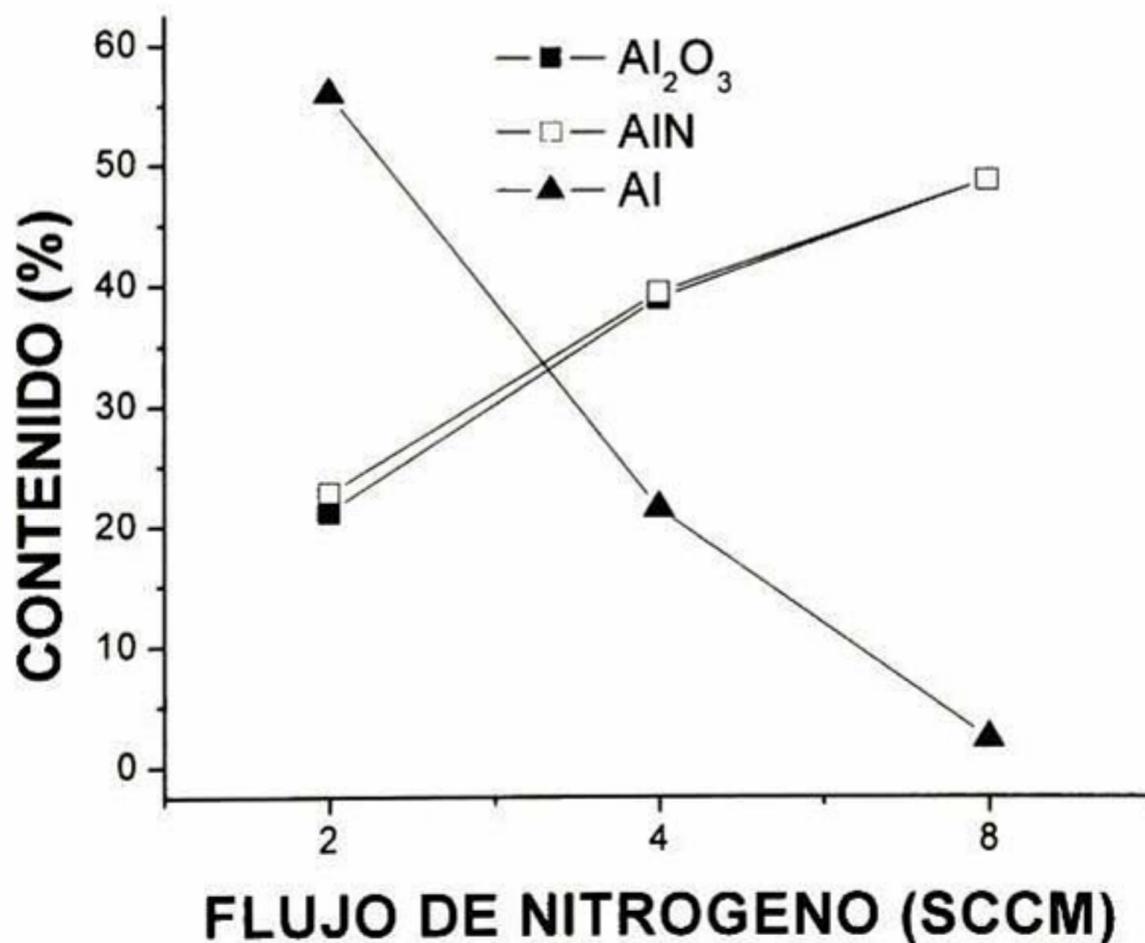


Donde  $x$ ,  $y$ , y  $z$  son los contenidos atómicos de Al, O y N, respectivamente. Y  $a$ ,  $b$  y  $c$  son las proporciones de  $Al_2O_3$ , AlN y Al, podemos generar la siguiente Tabla 6.3:

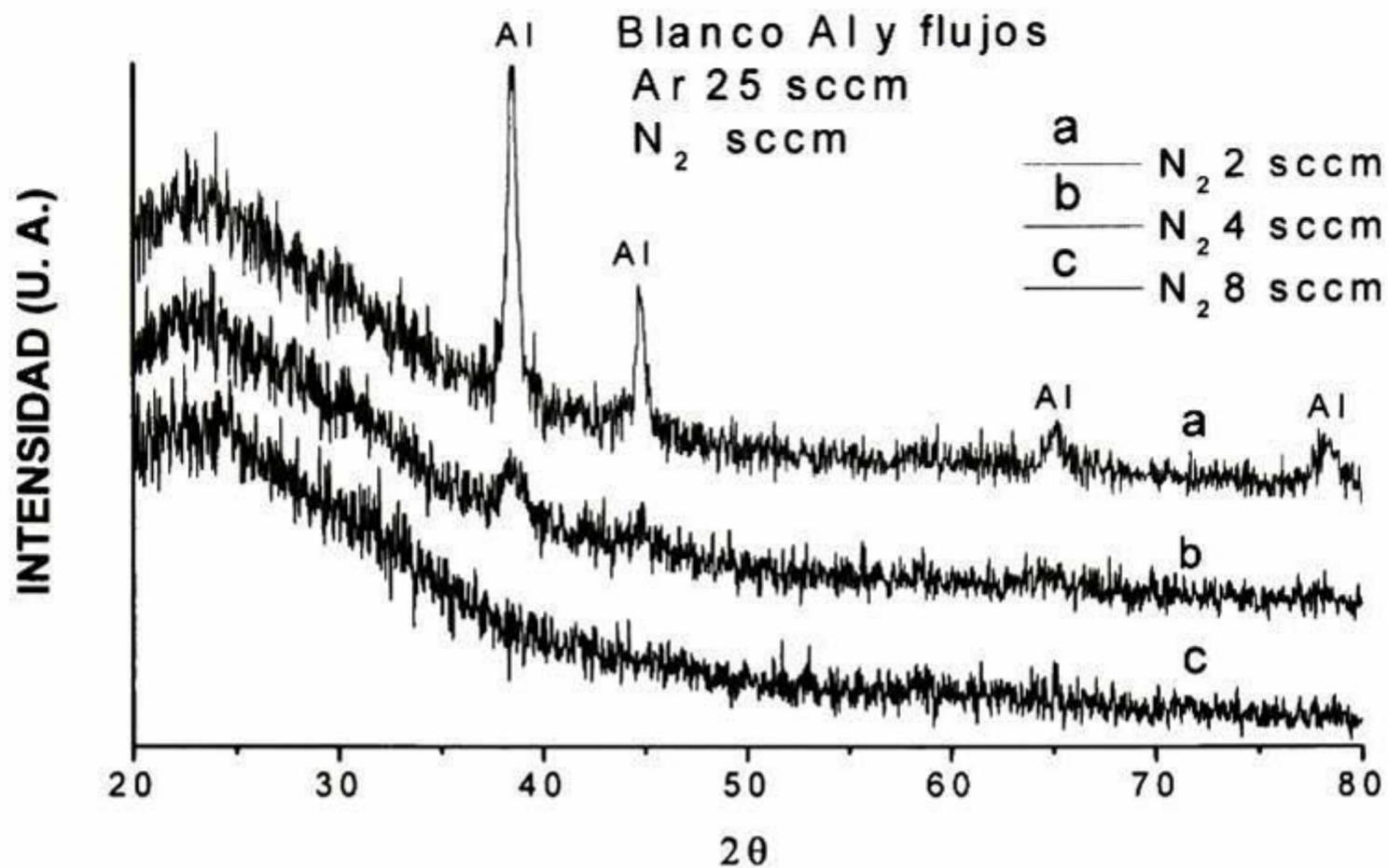
**Tabla 6.3** Composición química (en porcentaje) en términos de las fases de alúmina, nitruro de aluminio y aluminio, obtenidas a partir de cálculos estequiométricos.

| MUESTRA  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | AlN  | Al   |
|----------|--------------------------------|------|------|
| 0SO0N2B0 | 21.3                           | 22.7 | 56.0 |
| 0SO0N4B0 | 39.0                           | 39.5 | 21.5 |
| 0SO0N8B0 | 48.9                           | 48.9 | 2.2  |

En la Tabla 6.3 observamos que las cantidades de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y de nitruro de aluminio (AlN) aumentan conforme el flujo de nitrógeno aumenta en la cámara de proceso, y que la cantidad de aluminio decrece en las muestras. En la Figura 6.2 observamos que la cantidad de alúmina y de nitruro de aluminio varían de manera paralela, mientras que la cantidad de aluminio decae considerablemente. Es claro que en el material, la proporción entre alúmina y nitruro de aluminio se mantiene aproximadamente iguales, y el exceso de aluminio se segrega formando partículas metálicas. Cuando se tiene una proporción de 50:50 entre éstos dos compuestos, las partículas de aluminio desaparecen.



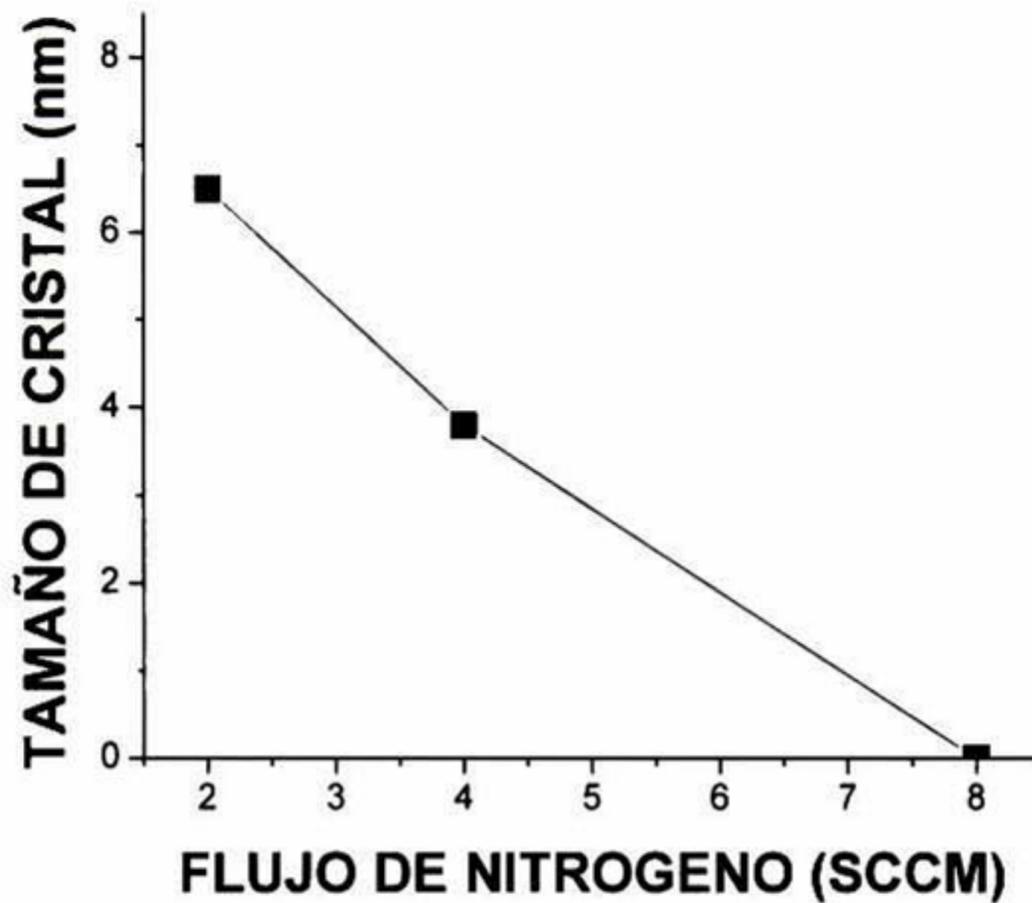
**Figura 6.2** Variación de composición de las muestras (Al-O-N) en función del flujo de nitrógeno.



**Figura 6.3** Difractogramas de rayos X donde se presentan los resultados de las películas del sistema Al-O-N.

Para analizar la estructura que presentan estas películas se realizaron mediciones por difracción rayos X. Estos resultados se muestran en la Figura 6.3, donde se observa una relación entre la cristalinidad de las muestras y la cantidad de flujo de nitrógeno que se utilizó en el proceso de crecimiento. En la Figura 6.3 se muestran los difractogramas de las muestras 0SO0N2B0, 0SO0N4B0 y 0SO0N8B0, respectivamente en orden descendente. La primera curva (la superior) corresponde a la muestra 0SO0N2B0. En esta se observan claramente los picos característicos de DRX correspondientes al aluminio [JCPDS powder diffraction file 04-0787]. Esto se debe al alto contenido de aluminio metálico que se encuentra en la muestra, que para esta película es del 56.0 %. La película 0SO0N4B0 que da como resultado el segundo patrón de difracción, con un flujo de nitrógeno de 4 cm<sup>3</sup>/min, muestra una disminución en los picos de difracción de rayos X debidos al aluminio metálico. Esto se debe a que el contenido atómico de aluminio es menor que en la primera muestra (21.5 %), y además hay una evidente disminución del tamaño de los cristales de aluminio observado por el aumento del ancho promedio de los picos de difracción (ver Figura 6.4). Por último, se presenta un difractograma de una película totalmente amorfa, muestra 0SO0N8B0, lo que concuerda con los resultados de análisis químico, en donde el contenido atómico de aluminio metálico presente en esta película es de 2.2 %. En

este punto, podemos suponer que el material de este recubrimiento es básicamente alúmina y nitruro de aluminio en proporciones iguales, y ambas en fase amorfa.



**Figura 6.4** Evolución del tamaño de los nanocristales de aluminio metálico en los recubrimientos del sistema Al-O-N.

En resumen, observamos que los picos característicos del aluminio van disminuyendo conforme el flujo de nitrógeno aumenta. También, observamos que aparecen considerables concentraciones de oxígeno, las cuales van en aumento conforme el flujo de nitrógeno se incrementa. Con estos resultados, tenemos evidencia clara de la formación final de un material amorfo.

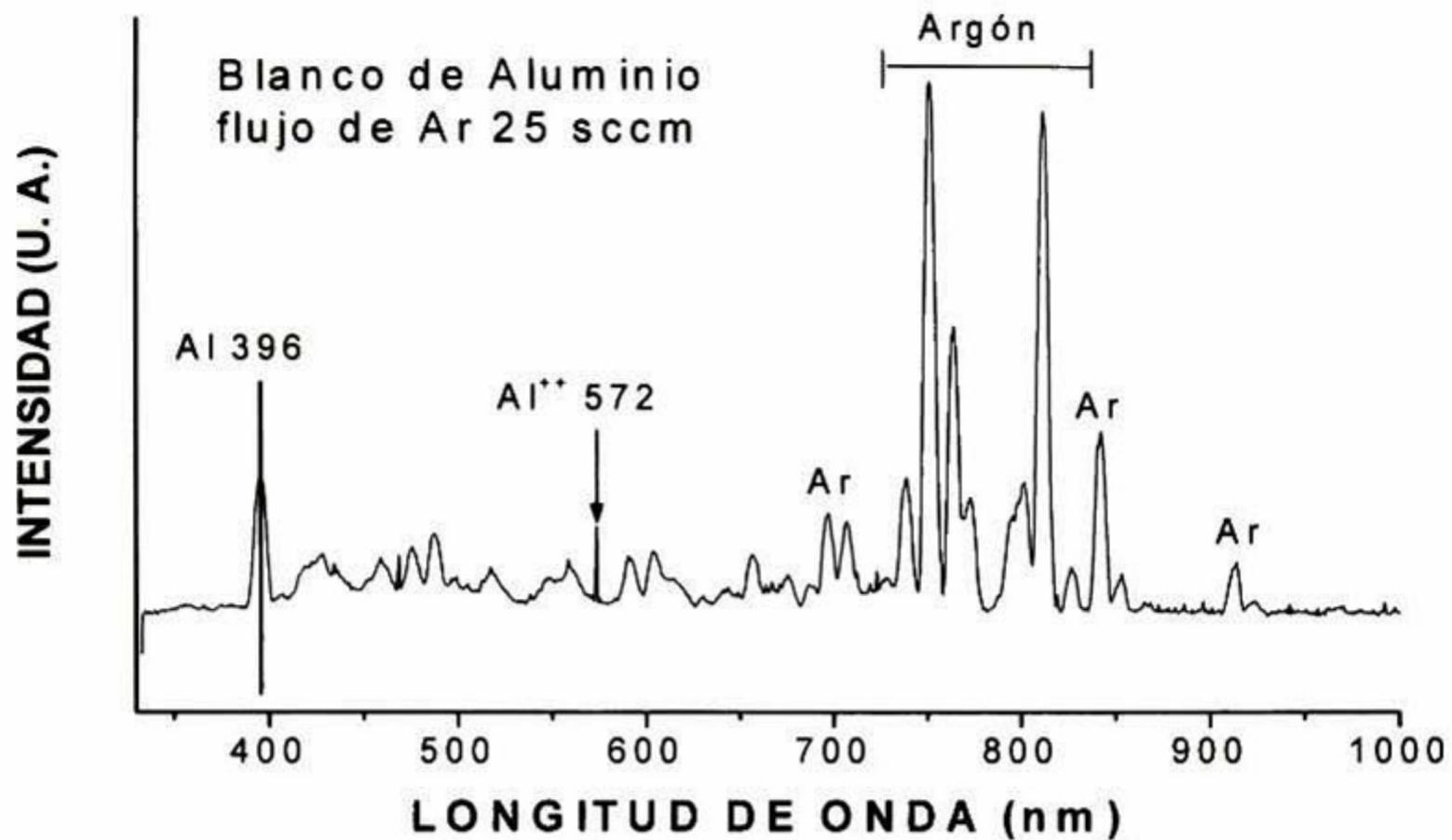
El oxígeno presente en las muestras puede ser debido a dos factores, como son:

- Oxígeno en la cámara: puede ser debido a una fuga o proveniente de humedad de los gases introducidos.
- Oxidación al exponer las películas al medio ambiente; esta acción puede ocasionar que el oxígeno presente en la atmósfera reaccione con el aluminio que se encuentra en la película, ocasionando un aumento en el contenido de oxígeno conforme el tiempo de exposición al medio ambiente aumenta, es decir, oxidación por envejecimiento [54].

El inciso b) no fue nuestro caso, ya que las películas fueron medidas por EDS en dos ocasiones, cada una con una diferencia de algunos meses, y presentaron las mismas concentraciones de aluminio, oxígeno y nitrógeno. Podemos proponer como explicación a este fenómeno que, debido a la alta reactividad del aluminio con el oxígeno, la cual puede incrementarse aún más en la presencia del nitrógeno ionizado durante la erosión catódica, que el oxígeno residual presente en la cámara es atrapado por el recubrimiento durante la evaporación. N. Farkas et. al. observaron un efecto similar de oxidación en presencia de nitrógeno en películas de ZrN, HfN y TiN depositadas por erosión catódica [57]. Ellos proponen que el nitrógeno es responsable de suprimir los efectos de acumulación de carga espacial y de incrementar la razón de oxidación. Las tendencias de sus datos les sugieren que con la adición de nitrógeno en el plasma, ocurren cambios estructurales en las películas acompañados de modificaciones de las propiedades eléctricas de las películas. Sugieren que la presencia de un alto contenido de nitrógeno en la cámara de evaporación (y el plasma), modifica los sitios de enlace o atrapamiento para las cargas positivas, provocando un atrapamiento preferencial por los iones de oxígeno. Aún más, proponen que es posible que una vez que el nitrógeno es reemplazado en la red por oxígeno, suceden reacciones con protones liberados de radicales OH durante la oxidación para formar especies de amoníaco.

Para monitorear el plasma formado durante el proceso de erosión catódica, y poder obtener información de las especies (emisoras de luz) presentes en el mismo, utilizamos la técnica de espectroscopia de emisión óptica. Para cada proceso de fabricación de las muestras se realizaron mediciones de espectro de emisión óptica, utilizando para esto el equipo y montaje que se muestra en el capítulo de caracterización (Página 43).

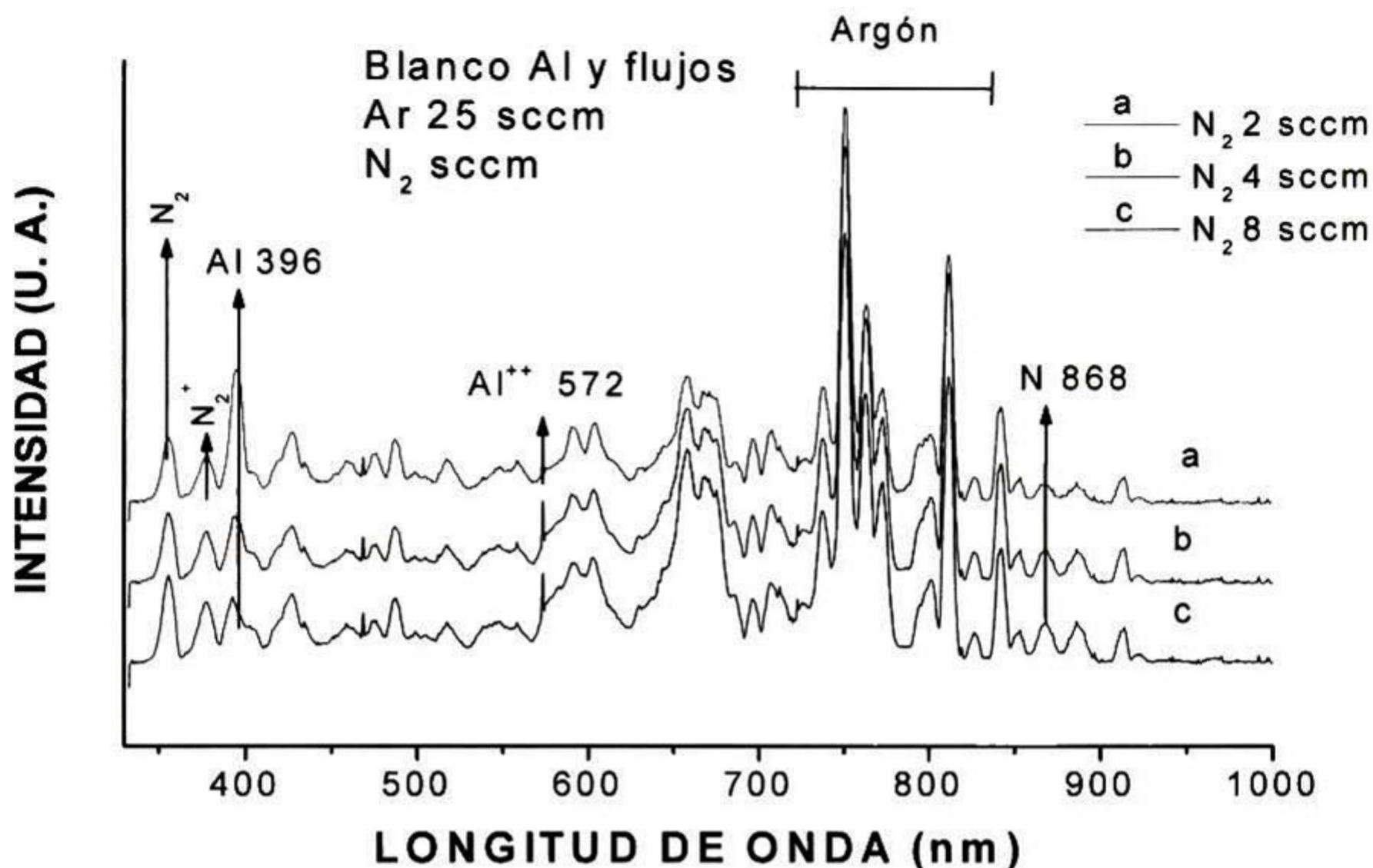
Primeramente, presentamos un espectro de emisión óptica de un blanco de aluminio, el cual se utilizó durante todo el desarrollo de esta tesis; usando como gas de proceso únicamente argón (Figura 6.5). Este es un proceso en el modo metálico, es decir, el flujo de gases reactivos durante el proceso de erosión catódica es cero.



**Figura 6.5** Espectro de emisión óptica del plasma en un proceso de erosión catódica en modo metálico, evaporándose solo aluminio con atmósfera de argón.

En la Figura 6.5 observamos claramente la señal que corresponde al aluminio (Al en estado base a 396 nm y Al<sup>++</sup> doblemente ionizados los 572 nm), para este caso las razones de deposición son altas.

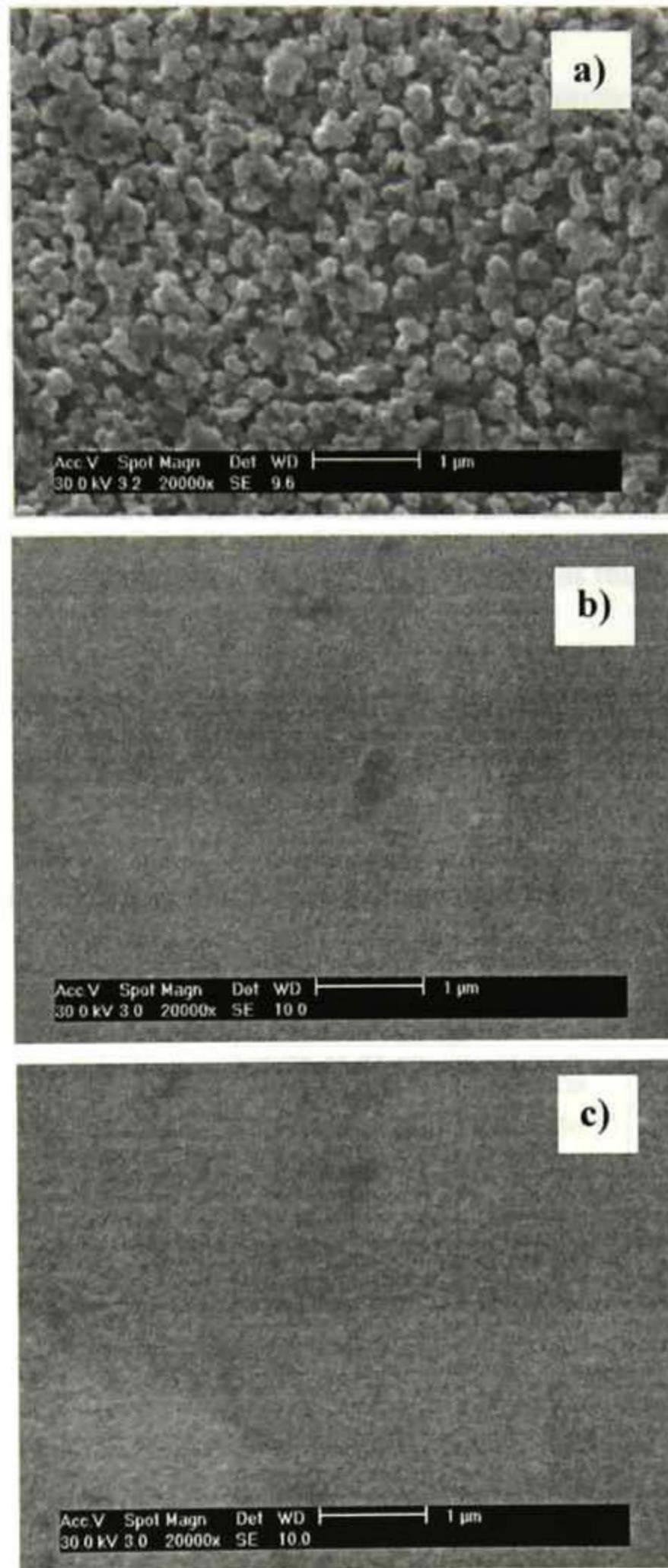
En la Figura 6.6 se muestran los espectros de emisión obtenidos durante el proceso de fabricación de las muestras 0SO0N2B0, 0SO0N4B0 y 0SO0N8B0, en donde se observan las señales correspondientes al N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, N y Al que se encuentran en las longitudes de onda 375, 391, 868 y 396 nm, respectivamente [58,59]. Se observa que los espectros de emisión óptica pueden explicar el comportamiento obtenido por mediciones de difracción de rayos X. Conforme aumenta el flujo de nitrógeno, el pico de aluminio (396 nm) disminuye, lo que refleja una concentración cada vez menor de aluminio y un aumento en el contenido de oxígeno y nitrógeno en los recubrimientos. La concentración de aluminio elemental en estas muestras va desde 72.2 hasta 42.2 en % atómico.



**Figura 6.6** Espectros de emisión óptica para diferentes flujos de nitrógeno de las muestras del sistema Al-O-N.

Con respecto a los picos de oxígeno que se podrían presentar en los espectros de emisión, éstos no fueron detectados ya que el pico principal de oxígeno que se encuentra en 844.63 nm se localiza muy junto a dos señales intensas de argón, 840.82 nm y 842.46 nm [58]. Para poder definir mejor estos picos de emisión se requiere de un espectrómetro con mayor resolución acoplado al sistema de evaporación.

En las imágenes de la Figura 6.7 se presentan las micrografías de las muestras (a) 0SO0N2B0, (b) 0SO0N4B0, (c) 0SO0N8B0, obtenidas por microscopía electrónica de barrido con ampliaciones de 20,000 X, en el modo de electrones secundarios. Observamos que la muestra 0SO0N2B0 corresponde a una película con alta rugosidad, posiblemente debido a la alta concentración de aluminio metálico (56 %), mientras que las fases amorfas de AlN y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocupan el 44 %. A medida que la fracción de fase metálica disminuye, las películas se vuelven menos rugosas. Las películas 0SO0N4B0 y 0SO0N8B0 muestran una superficie más lisa ya que las fases amorfas de AlN y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son las dominantes (aproximadamente el 98 %).



**Figura 6.7** Micrografías de las muestras (a) 0SO0N2B0, (b) 0SO0N4B0, (c) 0SO0N8B0, obtenidas por microscopía electrónica de barrido con ampliaciones de 20,000 X, en el modo de electrones secundarios.

## 6.2 Resultados y Discusión del Sistema Si-Al-O-N

Después de hacer el análisis del sistema Al – O – N, y comprender como se comporta el proceso de erosión catódica, el siguiente paso fue fabricar recubrimientos utilizando todos los elementos que se presentan en el sistema Si – Al – O – N. Para esto utilizamos un blanco cilíndrico de aluminio de 5.0 cm de diámetro. Este fue cubierto parcialmente con fragmentos de c-Si; de manera tal que fueron definidas fracciones de área Si:Al de: 60:40, 50:50, y 15:85. Como gas inerte (para la erosión catódica) se usó argón, y como gases reactivos oxígeno y nitrógeno. Los sustratos utilizados fueron vidrio Corning y acero de alta velocidad (HSS). Los recubrimientos fueron desarrollados variando parámetros de crecimiento que permitieran evaluar el efecto de los mismos en la estructura y en la composición de las muestras.

### 6.2.1 Recubrimientos de Si-Al-O fabricados con un blanco de Si:Al (60:40) en atmósfera de argón-nitrógeno-oxígeno

Los parámetros utilizados para el desarrollo de las muestras se listan en la Tabla 6.1.

**Tabla 6.4** Parámetros de proceso de crecimiento del sistema Si – Al – O, donde la proporción Si:Al en el blanco es de 60:40

| MUESTRA    | FLUJO DE ARGÓN (SCCM) | FLUJO DE OXÍGENO (SCCM) | FLUJO DE NITRÓGENO (SCCM) | PRESIÓN ( MBAR)      | POTENCIA (WATTS) | POTENCIAL SUSTRATO (VOLTIOS) |
|------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------|------------------|------------------------------|
| 60SO3N8B0  | 25                    | 3                       | 8                         | $1.0 \times 10^{-1}$ | 33               | 0                            |
| 60SO3N10B0 | 25                    | 3                       | 10                        | $1.0 \times 10^{-1}$ | 35               | 0                            |
| 60SO3N12B0 | 25                    | 3                       | 12                        | $1.0 \times 10^{-1}$ | 33               | 0                            |

Todos los parámetros de evaporación permanecen constantes, con la excepción del flujo de nitrógeno. Esto se hizo con el propósito de observar como cambia la composición de los recubrimientos cuando el flujo de nitrógeno aumenta. La potencia suministrada al proceso fue la máxima que el sistema soportó. Es decir, 35 watts de potencia, debido a que a mayores potencias de proceso (potencia de erosión catódica de corriente directa aplicada al blanco) se presenta la formación de arcos o descargas eléctricas. En estas condiciones de arqueo continuo, el proceso se vuelve muy inestable, debido a dos factores:

- a) En el modo reactivo de erosión catódica en que se está llevando el proceso de crecimiento, se forma una capa de un compuesto (óxido, nitruro u oxinitruro de aluminio, dependiendo de los gases reactivos utilizados en el proceso de erosión catódica) sobre la superficie del blanco [60]. Esto promueve la formación de una superficie aislante (de baja conductividad eléctrica), lo cual se traduce en la acumulación de carga en dicha superficie.
- b) Otra fuente de creación de arcos es el modo de co-erosión catódica, donde los trozos de c-Si, no son buenos conductores de corriente. Como sabemos en la técnica de erosión catódica CD el blanco debe ser de un material conductor [61].

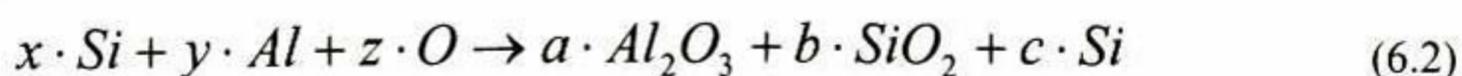
En la Tabla 6.5 se lista la composición química por EED (EDS) de cada una de las muestras presentadas arriba.

**Tabla 6.5** Composición química elemental realizada por Espectroscopia de Energía Dispersiva, donde la proporción Si:Al en el blanco es de 60:40.

| MUESTRA    | CONTENIDO DE SI (% AT.) | CONTENIDO DE Al (% AT.) | CONTENIDO DE O (% AT.) | CONTENIDO DE N (% AT.) |
|------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| 60SO3N8B0  | 25.89                   | 13.25                   | 61.09                  | 0                      |
| 60SO3N10B0 | 25.51                   | 13.03                   | 61.45                  | 0                      |
| 60SO3N12B0 | 28.51                   | 10.41                   | 61.08                  | 0                      |

Como se muestra en la Tabla 6.5, si el flujo de nitrógeno es de 8, 10 o 12 sccm, la incorporación de nitrógeno en las muestras no se presenta; mientras que el contenido de oxígeno es bastante alto. El oxígeno desplaza al nitrógeno, o este último funciona como promotor de la incorporación de oxígeno [57]. El alto contenido de oxígeno en estas películas ocurre porque la red de nitruro de aluminio es propensa a atrapar oxígeno durante el proceso de crecimiento de las películas delgadas [54]. Es importante mencionar que los tiempos de crecimiento de cada muestra fueron de 5 horas, ya que la potencia aplicada fue relativamente baja (30 watts), y el proceso se llevó a cabo en modo reactivo. Debido a la baja razón de deposición, las películas obtenidas fueron muy delgadas. Esto lo pudimos constatar observando las gráficas de EED, en donde vemos en algunos casos la contribución de elementos del sustrato.

Suponiendo que el material es una mezcla de las fases  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Si. Además, tomando los contenidos atómicos de la Tabla 6.5 y aplicando la siguiente ecuación:

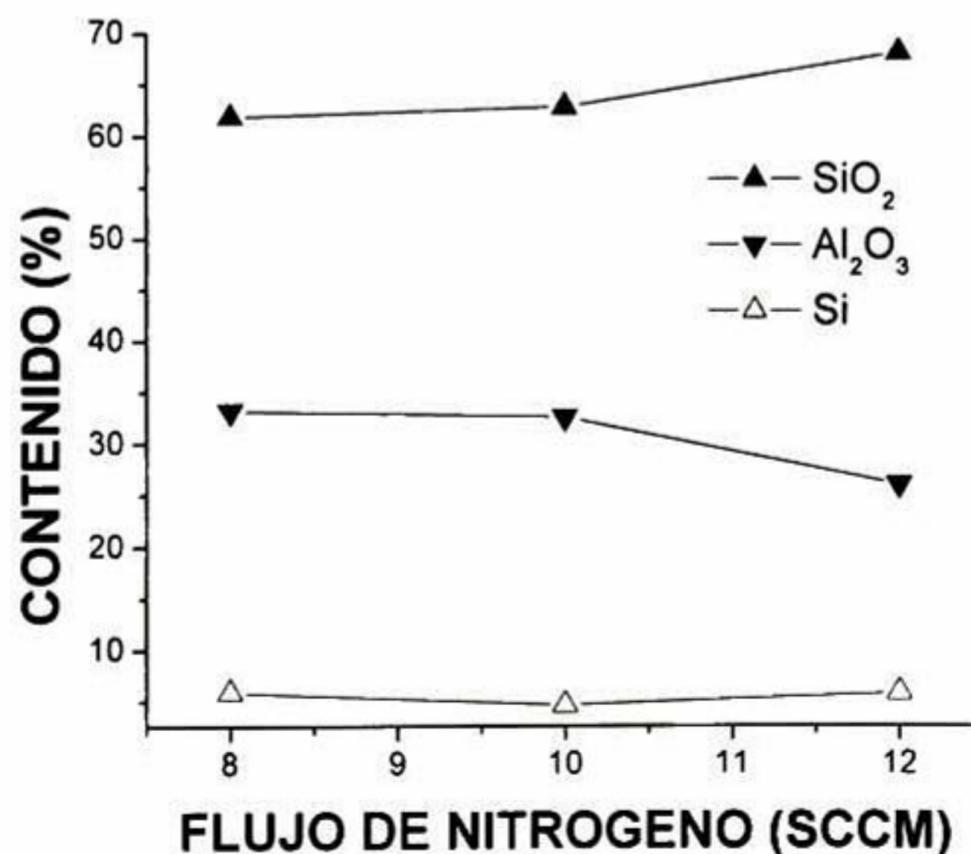


Donde  $x$ ,  $y$ , y  $z$  son los contenidos atómicos de Si, Al y O, respectivamente. Y  $a$ ,  $b$  y  $c$  son las proporciones de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y Si. Los resultados de los datos obtenidos por los cálculos estequiométricos son mostrados en la siguiente Tabla 6.6:

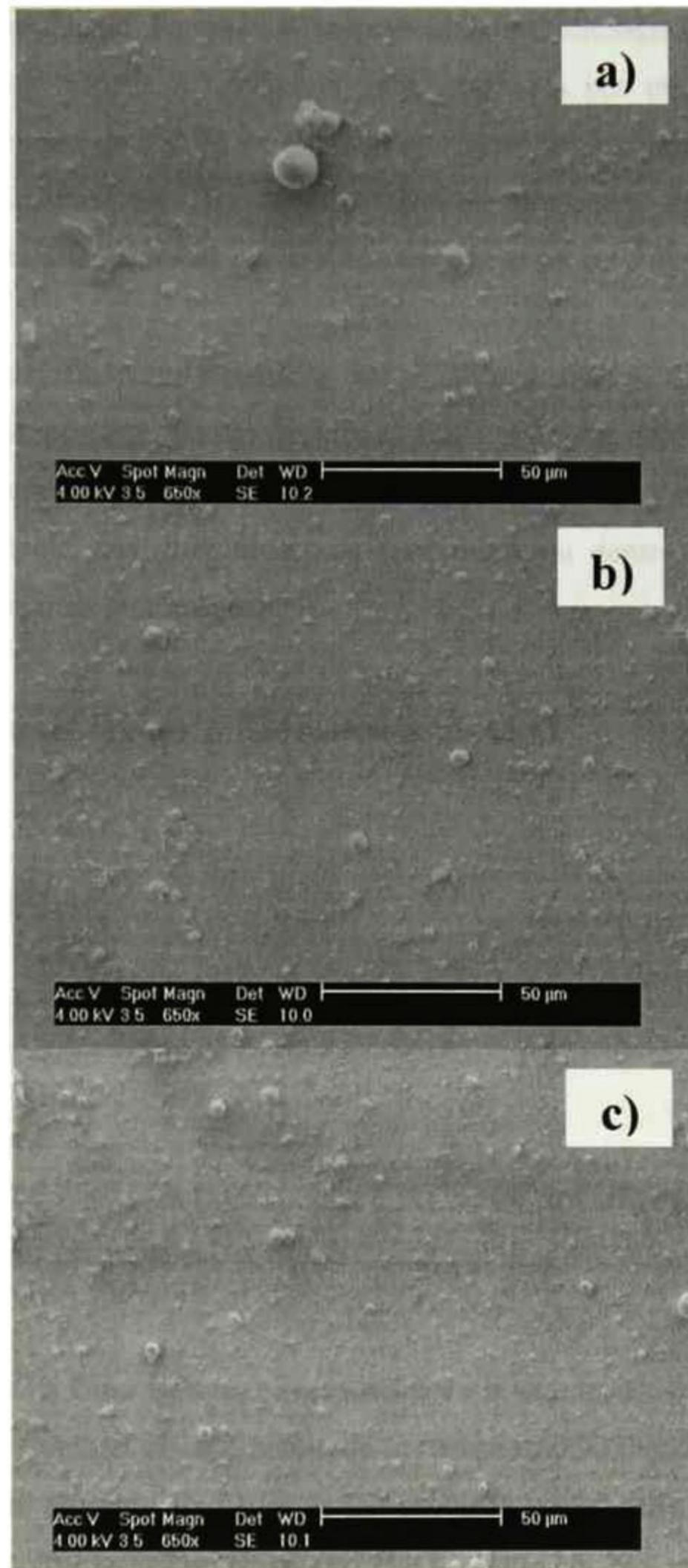
**Tabla 6.6** Composición química (en porcentaje) del sistema Si – Al – O en términos de las fases de sílice, alúmina y silicio, obtenida a partir de cálculos estequiométricos.

| MUESTRA    | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Si   |
|------------|----------------|-------------------------|------|
| 60SO3N8B0  | 61.82          | 33.13                   | 5.82 |
| 60SO3N10B0 | 62.86          | 32.58                   | 4.56 |
| 60SO3N12B0 | 68.20          | 26.03                   | 5.78 |

En la Tabla 6.6 observamos que las cantidades de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y silicio se mantienen aproximadamente paralelas cuando aumenta el flujo de nitrógeno en la cámara de proceso. En la Figura 6.8, observamos que la cantidad de sílice varía de aproximadamente 62 a 68 %, mientras que la cantidad de alúmina disminuye de 33 a 26%, cuando se incrementa el flujo de nitrógeno de 8 a 12 sccm. Mientras que el contenido de silicio se mantiene aproximadamente constante alrededor de 5 %. Lo anterior es para las muestras 60SO3N8B0, 60SO3N10B0 y 60SO3N12B0.



**Figura 6.8** Variación de composición de las muestras en función del flujo de nitrógeno, la razón Si-Al se mantiene constante de 60:40.

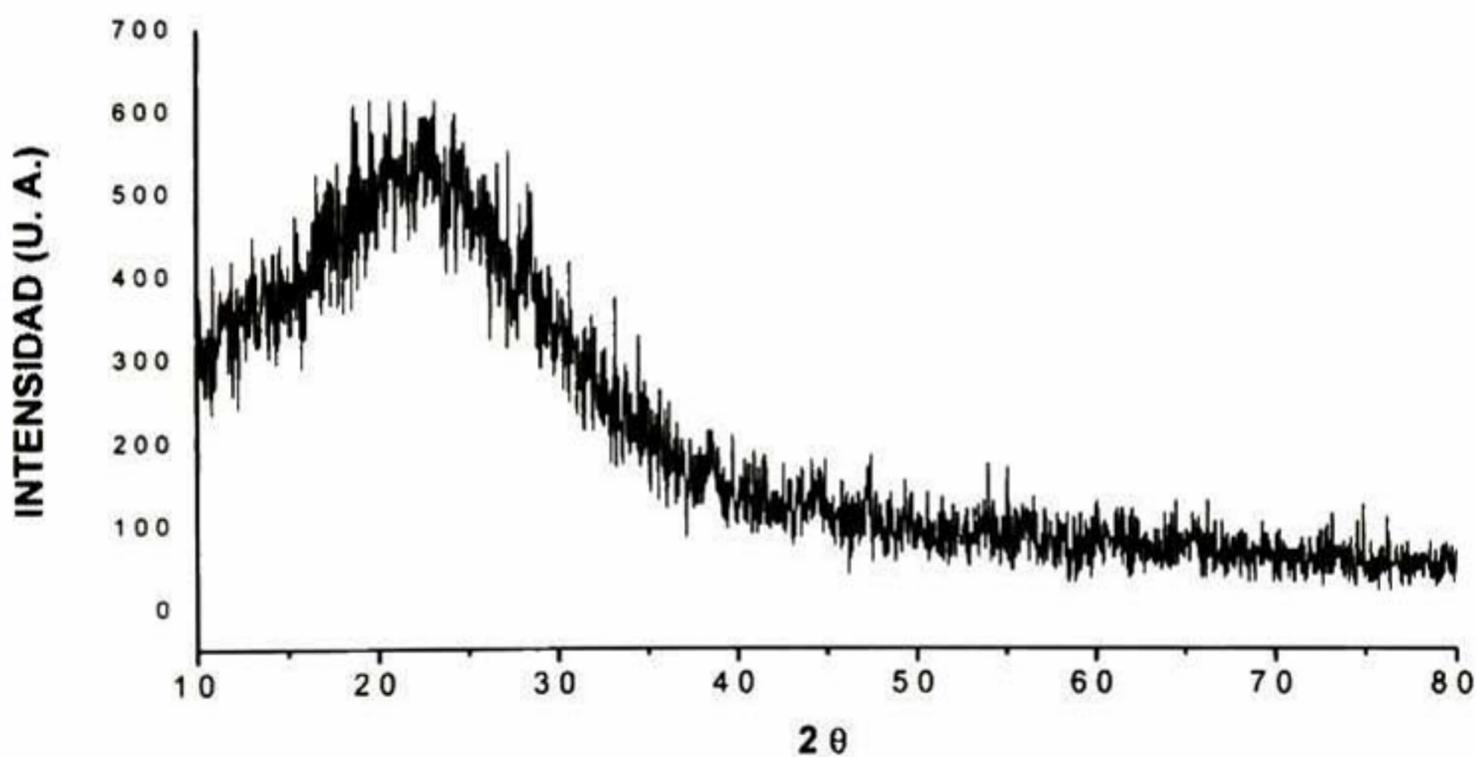


**Figura 6.9** Micrografías de las muestras (a) 60SO3N12B0, (b) 60SO3N12B0, (c) 60SO3N12B0, obtenidas por microscopía electrónica de barrido con ampliificaciones de 650 X, en el modo de electrones secundarios.

En las imágenes de la Figura 6.9 se presentan las micrografías de las muestras (a) 60SO3N8B0, (b) 60SO3N10B0, (c) 60SO3N12B0, obtenidas por microscopia electrónica de barrido con ampliaciones de 650 X, en el modo de electrones secundarios. Se observa que las muestras 60SO3N8B0, 60SO3N10B0 y 60SO3N12B0 presentan una superficie lisa, con partículas sobre la superficie formadas por arqueos durante el proceso de deposición.

En resumen, los resultados obtenidos por EED nos indican que el nitrógeno no está presente en las muestras, por este motivo decidimos hacer procesos de deposición donde el flujo de oxígeno no sea suministrado a la cámara de proceso. Como vimos en el capítulo anterior, el oxígeno se presenta como una gran fuente de contaminación dentro del proceso de erosión catódica con atmósferas ricas en nitrógeno.

### 6.2.1.1 Difracción de Rayos X del sistema Si-Al-O



**Figura 6.10** Diffractograma correspondiente a la muestra 60SO3N12B0.

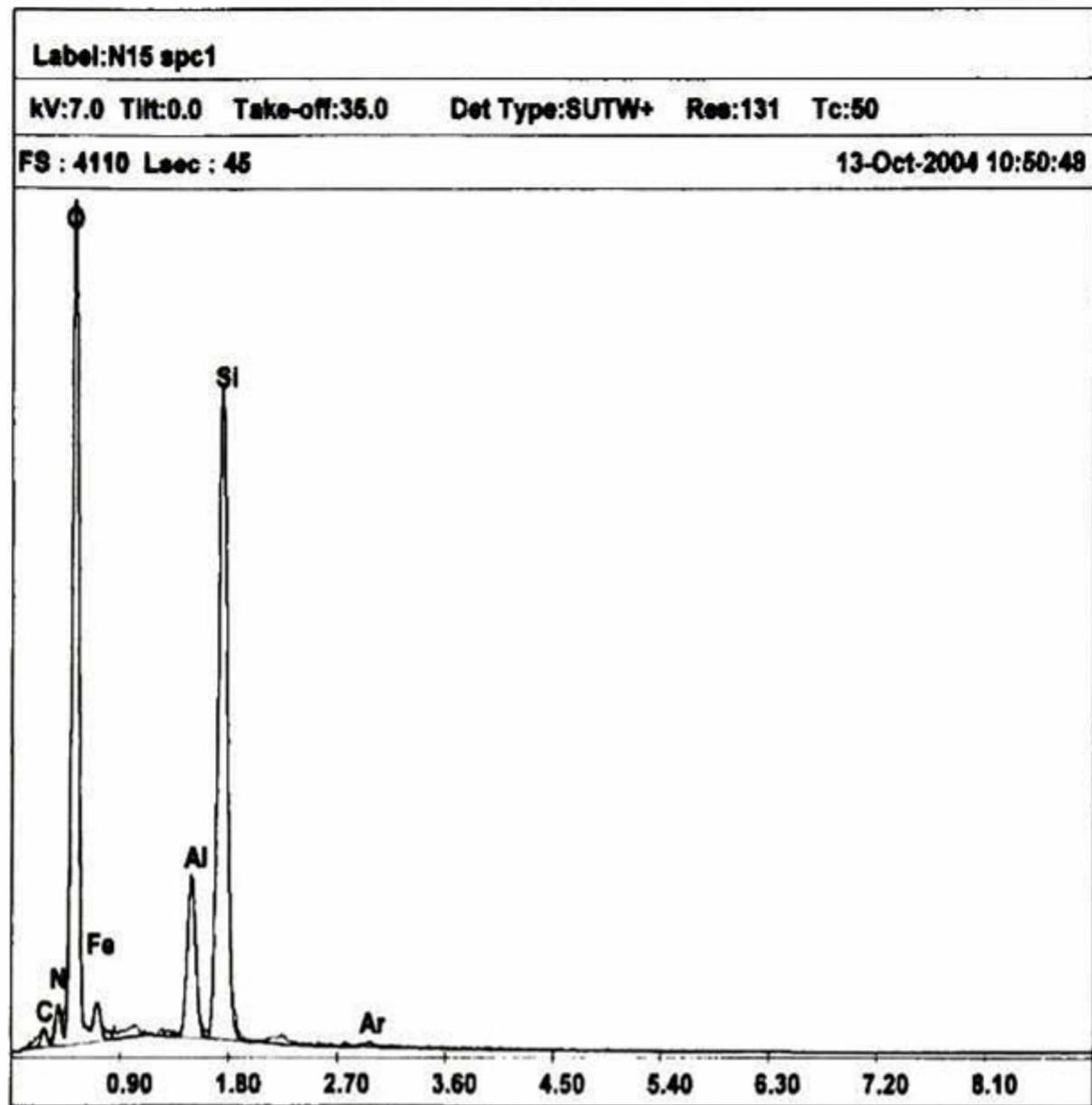
En la Figura 6.10 se presenta el difractograma de la muestra 60SO3N12B0. Se observa un pico ancho de baja intensidad centrado alrededor de 23° asociado con el substrato amorfo de vidrio y el material amorfo que forma el recubrimiento ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). No se observan señales que sobrepasen el nivel de ruido. Por lo tanto, en las muestras del sistema Si – Al – O se pueden presentar las fases de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Si (en bajo contenido) como se propuso en la ecuación 6.2 en modo amorfo.

### 6.2.2 Recubrimientos de Si-Al-O-N fabricados con blancos de Si:Al (60:40, 50:50 y 15:85) en atmósfera de argón-nitrógeno, y aplicando potencial de polarización al sustrato

En la sección anterior se encontró que introduciendo a la cámara de crecimiento flujos de los gases reactivos oxígeno y nitrógeno, además de argón como gas inerte, permite obtener por erosión catódica reactiva recubrimientos de Si-Al-O. Vemos que el nitrógeno, en lugar de propiciar la nitruración del recubrimiento, fomenta la incorporación del oxígeno en el material. Una medida que se toma en esta sección para reducir la cantidad de oxígeno y lograr la incorporación de nitrógeno, es limitar el oxígeno en la cámara hasta solo el nivel residual o de impurezas del gas introducido. Por otro lado, buscando modificar la proporción de contenido de silicio y aluminio, en dirección de una estequiometría cercana al  $\beta$ -sialon, se varió la razón de área efectiva Si:Al. Un parámetro adicional, que se introdujo con el fin de fomentar la incorporación de nitrógeno, fue la aplicación de un potencial de polarización negativo al sustrato en el rango de 0 a -400 V. Según evidencia reportada en la literatura [57], un potencial negativo aplicado al sustrato atrae los iones positivos de nitrógeno al material de la película, incrementando la probabilidad de enlace. Esto nos promueve la formación de enlaces de nitrógeno con los elementos de la película, y además la captura de argón (ver Figura 6.11). K. Kamoshida reportó también la captura de argón en películas de aluminio fabricadas por erosión catódica [62]. Los parámetros de crecimiento de esta nueva serie de muestras se listan en la Tabla 6.7.

**Tabla 6.7** Parámetros de proceso de crecimiento del sistema Si – Al – O – N.

| MUESTRA       | FRACC. AREA Si:Al | FLUJO ARGÓN (sccm) | FLUJO NITRÓGENO (sccm) | PRESIÓN (mbar)       | POTENCIA (W) | POTENCIAL POLARIZ. (V) |
|---------------|-------------------|--------------------|------------------------|----------------------|--------------|------------------------|
| 60SO0N20B0    | 60:40             | 20                 | 20                     | $8.8 \times 10^{-2}$ | 30           | 0                      |
| 60SO0N20B-300 | 60:40             | 15                 | 20                     | $7.6 \times 10^{-2}$ | 35           | -300                   |
| 60SO0N18B-300 | 60:40             | 18                 | 18                     | $8.0 \times 10^{-2}$ | 30           | -300                   |
| 60SO0N20B-400 | 60:40             | 15                 | 20                     | $7.6 \times 10^{-2}$ | 30           | -400                   |
| 50SO0N20B-250 | 50:50             | 15                 | 20                     | $1.2 \times 10^{-1}$ | 30           | -250                   |
| 50SO0N42B-200 | 50:50             | 8                  | 42                     | $6.7 \times 10^{-2}$ | 30           | -200                   |
| 30SO0N20B-250 | 30:70             | 15                 | 20                     | $1.0 \times 10^{-1}$ | 30           | -250                   |
| 15SO0N20B-250 | 15:85             | 20                 | 20                     | $1.0 \times 10^{-1}$ | 30           | -250                   |
| 15SO0N10B-250 | 15:85             | 20                 | 10                     | $1.0 \times 10^{-1}$ | 30           | -250                   |



**Figura 6.11** Espectro de emisión de energía dispersiva (EED) de la muestra 30SO0N20B-250.

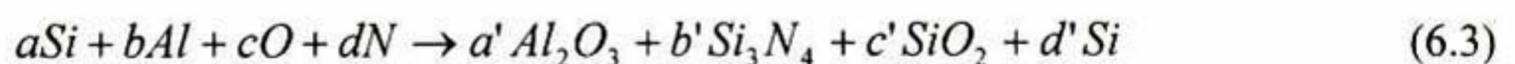
**Tabla 6.8.** Composición química elemental de las muestras del sistema Si-Al-O-N obtenida por EED.

| MUESTRA       | % ATÓMICO DE<br>Si | % ATÓMICO DE<br>Al | % ATÓMICO DE<br>O | % ATÓMICO DE<br>N |
|---------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| 60SO0N20B0    | 40.69              | 4.48               | 51.78             | 3.05              |
| 60SO0N20B-300 | 35.70              | 8.30               | 49.08             | 6.92              |
| 60SO0N18B-300 | 42.29              | 4.85               | 47.66             | 5.20              |
| 60SO0N20B-400 | 41.24              | 7.74               | 44.85             | 6.18              |
| 50SO0N42B-200 | 34.03              | 8.25               | 53.93             | 3.79              |
| 50SO0N20B-250 | 40.30              | 3.89               | 49.36             | 6.45              |
| 30SO0N20B-250 | 38.13              | 7.37               | 48.69             | 5.8               |
| 15SO0N20B-250 | 20.13              | 17.44              | 56.40             | 6.04              |
| 15SO0N10B-250 | 18.91              | 21.63              | 53.73             | 5.73              |

Como podemos observar en las Tablas 6.6 y 6.7, la muestra 60SO0N20B0 en la cual hemos aumentado el flujo de nitrógeno hasta 20 sccm, casi el doble de flujo de nitrógeno que en las muestras de la sección 6.2.1 y sin flujo de oxígeno, da como resultado la presencia de nitrógeno en la muestra, de 3.05 % atómico. Para el resto de las muestras se conservó la razón Si:Al de 60:40, y aplicamos un potencial negativo al sustrato en el rango de 0 a -400 V. En la Tabla 6.7 se observa que el potencial de polarización aplicado al sustrato favorece la incorporación de nitrógeno. Esto se muestra más claramente en la Figura 6.12 Se observa que sin voltaje en el sustrato (VS) y con un flujo de nitrógeno de 20 sccm se tiene que el recubrimiento contiene 3.05 at.% de nitrógeno; por otro lado se tiene 6.45 y 6.92 at.% aplicando VS de -250 y -300V, respectivamente.

La muestra 60SO0N20B-400 se fabricó aumentando el potencial aplicado al sustrato hasta -400 V, con el propósito de observar si la incorporación de nitrógeno en la muestra mejoraba. Como nos podemos dar cuenta de la Tabla 6.8 el porcentaje atómico de nitrógeno de la muestra 60SO0N20B-400 es muy parecido que al de las muestras donde el potencial aplicado al sustrato es de -300 y -250 voltios. Anteriormente a estas muestras (con potenciales de -250 y -300 voltios) se hicieron pruebas con voltajes menores como es el caso de la muestra 50SO0N42B-200, en la Tabla 6.8 podemos observar que la incorporación de nitrógeno no es muy eficiente. Con los datos de la Tabla 6.7 y los resultados presentados en la Tabla 6.8 nos podemos dar cuenta cuales son las mejores condiciones que hacen más eficiente la incorporación de nitrógeno en un recubrimiento en el proceso de erosión catódica reactiva CD, para el caso de una co-erosión donde se utiliza un blanco de aluminio con fragmentos de c-Si.

En la Tabla 6.9 se presentan las composiciones químicas de las fases de las muestras del sistema Si-Al-O-N, obtenidas a partir de la relación estequiométrica siguiente:



Los resultados presentados en esta Tabla se hicieron tomando en cuenta las energías de formación (entalpías) de cada compuesto:  $Al_2O_3$  (-400 kca),  $AlN$  (-152 kcal),  $Si_3N_4$  (-177 kcal),  $SiO_2$  (-217 kcal).

**Tabla 6.9** Composición química de fases de los recubrimientos del sistema Si-Al-O-N obtenidos a partir de la relación estequiométrica (6.3).

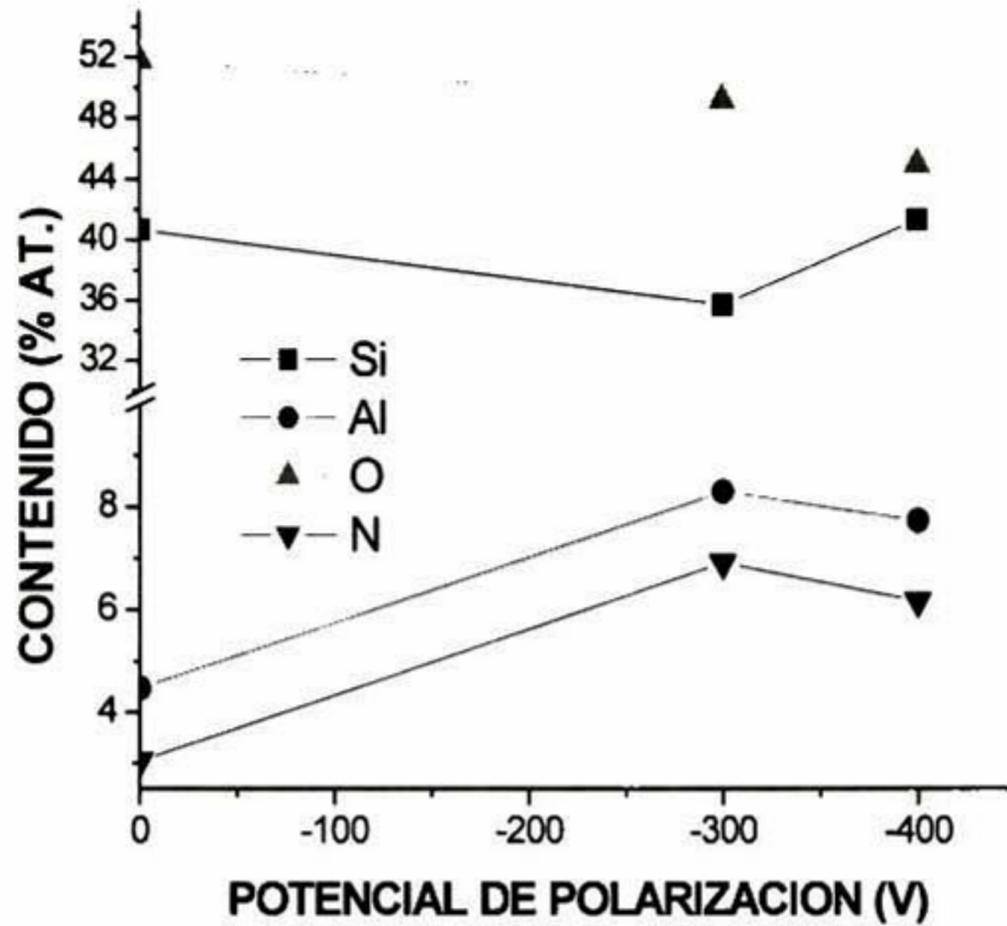
| MUESTRA       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (%) | SiO <sub>2</sub> (%) | Si (%) |
|---------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|--------|
| 60SO0N20B0    | 11.2                               | 5.34                               | 67.59                | 15.87  |
| 60SO0N20B-300 | 20.75                              | 12.11                              | 54.95                | 12.2   |
| 60SO0N18B-300 | 12.13                              | 9.1                                | 60.58                | 18.2   |
| 60SO0N20B-400 | 19.35                              | 10.82                              | 49.86                | 19.99  |
| 50SO0N42B-200 | 20.63                              | 8.25                               | 62.33                | 10.41  |
| 50SO0N20B-250 | 9.73                               | 11.29                              | 65.29                | 13.53  |
| 30SO0N20B-250 | 18.43                              | 10.15                              | 56.45                | 14.97  |
| 15SO0N20B-250 | 43.6                               | 10.57                              | 45.36                | 0.48   |
| 15SO0N10B-250 | 54.08                              | 10.03                              | 31.93                | 3.97   |

En la Figura 6.12 observamos que el contenido de nitrógeno en los recubrimientos son depositados con la razón Si:Al de 60:40, se incrementa con el potencial de polarización en el sustrato en el rango de 0 a -400 V. Se observa un máximo alrededor de -300V, para después disminuir ligeramente a -400V. En este rango de variación del potencial aplicado al sustrato, el contenido de oxígeno disminuye gradualmente de aproximadamente 52 hasta 44 % atómico. Mientras que el contenido de nitrógeno incrementa desde aproximadamente de 3 hasta 7 %, y el del aluminio de 4.5 a 7.7 % atómico. El contenido de silicio tiene un comportamiento diferente, variando alrededor de 40 % atómico.

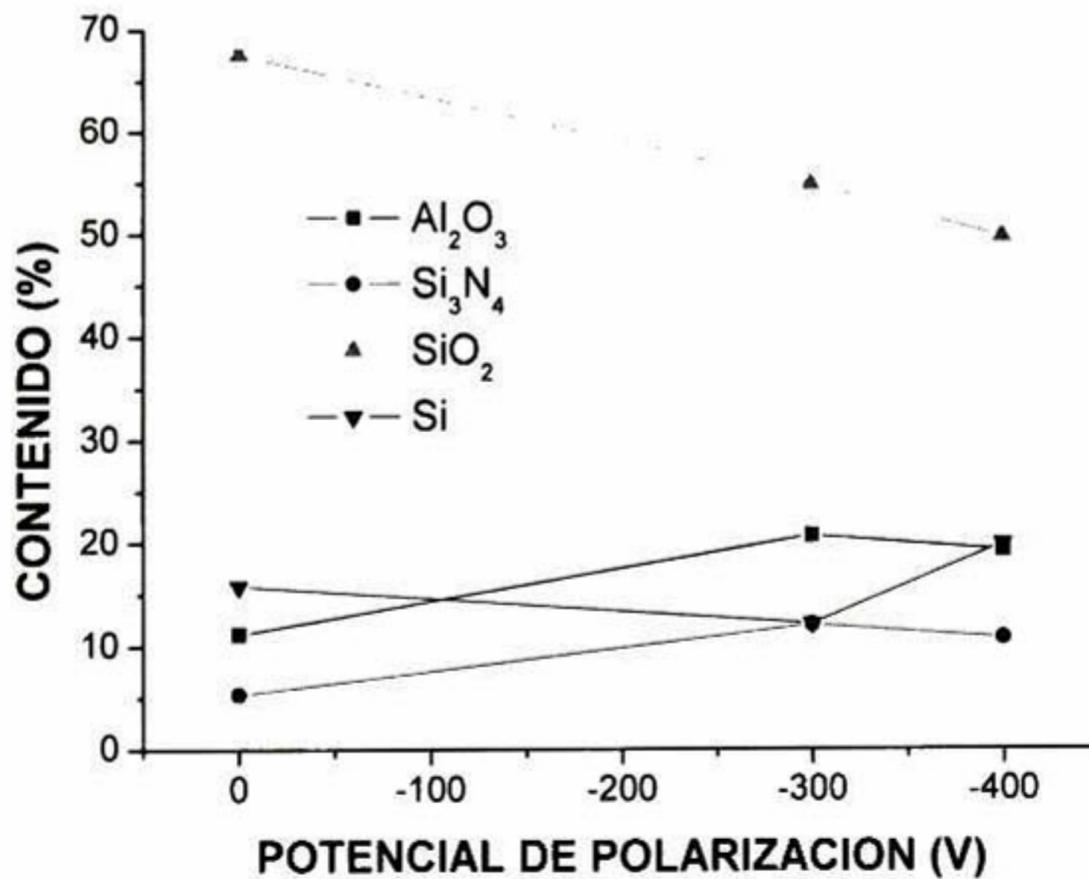
En la Figura 6.13 se presentan los resultados de composición de fases (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, y Si) en función del potencial de polarización aplicado al sustrato de recubrimientos evaporados con una razón de Si:Al en blanco de 60:40. Observamos que el contenido de SiO<sub>2</sub> disminuye linealmente de 67.6 a 49.9 %. Mientras que la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aumentan gradualmente de 11.2 a 20.8, y 5.3 a 12.1 %, respectivamente. Los máximos de éstas curvas se obtienen para el potencial de polarización de -300 V. El contenido de silicio varía de manera no lineal entre 12.2 y 20 %.

Las Figuras 6.14. y 6.15 describen el comportamiento de la composición química elemental (Figura 6.14) y de compuestos (Figura 6.15) de las muestras depositadas con un potencial de polarización de sustrato fijo de -250 V, en función de la razón Si:Al del blanco. Se observa que para una razón Si:Al de 15:85, se tiene una mezcla de tres fases: 45%:45% de alúmina y sílice, y 10 % de nitruro de silicio. Al aumentar la razón Si:Al hasta 50:50, la sílice

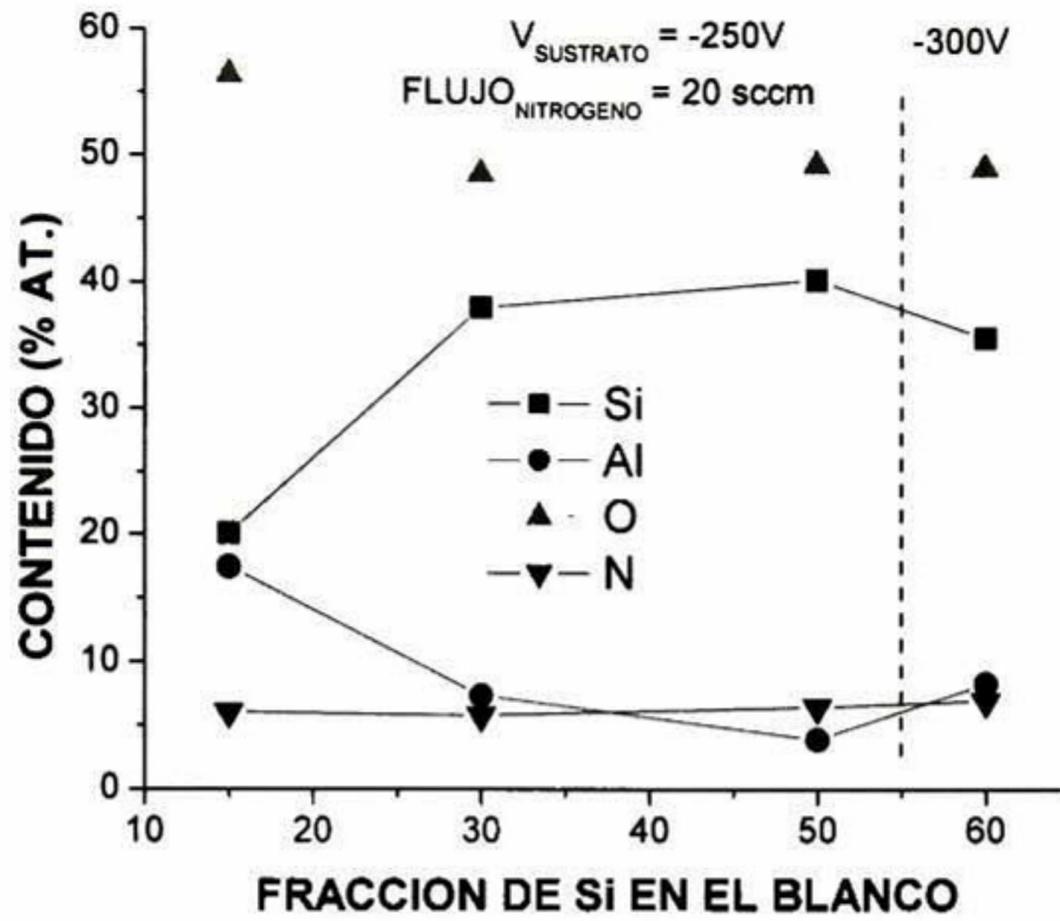
alcanza 65.3%, la alúmina disminuye hasta 9.7 %, mientras que el nitruro de silicio se mantiene aproximadamente constante alrededor de 11 %.



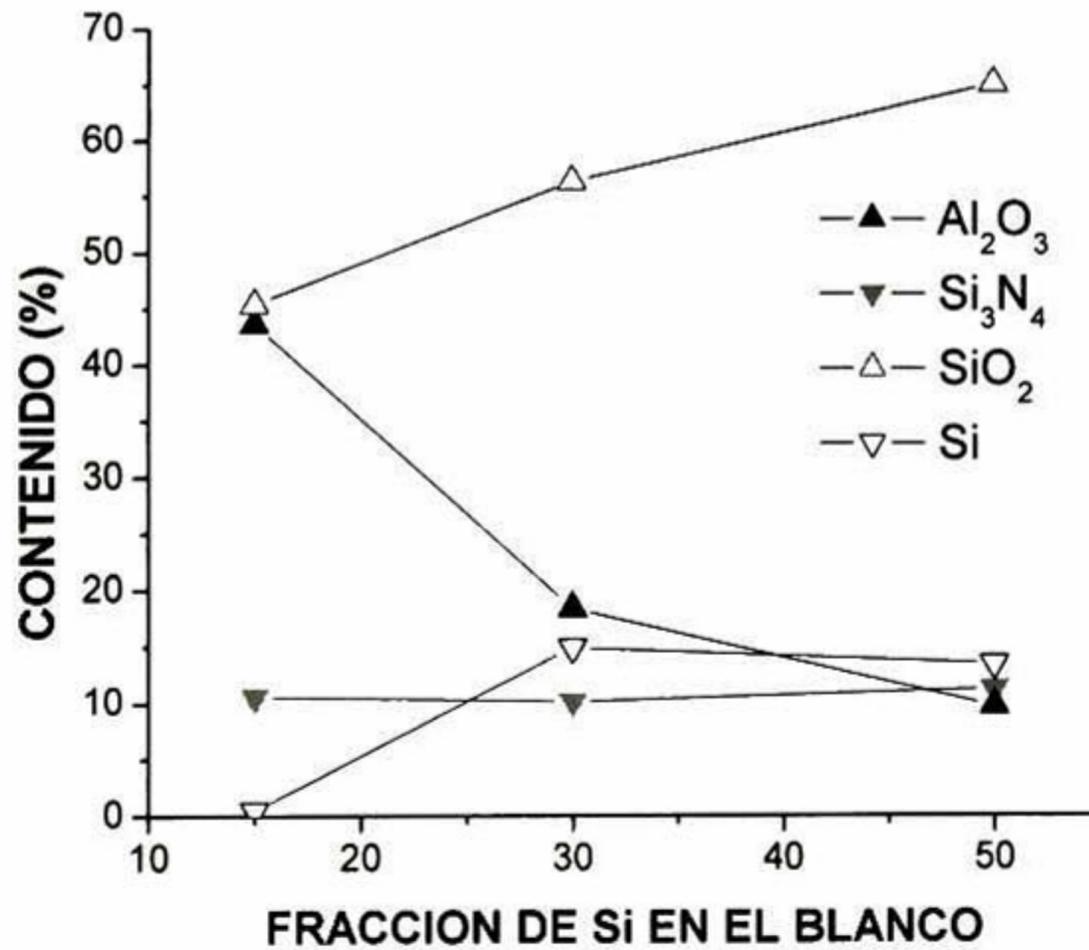
**Figura 6.12** Variación de composición de las muestras en función del potencial aplicado al sustrato, la razón Si-Al se mantuvo constante 60:40.



**Figura 6.13** Variación de composición de fases de las muestras en función del potencial aplicado al sustrato (0, -300 y -400 V.), la razón Si-Al se mantuvo constante 60:40.

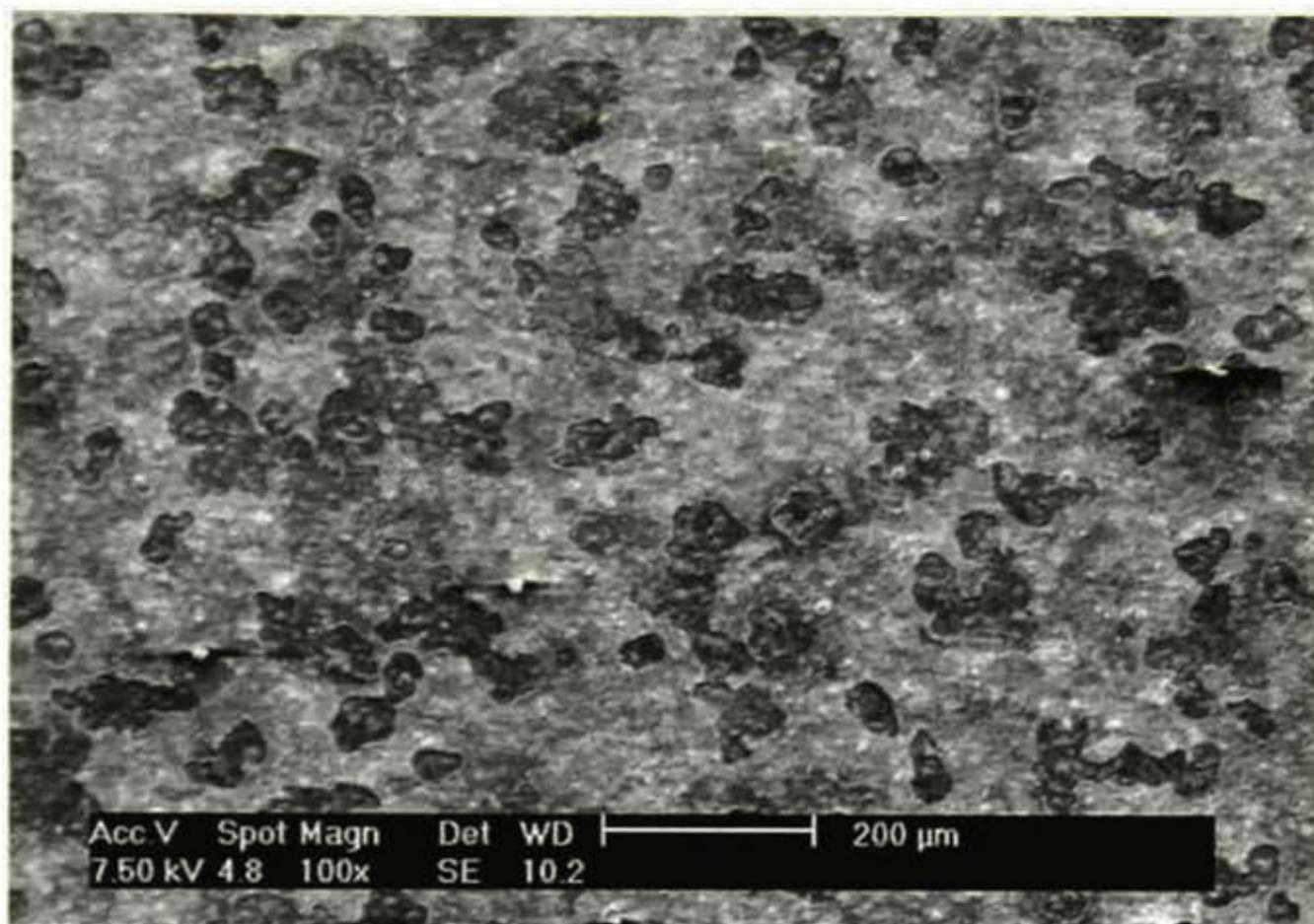


**Figura 6.14** Variación de composición de las muestras en función de la razón Si-Al, el potencial de polarización se mantiene fijo a -250 V.

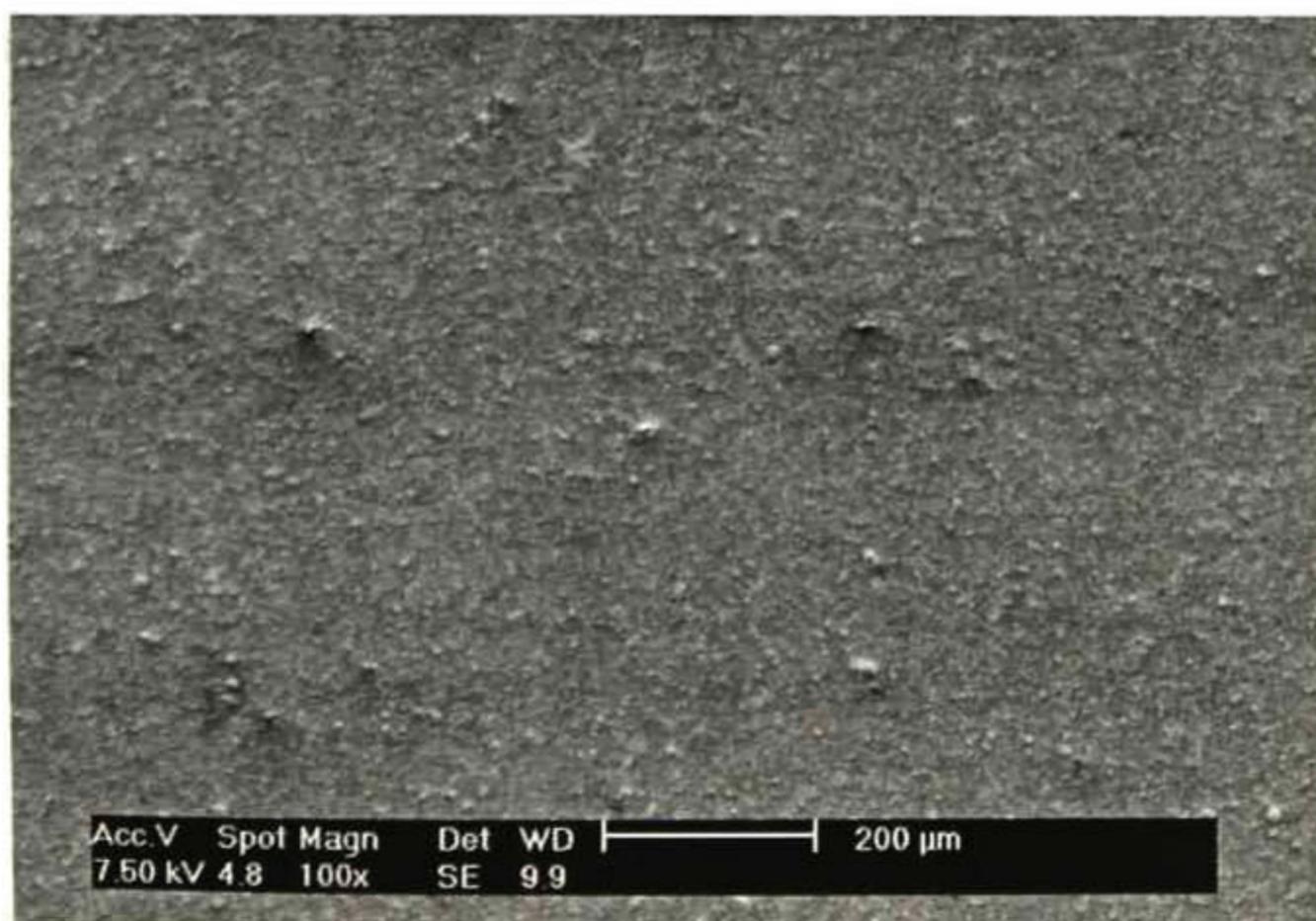


**Figura 6.15** Variación de composición de las muestras en función de la razón Si-Al, el potencial de polarización se mantiene fijo a -250 V.

Sin embargo, el efecto de aplicar altos valores negativos de potencial al sustrato se manifiesta como una fuerte erosión del recubrimiento (Figura 6.16), que genera una alta rugosidad de su superficie. Cuando no existe un potencial en el sustrato no hay erosión de la superficie (Figura 6.17).



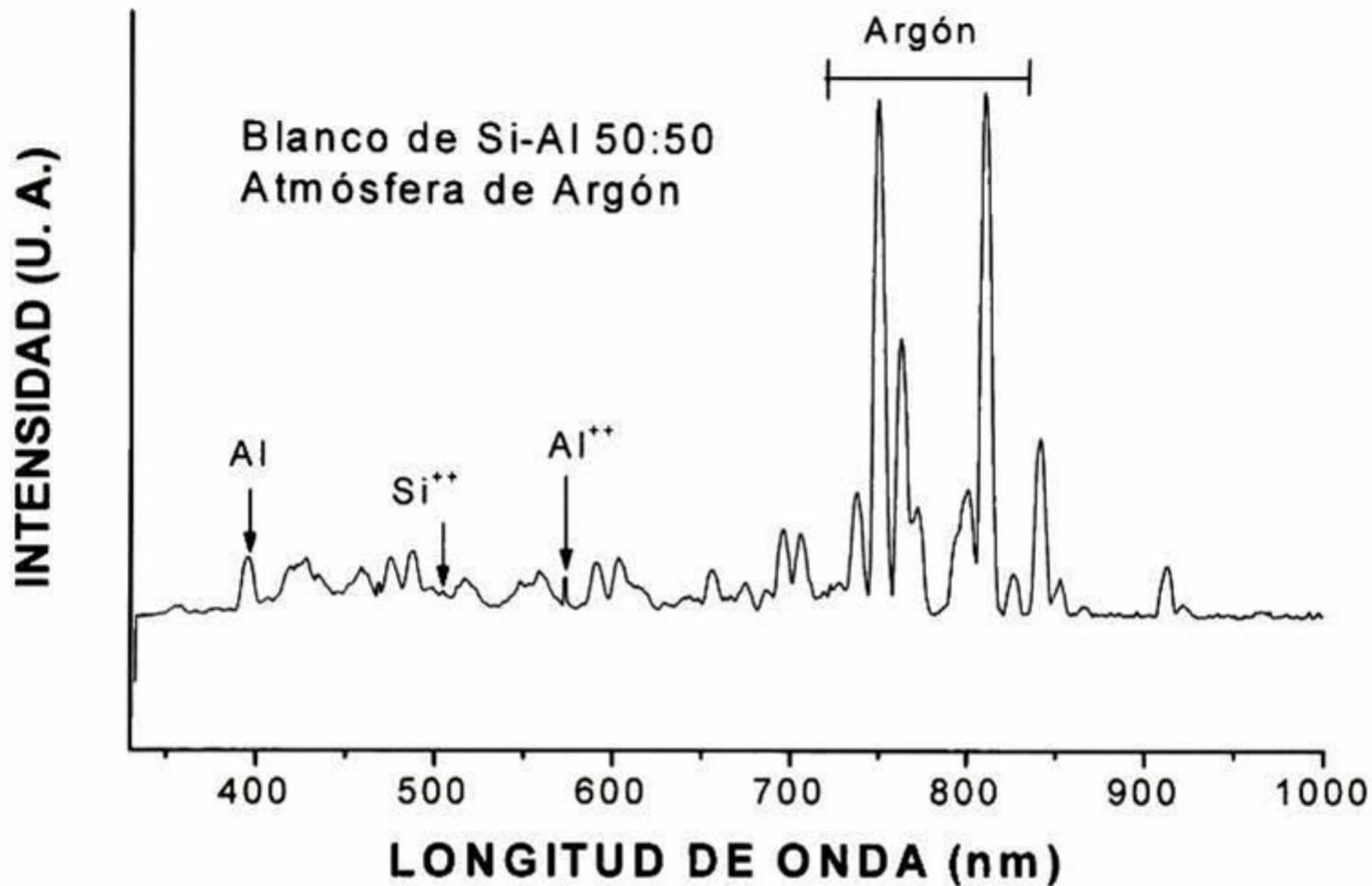
**Figura 6.16** Micrografía MEB de la muestra 50SO0N20B-250.



**Figura 6.17** Micrografía MEB de la muestra 60SO0N20B0.

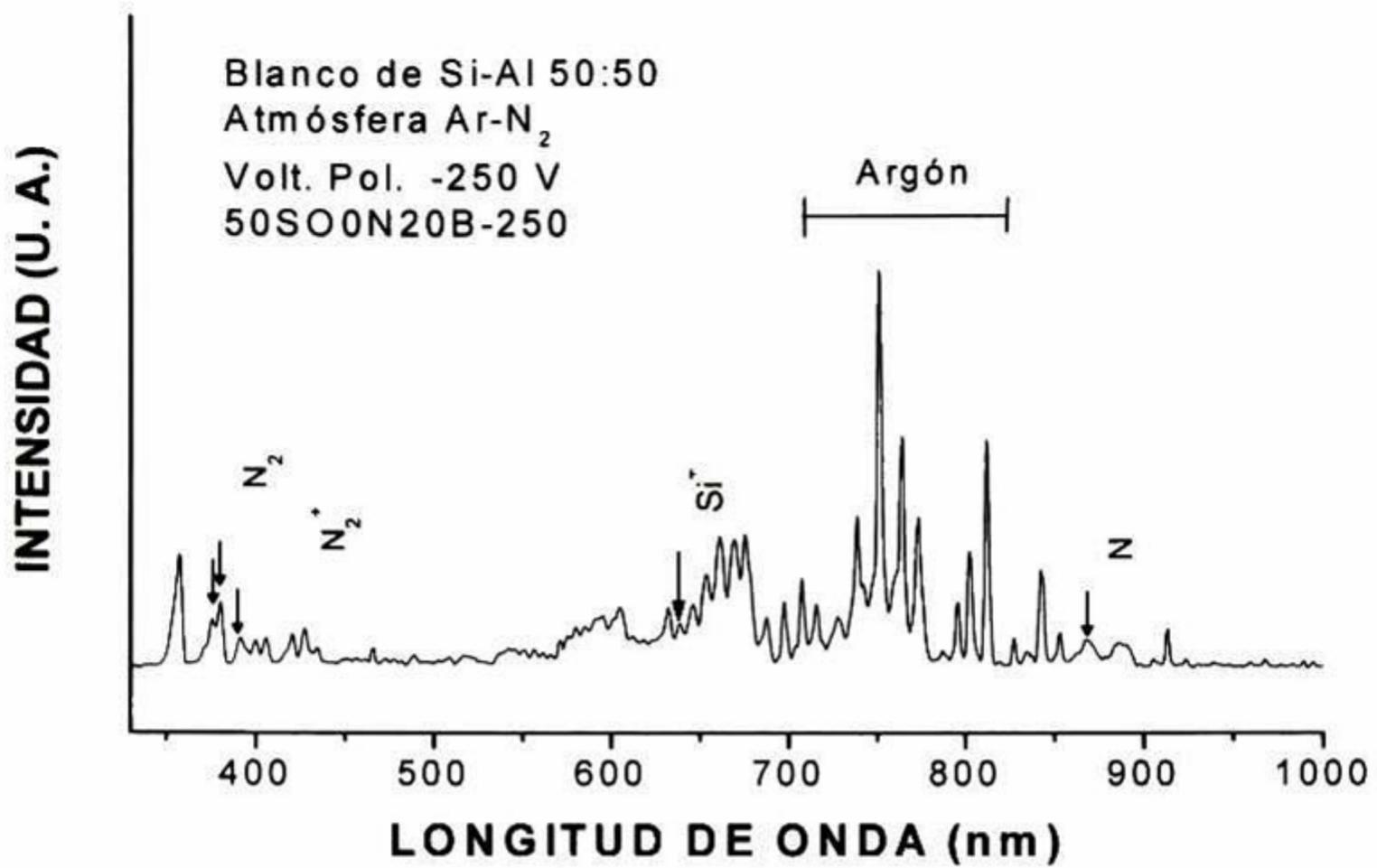
### 6.2.2.1 Resultados de Emisión Óptica

Presentamos un espectro de emisión óptica (Figura 6.18) del plasma generado durante la evaporación de un recubrimiento, donde se utilizó un blanco con una razón de áreas efectivas Si:Al de 50:50. El gas utilizado para el plasma fue solo argón.

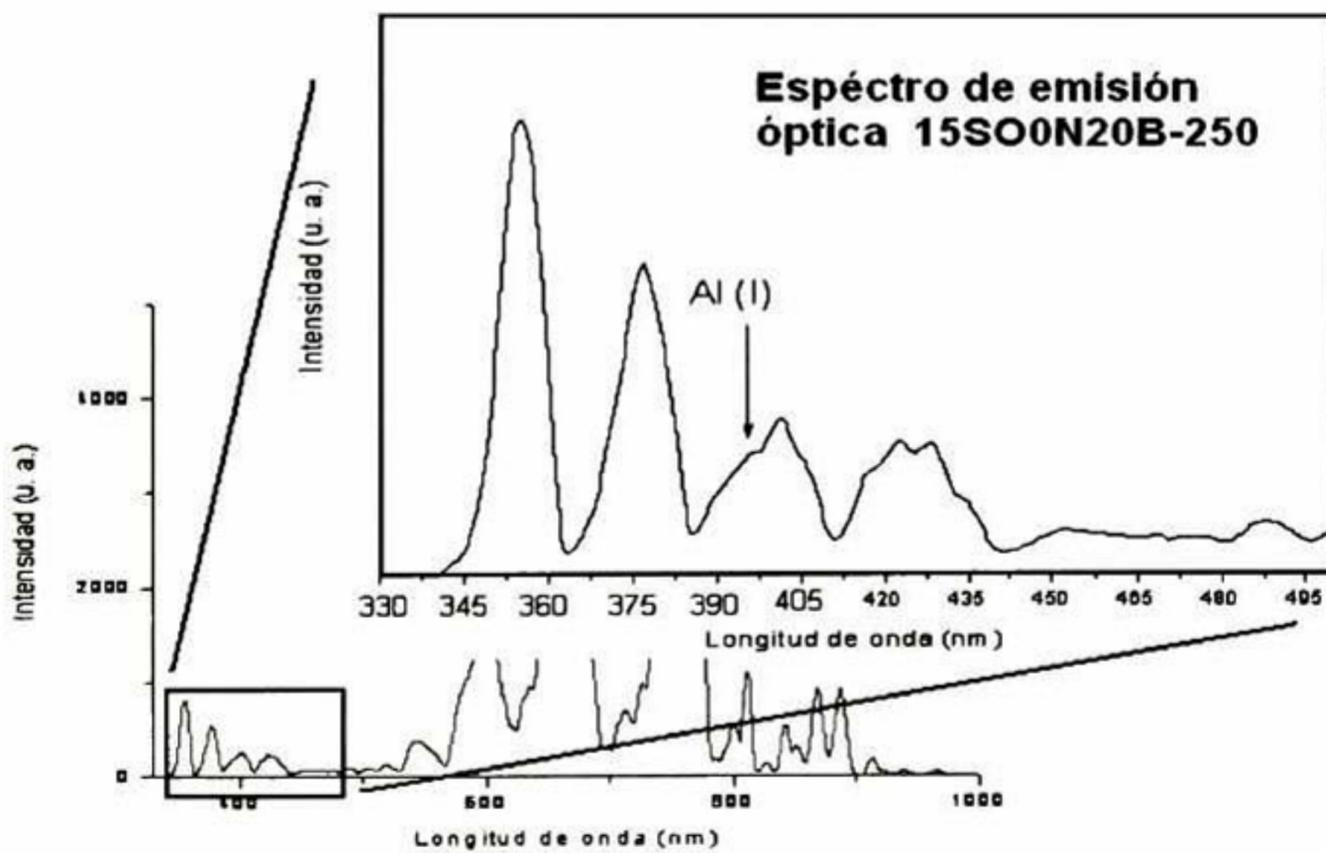


**Figura 6.18** Espectro de emisión óptica del plasma durante la erosión catódica utilizando un blanco de aluminio con trozos de c-Si para una razón de áreas de de Si:Al de 50:50.

En la Figura 6.18 se observan los picos de aluminio neutro Al, aluminio doblemente ionizado  $Al^{++}$  y de silicio ionizado  $Si^{+}$ , en 396, 572 y 504 nm, respectivamente [58]. Los picos más notables se deben al argón que se utiliza durante el proceso de erosión catódica. Los espectros de emisión óptica de la muestra 50SO0N20B-250 se encuentran en la Figura 6.19. Como podemos ver en esta gráfica principalmente encontramos que las especies de argón son las más notables; también  $N_2$ ,  $N_2^{+}$ , N, Al y Si, en 375, 391, 868, 394 y 637 nm, respectivamente [58,59]. El pico de aluminio (396 nm) no se alcanza a distinguir de manera clara, como en la Figura 6.19, esto coincide con las pequeñas concentraciones de aluminio que se presentan en esta muestra (50SO0N20B-250).



**Figura 6.19** Espectro de emisión óptica del plasma durante la evaporación de la muestra 50SO0N20B-250.



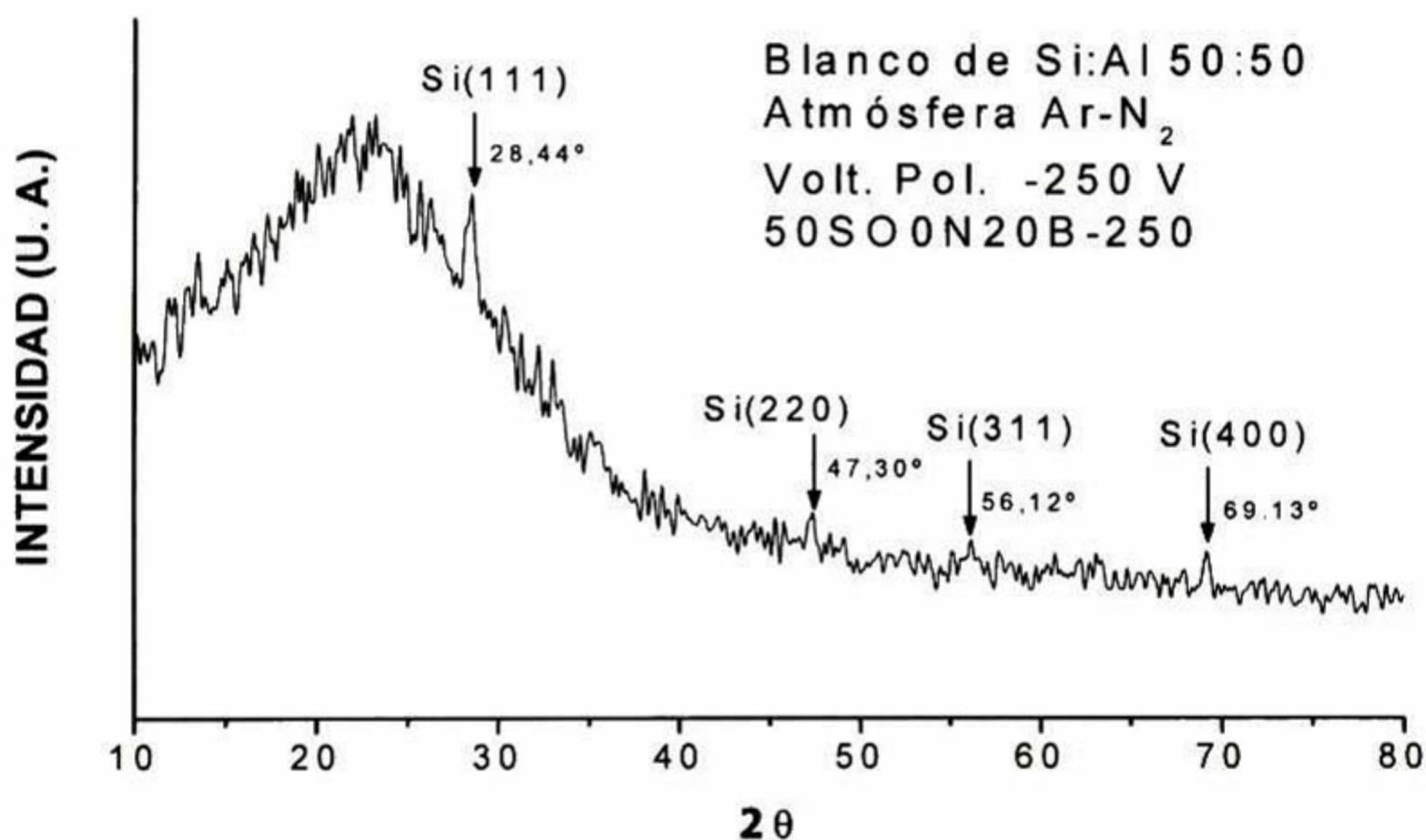
**Figura 6.20** Espectro de emisión óptica correspondiente al plasma generado durante la evaporación de la muestra 15SO0N20B-250.

No alcanzamos a distinguir picos relacionados al nitrógeno ionizado (nitrógeno disociado). Puede ser que estas especies no se distingan porque la mayoría de sus señales se encuentran entre los intensos picos del argón. Como en el caso del sistema Al – O – N, los picos característicos del oxígeno no se alcanzan a distinguir.

En el espectro de emisión de la muestra 15SO0N20B-250, que se muestra en la Figura 6.20, se observa la señal debida al aluminio en 396 nm. Este resultado concuerda con la disminución de área cubierta de c-Si, que para este caso es 15%. Este resultado lo podemos ver indirectamente en el aumento de porcentaje atómico del 21.26 % de aluminio en esta muestra.

### 6.2.2.2 Resultados de Difracción de Rayos X

En esta sección presentamos resultados típicos de estudios de difracción de rayos X realizados en recubrimientos del sistema Si-Al-O-N. En la Figura 6.21 se presenta el patrón de difracción de la muestra 50SO0N20B-250, la cual muestra picos de difracción asociados al silicio cristalino [JCPDS powder diffraction file 27-1402]. Además, se observa un pico ancho alrededor de  $22^\circ$  debido a una estructura amorfa, que podemos asociar con el alto contenido de  $\text{SiO}_2$  de esta muestra. Estos resultados coinciden con los resultados encontrados anteriormente (Figura 6.15). Permite probar la presencia de la fase cristalina de silicio (aproximadamente el 10 %), además de las fases amorfa debidas a la sílice, el nitruro de silicio, y posiblemente alúmina amorfa.



**Figura 6.21** Diffractograma correspondiente a la muestra 50SO0N20B-250.

Para la muestra 15SO0N20B-250 obtuvimos un diffractograma de rayos-X como se presenta en la Figura 6.22. En esta gráfica observamos un comportamiento similar al de la Figura 6.21, en relación al fondo amorfo. Podemos ver también la señal proveniente del sustrato (acero) [JCPDS powder diffraction file 06-0696]. Esto es un indicio del bajo espesor de este recubrimiento. En esta Figura no se observan los picos del silicio, aunque sabemos que su contenido es menor al 1 %.

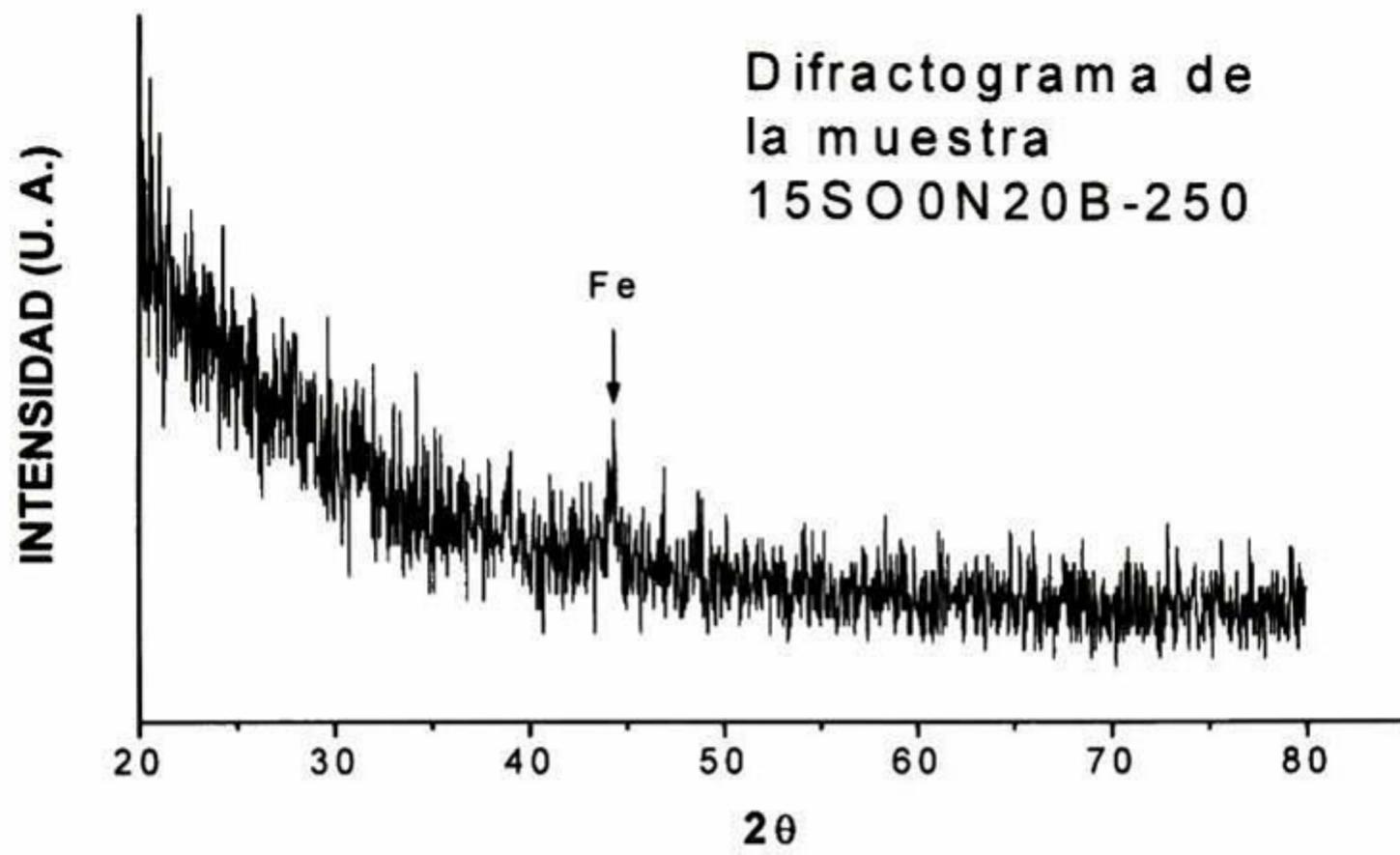
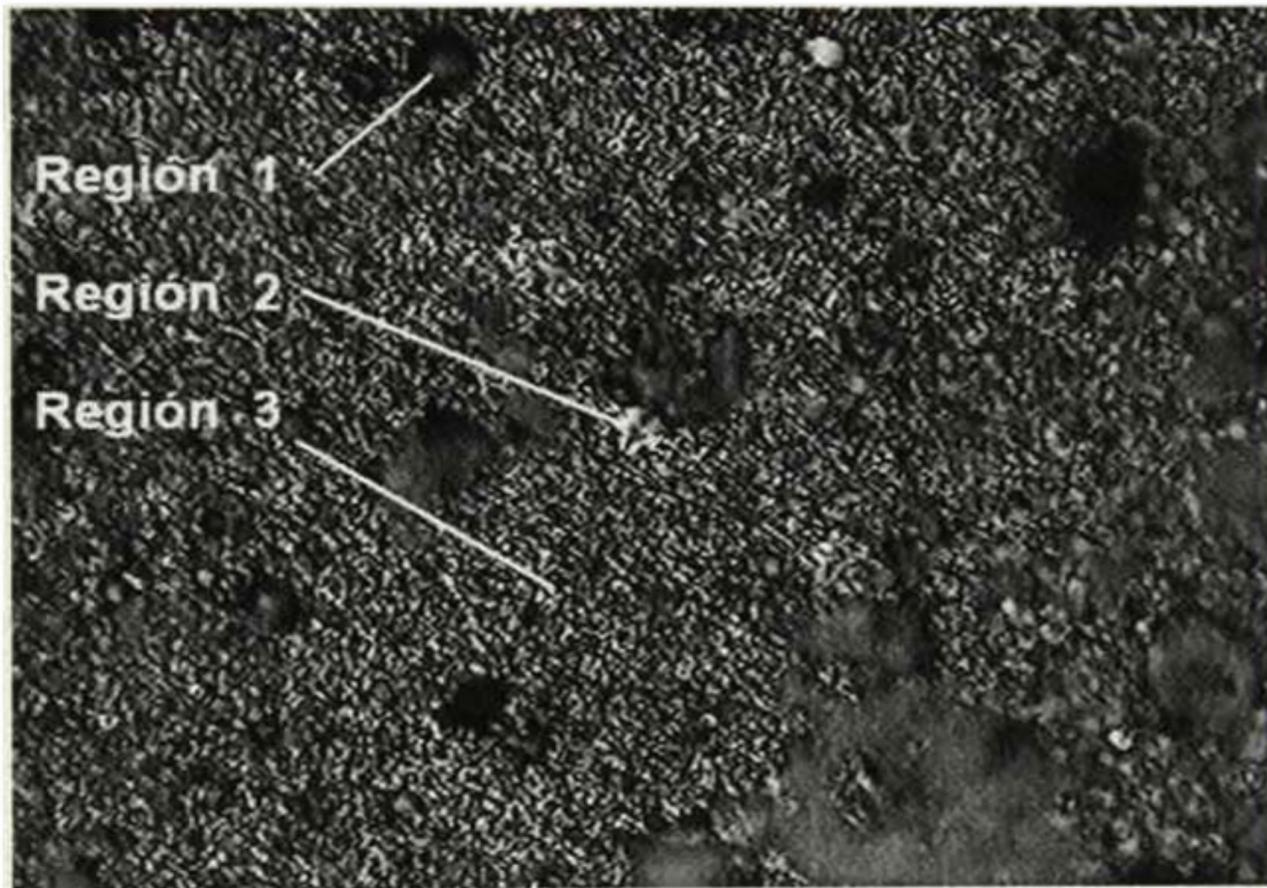


Figura 6.22 Difractograma de rayos-X correspondiente a la muestra 15SO0N20B-250.

### 6.2.2.3 Resultados de Dispersión Raman

Como se mencionó en el capítulo 4, la dispersión Raman es una técnica muy sensible que permite identificar la presencia de fases como óxidos y dieléctricos en materiales compuestos. En esta sección utilizaremos la espectroscopia Raman en el estudio de muestras del sistema Si-Al-O-N.

En la Figura 6.23 se presenta una micrografía de microscopio óptico de la muestra 50SO0N20B-250. En esta imagen se identifican tres tipos de regiones aparentemente diferentes: región 1 (protuberancia), región 2 (hueco), y región 3 (parte lisa). Con el propósito de conocer la estructura de cada una de estas regiones, se obtuvieron espectros de dispersión Raman en cada una de éstas.



**Figura 6.23** Fotografía obtenida por microscopio óptico de la muestra 50SO0N20B-250.

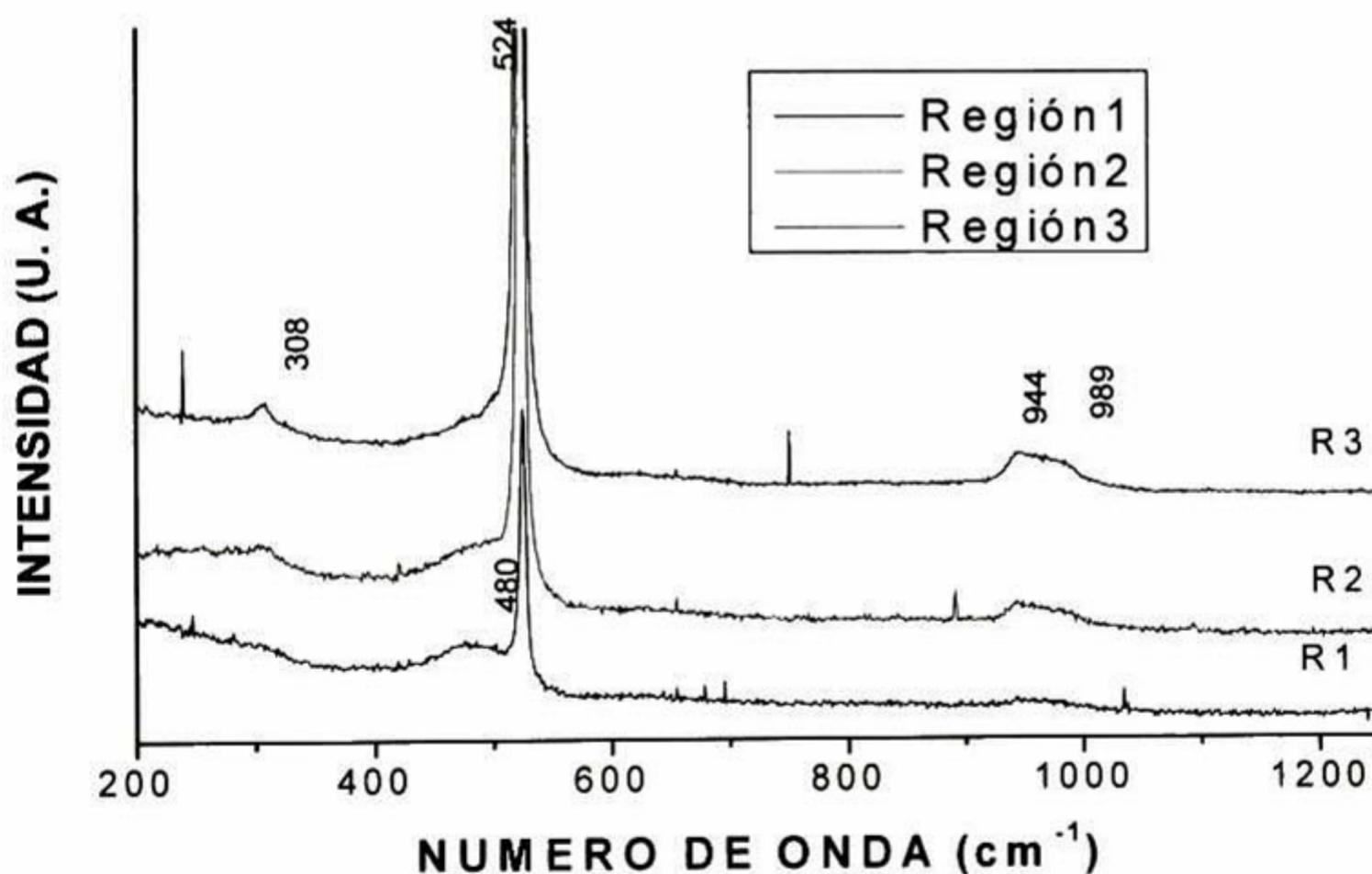
Los espectros obtenidos de dispersión Raman de la muestra 50SO0N20B-250 se muestran en la Figura 6.24. Todas las curvas corresponden a espectros aproximadamente iguales. Se observan picos de baja intensidad alrededor de 300, 480, 520, y entre 940 y 990  $\text{cm}^{-1}$ . El pico de mayor intensidad, localizado alrededor de 520  $\text{cm}^{-1}$ , es producido por las partículas de silicio cristalino. El hombro alrededor de 480  $\text{cm}^{-1}$  que es característico de los enlaces Si – Si (correspondiente al silicio amorfo) [63]. Alrededor de 490  $\text{cm}^{-1}$  puede esperarse un pico asociado al espectro de sílice vítrea [63]. El pico observado alrededor de 300  $\text{cm}^{-1}$  puede deberse

a modos fonónicos de Si [64,65,66]. Observamos además una señal entre 940 y 990  $\text{cm}^{-1}$  que se pueden asociar a vibraciones de enlaces Al-O-Si [67].

Las diferencias entre los espectros de las diferentes regiones pueden indicar un cierto nivel de inhomogeneidad del material debido a la mezcla de fases, aunque la alta rugosidad de la muestra también afecta la intensidad de la señal Raman.

En la Región 2 (tipo hueco, pero sin ser el sustrato), vemos que el hombro en 480  $\text{cm}^{-1}$  disminuye. En la Región 3 (parte más uniforme) observamos un hombro alrededor de 960  $\text{cm}^{-1}$  que va desde 908 hasta 998  $\text{cm}^{-1}$ ; este hombro está asociado a vibraciones de enlaces Al-O-Si [67].

En general observamos que la gran parte del recubrimiento es silicio, esto se alcanza a ver en los análisis químicos. En las gráficas de Raman no se presentan los enlaces Si-O-Si, aunque en nuestra película la cantidad de oxígeno y silicio son altas; esto es debido a que la eficiencia Raman no es alta en el caso de películas delgadas [68].



**Figura 6.24** Espectros de dispersión Raman para distintos puntos de la muestra 50SO0N20B-250.

**Capítulo 7**  
**Conclusiones**

## 7 Conclusiones:

En este trabajo controlamos parámetros en el proceso de erosión catódica reactiva para producir recubrimientos del sistema Si-Al-O-N, entre los cuales se encuentran: flujos de los gases reactivos oxígeno y nitrógeno, y el potencial de polarización aplicado al sustrato, la razón de fracciones de área efectivas entre Si y Al. Se observa que la incorporación de oxígeno en los recubrimientos se produce aun cuando no se introduce intencionalmente un flujo de oxígeno dentro de la cámara. La presencia de un flujo de gas reactivo en la cámara de vacío, en este caso nitrógeno, permite la formación de recubrimientos que contienen una cierta cantidad de nitrógeno (formando nitruros), además de nitrurar parte de la superficie del blanco. Durante el proceso de co-erosión catódica con un blanco de Si-Al, en una atmósfera de argón-nitrógeno, la evaporación de aluminio es parcialmente inhibida por la presencia de nitrógeno debido a la delgada capa de AlN que aparece en la superficie del blanco. A pesar de que la aplicación de un potencial negativo produce erosión en los recubrimientos; mejora la absorción de nitrógeno, reduciendo la incorporación de oxígeno en dichos recubrimientos. Las mediciones de dispersión micro-Raman y de difracción de rayos-X nos permiten verificar las fases presentes en los recubrimientos, para los diferentes sistemas compuestos obtenidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN, Al, Si). El conjunto de experimentaciones realizadas permitió obtener tres subsistemas del sistema Si-Al-O-N. A continuación se describen las principales conclusiones de cada uno de estos:

### a. Sistema Al-O-N

- Se obtiene a partir de un blanco de aluminio y usando solo nitrógeno como gas reactivo.
- Los recubrimientos obtenidos son una mezcla de fases de AlN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Al metálico.
- El incremento del flujo de nitrógeno en la cámara lleva a un incremento del contenido de oxígeno y nitrógeno elementales, disminuyendo el contenido de aluminio elemental.
- Se observa que aumentando el flujo de nitrógeno, aumenta gradualmente y en la misma proporción los contenidos de alúmina y de nitruro de aluminio, y disminuye el contenido de aluminio metálico.

### **b. Sistema Si-Al-O**

- Se obtiene a partir de un blanco de Si:Al y usando nitrógeno y oxígeno como gases reactivos.
- La composición en fases de los recubrimientos del sistema Si-Al-O resultó ser mezclas de fases de **sílice, alúmina**, y una fracción de partículas de **silicio**.
- La variación del flujo de nitrógeno mostró afectar la proporción de fases entre sílice y alúmina, favoreciendo a la sílice el aumento de nitrógeno.
- La formación de nanopartículas de silicio parece no afectarse de manera importante con las variaciones del flujo de nitrógeno.

### **c. Sistema Si-Al-O-N**

- Se obtienen a partir de un blanco de Si:Al y usando nitrógeno como gas reactivo, y se aplica un potencial de polarización negativo al sustrato (0 a -400 V).
- La composición en fases de los recubrimientos del sistema Si-Al-O-N es una mezcla de fases de **sílice, nitruro de silicio, alúmina**, y una fracción de partículas de **silicio**.
- *Efecto de la razón de área Si:Al ( $V_{pol} = -250V$ ):* aumentando la fracción de silicio, la fase de nitruro de silicio se mantiene aproximadamente constante, la cantidad de sílice aumenta, mientras que la alúmina disminuye. El contenido de silicio nanocristalino aparece gradualmente tendiendo a una concentración de saturación de alrededor de 12 %.
- *Efecto del potencial de polarización al sustrato (Si:Al=60:40):* variando el potencial de polarización de sustrato de 0 a -400 V, el contenido de sílice disminuye gradualmente, lo contenidos de alúmina y nitruro de silicio aumenta paralelamente en bajas proporciones, y el contenido de silicio varía alrededor de 15 %.

## Trabajos Futuros

Como trabajos futuros se propone:

Realizar más experimentación con el sistema cuaternario Si-Al-O-N, y con los sistemas ternarios Al-O-N, Si-Al-O, y Si-O-N, utilizando un sistema de evaporación de erosión DC catódica reactiva.

Realizar pruebas de propiedades mecánicas de los recubrimientos obtenidos: dureza, microdureza, tenacidad a la fractura, resistencia al desgaste, etc. Verificar su comportamiento para altas temperaturas.

Realizar caracterizaciones de propiedades dieléctricas y ópticas de los recubrimientos.

Realizar estudios de estabilidad térmica por calorimetría (análisis térmico diferencial, termogravimetría) de los recubrimientos, en particular verificar su desempeño a altas temperaturas (superiores a 900°C).

Ampliar los estudios experimentales para la obtención de estos mismos sistemas utilizando técnica de excitación variables como RF sputtering y evaporación por arco eléctrico pulsado. Estas técnicas permitirán aumentar el rango de composiciones de los recubrimientos del cuaternario Si-Al-O-N.

# Bibliografía

1. Rointan F. Bunshah, Handbook of deposition technologies for films and coatings, second edition, Noyes Publications, New Jersey 1994.
2. K.-D. Bouzakis, A. Siganos, T. Leyendecker, G. Erkens, Thin hard coatings fracture propagation during the impact test, *Thin Solid Films* 460 (2004) 181–189.
3. Y. Sahin and G. Sur, The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN and Ti (C,N) based CVD coatings on tool wear in machining metal matrix composites, *Surface and Coatings Technology*, 179 (2004) 349-355.
4. R.J. Rodríguez, J.A. García, A. Medrano, M. Rico, R. Sánchez, R. Martínez, C. Labruger, M. Lahaye, A. Guette, Tribological behaviour of hard coatings deposited by rc-evaporation PVD, *Vacuum* 67 (2002) 559–566.
5. K. H. Jack, Sialons and related nitrogen ceramics, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 1135-1158.
6. William E. Lee and W. Mark Rinforth, Ceramic microstructure editorial CHAPMAN AND HALL (2000) pag 388-411.
7. X.-J. Liu, X.W. Sun, J.J. Zhang, X.P., Pu, Q.M. Ge, L.P. Huang, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1939 – 1948.
8. Panneerselvam, K.J. Rao, A microwave method for the preparation and sintering of β'-SiAlON, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 663 – 674.
9. Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology, Noyes Publications (1992), pag. 124-133.
10. M Jacobs, F. Bodart, *Surface and Coating Technology*, 103-104 (1998) 113-117.
11. Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology, Noyes Publications (1992), pag. 19,27.
12. Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology, Noyes Publications (1992), pag. 97,98.
13. Milton Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Academic Press (1992), pag 118-121.
14. Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology, Noyes Publications (1992), pag. 100.
15. Gill W. D., and Kay E., *Rev. Sci. Instrum.*, 36: 277 (1965).
16. E. Kay, U. S. Patent 309, 159 (Sept. 1963), assigned to IBM Corp.

17. B. Karunakaran, R. T. Rajendra Kumar, C. Viswanathan, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, and G. Mohan Rao, Optical constants of DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry, *Cryst. Res. Technol.* 38, No. 9, 773 – 778 (2003).
18. Klaus Ellmer, Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) R17–R32.
19. Jin-Hyo Boo, Min Jae Jung, Heon Kyu Park, Kyung Hoon Nam, Jeon G. Han, High-rate deposition of copper thin films using newly designed high-power magnetron sputtering source, *Surface & Coatings Technology* 188–189 (2004) 721– 727.
20. I. Kholodkov, H. Biederman, D. Slavinskaya, A. Choukourov, M. Trchova, Plasma polymers prepared by RF sputtering of polyethylene, *Vacuum* 70 (2003) 505–509.
21. Krishna Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*, Noyes Publications (2002), pag. 330, 331.
22. Stephen M. Rosnagel, Jerome J. Cuomo, William D. Westwood, *Handbook of Plasma Processing Technology*, Noyes Publications (1990), pag. 161, 162.
23. P. J. Nelly, R. D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* 56 (2000) 159 – 172.
24. W. D. Sproul, M. E. Graham, M. S. Wong, S. Lopez, and D. Li, Reactive direct current magnetron sputtering of aluminum oxide coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 13, No. 3, May/June 1995.
25. H. B. Bhuvaneshwari, I. Nithiya Priya, R. Chandramani, V. Rajagopal Reddy, and G. Mohan Rao, Studies on zirconium nitride films deposited by reactive magnetron sputtering, *Cryst. Res. Technol.* 38, No. 12, 1047 – 1051 (2003).
26. J. Esteve, E. Martinez, G. Zambrano, P. Prieto, C. Rincón, H. Galindola, Mechanical and tribological properties of tungsten carbide sputtered coatings, *Superficies y Vacío* 9, 276-279, Diciembre 1999.
27. Arthur D. Jonath, William W. Anderson, John A. Thornton and David G. Cornog, Copper sulfide films deposited by cylindrical magnetron reactive sputtering, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16(2), Mar./Apr. 1979.

28. J. Guillot, F. Fabreguette, L. Imhoff, O. Heintz, M. C. Marco de Lucas, M. Sacilotti, B. Domenichini, S. Bourgeois, Local oxidation of metal and metal nitride films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (2004) 1879.
29. M. Riester, S. Bärrwulf, E. Lugscheider, H. Hilgers, Composition of the interface region of sputtered titanium nitride thin films on thermoplastic polymers, *Surface and Coatings Technology* 116–119 (1999) 1179–1182.
30. Milton Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press 1992, pag. 127, 128.
31. Seshan, K *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods*, Noyes publications (1992), pag. 338-343.
32. Rossnagel, S.M.; Cuomo, J.J.; Westwood, W.D *Handbook of Plasma Processing Technology Fundamentals*, Noyes Publications (1992), pag. 233-236.
33. Kari Koski, Jorma H. Hölsä, Pierre Juliet, Voltaje controlled reactive sputtering process for aluminium oxide thin films, *Thin Solid Films* 326 (1998) 189 – 193.
34. S. Berg, T. Larsson, and H-O Blom, The use of nitrogen flow as a deposition rate control in reactive sputtering, *J. Vac. Technol. A* 4 (3), 1986.
35. Bunshah, R.F., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings Science*, Noyes publications (1994) página 328.
36. <http://www.ajaint.com/targets.htm>
37. Kingery, Bowen, Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, A Wiley-Interscience Publications (1960) pag. 3.
38. Mel Schwartz, *Handbook of Structural Ceramics*, McGraw-Hill (1992), pag. 1.2.
39. Kingery, Bowen, Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, A Wiley-Interscience Publications (1960) pag. 16-19..
40. Ozkan Sarikaya, Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process, *Surface and Coating*, 21 (2005) 388-393.
41. Klaus Goedicke, Jörn-Steffen Liebig, Olaf Zywitzki and Hagen Sahn, Influence of process parameters on the structure and the properties of ZrO<sub>2</sub> coatings deposited by reactive pulsed magnetron sputtering (PMS), *Thin Solid Films* 377 (2000) 37-42.

42. J. M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, B. Major and T. Schöberl, Pulsed laser deposition of titanium oxide coatings at room temperature—structural, mechanical and tribological properties, *Surface and Coatings* 180 (2004) 585-590.
43. Huang Jian-Feng, Zeng Xie-Rong, Li He-Jun, Xiong Xin-Bo and Fu Ye-wei, Influence of the preparation temperature on the phase, microstructure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites, *Carbon* 42 (2004) 1517-1521.
44. T. Abe, T. Takagi, Z. M. Sun, T. Uchimoto, J. Makino and H. Hashimoto, Machinable ceramic substrate for CVD diamond coating, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 819-822.
45. T. K. Chaki, A. K. Singh and K. Sadananda, Effects of CoCrAlY coating on microstructural stability and creep behavior of a nickel-base superalloy, *Thin Solid Films*, 168 (1989) 207-220.
46. Milton Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press 1992, pag. 551, 553.
47. Nurcan Calis, S. Reyhan Kushan, Ferhat Kara, Hasan Mandal, Functionally graded SiAlON ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3387–3393.
48. Wei-Wu Chen, Joseph Steel, Yu Zhangb, Jiu-Xin Jiang, Yi-Bing Cheng, Pei-Ling Wang, Dong-Sheng Yan, Mechanical and erosion-resistance properties of slag,  $\alpha$ -sialon ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2847–285.
49. William E. Lee and W. Mark Rainforth, *Ceramic Microstructures*, Chapman and Hall (1994), pag. 391-396.
50. L'ubomír Benco and Jürgen Hafner, Zoltán Lencés and Pavol Sajgalík, Electronic Structure and Bulk Properties of  $\beta$ -SiAlONs, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [7] (2003) 1162–67.
51. Lizhi Ouyang and W. Y. Ching, Structure and bonding in a cubic phase of SIALON derived from the cubic spinel phase of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , *Appl. Phys. Letters*, 81 (2002) 229-231.
52. Diana Cruz G., Jose A. Chamizo, Andoni G. ESTRUCTURA ATOMICA (un enfoque químico) Addison-Wesley, pagina 45.
53. Da-Yung Wang, Yen-Way Li, Chi-Long Chang, Wei-Yu Ho, Deposition of high quality (Ti,Al)N hard coatings by vacuum arc evaporation process, *Surf. Coat. Technol.* 114 (1999) 109 – 113.
54. K. S. A. Butcher, T. L. Tansley and Xi Li, X-ray Photoelectron Spectroscopy Depth Profiling of Aluminium Nitride Thin Films, *Surf. Interface Anal.* 25 (1997) 99 – 104.

55. X H Ji, S P Lau, G Q Yu, W H Zhong and B K Tay, Structural properties and nanoindentation of AlN films by a filtered cathodic vacuum arc at low temperature, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 1472 – 1477.
56. Leandro García González, “ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS DUROS DE TiXN (X= Al, Si, B) FABRICADOS POR EROSION CATODICA REACTIVA”, Tesis de Doctorado en Ciencias En la Especialidad de Materiales.
57. N. Farkas, J. C. Tokash, G. Zhang and E. A. Evans, R. D. Ramsier, J. A. Dagata, Local oxidation of metal and metal nitride films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2004, p. 1879.
58. David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, Editor-in-Chief, 80<sup>TH</sup> EDITION 1999-2000.
59. S. Meter, F. Richter, R. Tabersky, U. König. Optical emission spectroscopy of a PCVD process used for the deposition of Ti Non cemented carbides. *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 430-435.
60. S. Berg, H-O Blom, T. Larsson, and C. Nender, Modeling of reactive sputtering of compounds materials, *J. Vac. Sci. Technol.* 5 (1987) 202 – 206.
61. Milton Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Academic Press (1992), pag 121.
62. Kazuyoshi Kamoshida, Argon entrapment in magnetron-sputtered Al alloy films, *Thin Solid Films*, 283 (1996) 57-60.
63. P. González, J. Serra, S. Liste, S. Chiussi, B. Le\_ón, M. Pérez-Amor, Raman spectroscopic study of bioactive silica based glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 320 (2003) 92–99.
64. V. A. Volodin, M. D. Efremov, V.A. Gritsenko, and S. A. Kochibei, Raman study of silicon nanocrystals formed in SNx films by excimer laser or termal annealing, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 73, number 9 (1998), 1212-1214.
65. Xuanyong Liu, Ricky K. Y. Fu, and Paul K. Chub, Mechanism of apatite formation on hydrogen plasma-implanted single-crystal silicon *Appl. Phys. Lett.* Vol. 85, number 16 (2004), 3623-3625.
66. Y. Kanzawa, S Hayashi and K. Yamamoto, Raman spectroscopy of Si-rich SiO<sub>2</sub> films: possibility of Si cluster formation. *Condens. Matter* 8 (1996) 4823 – 4835.
67. Le Parc, B. Champignon, J. Dianoux, P. Jarry, V. Martinez. Anorthite and CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> glass: low Raman spectroscopy and neutron scattering, *Journal of Non-Crystal Solids*, 323 (2003) 155-161.

68. Y. Kanzawa, S Hayashi and K. Yamamoto, Raman spectroscopy of Si-rich SiO<sub>2</sub> films: possibility of Si cluster formation. *Condens. Matter* 8 (1996) 4823 – 4835.

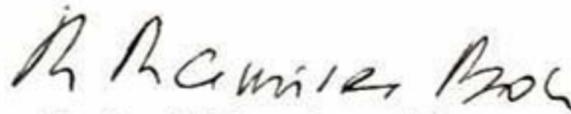
EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. RAMÓN ALVARO VARGAS ORTÍZ TITULADA: "DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES CERÁMICAS DEL TIPO (SI, AL)(N, O) MEDIANTE LA TÉCNICA DE EROSIÓN CATÓDICA REACTIVA", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 7 DÍAS DEL MES DE ABRIL DE DOS MIL CINCO.



**Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán**  
Director de Tesis



**Dr. Juan Muñoz Saldaña**  
Profesor Investigador Cinvestav 3A



**Dr. Rafael Ramírez Bon**  
Profesor Investigador Cinvestav 3C



**Dr. José Martín Yáñez Limón**  
Profesor Investigador Cinvestav 3A



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SS1T000008066