

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS POR ABRASION IÓNICA

POR

JAVIER ANTONIO RAMOS GARCÍA

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

FEBRERO, 2016

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS POR ABRASION IÓNICA

POR

JAVIER ANTONIO RAMOS GARCÍA

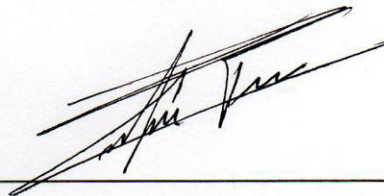
**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

FEBRERO, 2016

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Síntesis de películas delgadas por abrasión iónica**” realizada por el estudiante Javier Antonio Ramos García, con matrícula 1391301, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

COMITÉ DE TESIS



Dr. Alejandro Torres Castro


Asesor



Dr. Enrique Manuel López Cuellar
Secretario



Dr. Juan Francisco Luna Martínez
Revisor



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudio de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N.L

Febrero, 2016

AGRADECIMIENTOS

Quiero dedicar esta tesis principalmente a mis padres, quienes han confiado en mi proyecto de vida y me han dado todo el apoyo incondicional para salir adelante, sin lugar a dudas este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda, aliento y cariño que no solo mis padres, sino el de toda mi familia, hermanos y amigos constantemente me brindaron para salir adelante y formarme como una persona de bien.

También quiero agradecer sinceramente a mi asesor de tesis, Dr. Alejandro Torres, por creer en mí y brindarme mucho de su tiempo, esfuerzo y dedicación. Sus conocimientos, paciencia y motivación han sido fundamentales a lo largo de todo este tiempo. Su ayuda no solo fue un pilar que hizo posible este trabajo, si no que fue también una pieza fundamental para mi formación académica como investigador.

Gracias también a Conacyt por la oportunidad que me brindo de tomar este proyecto ya que sin su confianza y recursos sinceramente no hubiera tenido la oportunidad de realizarlo, en esta misma línea quiero agradecer a FIME, a la Universidad Autónoma de Nuevo León, profesores y compañeros, que estuvieron presentes en todo momento para mi formación como investigador y profesionista, compartiendo sus conocimientos y experiencias que definitivamente guardare conmigo por el resto de mi vida.

INDICE

CAPITULO 1. **Introducción.**

Introducción.	1
--------------------	---

CAPITULO 2. **Antecedentes.**

2.1 Antecedentes.	7
2.2 Métodos para las deposiciones.	9
2.2.1 Fenómenos de superficie presentes durante la deposición.	10
2.2.2 Pulverización catódica “Sputtering”.	11
2.2.3 Abrasión iónica “Ion Milling”.	13
2.3 Equipamiento para la deposición.	15
2.4 Procedimiento de la deposición.	19
2.5 Objetivos.	27
2.6 Hipótesis.	28

CAPITULO 3. **Experimentación y técnicas de caracterización.**

3.1 Microscopio electrónico de barrido.	29
3.2 Microscopio de transmisión electrónica.	35
3.3 Análisis de dureza.	40
3.4 Diseño de experimentación.	48

CAPITULO 4. **Resultados y discusiones.**

4.1 Introducción.	51
4.2 Caracterización de los targets por SEM.	51

4.3 Caracterización del espesor de películas Ni-Ti por SEM.	55
4.3.1 Caracterización de tamaño de partículas Ni-Ti por TEM.	60
4.3.2 Orientación de partículas Ni-Ti por TEM.	62
4.3.3 Análisis químico cuantitativo en NPs Ni-Ti a través de TEM.	63
4.3.4 Análisis de dureza en películas Ni-Ti.	65
4.4 Caracterización del espesor de películas multicapas por SEM.	71
4.4.1 Caracterización de tamaño de partículas multicapa por TEM.	75
4.4.2 Orientación de partículas multicapas por TEM.	77
4.4.3 Análisis químico cuantitativo en NPs multicapas a través de TEM.	78
4.4.4 Análisis de dureza en películas multicapas.	79
CAPITULO 5. Conclusiones.	
5.1 Conclusiones.	84
CAPITULO 6. Bibliografía.	86
CAPITULO 7. Índice de imágenes.	88
CAPITULO 6. Índice de tablas.	90

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción.

Las nanotecnologías ha incrementado el interés de muchos científicos e investigadores en el estudio de las propiedades a escala nanométrica ya que puede presentar nuevas o mejores propiedades con respecto a las propiedades del mismo material pero en escala macroscópicas. Estas propiedades son debidas al confinamiento de los electrones y efectos superficiales de las nanopartículas (NPs), ya que estas poseen una gran cantidad de átomos en la superficie. La energía total superficial de una nanopartículas aumenta con la superficie total y son fuertemente dependientes de la dimensión del material [1]. Por ejemplo, en un cubo de un 1cm^3 de hierro, el porcentaje de átomos que se encuentran en la superficie es de aproximadamente 10^{-5} %, y en un cubo de 1nm^3 el porcentaje de átomos en la superficie se incrementa a un 10 %. Es decir, el incremento en las propiedades de las nanopartículas es debido al gran porcentaje de átomos que hay en la superficie de las NPs así también como una disminución del parámetro de red del material [2].

Durante la última década se realizan exhaustivos estudios de los materiales a escala nanométrica para conocer sus potenciales aplicaciones en diferentes áreas como lo son: catálisis, electrónica, dispositivos de almacenamiento de datos, óptica, biología, entrega localizada de medicamentos, biosensores, agentes fototermales, reconocimiento de moléculas, anticuerpos por mencionar algunos ejemplos donde se emplean las películas delgadas y nanopartículas. [3-13].

En la actualidad existen innumerables procedimientos para la obtención de películas bi o multifuncionales, así como de nanopartículas, sin embargo, este trabajo se enfocará a la puesta en marcha de un equipo de haz de iones de argón para la elaboración de nanopartículas y películas delgadas por métodos físicos.

El interés principal del presente estudio es la síntesis de nanopartículas y películas delgadas utilizando para ello un equipo especial, altamente diseñado para cumplir esta función. El equipo de deposición fue construido y diseñado bajo especificaciones dadas por doctores de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por tal motivo es un equipo único de su tipo. La construcción fue llevada a cabo en Inglaterra dentro de los laboratorios de Oxford Applied Research y tiene por nombre Ion Dep 250.

Al ser un equipo único, es decir actualmente existen muchos equipos de deposición física que cumplen con el mismo requerimiento, sin embargo, el equipo "ION DEP 250" con el que se trabajó en este estudio es único en el aspecto de que no existe actualmente, otro equipo que sea totalmente idéntico debido a que como ya se mencionó fue diseñado bajo especificación personalizada. Esto conlleva a que no se cuentan con los parámetros ni las técnicas adecuadas para utilizar de manera eficiente el equipo, por eso parte de los objetivos de este estudio es conocer y establecer los parámetros de como optimizar el funcionamiento de este equipo, es decir, que con la menor cantidad de recursos, tengamos la mejor calidad y eficiencia posible.

Un punto importante que se busca tener es un buen control tanto en el espesor de las películas elaboradas, como del tamaño de partícula depositada sobre el sustrato, para lograr esto, se necesita de las condiciones óptimas para trabajar eficientemente pero también de la calidad y propiedades del material a desbastar por medio de un haz iónico, este equipo el cual originalmente cuenta con 4 blancos o “targets” los cuales son desbastados para la síntesis de las nanopartículas y películas delgadas, la naturaleza de como ocurre este proceso será explicada a fondo en capítulos posteriores, pero con esto se busca expresar que puede ser posible, debido a la naturaleza intrínseca de las aleaciones que conforman estos blancos, desarrollar un efecto de memoria de forma el cual ya se había hecho mención anteriormente como algo de lo cual sería interesante observar, este efecto podría ser posible debido a que los elementos que conforman estos 4 blancos son; Ni/Ti, Cu, Al, Zn. Aleaciones las cuales ya se han estudiado bastante de ellas y han causado particular interés debido a las investigaciones reportadas sobre su efecto de memoria de forma. Es importante mencionar, que si bien, estos blancos fueron los que se pidieron originalmente al proveedor, pudieran ser fácilmente reemplazables en cualquier momento al contar con medidas estandarizadas para su adaptación ya sea porque se requiera utilizar un plato con un elemento o aleación diferente o porque se requiera la sustitución de alguno de los ya mencionados por causas de deterioro, contaminación, golpes, etc.

Para realizar la puesta en punto del equipo se emplearon 4 diferentes materiales, zinc (Zn), aluminio (Al), cobre (Cu) y una aleación Ti-50%atNi. Para ello se variaron las velocidades de deposición así como tiempos. Se sintetizaron tanto nanopartículas así como películas delgadas mono y multicapas. Se depositaron sobre diferentes sustratos como lo fueron vidrio, PVB y además se depositó sobre rejillas de Cu soportadas por lacey carbon.

Las películas y las nanopartículas aquí sintetizadas fueron caracterizadas por diferentes técnicas como lo son: microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos x y dureza.

Actualmente existen bastante información sobre la elaboración y síntesis de nanopartículas como también de películas delgadas elaboradas a partir de diferentes aleaciones, incluyendo las que pueden presentar el efecto de memoria de forma. Estas técnicas para la síntesis se dividen a grandes rasgos en técnicas físicas y químicas según sea la naturaleza del proceso. Se dice que hay una mayor variedad de técnicas químicas, por lo cual pudieran ser más utilizadas que las técnicas a partir de métodos físicos. Sin embargo, es obvio que cada una de las técnicas presenta ventajas y desventajas con respecto una de la otra, las cuales se mencionaran más adelante.

En este trabajo se emplea el método físico de evaporización (PVD), por sus siglas en ingles de “Physical Vapor Deposition”. El cual es un nombre que se emplea para describir cualquier método para depositar películas delgadas mediante la condensación de un material evaporado sobre una o varias superficies a la cual se le conoce como sustrato. Este método de recubrimiento es un proceso puramente físico que emplea el bombardeo con plasma en lugar de una reacción química en la superficie como en lo es en la técnica de deposición química de vapor (CVD), por sus siglas en ingles de “Chemical Vapor Deposition”. Con la técnica de evaporación física de vapor además de la realización de nanopartículas y películas delgadas, también se emplea en la fabricación de dispositivos semiconductores y herramientas de corte recubiertas para el trabajo con metales.

Las técnicas más empleadas que se utilizan mediante la técnica de deposición física de vapor son; Deposición por arco catódico, Deposición por bombardeo electrónico, Deposición por medio de evaporación, Deposición de laser pulsado, Deposición de bombardeo Catódico (Sputter), etc. Siendo esta última la utilizada en el desarrollo de este trabajo, que también es conocida en el inglés como “Sputtering” y que en español podemos hacerle referencia como bombardeo o pulverización catódica, siendo una de la más empleada en el repertorio de técnicas referentes a la (PVD). Y para nanopartículas se incluye la síntesis por bombardeo o abrasión iónica. Una descripción más detallada de la técnica se planteara en el capítulo 2.

En este mismo capítulo se describe todo el procedimiento necesario para la funcionalidad del equipo así como también se mostrará las partes esenciales que conforman el equipo, su función y como trabajar con ellas y finalmente se plantearan los objetivos e hipótesis.

En el capítulo 3 se plantea los pasos y procedimiento a seguir para que el equipo opere de la manera más eficiente así como la variedad de sustratos que se pueden implementar. También se presenta las técnicas de microscopia: microscopia electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy por sus siglas en ingles), microscopia electrónica de transmisión (TEM, Transmision Electron Microscopy por sus siglas en ingles) en alta resolución, campo brillante y difracción de electrones y por último se muestra el proceso por el cual las películas fueron sometidas a una prueba de dureza a través de un equipo para realizar nanoindentación.

En el capítulo 4 se presenta los resultados y discusiones de las síntesis de todas las películas realizadas en la investigación mediante un ensayo de repetitividad y se muestran los resultados que se obtuvieron a través de las técnicas experimentales ya dichas.

Con estas mismas técnicas se analiza la morfología de la superficie, su estructura cristalina y la composición química de las nanopartículas y películas delgadas, semicuantitativamente con SEM y cuantitativamente con TEM para llevar a cabo la caracterización de las mismas. Además como parte del proceso de caracterización se hace un análisis de nanoindentación para conocer la dureza brinell en la superficie de las películas, conociendo y analizando los alcances que esto conlleva, todo esto dentro del capítulo 4.

El análisis de estos resultados nos lleva a plantear las conclusiones que se determinaron de este trabajo y se aportan ideas nuevas para futuras investigaciones, siendo este el capítulo 5 de las conclusiones.

ANTECEDENTES

2.1 Antecedentes.

En este capítulo se define la técnica empleada para la síntesis de nanopartículas y películas delgadas mono y multicapas así como algunos conceptos básicos.

La nanotecnología se define como el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a escala nanométrica, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia en la nanoescala. En síntesis, nos llevaría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y/o moléculas [1-15].

El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de propuestas como la de Richard Feynman [14]. La nanotecnología incluirá la integración de estructuras en componentes a nanoescala, sistemas, y arquitecturas de materiales más grandes. Sin embargo, dentro de estos sistemas de una escala más grande seguirá habiendo el control y construcción en la nanoescala [15].

Nanopartículas: Se considera como nanopartículas aquellos aglomerados (clusters) de átomos que tienen un rango entre 1 y 100 nanómetros. De acuerdo a la definición de nanotecnología las nanopartículas tienen dimensión cero. Aglomerados de un nanómetro de diámetro contienen cerca de 1200 átomos cada uno [15].

Película Delgada: Las películas delgadas son capas de materiales delgados con espesores que van desde algunos cuantos nanómetros hasta algunos cuantos de micrómetros. Las técnicas de depósito para películas delgadas están basadas en técnicas físicas o químicas, en la actualidad existen muchas formas para llevar a cabo la síntesis de

películas delgadas que permiten controlar las propiedades de las mismas. Por métodos físicos las películas se forman a través de la condensación de los átomos o moléculas del material base hacia la superficie del sustrato. Se considera una película delgada aquel en la cual al menos una de sus dimensiones es menor a 100 nm. De acuerdo a la definición las películas delgadas están consideradas como 2 dimensiones.

Se han publicado reportes en donde nanopartículas de Ti, Ni y bimetálicas de TiNi, son recuperadas y caracterizadas por medio de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, encontrando en cada caso que las nanopartículas se depositan de una manera aleatoria adentro de la cámara del equipo. El tamaño promedio de las partículas varía entre 2 y 4 nm, guardando la misma composición y estructura cristalográfica que el material de partida. En algunos casos se observan pequeños cambios en el parámetro de red, lo cual pone de manifiesto la eficacia de este equipo para la elaboración de nanopartículas.

También se han hecho reportes donde nanopartículas han sido depositadas por métodos físicos sobre sustratos formando películas delgadas y multicapas que presentan efecto de memoria de forma, preservando la estequiometría química de los targets en la composición química de las películas delgadas, obteniendo las características y propiedades que ofrecen estas aleaciones pero sobre las películas delgadas en menor escala, en este trabajo además de la referente aleación de Ni-Ti también se trabajó con aleaciones como; Cu-Zn-Al, Cu-Al-Be, Cu-Al-Ni, utilizando para esto un equipo de deposición física (Mantis Deposition LTD Nanosys 500) por abrasión iónica asistido por iones y flujo de argón variable.

2.2 Métodos para las deposiciones.

El método empleado en este trabajo se clasifica de acuerdo con la nanotecnología como Top to Bottom, esto es: se parte de materiales a escala macroscópica los cuales son transformados hasta obtenerlos en escalas nanométricas. El método de síntesis empleado en este trabajo se cataloga como dry etching.

En general, en todas las técnicas de deposición física se induce una modificación superficial del sustrato, esto es, durante el proceso de deposición la superficie del sustrato es modificada en sus propiedades.

Existen varios factores que se deben tomar en cuenta durante el proceso de deposición para inducir las modificaciones deseadas. Entre ellos la presión de vacío, la energía cinética de las partículas incidentes, la velocidad de depósito y cantidad a depositar, la naturaleza del sustrato, la limpieza de la superficie del sustrato, su orientación y microestructura. Todos estos factores tienen un efecto en la estructura de las nanopartículas y/o películas que se desean formar.

La elaboración de películas a través de métodos físicos permite controlar algunas las propiedades básicas de las películas, tales como su composición, fase cristalina, morfología, orientación, espesor y microestructura a través de las condiciones de depósito y el método empleado, por ejemplo: la temperatura de crecimiento, la tasa de crecimiento, el sustrato, tiempo de depósito, etc. Todo esto da como resultado, propiedades únicas en la elaboración final de las películas delgadas.

La fabricación de películas delgadas es ampliamente conocida como una tecnología tradicional ya establecida, debido a que ha estado presente en nuestras vidas desde hace mucho tiempo en el desarrollo de aplicaciones tales como: dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, magnéticos, celdas solares, foto detectores, circuitos CMOS, sin embargo, pese a pasar el tiempo esta tecnología sigue siendo desarrollada diariamente ya que forma parte en el progreso tecnológico de la actualidad. [9]

2.2.1 Fenómenos de superficie presentes durante la deposición.

Las fuerzas que actúan sobre los átomos de la superficie son distintas a las que actúan en el volumen del material. Los estados de energía en la superficie también difieren. En películas delgadas policristalinas no son tan densas como el material en bulto de la misma composición y están frecuentemente bajo esfuerzos, dependiendo de las condiciones de depósito y del parámetro de red del sustrato empleado. Los procesos para crecer películas delgadas se asocian a materiales nanométricos. Se puede describir el proceso de deposición en cuatro pasos:

1. Fuente de vapor.
2. Transporte de los átomos de la fuente al sustrato.
3. Depósito de los átomos en el sustrato (Nucleación).
4. Crecimiento de los núcleos.

En el primer paso, se estudian los principios y métodos en los que se basa la formación del haz de iones. Este paso comprende el estudio de los métodos de evaporación, evaporación por haz de electrones, sputtering y desbaste iónico o adelgazado por bombardeo iónico.

En el segundo nivel se estudian el transporte de átomos o moléculas de la fuente al sustrato. Técnicas como evaporación reactiva, evaporación reactiva activada, deposición por resonancia ciclotrónica electrónica asistida con plasma y algunas otras técnicas enfocadas en alterar los átomos evaporados antes de que estos alcancen el sustrato.

El paso tres involucra la deposición de los átomos sobre el sustrato. La situación óptima en una película delgada es que crezca adherida al sustrato de manera epitaxial, de esta forma se tiene un control “a priori” sobre la composición, la estructura y los defectos que se pueden formar en la película.

El cuarto y último nivel se refiere aquellos procesos que permiten el re-ordenamiento de los átomos o reconfigurar la geometría de la película para obtener las propiedades deseadas. Controlar la microestructura de la película, la morfología superficial, crear o eliminar defectos [10].

2.2.2 Pulverización catódica “Sputtering”.

La técnica de deposición mediante pulverización catódica en alto vacío, denominada sputtering, es actualmente una de las técnicas por métodos físicos más utilizadas, principalmente en el tratamiento de paneles de vidrio de grandes dimensiones.

Si una superficie (target) es bombardeada con iones acelerados, es posible causar expulsión de los átomos de la superficie del target, este es un proceso conocido como sputtering o pulverización catódica. Estos átomos eyectados pueden ser condensados en un sustrato para formar una película delgada. En la mayoría de los casos, los iones positivos de gases nobles pesados como los de argón se emplean para bombardear la superficie de los materiales. Los materiales empleados

pueden ser metálicos, cerámicos y aislantes tanto en alto punto de fusión como de bajo punto de fusión.

La aceleración de los iones de argón es debida al alto voltaje entre el cátodo y el ánodo. Aquí se aceleran los iones los cuales son proyectados al target con energía suficiente para arrancar átomos de la superficie mediante un proceso de transferencia de momento.

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

El proceso de sputtering tiene lugar en una cámara de vacío. Para evitar que el gas residual provoque una contaminación considerable en los recubrimientos depositados es necesario conseguir un alto vacío (se considera alto vacío para el proceso de sputtering presiones inferiores a 10^{-6} mbar).

La presión de trabajo se consigue mediante la introducción de 1 gas o gases de proceso a una presión del orden de 10^{-2} mbar. La presión óptima del proceso depende del sistema concreto con el que se trabaja, existiendo un compromiso entre el recorrido libre de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produzca la descarga, cuanto menor es esa presión mayor es el recorrido libre medio, y por tanto mayor la energía con la que los átomos alcancen el blanco y el sustrato, sin embargo, si la presión es demasiado baja no existen suficientes átomos ionizados y por tanto la descarga se extingue

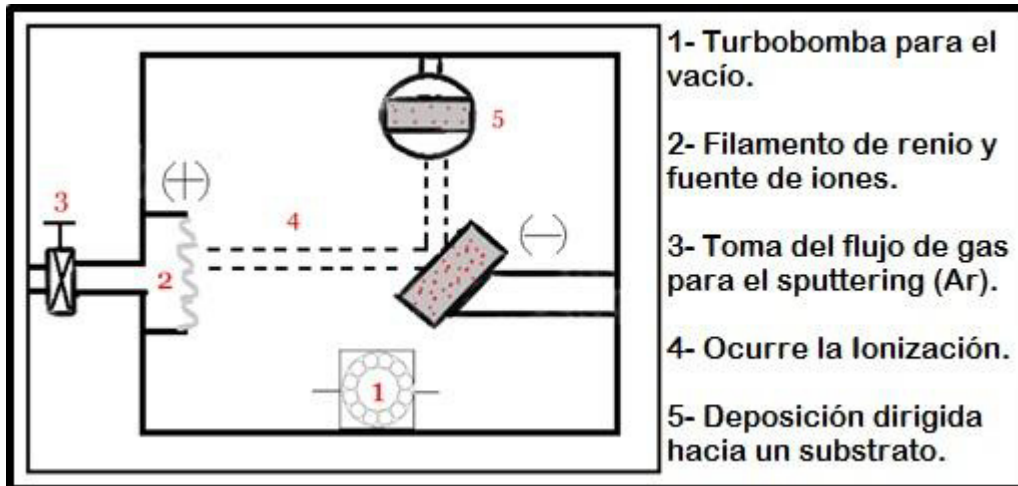
rápidamente. Para conseguir estas presiones tan bajas se utilizan bombas de alto vacío, (bomba turbo-molecular).

La proporción del gas reactivo es un parámetro muy importante, no sólo para la estequiometría de la capa depositada y por la mayor o menor efectividad del proceso de sputtering, sino también porque la formación de compuesto sobre el cátodo da lugar a una disminución del ritmo de deposición y a la variación de otros parámetros del sistema, como por ejemplo la variación de voltaje de descarga. Además las propiedades ópticas, eléctricas, etc... del compuesto depositado sobre el sustrato pueden variar con este parámetro. [9]

2.2.3 Abrasión Iónica “Ion Milling”.

Esta técnica consiste en bombardear los targets a través de iones de argón y desprender de ellos el material que se desea depositar sobre el sustrato.

En la Figura 2.1 representamos un esquema del principio de funcionamiento de un sputtering, el cual es bastante simple. Un cañón ioniza los átomos de argón que provienen de un tanque, al ionizarlos estos se cargan positivamente que de acuerdo al principio de Coulomb de los átomos con cargas opuestas se atraen y átomos con cargas negativas se repelan, estos iones son atraídos por el target el cual está cargado negativamente. Los átomos cargados positivamente se impactan con el material a desbastar con la energía suficiente para desprender los átomos de la superficie del target que después son depositados sobre un sustrato. Para llevar a cabo el bombardeo se requiere que el sistema se encuentre en vacío para lo cual es necesario el uso de una turbobomba. [10]



- 1- Turbobomba para el vacío.
- 2- Filamento de renio y fuente de iones.
- 3- Toma del flujo de gas para el sputtering (Ar).
- 4- Ocorre la ionización.
- 5- Deposición dirigida hacia un sustrato.

Figura 2.1 Esquema de la cámara interna del equipo para la abrasión iónica. Dentro de la cámara se utiliza un caño (RF power) y por medio de una turbobomba molecular se genera un alto vacío, obteniendo así las condiciones necesarias para que se pueda tener un buen depósito sobre la superficie del sustrato.

Finalmente, se pone en punto un adelgazador que fue diseñado específicamente para llevar acabo la tarea de deposición a velocidades y rangos más altos. Este adelgazador fue fabricado por Oxford Applied Research en Inglaterra y el modelo del equipo es Ion Dep 250, bajo especificaciones dadas por los doctores de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

2.3 Equipamiento para la deposición.

En la Figura 2.2 se aprecia la vista general del adelgazador iónico que se encuentra ubicado en el Centro de Investigación e Innovación y Desarrollo de Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) perteneciente a la UANL.

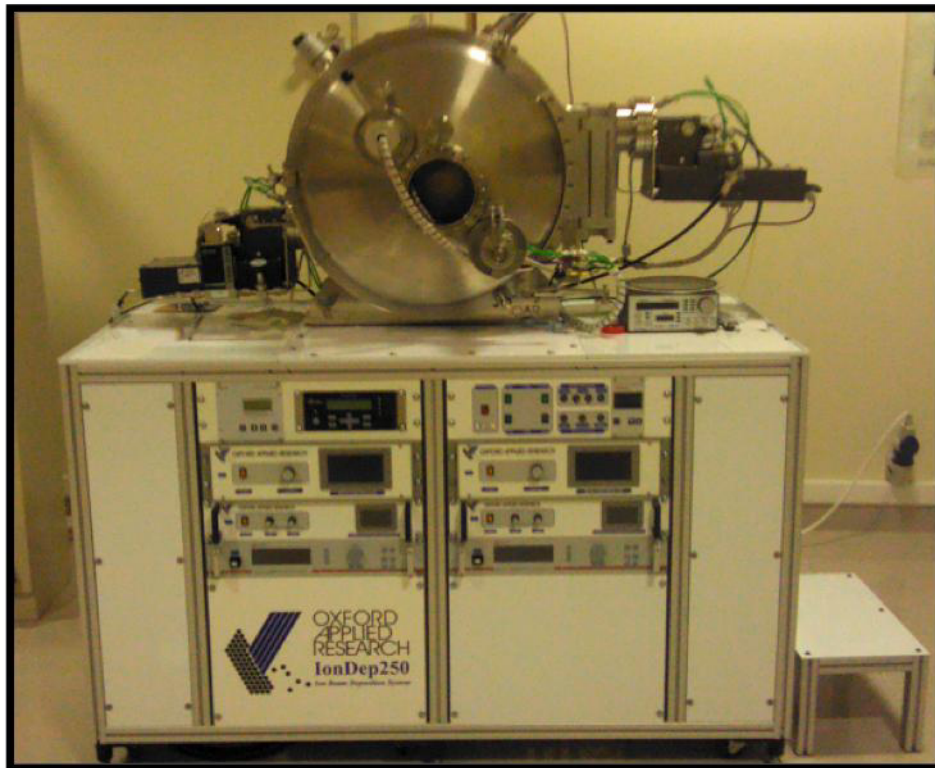


Figura 2.2. Vista frontal del adelgazador iónico modelo Ion Dep 250, fabricado por Oxford Applied Research para la UANL.

En la figura 2.3 es una vista lateral del adelgazador en ella se observa la turbobomba molecular para alcanzar altos vacíos. En este equipo el vacío es generado por dos bombas. La primera de ellas desplaza todo el aire y la humedad contenida en la cámara hacia el exterior de la misma y genera un bajo vacío, posteriormente entra la segunda bomba para generar altos vacíos al interior de la cámara y poder llevar a cabo la deposición. Aquí además se aprecia el cilindro que contiene el gas argón el cual tiene una pureza de 4.8.



Figura 2.3 Vista lateral del adelgazador iónico en la cual se aprecia la turbobomba molecular para altos vacíos.

La figura 2.4 muestra el interior de la cámara de deposición la cual contiene un revolver donde se montan los diferentes materiales a bombardear, así como los dos cañones de iones con los que cuenta el equipo y uno de plasma para direccionar el depósito.

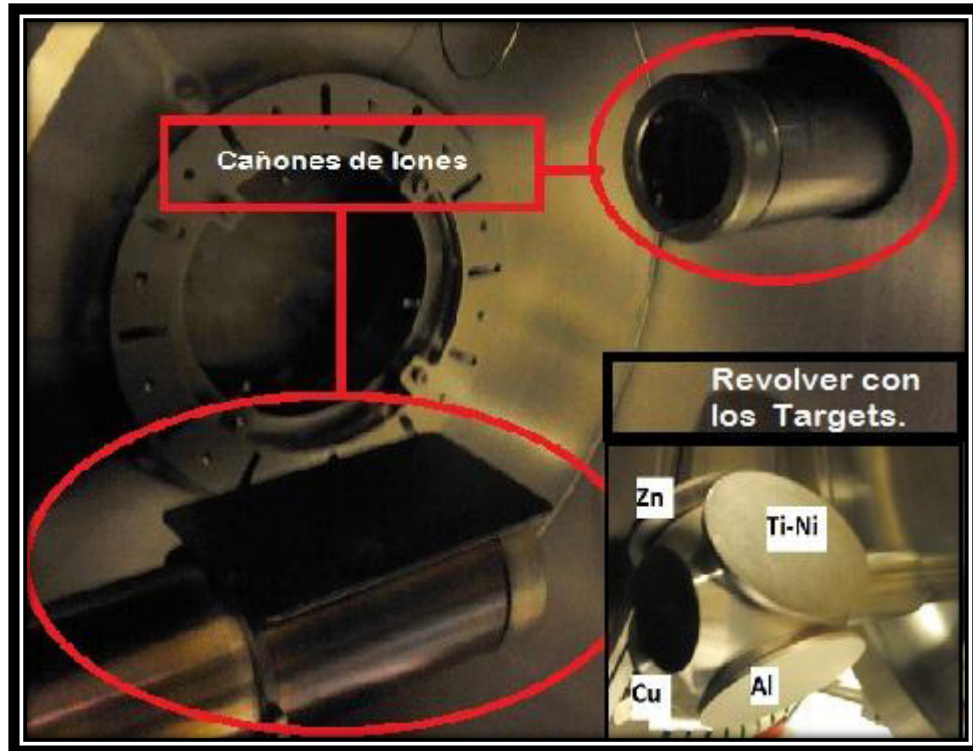


Figura 2.4 Vista interior de la cámara del adelgazador iónico.

El equipo con el cual se investiga el presente estudio es el mostrado en la figura 2.5 el cual es un equipo preparado para trabajar con un muy alto vacío y asistido mediante plasma, Ion Dep modelo 250, consiste en un semicilindro como cámara principal, al interior se accede a través de una puerta con la cual cuenta con un visor para el control e inspeccion visual del proceso de depósito, en la parte opuesta se localiza la bomba turbomolecular de alto vacío de marca Pfeiffer vacuum, que va acompañada de una bomba mecánica la cual trabaja en una primera instancia para disminuir la presión desde la atmosférica hasta aproximadamente 1 mbar, posterior a esto entra la turbobomba molecular. La cámara posee, además, de numerosas aberturas que acomodan todos los sistemas necesarios para la deposición, que van desde el ángulo de inclinación de los blancos, así como un selector del

blanco a utilizar para seleccionar el plato con el que se desee trabajar o por si se requieren películas multicapas.

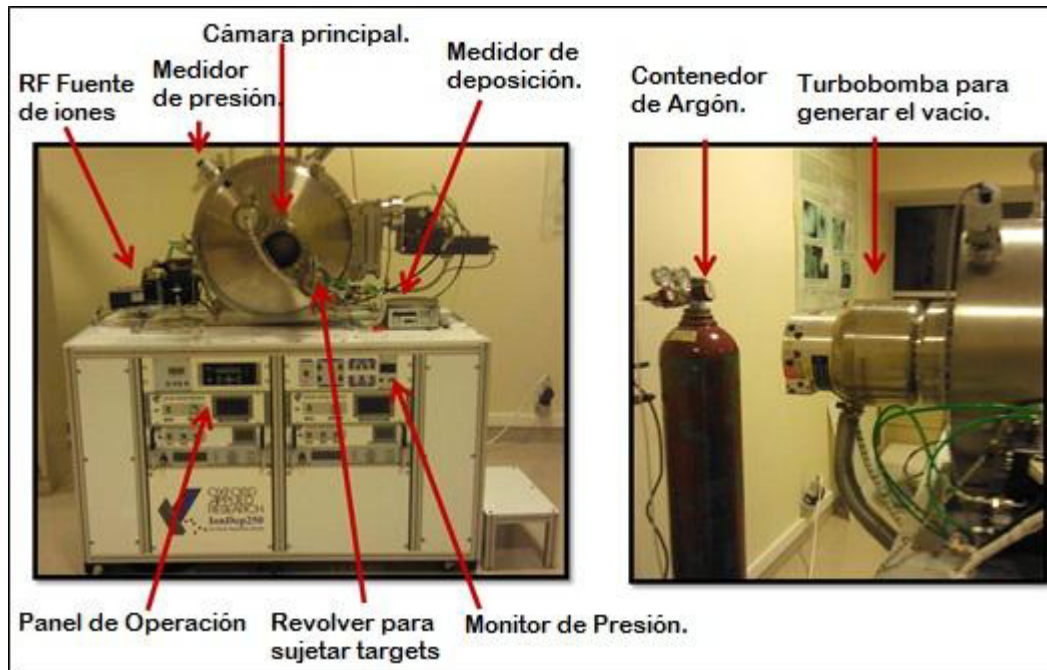


Figura 2.5 Se muestra los componentes importantes que conforman el equipo "Ion dep 250 Oxford Applied Research" con el cual se trabaja para realización de síntesis de nanopartículas y/o películas delgadas.

La cámara principal esta conectada con un contenedor de argón el cual es un gas inerte que al introducirlo a la cámara nos favorece la ionización para el desbaste de los átomos. Finalmente, tenemos los medidores de presión y tasa de deposición los cuales nos ayudan a tener un control preciso al momento de operar el equipo, así como el panel principal de operación en donde se introducen los valores y parametros tal y como el voltaje, la aceleración de voltaje, la corriente del filamento, etc... los cuales finalmente terminan por influir en el resultado final y la calidad del producto realizado.

2.4 Procedimiento para la deposición.

A continuación se muestran los pasos uno a uno, que se deben tomar en cuenta y seguir para realizar una deposición estos van desde como encender el equipo hasta la obtención de nanopartículas y películas delgadas de la deposición por medio de la correcta operación del equipo y finalmente también se explicara la mejor manera en la que se debe a pagar cada uno de los componentes del mismo.

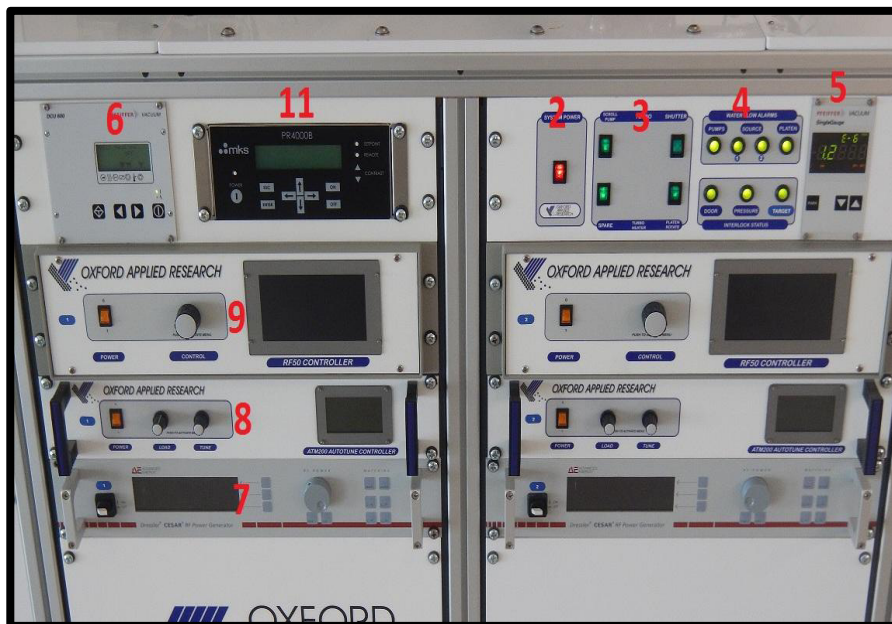


Figura 2.6 Los componentes que conforma el equipo Ion dep 200 para la deposición de nanopartículas y películas delgadas.

En el proceso de deposición es importante mencionar que para la utilización correcta del equipo hay otros factores alrededor de el mismo que son neceseraios si se quiere emplear de manera correcta, tal es el caso de la bomba la cual suministra un flujo de agua a manera de disipacion de calor debido a que la fuente ionica y la turbo bomba se calienta durante su operacion. De tal forma el tanque de argon complementa al sistema ya que a pesar de ser parte fundamental del equipo es ajeno a este, con esto se pretende lograr hacer una pequeña guía en donde se describiran cada uno de los pasos necesarios para

prender el equipo, operar y apagar de manera segura sin dañar o perjudicar la muestra y prolongar el tiempo de vida de los componentes del equipo para su posterior uso.

- I. Encendido del Sistema de enfriamiento. Primero se debe tener en cuenta la seguridad del equipo para ello es importante que toda la unidad este bajo enfriamiento y esto se logra encendiendo la bomba que mando un flujo constante de agua (1) para disipar el calor del equipo y de los targets. Es importante asegurarnos que la temperatura del agua siempre se mantenga fría para poder sustraer el calor de cada uno de los componentes para ello hay que asegurarnos que en el contenedor circule agua de entrada fría para mantener la temperatura adecuada.

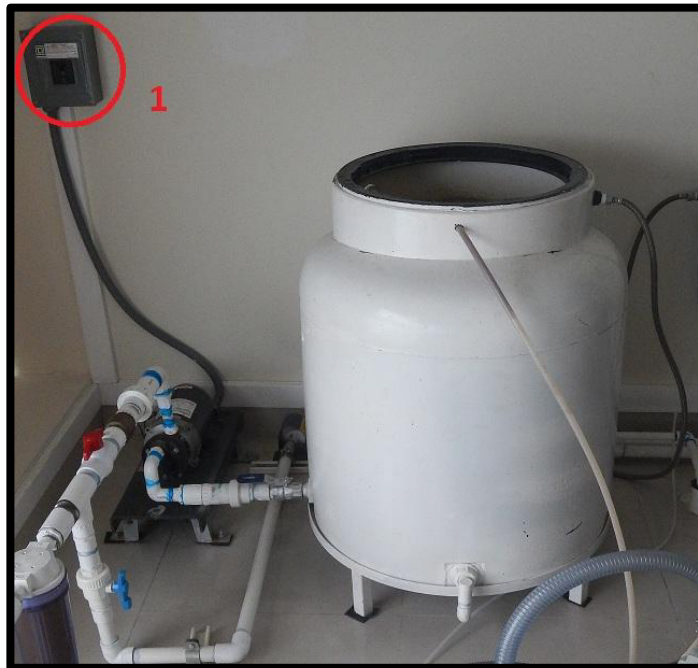


Figura 2.7 Imagen del sistema de enfriamiento del ion milling en el cual consta de un contenedor de agua con capacidad de 200 litros, una bomba de agua la cual se encarga de mantener un caudal y una presión constante en el sistema de enfriamiento.

- II. Antes de presionar el interruptor para encender el equipo (2), se selecciona el sustrato para la deposición y se coloca dentro de la cámara. Una vez que se coloca el sustrato a 90° del target se enciende

el sistema y a través del panel de seguridad (4) se comprueba si efectivamente el sistema recibe el flujo de agua para disipar el calor.

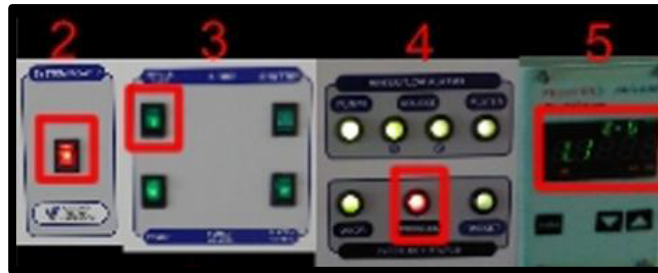


Figura 2.8 Imagen de apoyo del panel frontal de los componentes del equipo para explicar el procedimiento de deposición.

- III. Una vez que el sistema de enfriamiento está funcionando las 4 luces indicadoras del nivel superior del panel de seguridad (4) deberán estar en verde si todo está en orden, en este punto solo el indicador del medio del nivel inferior deberá estar en color rojo debido a que este es el indicador de presión y aun no se empieza hacer el vacío, para comenzar a realizar el vacío se cerrara la puerta de la cámara y se presionara el interruptor de la bomba mecánica (3) para empezar a realizar el vacío pesado de presión atmosférica a aproximadamente hasta que el indicador de presión (5) indique que la presión está a 1 mbar o un poco menos dentro de la cámara.



Figura 2.9 Imagen de apoyo del panel frontal de la turbobomba para explicar el procedimiento de deposición.

- IV. Encendido del sistema de vacío. Posteriormente habiendo alcanzado 1 mbar el cual se muestra en el indicador de presión (5), se procede a iniciar la turbo bomba molecular (6) la cual se debe dejar trabajando hasta que se obtenga un alto vacío de aproximadamente 1.1×10^{-6} mbar, una vez que se obtenga esta presión se tendrán las condiciones ideales para trabajar, pero el equipo puede ser operado con menor vacío ya que una vez alcanzado los 5.0×10^{-3} mbar el panel de seguridad mostrará ahora todas su luces en verde, lo cual permite encender los módulos (7,8 y 9) con los cuales se lleva a cabo la programación de las condiciones de deposición.

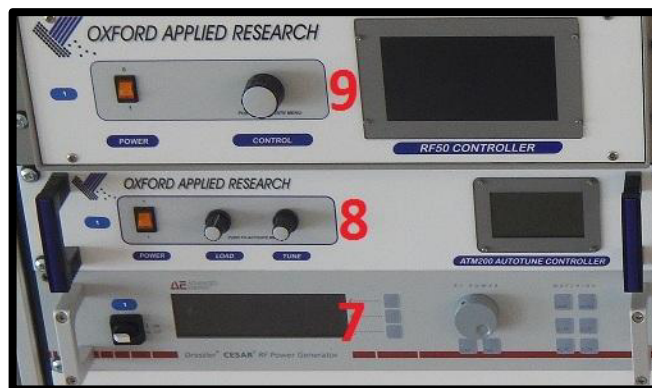


Figura 2.10 Imagen de apoyo del panel frontal de los componentes del equipo para explicar el procedimiento de deposición.

- V. Encendido de la fuente de poder. Teniendo ya un vacío aceptable aproximadamente entre (9.8×10^{-7} a 1.8×10^{-6} mbar) pasaremos a iniciar el módulo de la fuente de poder del cañón iónico (7) se prende haciendo girar la aguja a la posición de encendido y presionando el botón de “on”, en el cual se establece la potencia con la que se trabajará haciendo girar la perilla, se recomienda trabajar a 200 watts para establecer este valor hay que girar la perilla en lapsos de 2 min cada 50 watts ya que podría afectar el rendimiento del sistema si se introdujeran los 200 o más watts en una sola toma.

- VI. Habiendo terminado de establecer la potencia requerida se debe iniciar el modulo (8) oprimiendo el interruptor para posteriormente por medio de las perillas seleccionar una deflexión automática de la corriente introducida, es necesario seleccionar en modo automático para cada perilla.
- VII. Ahora se procederá a iniciar el modulo (9), siendo este uno de los puntos clave de la deposición ya que aquí es donde se introducen los parámetros de operación y con base a estos controlar el diámetro del haz iónico que realizará el desbaste, es por eso que este punto es clave para obtener el espesor y tamaño de partícula deseado. Una vez prendido por medio de la perilla se selecciona el “screen voltage” y se lleva a 500 V de manera lenta y constante posteriormente se inicia su módulo de “HV” en el “screen I”, el segundo paso es ahora seleccionar “acceleration voltage” se lleva a 200V pero no se inicia su módulo “HV” aun si no que proseguimos con el “neutralizer” el cual se debe llevar a 5.0 ampers, por ahora será todo aunque una vez formado el plasma regresaremos con este módulo para controlar la deposición.

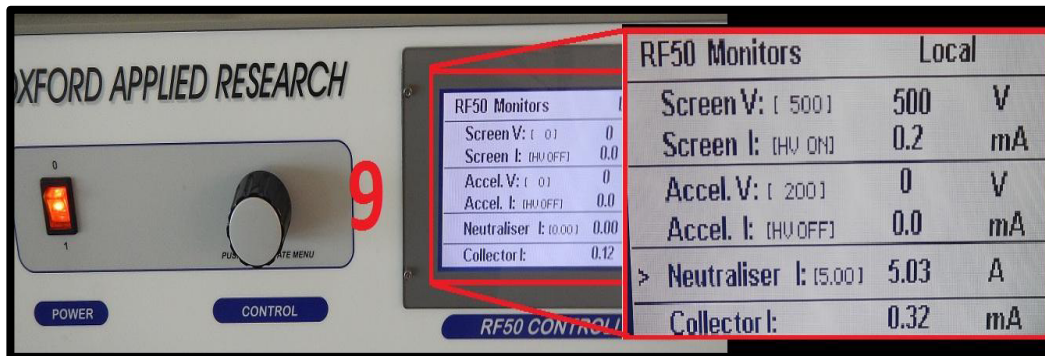


Figura 2.11 Imagen del módulo del panel frontal de los componentes del equipo para explicar el procedimiento de deposición.

- VIII. Para la formación del plasma se debe hacer pasar el argón a la cámara para esto es necesario primero ajustar la presión de la válvula de escape del tanque de argón (10), se recomienda trabajar con una presión de escape de 30 psi y se abre la válvula para que fluya el argón

al interior de la cámara, sin embargo existe un controlador electrónico que bloquea el acceso a la cámara porque se necesita ajustar el flujo másico (11), una vez encendido el controlador de acceso de flujo másico se selecciona preferentemente 10 sccm y se hace pasar el flujo hacia el interior de la cámara, en este punto es viable seleccionar mediante el revolver de targets el deseado aunque es importante recordar que se puede hacer girar el revolver con los targets montados para seleccionar el que se requiera en cualquier momento de la deposición.

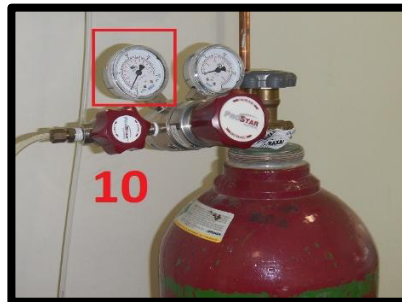


Figura 2.12 Imagen de apoyo del tanque de gas del equipo para explicar el procedimiento de deposición.

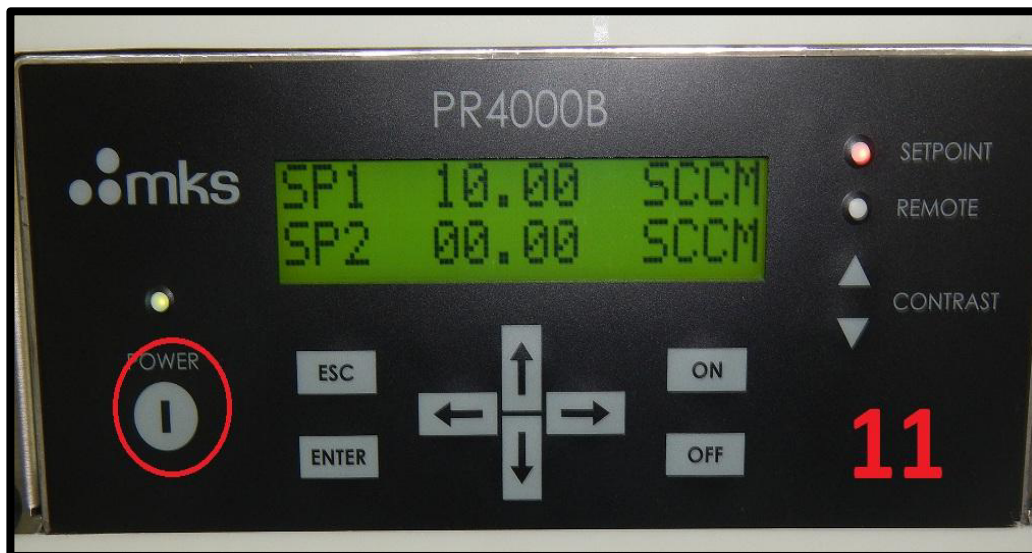


Figura 2.13 Imagen del módulo de flujo de gas del equipo para explicar el procedimiento de deposición.

- IX. Una vez introducido el gas inerte se forma el plasma en el interior de la cámara, por medio de una diferencia de potencial se aceleran los iones de argón formando un haz iónico, el cual puede ser controlado con el módulo (9) en el cual seguiremos estableciendo los valores que habíamos dejado pendiente en el paso VII, el cual había sido llevar el “neutralizer” a 5.0A, ahora que tenemos el plasma lo siguiente será regresar ese valor a 0.0 y posteriormente iniciar el módulo HV del “accel I”.
- X. Posterior a introducir los valores del módulo (9) se introduce la flecha de la parte superior de la cámara (12) la cual en su interior contiene un cristal piezoeléctrico que censa la tasa de materia depositada en angstrom por segundo, este cristal está conectado a un dispositivo electrónico el cual calcula tasa de deposición y el tiempo para controlar el espesor y materia depositada, se procura que el sistema este depositando a una tasa de .10 angstrom por segundo de tal manera que moviendo la intensidad de voltaje en el “screen voltage” del módulo (9) podemos incrementar o disminuir la cantidad de materia que se está depositando.



Figura 2.14 Imagen del sensor de deposición de flujo másico y la flecha en la parte superior de la cámara, que sirve de apoyo para explicar el procedimiento de deposición.

- XI. Finalmente terminado el tiempo que se considere óptimo de deposición según el espesor que se busca procedemos a retirar el flujo de la cámara cerrando la válvula y apagando el controlador másico electrónico, se llevan a 0 todos los valores del módulo (9) y también se lleva a 0 el modulo (7) pero de la misma forma que se inicio es decir con lapsos de 50 watts y 2 min hasta llegar a 0, una vez llevado todos estos valores a 0 se apaga el interruptor de los módulos (7,8 y 9). Se corta el vacío oprimiendo el botón de encendido de la turbo bomba y empezara a absorber aire la cámara una vez que alcance la presión atmosférica la cámara puede ser abierta para retirar nuestras muestras una vez retiradas se cierra la cámara y se apaga el equipo con el interruptor del módulo (2) y por último se retira el sistema de enfriamiento apagando el interruptor de la bomba de agua (1).

2.5 Objetivo general

Conocer el funcionamiento y los parámetros de operación para poder sintetizar por métodos físicos nanopartículas y películas delgadas, obteniendo así el espesor deseado con un buen control en la tasa de deposición sobre la superficie del sustrato.

2.5.1 Objetivos específicos

- Conocer los parámetros de flujo de argón y vacío adecuado para llevar a cabo el desbaste del material deseado.
- Conocer las velocidades del desbaste para correlacionarlas con el espesor de las películas.
- Síntesis de nanopartículas de Ti, Ni, Cu y Al a través del desbaste por iones de argón.
- Síntesis de películas delgadas monocapas de Ni y Ti a través del desbaste por iones de argón.
- Síntesis de películas delgadas multicapas de Al-Cu-Zn a través del desbaste por iones de argón.
- Dar las herramientas necesarias para que un futuro usuario sea capaz de operar y controlar el equipo bajo las condiciones de depósito deseado.

2.6 Hipótesis.

Ha sido posible sintetizar nanopartículas y películas delgadas a partir de los targets con aleaciones de Titanio-Níquel y Cobre-Aluminio-Zinc por medio de métodos físicos, para ello es empleado un equipo especialmente diseñado para la abrasión con iones de Argón que opera en alto vacío y asistido con plasma.

EXPERIMENTACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

La posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía electrónica, fue hecha realidad con la aparición del microscopio electrónico de barrido (SEM), en el año 1965. Sin embargo, los conceptos básicos para este tipo de microscopía fueron propuestos por Knoll en 1935, tres años después de que Ruska y Knoll lo hicieran para el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Mientras que en el desarrollo de este último se hicieron grandes y rápidos progresos hasta el punto de que en 1939 Siemens y Halske comercializaron el primer TEM, la microscopía de barrido tendría que esperar hasta que en 1965, la Cambridge Instrument Co. lanzará el primer SEM. Desde entonces hasta la fecha, este tipo de microscopía ha avanzado rápidamente constituyéndose en una técnica imprescindible en distintos tipos de estudio, tanto sobre material biológico como en el campo inorgánico. [20-26]

Una de las herramientas más versátiles que hay para la caracterización de materiales es el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Este microscopio basa su principio de funcionamiento en la generación de un haz de electrones los cuales pueden ser acelerados desde 500 a 30,000 eV a través de una diferencia de potencial y los cuales impactan con la superficie de la muestra y proporciona información de la misma dependiendo el tipo de detector empleado.

El filamento que es la fuente donde se extraen los electrones se le aplica una corriente pequeña corriente del orden de los microAmps (μA), este filamento puede ser de tungsteno (W), hexaboruro de

lantano (LaB_6), emisión de campo en frío (Cold field emitter cFE) y emisión de campo en caliente (thermal field emitter tFE). En la figura se muestra el esquema de la extracción de electrones del filamento así como del escudo Wehnelt que se encarga de proteger el filamento pero a la vez tiene la misma carga del mismo (negativa) para rechazar los electrones de acuerdo con el principio de Coulomb que cargas iguales se repelan, este escudo tiene la peculiaridad de rechazar los electrones y que estos sean atraídos por el plato anódico para su aceleración. En la mayoría de los microscopios modernos este voltaje de aceleración puede variar y está en función del voltaje de aceleración del microscopio, a mayor diferencia de potencial mayor aceleración de electrones.

Dentro de nuestro trabajo de caracterización una de las técnicas más empleadas fue la detección de electrones secundarios, el cual consiste en las interacciones de los electrones del haz con los electrones de los átomos de la muestra causando que estos últimos sean expulsados fuera del átomo en cualquier dirección. El modo más común de generación de imagen implica el monitoreo de electrones secundarios de baja energía (<50 eV), debido a su poca energía estos electrones se originan a pocos nanómetros de la superficie de la muestra. Los electrones se detectan por un aparato centelleante-fotomultiplicador y la señal resultante se entrega como una distribución de intensidad de dos dimensiones que puede ser vista y guardada como una imagen digital.

Este proceso depende de un haz primario de barrido entramado. La intensidad de la señal depende de la cantidad de electrones secundarios que estén llegando al detector, si el haz entra en la muestra perpendicularmente a la superficie, entonces la región activada es uniforme en relación al eje del haz y es por ello que un cierto número de electrones se “escapan” de la muestra.

La energía de estos electrones será igual a la energía de los electrones del haz menos la energía necesaria para la ionización, por lo cual los electrones secundarios tendrán siempre menor energía que los del haz. Los electrones expulsados hacia la cara superior de la muestra que lleguen a la superficie con suficiente energía para cruzarla y salir del espacio donde se encuentra la cámara del objeto y el escudo podrán ser detectados a través de un detector que consiste en una pieza de metal cargada positivamente, generalmente entre 200 y 400 voltios, para atraer a los electrones de baja energía, es decir a los secundarios. Conforme el ángulo de incidencia aumenta, la distancia de escape de un lado del haz va a disminuir, y más electrones secundarios serán emitidos. Por ende, las superficies muy inclinadas y los bordes tienden a ser más brillantes que las superficies planas lo que resulta en imágenes con una apariencia bien definida de tercera dimensión. Usando esta técnica se pueden obtener resoluciones de hasta un nanómetro.

Para la detección de electrones retrodispersados consisten en electrones de alta energía que se originan en el haz de electrones y que son reflejados o retrodispersados como su nombre lo indica hacia fuera del volumen de interacción del espécimen. Los electrones retrodispersados se pueden emplear para detectar contrastes entre áreas con diferentes composiciones químicas, especialmente cuando el número atómico promedio entre diferentes regiones es diferente, debido a que la intensidad de las imágenes por electrones retrodispersados tiende a incrementarse con el número atómico. Los electrones retrodispersados también se pueden utilizar para formar una imagen EBSD (difracción de electrones retrodispersados, por sus siglas en inglés), esta imagen puede usarse para determinar la estructura cristalográfica del espécimen.

Existen menos electrones retrodispersados, emitidos por la muestra, que electrones secundarios. El número de electrones retrodispersados que se desprenden desde la superficie de la muestra hacia arriba, es significativamente menor que aquellos electrones que siguen trayectorias hacia los lados, adicionalmente, en contraste con el caso de electrones secundarios, la eficiencia para la recolección de los electrones retrodispersados no puede ser mejorada significativamente por una polarización positiva, muy común en los detectores Everhart-Thornley. Este detector posicionado en uno de los lados de la muestra tiene baja eficiencia de recolección de electrones retrodispersados debido a ángulos de aceptación pequeños. El uso de un detector dedicado a los electrones retrodispersados sobre la muestra en un arreglo de tipo “dona” con el haz de electrones pasando a través del hueco, aumenta significativamente el ángulo de recolección y permite la detección de una cantidad mayor de estos electrones. Únicamente el colector se carga con un potencial negativo de 100 voltios que repele a los electrones secundarios de menor energía. La señal es transducida y amplificada sirve para regular el brillo de cada punto del barrido del monitor, en forma que será más brillante cuantos más electrones se detecten en el punto correspondiente de la muestra. [26]

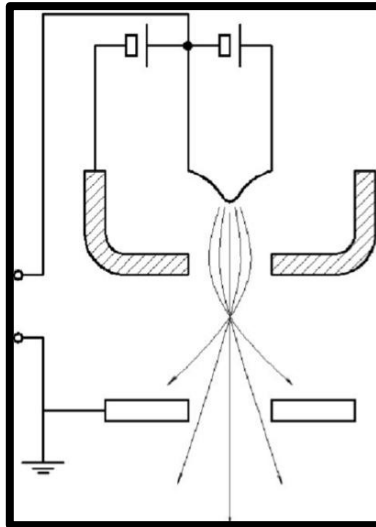


Figura 3.1 Muestra la dispersión del haz hacia el interior de la cámara dirigido hacia la muestra obtenida por el calentamiento del filamento.

La otra técnica más empleada en este trabajo fue la utilización del espectrómetro de energía dispersiva de rayos-x o microanálisis (EDS por sus siglas en inglés “Energy Dispersive Spectrometer”) empleando para ello un detector de fotones o rayos-X, este detector es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre la cual pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica, cualitativa y cuantitativa (En el caso del SEM es semicuantitativa) de áreas del tamaño que deseemos de la superficie, por ello se conoce esta técnica como microanálisis por EDS.

En este trabajo se utilizó el SEM (scanning electron microscope) principalmente para conocer el espesor de las películas y la composición química semicuantitativa después del depósito por medio de energía dispersa de Rayos X, EDX (Energy dispersive X-ray). La difracción de películas delgadas puede ser usada para caracterizar la estructura cristalográfica y la orientación de películas delgadas. La difracción de rayos X de alta resolución se utiliza para caracterizar espesor, estructura cristalográfica y deformaciones en películas delgadas epitaxiales, y usa elementos ópticos de haz paralelo y para conocer en algunos casos, la morfología de la película. El equipo utilizado es marca FEI, modelo Nova, NanoSEM 200, mostrado en la figura 3.2.

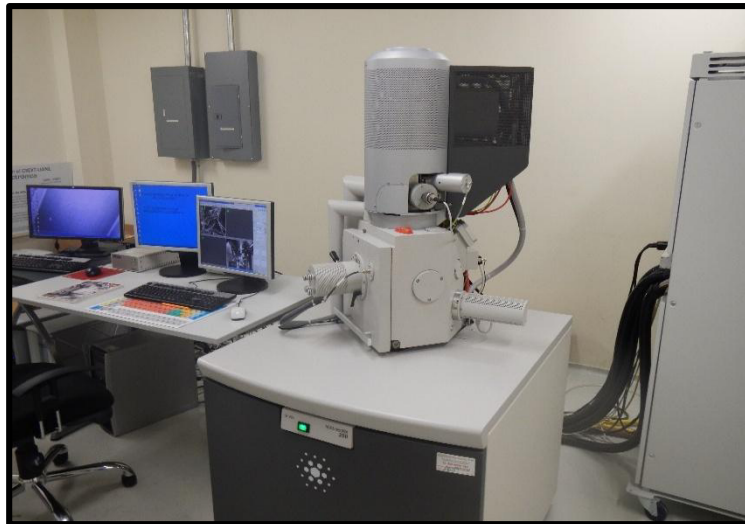


Figura 3.2 Se muestra el microscopio electrónico de barrido utilizado para este estudio el cual se encuentra en la UANL (CIIDIT).

3.2 Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM).

Otra de las herramientas empleadas en este trabajo es el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electronic Microscopy TEM por sus siglas en inglés), esta herramienta es empleada para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas en este trabajo.

La técnica más empleada en este trabajo es la de STEM también conocida como (High Annular Angular Dark Field HAADF por sus siglas en inglés) esta técnica se emplea para obtener imágenes por contraste de número atómico o contraste Z. Por este método, pequeños conglomerados de átomos pesados (o aun átomos aislados) pueden ser observados en una matriz de átomos livianos ya que el contraste es proporcional al Z^2 . En particular el STEM de campo oscuro a alto ángulo (HAADF) se está usando para obtener imágenes con una resolución atómica el contraste obtenido por esta técnica se denomina también contraste Z porque refleja el número atómico de los elementos presentes en las muestras. [23]

En el caso del TEM (Transmission Electronic Microscopy), se utilizó un microscopio analítico FEI Titan con un filamento de hexaboruro de lantano (LaB_6) field emission operado hasta 200KeV, básicamente se utilizó para comprobar la composición química cuantitativa de las películas no obstante también se realizaron diversas pruebas con este equipo ya que el TEM cuenta con un sistema de análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) y un módulo de microscopía electrónica de transmisión-barrido de alta resolución (STEM), además cuenta con un detector anular de campo oscuro a ángulo alto (HAAD) para análisis de muestras en función de su número atómico, es decir que entre mayor sea el número atómico de la muestra su interacción será más fuerte y saldrá más brillante en la pantalla, de caso contrario si es menor el número atómica saldrá más opaca. Este

modo también es conocido como contraste en Z. Se muestra en la figura 3.3.



Figura 3.3 Microscopio electrónico de transmisión utilizado para este estudio el cual se encuentra en la UANL (CIIDIT)

Un microscopio es un instrumento diseñado para hacer visibles objetos que el ojo humano no es capaz de apreciar. Cuando los rayos de luz emitidos por una fuente pasan a través de una lente de apertura semiangular alfa, se forma una imagen no mayor que un punto pero cuya intensidad se manifiesta en forma del llamado disco de Airy. La distancia (D) entre los dos mínimos de dicho anillo situados a ambos lados del pico de máxima intensidad viene dada por la expresión:

$$\frac{1}{D} = \frac{2n \sin a}{1.22\lambda} \quad D = \frac{0.61\lambda}{n \sin a} \quad \text{ec}[1]$$

Donde λ es la longitud de onda de la luz, n el índice de refracción del material donde se encuentra el objeto y a la semiapertura numérica. Cuando dos puntos emisores se encuentran muy próximos las intensidades de ambos en la imagen final se solapan. Así, la resolución de un sistema óptico se define como la distancia entre los máximos cuando la intensidad máxima de un punto coincide con el primer mínimo del otro punto. Como se puede deducir de la expresión [1], la resolución no depende de ninguna propiedad de la lente a excepción de α .

En microscopía óptica, utilizando un objetivo de inmersión, el valor de $n \cdot \sin \alpha$ es aproximadamente de 1 '4 y si se considera una λ de 50 nm el límite de resolución sería de 217' 86 nm.

De Broglie (1924) demostró que un haz de electrones acelerados posee una longitud de onda asociada de:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{ec}[2]$$

Donde h = constante de Plank, m = masa de la partícula y v = velocidad.

Si un haz de electrones se acelera mediante una diferencia de potencial (ddp)= V , la energía cinética que adquiere es:

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 = eV \quad \text{ec}[3]$$

De donde:

$$V = \left(\frac{2eV^{1/2}}{m} \right) mv = (2eVm)^{1/2} \quad \text{ec}[4]$$

Por tanto, de [2] y [4]:

$$\lambda = \frac{h}{(2eVm)^{1/2}} \text{ ec[5]}$$

$h = 6.624 \cdot 10^{-34}$ joules/s; $m = 9.10 \cdot 10^{-31}$ kg; $e = 1.60 \cdot 10^{-19}$ coul. O también:

$$\lambda = 0.1 \left(\frac{150}{V} \right)^{1/2} \text{ ec[6]}$$

De donde se puede deducir que

V	$\lambda(\text{nm})$
60.000	0'005
80.000	0'0043
100.000	0'00387
200.000	0'00274

Es decir, mediante la utilización de un haz de electrones acelerados es posible conseguir longitudes de onda, λ del orden de 10^5 veces menores que cuando se utiliza luz visible.

Sin embargo, en un microscopio electrónico el KeV real suele ser algo superior al que indica el equipo

$$V_{real} = V_0 [1 + eV_0 / 2mc^2] \text{ ec[7]}$$

Donde e = carga del electrón (e^-), m = masa del e^- , c = velocidad de la luz.

$$V_{real} = V_0 [1 + 0.978 \times 10^{-16} V_0] \text{ ec}[8]$$

De forma que.

V_0 (V)	V_r(V)
60.000	63520.8
80.000	86259.2
100.000	109780.0

Por último, indicar que el poder de resolución (δ_0) dependerá también de la aberración esférica de las lentes electromagnéticas (Cs), de forma que

$$\delta_0 = B C_s^{0.25} \lambda^{0.75} \text{ ec}[9]$$

Donde B es una constante cuyo valor se encuentra comprendido entre 0'43 y 0'56. Para 100 kV, $\delta_0 < 0'19$ nm.

3.3 Análisis de dureza por nanoindentación.

La técnica de indentación fue implementada por Brinell hacia los años de 1900 [1]. Los trabajos de Tabor 1952 y 1984[2] muestran de manera clara todo el estado del arte de esta técnica aplicada al estudio de la dureza de los materiales metálicos.

El ensayo de indentación, consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una impresión sobre el material como se muestra en la figura 3.4. Dependiendo de la carga máxima aplicada y la geometría de la huella dejada se puede obtener el valor de la dureza que no es más que la presión de contacto media durante la carga máxima, esto equivale a definirla como la resistencia de un material a ser deformado permanentemente. Hoy en día uno de los indentadores más utilizados es el tipo Vickers.

Tipicamente, para cargas de entre 15 gr y 2 Kg el ensayo es conocido como microindentación y para cargas inferiores a estas se le refiere como nanoindentación, en el cual el área de contacto proyectada se mide después de retirado el indentador; así la dureza se calculará según su definición:

$$H = 2 \frac{P_{max}}{d^2} \text{ ec}[1]$$

Donde H= dureza, P_{max} = carga máxima y d= es el diámetro promedio del rombo generado por la penetración del material.

Nótese que esta definición supone que la diagonal d de la indentación no cambia durante la descarga, simplificación no del todo válida pero que no produce errores significativos en materiales con poca recuperación elástica. Sin embargo, esto debe ser tenido en cuenta particularmente a baja cargas y materiales altamente elásticos.

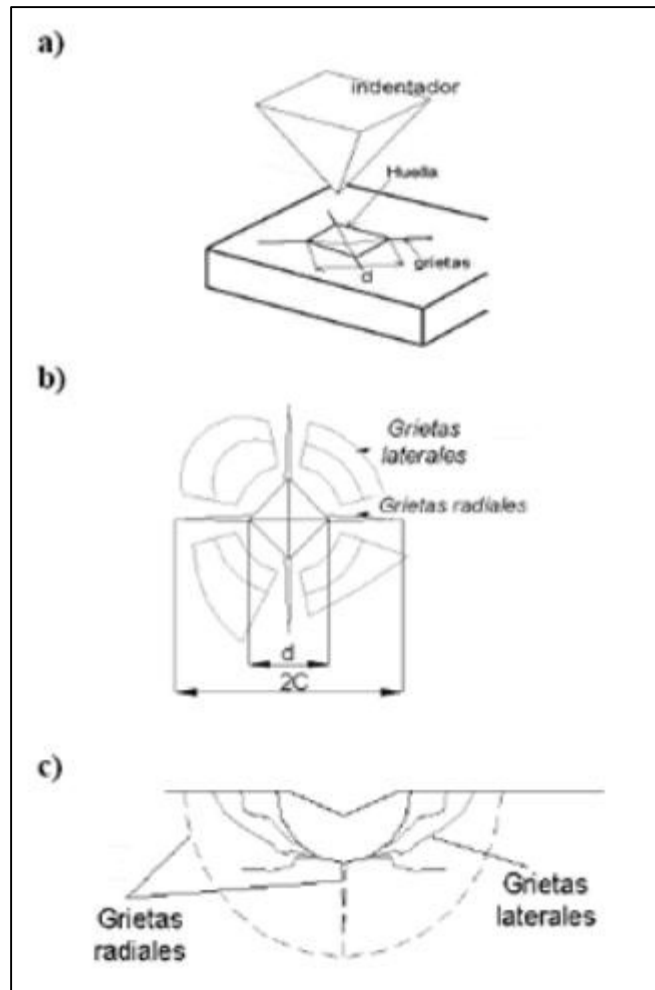


Figura 3.4. Huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material en un indentador Vickers. a) Se muestran grietas radiales en los vértices de indentación y la longitud de la diagonal " d ". b) Vista en planta. c) Corte a través de la diagonal.

Los ensayos de dureza instrumentada fueron desarrollados para evitar medir el área de contacto dado a que medir los valores empleados de las diagonales es una tarea difícil. Los primeros trabajos

se realizaron de manera sistemática hacia finales de los años 70 (Frohlich et al 1977) y durante inicios de la década de los ochenta. No fué sino hasta el año 1986 cuando Doerner y Nix [7] realizaron un trabajo más comprensivo, a partir de los resultados de Sneddon, trabajo que posteriormente fue mejorado por Oliver y Pharr [8] en 1992, quienes propusieron un método para la interpretación de los ensayos de nanoindentación, método que hasta hoy en día es el más utilizado. Fisher A.C. 2000 [9], VanLandingham M. 2003 [10], Oliver W. et al 2004 [11].

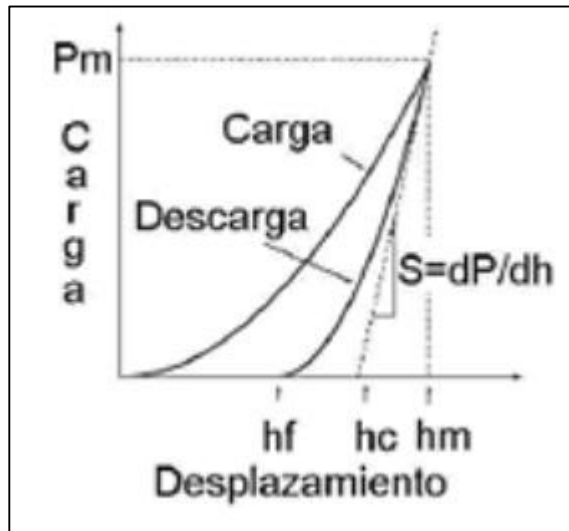


Figura 3.5. Curva de carga desplazamiento producida durante el contacto, P_m : corresponde a la carga máxima, h_m : a la penetración máxima, h_f : a la profundidad final de la huella o profundidad residual, S : es la tangente a la curva de descarga (rigidez), h_c : a la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima, h_s : es la altura por encima de la de contacto con respecto a la superficie de la muestra.

El método Oliver y Pharr en los ensayos de indentación instrumentada, en el área de contacto es inferida a partir de los datos de carga, desplazamiento y la geometría del indentador empleado. La curva de carga contra desplazamiento ($P - h$) obtenida, permite calcular la dureza, el módulo de Young, entre otras propiedades. En la figura 3.8 se muestra una curva ($P - h$) típica de un ensayo de nanoindentación

así como los parámetros más importantes para la obtención del área de contacto a carga máxima y la medición de dureza y el módulo de elasticidad. Una breve descripción de estos parámetros, tal y como fueron desarrollados por Oliver y Pharr 1992 [8], son mostrados a continuación:

La curva de descarga depende del tipo de deformación, si se trata de una deformación elástica la curva de descarga es igual a la de la carga, en cambio, si la deformación es elastoplástica la curva de descarga es diferente de la carga. Oliver y Pharr relacionan la profundidad de contacto con la carga, P y el desplazamiento, h :

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \text{ ec}[2]$$

Donde ϵ es una constante que depende de la geometría de la punta. Para una punta Berkovich o esférica ϵ es igual a 0,75 mientras para una cónica es igual a 0,72. La rigidez de contacto, S , a una profundidad máxima es:

$$S = \frac{dP}{dh} \text{ ec}[3]$$

La dureza, H , se define como la presión media que el material soporta durante la carga. Se comprueba la relación siguiente:

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \text{ ec}[4]$$

Donde, $A(h_c)$ es el área de contacto proyectado a carga máxima. El modulo elástico efectivo se expresa como:

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}} \text{ ec}[5]$$

Donde β es un constante que depende de la geometría de la punta, en el caso Berkovich esta constante considera el hecho de que no hay simetría. El módulo elástico efectivo se considera el módulo elástico del material pero también la del indentador:

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_i^2}{E_i} \text{ ec}[6]$$

(E_i y v_i) son el módulo de Young y el módulo de Poisson del indentador; en el caso de diamante $E_i= 1141\text{GPa}$ y $v_i=0.07$.

Antes de realizar los ensayos de indentación es necesario hacer una calibración para encontrar el área de contacto proyectado verdadero. El área de contacto no es igual para cada punta, puesto que es difícil fabricar dos puntas con ángulos de caras iguales. Además, durante el uso de la punta se desgasta conforme cada vez que se usa. Entonces el área de contacto proyectado depende del desplazamiento. La calibración se realiza indentando un material del que se conoce el módulo de Young y la dureza a diferentes profundidades.

$$A(h) = \sum_{i=0}^8 c_{i-1} h^{2^{1-i}} = C_0 h^2 + C_1 h + C_2 h^{1/2} + \dots + C_8 h^{1/128} \text{ ec}[7]$$

Suele realizarse sobre sílice amorfo, por una parte porque conocemos el módulo de Young, pero sobre todo porque es un material amorfo: no hay una estructura cristalina ordenada. Por consiguiente, hay una densificación del material en lugar de introducción de dislocaciones durante la indentación. Eso quiere decir que podemos suponer que hay un módulo de Young constante durante el ensayo, lo que facilita los cálculos. Obtenemos una ecuación polinomial del área de contacto proyectado en función del desplazamiento:

El primer término, C_0 , describe una punta perfecta, los otros describen las desviaciones de la geometría de la punta debido a la fatiga del material por cargas dinámicas cíclicas. La rigidez de contacto, S , es medida continuamente durante la carga gracias al hecho que se hace una carga dinámica. El indentador oscila, lo que permite obtener muchos valores de la profundidad máxima y entonces también muchos valores de la rigidez de contacto. Entonces, a partir de los valores experimentales, podemos calcular el área y la profundidad de contacto utilizando las ecuaciones siguientes:

$$A_c = \pi \frac{S^2}{4\beta^2 E_{eff}^2} \text{ ec}[8]$$

Donde β es 1.034 para una punta Berkovich.

$$hc = h_{max} - 0,75 \frac{P_{max}}{S} \text{ ec}[9]$$

A continuación se hace una curva del área de contacto en función de la profundidad de contacto, a partir de la cual se realiza una

modelización de todos los valores empleando la ecuación. De esta manera obtenemos los diferentes constantes C_0 hasta C_8 . También se puede hacer una calibración para encontrar el radio de curvatura de la punta. Esto se hace mediante una modelización de las cargas bajas con la ecuación siguiente:

$$A_c = 2R\pi h - \pi h^2 \quad \text{ec}[10]$$

Conociendo el radio de curvatura es posible realizar una modelización de la parte elástica de la curva carga-penetración:

$$P = \left(\frac{4}{3} E_{eff} \sqrt{R} \right) h^{3/2} \quad \text{ec}[11]$$

En el caso de contacto elástico esférico el área real no es proporcional al área proyectada porque los incrementos del área de contacto durante la indentación no son constantes. Por consiguiente, no se habla de la dureza del material, sino la presión media entre el indentador y el material, p_0 , que es:

$$p_0 = \frac{P}{\pi A^2} = \frac{4E_{eff}}{3\pi} \left(\frac{a}{R} \right) \quad \text{ec}[12]$$

En cambio, para las puntas cónicas, el incremento de área es constante, entonces el área real puede ser sustituida por el área proyectada en los cálculos obteniendo así valores de dureza real.

Para el análisis de dureza se utilizó un nanoindentador modelo (50-00191 NHTX S/N) de la marca CSM instruments, con este equipo fue posible determinar la dureza de la superficie de la película utilizando un indentador de diamante el cual deja una huella y mediante un software utilizando el método de oliver and pharr se determina la resistencia que presento el material a ser penetrado en escala vickers, gracias a esta técnica se puede determinar la dureza que presenta la película a través de todo el depósito y ver si hay homogeneidad o no, sobre la superficie de la misma. El equipo utilizado para esta prueba se muestra en la figura 3.6

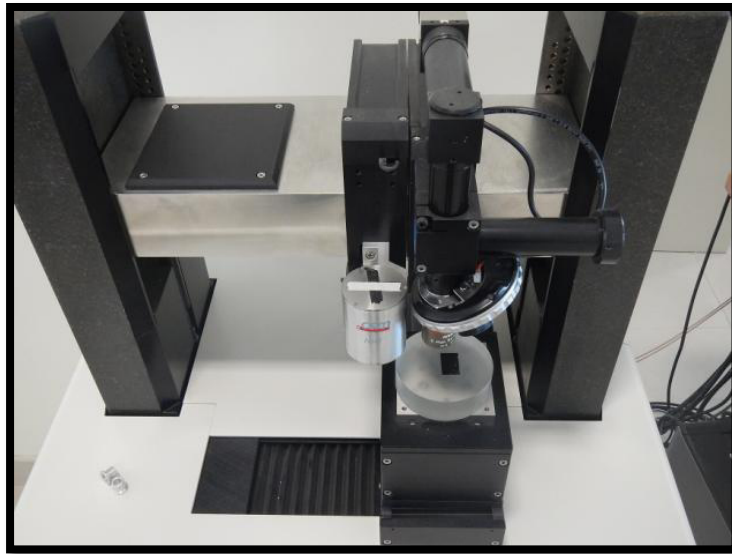


Figura 3.6 Se muestra nanoindentador de la marca CSM utilizado para este estudio.

3.4 Diseño de experimentación.

Las deposiciones se llevaron a cabo utilizando diferentes tipos de sustratos como lo son; (a) cinta de cobre, (b) vidrio y (c) rejillas de cobre con una red amorfa de grafito las cuales se muestran a continuación en la figura 3.7, no obstante es posible utilizar otros tipos de sustratos como lo son: madera, cinta de grafito, cerámicos por mencionar algunos.

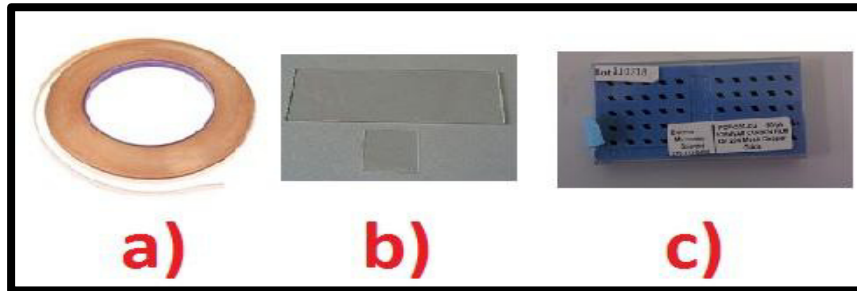
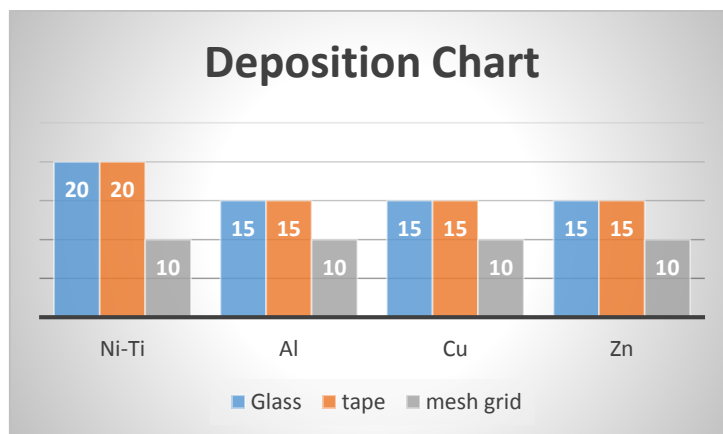


Figura 3.7 se muestran los diferentes tipos de sustratos que fueron empleados.

A continuación en la tabla I, se muestran la cantidad de veces que fueron depositadas cada aleación con respecto a cada sustrato, esto se plantea de manera general para tener en proporción un aproximado de la cantidad de veces que fue empleado el equipo para cada tipo de sustrato.

Tabla I. Cantidad de veces que cada una de las aleaciones fue sintetizada y bajo cada uno de los diferentes tipos de sustratos.



En la siguiente tabla II, se anexa un diseño de experimentos donde se aprecian los parámetros y las condiciones que fueron utilizadas para la obtención de películas sintetizadas a partir del target Ni-Ti con los diferentes sustratos ya mencionados, así como también la variación de tiempo que hubo durante el procedimiento de deposición como principal punto de cambio entre ellas.

Tabla II. Diferentes tiempos de deposición para las películas sintetizadas con el target Ni-Ti.

Ni-Ti target		
Condition	Value	Units
Vaccum	1.1E-06	Mbar
RF Power	200	Watts
Pressure Exhaust	30	Psi
Pressure Intake	10	Psi
ScreenVoltage	500	V
Acceleration Voltage	200	V
Acceleration Current	10.0	mA
(a) Deposition Time	20	Min
(b) Deposition Time	25	Min
(c) Deposition Time	30	Min
Deposition Rate	0.10	nm/sec

Durante este trabajo experimental los parámetros de deposición se mantuvieron constantes debido a que pequeñas variaciones en cualquiera de ellos causa inestabilidad al momento de la deposición.

Se depositaron 10 películas siguiendo los valores de operación ya planteados en la tabla II para cada aleación Ni50%at-Ti y Al-Cu-Zn utilizando como principal punto a estudiar el sustrato de rejillas de cobre las cuales tienen un soporte de grafito para el depósito de las nanopartículas la cual se llevó a cabo a un tiempo de 20 min y una razón de tasa de deposición de crecimiento de espesor sobre el sustrato constante de 0.10nm/seg.

Para la fabricación de las películas multicapas se emplearon 3 diferentes target (Al-Cu-Zn), la deposición para estos targets fueron las mismas condiciones básicas de vacío, presión y potencia inicial que para los utilizados en la síntesis de las aleaciones de Ni-Ti, sin embargo, se tuvo que ir variando paulatinamente el screen voltage(parámetro crucial en la tasa de crecimiento) para lograr un balance en la tasa con la que el material se depositaba, es decir, con los mismos valores de screen voltage para cada aleación su tasa de deposición era diferente debido a que para cada material se utilizaba un target diferente, para ello era necesario balancear los otros parámetros de control para mantener la tasa de deposición constante que se planteó inicialmente con la cual es más sencillo controlar el espesor final. En la tabla III, se muestra los valores que se alteraron para balancear la tasa de deposición con la finalidad de tener un espesor homogéneo entre las capas.

Tabla III. Balanceo de parámetros para mantener una tasa de deposición constante en cada uno de los targets utilizados en la síntesis de las películas con sustrato de rejillas de cobre

Condition	Value				Units
	Ni-Ti	Al	Cu	Zn	
Vaccum	1.10E-06	1.10E-06	1.10E-06	1.10E-06	Mbar
Rf power	200	200	200	200	Watts
Pressure Ex	30	30	30	30	psi
Pressure In	10	10	10	10	psi
Screen Voltage	500	510	255	400	V
Accel Voltage	200	200	200	200	V
Accel Current	10	13.6	13.6	8	mA
Dep Time	20	20	20	20	Min
Dep Rate	0.1	0.1	0.1	0.1	nm/sec

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Introducción

En este capítulo se dan a conocer los resultados de los experimentos detallados del capítulo anterior. Los primeros resultados que se muestran corresponden a la caracterización de los materiales utilizados como targets (blancos). Posteriormente se presentan los resultados correspondientes a nanopartículas y películas multicapas, tanto las de Ni-Ti, como las Cu-Al-Zn obtenidas por la abrasión iónica.

4.2 Caracterización de Targets por SEM

Como primer paso se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los targets utilizados para la elaboración de las nanopartículas y películas delgadas. En la siguiente imagen (figura 4.1) se muestra los targets utilizados para este trabajo y que por medio de la técnica de SEM se hizo un análisis semicuantitativo para conocer la composición química de los mismos. Con esto corrobora si la estequiometría química se conserva en la superficie de las películas depositadas o si hay un cambio significativo con respecto a la del target.

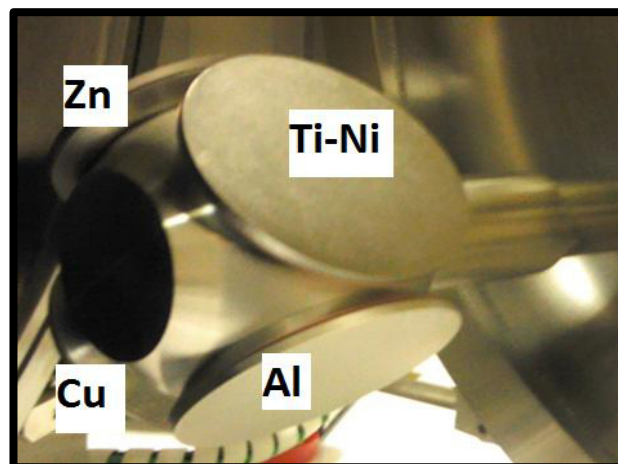


Figura 4.1 Instalación de los target en el revolver.

Los resultados obtenidos por SEM se muestran a continuación empezando con la aleación de Ni-Ti tal como fue suministrada por el proveedor. En la figura 4.2 a) se muestra una imagen obtenida por electrones secundarios de la superficie del target, en el b) se aprecia el histograma de la distribución de los elementos que componen el target, aquí se parecían varios picos que corresponde a los elementos que componen el target como lo es el pico de titanio el cual se ubica a 4.510 KeV, el de níquel el cual es el más fuerte está a 7.477 KeV y entre ellos dos está el pico del hierro a 6.403 KeV, y en el inserto c) se aprecia la composición estequiometria en la cual es posible cuantificar la pequeña contaminación de hierro (Fe) de 5.44 % en peso.

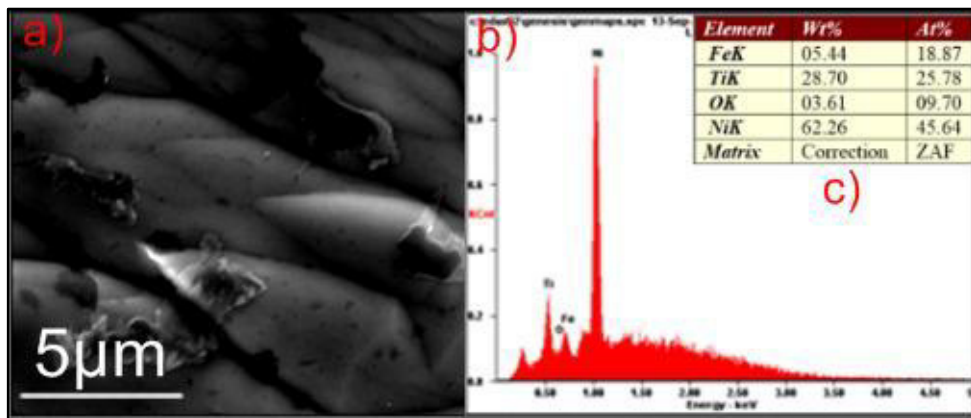


Figura 4.2, a) la morfología de la superficie del target, b) análisis de espectrómetro de rayos x y c) la composición química semicuantitativa.

Ahora los resultados obtenidos por SEM del target de aluminio se muestran a continuación. En la figura 4.3 a) se aprecia la morfología de la superficie, en b) un espectro de energía dispersa de Rayos X donde se aprecia el pico de Al y en c) el análisis químico respectivo.

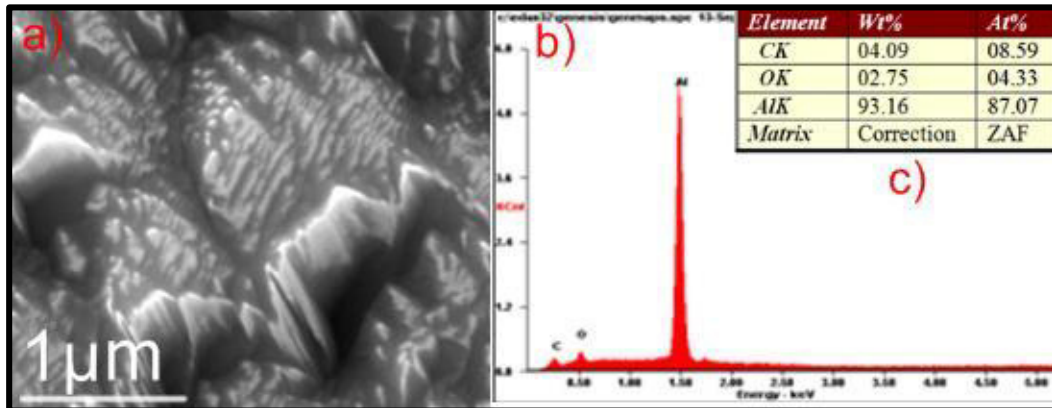


Figura 4.3, a) la morfología de la superficie del target, en b) se muestra el análisis de difracción de rayos x, por último en el c) la composición química de la superficie del target.

A continuación se presentan los resultados de la caracterización por microscopía electrónica del target de cobre (Cu). En figura 4.4, a) se aprecia la morfología de la superficie del target, en b) Se observan varios picos a diferentes energías, entre los que más destacan son 2 el pico de cobre a 0.903 KeV y el hierro a 0.705 KeV, lo que aquí más llama la atención es que la cantidad de hierro es aproximadamente dos veces más grande que la del cobre, cuando este target tendría que ser 100 % cobre. Por ultimo en el inserto c) de esta misma figura se parecía la cuantificación de la contaminación de hierro, teniéndose un 55.25 de % en peso de hierro contra un 28.24 % en peso de Cu.

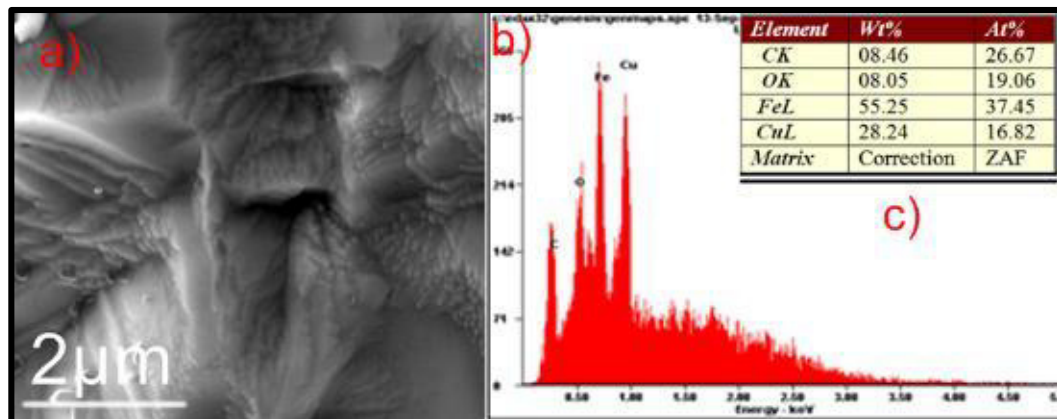


Figura 4.4 Se muestra en el a) la morfología de la superficie del target de (Cu) utilizado para este trabajo. Por otro lado en el b) se muestra el análisis de difracción de rayos x, por último en el c) la composición química de la superficie del target.

Finalmente se exponen los resultados obtenidos por SEM del target de (Zn). En la figura 4.5, a) la morfología de la superficie empleando el detector de electrones secundarios, en b) el histograma de energías donde se aprecia la energía del elemento principal que en este caso es el zinc a 1.012 KeV y la del hierro de 0.705 KeV, en el inserto de la figura c) se aprecia que se tiene un 13.82 % en peso de hierro y un 74.71 % en peso de zinc.

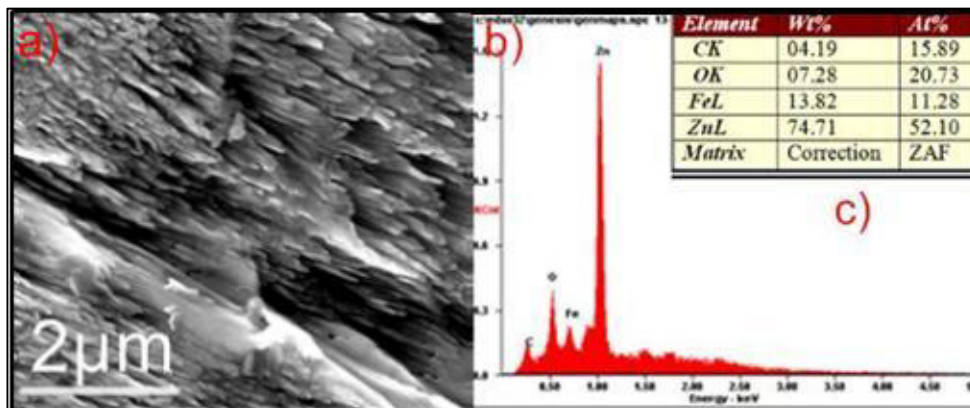


Figura 4.5, a) la morfología de la superficie del target, en b) se muestra el análisis energía dispersa de rayos x, por último en c) la composición química de la superficie del target.

Cabe hacer mención que todos los target se pidieron con una composición exacta y una pureza del 99.99%, los resultados de los targets aquí expuestos presentan una gran contaminación de hierro. Esta contaminación se detectó desde los primeros resultados de este trabajo por lo cual se procedió a realizar un desbastado con lija y posteriormente una limpieza con ultrasonido para tratar de remover la mayor cantidad superficial del material creyendo que esta contaminación era superficial, lo cual arrojó resultados negativos, la contaminación de hierro siempre estuvo presente durante todo el trabajo.

4.3 Caracterización del espesor de las películas Ni-Ti por SEM

En cuanto a las películas depositadas de Ni-Ti se llevaron a cabo tomando en cuenta el siguiente criterio:

Tabla IV. Se muestran las condiciones y parámetros utilizados para depositar las películas delgadas de Ni-Ti.

(a)Condition 1	Value	Units	(b)Condition 2	Value	Units	(c)Condition 3	Value	Units
RF power	200	W	RF power	200	W	RF power	200	W
Screen Voltage	500	V	Screen Voltage	500	V	Screen Voltage	500	V
Accel Voltage	200	V	Accel Voltage	200	V	Accel Voltage	200	V
Screen Current	28.0	mA	Screen Current	34.2	mA	Screen Current	42.1	mA
Accel Current	10.0	mA	Accel Current	10.5	mA	Accel Current	11.0	mA
Deposit. Time	20	Min	Deposit. Time	25	Min	Deposit. Time	30	Min
Deposit. Rate	0.10	nm/sec	Deposit. Rate	0.10	nm/sec	Deposit. Rate	0.10	nm/sec
Tickness	~120	nm	Tickness	~170	nm	Tickness	~220	nm

En la tabla anterior IV, se muestran los valores que se utilizaron para depositar películas de Ni-Ti sobre sustratos de vidrio y rejillas de cobre en el cual el punto crítico fue el tiempo que estuvieron en contacto con el haz iónico para ser desbastado, a continuación se muestran los diferentes tipos de resultados como lo son el cambio de espesor según la cantidad de tiempo que el sustrato estaba expuesto a la deposición de la materia que el target expulsaba por el desbaste iónico.

En la condición (1) y (2) en la cual el punto de cambio es la variación de tiempo como se indica en la tabla IV, es decir a 20 y 25 min respectivamente fue donde mejor se comportan los sustratos de vidrio y las rejillas para (TEM) ya que mostraron una mejor homogeneidad en sus caracterizaciones posteriores tal y como se plantea posteriormente en los resultado, sin embargo la condición (3) no le favorece a estos sustratos, al sustrato que lo favorece este tipo de condición es a la cinta de cobre debido a que necesita estar más tiempo sometido a la deposición ya que por su naturaleza de fabricación tiene mucho

contenido de cobre entre otros materiales y necesita ser muy bien recubierto antes de ser analizado para evitar que en nuestros resultados haya rastros de sus componentes naturales con los cuales son fabricadas estas cintas.

En la tabla IV, se muestra los valores que se utilizaron y el tiempo empleado que se estuvo depositando, para la condición 1, una vez depositado se llevó a SEM y mediante electrones secundarios se observó el siguiente espesor:

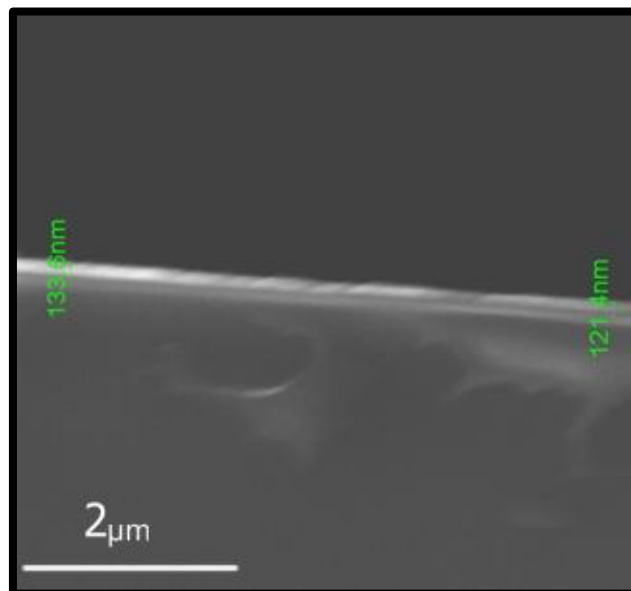


Figura 4.6. Se muestran el espesor que se obtuvo en la película con sustrato de vidrio bajo los parámetros de operación de la condición 1.

Podemos observar en la imagen 4.6, que existe un espesor de aproximadamente 121nm, sin embargo, como el espesor no es constante sobre toda la superficie del borde del vidrio, existe un rango de variación de ± 20 nm, no obstante para fines prácticos es bastante aceptable, al menos claro que la aplicación en cuestión requiera que fuese más uniforme, pero en términos generales de la investigación es bastante bueno el resultado obtenido.

Para la condición 2 hubo un incremento en el tiempo de deposición, se agregaron 5 minutos más con respecto a la condición 1, es decir un total de 25min, una vez finalizado se llevó a SEM y mediante electrones secundarios se observó el siguiente espesor:

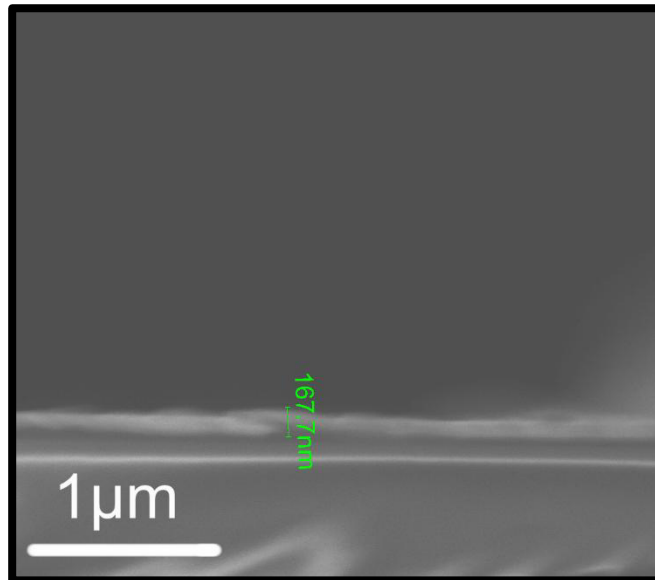


Figura 4.7. Se muestran el espesor que se obtuvo en la película con sustrato de vidrio bajo los parámetros de operación de la condición 2.

A pesar de que la tasa de deposición era la misma 0.1 nm/seg que en la primera condición, hubo una variación en el espesor obtenido ya que según los parámetros debió haber sido de aproximadamente 150 nm, aunque en lo real se muestra alrededor de 17nm arriba, lo cual no es necesariamente malo ya que tener un margen de error de ± 20 nm no está nada mal según para lo que se requiera y además considerando que para esta medición se tomó la parte más ancha del borde depositado ya que si se promedia sobre todo el borde probablemente si este cerca de los 150 nm de espesor depositado, aunque hay picos de espesor sobre el sustrato depositado, digamos que en promedio es bastante aceptable bajo la tolerancia ± 20 nm.

Para la condición 3 se incrementó el tiempo de deposición en 5 minutos más con respecto a la condición 2, para darnos un total de 30min, una vez finalizado se llevó a SEM y mediante electrones secundarios se observó el siguiente espesor:

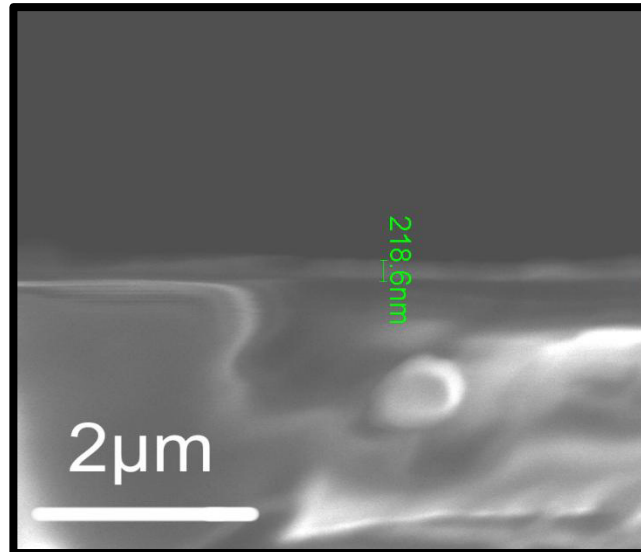


Figura 4.8. Se muestra el espesor que se obtuvo en la película con sustrato de vidrio bajo los parámetros de operación de la condición 3.

Para esta condición podemos notar como hubo más variación en el espesor, según bajo los parámetros del equipo debió haber sido de 180 nm, sin embargo, tenemos un espesor real de 218.6 nm aproximadamente ± 40 nm más gruesa la película de lo que estaba esperando, además con respecto a la condición 1 y 2 esta incremento casi en ± 20 nm la tolerancia obtenida del espesor buscado con respecto al espesor obtenido.

En conclusión es evidente apreciar como conforme más tiempo está sometida la película bajo la deposición, cada vez se va complicando tener un buen control de espesor en la superficie. Por lo cual los espesores obtenidos con respecto a los parámetros de operación del equipo se encontraron óptimos dentro de los primeros

25min, a los 30 minutos a pesar de que hay más variación se puede considerar óptimo según la finalidad para lo que se requieran las películas, por lo cual recomiendo que si lo que se busca es tener un buen control de espesor, la muestra no sea sometida por más de 30 min.

A continuación se hizo un mapeo con una película depositada con los parámetros de operación de la condición 1, únicamente se tienen sobre esta condición ya que la finalidad es ver la distribución de los elementos sobre el sustrato de vidrio y debido a que el target con el que se realizó la deposición es el mismo para todas las condiciones se optó por tomar esta referencia ya que fue la más estable.

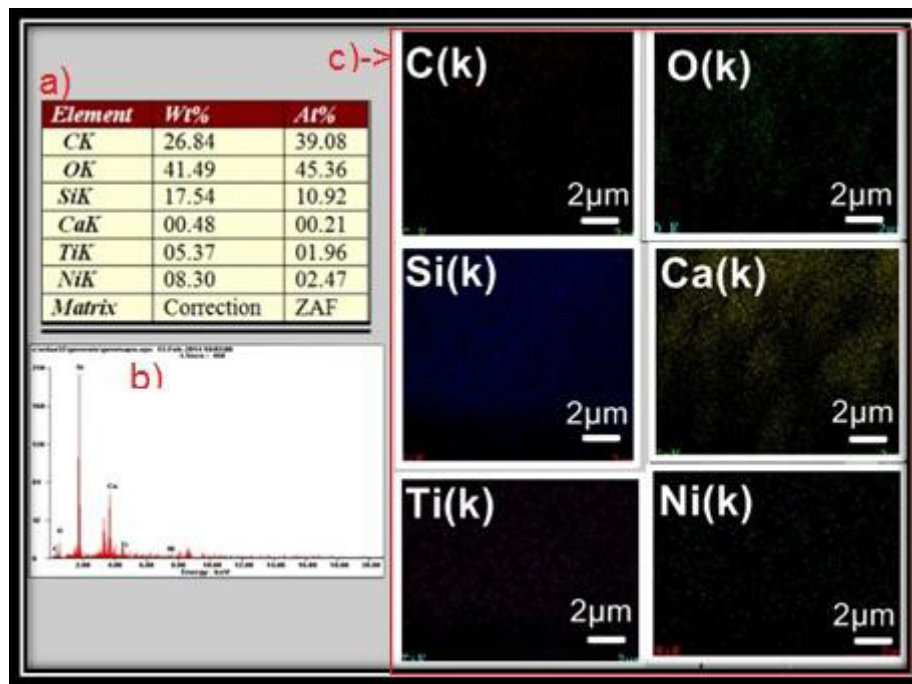


Figura 4.9. Distribución de los elementos por colores a través de la superficie depositada del sustrato de vidrio.

Podemos observar como en la superficie tenemos presencia de nuestros elementos básicos de la aleación níquel y titanio, pero además se observan que se encuentran más elementos tales como son; carbono, oxígeno, silicio y calcio, aunque si bien estos últimos tal es

caso de carbono y oxígeno se forma por las condiciones normales del ambiente y la contaminación natural que sufre la muestra al retirarla y transportarla. La presencia de silicio y calcio se le atribuye a la composición química natural con la que está compuesto el vidrio, el cual recordemos que es el sustrato que sirve como soporte para que se deposite sobre él. Si bien viendo los porcentajes de peso y atómico se puede observar como el níquel y titanio están muy por debajo de lo óptimo, sin embargo esto es debido a que al igual que para medir el espesor el sustrato se colocó en posición transversal sobresaliendo los componentes del vidrio ya que debido a la posición y la zona mapeada favorece a los elementos ya mencionados.

4.3.1 Caracterización de tamaño de partículas Ni-Ti por TEM

Uno de los objetivos al emplear el Ion dep 200 para deposición de nanopartículas es conocer el tamaño y morfología de las NPs que se pueden obtener al momento de bombardear el target con iones de argón. Se realizó una deposición sobre una rejilla de cobre durante un tiempo de 20 minutos exposición al bombardeo iónico, posteriormente la muestra fue analizada en un TEM bajo la técnica de STEM o Z-contrast para conocer el tamaño de las nanopartículas. En la figura 4.10 se aprecia la morfología cuasi-esféricas de las nanopartículas en los círculos blancos se aprecia aproximadamente el tamaño y morfología de las mismas.

A continuación presento la imagen obtenida con la técnica ya previamente mencionada, para el promedio del tamaño de NP's se tomó como referencia un total de 1000 NP's contabilizadas para promediar los diámetros.

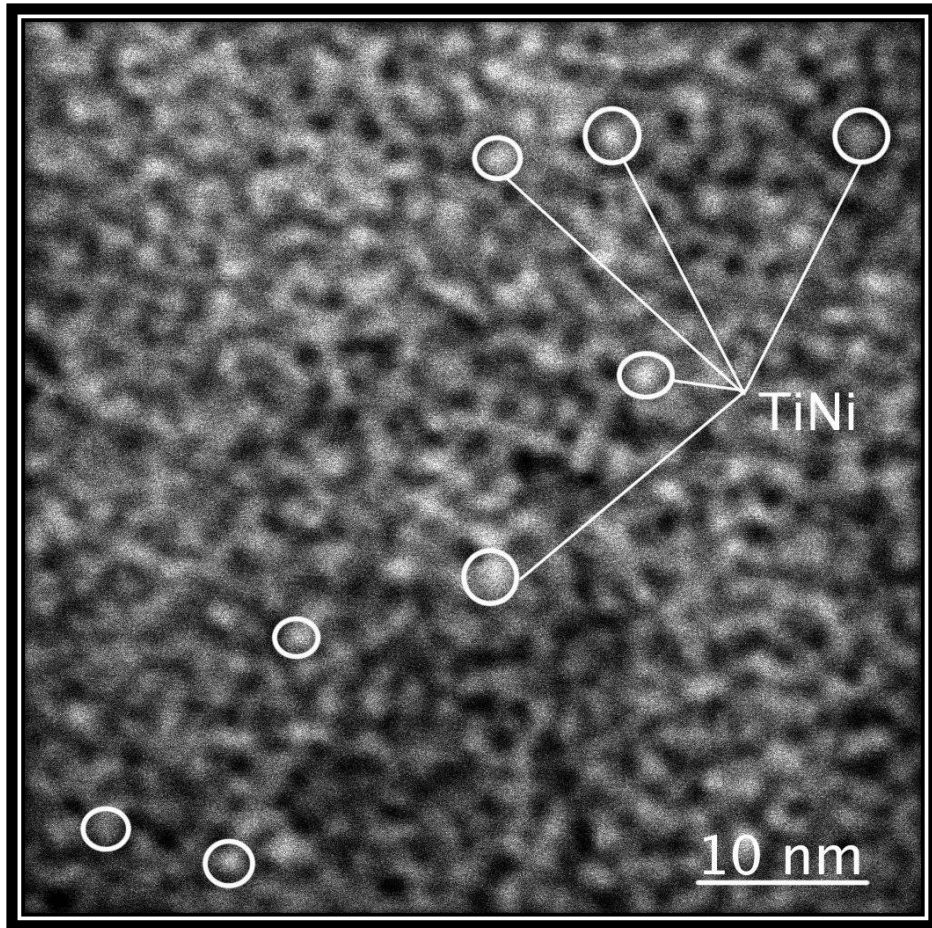
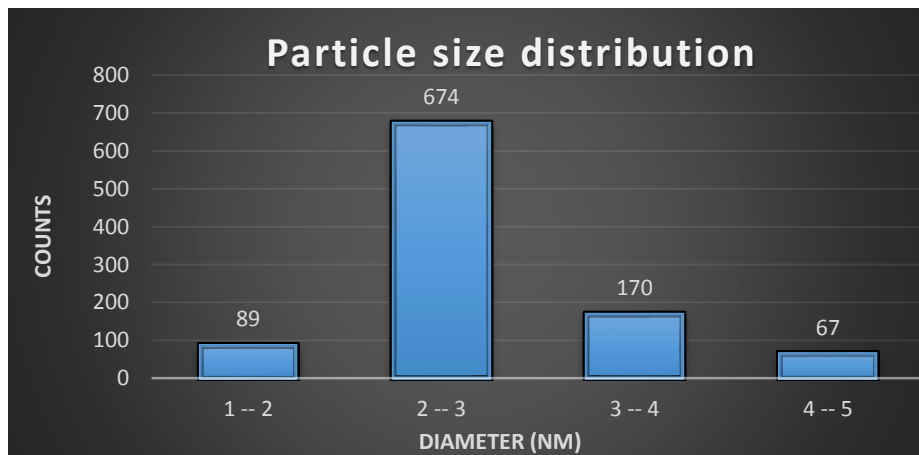


Figura 4.10. Se muestran la distribución del tamaño de partícula sobre el sustrato de rejilla de cobre en la aleación de Ni-Ti.

Tabla V. Se muestran el tamaño de las las NP's ponderadas sobre la película delgada de Ni-Ti.



En la tabla V se aprecia un histograma de la distribución de tamaños de las NPs, podemos observar que tienden a formarse en un tamaño preferencial de 2 a 3 nm, posteriormente le siguen las de 3 a 4 nm de diámetro. Por lo que sí es posible la producción de NPs con un tamaño homogéneo ya que la variación no es muy grande y la tolerancia es aceptable, sin embargo, no podemos decir que tan optimo es esto sino según su finalidad.

4.3.2 Orientación de partículas Ni-Ti por TEM

Una vez que se determinó el tamaño y morfología de las nanopartículas, el siguiente paso fue conocer su orientación y estructura cristalográfica así las distancias interplanares, para ello se empleó un microscopio electrónico de transmisión en modo de campo brillante, en la figura 4.11 se aprecia un aglomerado de NPs con una orientación específica. En el inciso a) es la imagen en campo brillante, aquí se puede apreciar el orden de largo alcance de las nanopartículas característico de los materiales cristalinos, el inciso b) es una imagen a la cual se le aplicó una transformada de Fourier que sirve para eliminar el ruido de la imagen producto de la adquisición de la misma, el inciso c) corresponde a una transformada de Fourier que a esta resolución equivale a una difracción de electrones en el cual se puede apreciar la cristalinidad de la muestra:

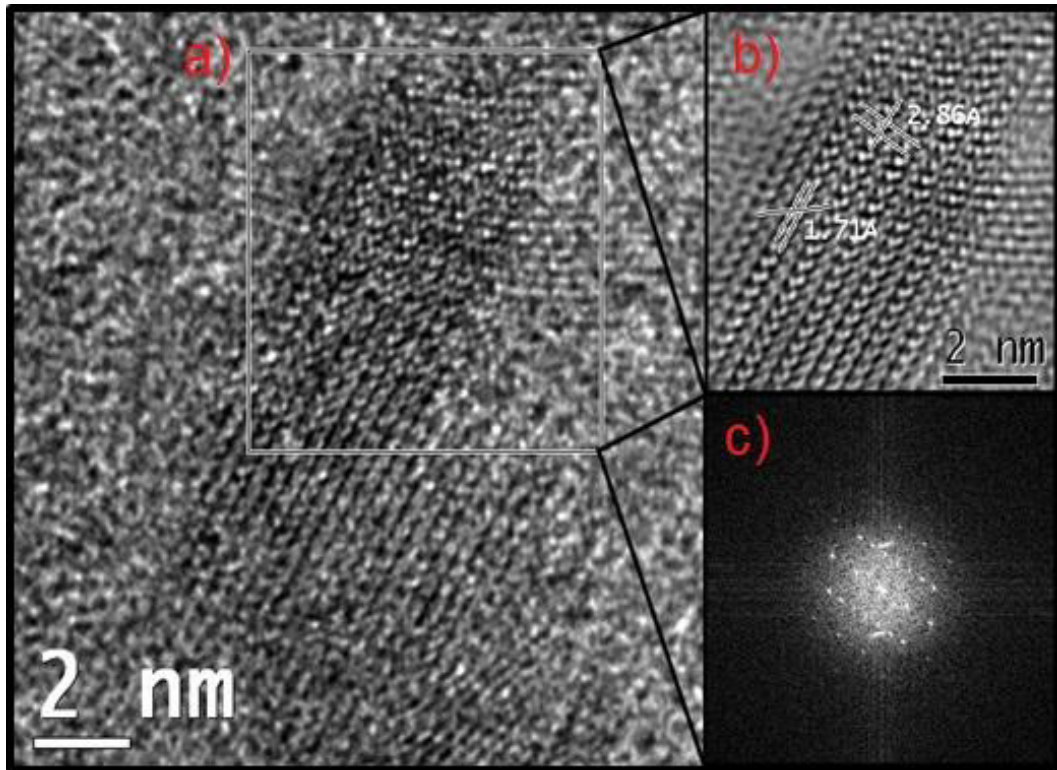


Figura 4.11. Se muestran la orientación de partículas sobre el sustrato de rejilla de cobre en la aleación de Ni-Ti.

4.3.3 Análisis químico cuantitativo en NPs de Ni-Ti a través de TEM

Análisis químico cuantitativo utilizando un espectrómetro de energía dispersa de rayos x en el microscopio de transmisión electrónica que se realizó sobre una película depositada sobre una rejilla de cobre bajo los parámetros de trabajo de la condición 1: (imagen tomada mediante bright field en tem).

Aquí se puede observar además del níquel y titanio presencia de otros elementos tales como son el hierro, oxígeno y cobre, siendo este último directamente aportado por la naturaleza del sustrato debido a que las rejillas que se utilizaron son de cobre por lo cual es lógico pensar que tenga presencia de este material.

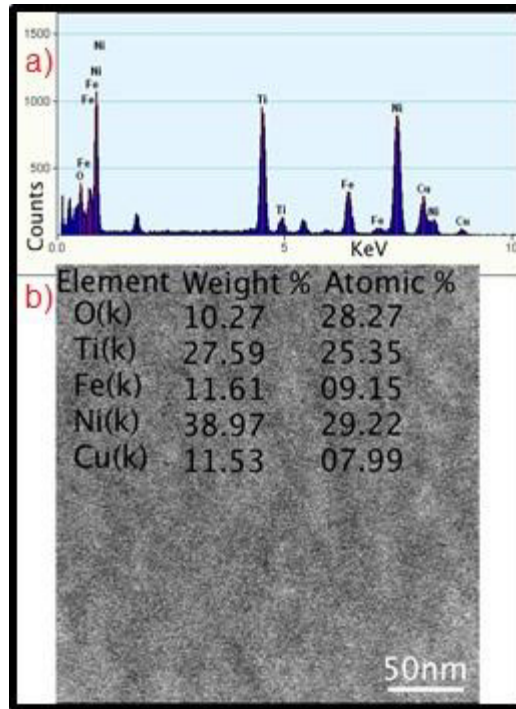


Figura 4.12. Análisis químico cuantitativo sobre toda la superficie mostrada en la imagen, con sus respectivos valores de porcentaje atómico y porcentaje de peso.

Considerando condiciones ideales en las cuales únicamente tuviera la presencia del níquel y titanio tendría una relación cercana al níquel – 50% at titanio, la cual sería lo más óptimo en el mejor de los casos, en la figura 4.13 se muestra la relación de la estequiometría química existente despreciando los demás elementos que se encuentran presentes, cabe señalar que estas nanopartículas no pueden tener efecto de memoria de forma ni superelasticidad ya que no cuentan con la estequiometría ideal.

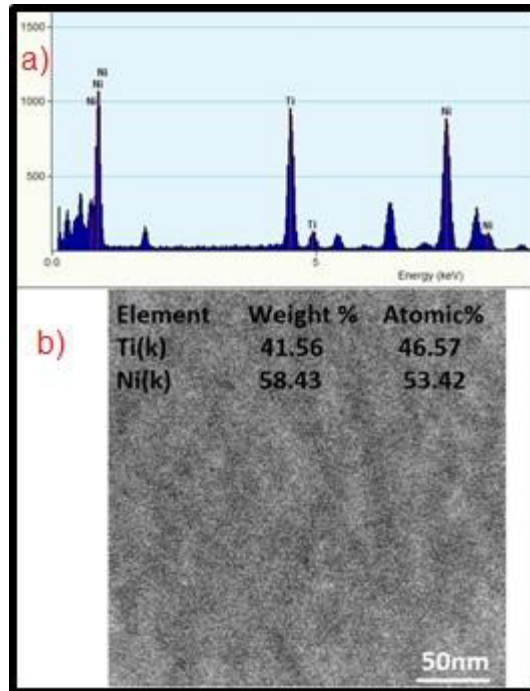


Figura 4.13. Análisis químico cuantitativo sobre toda la superficie mostrada en la imagen, con sus respectivos valores de porcentaje atómico y porcentaje de peso.

4.3.4 Análisis de dureza en películas Ni-Ti (Nanoindentador)

Para la prueba de nanodureza se hicieron 9 indentaciones sobre la superficie de la película de Ni-Ti depositada sobre el sustrato de vidrio y a continuación en la tabla VI se muestran los valores de dureza que arrojo la prueba para cada tipo de carga aplicada.

Tabla VI. Muestra los diferentes valores de dureza vickers con respecto a las diferentes cargas de penetración a la cual la película fue sometida.

Indentation (#)	Max Load (mN)	Loading rate (mN/min)	HV (Vickers)
1	50	100	261.08
2	50	100	261.42
3	50	100	271.73
4	75	150	213.85
5	75	150	217.54
6	75	150	245.47
7	100	200	159.38
8	100	200	161.14
9	100	200	195.38

Se puede observar en la tabla VI, como entre cargas de penetración iguales el valor de dureza es muy similar una con respecto de la otra, podemos observar como entre mayor sea la carga a la cual se somete tiende a ver un poco más de variación entre la dureza de las huellas sometidas a la misma carga, sin embargo, considerando que es dureza vickers podemos determinar que si existe homogeneidad en la dureza.

También se observa que conforme va aumentando la carga de penetración a la que se somete, la dureza va disminuyendo considerablemente esto es debido a que en las películas de Ni-Ti es muy común que la superficie se oxide gracias a la fuerte afinidad que tienen con el oxígeno, que le ayuda a formar una capa fina de óxido transparente y estable aumentando su dureza superficial conforme al grosor de la capa de óxido formado, además de que existen otros factores como la suciedad y el polvo el cual hacen que se peguen partículas extrañas a la superficie causando así mayor resistencia a ser penetrado en la superficie una vez que pasa por esta zona el material se comporta menos duro ya que a mayor profundidad se encuentra el material más puro.

En la figura 4.14 se muestra una imagen de las indentaciones realizadas para observar la huella que deja la punta de diamante del indentador al entrar en contacto con la superficie, la forma en la que se realizaron las indentaciones fueron en forma de triángulo esto para ver si presentaba homogeneidades de dureza sobre los mismos ejes indentación "1" con respecto a indentación "2" en el mismo eje x y indentación "2" con respecto a indentación 3 en el mismo eje y.

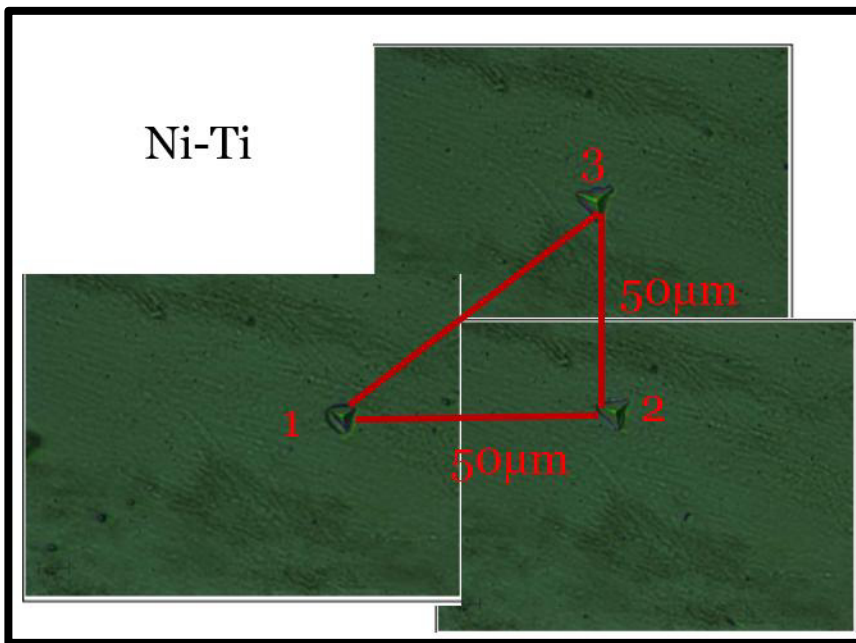


Figura 4.14. Muestra las huellas dejadas por el indentador una con respecto a la otra y las distancias que existen entre huella y huella.

A continuación se muestran las curvas de penetración que presentan estas indentaciones (1,2 y 3) las cuales fueron sometidas a la misma carga y podemos ver que hubo un comportamiento lineal en la deformación de la penetración obtenida con respecto a la carga.

Indentación # 1

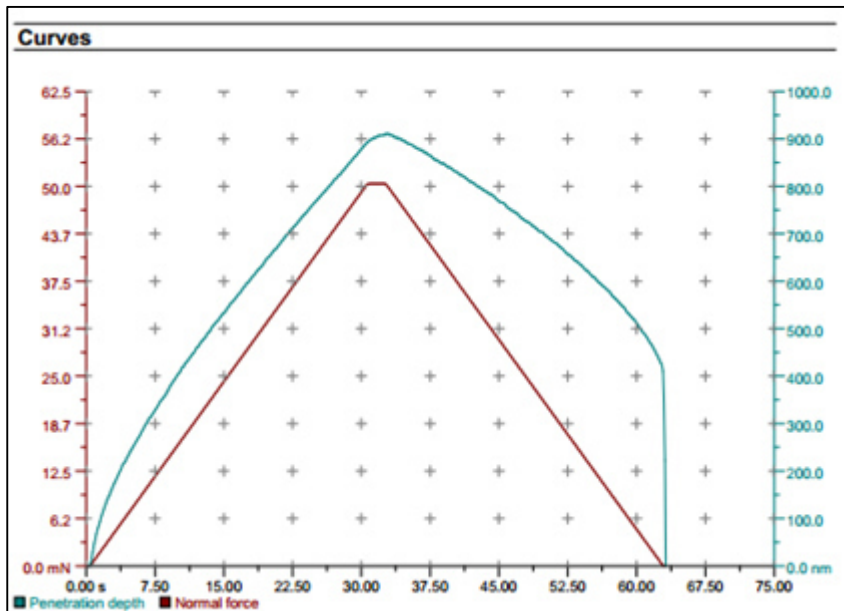


Fig 4.15 se muestra la curva de la profundidad de penetración con respecto a la fuerza normal.

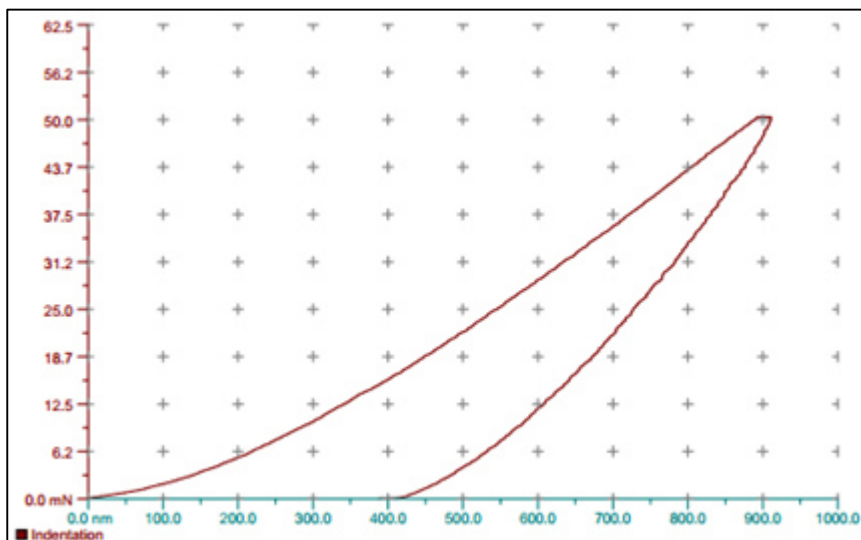


Fig 4.16 se muestra la curva de la profundidad penetrada con respecto a la fuerza requerida de penetración en mN.

Indentación # 2

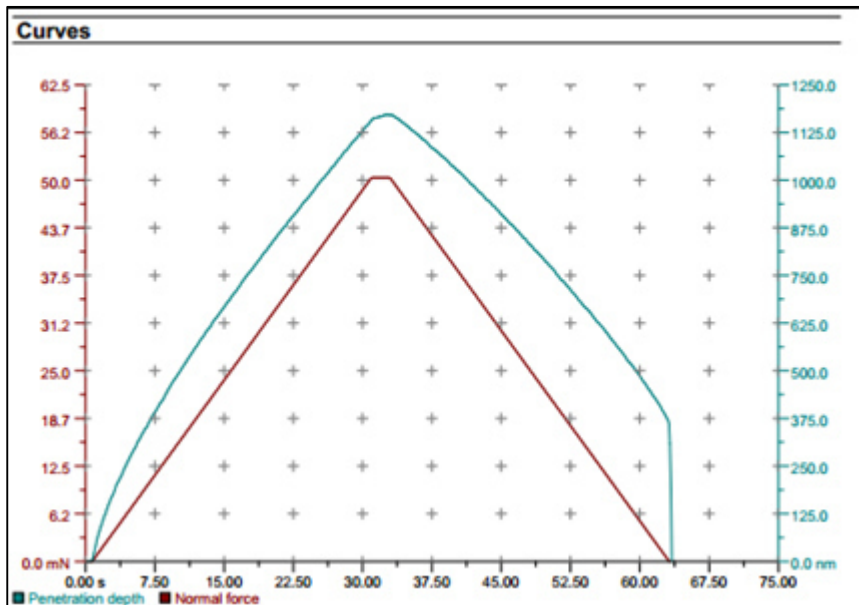


Fig 4.17 se muestra la curva de la profundidad de penetración con respecto a la fuerza normal.

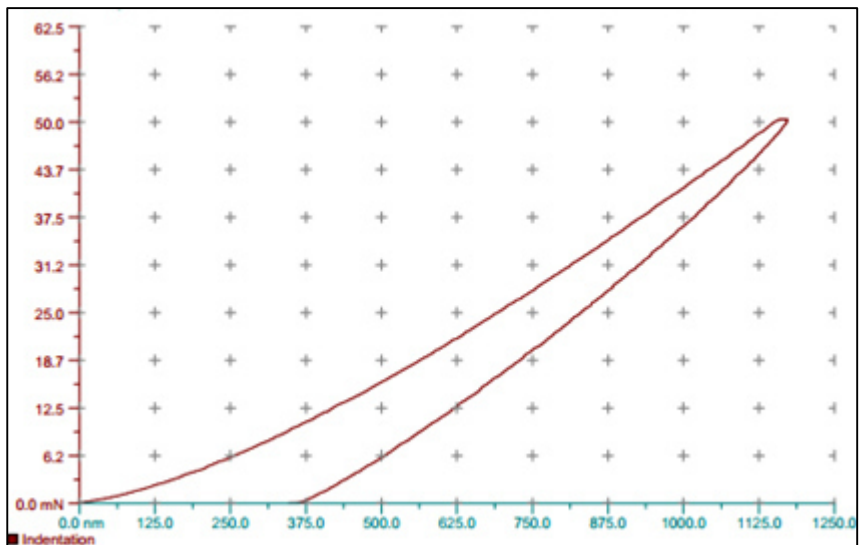


Fig 4.18 se muestra la curva de la profundidad penetrada con respecto a la fuerza requerida de penetración en mN.

Indentación # 3

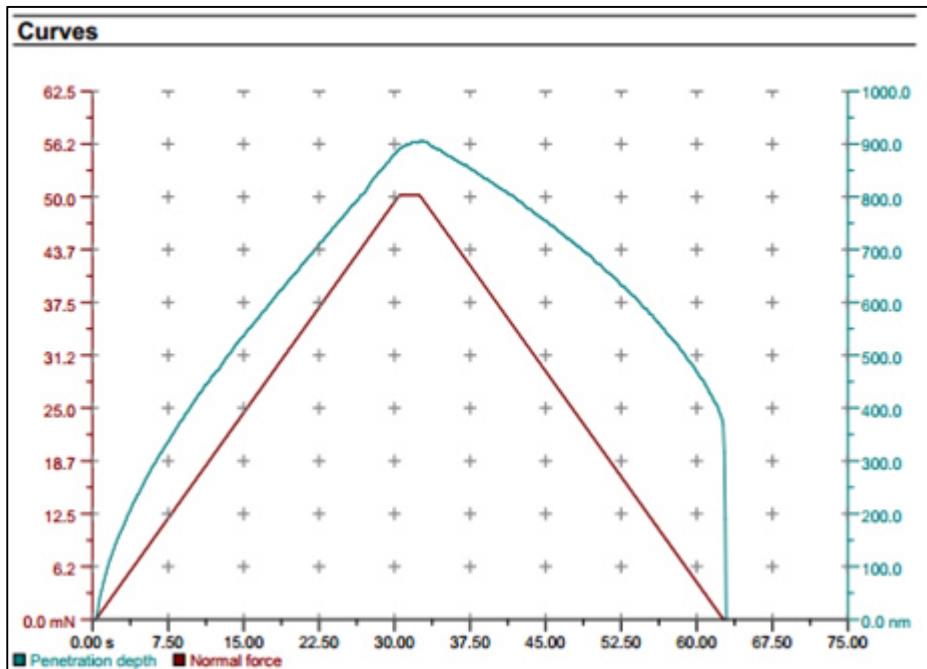


Fig 4.19 se muestra la curva de la profundidad de penetración con respecto a la fuerza normal.

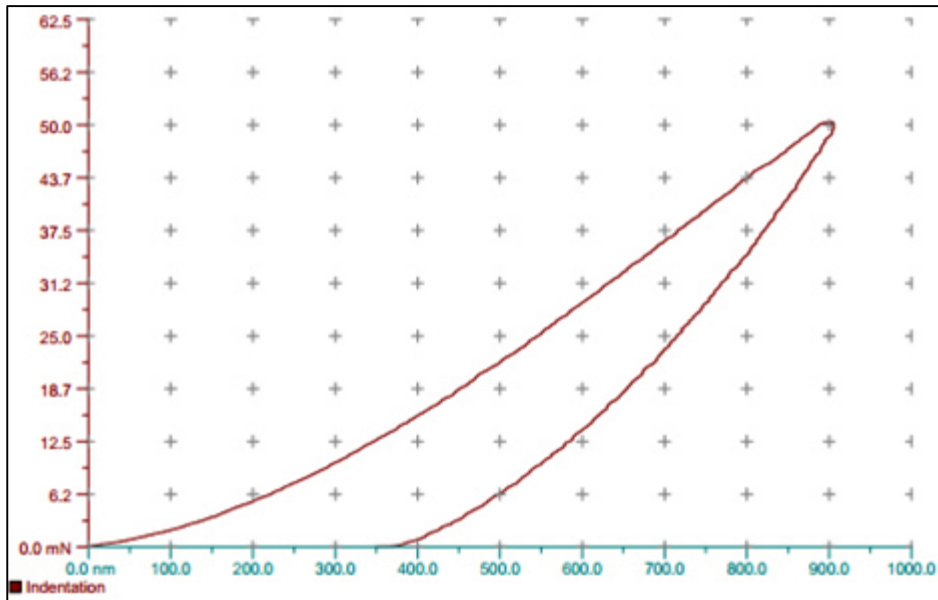


Fig 4.20 se muestra la curva de la profundidad penetrada con respecto a la fuerza requerida de penetración en mN.

4.4 Caracterización de Espesor de películas multicapas por SEM

En cuanto a las películas depositadas de Al-Cu-Zn se depositaron tomando en cuenta 2 diferentes condiciones.

Tomando en consideración los resultados obtenidos con la prueba de espesor de las películas de Ni-Ti en donde el control se dificultaba pasando los 30 minutos para estas películas se optó por buscar reducir los tiempos tanto como sea posible ya que además para estas películas tenemos el factor de que para sintetizarlas se tienen que utilizar 3 targets diferentes lo cual complica un poco más tener un control más preciso ya que hacer el cambio entre un target y otro puede genera algo de inestabilidad y tiempo por lo cual se configuraron 2 condiciones únicamente para estas aleaciones, la condición 1 a los 25 min en total sumando las 3 aleaciones y la condición número 2 en la que sumando el tiempo de deposición de los 3 elementos nos suma un total de 15min.

Tabla VII. Se muestran las condiciones y parámetros utilizados para depositar las películas delgadas multicapas Al-Cu-Zn.

Conditions	Condition 1	Condition 2
Vacuum	1.1X10 ⁻⁶ mbar	1.1X10 ⁻⁶ mbar
Rf Power	200 W	200 W
Screen Voltage	500 V	500 V
Acceleration Voltage	200 V	200 V
Screen Current (I)	45 Amp	45 Amp
Accel Current (I)	10 Amp	10 Amp
Deposition Rate	(Al=0.10)(Cu=0.20)(Zn=0.10)	(Al=0.10)(Cu=0.20)(Zn=0.10)
Deposition Time	Al = 10min	Al = 6min
	Cu= 5min	Cu= 3min
	Zn= 10 min	Zn= 6 min
Total time	25 min	15 min
Thickness	~240	~130

En la tabla anterior VII, se muestran los valores que se utilizaron para depositar películas de Al-Cu-Zn sobre sustratos de vidrio y rejillas de cobre en el cual se hace una comparación de la diferencia de espesor con respecto al tiempo que estuvieron los targets con el haz iónico, a continuación se muestran a través de la técnica de microscopia electrónica de barrido los resultados de espesor para las 2 condiciones de las películas multicapa para la aleación de Al-Cu-Zn.

Condición 1, en la figura 4.21 se muestra una imagen obtenida en SEM empleando un detector de electrones secundarios para conocer el espesor de la película el cual es de 240 nm.

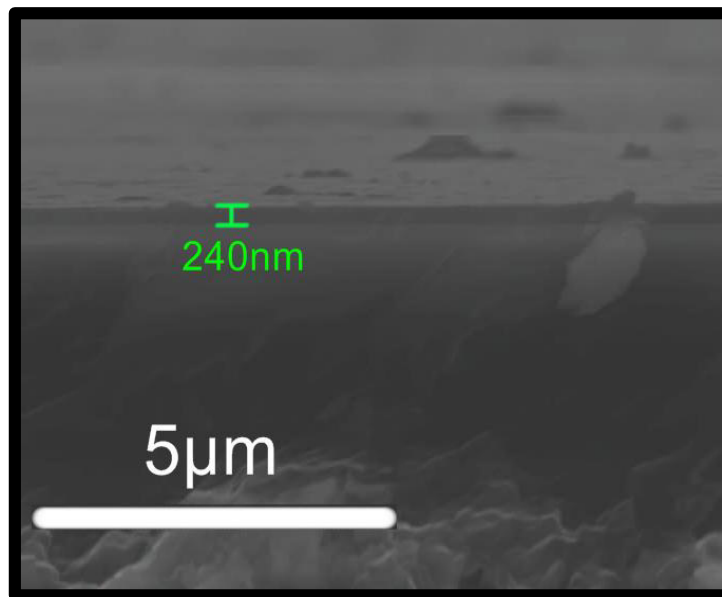


Figura 4.21. Se muestran el espesor que se obtuvo en la película multicapa con sustrato de vidrio bajo los parámetros de operación de la condición 1.

Bajo esta primera condición nos podemos dar cuenta que con respecto a la tabla IV, en donde depositando 25 min a una razón de 0.10 nm/seg para el aluminio y zinc, y a una tasa de deposición de 0.20 nm/seg para el cobre, podríamos esperar que el espesor estuviera alrededor de los 150nm, sin embargo, como se puede observar en la imagen 4.21 que se obtuvo con SEM el espesor de la aleación con esta condición es de alrededor de los 240nm, lo cual significa que entre más tiempo se dejen desbastando estos targets es mucho más complicado controlar con precisión su espesor es por esto que se tiene una diferencia de alrededor de 90 nm por encima de lo esperado. Es por esta razón que el siguiente punto de referencia, es decir en la condición 2 se disminuyeron los tiempos en que los targets estuvieron en contacto con el haz iónico con esta película multicapa para saber si a menor tiempo se puede tener un mayor control del espesor de los materiales y así de la estequiometría.

Condición 2, en la figura 4.22 se puede observar el espesor de película multicapa sintetizada por el ion beam, esta imagen se obtuvo mediante el SEM, bajo los parámetros de operación mostrados en la tabla IV y podemos observar que esta condición se obtuvo un espesor más controlable con respecto a la condición 1, ya que para este caso la diferencia de espesor a lo esperado fue de + 40 nm de lo esperado, pero sin embargo se obtuvo mejor control con respecto a la condición 1, en donde la diferencia fue casi del orden de los 100nm.

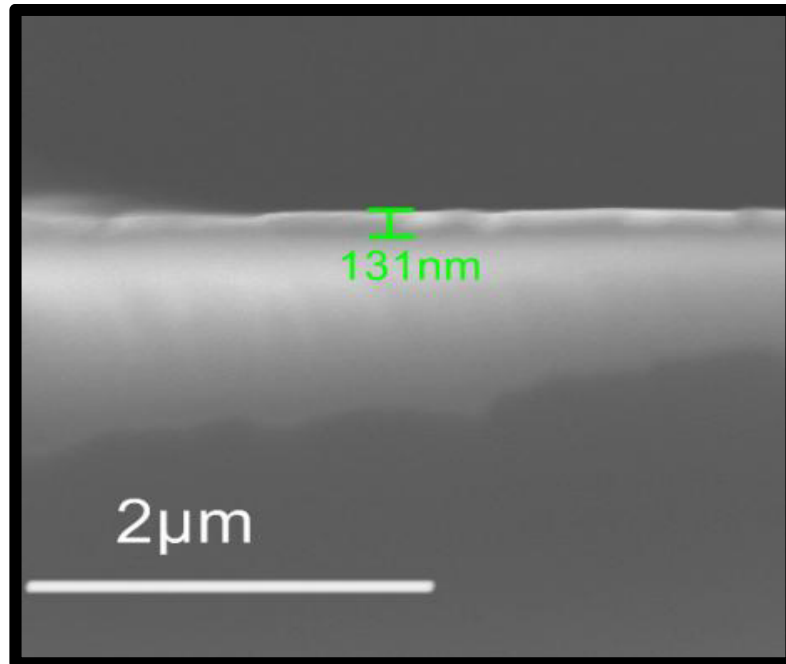


Figura 4.22. Espesor de la película multicapa con sustrato de vidrio bajo los parámetros de operación de la condición 2.

Aquí se puede decir que es difícil tener un buen control de espesor de las películas multicapa que en comparación de las Ni-Ti y esto en gran parte se debe a que tenemos más variantes a controlar, tener múltiples targets a la hora de desbaste complica un poco ya que al tener que estarlos cambiando a la hora de trabajar genera un poco de inestabilidad y además se pierde tiempo que es difícil medir a la hora de querer tener mediciones precisas, entre menos targets se utilizan para depositar una película más sencillo será controlar su espesor, no obstante es posible mantener un espesor cercano a lo esperado aun cuando se utilizan varios targets siempre y cuando el tiempo de deposición sea bajo, es decir no mayor a aproximadamente 15min aunque se recomienda dejar trabajando el haz iónico antes de la deposición para estabilizarlo con la película cubierta para no contaminarla.

4.4.1 Caracterización de tamaño de nanopartículas por TEM

Por medio de una imagen tomada con el microscopio de transmisión electrónica por la técnica de STEM se hizo un conteo del tamaño de diámetro de las partículas de la aleación multicapa, en la figura 4.23 se muestra la distribución del tamaño de las partículas y se obtuvo que la mayor cantidad de partículas se encuentra en el orden de aproximadamente entre 3nm a 4nm de diámetro. Aproximadamente 1 nm mayor con respecto al promedio del tamaño de las partículas de Ni-Ti.

Cabe hacer mención que las nanopartículas aquí analizadas fueron depositadas bajo la condición número 2 para lo cual el tiempo de bombardeo fue de 15 minutos en total (vease la tabla VII).

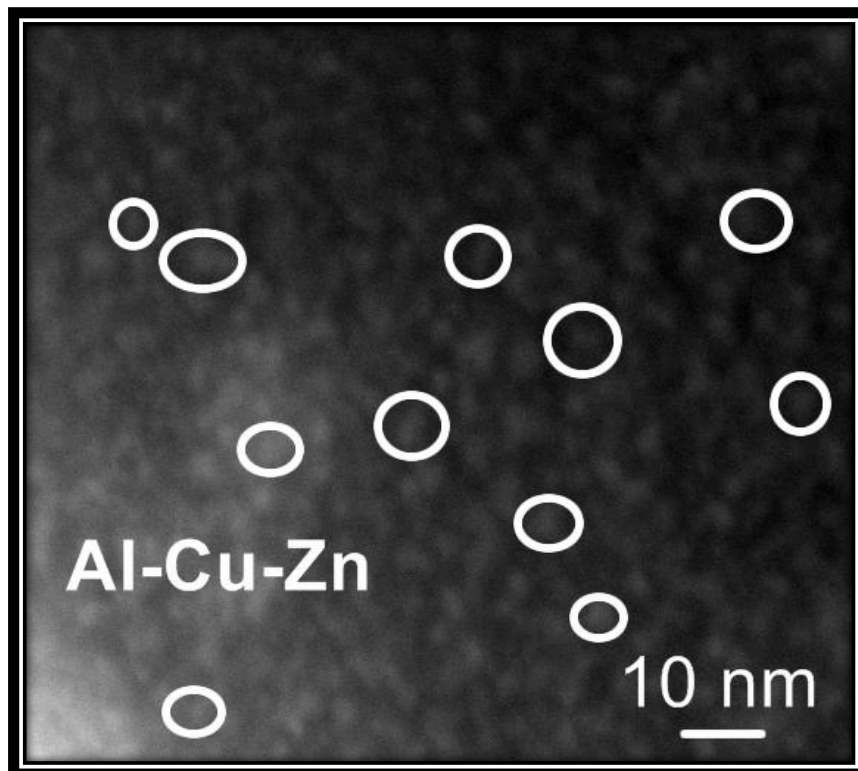
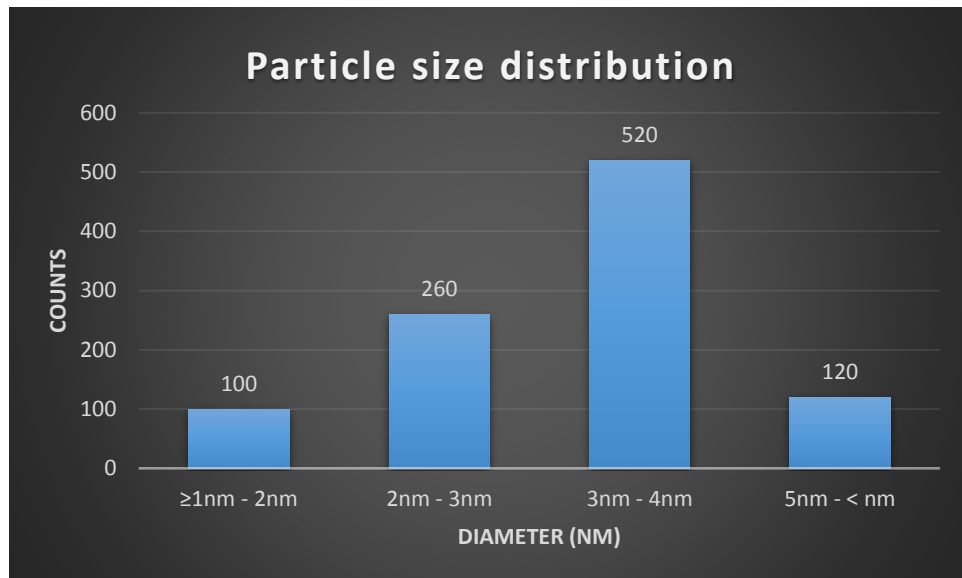


Figura 4.23. Distribución del tamaño de partícula sobre el sustrato de rejilla en la aleación de Al-Cu-Zn.

Tabla VIII, distribución del tamaño del diámetro de las nanopartículas sobre la muestra multicapa.



En la tabla VIII se aprecia un histograma de tamaño de distribución de nanopartículas, para llevar a cabo este histograma se contabilizaron 1000 NPs aquí se muestran una tendencia significativa de la muestra de NPs van de los 3 – 4 nm en 520 NPs contadas sobre 1000, solo 100 de ellas son menores a 2nm, 260 Nps van de los 2 - 3nm y finalmente 120 son mayor o igual a 5 nanómetros.

4.4.2 Orientación de partículas multicapas (TEM)

En la figura 4.24 se muestra una recopilación de los resultados que obtuvimos para determinar la posible orientación que las películas multicapa obtuvieron así como también la distancia interplanar que existen en su estructura cristalina y su transformada de Fourier utilizando la técnica de campo brillante mediante el microscopio de electrónico de transmisión (TEM).

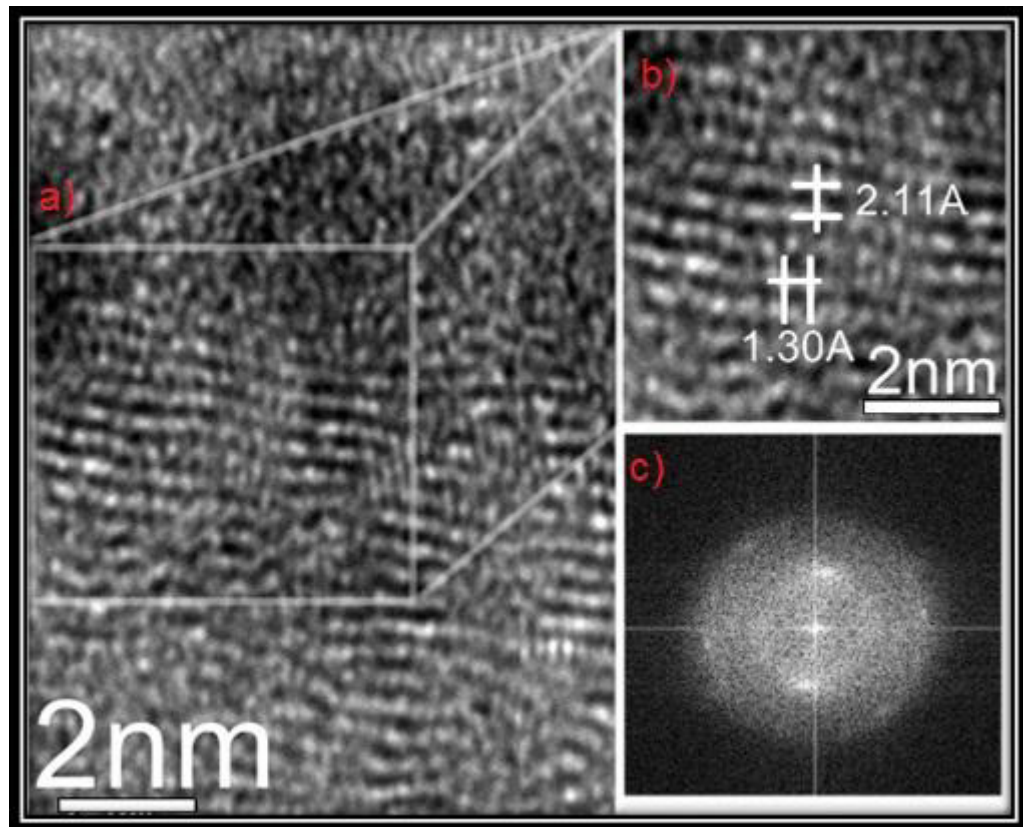


Figura 4.24. Se muestran la orientación de partículas sobre el sustrato de rejilla en la aleación de Al-Cu-Zn.

4.4.3 Análisis químico cuantitativo en NPs multicapas a través de TEM

Análisis químico cuantitativo utilizando un espectrómetro de difracción de rayos x adaptado al microscopio electrónico de transmisión para tener conocimiento sobre la composición química sobre la superficie depositada del sustrato de una rejilla bajo los parámetros de trabajo de la condición 2 (véase la tabla VII).

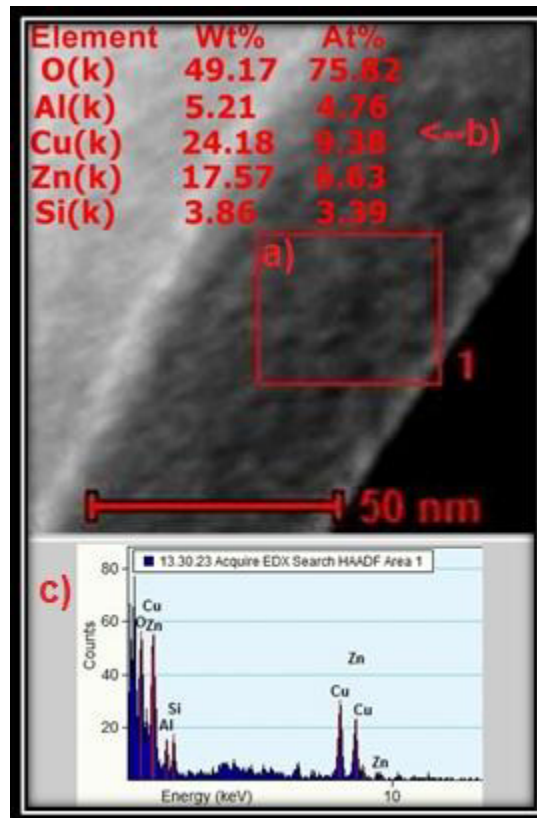


Figura 4.25. Análisis químico cuantitativo sobre la superficie recuadrada que se muestra en la imagen, con sus respectivos valores de porcentaje atómico y peso.

Se puede apreciar una gran cantidad de oxígeno debido en gran parte a que estos materiales tienen una velocidad de oxidación alta, por otro lado en cuanto a lo que compete a los elementos principales de la película multicapa se puede apreciar que el cobre tiene más presencia dentro de la aleación seguido del zinc y por último tenemos en menor

cantidad la presencia de aluminio, seguido por una contaminación de silicio que se desconoce de dónde provenga.

4.4.4 Análisis de dureza en películas multicapas (Nanoindentador)

Para esta prueba de nanodureza se hicieron 5 indentaciones sobre la superficie de la película multicapa de Al-Cu-Zn depositada sobre el sustrato de vidrio y a continuación se muestra la tabla con los valores de dureza que arrojó la prueba para cada tipo de carga aplicada de las cuales solo 3 son mostradas en la siguiente imagen.

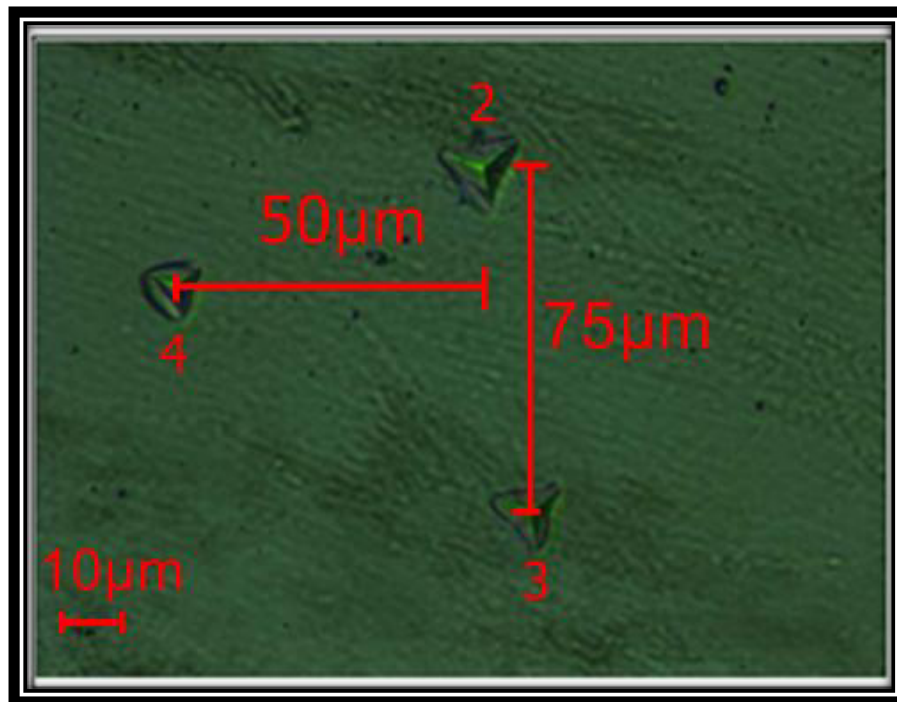


Figura 4.26. Muestra las huellas (2-3-4 ver tabla IX) respectivamente dejadas por el indentador.

En la figura 4.26 se muestra la imagen de las indentaciones para las cargas de 100, 75 y 50 mN para las huellas 2, 3 y 4 respectivamente así como la distancias de separación entre ellas la cual es suficientes con respecto a lo que la norma de dureza dicta.

Tabla IX. Muestra los diferentes valores de dureza vickers con respecto a las diferentes cargas de penetración a la cual la película multicapa fue sometida.

Indentation (#)	Max Load (mN)	Loading rate (mN/min)	HV (Vickers)
1	100	200	89.34
2	100	200	100.64
3	75	150	121.9
4	50	100	142.91
5	50	100	163.55

Podemos observar de la tabla IX, como la carga de penetración va aumentando, la dureza de la superficie de la película multicapa va disminuyendo, esto es debido a las altas velocidades de oxidación de los metales utilizados para la síntesis de esta película se crea en la parte superior de la película una capa de óxido el cual aumenta considerablemente la dureza del material ya que al estar depositada en sustrato de vidrio es muy común que la superficie de la película entre en contacto con la atmosfera húmeda, sin embargo, conforme el indentador penetra más profundo en la película vamos a tener mayor pureza en la aleación por lo cual va a ver menor cantidad de contaminantes a mayor profundidad lo cual va hacer que la aleación se comporte en esa zona más blanda. Similar a lo mismo que ocurría en las películas sintetizadas a partir de la aleación Ni-Ti.

En la tabla IX también podemos observar que se seleccionaron las indentaciones 2, 3 y 4, esto debido para ver las curvas de penetración que presentan estas indentaciones con las diferentes tipos de carga a la cual fueron sometidos respectivamente. Básicamente las

curvas nos muestran la profundidad de la huella obtenida en nm con respecto a la carga que ejerció la punta del indentador en mN. En las curvas podemos un comportamiento lineal en la penetración obtenida con respecto a la carga que es sometida.

Indentación #2

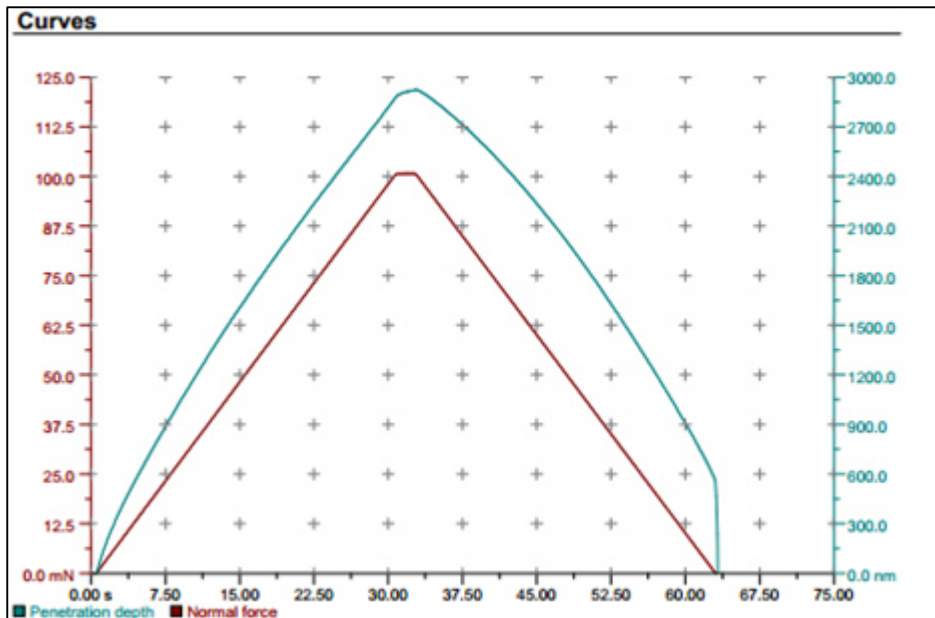


Fig 4.27. Se muestra la curva de la profundidad de penetración con respecto a la fuerza normal.

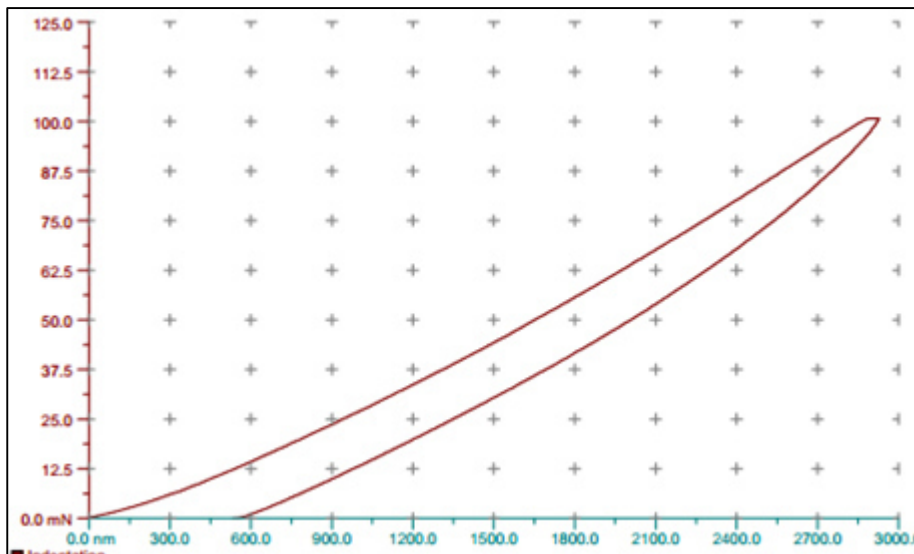


Fig 4.28. Se muestra la curva de la profundidad penetrada con respecto a la fuerza requerida de penetración en mN.

Indentación # 3

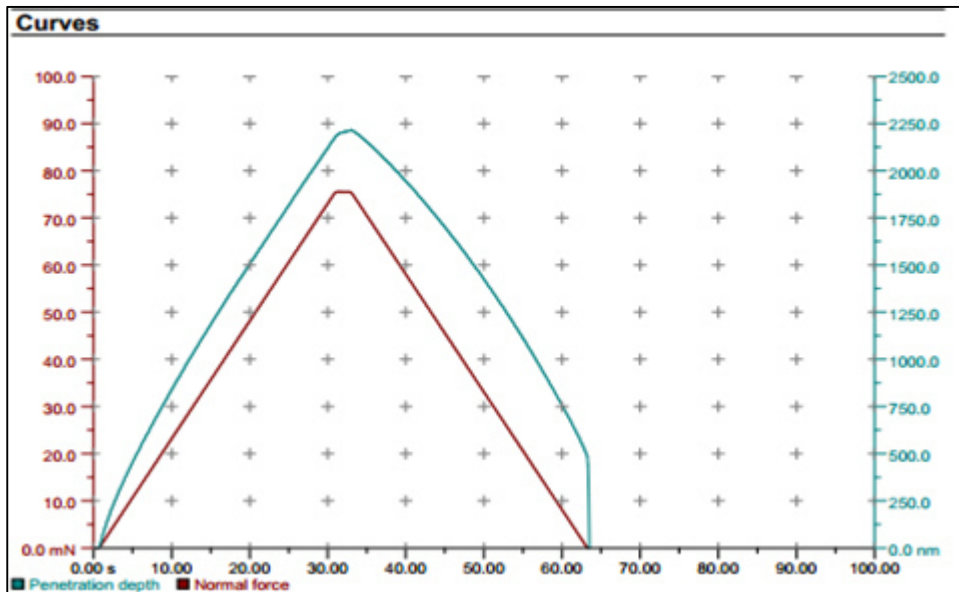


Fig 4.29. Se muestra la curva de la profundidad de penetración con respecto a la fuerza normal.

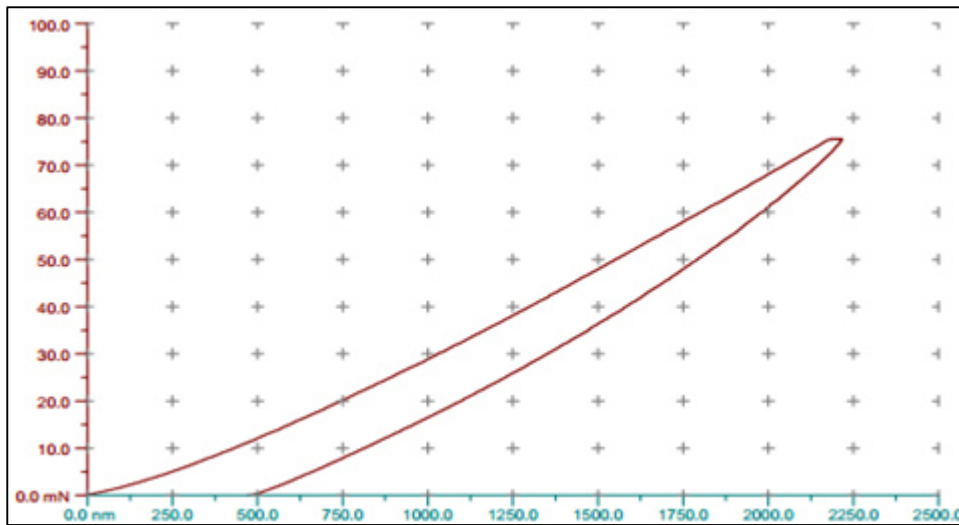


Fig 4.30. Se muestra la curva de la profundidad penetrada con respecto a la fuerza requerida de penetración en mN.

Indentación # 4

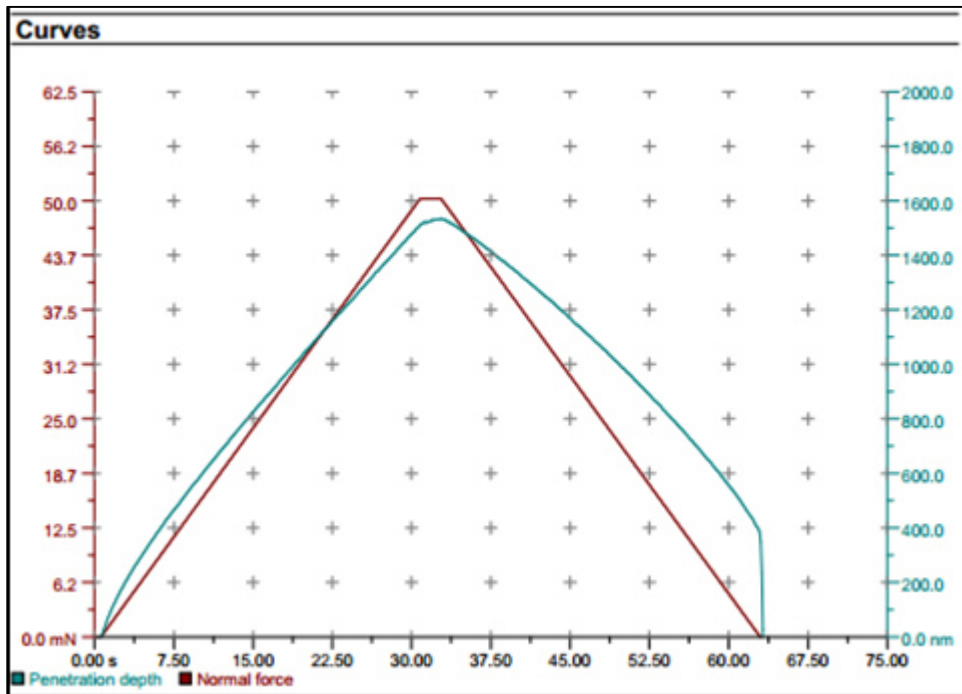


Fig 4.31. Se muestra la curva de la profundidad de penetración con respecto a la fuerza normal.

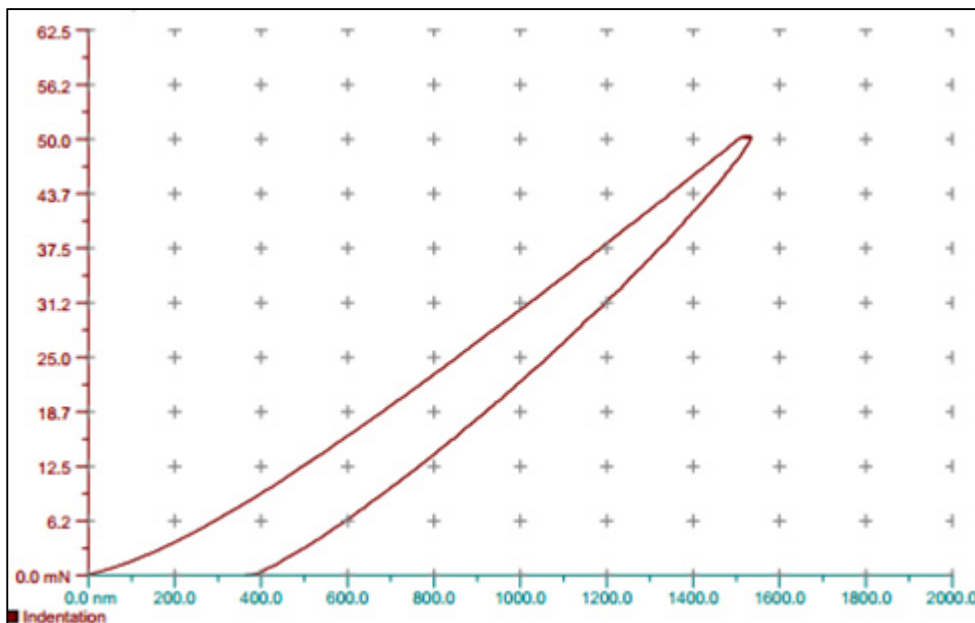


Fig 4.32. Se muestra la curva de la profundidad penetrada con respecto a la fuerza requerida de penetración en mN.

CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones

Actualmente es posible depositar películas delgadas monocapa y multicapas con control de espesor sobre sustratos de vidrio.

Es posible además sintetizar nanopartículas utilizando este método de abrasión iónica.

Las películas delgadas además mantienen la misma estequiometría química con respecto al target con el cual fueron sintetizadas.

El tamaño de las nanopartículas de Ni-Ti es de aproximadamente entre 2 – 3 nanómetros de diámetro y al igual que las películas delgadas las nanopartículas también mantienen una composición química muy similar con respecto al target con el cual fueron sintetizadas.

Para el caso de las películas multicapa Al-Cu-Zn el tamaño promedio de los diámetros de las partículas es de aproximadamente de 3 – 4 nanómetros.

El proceso para la indentación por nanodureza muestra que bajo diferentes cargas de penetración la dureza varia, pero cuando la misma carga de penetración es usada la dureza del material es similar, por lo tanto tiende a un comportamiento homogéneo.

La dureza del material va depender de la penetración aplicada ya que en la parte superior debido a la atmosfera húmeda se forman contaminantes que incrementan el valor de la dureza, por lo tanto a

menor penetración mayor dureza mientras que a mayor penetración será más blando.

El control de espesor es más inestable entre más targets se utilizan, que cuando únicamente se utiliza un solo target ya que es mucho más sencillo controlar las variables cuando se trabaja solo con un target a cuando se trabaja con multicapas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Guozhong Cao. *Nanostructures & Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications*. Imperial Colleges Press 2005 pp 15
2. H. P. Zhang & L. C. Yang. Core-shell structured electrode materials for lithium ion batteries. *J Solid State Electrochem* 13 (2009), pp. 1521–1527.
3. Piaoping Yang & Zewei Quan. A magnetic, luminescent and mesoporous core–shell structured composite material as drug carrier. *Biomaterials* 30 (2009) pp. 4786–4795.
4. Attila Felinger. Diffusion time in core–shell packing materials. *J. of Chromatography A*, 1218 (2011) pp. 1939–1941
5. Hao Liu, Guoxiu Wang. Magnetite/carbon core-shell nanorods as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* 10 (2008), pp. 1879–1882.
6. Carlos M. Granadeiro & Rute A. S. Ferreira. Lanthanopolyoxotungstates in silica nanoparticles: multi-wavelength photoluminescent core/shell materials. *J. Mater. Chem.* 20 (2010) pp. 3313–3318.
7. Zhang Hong & Zhao ChenGuang. Electrospinning of ultrafine core/shell fibers for biomedical applications. *Sci China Chem.* Vol.53 No.6 (2010), pp. 1246–1254.
8. You Qiang & Jiji Antony. Iron/iron oxide core-shell nanoclusters for biomedical applications. *J. of Nanoparticle Research* 8 (2006) pp. 489–496.
9. D. Ferrer, A. Torres-Castro. Three-Layer Core/Shell Structure in Au–Pd Bimetallic Nanoparticles. *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 6, (2007) pp. 1701–1705.
10. Donald L. Smith. *THIN-FILM DEPOSITION, Principles & Practice*, Ed. Mc Graw Hill, 1995.
11. M. Garza-Navarro & A. Torres-Castro. Magnetite and magnetite/silver core/shell nanoparticles with diluted magnet-like behavior. *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 99–104.
12. K. Nischala & Tata N. Rao. Silica–silver core–shell particles for antibacterial textile application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 82 (2011) pp. 203–208.

13. Jing Wang & Ya-qing Feng. Preparation and Characterization Core-Shell Particles and Application for E-Ink. *J. of Applied Polymer Science*. 104 (2007) pp.1195–1199.
14. Song Zhang & Liguang Zou. GoldMag nanoparticles with core/shell structure: characterization and application in MR molecular imaging. *J. Nanopart Res.* 13 (2011), pp: 3867–3876.
15. K. Eric Drexler's. *Engines of creation* Ed. Anchor Books Editions, 1986.
16. BRINELL, J.A. 2nd Cong. Int. Méthodes d'Essai, Paris, 1920.
17. TAB, OR D, "The hardness of Metals" Clarendon Press Oxford, 1951.
18. OLIVER, W.C., PHARR G.M, "An improved technique for determinated hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J.Mater. Res.*,6, 1992.
19. OLIVER, W. C., G.M. PHARR, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented identation: Advances in understading and refinements to methodology," *J. Mater. Res.*, 19, 3-20, 2004.
20. AUTRATA, R. & HENJA, J. (1991). Detectors for low voltage SEM. *Scanning*. 13: 275-288.
21. BRUNK, U., COLLINS, V.P. & ARRO, E. (1981). The fixation, dehydration, drying and coating of cultured cells for SEM. *J Microscopy* 123: 121-131.
22. CUEVAS, L., HERRERA, M.I. & SANTA MARÍA, I. (1991). Métodos de microscopía electrónica de barrido. In: *Técnicas de inmunocitoquímica en microscopía electrónica*. (Durfort M., Vilaró S., Renau J. & Serratos J., eds.). pp: 253-267. Barcelona, Universitat de Barcelona.
23. BUSECK, PETER; *High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques*, Oxford University Pres., (1992).
24. D. A. BONNELL, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy" 2nd ed. Ed. Wiley-VCH 2001.
25. TANAKA, K. Scanning electron microscopy of intracelular structures. *Int. Rev. Cytol.* 1980.
26. Gerardo Vázquez Nin., *Introducción a la microscopia electrónica aplicada a las ciencias biológicas*, pag 101, 102

INDICE DE FIGURAS

Figura #	Descripción	No. Pág.
Figura 2.1	Esquema de la cámara interna del equipo Ion dep 200 para la abrasión y adelgazamiento iónico.	Pág. 14
Figura 2.2	Vista Frontal del equipo Ion dep 200.	Pág. 15
Figura 2.3	Vista lateral del equipo Ion dep 200.	Pág. 16
Figura 2.4	Vista interior de la cámara del equipo Ion dep 200.	Pág. 17
Figura 2.5	Esquema del equipo Ion dep 200.	Pág. 18
Figura 2.6	Los componentes que conforma el equipo Ion dep 200	Pág. 19
Figura 2.7	Sistema de enfriamiento para el equipo Ion dep 200.	Pág. 20
Figura 2.8	Componente frontal superior del equipo Ion dep 200.	Pág. 21
Figura 2.9	Componente para la turbobomba del equipo Ion dep 200.	Pág. 21
Figura 2.10	Componentes en la parte inferior del equipo Ion dep 200.	Pág. 22
Figura 2.11	RF 50 Controller del equipo Ion dep 200.	Pág. 23
Figura 2.12	Tanque de argón.	Pág. 24
Figura 2.13	Imagen del módulo de flujo de gas	Pág. 24
Figura 2.14	Imagen del sensor de deposición másico.	Pág. 26
Figura 3.1	Dispersión del haz en el microscopio electrónico.	Pág. 33
Figura 3.2	Imagen del microscopio electrónico de barrido.	Pág. 34
Figura 3.3	Imagen del microscopio electrónico de transmisión.	Pág. 36
Figura 3.4	Imagen de la huella en el ensayo de dureza.	Pág. 41
Figura 3.5	Curva de carga de desplazamiento.	Pág. 42
Figura 3.6	Nanoindentador de la marca csm	Pág. 47
Figura 3.7	Tipos de sustratos empleados.	Pág. 48
Figura 4.1	Instalación de los Targets en el equipo.	Pág. 52
Figura 4.2	Morfología de la superficie en el target Ni-Ti.	Pág. 52
Figura 4.3	Morfología de la superficie en el target Al.	Pág. 53
Figura 4.4	Morfología de la superficie en el target Cu.	Pág. 54
Figura 4.5	Morfología de la superficie en el target Zn.	Pág. 54
Figura 4.6	Espesor película delgada Ni-Ti(1) por medio de SEM	Pág. 56
Figura 4.7	Espesor película delgada Ni-Ti(2) por medio de SEM	Pág. 57
Figura 4.8	Espesor película delgada Ni-Ti(3) por medio de SEM	Pág. 58
Figura 4.9	La distribución de elementos que componen el sustrato.	Pág. 59
Figura 4.10	La distribución tamaño de partícula Ni-Ti.	Pág. 61
Figura 4.11	Orientación de partículas Ni-Ti por TEM	Pág. 63
Figura 4.12	Análisis químico cuantitativo usando TEM (Ni-Ti) 1	Pág. 64
Figura 4.13	Análisis químico cuantitativo usando TEM (Ni-Ti) 2	Pág. 65
Figura 4.14	Indentación en películas Ni-Ti	Pág. 67

Figura 4.15	Curva de la rampa de penetración en la indentación sobre la película Ni-Ti en el sustrato de vidrio (1)	Pág. 68
Figura 4.16	Curva de la rampa de penetración en la indentación sobre la película Ni-Ti en el sustrato de vidrio (2)	Pág. 68
Figura 4.17	Curva de la rampa de penetración en la indentación sobre la película Ni-Ti en el sustrato de vidrio (3)	Pág. 69
Figura 4.18	Curva de la rampa de penetración en la indentación sobre la película Ni-Ti en el sustrato de vidrio (4)	Pág. 69
Figura 4.19	Curva de la rampa de penetración en la indentación sobre la película Ni-Ti en el sustrato de vidrio (5)	Pág. 70
Figura 4.20	Curva de la rampa de penetración en la indentación sobre la película Ni-Ti en el sustrato de vidrio (6)	Pág. 70
Figura 4.21	Espesor película multicapa (1) por medio de SEM	Pág. 72
Figura 4.22	Espesor película multicapa (2) por medio de SEM	Pág. 74
Figura 4.23	La distribución tamaño de partícula película multicapa.	Pág. 75
Figura 4.24	Orientación de partículas Al-Cu-Zn por TEM.	Pág. 77
Figura 4.25	Análisis químico cuantitativo usando TEM (Al-Cu-Zn) 1	Pág. 78
Figura 4.26	Indentación en películas multicapas	Pág. 79
Figura 4.27	Curva de la rampa de penetración en la indentación sobre la película multicapa en el sustrato de vidrio (1)	Pág. 81
Figura 4.28	Curva de la rampa de penetración en la indentación sobre la película multicapa en el sustrato de vidrio (2)	Pág. 81
Figura 4.29	Curva de la rampa de penetración en la indentación sobre la película multicapa en el sustrato de vidrio (3)	Pág. 82
Figura 4.30	Curva de la rampa de penetración en la indentación sobre la película multicapa en el sustrato de vidrio (4)	Pág. 82
Figura 4.31	Curva de la rampa de penetración en la indentación sobre la película multicapa en el sustrato de vidrio (5)	Pág. 83
Figura 4.32	Curva de la rampa de penetración en la indentación sobre la película multicapa en el sustrato de vidrio (6)	Pág. 83

INDICE DE TABLAS

Tabla I	Muestra las deposiciones realizadas para las pruebas de caracterización.	Pág. 48
Tabla II	Diferentes tiempos de velocidades de deposición para las películas sintetizadas con el target Ni-Ti.	Pág. 49
Tabla III	Tabla que muestra un balanceo optimo en los parámetros de deposición.	Pág. 50
Tabla IV	Se muestran las condiciones óptimas finales para realizar la deposición para las películas Ni-Ti	Pág. 55
Tabla V	Distribución del tamaño del diámetro de las nanopartículas sobre la película Ni-Ti	Pág. 61
Tabla VI	Muestra los diferentes valores de dureza vickers con respecto a las diferentes cargas de penetración a la cual la película Ni-Ti fue sometida.	Pág. 66
Tabla VII	Se muestran las condiciones óptimas finales para realizar la deposición para las películas Multicapas	Pág. 71
Tabla VIII	Distribución del tamaño del diámetro de las nanopartículas sobre la película multicapa.	Pág. 76
Tabla IX	Muestra los diferentes valores de dureza vickers con respecto a las diferentes cargas de penetración a la cual la película multicapa fue sometida.	Pág. 80