

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO



**PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ**

**DEPOSICIÓN MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA Y
CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CARBURO
DE SILICIO (SiC) SOBRE SUSTRATO DE ACERO**

**Trabajo de Investigación para optar el grado de
Magíster en Ingeniería de Soldadura**

AUTOR

Ernesto Hernán Tello Suárez

ASESOR

Dr. Francisco Rumiche

Lima – Perú

Febrero del 2019

DEPOSICIÓN MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CARBURO DE SILICIO (SiC) SOBRE SUSTRATO DE ACERO

Tesista: Ernesto Tello

Asesor: Dr. Francisco Rumiche

RESUMEN

Una forma de mejorar la resistencia al desgaste de la superficie del acero podría ser a través del recubrimiento de películas delgadas de SiC. El carburo de silicio (SiC), cerámico con excelente dureza, alta resistencia al calor, al desgaste y químicamente inerte a álcalis y ácidos, lo convierten en un material único para la ingeniería y en aplicaciones como recubrimiento. La presente investigación evaluó la deposición de películas delgadas de SiC mediante pulverización catódica (magnetron sputtering RF) y caracterizó estas películas sobre sustratos de acero de bajo carbono A36. Para caracterizar, se usaron técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX); y el ensayo de nanoindentación. Un análisis lineal en porcentaje en peso de silicio mediante el SEM corroboró que se depositó el SiC. La DRX confirmó la naturaleza amorfa de los recubrimientos de SiC depositados a baja temperatura y a baja presión. Al no tener calentamiento externo el sustrato de acero, no se pudo incrementar la difusión en el crecimiento de la película delgada de SiC. Los tratamientos térmicos de recocido a temperaturas de 800 °C, 865 °C, 1000 °C y 1300 °C no lograron la formación y crecimiento de fases cristalinas de SiC. Los ensayos de nanoindentación de las muestras sin recocido (8,7 GPa) y recocida a 800 °C (13,9 GPa) de las películas de SiC resultaron con mejor dureza frente a las durezas obtenidas de sus sustratos de acero (4,0 GPa y 1,0 GPa). Asimismo, la reducción en la rigidez de la película de SiC recocida fue sólo un 2,7% ó 2,28 GPa, manteniendo su rigidez a altas temperaturas (recocido a 800°C por 90 minutos); sin embargo, su dureza se incrementó en un 59,7% originando un recubrimiento más frágil. Esta investigación debería propiciar otras investigaciones, al considerar que hay otras variantes de la deposición por pulverización catódica que permiten calentar el sustrato a diferentes temperaturas y/o variar la potencia utilizada para la deposición y/o realizar diferentes mezclas de los gases y/o variar las presiones parciales de los gases; etc.

INDICE

1.	INTRODUCCIÓN	4
2.	ANTECEDENTES	4
2.1	Desgaste superficial de los materiales	4
2.2	Carburo de silicio.....	5
2.2.1	Enlace, fases, estructura cristalina y politipos	5
2.2.2	Propiedades y aplicaciones	7
2.3	Películas delgadas	9
2.3.1	Requerimiento y características de una película delgada.....	9
2.3.2	Aplicaciones de las películas delgadas	10
2.4	Deposición física en fase vapor (PVD).....	11
2.4.1	Deposición por pulverización catódica (sputter deposition)	11
2.4.1.1	Magnetron sputtering RF	14
2.5	Tratamiento térmico de recocido	15
2.6	Factores que afectan las propiedades de una película delgada	15
2.7	Técnicas de caracterización de materiales.....	16
2.7.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	16
2.7.2	Difracción de Rayos X (DRX)	17
2.7.3	Microindentación	19
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	20
3.1	Preparación del sustrato	20
3.2	Proceso de deposición de la película delgada.....	21
3.3	Proceso de recocido del SiC	25
3.4	Caracterización con el SEM	27
3.5	Caracterización con la DRX.....	27
3.6	Ensayo de nanoindentación	28
4.	RESULTADOS	28
4.1	Análisis del proceso de deposición	28
4.2	Análisis macroscópico del proceso de recocido.....	29
4.3	Análisis resultados SEM.....	30
4.4	Análisis resultados DRX	33
4.5	Análisis resultados ensayo de nanoindentación	36
5.	CONCLUSIONES	37
6.	TRABAJOS FUTUROS.....	38
7.	REFERENCIAS.....	38

1. INTRODUCCIÓN

El carburo de silicio (SiC) es un cerámico con excelente dureza, altamente resistente al calor, al desgaste y químicamente inerte a álcalis y ácidos [1]. Sus extraordinarias propiedades lo convierten en un material único para la ingeniería y en aplicaciones como materiales de acoplamiento, cerámica estructural, materiales compuestos, recubrimientos [2] y muchas otras aplicaciones. El interés de la investigación fue depositar películas delgadas de SiC sobre sustratos de acero A36, con la finalidad de mejorar las propiedades superficiales de este acero estructural. El acero A36 se produce como planchas, perfiles, tubos, barras, láminas, etc.; y, puede ser encasquillado, empernado o soldado en puentes y edificios; y usado en diversas aplicaciones. Las películas delgadas de SiC fueron depositadas mediante pulverización catódica (magnetron sputtering RF) y para caracterizarlas se usaron técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX); y el ensayo de nanoindentación. El objetivo principal de la investigación fue depositar y evaluar el recubrimiento de SiC sobre el sustrato de acero. Asimismo, se tuvieron como objetivos específicos: depositar recubrimientos de película delgada de SiC mediante el método de pulverización catódica sobre sustratos de acero; analizar el proceso de deposición; realizar y analizar el proceso de recocido del SiC; caracterizar químicamente los recubrimientos depositados por medio del SEM; evaluar los cambios en la estructura cristalina de los recubrimientos depositados por medio de la difracción de rayos X rasantes (GIXRD); y, determinar las propiedades mecánicas del recubrimiento depositado mediante el ensayo de nanoindentación.

2. ANTECEDENTES

2.1 Desgaste superficial de los materiales

Como indica Chattopadhyay [3], la superficie de los componentes de estructuras, equipos, maquinarias y herramientas deben estar protegidas contra la degradación ambiental, a fin de garantizar un rendimiento satisfactorio y confiable a lo largo de la vida útil de estas superficies. Además, la interacción *tribológica*¹ de la superficie de un componente con el entorno puede provocar la pérdida de material de la superficie. El proceso que resulta en la pérdida de material debido a la interacción con el medio ambiente se conoce como *desgaste*. Las propiedades de la superficie (composición, microestructura y macroestructura, rugosidad y energía superficial) son importantes en el proceso de *desgaste*. Así, el ambiente de trabajo puede causar diferentes *desgastes* que se pueden clasificar como: abrasión, adhesión, calor, erosión y corrosión. El mecanismo de eliminación de material de la superficie se explica en términos de corte, ranurado, delaminación, picaduras, cavitación, etc., y/o fatiga. El mecanismo de *desgaste* en metales y cerámica es similar pero muy diferente del plástico.

Chattopadhyay [3] también menciona que existe una amplia variedad de materiales y procesos para evitar la pérdida por *desgaste*. Así, se mejora la resistencia al *desgaste* de la superficie a través del endurecimiento por trabajo en frío; tratamiento térmico selectivo (por ejemplo, inducción o temple por láser o llama); difusión intersticial o sustitucional (C, N, Al, Cr, Zn); revestimiento de conversión (P, Cr); recubrimientos de película delgada tales como galvanoplastia, galvanoplastia química, deposición de vapor químico (CVD), deposición física de vapor (PVD), proceso de sol-gel; y recubrimiento de película gruesa por soldadura y pulverización térmica. Las superficies de metal, cerámica o plástico se protegen contra el *desgaste* mediante la modificación de la superficie o la deposición de materiales resistentes al *desgaste*. Materiales de recubrimiento resistentes al *desgaste* pueden ser de metal, cerámica, plástico o composite. Se debe identificar el proceso o procesos de *desgaste* para decidir sobre la tecnología apropiada para modificar la superficie y minimizar el *desgaste*.

¹ “La tribología se refiere a la interacción entre dos superficies en contacto que se encuentran en movimiento relativo y como consecuencia se producen fenómenos como la fricción y el desgaste” [4, p.2].

2.2 Carburo de silicio

El carburo de silicio, SiC, ocurre en la naturaleza como *moissanita*, mineral muy raro, por lo cual los carburos de silicio son sintéticos [5]. Asimismo, el SiC es un cerámico con una excelente dureza, altamente resistente al calor, al desgaste y químicamente inerte a todos los álcalis y ácidos. También un excelente material abrasivo y cerámico para condiciones de operación extrema [1]. Estas propiedades se deben a su enlace covalente y a su coordinación tetraédrica [6], y lo convierten en un material único en aplicaciones como materiales de acoplamiento, cerámica, materiales compuestos, recubrimientos [2] y otras aplicaciones.

2.2.1 Enlace, fases, estructura cristalina y politipos

“El SiC, es un material cristalino, con un color que varía del claro al amarillo pálido directo o del verde al negro, dependiendo de la cantidad de impurezas” [7, p.54]. Asimismo, “el producto comercial que se hace en un horno eléctrico se obtiene generalmente como un agregado de cristal *iridiscente*²” [7, p.54]. Los SiC “sinterizados son esencialmente monofásicos, de grano fino, y policristalinos, tienen propiedades diferentes tanto los de monocristales como los de refractarios de SiC” [7, p.55]. Las propiedades de los materiales se atribuyen a sus enlaces atómicos (modo en que *comparten sus electrones*³ y a su disposición estructural) [10]. El SiC debido a la proximidad de silicio y carbono en la tabla periódica es un material altamente covalente que forma tetraedros que se centran alrededor de átomos de carbono o de silicio [11]. El 88% de enlace del SiC es covalente y el 12% restante es enlace iónico [12]. “La estabilidad de los compuestos frente a la temperatura es directamente proporcional a la energía de enlace entre sus átomos” [10, p.11].

Como “el enlace covalente es direccional, los orbitales que intervienen en los enlaces tienen orientaciones establecidas y los enlaces que forman tendrán direcciones preferenciales. Esta direccionalidad confiere a las cerámicas covalentes mayor resistencia a la deformación tanto elástica como plástica convirtiéndolas en materiales muy duros y con un elevado módulo de elasticidad” [10, p.11]. “El resultado es una elevada estabilidad física y química que origina una excelente resistencia térmica, resistencia mecánica, dureza, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, etc.” [13, p.688]. Así, se pueden conseguir resistencias desde 15 GPa en cuerpos policristalinos hasta 27 GPa en monocristales de SiC y su excelente resistencia a la fluencia permite muchas aplicaciones mecánicas a altas temperaturas [11].

La formación del SiC a partir de la reacción entre Si y C puede darse a temperaturas inferiores al punto de fusión del Si (1414 °C) [14]. “El SiC puede ser sintetizado en diferentes *formas alotrópicas*⁴” [13, p.688] y se producen principalmente en las fases α -SiC y β -SiC [13]. La fase α -SiC, forma más común del SiC, se presenta en estructura hexagonal compacta. Esta es la forma de SiC que se utiliza en el papel de pulido y en los medios de molienda. Se origina por la transformación de la fase $\beta \rightarrow \alpha$ que ocurre entre 1500 °C a 1600 °C. Sin embargo, la fase α -SiC es muy irregular, pues posee fallas cristalográficas cada cuatro a seis espacios de celosía [11]. “La fase β -SiC, estructura cúbica (Figura 2.1), estable a baja temperatura” [13, p.688] y permite la conducción del calor, además, la similitud en los radios atómicos también contribuye a la buena conductividad [11]. El SiC “puede cristalizarse en la estructura cúbica,

² “La iridiscencia se conoce generalmente como la propiedad de ciertas superficies que aparentan cambiar de color cuando el ángulo de visión o el ángulo de iluminación cambia” [8].

³ “Para que se produzca un enlace, generalmente cada átomo tiene que tener un orbital con un electrón desapareado. La compartición de electrones es propia del enlace covalente” [9].

⁴ “Alotropía es la propiedad que los átomos tienen para originar una o más sustancias simples y diferentes, a través del intercambio de electrones. Esta variación recibe el nombre de variedades alotrópicas del elemento” [15]. Entonces, las formas alotrópicas de un elemento químico difieren una de la otra por su atomicidad (número de átomos que forma la molécula) o por su estructura cristalina (por la forma de sus cristales) [15].

hexagonal o romboédrica. Hay un extenso rango de temperaturas donde estas estructuras pueden formarse” [7, p.58]. “Las diferentes modificaciones hexagonales se obtienen a partir de la estructura cúbica mediante rotación de los tetraedros en capas alternativas” [13, p.688].

“La estructura básica del carburo de silicio es una capa tetraédrica de C y Si (SiC_4 o CSi_4) en la que cada silicio está tetraédricamente unido a 4 átomos de carbono mediante *enlaces híbridos sp^3* y cada átomo de carbono tetraédricamente unido a 4 átomos de silicio” [10, p.16] (Figura 2.1). La característica más destacable de la estructura cristalina del SiC es su *politipo*, la estructura cristalina presenta una serie de diferentes secuencias ordenadas unidimensionalmente sin ninguna variación en la estequiometría [16].

Así, el SiC es parte de una familia de materiales que exhiben un polimorfismo unidimensional llamado *politipismo*. Gracias a su estructura, es posible un número casi infinito de *politipos* de SiC, y ya se han descubierto más de 200 [5]. La estructura hexagonal y romboédrica señalada como la forma α -SiC (nanocúbica) pueden cristalizarse en una gran cantidad de *politipos* [17]. Los *politipos* se diferencian en “la orientación en la que están apiladas las capas de tetraedros” [10, p.16]. Para comprender la estructura del SiC, “los átomos de carbono están unidos tetraédricamente a tres átomos de silicio en la bicapa, teniendo un enlace simple con el átomo de silicio de la capa de abajo” [10, p.16] (Figura 2.2).

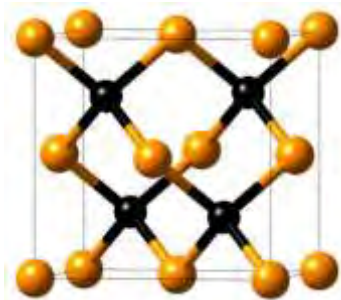


Figura 2.1: Carburo de silicio cúbico (β -SiC). Silicio (naranja) y carbono (negro) [14], [18]

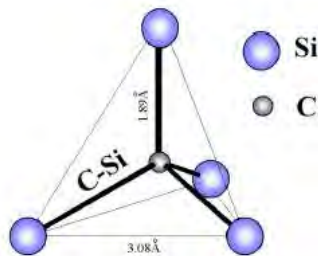


Figura 2.2: Enlace tetragonal del SiC [10]

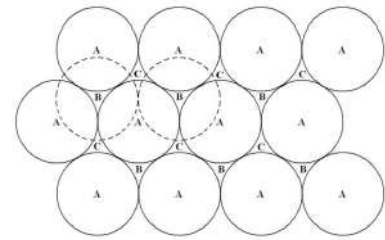


Figura 2.3: Modos de apilamiento de las bicapas [10]

Las capas sucesivas de tetraedros pueden apilarse en solo una de dos formas u orientaciones, pero con muchas posibles combinaciones secuenciales, cada una de las cuales representa un *politipo* de cristal diferente [14]. “En todos los *politipos*, cada átomo de Si y de C tiene un enlace tetraédrico, así cada Si tiene cuatro enlaces a C y viceversa. De los cuatro átomos del tetraedro tres tienen la misma distancia al átomo central y uno tiene una distancia diferente dependiendo del *politipo*” [19, p.15] (Figura 2.2). “Si consideramos las localizaciones de los átomos de carbono en una bicapa estos forman una estructura hexagonal llamada A. La siguiente bicapa tiene la opción de situar sus átomos de carbono en la posición B o en la C formando así una secuencia. Cada variación en esta secuencia determina un *politipo*” [10, pp.16-17]. La capa A es la primera, la B es la segunda y la tercera puede apilarse en posición A o en C [10] (Figura 2.3).

“Los *politipos* no se diferencian en el número de átomos de Si y C sino en la manera en la que se agrupan estos átomos en capas. Los *politipos* se nombran de acuerdo con la periodicidad de estas capas. Así por ejemplo el 6H-SiC tiene una estructura hexagonal. Existen 6 capas de átomos de Si y C antes de que el patrón vuelva a repetirse” [19, p.15]. En algunos *politipos* “el patrón no se repite por cientos de capas” y “los *politipos* se diferencian en la secuencia de apilamiento de las dobles capas de átomos de Si y C” [19, p.15], como se observa en la Figura 2.4, para los *politipos* 3C, 4H y 6H.

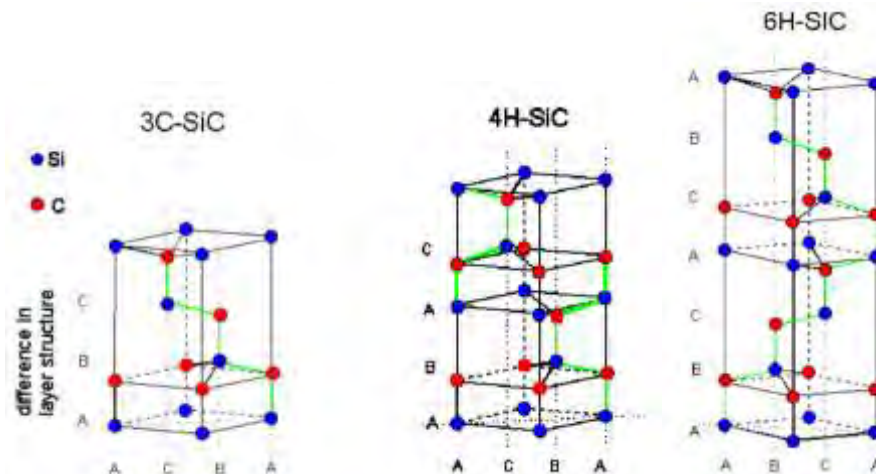


Figura 2.4: Secuencia de apilamiento de bicapas para los politipos 3C, 4H y 6H [19]

2.2.2 Propiedades y aplicaciones

El SiC “tiene una alta conductividad térmica y un coeficiente de dilatación reducido, que proporciona una considerable resistencia al choque térmico” [13, p.688], pues “la resistencia al choque térmico de un cuerpo cerámico depende fundamentalmente de las siguientes propiedades físicas: conductividad térmica, coeficiente de dilatación, resistencia mecánica y módulo de elasticidad” [20, p.334]. Aunque se oxida en el aire a más de 1600 °C, el límite superior de estabilidad del SiC es de alrededor de 2500 °C y su temperatura de fusión es de 2830 °C [11]. El SiC es una de las pocas cerámicas livianas covalentemente unidas, la densidad teórica de β -SiC es solo de 3,210 g/cm³ y la de α -SiC (politipo 6H) es 3,208 g/cm³ [14]. El polimorfismo del SiC tiene importancia porque influye en sus propiedades mecánicas, así, el α -SiC presenta un módulo Young más elevado en comparación con β -SiC (347 GPa versus 314 GPa) [17]. También, el módulo de Young puede ser más alto y variar de 420 GPa hasta 476 GPa [21], pues las propiedades del SiC dependen de la temperatura, tiempo de transformación [22], pureza de su *politipo* y del método de formación [7].

- **Aplicaciones en la industria metalúrgica**

“El SiC metalúrgico se emplea para la desoxidación y recarburación de fundiciones de hierro y acero. Al ser agregado en el proceso de fundición, el SiC se disgrega en: carbono que produce la recarburación del hierro y en silicio que facilita la desoxidación del metal” [21].

- **Aplicaciones como material refractario**

“Su elevada temperatura de fusión (2500 °C) permite utilizarlo como refractario” [22]. “Refractario con alta resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas debido a la formación de una capa de SiO₂ que protege el material” [22]. Se usa en crisoles, revestimientos, intercambiadores de calor, etc. [21].

- **Aplicaciones como material abrasivo**

Su elevada dureza a temperatura de ambiente de 9 a 10 en la Escala de Mohs (cercana a la dureza del diamante) permite utilizarlo como abrasivo para cortar, molturar o pulir [7], [22].

- **Aplicaciones como cerámica estructural avanzada**

El SiC es el material más usado como cerámica estructural. Al tener baja expansión térmica, alta relación resistencia-peso, alta conductividad térmica, elevada resistencia al desgaste, alta

resistencia a la abrasión y corrosión, resistencia elástica a temperaturas de hasta 1650 °C, permiten una amplia gama de usos en piezas con desgaste a alta temperatura [23].

- ✓ **Aplicaciones mecánicas:** cojinetes, sellos automotores de bomba de agua, componentes de bomba, inyectores chorro de arena, dados de extrusión [23].
- ✓ **Álabes de turbinas:** su resistencia a la compresión (4600 MPa) favorece su uso [22].
- ✓ **Filtros de partículas:** filtros de combustible diésel [21].
- ✓ **Componentes de motores de combustión:** pistones, coronas de pistón, camisas de cilindro [24]. El SiC es un componente de la aleación FeCrBSiC usada como material para la fabricación de recubrimientos de barrera térmica (TBC) “que permiten aislar térmicamente las partes del motor que están sometidas a altas temperaturas” [25, p.1].
- ✓ **Industria aeronáutica:** vehículos espaciales, satélites y aviones [21].

- **Aplicaciones como material compuesto**

Se sabe que nanopartículas de SiC (whiskers⁵ monocristalinos) en CMC (materiales compuestos de matriz cerámica) mejoran las propiedades mecánicas y térmicas de ciertos óxidos cerámicos como la Al₂O₃ (alúmina) y la mullita o porcelainita (SiO₄Al) [5], [27] (Tabla 2.1). El SiC se emplea como material compuesto (con metales, resinas o polímeros) en la fabricación de vehículos espaciales, satélites, automóviles y trenes de alta velocidad [21].

Tabla 2.1: Comparación propiedades mecánicas de materiales compuestos CMC [28]

Material compuesto de matriz cerámica	Módulo de Young (GPa)	Resistencia (MPa)	Tenacidad a la fractura K _{IC} (MPa m ^{1/2})
Alúmina (99% de pureza)	340	300	4,5
Alúmina+25%SiC whiskers	390	900	8,0
Mullita		244	2,8
Mullita+20% SiC whiskers		452	4,4

- **Aplicaciones en la industria electrónica**

Muchas aplicaciones de película delgada basadas en SiC se están usando en dispositivos electrónicos y MEMS⁶ como diodos⁷, sensores, RF MEMS, etc. [31]; y, en *sistemas de electrónica de potencia* que están integrados en los vehículos híbridos y eléctricos [32].

- **Otras aplicaciones (industriales y defensa)**

- ✓ Membranas cerámicas de microfiltración y ultrafiltración [33].
- ✓ Industria solar, para el corte de *wafers*⁸ con sierras de hilo y SiC [21].
- ✓ Bolas de carburo de silicio, producto muy usado en rodamientos y bombas especiales; interruptores y sensores eléctricos; aparatos médicos [35].

⁵ Los whiskers “son pequeños filamentos (prácticamente monocristales) producidos de tal forma que están casi libres de defectos. Whiskers monocristalinos de cerámicas tienen un tamaño de unos pocos milímetros de longitud a varias micras de diámetro. Tienen superficies muy planas y al estar libres de defectos las propiedades mecánicas son cercanas a las teóricas” [26, p.5].

⁶ “Los sistemas que suelen integrar en un mismo chip, sensores, actuadores y electrónica de procesado se denominan MEMS (Sistemas Micro-Electro-Mecanizados)” [29].

⁷ El SiC está reemplazando al semiconductor de silicio en diodos “para aplicaciones electrónicas de alta potencia, alta temperatura y alta frecuencia” [30].

⁸ Un wafer es una oblea, “rebanada circular delgada, de material semiconductor desde el cual se hacen microchips / semiconductores” [34].

- ✓ Herramientas de corte, las cuales tienen una plaqueta de corte que puede ser un cerámico como el SiC, Si₃N₄ y la alúmina, aptas para alta velocidad [36].
- ✓ Industria de protección y armamento, en el blindaje balístico en forma de reforzadores de fibra o SiC molido en húmedo / seco combinado con AlN [11].

2.3 Películas delgadas

Como indica Puértolas et al. [37] la modificación de la superficie de los materiales puede ser realizado mediante **tratamientos superficiales** (termoquímicos (cementación, nitruración, boruración); mecánicos (granallado, deformación plástica local); transformación (inducción, llama, láser, haz de electrones); implantación iónica; láser; plasma), que modifican la composición química de la superficie y no generan una separación abrupta y clara entre lo incorporado y el material base; y, mediante las **técnicas de recubrimientos** (químicos y electroquímicos; inmersión en caliente (galvanizado, aluminizado); conversión (anodizado, fosfatado, cromatizado); deposición química en fase vapor (CVD) (térmico, plasma, láser, fotones); deposición física en fase vapor (PVD) (evaporación térmica, evaporación por haz de electrones, evaporación por arco eléctrico, pulverización catódica); proyección térmica; pinturas; esmaltes vítreos) procesos que incorporan o generan un nuevo material sobre la superficie del componente base.

Muchos dispositivos tecnológicos avanzados “requieren en algún momento de su construcción de la síntesis y el apilamiento sucesivo de pequeñas capas de materiales sólidos de espesores inferiores a una *micra*⁹ denominados *películas delgadas* o *capas finas*” [38, p.25] (Figura 2.5). “Por su extrema delgadez y fragilidad estas películas no se suelen emplear aisladas, sino que se hallan soportadas sobre otros sólidos de mayor grosor y distintas propiedades físicas o químicas denominados *sustratos*” [38, p.25].



Figura 2.5: Esquema de una capa delgada recubriendo un sustrato [38]

2.3.1 Requerimiento y características de una película delgada

Como indica Espinós [38] una *película delgada* cumple como *recubrimiento* o formando parte de una *multicapa estratificada*, si tiene definidas las siguientes características:

- Su grosor, que podrá variar desde una sola capa de átomos 10⁻⁷ mm (0,1 nanómetros)¹⁰ hasta varias micras.
- Su composición química (con estequiometrías que pueden ser complejas y control de impurezas que pueden llegar a ser de una parte en varios millones).
- Su estructura cristalina (amorfa, mono o policristalina, polimorfismo) y microestructura cristalina (tamaño del cristal, orientación, textura), etc.

[38, pp.25-26]

Por otro lado, López [39] menciona que las propiedades físicas de la *película delgada* dependen de su microestructura y deben:

- Ser químicamente estable en el entorno en que se usara.
- Adherirse bien a la superficie que cubre (sustrato).
- Tener un espesor uniforme.

⁹ Una micra, unidad de longitud. 1 μm = 10⁻⁶ m = 10⁻³ mm (milésima parte de un milímetro).

¹⁰ Un nanómetro, unidad de longitud. 1 nm = 10⁻⁹ m = 10⁻⁶ mm (millonésima parte de un milímetro).

- Ser químicamente puro o tener una composición química controlada.
- Tener una baja densidad de imperfecciones.
- Adherirse bien a la superficie del sustrato para poder ser útil.

[39, p.32]

Finalmente, Espinós [38] también indica que las características composicionales y estructurales de la película delgada determinarán las propiedades de cada capa y por ende del conjunto. Así se pueden determinar:

- Su naturaleza eléctrica (conductor, aislante, semiconductor).
- Su comportamiento frente a la luz (transparente, reflectante, absorbente).
- Su comportamiento mecánico (duro, blando, frágil, tenaz).
- Su comportamiento magnético (ferromagnético, antiferromagnético, paramagnético).
- Su comportamiento químico (reactivo, inerte, catalítico, sensor, biocompatible, biocida).

[38, p.26]

2.3.2 Aplicaciones de las películas delgadas

Las *películas delgadas* se usan para “optimizar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que recubren o incluso dotarlos de propiedades nuevas. En este caso, nos solemos referir a las *películas delgadas* con el término de *recubrimiento*” [38, p.25]. Así hay aplicaciones de *recubrimientos de metal duro*¹¹ en la fabricación de máquinas (sierras, turbinas, etc.); en la fabricación de componentes de motores (pistones, engranajes, rodamientos, etc.); y, en la fabricación de herramientas de corte (brocas, fresas, etc.), “para aumentar su dureza y resistencia a la abrasión, evitar la corrosión y deterioro térmico de piezas sujetas a desgaste” [38, p.26]. Los metales duros más utilizados con recubrimiento son de WC-Co y TiC [41]. “El metal duro con recubrimiento combina el metal duro con un recubrimiento” y está en “el 80-90% de todas las plaquitas para herramientas de corte” [42].

“El primer metal duro con recubrimiento CVD (Chemical Vapour Deposition) fue el recubrimiento de carburo de titanio de una sola capa (TiC)” [42]. Además del CVD, los recubrimientos modernos son depositados mediante la PVD (Physical Vapour Deposition) y la proyección térmica (Thermal Spray). Estos recubrimientos pueden estar compuestos por una capa (recubrimientos monocapa) o por varias capas individuales (recubrimientos multicapa) [41] (Figura 2.6). Si se requieren “dispositivos con propiedades fisicoquímicas específicas y singulares, que guardan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato” [38, p.25] entonces se emplean los *sistemas multilaminares estratificados* [38]. “Los recubrimientos CVD más modernos combinan el cabonitruro de titanio MT-Ti (C, N) con alúmina Al₂O₃ y nitruro de titanio (TiN)” [42].



Figura 2.6: Esquema de un sistema multicapa estratificado [38]

Entre los diversos usos que tienen las películas delgadas podemos mencionar los siguientes campos de aplicación:

¹¹ “El metal duro está formado por partículas duras (carburos) en una matriz aglutinante. El aglutinante suele ser en todos los casos cobalto (Co), pero también puede ser níquel (Ni). Las partículas duras están formadas principalmente por carburo de tungsteno (WC) con la posible adición de una fase gama (nitruros y carburos de Ti, Ta, Nb)” [40, p.70]. “El cuerpo del metal duro se forma, bien mediante prensado del polvo o bien mediante técnicas de moldeo por inyección, para luego sinterizarlo hasta la densidad completa” [42].

- En la fabricación de componentes ópticos (lentes, espejos, filtros, vidrios planos, etc.), para mejorar las propiedades de reflexión y transmisión de luz de los mismos y evitar su corrosión atmosférica.
- En la fabricación de dispositivos electrónicos de estado sólido.
- En la construcción de superficies bidimensionales, para el almacenamiento magnético de datos y sensores de campo magnético.
- En la fabricación de celdas fotovoltaicas y colectores térmicos solares.
- En la fabricación de pantallas (monitores).
- En la fabricación de sensores (químicos, luminosos, acústicos, etc.).
- Para la modificación de la apariencia estética (color, brillo, etc.) de elementos ornamentales.
- Para regular la capacidad de mojado por líquidos (hidrofilicidad o hidrofobicidad), en la obtención de superficies autolimpiables (fachadas, vidrios de ventana, parabrisas, espejos, etc.) y tejidos.
- Para regular la adhesión celular (biocompatibilidad), en la superficie de prótesis quirúrgicas. [38, p.26]

2.4 Deposición física en fase vapor (PVD)

Mattox [43] menciona que las técnicas de deposición física en fase de vapor (PVD, *Physical Vapour Deposition*) o llamados procesos de películas delgadas son procesos de deposición atomística, en los que el material se vaporiza de una fuente sólida o líquida en forma de átomos o moléculas y se transporta en forma de vapor a través del vacío o en un ambiente gaseoso de baja presión (o plasma) al sustrato, donde se condensa.

La deposición física en fase vapor (PVD) generalmente [44]:

- Se usa para películas metálicas.
- Se usa medios físicos como: calor, ablación, plasma, para generar un vapor del material de la película delgada.
- Los átomos / moléculas del material viajan al sustrato y se depositan sobre este.
- Se genera alto calor en la fuente y en el sustrato; y, requiere un ambiente de vacío.

Mattox [43] indica también que la PVD se utiliza para depositar películas con espesores de unos pocos nanómetros a miles de nanómetros; también, pueden usarse para formar revestimientos multicapa, depósitos de composición gradual, depósitos muy gruesos y estructuras independientes. Los sustratos pueden variar en tamaño, así, se tienen grandes paneles de vidrio de 10 pies por 12 pies utilizados en vidrio arquitectónico. Los sustratos también pueden variar en forma, geometrías planas a complejas, como cintas de reloj y brocas de herramientas. Las tasas típicas de deposición de PVD son de 10 a 100 Å¹² (1 a 10 nanómetros) por segundo. Entre los principales procesos de PVD tenemos:

- La deposición al vacío (*vacuum deposition*) o (*vacuum evaporation*).
- La deposición por pulverización catódica (*sputter deposition*).
- La deposición de vapor de arco (*arc vapor deposition*).
- La deposición asistida por iones (*ion-assisted deposition*) o (*ion plating*)

2.4.1 Deposición por pulverización catódica (sputter deposition)

Mattox [43] indica que la deposición por *pulverización catódica (sputter deposition o sputtering)* es la deposición de partículas vaporizadas desde una superficie llamado blanco (target), mediante el proceso de *pulverización física*. La *pulverización física* es un proceso de vaporización no térmica donde los átomos superficiales son expulsados físicamente de una

¹² Un ángstrom, unidad de longitud. 1 Å = 10⁻¹⁰ m = 0,1 nm (décima parte de un nanómetro).

superficie sólida por la transferencia del momento de una partícula bombardeada energéticamente de tamaño atómico, que generalmente es un ion gaseoso, acelerado desde un plasma (Figura 2.7).

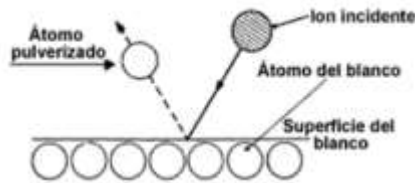


Figura 2.7: Esquema de la pulverización catódica [45]

En el caso de la deposición por *pulverización catódica* esta “consiste en producir una descarga eléctrica de forma que los átomos del gas inerte del interior de la cámara se ionicen. Estos iones son acelerados por el propio campo eléctrico que produce la descarga y colisionan con el *blanco* arrancando material que se deposita sobre el sustrato” [37, p.55]. Por lo tanto, “si una superficie es bombardeada con partículas energéticas como iones acelerados, es posible causar expulsión de los átomos de la superficie de un material” [46, p.8] y “estos átomos eyectados pueden ser condensados en un sustrato para formar una película delgada” [46, p.8] (Figura 2.8).

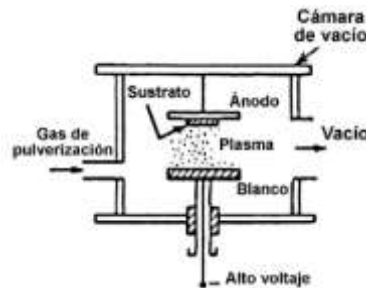


Figura 2.8: Sistema de deposición por pulverización catódica [45]

Generalmente “iones positivos de gases neutrales pesados como argón se usan para bombardear la superficie de materiales. Los materiales de alto punto de fusión pueden ser usados tan fácilmente como unos de bajo punto de fusión, y empleando fuentes de RF¹³ o DC¹⁴ la *pulverización catódica* de ambos materiales puede ser lograda y tantos metales como aislantes pueden ser depositados” [46, p.8].

Según Mattox [43] la deposición por *pulverización catódica* se puede hacer en:

- **Un buen vacío** (menos de 10^{-5} Torr) utilizando *haces de iones*.
- **Un entorno de gas a baja presión** en el que las partículas pulverizadas se transportan desde el *blanco* al *sustrato* sin colisiones en fase gaseosa (es decir, presión inferior a 5 mTorr), utilizando un *plasma como* fuente de iones.
- **Un entorno de gas a mayor presión** donde ocurren las colisiones en fase gaseosa y la *termalización* de las partículas expulsadas. La presión es suficientemente baja como para que la nucleación en fase gaseosa no sea importante ($5 \text{ mTorr} < \text{presión} < 50 \text{ mTorr}$).

¹³ “Las ondas de radiofrecuencia (RF) se generan cuando una corriente alterna pasa a través de un conductor. Las ondas se caracterizan por sus frecuencias y longitudes” [47].

¹⁴ “Las fuentes de poder variables de laboratorio sirven para generar el voltaje y corriente eléctrica necesaria para alimentar circuitos electrónicos, motores o cualquier cosa que trabaje con electricidad. Existen con salida de corriente directa (CD o DC en inglés) y de corriente alterna (CA o AC en inglés)” [48].

Mattox [43] también indica que el término deposición por *pulverización catódica* usualmente solo indica que una superficie que se pulveriza es la fuente del material depositado. Sin embargo, en algunos casos, puede estar indicada la configuración del bombardeo iónico, por ejemplo:

- Pulverización catódica por haz de iones (*ion beam sputtering*).
- Pulverización catódica por magnetrón (*magnetron sputtering*).
- Pulverización catódica por magnetrón desequilibrado (*UMS, unbalanced magnetron sputtering*).
- Pulverización catódica de radiofrecuencia (*rf sputtering*), etc.
- En otros casos, indicadas para condiciones especiales de *pulverización catódica*, como la deposición de *pulverización catódica reactiva por magnetrón* (*reactive magnetron sputtering*) para la deposición de películas compuestas; o, cuando se realiza un bombardeo intermitente al aplicar un voltaje de polarización (*bias*) sobre el sustrato de modo que haya un bombardeo iónico simultáneo de la película depositada, denominado *pulverización catódica por voltaje de polarización* (*bias sputtering*).

Por otro lado, el *crecimiento de una película delgada* mediante pulverización catódica se puede resumir en las siguientes etapas (Figura 2.9).

- Llegada de los átomos a la superficie.
- Adsorción / desorción.
- Difusión superficial.
- Nucleación.
- Crecimiento continuo de la película delgada.

[4, p.18]

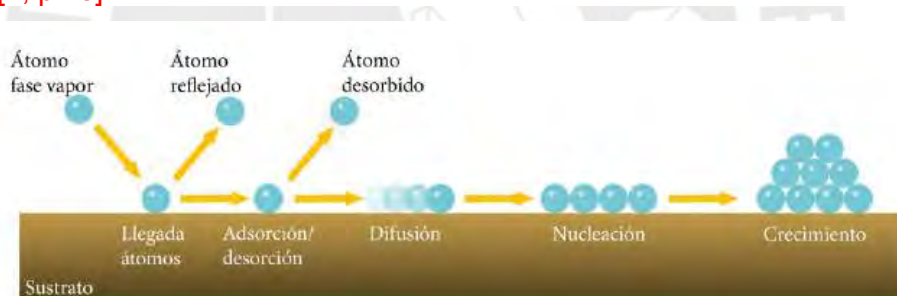


Figura 2.9: Etapas del crecimiento de una película delgada [4]

Asimismo, “una vez que el material a depositar se encuentra en la fase vapor, este se dirige hacia el sustrato sobre el que inciden con una determinada energía. En función de su valor, el átomo puede difundir en mayor o menor medida sobre la superficie e incluso retornar a la fase vapor. Una forma de incrementar la difusión es comunicar energía a los átomos durante el crecimiento, para ello existen dos vías:” [4, p.18]

- Elevando la temperatura del sustrato. No obstante, si se excede cierto valor, podemos generar estructuras menos densas y de menor dureza.
- Mediante bombardeo iónico transfiriendo momento lineal. De esta forma se consiguen *películas delgadas* más cristalinas y densos. De nuevo, si el bombardeo es excesivo se generan *películas delgadas* con elevadas tensiones compresivas, debidas a la alta densidad de vacantes cristalinas y dislocaciones en los mismos, que pueden provocar el descascarillado de las capas. Por otro lado, se puede llegar a producir re-sputtering del recubrimiento disminuyendo la tasa de crecimiento.

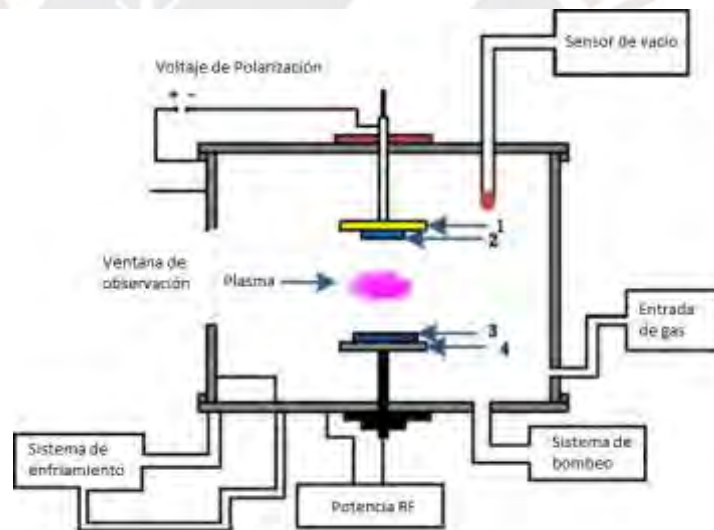
[4, pp.18-19]

Finalmente, la *pulverización catódica* se usa ampliamente para depositar metalización de película delgada en materiales semiconductores, revestimientos en vidrio arquitectónico y

revestimientos reflectantes en discos compactos (CD), y para películas magnéticas, lubricantes de película seca, revestimientos duros (herramientas, partes de motores) y revestimientos decorativos [43]. También, la pulverización de dos blancos al mismo tiempo (co-pulverización catódica) permite otras posibilidades de compuestos o incluso *dopaje*¹⁵ [50].

2.4.1.1 Magnetron sputtering RF

Un sistema *magnetron sputtering* se diferencia de un sistema de *sputtering DC* porque este tiene un campo magnético cerca del área del blanco. Este campo hace que los electrones viajen en espiral a lo largo de las líneas de flujo magnético cerca del blanco en lugar de ser atraídos hacia el sustrato [51]. Así, en nuestro caso el blanco (SiC), material que se desea depositar en el sustrato (acero), será bombardeado con iones de gas inerte como el argón (Ar^+). La fuerte colisión de estos iones sobre el blanco expulsa átomos del blanco al espacio. Estos átomos expulsados recorren una cierta distancia hasta que alcanzan el sustrato (acero) y comienzan a condensarse en una película. A medida que más y más átomos se unen en el sustrato (acero) comienzan a unirse entre sí a nivel molecular, formando una capa atómica estrechamente unida. Se pueden crear a voluntad una o más capas de estos átomos, dependiendo del tiempo de pulverización catódica [51]. Por otro lado, “el gas se ioniza parcialmente debido a un campo electro-magnético, para este fin dentro de la cámara se encuentran dos electrodos que están conectados a una fuente de alimentación de radiofrecuencia” [52, p.27] (Figura 2.10).



(1) Porta sustrato [ánodo (+)]; (2) Sustrato [acero]; (3) Blanco [SiC]; (4) Magnetron [cátodo (-)]

Figura 2.10: Esquema general del sistema magnetron sputtering RF. Adaptado de [53]

Al aplicar “un campo magnético cerca al blanco este concentra los electrones de la cámara de pulverización en dicha región y con el alto flujo de electrones se genera un plasma de alta densidad desde el cual se puedan extraer los iones que realizaran posteriormente la pulverización del blanco, incrementando así las velocidades de deposición y de pulverización” [45, p.8]. Por otro lado, “gracias al campo magnético, los electrones usados para crear el plasma no bombardean los sustratos, sino que quedan atrapados en trayectorias cicloidales cerca al blanco, así, no hay daño por radiación y temperatura hacia los sustratos, lo que permite la utilización de substratos sensibles a la temperatura como los plásticos” [45, pp.8-9] (Figura 2.11).

¹⁵ “La conductividad de los semiconductores también se puede elevar introduciendo una concentración muy baja de impurezas. Estos semiconductores reciben el nombre de semiconductores dopados o extrínsecos” [49, p. 20].

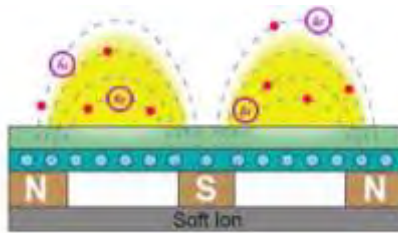


Figura 2.11: Sistema magnetron sputtering [51]

Además, en el *magnetron sputtering* los electrones viajan una distancia más larga, lo que aumenta la probabilidad de átomos de argón ionizantes adicionales. Esto tiende a generar un plasma estable con alta densidad de iones. Más iones significan más átomos expulsados del *blanco*, por lo tanto, aumentan la eficiencia del proceso de *pulverización catódica*. La tasa de eyección más rápida, y, por lo tanto, la tasa de deposición minimiza la formación de impurezas en la *película delgada*, y la mayor distancia entre el plasma y el sustrato minimiza el daño causado por los electrones extraviados y los iones de argón [51].

“La *pulverización catódica por radio frecuencia (RF)* ocurre a frecuencias superiores a 50 kHz. En ésta, los iones no alcanzan suficiente movilidad como para establecer una descarga similar a la del *sputtering DC*, sin embargo, los electrones tienen suficiente energía como para causar colisiones ionizantes en el espacio entre los electrodos, lo que produce el plasma en el espacio entre los electrodos” [45, p.8]. La frecuencia RF más usada para la deposición por *sputtering* es la de 13.56 MHz [45].

La principal ventaja del *RF sputtering* sobre el *sputtering DC* es la posibilidad de pulverizar catódicamente los *blancos* aislantes. Esto se da porque en la *pulverización RF* la acumulación de carga positiva en el *blanco* (cátodo) se evita mediante el potencial de corriente alterna, mientras que en el caso de *sputtering DC* la acumulación de carga reduce considerablemente la velocidad de pulverización. Además, los iones de gas pueden reaccionar con los átomos del *blanco* para formar un nuevo compuesto diferente del material del *blanco*. Así, si usamos Si, Ga o Al como *blanco* y N_2 como gas ionizado, podemos crecer Si_3N_4 , GaN o AlN [50].

2.5 Tratamiento térmico de recocido

“Usualmente, los materiales depositados por *Magnetron Sputtering (MS)* son amorfos, la formación y el crecimiento de fases cristalinas son inducidos por tratamientos térmicos posteriores. El tamaño de los nanocristales es controlado por las condiciones de recocido” [54, p.126]. Estos tratamientos térmicos también tienen “el propósito de mejorar las propiedades de las *películas delgadas*” y “han sido extendidos en la fabricación de materiales nanoestructurados en diversas aplicaciones de ingeniería que incluyen: recubrimientos de barrera térmica y dispositivos fotónicos” [54, p.126]. Asimismo, se han estudiado otras técnicas alternativas para el recocido, como, por ejemplo, el recocido usando radiación láser, con la finalidad de “disminuir el tiempo de proceso y lograr mejores desempeños” [54, p.126].

2.6 Factores que afectan las propiedades de una película delgada

Según Mattox [43], generalmente las películas y recubrimientos delgados depositados tienen propiedades únicas en comparación con un material específico. Hay que tener en cuenta la superficie del sustrato y las condiciones de deposición en las propiedades de la película delgada. Estas propiedades dependen de cinco factores:

- **Detalles del crecimiento de la película sobre la superficie del sustrato:** condensación y nucleación de los átomos que llegan a la superficie, formación de la interfaz, generación de la falla interfacial, energía de entrada para el crecimiento de la película delgada,

movilidad superficial de átomos en la superficie, morfología del crecimiento de la película, atrapamiento de gas, reacción con el ambiente de deposición, etc.

- **Detalles del proceso de deposición y la geometría del sistema:** proceso de deposición, temperatura del sustrato, distribución del ángulo de incidencia del flujo de átomos en la superficie, velocidad de deposición, contaminación gaseosa, etc.
- **Estado de la superficie del sustrato antes y después de la limpieza y modificación de la superficie:** morfología de la superficie (rugosidad, inclusiones, contaminación), química superficial (composición, contaminantes), propiedades mecánicas, flujos superficiales, desgasificación, sitios de nucleación y estabilidad de la superficie.
- **Procesamiento intermedio:** bombardeo periódico de iones, oxidación entre capas, limpieza o bruñido entre capas.
- **Procesamiento y reacciones posteriores a la deposición:** reacción química de la superficie de la película delgada con el ambiente, procesamiento posterior, ciclo térmico o mecánico, corrosión, degradación interfacial; tratamientos superficiales como bruñido de superficies blandas, granallado (*shot peening*), recubrimiento tipo *topcoat*¹⁶ o modificación química como la conversión de cromato; cambios debido al entorno de servicio.

2.7 Técnicas de caracterización de materiales

“La caracterización de materiales es la obtención de información a partir de la respuesta de un material al ser perturbado por una señal” [56]. Así podemos “conocer o predecir la composición, estructura, topología, morfología, propiedades de un material y así valorar su utilidad en diversas aplicaciones” [56]. “Existen diversas técnicas para caracterizar *películas delgadas*, como la reflectividad de rayos-X (XRR), la difracción de rayos-X de incidencia rasante, (GIDRX), la difracción de rayos-X (DRX), y la difracción de haz rasante (GID), que permiten obtener información composicional y estructural” [57, p.38]. Para caracterizar un material se puede usar una “*técnica instrumental o de análisis*, proceso científico que proporciona información sobre la caracterización de sustancias y/o materiales” o, usar un “*método instrumental o de análisis*, aplicación específica de una técnica instrumental para resolver un problema concreto mediante un procedimiento o un protocolo” [56].

2.7.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

“La microscopía electrónica usa un haz de electrones en vez de luz” y como los electrones “tienen una longitud de onda mucho más corta que la luz visible” entonces “se consigue una resolución más alta en el rango de las estructuras atómicas” [58]. “Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido (SEM) corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 keV” [59] (Figura 2.12). Asimismo, “en el SEM se dirige un haz de electrones finamente concentrado en una retícula determinada sobre la prueba mentalizada. Los electrones secundarios (contraste) emitidos desde la superficie se miden como señal y se convierten en una imagen óptica” [58]. Finalmente, “para alcanzar un haz de electrones ininterrumpido, la medición se realiza en un alto vacío” [58] (Figura 2.13).

Por otra parte, “las zonas claras y oscuras sobre la pantalla del equipo constituyen la imagen que nos proporciona el microscopio electrónico de barrido. Las variaciones de intensidad sobre la pantalla sugieren al observador sensaciones de relieve (elevaciones y depresiones) que corresponden a la topografía de la muestra analizada” [60]. Asimismo, “la emisión de electrones retrodispersados depende fuertemente del número atómico de la muestra. Por tanto, dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad, aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas” [59] y “los rayos X

¹⁶ “El recubrimiento superior es una capa de pintura transparente o translúcida aplicada sobre el material subyacente como un sellador” [55]

que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico permiten identificar los elementos presentes y establecer su concentración” [59].

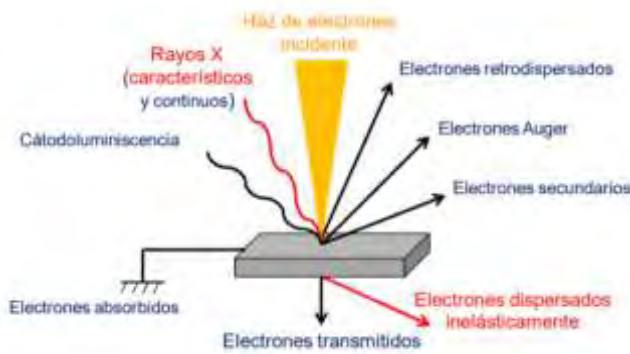


Figura:2.12: Interacción electrones con muestra [61]

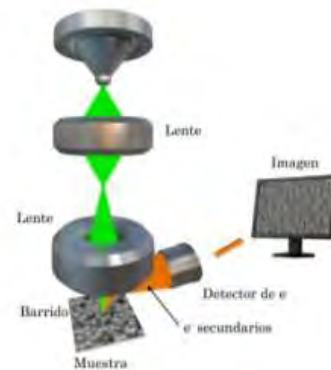


Figura 2.13: Esquema de un SEM [4]

Por lo tanto, en el SEM “los electrones interactúan con los átomos de la muestra generando señales con información topográfica y de composición” [60] (Tabla 2.2).

Tabla 2.2: Modos de Operación de un SEM [60]

MODO	SEÑAL DETECTADA	INFORMACIÓN	RESOLUCIÓN
EMISIVO	Electrones secundarios	Topografía Voltaje Campos eléctricos Campos magnéticos	100 Å 1 000 Å 1 µm 1 µm
REFLECTIVO	Electrones retrodispersados	Composición Topografía	1 000 Å
RAYOS X	Rayos X característicos	Composición	1 µm

2.7.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos-X (DRX) “permite conocer la composición de un material cualitativamente y determinar cuantitativamente parámetros asociados con su estructura atómica”, de ahí, su importancia en el estudio de las películas delgadas para “la caracterización en términos de composición elemental y estructural” [57, p.39]. Los rayos X son producidos mediante la aceleración de electrones desde un cátodo hacia un blanco metálico (ánodo) por medio de alto voltaje [62]. “Los electrones acelerados que poseen suficiente energía chocan con los átomos del metal utilizado como blanco, removiendo electrones de niveles internos, ocasionando que electrones de niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo fotones de rayos X” [62, p.4] (Figura 2.14).

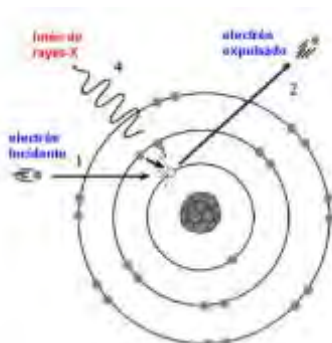


Figura 2.14: Generación de rayos X [62]

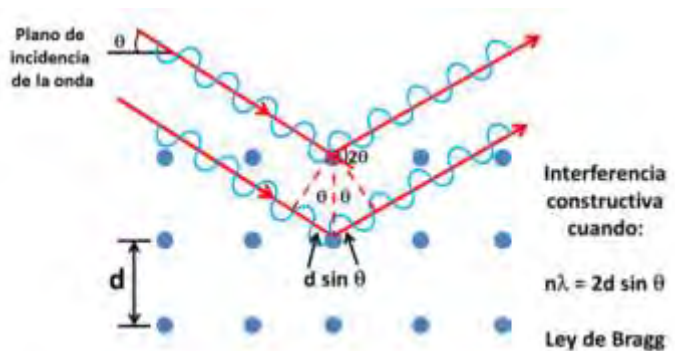


Figura 2.15: Representación gráfica Ley de Brag [62]

Asimismo, “debido a que los rayos X tienen una frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre esos dos niveles, también son llamados radiación característica. Los rayos X generados, se utilizan para bombardear una muestra para obtener su patrón de difracción de rayos X” [62, p.4].

Así tenemos que “los rayos X incidentes en una muestra cristalina, cuyos átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, son dispersados en todas direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones crean interferencias de tipo destructivo, cancelándose entre sí” [62, p.5]. No obstante, “debido al orden periódico de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen mutuamente dando origen al fenómeno de difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia “d”, presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente. Esto es conocido como la Ley de Bragg” [62, p.5] (Figura 2.15).

Se sabe que “la geometría más empleada en un equipo de difracción convencional es la geometría Bragg– Brentano en la cual el ángulo de incidencia del haz de rayos-X es igual al ángulo de difracción respecto a la muestra” [58, p.40]. En esta geometría “el difractómetro de rayos X tiene un arreglo entre la fuente de rayos X, la muestra y el detector” (Figura 2.16), “la cual está construida en torno a un goniómetro de radio fijo” [62, p.6].



Figura 2.16: Geometría Bragg-Brentano [62]

En la geometría Bragg-Brentano “el haz de rayos X procedente del foco lineal del tubo incide sobre la muestra plana, situada en el eje del goniómetro y una rendija situada sobre el círculo del goniómetro reenfoca el haz de rayos X difractado por la muestra dirigiéndolo hacia el detector, registrando la intensidad de los rayos X recibida frente al doble del ángulo de Bragg (2θ)” [62, p.6]. De igual forma, “cada vez que se satisface la ley de Bragg, el haz primario se difracta desde la muestra hacia el detector, el cual, junto con los elementos electrónicos mide la intensidad de dicha radiación y la posición angular de la reflexión se despliega en el controlador. Así se obtienen las cuentas de pulso que conforman el patrón de difracción de una muestra” [62, p.7] que luego se muestra en un difractograma.

Sin embargo, “los sistemas convencionales de DRX presentan desventajas cuando se emplean en el análisis de *películas delgadas* puesto que la profundidad de penetración de los rayos-X sobre la superficie puede ser mayor que el espesor de la película” [57, p.40]. Ante este inconveniente, “la solución al problema es aplicar la geometría de ángulo rasante donde el ángulo del haz incidente sobre la superficie de la muestra es pequeño y permanece fijo durante el análisis. Este método es conocido como difracción de rayos-X de haz rasante (GIXRD)” [57, p.40].

Por lo tanto, con la difracción de rayos-X de haz rasante, “el ángulo de incidencia garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos-X se incremente significativamente y que la información estructural del difractograma sea de la película delgada y no del sustrato” [57, p.40]. Además, “la medición del difractograma se realiza manteniendo constante el haz de incidencia mientras que el detector se mueve alrededor de la muestra, a diferencia de una configuración simétrica en la que el ángulo de entrada θ cambia constantemente” [57, p.40].

2.7.3 Microindentación

La micro o “nanoindentación es la técnica apropiada para medir propiedades mecánicas en películas delgadas o superficies modificadas al aplicar cargas que oscilan entre 0,001N y 0,2N, de forma que no se produzcan penetraciones que superen el 10-15% del espesor del recubrimiento, evitando que los resultados se vean afectados por la contribución del sustrato” [4, p.51]. Por otro lado, “la dureza de un material se define como la resistencia que opone a la penetración de otro cuerpo (indentador). Para evaluar dicha propiedad se estudian las huellas dejadas por las indentaciones realizadas sobre el material, controlando la carga aplicada, y con geometrías de indentador conocidas” [4, p.51] (Figura 2.17). Así, “existen distintas escalas de dureza en función de la geometría del indentador” [4, p.51] (Tabla 2.3).



Figura 2.17: Geometrías de indentadores [63]

Un ensayo de indentación instrumentada mide “el desplazamiento (profundidad de penetración) del indentador (h) en función de la carga aplicada (F) durante el ensayo. Permite medir la deformación plástica y elástica del material a analizar. La curva carga / profundidad de penetración obtenida, permite determinar directamente la dureza y el módulo elástico de la superficie” [64]. En la Figura 2.18 se representa “la curva de carga (c) en naranja, la curva de descarga (dsc) en azul, F_{max} es la carga máxima, h_{max} es la profundidad máxima de indentación, h_{fin} es la profundidad final remanente y S (rigidez) se calcula a partir de la pendiente de la curva de descarga en el punto de máxima carga” [4, p.51].

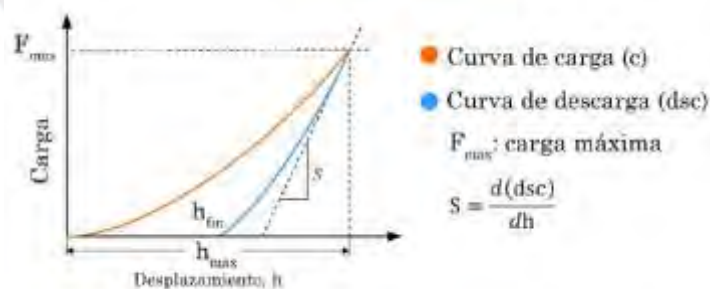


Figura 2.18: Curva de carga y descarga [4]

Según Domínguez [4] un ensayo de indentación proporciona diversa información sobre las propiedades mecánicas: dureza H , módulo de elasticidad, porcentaje de recuperación elástica, porcentaje de trabajo elástico y resistencia a la deformación plástica.

- “La *dureza* (H): se define como la presión medida bajo la punta del indentador y se calcula como la carga máxima aplicada dividida por el área de contacto entre el indentador y la

muestra. El área se calcula a partir de la geometría del indentador y de la profundidad máxima (h_{max}). El área para un indentador de geometría Berkovich será $A = 24,5 h^2$.

$$H = \frac{F_{max}}{A}$$

[4, p.52]

- El *módulo de Young reducido* (E_r): “se calcula a partir de la pendiente de la curva de descarga (S), que es donde se tiene el comportamiento elástico del material”.

$$S = \frac{d(dsc)}{dh} = 2 E_r \left(\frac{A}{\pi}\right)^{1/2}$$

[4, pp.52-53]

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación del sustrato

Las superficies de los sustratos necesitaron ser adecuadamente preparados antes de realizar el proceso de deposición de la película. Se empleó el método de preparación metalográfica: selección de la muestra, corte, montaje o briqueteado, desbaste o lijado, pulido y ataque [65].

El sustrato elegido fue un acero A36 de 4.8 mm de espesor. Se cortaron (6) muestras de 10 x 10 mm. Luego, del corte, se encapsularon las muestras mediante el briqueteado en caliente, utilizando una máquina briqueteadora en donde se aplica presión y temperatura y el espécimen es encapsulado en una resina, como se observa en las Figuras 3.1 (a) y (b).

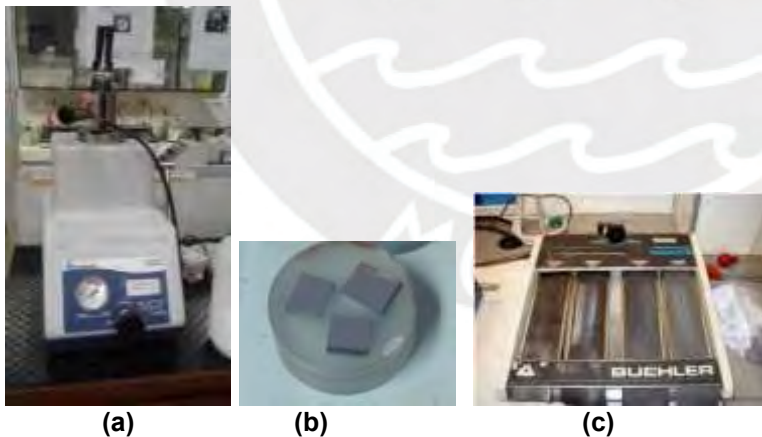


Figura 3.1 a) Máquina briqueteadora en caliente [65]; b) Muestras luego de ser encapsuladas y listas para ser desbastadas; c) Mesa de desbaste con el set de 4 lijas [65]

Después del briqueteado, se realiza el proceso de desbaste en una mesa de desbaste, Figura 3.1 (c), con un set de 4 papeles abrasivos rectos de SiC. Se inicia con el grado P120 (grado de finura más basto), luego se continua con los grados P240, P600 y P1200 [65].

“Las etapas de desbaste con papel lija deben ser realizadas con agua” para “minimizar el calor producido y evitar que el abrasivo se sature con el material que está siendo removido del espécimen en preparación. Cada etapa de lijado debe remover las huellas dejadas en la etapa anterior” [65].



Figura 3.2 (a) Muestras encapsuladas y desbastadas listas para ser pulidas [65]. (b) Máquina de pulido mecánico manual [65]. (c) Muestras encapsuladas y pulidas

Luego del desbaste, se inicia el pulido (2 etapas) con un disco de diamante (Figura 3.2). Con el pulido final se reduce la rugosidad de $6\ \mu\text{m}$ a menos de $1\ \mu\text{m}$ [65]. Finalmente, se rompe el encapsulado, se lavan las muestras con agua, alcohol y se secan con aire. Las muestras quedaron listas para el proceso de deposición de la película de SiC. Luego de la deposición, una de las muestras siguió el proceso de preparación que incluía el ataque químico con reactivo Nital (solución de ácido nítrico en alcohol) al 5% para ser observado en el SEM.

3.2 Proceso de deposición de la película delgada

Los principales componentes del equipo *magnetron sputtering RF* (Figura 3.3), diseñado, fabricado e instalado en el Laboratorio de Materiales de la Sección Física de la PUCP son:

- **Válvulas:** ingreso y control de los gases [67] (ver Figura 3.3).
- **Controladores:** flujo de gases Micromix 4000 [52] y de magnetrones [67] (ver Figura 3.3).
- **Sistema de refrigeración:** agua fría a 12°C para enfriar los sustratos como para enfriar los magnetrones con el propósito de “evitar su sobrecalentamiento y que los imanes pierdan sus propiedades magnéticas” [67, p.33]. Los “choques entre los iones del gas del proceso y el target” o blanco “produce un incremento en la temperatura del target” (SiC). “La temperatura típica sin refrigeración llega hasta los 200°C ” [66, p.23].

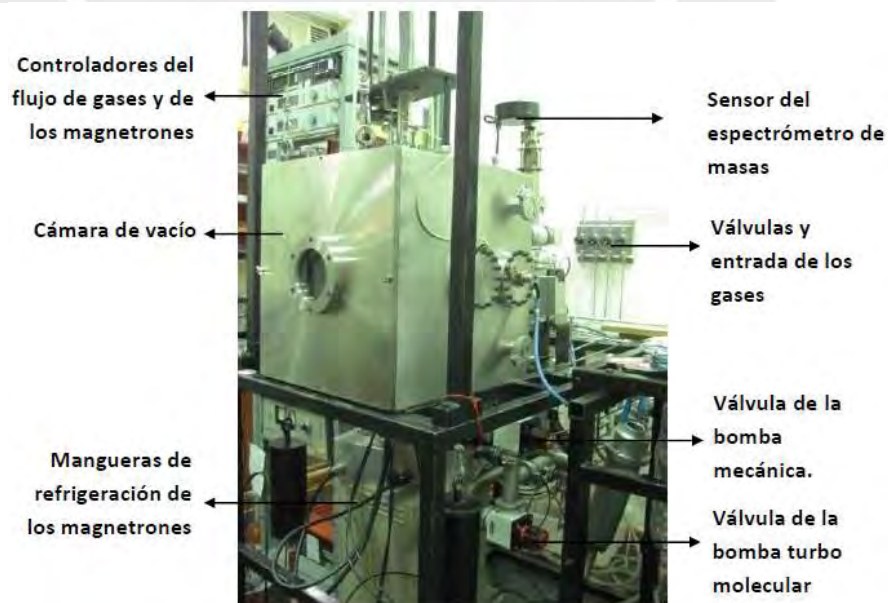


Figura 3.3: Equipo de magnetron sputtering RF [67]

- **Sensores de presión:** “Pirani que mide presiones en el rango de 1.13×10^{-0} mbar a 3×10^{-3} mbar y un sensor TP6 261-Pfeiffer que mide desde la presión atmosférica hasta 5×10^{-9} mbar” [52, p.27].

- **Sistema de bombeo:** está formado por “una bomba mecánica 100 LX4/F75-Uneleca” y “una bomba turbo molecular Turbovac 450-Pfeiffer” [67, p.33] (ver Figura 3.5).
- **Compuerta o válvula:** aísla “la cámara de vacío de la bomba turbo molecular hasta que la presión dentro de la cámara sea de 10^{-2} mbar, presión a la cual recién empieza a trabajar la bomba turbo molecular” [66, p.20] (ver Figura 3.5).
- **“Fuente de alimentación de radiofrecuencia: Cesar 133-Dressler”** [67, p.33].
- **Cámara de vacío:** de acero inoxidable AISI-304 [66] con dimensiones 50 cm x 50 cm x 49 cm [52], [67]. Sus partes son: el porta muestras donde se colocan los sustratos que serán depositados; “en la base se encuentran ubicados tres magnetrones” para blancos “circulares de 51 mm de diámetro (2 pulgadas)” [67, p.33]. En la estructura hay orificios que permiten la conexión al manipulador de la muestra, al sistema de bombeo, a la compuerta o válvula, al ingreso de gases y mangueras del sistema de enfriamiento [52], [66], [67] (ver Figura 3.4.).



■ **Figura 3.4:** Cámara de vacío del equipo sputtering. Adaptado de [52]

Se muestra en la Tabla 3.1, los parámetros utilizados en el proceso de deposición.

■ **Tabla 3.1: Parámetros del proceso de deposición**

Pre-sputtering	
Parámetro	Descripción
Presión de alto vacío	$3,5 \times 10^{-6}$ mbar ($2,6 \times 10^{-6}$ Torr)
Potencia RF	50 W
Ambiente pre-sputtering	Ar
Flujo de gas	Ar = 27 sccm
Tiempo presión de alto vacío	10 min
Sputtering	
Parámetro	Descripción
Target	SiC, alta pureza
Ambiente sputtering	Ar + H ₂
Flujo de gases	Ar = 27 sccm ; H ₂ = 3 sccm
Presión de formación de plasma	$3,7 \times 10^{-6}$ mbar ($2,7 \times 10^{-6}$ Torr)
Presión de trabajo	$1,0 \times 10^{-2}$ mbar ($7,5 \times 10^{-3}$ Torr)
Potencia RF	110 W
Tiempo total de deposición	360 min (6 horas)
Distancia target - sustrato	50 mm
Temperatura del sustrato	Sin calentamiento externo del sustrato

Antes de iniciar el proceso de deposición, se genera un *pre-vacío*¹⁷, luego se alcanza un *alto vacío*¹⁸ para finalmente pre-bombardear el *target* o *blanco* de SiC con gas inerte.

¹⁷ “El término **vacío** se refiere a cierto espacio lleno con gases a una presión total menor que la presión atmosférica, por lo que el grado de vacío se incrementa en relación directa con la disminución de presión del gas residual. Esto significa que cuanto más disminuyamos la presión mayor vacío obtendremos, lo que nos permite clasificar el grado de vacío” [66, p.17].

¹⁸ Si 1 atm es aproximadamente 10^3 mbar, entonces cuando el intervalo de presión atmosférica se extiende aproximadamente desde 10^{-3} mbar hasta 10^{-7} mbar se define como **alto vacío** [66].

I. Etapa de pre-sputtering

a. Introducción de las muestras

Los seis sustratos de acero A36 que fueron preparados y limpiados previamente, se colocan en el porta muestras para luego ser introducidos en el interior de la cámara de vacío a una altura de 50 mm por encima de los magnetrones (Figura 3.4).

b. Generación del pre-vacío y alto vacío

Introducidas las muestras, se hace un *pre-vacío* con la bomba mecánica en funcionamiento y la refrigeración interna activada reduciendo la presión atmosférica hasta 10^{-2} mbar. La compuerta o válvula “se encarga de aislar la cámara de vacío de la bomba turbo molecular hasta que la presión dentro de la cámara sea de 10^{-2} mbar” [66, p.31], en ese instante se enciende la bomba turbo molecular con la cual se logra un *alto vacío* [52], [66] del orden de $3,5 \times 10^{-6}$ mbar.

Por otro lado, la “bomba turbo molecular es colocada en serie entre la cámara de vacío y la bomba mecánica de pre-vacío, de tal manera que su función sea trasportar moléculas de gas residual desde la cámara hasta la bomba mecánica. Las moléculas son arrastradas por las paletas de la turbina, obteniéndose un vacío con una presión muy baja” [66, p.31] (Figura 3.5). La generación del vacío nos asegura “la pureza de la atmósfera del proceso de deposición y evitar el crecimiento de compuestos o elementos no deseados como el oxígeno” [67, p.29].

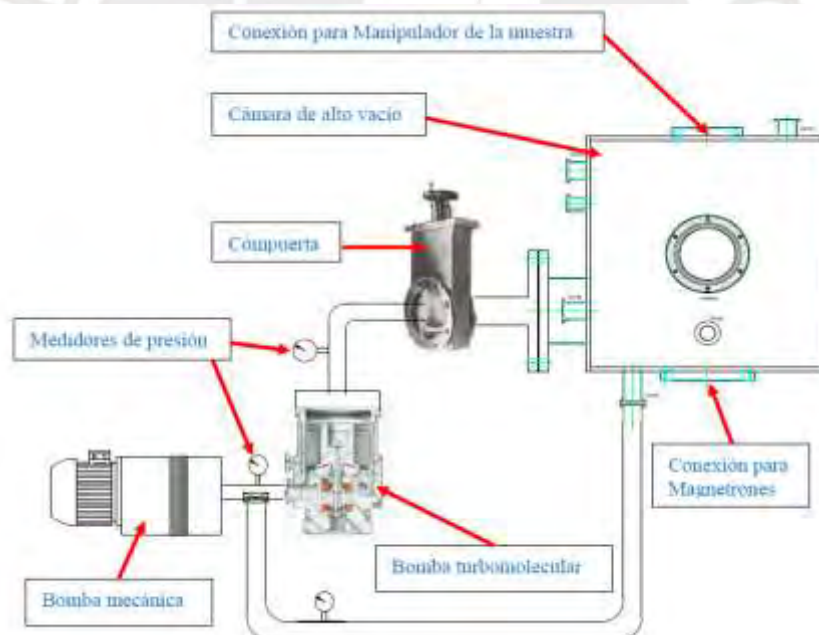


Figura 3.5: Funcionamiento del sistema de vacío [66]

c. Limpieza del blanco

Cuando se alcanzó el *alto vacío* (presión de $3,5 \times 10^{-6}$ mbar), se llena la cámara de vacío con argón (gas inerte) con un flujo de 27 sccm y en estas condiciones se aplica un campo eléctrico a través de un magnetrón [67] de fuente RF con una potencia de 50 W y manteniendo la descarga durante 10 minutos. Se pre-bombardea el *target* o *blanco* de SiC con la finalidad de obtener un blanco sin óxido y un ambiente sin elementos contaminantes. Este proceso eliminará la oxidación que se pudo formar en la superficie del blanco [68].

II. Etapa de sputtering

Etapa en la cual se realiza el ingreso de los gases (argón e hidrógeno), la formación del plasma y luego, la deposición de la película delgada de SiC sobre el sustrato de acero. El proceso de sputtering continua inmediatamente luego del pre-sputtering con las muestras dentro de la cámara de vacío, este proceso se podría dividir en 2 subetapas: ingreso de gases y formación del plasma o ionización del gas; y, proceso de deposición en el sustrato [52]. No se realizó ningún calentamiento externo al sustrato (acero) durante el proceso de deposición.

a. Ingreso de gases y formación del plasma

Finalizado el proceso pre-sputtering y estando la presión en la cámara en $3,7 \times 10^{-6}$ mbar (presión de alto vacío), se ingresa una combinación de gases: argón (con un flujo de 27 sccm) e hidrógeno (con un flujo de 3 sccm). “El argón se utiliza para alcanzar la presión de trabajo” ($1,0 \times 10^{-2}$ mbar) “y formar el plasma” (presión de $3,7 \times 10^{-6}$ mbar), “mientras que el hidrógeno es introducido para provocar la reacción y *dopaje* de la película” [67, p.33].

Además, como el gas ionizado (argón) es inerte, “no se generarán enlaces con las partículas liberadas del sustrato, en caso contrario, se formarán enlaces entre las partículas chocantes y las partículas del blanco (pulverización catódica reactiva), obteniéndose películas delgadas semiconductoras dopadas por gases como nitrógeno o hidrógeno” [52, p.25]. En la investigación se usó el hidrógeno sólo como gas reactivo y no para realizar un dopaje en el sustrato. La potencia RF se regulo a 110 W.

b. Proceso de deposición

- Requirió de una fuente de radio frecuencia alterna de 110W que generó un campo eléctrico que afectó a los electrones libres “acelerándolos para que golpeen a los átomos del gas inerte (argón) provocando nuevas ionizaciones” [52, p.28]. El alto voltaje convirtió al blanco (SiC) en cátodo (carga negativa) y al porta sustrato (acero) en ánodo (carga positiva).
- Asimismo, el alto voltaje hizo que los electrones libres fluyan desde el blanco (SiC), y colisionen con la corteza electrónica del átomo del gas argón. Los electrones libres alejan a los electrones del gas argón debido a su carga similar. Los átomos del gas argón se convierten en iones positivos y atraen al material del blanco (SiC) con carga negativa [68].
- De igual forma, “los imanes de los magnetrones generaran un campo magnético muy intenso provocando un movimiento helicoidal y un camino más largo para los electrones aumentando la probabilidad de choque” [52, p.28]. Durante la cascada de colisiones, esta atracción finalmente hace que los iones del gas argón golpeen al blanco (SiC) a una velocidad muy alta [69] (Figura 3.6).
- Así, el plasma se crea cuando iones de argón se recombinan con los electrones libres en un estado de energía más baja. El exceso de energía se emite como luz [69]. Asimismo, “debido a la disposición espacial de los electrodos y los magnetrones el plasma se concentra entre los electrodos favoreciendo la ionización y el choque de los electrones con el gas argón asegurando una alta tasa y rapidez de deposición” [52, p.28]. “Los iones cargados positivamente (iones de argón) se ven atraídos por el cátodo, chocando con el blanco (SiC) originando que se les transfieren energía a los átomos del blanco” [52, p.28].
- “Si la energía transferida es la suficiente para que los átomos de la superficie puedan abandonar el blanco (SiC), parte de estos átomos liberados se dirigen hacia el sustrato (acero) en donde se depositan” [52, p.28]. Por lo tanto, los iones que bombardean deben tener la suficiente fuerza para desalojar y expulsar (pulverizar) átomos de la cara del

blanco (SiC). Así, los átomos de SiC atraviesan la cámara de vacío y se depositan con precisión en una línea visual de distribución de coseno sobre la superficie del sustrato (acero) como una película delgada de material [69]. El proceso duro 6 horas (360 minutos).

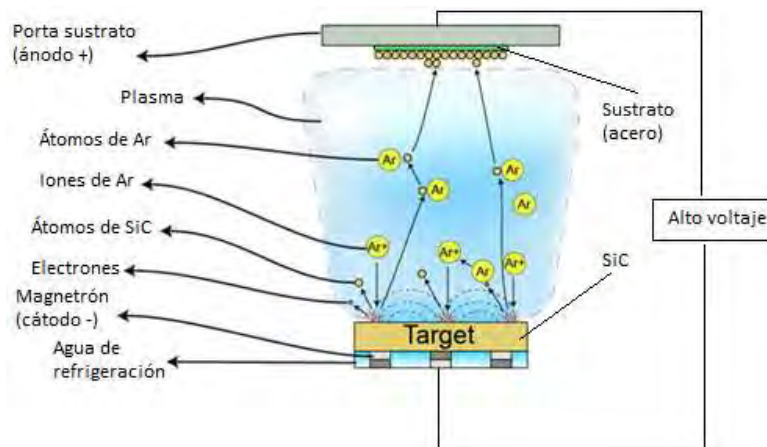


Figura 3.6: Componentes del proceso de deposición por magnetron sputtering RF. Adaptado de [51]

3.3 Proceso de recocido del SiC

Como se explicó anteriormente, “usualmente los materiales depositados por *magnetron sputtering* son amorfos, la formación y el crecimiento de fases cristalinas de la película de SiC deberá ser inducida por tratamientos térmicos” [54, p.126] de recocido, que se realizaron a (4) muestras en dos tipos de atmosfera: en vacío y en gases del ambiente (atmósfera ambiental).

I. Recocido en vacío

Se describen los pasos del procedimiento seguido:

- ✓ “La muestra se coloca en un tubo de cuarzo” [52, p.30].
- ✓ Se genera el pre-vacío mediante una bomba mecánica DUO 10M-Pfeiffer y luego, el alto vacío mediante una bomba Turbovac 150-LeyboldHeraeus.
- ✓ Después se ingresa gas argón para “evitar que lo que quede de gases dentro del tubo reaccione con la muestra durante el calentamiento” [52, p.31].
- ✓ Se calienta el horno hasta la temperatura deseada.
- ✓ “Se utiliza un sistema de refrigeración para evitar daños, que está unido al sistema de salida del gas dentro del tubo” [52, p.31].
- ✓ Luego, se ingresa al horno la muestra y esta es mantenida hasta el tiempo fijado.
- ✓ Finalizado el tiempo programado para el recocido, se retira la muestra del horno y se deja enfriar como se muestra en la Figura 3.7.

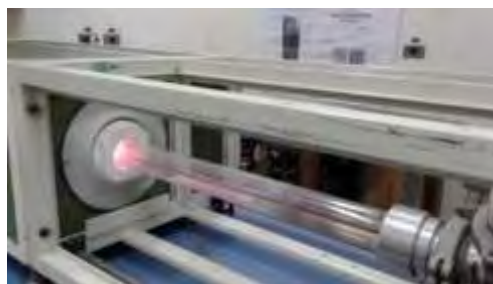


Figura 3.7: Muestra recocida en el tubo de cuarzo es retirada del horno para que se enfríe

En la Tabla 3.2 se muestra los parámetros de las muestras recocidas en vacío.

Tabla 3.2: Parámetros del recocido en vacío

Muestra	Atmósfera	Presión pre-vacío (mbar)	Presión alto vacío (mbar)	Presión gas argón (mbar)	Temperatura de recocido	Tiempo de recocido
1	Vacío	8×10^{-2}	4×10^{-5}	$2,6 \times 10^{-2}$	865 °C	15 min
2					800 °C	90 min

II. Recocido en atmósfera ambiental en horno de cámara

Las muestras 3 y 4 tuvieron un tratamiento de recocido en atmósfera de gases del ambiente en un horno eléctrico de cámara para tratamiento térmico marca Carbolite modelo CWF 1300, como se observa a la derecha en la Figura 3.8. Los calentamientos realizados fueron escalonados (ver Tabla 3.3 y Gráfico 3.1). El enfriamiento de las muestras 3 y 4 se realizó lentamente en el interior del horno.



Figura 3.8: Horno convencional

Tabla 3.3: Parámetros calentamiento escalonado muestra recocida en atmósfera ambiental 1300 °C

Muestra	Atmósfera	Incremento de la temperatura	Segmento 1			Segmento 2		
			Inicio rampa	Fin de rampa	Tiempo de calentamiento	Inicio rampa	Fin de rampa	Tiempo de calentamiento
3	Ambiental	10 °C / min	0 °C	600 °C	30 min	600 °C	1 300 °C	180 min



Gráfico 3.1: Calentamiento escalonado muestra recocida en atmósfera ambiental a 1300 °C

Los parámetros del calentamiento de la muestra 4 se presentan en la Tabla 3.4 y Gráfico 3.2.

Tabla 3.4: Parámetros calentamiento escalonado muestra recocida en atmósfera ambiental 1000 °C

Muestra	Atmósfera	Incremento de la temperatura	Segmento 1			Segmento 2		
			Inicio rampa	Fin de rampa	Tiempo de calentamiento	Inicio rampa	Fin de rampa	Tiempo de calentamiento
4	Ambiental	10 °C / min	0 °C	600 °C	30 min	600 °C	1 000 °C	60 min



Gráfico 3.2: Calentamiento escalonado muestra recocida en atmósfera ambiental a 1000 °C

3.4 Caracterización con el SEM

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Quanta 650 FEI equipado con un detector para espectroscopia de energía dispersiva (EDS) marca EDAX del CAM-PUCP (Centro de Caracterización de Materiales de la PUCP). La utilidad del SEM es “la alta resolución (~100 Å), la gran profundidad de foco que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras” [70].

El EDS se conoce también como espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX o XEDS) y análisis de rayos X de energía dispersiva [61], [71]. Un sistema de microanálisis EDS “permite la realización de rápidos análisis químicos de elementos de número atómico Z mayor que 11 (Na) y concentraciones superiores a 0.5 wt %” [70]. Además, el SEM “con detector de energía dispersiva (SEM-EDX) permite obtener imágenes microscópicas de todo tipo de materiales” [72]. Así, “las imágenes se pueden obtener con electrones secundarios y retrodispersados, estas últimas nos dan información de variaciones composicionales de la muestra, mientras que las primeras permiten observar la textura y características morfológicas de las fases analizadas” [72].

Por otro lado, “la escala de trabajo comprende aumentos que van desde pocas decenas hasta 300 000. Con el detector de rayos X (EDX) se pueden realizar microanálisis puntuales, zonales y mapeados de elementos mayoritarios en muestras en polvo, lámina delgada, probeta pulida, rotura natural, etc.” [72]. Al aplicar ambas técnicas (SEM-EDS) “se obtiene la distribución de los elementos químicos seleccionados en áreas definidas de interés (“mapping”)” [70].

3.5 Caracterización con la DRX

La caracterización estructural de las películas delgadas de SiC se realizó por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro marca Bruker modelo D8 Discover del CAM-PUCP (Centro de Caracterización de Materiales de la PUCP) (Figura 3.9). Para trabajar con películas delgadas la configuración del difractómetro deben estar en modo de ángulo rasante (GIDRX), el cual se fijó en 3° (Tabla 3.5).



Figura 3.9: Muestra recocida a 1300 °C lista para ser analizada por DRX

Tabla 3.5: Parámetros de configuración en modo GIDRX

Parámetro	Descripción
Tipo de radiación	Cu con longitud de onda (λ) para $K_{\alpha 1} = 1.54060\text{\AA}$
Voltaje tubo	40 kV
Corriente de tubo	40 mA
Paso angular	0,02°
Tiempo de medición por paso	2 s
Tipo de medición	Continuo
Tipo de rejilla de divergencia	Fijo
Tamaño de rejilla de divergencia	0,2 mm
Radio goniómetro	240 mm
Angulo de incidencia (θ)	3°
Tiempo total	2 h 5 min

3.6 Ensayo de nanoindentación

Se realizaron (4) ensayos a temperatura ambiente. Se aplicó una carga de 1000 μN (0,001N) y un indentador de geometría Berkovich. Se evaluaron la dureza (Hardness) y el módulo de elasticidad reducido (E_r) tanto en el recubrimiento de SiC como en el sustrato de acero, en una muestra sin recocido y en otra muestra recocida a 800°C. Se utilizó un Nanoindentador marca Hysitron modelo TI Premier del Grupo de Investigación POLYCOM (Grupo de Polímeros y Materiales Compuestos) de la PUCP.



Figura 3.10: Muestras listas para ser ensayadas en el nanoindentador

4. RESULTADOS

4.1 Análisis del proceso de deposición

- Como era de esperar, se confirmó con el análisis de DRX, lo que muchos autores señalan que los recubrimientos de SiC depositados a baja temperatura ($T < 500\text{ }^\circ\text{C}$) por *magnetron sputtering RF* son amorfos [73]. En la Figura 4.1, se presentan los recubrimientos de a: SiC (color verde claro) en dos sustratos de acero de bajo carbono.



Figura 4.1: Acero recubierto con película delgada de a: SiC

- Según Shirkavand [74], en el proceso de deposición por *magnetron sputtering* se pueden identificar tres parámetros significativos (presión, tiempo, potencia) que al ser modificados cualquiera de ellos implicará modificaciones en la deposición. “Así, a mayor potencia, mayor deposición; este factor es uno de los más determinantes en la formación de capas delgadas, y del dependerá en gran medida la formación de espesores” [74, p.17]. De igual forma, “a mayor presión, menor deposición cuando el tiempo es mínimo, ya que, al aumentar la presión, mayor será la nube de plasma que se forme; esto dificultará el camino que debe recorrer la partícula, hasta llegar al sustrato y por ende la deposición que se obtendrá será menor” [74, p.17]. En la investigación, se consideraron como variables fijas: la potencia RF (110 W), la presión de trabajo ($1,0 \times 10^{-2}$ mbar) y el tiempo de deposición (6 horas).
- El tiempo del pre-sputtering fue de 10 minutos, sin embargo, se recomienda un tiempo de pre-sputtering para targets nuevos de 24 horas y si ya han sido usados de 30 minutos [68]. El tiempo de pre-sputtering es un factor que considerar, para evitar que cualquier elemento contaminante pueda estar presente durante el proceso y formar óxidos.
- Asimismo, antes de realizar el proceso de deposición se debe comprobar que los sellos de las conexiones de vacío garantizan la hermeticidad de la cámara de vacío y no presenten problemas de elongación y deformación, con el fin de evitar el paso de elementos contaminantes durante el proceso de deposición [66].
- Un modo de incrementar la difusión en el crecimiento de una *película delgada* es elevando la temperatura del sustrato [4], en el proceso de deposición no hubo calentamiento externo del sustrato (acero), esta fue a baja temperatura ($T < 300$ °C) y a baja presión (aproximadamente 7,5 mTorr). Se considera que el sustrato sólo se calentó hasta 300 °C debido al auto calentamiento durante el proceso de *pulverización catódica* [44], el cual fue inmediatamente enfriado por el sistema de enfriamiento del equipo.

4.2 Análisis macroscópico del proceso de recocido

En las Figuras 4.2 (a) y (b) se presentan las muestras 1 y 2 recocidas. Como se observa la superficie que contiene la película de SiC recocida tiene un color verde más intenso, mientras que el color del sustrato de acero no ha sufrido cambio en su coloración. Además, en ambas muestras las películas de SiC conservan su adherencia e integridad y no presentan fragilidad o deterioro por el proceso de recocido.



Figura 4.2:(a) Muestra 1 (recocido a 865°C por 15 min); (b) Muestra 2 (recocido a 800°C por 90 min). (c) Muestra 3 (recocido a 1300 °C por 3 horas); (d) Muestra 4 (recocido a 1000 °C por 1 hora).

Para la muestra 3, Figura 4.2 (c), se observa que luego del recocido a 1300 °C por 3 horas tanto la película delgada como el sustrato tienen un color similar metálico brillante y presentan una alta fragilidad. En la muestra 4, Figura 4.2 (d), se observa que luego del recocido a 1000 °C por 1 hora, tanto el sustrato como la película de SiC han cambiado su coloración a un marrón oscuro y mantienen su integridad y no presentan fragilidad.

4.3 Análisis resultados SEM

a) Análisis composicional de la muestra sin tratamiento térmico

En la Figura 4.3 a) se muestra una micrografía SEM de la superficie del sustrato de acero y película delgada de SiC de una muestra sin tratamiento térmico de recocido, obtenida a 15 kv con una magnificación de 400X. En la micrografía, el acero está en el lado izquierdo y el SiC está en el lado derecho. Podemos observar que el contraste nos proporciona una idea acerca de la composición de la muestra. “Regiones oscuras en la muestra significan la presencia de elementos con un bajo número atómico (elementos ligeros) mientras que las zonas más brillantes representan elementos de alto número atómico (elementos pesados)” [75]. Por lo tanto, confirmaríamos que en el lado más claro (acero) estaría el hierro (Fe) (Z=26) que sería el elemento más pesado mientras que en el lado oscuro estaría el elemento más ligero silicio (Si) (Z=14). La presencia del carbono (C) (Z=6) en este caso no es relevante para el análisis porque está presente en ambos lados.

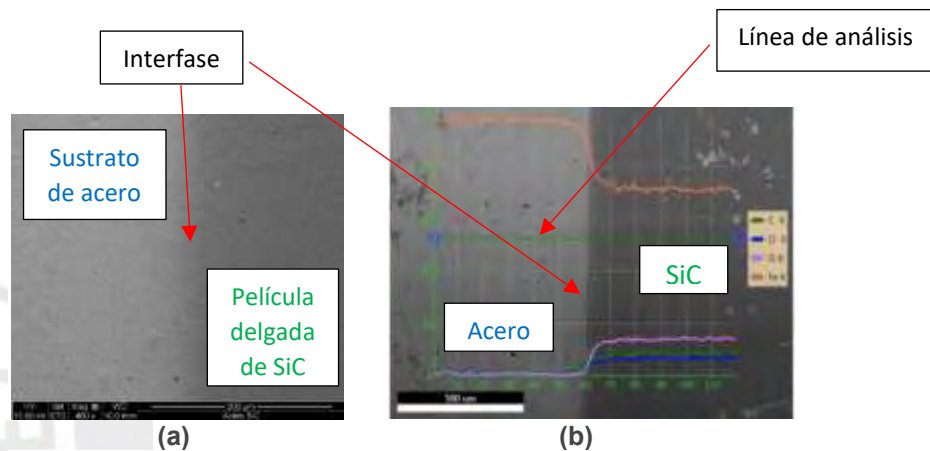


Figura 4.3: Micrografías SEM (a) Sustrato y película delgada de SiC sin tratamiento térmico; (b) Con el porcentaje en peso de la muestra sin recocido.

Para confirmar la presencia del SiC sobre el acero y conocer su composición química, se hizo un análisis lineal del porcentaje en peso de los elementos encontrados en ambos lados de la muestra, Figura 4.3 (b). Así, la interfase¹⁹ se produce aproximadamente en los 600 μm donde el porcentaje en peso del silicio de un 0,7% en el acero se incrementa hasta un 17% en la zona de la película delgada, para luego mantenerse constante (Figura 4.4). El contenido de hierro en el acero es aproximadamente un 96% en peso y disminuye a partir de la interfase a aproximadamente 70% en peso en la zona de la película delgada de SiC. Se observa que la presencia del oxígeno en la película de SiC es aproximadamente 7% en peso (Figura 4.4).

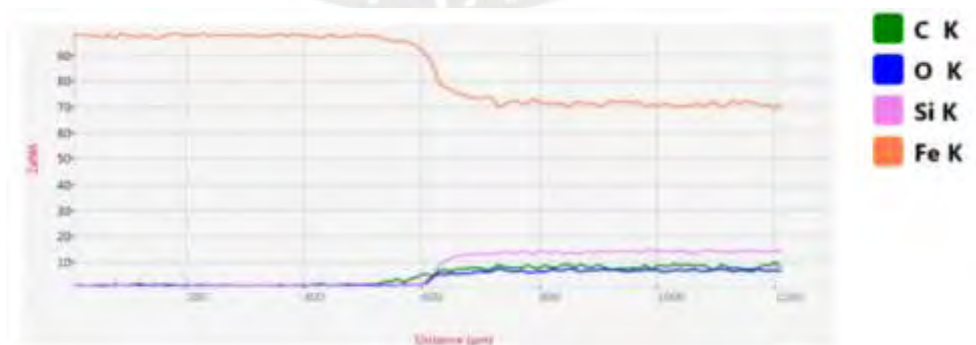


Figura 4.4: Resultados del análisis lineal del porcentaje en peso de la muestra sin recocido

¹⁹ “Superficie de separación entre dos fases cuyas propiedades resultan ser un promedio de las características de las fases que la integran” [76, p.4]. “Fase. - Porción homogénea en todas sus partes, físicamente distinguible y mecánicamente separable” [76, p.4].

b) Análisis composicional de la muestra recocida a 800 °C

La Figura 4.5 muestra la micrografía SEM de la superficie de la muestra recocida a 800 °C indicando los lugares del microanálisis para conocer la composición química (acero y SiC).

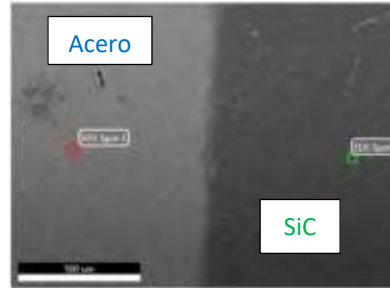


Figura 4.5: Micrografía SEM muestra recocida indicando lugares donde se hará el microanálisis

Las Figura 4.6 (a) y (b) muestran los espectros EDS característicos de los elementos carbono, oxígeno, silicio, manganeso y hierro de la serie K y L; y, la composición química en peso de estos elementos, presentes en el sustrato de la muestra recocida (EDS Spot 1). Como se esperaba, en la zona del sustrato hay poco Si (2,56%) y abundante Fe (82,14%).

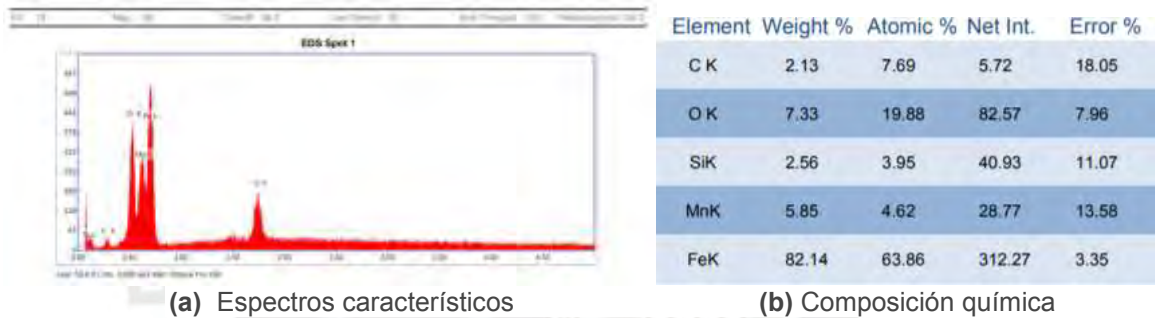


Figura 4.6: Resultados microanálisis EDS en el Lugar 1 (sustrato de acero) muestra recocida.

En la Figura 4.7 (a) y (b) se muestran los espectros característicos de los elementos carbono, oxígeno, flúor, silicio, manganeso y hierro de la serie K y L; y, la composición química en peso de estos elementos, presentes en la película delgada de la muestra recocida (EDS Spot 2). Como era de esperar, en la zona de la película delgada de SiC, el elemento silicio se incrementa a (14,52%) y el hierro disminuye a (61,14%). También, se observa la posible presencia del elemento flúor (1,66%). Adicionalmente, se observa que el contenido de oxígeno en la película de SiC recocida aumenta a (10,92%).

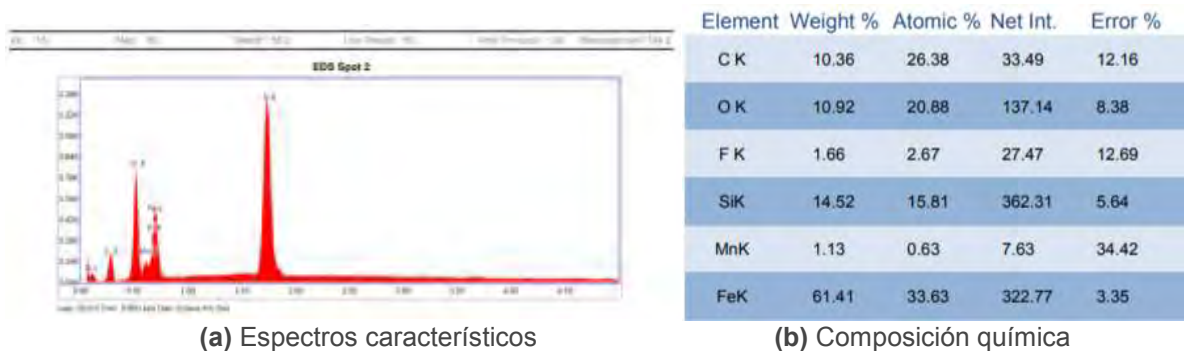


Figura 4.7: Resultados microanálisis EDS en el Lugar 2 (película delgada SiC) muestra recocida.

Un alto contenido de oxígeno (10,92%) en la película depositada de SiC, podría formar óxidos como el óxido de silicio o dióxido de silicio (SiO₂) u otros óxidos (por ejemplo, óxido de hierro)

considerados como contaminantes. Estos óxidos podrían presentar estructuras cristalinas, amorfas y podrían tener diferentes características y orígenes.

Según Mattox [43] podrían ser clasificados como contaminantes producidos en el:

- Sustrato relacionado con la superficie (capas de óxido en metales, partículas incrustadas).
- Ambiente externo relacionado con el proceso (residuos químicos, manchas de agua).
- Ambiente externo relacionado con el entorno (sedimentación de partículas sedimentadas en el aire, vapor de agua adsorbido e hidrocarburos).
- Deposición relacionada con el entorno (gases residuales en el entorno de vacío / plasma, agua no adsorbida de la superficie de vacío, partículas y vapores en el sistema de deposición).
- Proceso relacionado con la deposición (vapores contaminantes y partículas de fuentes de vaporización, accesorios y herramientas).
- Posterior a la deposición (óxidos formados en la superficie libre de la película depositada, hidrocarburos adsorbidos).

c) Topografía de la muestra sin tratamiento térmico y muestra recocida a 800 °C

Con el SEM también se puede tener información de la topografía de la película delgada de SiC. Así, en la micrografía de la Figura 4.8 (a) sin tratamiento, se muestra que la superficie de la película de SiC permanece integra; sin embargo, en la micrografía (b) con tratamiento térmico de recocido a 800 °C, se observa una superficie fisurada que podría ser atribuida al proceso de recocido. Asimismo, en (b) se aprecia mejor la interfase y el mayor relieve que tiene la película delgada de SiC con respecto al sustrato de acero a partir de la interfase.

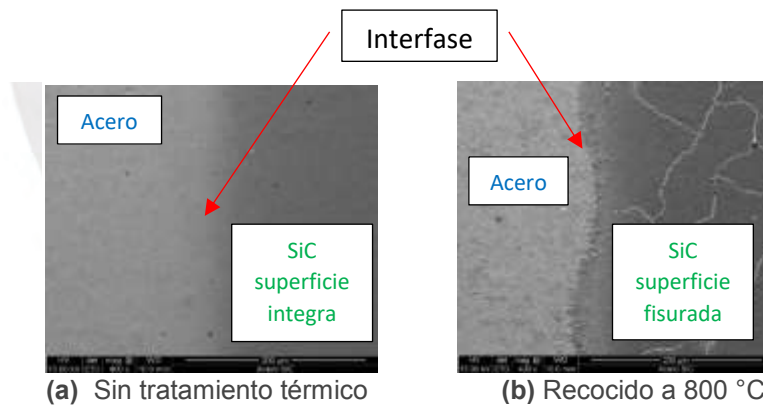


Figura 4.8: Micrografías SEM con magnificación de 400X

En la Figura 4.9, micrografía SEM con magnificación de 1500X, se puede ver mejor las fisuras producidas en la película depositada de SiC de la muestra recocida a 800 °C.

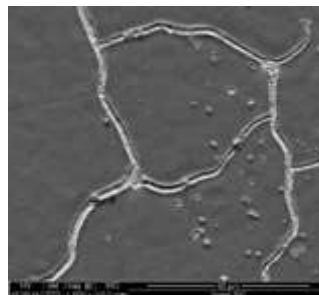


Figura 4.9: Fisuras en película depositada de SiC de muestra recocida con magnificación de 1500X

4.4 Análisis resultados DRX

a) Análisis de la muestra 1 (recocido en vacío a 865 °C)

En el difractograma de la muestra 1 (Figura 4.10), se puede apreciar que casi todos los picos característicos en modo Bragg-Brentano (BB) y en modo ángulo rasante (GI) coinciden, indica que en ambos casos se están midiendo ambos el sustrato acero y la película de carburo de silicio. Por lo tanto, no se observa el SiC en fase cristalina.

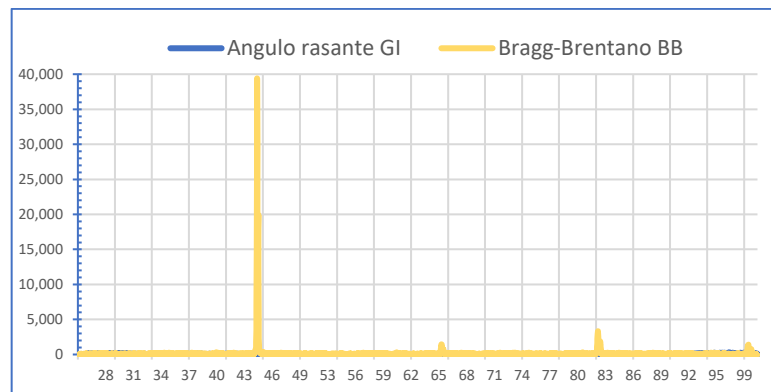


Figura 4.10: Diffractograma muestra 1 (recocido a 865°C)

En la Figura 4.11 se observa que los pequeños picos que aparecen a valor de 2θ de 96° , 97° y 98° en modo GI no coinciden con los picos BB. Sin embargo, sabemos por el análisis en el SEM que sobre el sustrato hay una película delgada de SiC, por lo tanto, estos picos del difractograma indicarían que el SiC está en estado amorfo. Como el recocido de la muestra 1, se realizó en vacío, no debería haber óxido de hierro corroborado al comparar estos picos con la base de datos de los picos característicos de óxidos de hierro estos no coinciden.

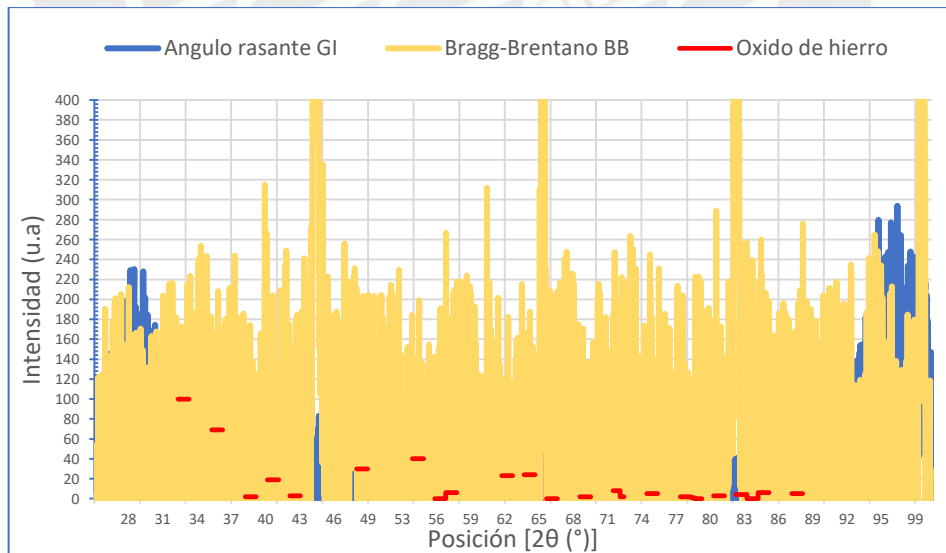


Figura 4.11: Confirmación que no existen óxidos de hierro en muestra 1

b) Análisis de la muestra 2 (recocido en vacío a 800 °C)

En el difractograma de la muestra 2 (Figura 4.12), casi todos los picos característicos en modo Bragg-Brentano (BB) y en modo ángulo rasante (GI) coinciden, indica que en ambos casos se están midiendo el sustrato y la película de SiC. Por el SEM se sabe que sobre el sustrato hay una película de SiC la cual estaría en estado amorfo pues no presenta fase cristalina.

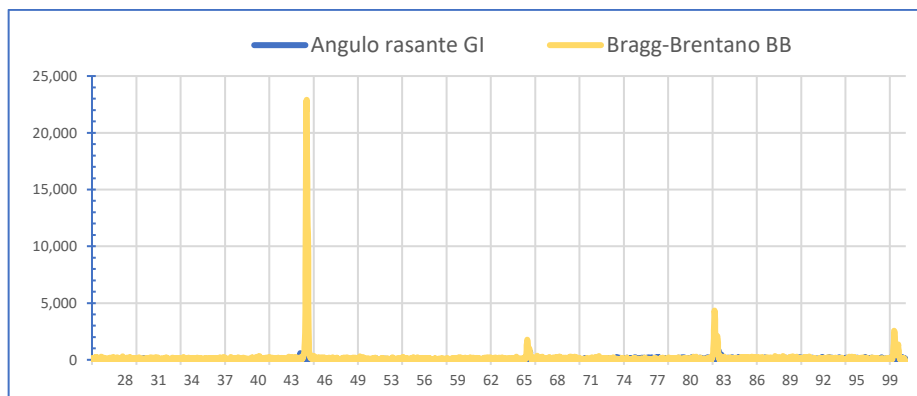


Figura 4.12: Diffractograma muestra 4 (recocido a 1300 °C)

En la Figura 4.13 se ven dos picos que aparecen a valor de 2θ de 75° y 85° en modo GI los cuales no coinciden con BB. Al confirmar con el SEM que sobre el sustrato hay una película de SiC, entonces, estos picos mostrarían al SiC en estado amorfo pues no hay fase cristalina.

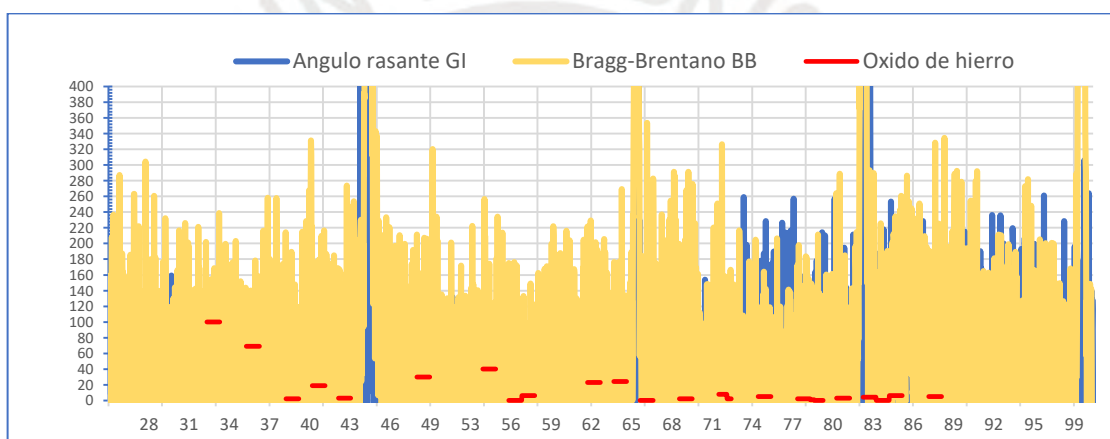


Figura 4.13: Confirmación que existe algo de óxido de hierro en la muestra 2

El recocido de la muestra 2 se realizó en vacío, no debería haber óxidos de hierro, sin embargo, estos dos picos en modo GI coinciden con la base de datos de los picos característicos de óxidos de hierro según PDF 89-0598²⁰, por lo tanto, existiría algo de óxido de hierro en la película de SiC. El oxígeno (10,92%) que se encontró con el SEM habría originado la formación del óxido de hierro. No se pudo asegurar si el ingreso del oxígeno fue durante la etapa de deposición y/o durante la etapa de recocido. La presencia de oxígeno podría formar otros óxidos como el óxido de silicio (SiO_2) que presenta estructuras amorfas.

c) Análisis de la muestra 3 (recocido en atmósfera ambiental a 1300 °C)

En el diffractograma de la muestra 3 (Figura 4.14), se aprecia que algunos picos característicos en modo Bragg-Brentano (BB) y en modo ángulo rasante (GI) coinciden, lo que nos indica que en ambos casos se están midiendo solamente el sustrato acero y no una capa adicional. Asimismo, sabemos por el análisis SEM que sobre el sustrato hay una película delgada de SiC, sin embargo, esta película estaría en estado amorfo pues no presenta fase cristalina. Se observa que los picos característicos en modo BB y en modo GI que aparecen a valores de 2θ de 54°, 58°, 59°, y 70° no coinciden lo que nos indicaría la formación de otro compuesto.

²⁰ Powder Diffraction File™ (PDF®) 89-0598 indica el número de la base de datos del ICDD (International Centre for Diffraction Data) [77], el cual se usó para comparar.

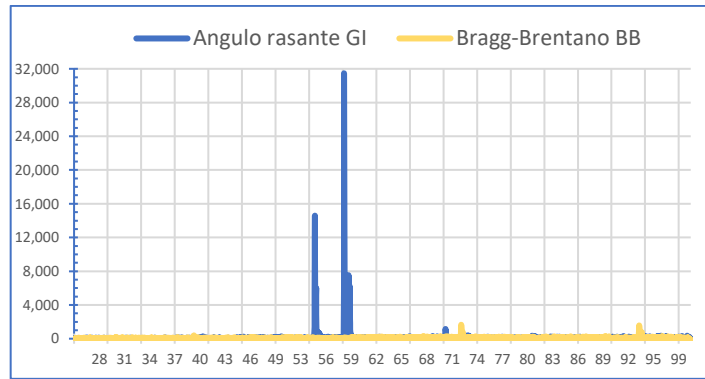


Figura 4.14: Diffractograma muestra 4 (recocido a 1300 °C)

Como hay presencia de oxígeno en el recocido ambiental a 1300 °C es muy probable que se forme el óxido de hierro. Se observa en la Figura 4.15, que un pico característico del óxido de hierro coincide con un pico característico hallado para GI a valor de 2θ de 54°.

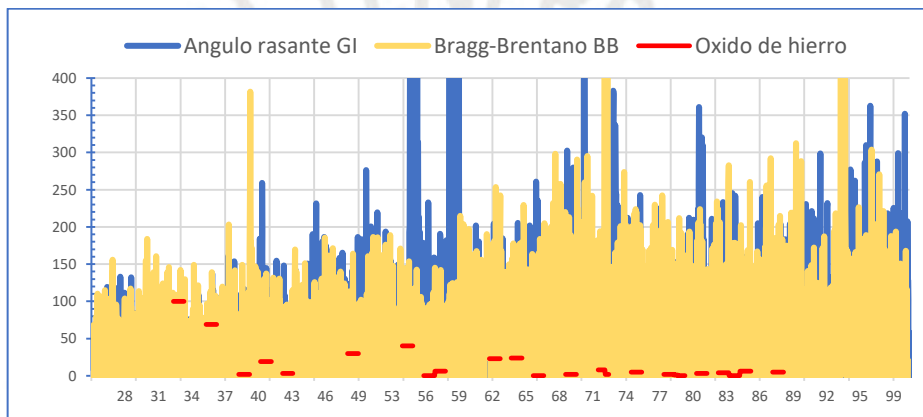


Figura 4.15: Picos característicos de GI (azul) y de la base de datos del óxido de hierro (rojo)

d) Análisis de la muestra 4 (recocido en atmósfera ambiental a 1000 °C)

En la Figura 4.16, diffractograma muestra 4, algunos picos característicos en modo Bragg-Brentano (BB) y en modo ángulo rasante (GI) coinciden, indica que en ambos casos se están midiendo solamente el sustrato acero y no una capa adicional. Por el SEM se sabe que hay una película de SiC que estaría en estado amorfo pues no presenta fase cristalina.

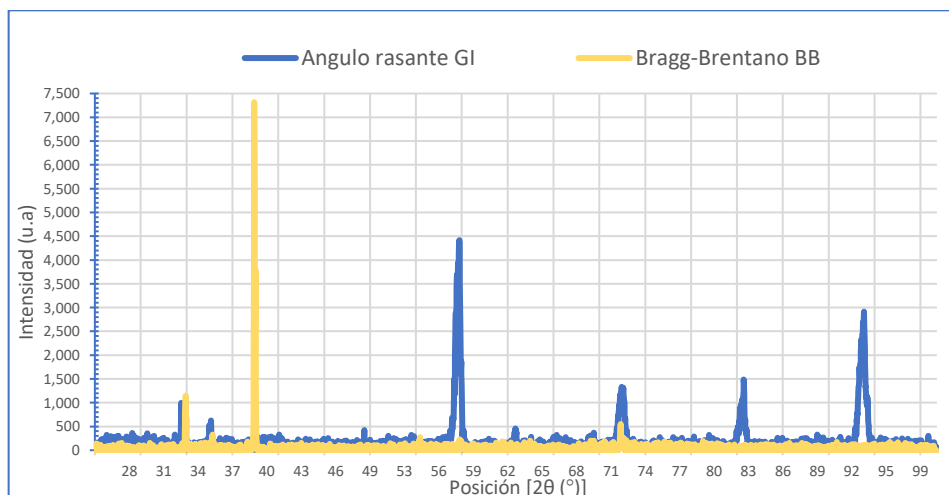


Figura 4.16: Diffractograma muestra 4 (recocido a 1000°C)

Asimismo, en las Figuras 4.16 y 4.17, los picos característicos que aparecen a valores de 2θ de 33° , 49° , 57° , 62° , 83° , 88° y 94° no coincide en los modos BB y GI. Como el recocido a 1000°C se realizó en atmósfera ambiental, por lo tanto, hay presencia de oxígeno y lo más probable es que exista óxido de hierro (hematita). Así, los picos a valores de 2θ de 33° , 57° , 62° y 88° coinciden con los hallados en GI y los de la base de datos del óxido de hierro.

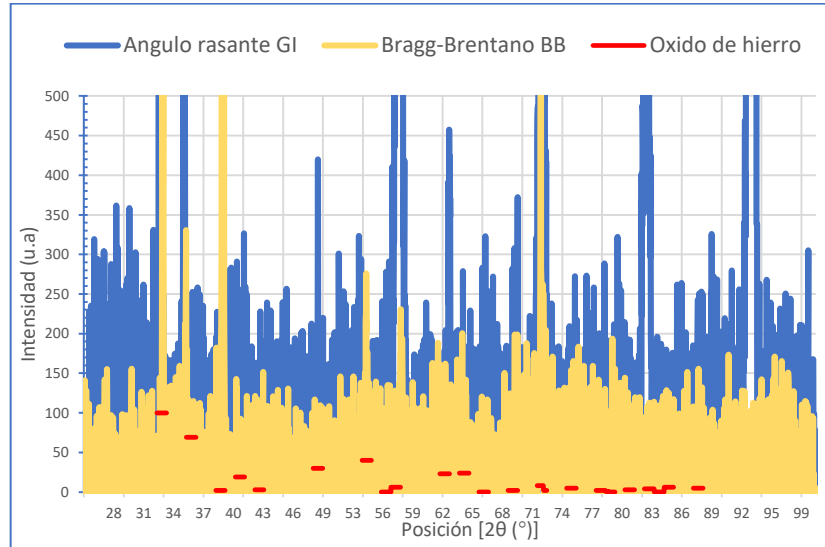


Figura 4.17: Picos característicos de GI (azul) y de la base de datos del óxido de hierro (rojo)

4.5 Análisis resultados ensayo de nanoindentación

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos en el ensayo de nanoindentación.

Tabla 4.1: Resultados del ensayo de nanoindentación

Muestra	Zona evaluada	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidad reducido (E_r) (GPa)
Sin recocido	Sustrato de acero	4,0	141,82
	Película de SiC	8,7	85,15
Recocida a 800°C por 90 minutos	Sustrato de acero	1,0	60,49
	Película de SiC	13,9	82,87

a) Comparación de la dureza y el módulo de elasticidad del sustrato de acero y de la película delgada de SiC

Como se muestra en la Tabla 4.1, tanto en la muestra sin recocido como en la muestra recocida, con la película de SiC se consigue una mayor dureza (8,7 GPa y 13,9 GPa) frente a la dureza del sustrato de acero (4,0 GPa y 1,0 GPa). Esto indica que es posible mejorar la superficie del acero con una película delgada de SiC con respecto al desgaste superficial, consiguiéndose superficies con mayor resistencia a la penetración, abrasión y rayado. De igual forma, como era de esperar en el sustrato de acero cuando se le hace un recocido tanto su dureza como su módulo de elasticidad disminuyen, en el ensayo estos disminuyeron respectivamente de 4,0 GPa a 1,0 GPa y de 141,82 GPa a 60,49 GPa.

b) Análisis de la dureza y del módulo de elasticidad en la película delgada de SiC

En las Figuras 4.18 (a) y (b) se observan los resultados de la curva de carga y descarga para la película delgada de SiC tanto para la muestra sin recocido como para la muestra recocida.

Los resultados del ensayo de dureza (Hardness) del recubrimiento de la película delgada de SiC se ven mejorados cuando se realiza el recocido al SiC; así, la dureza se ve incrementada de 8,7 a 13,9 GPa. Este aumento en la dureza representa una mejora de 5,2 GPa que a su vez representa un 59,7% más de dureza de la película delgada. Una posible explicación del incremento de la dureza de la muestra recocida sería la presencia del óxido de hierro detectado por el análisis de la muestra 2 (recocido en vacío a 800 °C) en el SEM.

El módulo de Young reducido (E_r) disminuye cuando la película de SiC es recocida, se reduce de 85,15 a 82,87 GPa. La reducción en la rigidez de la película de SiC es de sólo un 2,7% o 2,28 GPa cuando está ha sido recocida. Lo cual muestra que la película de SiC mantiene su rigidez a altas temperaturas (en el recocido la muestra estuvo expuesta a 800°C por 90 minutos), sin embargo, su dureza aumentó un 59,7% haciendo del recubrimiento más frágil.

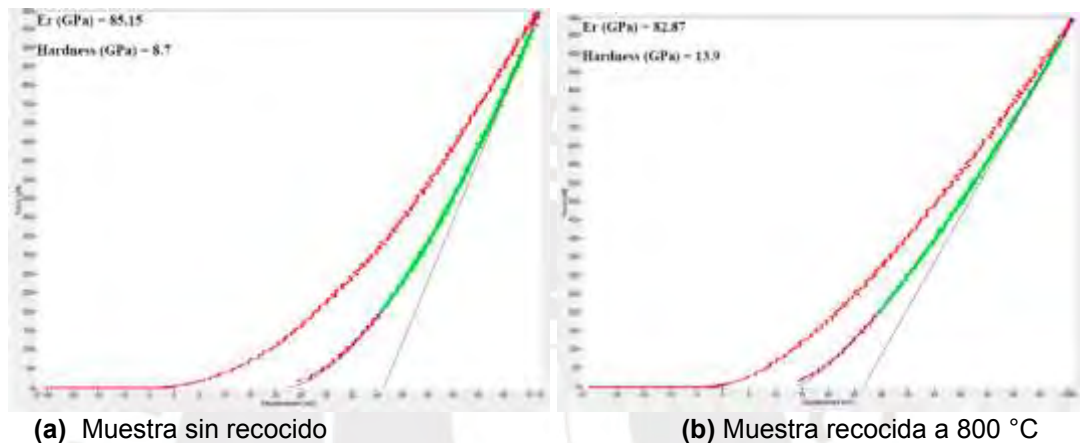


Figura 4.18: Curva de carga y descarga para la película delgada de SiC

5. CONCLUSIONES

- La microscopía electrónica de barrido (SEM) reveló que la película delgada de SiC se depositó sobre el sustrato de acero de bajo carbono A36. El análisis lineal en porcentaje en peso de silicio de una muestra sin recocido confirmó el incremento de silicio de un 0,7% en el sustrato acero hasta 17% en la zona de la película delgada.
- El análisis de DRX de las estructuras de las muestras confirmó lo que muchos autores señalan acerca de la naturaleza amorfa de los recubrimientos de SiC depositados a baja temperatura ($T < 500$ °C) por *magnetron sputtering RF* [54, [73].
- El recocido de las películas delgadas amorfas de SiC, a temperaturas de 800 °C, 865 °C, 1000 °C y 1300 °C, no logró la formación y crecimiento de fases cristalinas de SiC.
- El análisis de DRX de la muestra 2 (recocido al vacío a 800 °C) identificó la presencia de óxido de hierro en la película de SiC. Se sospecha que el oxígeno presente (10,92% en peso) habría originado la formación de dicho óxido. No se pudo asegurar si el ingreso del oxígeno fue durante la etapa de deposición y/o durante la etapa de recocido.
- La presencia de oxígeno en la muestra 2 podría formar otros óxidos como el óxido de silicio o dióxido de silicio (SiO_2) que presentarían estructuras amorfas y podrían tener diferentes características y orígenes. En la investigación no se realizó su identificación.
- Los mejores resultados de dureza de la película de SiC (sin recocido y recocida; 8,7 GPa y 13,9 GPa) versus la dureza obtenida de sus sustratos de acero (4,0 GPa y 1,0 GPa)

indican que es posible mejorar la superficie del acero frente al desgaste superficial, consiguiéndose superficies con mayor resistencia a la penetración, abrasión y rayado.

- El incremento en la dureza de la película de SiC recocida (13,9 GPa) versus la dureza de la película sin recocido (8,7 GPa) sería por la presencia del óxido de hierro detectado por el análisis en el SEM lo que origina un recubrimiento más frágil.
- La reducción en la rigidez de la película de SiC es de sólo un 2,7% ó 2,28 GPa cuando está ha sido recocida. Lo cual indica que la película de SiC mantiene su rigidez a altas temperaturas (muestra recocida expuesta a 800 °C por 90 minutos).

6. TRABAJOS FUTUROS

- Esta investigación debería propiciar otras investigaciones, si se consideran que hay otras variantes de la deposición por pulverización catódica que permiten calentar el sustrato a diferentes temperaturas y/o variar la potencia utilizada para la deposición y/o realizar diferentes mezclas de los gases y/o variar las presiones parciales de los gases. Según la bibliografía revisada, la estructura, la estequiometría y el espesor de la *película delgada* dependerán del material del *blanco*, temperatura del sustrato, mezcla de gases, presiones parciales de los gases y el poder de pulverización catódica [4], [50], [74].
- También se puede evaluar la calidad de la adhesión y uniformidad de las propiedades del recubrimiento de SiC, para lo cual es necesario investigar que propiedades superficiales del acero A36 influyen en la formación y microestructura de la capa depositada, como también investigar los procesos de desgasificación y difusión que experimenta el acero y que influyen en el proceso de nucleación y crecimiento del recubrimiento de SiC [78]. Asimismo, se puede incrementar la difusión en el crecimiento de la *película delgada* de SiC elevando la temperatura del sustrato acero durante la deposición [4].
- Se ha visto también, en la revisión de la bibliografía, que las propiedades mecánicas del carburo de silicio dependen tanto de la temperatura y del tiempo de transformación [22], como de la pureza de su *politipo* y del método de formación [7]. Por lo tanto, en el proceso de recocido, se tiene un rango de temperaturas muy amplio entre 800 °C y 1300 °C, que se pueden seguir ensayando hasta lograr al menos una cristalización parcial de la película delgada de SiC sobre el acero A36.
- Asimismo, en el proceso de recocido también puede modificarse el tiempo de recocido que depende fundamentalmente de la temperatura de recocido y del espesor de la película delgada. De igual forma, se pueden usar diferentes tipos de atmósferas de recocido, con diferentes gases, composiciones y tiempos de recocido, por ejemplo, variar el porcentaje del gas argón y/o usar otros gases reactivos además del hidrógeno como el nitrógeno [44].

7. REFERENCIAS

1. "Silicon Carbide Production Process", *Saint-Gobain*, 2018. [Online]. Available: <https://www.sic.saint-gobain.com/about-us/silicon-carbide-production-process>
2. V. V. Rudneva, G.V. Galevsky y N.A. Kozyrev, "Silicon nano-carbide in strengthening and ceramic technologies," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 91 (2015) 012003*. doi:10.1088/1757-899X/91/1/012003
3. R. Chattopadhyay, *Surface Wear. Analysis, Treatment, and Prevention*. ASM International, 2001 [Online]. Available: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibpucp-ebooks/detail.action?docID=3002383&p00=surface+wear>
4. S. Domínguez, "Recubrimientos protectores nanoestructurados preparados por magnetron sputtering", tesis doctoral, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC),

- Universidad de Sevilla, 2016 [En línea]. Disponible en: <https://idus.us.es/xmlui/handle/11441/51867>
5. J. Silvestre, N. Silvestre, N. y J. de Brito, "An Overview on the Improvement of Mechanical Properties of Ceramics Nanocomposites", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, Artículo ID 106494, pp. 1-13, 2015 [Online]. Available: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2015/106494/>
 6. K. Salas, V. García, J. Briceño, F. Fernández, J. Martín y R. Novák, "Deposición y caracterización de recubrimientos de carburo de silicio depositados sobre un acero inoxidable por la técnica de ablación láser," *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela*, vol. 21, n° 2, pp. 5 -12, 2006 [En línea]. Disponible en: <http://revistadelafacultaddeingenieria.com/index.php/ingenieria/article/view/505/505>
 7. C. Ramírez, "Mecanosíntesis del compuesto carburo de silicio (SiC) y su caracterización", tesis de Ingeniero en Ciencias de los Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2006 [En línea]. Disponible en: <https://repository.uaeh.edu.mx/bitstream/bitstream/handle/123456789/11147/Frecuencia%20y%20Comportamiento%20de%20Microorganismos%20Indicadores%20de%20Higiene%20y%20Salmonella%20en%20Jugo%20de%20Betabel..pdf?sequence=1>
 8. "La iridiscencia o los reflejos del arco iris", *Sobre Colores*, 2013. [En línea]. Disponible en: <https://sobrecolores.blogspot.com/2013/03/la-iridiscencia-o-los-reflejos-del-arco.html>
 9. A. Campero, "El enlace covalente", 2006. [En línea]. Disponible en: http://perso.wanadoo.es/acampero/enlace/enlace_covalente.html
 10. M. Gómez, "Obtención de piezas de SiC por inmersión de preformas de Si en lechos carbonosos", tesis doctoral en Ciencias Químicas, Universidad de Santiago de Compostela, 2008 [En línea]. Disponible en: <https://minerva.usc.es/xmlui/handle/10347/2458>
 11. G. Lockwood, "Overview of Silicon Carbide", 2016. [Online]. Available: <http://www.glennklockwood.com/materials-science/silicon-carbide.html>
 12. "Tema 7. Procesado de materiales cerámicos por tecnología de polvos", *Universidad Carlos III de Madrid OpenCourseWare*, 2008. [En línea]. Disponible en: http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-polvos/material-de-clase-1/7.Procesado_Ceramicosx.pdf
 13. M. Aparicio y A. Durán, "Materiales compuestos C/SiC para aplicaciones estructurales de alta temperatura. Parte I: estabilidad termodinámica y química". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 39, n° 6, pp. 687-698, 2000 [En línea]. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/14223/1/CSiC.pdf>
 14. "Properties and Characteristics of Silicon Carbide", *Poco Graphite*, 2002 [Online]. Available: <http://www.poco.com/Portals/0/Properties.and.Characteristics.of.Silicon.Carbide.pdf>
 15. "Qué es alotropía", *Escuelapedia*, 2018. [En línea]. Disponible en: <http://www.escuelapedia.com/que-es-alotropia/>
 16. V.A. Izhevskiy, L.A. Genova, J.C. Bressiani y A.H.A. Bressiani, "Review article: Silicon Carbide. Structure, Properties and Processing". *Cerâmica*, vol. 46, n° 297, pp. 4-13, 2000. doi: 10.1590/S0366-69132000000100002
 17. L.G. Ceballos, R.E. Cabanillas, J.C. Tánori, R. Murrieta, P. Zavala y J. H. Castorena, "Synthesis and Characterization of Silicon Carbide in the Application of High Temperature Solar Surface Receptors", *Energy Procedia*, vol. 57, pp. 533-540, 2014. doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.207
 18. "Elastic coefficients and moduli for cubic silicon carbide (β -SiC), corundum (α -Al₂O₃), and a tourmaline crystal (schörl)", *Materials Design*, 2018. [Online]. Available: <https://www.materialsdesign.com/all-application-notes>
 19. N. Iñigo, "Applying Numerical Simulation to Models SiC Semiconductor Devices", proyecto fin de carrera en Ingeniería de Telecomunicación, Universidad de Sevilla, 2007 [En línea]. Disponible en:

- <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/11373/fichero/Resumen+en+espa%C3%B1ol+%252F3.Los+principales+atributos+del+carburo+de+silicio.pdf>
20. J. Gonzales, "Materiales cerámicos de bajo coeficiente de dilatación, a base de silicoaluminatos de litio". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 7, nº 3, pp. 333-355, 1968 [En línea]. Disponible en: <http://boletines.secv.es/upload/196807333.pdf>
 21. "Carburo de silicio para el mundo", *Navarro SiC*, 2018. [En línea]. Disponible en: <http://www.navarrosic.com/>
 22. "Materials. Carburo de Silicio, SiC", *Universitat de Barcelona*, 2018. [En línea]. Disponible en: <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/carburo-de-silicio-sic>
 23. "Carburo de Silicio", *CarboSystem*, 2018. [En línea]. Disponible en: <http://carbosystem.com/carburo-de-silicio-2/>
 24. "7. Cerámicas, fibras y materiales compuestos", *Universidad de Valladolid*, 2013. [En línea]. Disponible en: https://alojamientos.uva.es/guia_docente/uploads/2013/469/45757/1/Documento28.pdf
 25. T. Martínez, "Estudio y análisis de los recubrimientos de barrera térmica en motores diesel", tesis de licenciatura en Máquinas Navales, Universidad Politécnica de Catalunya, 2014 [En línea]. Disponible en: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/22639/Estudio%20y%20an%C3%A1lisis%20de%20los%20recubrimientos%20de%20barrera%20t%C3%A9rmica%20en%20motores%20diesel.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
 26. "Tema 7. Materiales compuestos", *Universidad de Málaga*, 2004. [En línea]. Disponible en: http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc_docencia/Tema7_CM.pdf
 27. "Cerámicas reforzadas", *Textos Científicos.com*, 2006. [En línea]. Disponible en: <https://www.textoscientificos.com/quimica/ceramicas-avanzadas/ceramicas-reforzadas>
 28. "Materiales Poliméricos y Compuestos. 9.- Introducción a los materiales compuestos. Generalidades", *Docplayer*, 2018. [En línea]. Disponible en: <http://docplayer.es/7873904-Materiales-polimericos-y-compuestos-9-introduccion-a-los-materiales-compuestos-generalidades.html>
 29. "Sistemas Electrónicos", *Diesia*, 2018. [En línea]. Disponibilidad en: https://www.uhu.es/diesia/html/master_sistelectronicos.html
 30. "Diodos de Carburo de Silicio para Aplicaciones de Alta Potencia", *Revista Española de Electrónica*, 2017. [En línea]. Disponibilidad en: <https://www.redeweb.com/actualidad/diodos-de-carburo-de-silicio-para-aplicaciones-de-alta-potencia/>
 31. M. Amorin, R. Sávio, M. Massi y H. Santiago, "Applications of SiC-Based Thin Films in Electronic and MEMS Devices" in *Physics and Technology of Silicon Carbide Devices Yasuto Hijikata*, IntechOpen, 2012, pp. 313-336 [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/books/physics-and-technology-of-silicon-carbide-devices/applications-of-sic-based-thin-films-in-electronic-and-mems-devices>
 32. A. Mashaly, "The potential of Silicon carbide (SiC) for automotive applications", *eeNews Europe*, junio 14, 2017. [Online]. Available: <http://www.eenewseurope.com/design-center/potential-silicon-carbide-sic-automotive-applications>
 33. "Membranas Atech", *Auxiaqua*, 2011. [En línea]. Disponible en: <http://www.auxiaqua.es/productos/otros-productos/membranas-ceramicas/membranas-atech/>
 34. "Oblea (Wafer) | Oblea (Wafer)", *Técnica En Laboratorios*, 2018. [En línea]. Disponible en: http://www.tecnicaenlaboratorios.com/Nikon/Info_wafer.htm
 35. "Bolas de carburo de silicio (SiC)", *Rgpballs*, 2018. [En línea]. Disponible en: <http://www.rgpballs.com/es/productos/BOLAS/SELECCI%C3%93N-R%C3%81PIDA/CER%C3%81MICA/bolas-de-carburo-de-silicio-sic>
 36. "Recubrimiento de las herramientas de corte", *Interempresasnet*, 2014. [En línea]. Disponible en: <http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/127807-Recubrimiento-de-las-herramientas-de-corte.html>

37. J.A. Puértolas, R. Ríos y M. Castro, *Tecnología de los materiales en ingeniería [Vol. 2]*, Editorial Síntesis S.A., 2016.
38. J. P. Espinós, “Aplicaciones tecnológicas de películas delgadas”, *DIGITAL.CSIC*, 2010. [En línea]. Disponible en:
<http://digital.csic.es/bitstream/10261/40689/1/P%C3%A1ginas%20de%20EVENTOS309994%5B1%5D.pdf>
39. C. López, “Obtención de películas delgadas de acero inoxidable 304 y su caracterización electroquímica”, tesis doctoral en Ciencia de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C, 2012 [En línea]. Disponible en:
<https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/515/1/Tesis%20Claudia%20L%C3%B3pez%20Mel%C3%A9ndez%20.pdf>
40. F. Román, “Diseño y desarrollo de un útil flexible para el recantado y taladrado de materiales compuestos aeronáuticos”, proyecto fin de carrera en Ingeniería Industrial, Universidad de Sevilla, 2016 [En línea]. Disponible en:
<http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/5721/fichero/Proyecto+fin+de+carrera+Francisco+Jose+Roman+Martin.pdf>
41. T. Kimoto y J. Cooper, *Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications*. Wiley- IEEE Press, 2014 [Online]. Available:
<https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibpucp-ebooks/detail.action?docID=1794556&p00=films+silicon+annealing+carbide+thin#>
42. “Metal duro como recubrimiento”, *Sandvik Coromant*, 2018. [En línea]. Disponible en:
https://www.sandvik.coromant.com/es-es/knowledge/materials/cutting_tool_materials/coated_cemented_carbide
43. D. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Second Edition, Elsevier Inc., 2010 [Online]. Available: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibpucp-ebooks/detail.action?docID=894706&p00=Physical+Vapor+Second+of+Handbook+Deposition+Edition+PVD#>
44. A.V. Singh, S. Chandra, S. Kumar y G. Bose, “Mechanical and structural properties of RF magnetron sputter-deposited silicon carbide films for MEMS applications”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 22, no. 2, 2012. doi: 10.1088/0960-1317/22/2/025010
45. L. Angarita, “Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron sputtering a partir de blancos de renio y boro”, tesis de magíster en Física Aplicada, Universidad EAFIT, 2017 [En línea]. Disponible en:
https://repository.eafit.edu.co/bitstream/handle/10784/11822/AngaritaGutierrez_LuisGuillermo_2017.pdf?sequence=2
46. T. Mendivil, “Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de óxido de zinc”, tesis, Universidad de Sonora, 2010 [En línea]. Disponible en:
<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21199/Capitulo2.pdf>
47. “¿Cómo funciona la radiofrecuencia?”, *Telectrónica*, 2018. [En línea]. Disponible en:
<http://telectronica.com/como-funciona-la-radiofrecuencia/>
48. “Fuente de Poder de DC”, *Final Test*, 2018. [En línea]. Disponible en:
<https://www.finaltest.com.mx/Fuente-de-Poder-de-DC-s/31.htm>
49. M. Blanco, “Estudio de las propiedades espectroscópicas y conductoras de poliestireno dopado con carbono nanoparticulado”, tesis de Licenciado en Química, Universidad Nacional de Ingeniería, 2015 [En línea]. Disponible en:
http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/4533/1/blanco_lm.pdf
50. J. A. Guerra, “Optical characterization and thermal activation of Tb doped amorphous SiC, AlN and SiN thin films”, Ph.D. dissertation, PUCP, 2017 [Online]. Available:
<http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/123456789/9187>
51. “Magnetron Sputtering Technology”, *DirectVacuum*, 2018. [Online]. Available:
http://www.directvacuum.com/PDF/what_is_sputtering.pdf
52. K. Zegarra, “Degradación de las propiedades ópticas de películas semiconductoras amorfas de nitruro de silicio a-SiN producidas por pulverización catódica de

- radiofrecuencia”, tesis de Maestría en Física, Pontificia Universidad Católica del Perú, 2015 [En línea]. Disponible en:
<http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/123456789/6162>
53. A. Majeed, J. He, L. Jiao, X. Zhong y Z. Sheng, “Surface properties and biocompatibility of nanostructure TiO₂ film deposited by RF magnetron sputtering”, *Nanoscale Research Letters*, pp. 1-9, 2015. doi: 10.1186/s11671-015-0732-7.
 54. C. Goyes, E. Solarte, F. Sequeda, A. Devia y G. Bolaños, “Caracterización de películas delgadas de SiC y ZrO₂- Y₂O₃ producidas por magnetron sputtering y post-recocido con láser de CO₂”, *Revista Colombiana de Física*, vol. 37, n° 1, pp. 126-129, 2005 [En línea]. Disponible en:
https://www.researchgate.net/publication/28085463_Caracterizacion_de_películas_delgadas_de_SiC_y_ZrO2-Y2O3_producidas_por_magnetron_sputtering_y_post-recocido_con_laser_de_CO2
 55. “Top Coating”, *Corrosionpedia*. 20168. [Online]. Available:
<https://www.corrosionpedia.com/definition/1098/top-coating>
 56. F. Gonzales, “Introducción a las técnicas de caracterización”, *Universidad Carlos III de Madrid – OpenCourseWare*, 2008. [En línea]. Disponible en: http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Introduccion_a_las_Tecnicas_de_Caracterizacion.pdf/view
 57. J. Tolosa y C. Ortíz, “Caracterización de películas delgadas mediante el difractor X'Pert-PRO PANalytical”, *Momento*, N° 48E, pp. 38-51, 2014 [En línea]. Disponible en:
<https://revistas.unal.edu.co/index.php/momento/article/view/45541>
 58. “Tipos de microscopios”, *PCE Instruments*, 2018. [En línea]. Disponible en:
<https://www.pce-instruments.com/f/espanol/media/microscopio-info-tipo-construccion.pdf>
 59. Servicios Técnicos de Investigación - Universidad de Alicante, “Microscopía Electrónica de Barrido”, 2018. [En línea]. Disponible en: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-barrido.html>
 60. F. Rumiche, “Técnicas de Microanálisis y su Aplicación en Uniones Soldadas”. [PPT]. Seminario Metalurgia de la Soldadura, Maestría en Ingeniería de Soldadura, PUCP, 2017.
 61. “Técnicas de Análisis Químico Superficies”, Universidad de Alicante, 2012. [En línea]. Disponible en: <https://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/26-noviembre-tecnicas-de-analisis-quimico-superficies.pdf>
 62. “Manual de operación del difractor de rayos X D8 Advance, Bruker AXS”, IPICYT – LINAN, 2018. [En línea]. Disponible en: <http://www.linan-ipicyt.mx/Manual%20XRD.pdf>
 63. J. M. Meza, “Técnicas de indentación aplicadas al estudio de propiedades mecánicas de recubrimientos cerámicos de nitruro de titanio”, tesis de magister en Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Colombia, 2004 [En línea]. Disponible en:
<http://www.bdigital.unal.edu.co/12742/1/71311143.2004.pdf>
 64. R. Benavente, “Microdureza y nanoindentación”, CSIC, 2011. [En línea]. Disponible en:
<http://www2.ictp.csic.es/qf/ppcontrol/bibliografia/D22-MH-2011.pdf>
 65. V. Andrade, “Análisis Metalográfico de Uniones Soldadas”. [PPT], Seminario Metalurgia de la Soldadura, Maestría en Ingeniería de Soldadura, PUCP, 2017.
 66. J. Gálvez, “Diseño, fabricación e instalación de un equipo en alto vacío para preparar muestras de películas delgadas de semiconductores”, tesis de Ingeniero Mecánico, PUCP, 2008, [En línea]. Disponible en:
<http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/123456789/382>
 67. L. Montañez, “Producción y caracterización óptica de películas delgadas amorfas de SiC y SiC:H mediante pulverización catódica de radio frecuencia”, tesis de licenciatura en Física, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2012 [En línea]. Disponible en:
<http://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/cybertesis/5005>
 68. J. Rundel, D. Mack, J. Osborne y M. Price, “Sputtering System Manual”, *Oregon State University*, 2005. [Online]. Available:

- http://physics.oregonstate.edu/~tatej/TateLabWiki/lib/exe/fetch.php?media=sputter:sputtering_system_101205_jt.doc
69. "FAQ / Education. What is thin film coating?", *Sputtering Components*, 2018. [Online]. Available: <http://www.sputteringcomponents.com/faq/#what-is-thin-film-coating>
 70. "Servicio de Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones", *CINDECA*, 2018. [En línea]. Disponible en: <http://www.cindeca.org.ar/microscopia>
 71. "EDS (SEM) Applications FAST SDD® and C2Window", *AMPTEK*, 2018. [Online]. Available: <http://amptek.com/products/eds-sem-applications-with-c2-window/>
 72. "Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)", *Universidad Complutense de Madrid*, 2018. [En línea]. Disponible en: <https://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/microscopia-electronica-de-barrido-meb>
 73. H. Tang, S. Tan, Z. Huang, S. Dong, D. Jiang, "Surface morphology of a-SiC coatings deposited by RF magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology*, vol. 197, pp. 161-167, 2005 [Online]. Available: <http://opac.vimaru.edu.vn/edata/E-Journal/2005/Surface%20and%20coatings%20technology/Vol197is2-3/bai%206.pdf>
 74. N. Shirkavand, "Optimización de parámetros de deposición de capas delgadas de cobre utilizando diseño de experimentos". *Investiga.TEC*, vol. 14, pp. 16-17, 2012 [En línea]. Disponible en: <https://repositoriotec.tec.ac.cr/handle/2238/5207>
 75. "Aplicaciones del SEM", *Universidad de Colima. Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias*, 2010. [En línea]. Disponible en: <http://fejer.ucol.mx/meb/descripcion.php>
 76. "Termodinámica (1212EP). Material didáctico para alumnos. Q.GSS. e IQ REDD. Laboratorio de Termodinámica", *UNAM*, 2018. [En línea]. Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/MATERIALDIDACTICO_1880.pdf
 77. "Powder Diffraction File™ (PDF®) Search", *ICDD*, 2018. [Online]. Available: <http://www.icdd.com/index.php/pdfsearch/>
 78. J.A. Puértolas, R. Ríos, M. Castro y J. M. Casals, *Tecnología de superficies en materiales*. Editorial Síntesis S.A., 2010.

