

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Al_2O_3
DOPADO CON C_r PARA FINES TECNOLÓGICOS**

POR

Lic. REINER RAMOS BLAZQUEZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

ENERO 2025

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Al_2O_3
DOPADO CON C_r PARA FINES TECNOLÓGICOS**

POR

Lic. REINER RAMOS BLAZQUEZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO ENERO 2025

APROBACIÓN DE LA TESIS

Síntesis y caracterización de películas delgadas de Al_2O_3 dopado con Cr para fines tecnológicos

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por el alumno Lic. Reiner Ramos Blazquez, con matrícula 2174437, como opción al grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial.

Dr. Francisco Solís Pomar
Presidente

Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina
Secretario

Dr. Abel Fundora Cruz
Vocal

Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco
Subdirector Académico del Posgrado en
Ingeniería Física Industrial

DEDICATORIA

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Francisco J. Solís Pomar y al Dr. Abel Fundora Cruz por sus consejos y enseñanzas para la realización de este trabajo de tesis.

Al Dr. Mitchel A. Ruiz Robles por su apoyo en el lab y sus enseñanzas de AFM y SEM.

Al Dr. Eduardo Pérez por la revisión del trabajo y su dedicación al correcto funcionamiento del laboratorio.

A todos los profesores e investigadores del Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnologías (LNN), por los conocimientos brindados.

A Adolfo Collado Hernández por las divertidas discusiones de física.

A todos los profesores del programa curricular de maestría.

Al resto de trabajadores del Centro de Investigación en Ciencias Físico Matemáticas (CICFIM) y de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas (FCFM).

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

A la Dra. Maria Isabel Mendivil Palma de CIMAV Monterrey por su ayuda con las mediciones de SEM con EDS.

TABLA DE CONTENIDO

Aprobación de la Tesis	I
Dedicatoria	II
Agradecimientos	III
Tabla de Contenido	IV
I- Lista de Figuras	VI
II- Lista de Tablas	X
III- Abreviaturas	XI
1. Introducción	1
1.1- Planteamiento del Problema	1
1.2- Hipótesis	1
1.3- Resumen	2
1.4- Objetivos	3
1.4.1- Objetivo general	3
1.4.2- Objetivos particulares	3
1.5- Antecedentes	4
2. Metodología	10
2.1- Pulverización Catódica	10
2.1.1- Vacío en Sputtering	12
2.1.2- Parámetros de depósito	14
2.1.3- Sistema de sputtering a utilizar	15
2.2- Nucleación y crecimiento de películas delgadas	19
2.3- Estructura Cristalina: Óxido de aluminio y Cromo	21
2.4- Microscopía Electrónica de Barrido	23
2.4.1- Nova 200 NanoSEM FEI	27
2.5- Microscopio de Fuerza Atómica	28
2.5.1 Kelvin Probe Force Microscopy	30
2.5.2 AFM NX10	33
2.6- Difractometría de Rayos X	34
2.6.1- Difractómetro X'Pert ³ Powder	38
2.7- Espectroscopía UV-Vis	39
2.7.1- Espectrofotómetro UV-Vis/NIR Jasco V-770	42

3. Resultados -----	44
3.1- Películas delgadas de aluminio crecidas a distintas condiciones de depósito en sputtering -----	44
3.1.1 Películas depositadas a distintos tiempos-----	44
3.1.2 Películas depositadas a distintas potencias -----	46
3.1.3 Películas de Al depositadas a distinta distancia target- sustrato -----	55
3.1.4 Películas de Al y Al ₂ O ₃ crecidas a distintas tasas de flujo de Ar y O ₂ -----	60
3.2- Películas delgadas de Cr depositadas mediante RF sputtering -----	68
3.3- Películas de Al-Cr depositadas mediante co-sputtering -----	70
3.3.1. Función de trabajo de Al y Cr mediante KPFM-----	72
4. Conclusiones -----	76
5. Referencias -----	78

I- LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de un magnetrón y algunos procesos dados en la generación del plasma [53] -----	11
Figura 2. Diagrama de la cámara de erosión iónica NanoGen 50 -----	11
Figura 3. Niveles de presión en los que debe trabajar distintos tipos de bombas de vacío. -----	13
Figura 4. Vista interior de una bomba turbomolecular-----	14
Figura 5. Equipos a utilizar para el depósito de las muestras -----	16
Figura 6. Plasma que se forma al depositar Al mediante sputtering -----	17
Figura 7. Patrón de XRD para el Target de Cr -----	18
Figura 8. Patrón de XRD para el Target de Al -----	18
Figura 9. Proceso de deposición [55]. -----	19
Figura 10. Crecimiento Volmer-Weber. -----	20
Figura 11. Crecimiento Frank-Van der Merve. -----	20
Figura 12. Crecimiento Stranski-Krastanov. -----	21
Figura 13. Octaedros con centro en cationes Al^{3+} en la fase corindón [58].-----	21
Figura 14. XRD de $\alpha-Al_2O_3$ QDs [59]. -----	22
Figura 15. Estructura cristalina del cromo (BCC). -----	22
Figura 16. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido -----	24
Figura 17. Esquema básico de las diferentes señales generadas a raíz de la interacción del haz primario con la superficie de la muestra-----	25
Figura 18. Esquema del volumen de interacción sobre una muestra compacta y el origen de las diferentes señales detectables [62].-----	27
Figura 19. Microscopio electrónico de barrido Nova 200 NanoSEM FEI [51].-----	28
Figura 20. Esquema de un AFM-----	29
Figura 21. Dos modos básicos topográficos de AFM. a) modo de contacto. b) modo de contacto intermitente. -----	30
Figura 22. Niveles de energía electrónica de la muestra y la punta de AFM para tres casos: (a) la punta y la muestra están separadas por una distancia d sin contacto	

eléctrico, (b) la punta y la muestra están en contacto eléctrico, y (c) se aplica un VDC externo -----	32
Figura 23. Microscopio de Fuerza Atómica NX10. -----	34
Figura 24. Interferencia en superposición de ondas coherentes. -----	35
Figura 25. Reflexiones en los planos cristalinos durante la difracción de Bragg. -----	35
Figura 26. Comparación pico de XRD en condiciones reales (a) e ideales (b). -----	37
Figura 27. (a) Imagen completa del equipo. (b) Componentes básicos de la cabina superior. -----	38
Figura 28. Espectro electromagnético. -----	41
Figura 29. Haz incidente y transmitido que atraviesa una muestra de concentración c y espesor d . -----	42
Figura 30. UV/VIS/NIR Jasko V-770. -----	43
Figura 31. Patrones de difracción para muestras crecidas a distintos tiempos de depósito. -----	45
Figura 32. Dependencia del tamaño de cristalito y el microstrain con el tiempo de depósito para todas las reflexiones de Bragg (arriba) y para el pico (111) (debajo). ---	46
Figura 33. Difractogramas de RX para las películas de Al obtenidas a distintas potencias de depósito. -----	47
Figura 34. Dependencia del tamaño de cristalito respecto a la potencia RF para los planos de difracción observados en las películas delgadas de Al. -----	48
Figura 35. (a-f) Imágenes FESEM de películas delgadas de Al sintetizadas a 120, 140 y 180 W. (g-i) Distribución del tamaño de grano. (j-l) Espectros EDS. -----	50
Figura 36. (a-c) Imágenes transversales de FESEM para las películas delgadas de Al sintetizadas a 120, 140 y 180 W, respectivamente. -----	51
Figura 37. Imágenes AFM para las películas delgadas de Al sintetizadas a) 120, b) 140 y c) 180 W. -----	52
Figura 38. Distribución del tamaño de grano de las películas delgadas de Al crecidas a 120, 140 y 180 W. -----	53
Figura 39. Comportamiento del espesor y la rugosidad RMS para películas crecidas a distintas potencias de RF. -----	53
Figura 40. Reflectancia difusa de las películas delgadas de Al sintetizadas bajo diferentes condiciones de potencia. -----	55

Figura 41. Imágenes 3D y 2D de AFM de películas crecidas a diferentes distancias target-sustrato, y valores de rugosidad cuadrática media obtenidos. El inset 2D presenta una escala de 100 nm. -----	57
Figura 42. Disminución del espesor y la rugosidad de las películas al incrementar la distancia target-sustrato.-----	58
Figura 43. Histogramas de tamaño de grano con ajuste a distribución log-normal.----	58
Figura 44. Patrones de XRD de las muestras de Al crecidas a distintas distancias target-sustrato. -----	59
Figura 45. Disminución del tamaño de cristalito con la distancia target-sustrato para cada familia de planos (hkl) (izquierda). Tamaño de cristalito y microstrain para la reflexión (111) (derecha). -----	59
Figura 46. Reflectancia difusa de películas crecidas a distinta distancia target-sustrato. -----	60
Figura 47. Imágenes 3D y 2D de AFM de películas crecidas a diferentes flujos de Ar. El inset 2D presenta una escala de 100 nm.-----	62
Figura 48. Comportamiento del espesor y la rugosidad de las películas crecidas a distinto flujo de Ar. -----	63
Figura 49. Histogramas de tamaño de grano con ajuste a distribución log-normal para películas de Al crecidas a distinto flujo de Ar. -----	63
Figura 50. Patrones de XRD de las muestras de Al crecidas a distintos flujos de Ar. ---	64
Figura 51. Comportamiento del tamaño de cristalito con el flujo de Ar para cada familia de planos (hkl) (izquierda). Tamaño de cristalito y microstrain para (111) (derecha). -	64
Figura 52. Patrones de XRD de las muestras de Al ₂ O ₃ crecidas a distintos flujos de O ₂ .65	
Figura 53. Comportamiento del tamaño de cristalito con el flujo de O ₂ para cada familia de planos (hkl).-----	66
Figura 54. Patrón de difracción de muestra depositada con target de Al en ambiente de Ar y O ₂ a una potencia de 420 W. -----	66
Figura 55. Transmitancia de películas de Al ₂ O ₃ crecidas a distintos flujos de O ₂ . -----	67
Figura 56. Reflectancia de películas de Al ₂ O ₃ crecidas a distintos flujos de O ₂ .-----	67
Figura 57. Patrones de difracción para muestras de Cr crecidas a distintas potencias. 69	
Figura 58. Aumento del tamaño de cristalito y disminución del microstrain con la potencia para películas de Cr. -----	69

Figura 59. Comparación de patrones de difracción de películas delgadas de Cr crecidas a distinta distancia target-sustrato.-----	70
Figura 60. XRD de muestras crecidas mediante co-sputtering con targets de aluminio y cromo. -----	71
Figura 61. XRD de muestras crecidas mediante co-sputtering en distintas posiciones del portasustrato.-----	72
Figura 62. Interfaz software SmartScan.-----	73
Figura 63. Perfil de alturas en una región de 30x15 μm . Los cuadros azules corresponden al Cr depositado sobre Al. -----	74
Figura 64. Función de trabajo en una región de 30x15 μm .-----	74
Figura 65. Perfil de alturas y función de trabajo en una región de 10x30 μm . La región azulada corresponde al Cr depositado sobre Al.-----	75

II- LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de depósito para análisis de propiedades de películas crecidas a distintos tiempos. -----	44
Tabla 2. Condiciones de depósito para análisis de propiedades de películas crecidas a distintas potencias. -----	46
Tabla 3. Propiedades morfológicas de las películas delgadas de Al sintetizadas bajo diferentes condiciones de potencia RF. -----	54
Tabla 4. Condiciones de depósito para análisis de propiedades de películas crecidas a distinta distancia target-sustrato. -----	55
Tabla 5. Condiciones de depósito para análisis de propiedades de películas crecidas a distintos flujos de Ar. -----	60
Tabla 6. Condiciones de depósito para análisis de propiedades de películas de Al ₂ O ₃ crecidas a distintos flujos de O ₂ . -----	61
Tabla 7. Resultados numéricos obtenidos a partir de los XRD realizados a muestras de Cr crecidas a distintas potencias. -----	69

III- ABREVIATURAS

Abs	Absorbancia
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
STM	Microscopio de Escaneo por Tunelamiento
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
NIR	Infrarojo Cercano
Sputtering	Pulverización Catódica
PVD	Deposición Física en la Fase de Vapor
DC	Corriente Directa
RF	Radiofrecuencias
XRD	Difracción de Rayos X
RX	Rayos X
Bremsstrahlung	Radiación de Frenado
α -Al ₂ O ₃	Fase alfa de Óxido de Aluminio
Cr ₂ O ₃	Óxido de Cromo (III)
TM	Turbomolecular
Torr	Unidad de medida de presión
sccm	Centímetros cúbicos estándar por minuto
eV	Electronvoltio
BCC	Cúbica Centrada en el Cuerpo

1. INTRODUCCIÓN

1.1- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La creciente demanda de materiales funcionales para aplicaciones avanzadas en óptica, electrónica y energía renovable requiere el desarrollo de películas delgadas con propiedades ajustables, capaces de satisfacer los requisitos específicos de cada tecnología. En este contexto, las películas delgadas de metales y óxidos metálicos, como el aluminio, el óxido de aluminio, el cromo y aleaciones como Al-Cr, destacan por su gran versatilidad y la capacidad de modificar sus propiedades mediante técnicas de síntesis como la pulverización catódica, sputtering en inglés. Esta técnica presenta ventajas significativas, como escabilidad, reproducibilidad, excelente adhesión al sustrato y la posibilidad de realizar la deposición a temperaturas relativamente bajas, lo que la hace adecuada para una amplia gama de materiales y aplicaciones [1,2]. Sin embargo, comprender cómo las condiciones de deposición influyen en propiedades claves como la morfología, estructura cristalina, características ópticas y la función de trabajo sigue siendo un desafío científico y técnico.

1.2- HIPÓTESIS

La hipótesis de este trabajo plantea que las propiedades morfológicas, cristalográficas, ópticas y la función de trabajo de películas delgadas de aluminio, óxido de aluminio, cromo y aleación Al-Cr pueden ser ajustadas y optimizadas mediante el control preciso de los parámetros de deposición en los procesos de sputtering y co-sputtering. Específicamente, se propone que la distancia target-sustrato, la potencia aplicada y la proporción de gases Ar/O₂ tienen un impacto directo en la estructura cristalina, la uniformidad superficial, las propiedades ópticas y la función de trabajo de los materiales. Estas modificaciones permitirán obtener películas con características específicas

adecuadas para aplicaciones en óptica avanzada, recubrimientos protectores, y dispositivos optoelectrónicos, lo que contribuirá al desarrollo de materiales funcionales con alta relevancia industrial y científica.

1.3- RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron películas delgadas de Al, Cr, aleación Al-Cr y Al_2O_3 mediante sputtering con magnetrón y fuente de radiofrecuencias. Se estudiaron los efectos de diversos parámetros de deposición, como la potencia, la distancia target-sustrato, y las proporciones de gases (Ar y O_2), sobre las propiedades morfológicas, cristalográficas, ópticas y la función de trabajo de las películas. Los resultados mostraron que una disminución en la distancia target-sustrato y un aumento en la potencia provocaron un incremento en la rugosidad, el espesor y el tamaño de grano, así como una mejora en las propiedades cristalinas debido a la mayor transferencia de energía a las especies depositadas. Para las películas de Al_2O_3 , se observó que un mayor flujo de oxígeno disminuye significativamente las propiedades cristalinas y aumenta la transmitancia óptica, alcanzando valores cercanos al 100% en altas concentraciones de O_2 (≥ 5 sccm).

Por último, la función de trabajo medida por KPFM indicó un mayor valor para las películas de Al en comparación con las de Cr, lo que implica diferencias en la energía necesaria para extraer electrones de cada material.

1.4- OBJETIVOS

1.4.1- Objetivo general

El Objetivo General de este trabajo es preparar mediante la técnica de co-sputtering muestras de Al_2O_3 dopadas con Cromo.

1.4.2- Objetivos particulares

Los objetivos particulares de esta tesis los podemos enlistar de la siguiente forma:

- Preparar muestras de Al, Al_2O_3 y Cr mediante sputtering.
- Preparar muestras de Al-Cr mediante co-sputtering.
- Estudiar el comportamiento de las propiedades cristalográficas de las películas mediante XRD.
- Analizar la morfología de las muestras mediante AFM y SEM para analizar la dependencia de esta con las diferentes condiciones de depósito.
- Estudiar cómo afecta la incorporación de oxígeno a las propiedades de las películas de Al_2O_3 .
- Medir las propiedades ópticas de las muestras de Al_2O_3 , Al, Cr en busca de aplicaciones relacionadas con la reflexión/transmitancia de luz solar.
- Implementar la técnica de KPFM y comparar las funciones de trabajo del Al y el Cr en películas crecidas mediante sputtering.

1.5- ANTECEDENTES

En los últimos años, la tecnología de películas delgadas se ha convertido en un área de investigación importante a nivel mundial, impulsando el desarrollo de técnicas innovadoras para el crecimiento de películas [1]. Las características estructurales de las películas delgadas están directamente influenciadas por el método de síntesis utilizado. Según la literatura, los métodos físicos como la deposición térmica y por vapor son los más comúnmente empleados [1]. Estas técnicas ofrecen ventajas como una mejor adhesión y la capacidad de operar a temperaturas más bajas del sustrato [2]. En contraste, los métodos químicos tienen la desventaja de emplear solventes tóxicos [3].

El método de pulverización catódica es una técnica novedosa de síntesis para películas delgadas que consiste en la erosión del material desde la superficie de un material volumétrico, conocido como blanco, mediante el bombardeo con iones acelerados. Este método es muy ventajoso, ya que produce películas uniformes con excelente reproducibilidad y es una técnica escalable para instalaciones industriales de gran tamaño. Las propiedades finales de las películas están determinadas por las condiciones utilizadas durante el proceso de deposición. Factores como la potencia aplicada [4, 5], el tiempo de deposición [6], la presión de trabajo, el tipo de gases utilizados [7, 8], la temperatura del sustrato [9] y la distancia entre el blanco y el sustrato, entre otros, juegan un papel crucial en la definición de sus características.

Los recubrimientos metálicos son versátiles y adecuados para una amplia gama de aplicaciones. Metales puros como aluminio, níquel, tungsteno y titanio se emplean comúnmente en aplicaciones ópticas y energéticas [2].

Las películas delgadas de aluminio (Al) se emplean en diversos campos tecnológicos, incluidos las telecomunicaciones, la microelectrónica, la óptica y la industria automotriz, entre otros, debido a su alta conductividad, reflectancia y resistencia a la corrosión [1]. Estas propiedades, combinadas

con la ventaja de ser un recubrimiento ligero, hacen que su estudio sea particularmente importante.

En el contexto de películas delgadas de Al depositadas por pulverizado por magnetrón, se ha reportado un incremento en la dureza de recubrimientos depositados a 200 sccm de 0.62 a 1.31 GPa, a medida que la potencia aumentó de 500 a 2000 W, detectándose también un aumento en la tasa de deposición cuando el flujo de Ar se incrementó de 200 a 500 sccm [10]. Además, las películas delgadas de Al crecidas sobre sustratos de acero presentaron una mayor cristalinidad y una disminución en los valores de rugosidad cuadrática promedio a medida que se emplearon temperaturas más altas del sustrato en el procedimiento de síntesis [11]. A. Iqbal et al. [5] informaron que un aumento en la potencia de pulverización mejora la energía cinética de los iones, resultando en la producción de películas delgadas de nitruro de aluminio con una orientación altamente c-axis. Sin embargo, también señalaron que una potencia excesivamente alta puede afectar negativamente la estructura cristalina debido a la elevada energía cinética de los átomos secundarios.

Las películas de Al_2O_3 se aplican frecuentemente en diversos campos, incluyendo la óptica [12], aplicaciones en herramientas de corte [10] y como capas aislantes en componentes dieléctricos de puertas lógicas [13]. Debido a su bajo índice de refracción y alta transparencia óptica, las películas de alúmina se utilizan a menudo como recubrimientos antirreflectantes en celdas solares [14].

En la conversión solar a térmica, el absorbedor solar selectivo juega un papel crucial al absorber eficientemente la radiación solar en un amplio rango de longitudes de onda, mientras minimiza la re-radiación infrarroja a medida que aumenta la temperatura del absorbedor [15–20]. P. Li et al. [21] han utilizado capas de Al_2O_3 para suprimir la difusión de átomos metálicos desde la capa reflectante subyacente y mejorar la estabilidad térmica de las multicapas del absorbedor solar selectivo.

El Al_2O_3 también tiene un potencial significativo como recubrimiento en aplicaciones de fusión termonuclear debido a su alto factor de reducción de

permeación (PRF), buena resistencia a la irradiación, compatibilidad con Pb-Li y fuerte resistencia a la corrosión, durabilidad mecánica y resistencia al desgaste [22, 23].

Cr_2O_3 es uno de los óxidos más duros y puede depositarse como capa protectora para muchos propósitos, debido a su alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción y excelente resistencia a la corrosión [24]. Sus buenas propiedades mecánicas y tribológicas permiten su uso como material de recubrimiento protector para mejorar las propiedades superficiales de los materiales y fortalecer el material del sustrato contra la degradación ambiental mientras se conservan las propiedades del sustrato.

Mohammadtaheri et al. [7] crecieron películas protectoras de Cr_2O_3 con una alta dureza de aproximadamente 25 GPa a temperatura ambiente y baja presión mediante pulverización catódica reactiva con magnetrón.

Ozen et al. [23] crecieron películas de Cr_2O_3 mediante RF sputtering en ambiente de Ar/O_2 , estas resultaron ser hidrofílicas y resistente a rayones.

Este material presenta también importantes propiedades para aplicaciones en optoelectrónica [25,26], sistemas catalíticos [27,28], baterías de Litio [29], espintrónica [30,31] y celdas solares [32]. En [33] se sugiere la utilización de películas de Cr_2O_3 , preparadas por sputtering con magnetrón de RF, como óxido conductor transparente para dispositivos de optoelectrónica. Hymavathi, et al. [27] prepararon láminas delgadas de CdO dopado con Cr sobre sustrato de vidrio utilizando sputtering reactivo con magnetrón de DC, se obtuvo baja resistividad y alta transmitancia óptica que hacen a estas muestras muy buenos candidatos para aplicaciones en optoelectrónica. Qin, et al. [32] se confirmó la fabricación de celdas solares de perovskitas utilizando Cu-CrOx como capa transportadora de huecos (HTL).

Los recubrimientos de Al-Cr-O muestran excelentes propiedades similares a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o Cr_2O_3 en términos de alta dureza, buena resistencia al desgaste, alta estabilidad térmica, inercia química y resistencia a la corrosión con respecto a sus enlaces mixtos iónicos y covalentes [34,15]. Estas películas delgadas de Cr-Al-O con estructura de solución sólida han atraído un gran interés como candidatas prometedoras para sustituir parcialmente los

recubrimientos resistentes al desgaste en aplicaciones de herramientas de corte [35].

Se han realizado experimentos con $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ para desarrollar recubrimientos de Al_2O_3 con una resistencia mejorada a la permeación de hidrógeno. Los recubrimientos basados en estos compuestos son mejores que sus homólogos de una sola capa porque tienen valores de PRF mucho más altos [36,12,17].

Por otra parte, los materiales luminiscentes inorgánicos se utilizan ampliamente en tecnologías de pantallas emisoras de luz, celdas solares e imágenes biomédicas [37]. Heiba et al. [38] informaron que nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopadas con Fe emiten colores azul, rojo y violeta, lo que sugiere su uso en diferentes aplicaciones potenciales, como los nanopigmentos cerámicos. Babar et al. [39] demostraron que la capacidad de ajuste de las propiedades ópticas de las películas delgadas de nanocompuestos de $\text{W-Al}_2\text{O}_3$ es muy beneficiosa para las aplicaciones de optoelectrónica y energía. Recientemente, Moulton et al. [40] investigaron láseres basados en cristales de Ti-zafiro con un amplio uso en aplicaciones de investigación médica. S. Ponmudi et al. [41] informaron que las películas delgadas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$ poseen buenas propiedades ópticas como conductividad óptica y coeficiente de absorción, para fabricación de dispositivos ópticos.

El rubí es una piedra preciosa formada al dopar un monocristal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una pequeña cantidad de Cr^{3+} [42] y se ha utilizado en diferentes aplicaciones en física, como optoelectrónica y láseres [43]. La alúmina dopada con cromo se considera un ingrediente prometedor y eficaz en recubrimientos (fríos) utilizados en edificios y/o en la industria automotriz [44].

El $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ también ha despertado interés como dosímetro para la monitorización personal, ambiental y el control de alimentos. S. Ponmudi et al. [45] informaron que el polvo preparado de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ muestra propiedades dosimétricas y es sensible en un rango de dosis de hasta 20 kGy con un rango de respuesta lineal de hasta 6 kGy.

S. Ponmudi et al. [45] confirmaron la alta estabilidad operativa y repetibilidad de la película delgada $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{CuO}$ (1:1:1) en la detección de gas amoníaco.

Nguyen, et al. [46] sintetizaron Al_2O_3 dopado con Cr mediante el método Pechini e informaron que estas estructuras se pueden emplear potencialmente en sensores termocrómicos reversibles que podrían usarse no solo para advertir a los usuarios de daños debidos al sobrecalentamiento cuando la temperatura ambiental excede ciertos límites, sino también para detectar y monitorear la temperatura de diversos dispositivos, como componentes de motores aeronáuticos, placas calefactoras y hornos.

También podemos destacar aplicaciones en baterías de litio. Illbeigi, et al. [47] analizaron el efecto de la adición simultánea de aluminio y cromo sobre la conductividad iónica de litio de las vitrocerámicas tipo $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ NASICON y detectaron que esta adición cambió los parámetros de la celda unitaria y resultó en una mejora de la conductividad iónica de las vitrocerámicas.

Para crecer las muestras que estaremos analizando en esta tesis utilizaremos, como se mencionó anteriormente, la técnica de pulverización catódica con magnetrones. Esta tiene las ventajas de una velocidad de deposición rápida, un control fácil, una gran área de recubrimiento y una fuerte adhesión de la película [48].

E. Wallin et al. [49] obtuvieron $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ depositada sobre sustratos de molibdeno mediante sputtering con magnetrones a una temperatura de 650 grados Celsius.

Zhang, et al. [50] obtuvieron $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante RF sputtering en ambiente de Ar/O_2 utilizando resputtering y calentamiento posterior de la muestra.

Gao, et al. [13] crecieron películas delgadas de Cr_2O_3 sobre sustratos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 300 grados centígrados mediante pulverización catódica con magnetrón RF.

S. Ponmudi et al. [41] analizaron cómo la temperatura del sustrato y la potencia utilizada influye en las propiedades ópticas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$ crecidas sobre sustrato de vidrio mediante sputtering con magnetron de RF.

Grigorjeva, et al. [20] prepararon polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados con Cr mediante pulverización catódica reactiva con magnetron DC seguida de molienda y oxidación.

Aunque ha habido avances en la aplicación de películas delgadas de Al sintetizadas mediante sputtering con magnetrones, la relación entre los parámetros de deposición, el mecanismo de deposición y las propiedades de los recubrimientos no está clara. Es esencial correlacionar el impacto de las condiciones de deposición en las propiedades finales de las películas delgadas, para que puedan aplicarse de manera efectiva.

En esta tesis se prepararán películas delgadas de Cr_2O_3 y Al_2O_3 mediante sputtering, y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ mediante co-sputtering, sobre sustratos de vidrio. Estos depósitos se realizarán tanto por RF como por DC, variaremos algunos parámetros de depósito como los caudales de Ar y O_2 , la potencia utilizada, la distancia target-sustrato y el tiempo de depósito, todo lo anterior se realizará sin calentamiento intencional del sustrato.

2. METODOLOGÍA

2.1- PULVERIZACIÓN CATÓDICA

La técnica de sputtering es una técnica de depósito por pulverización física. En esta técnica se bombardea un blanco o target utilizando un plasma que se forma a partir de la ionización de átomos de un gas, por la pérdida de sus electrones durante la interacción electrostática debido a un campo eléctrico externo. Dichos iones poseen suficiente energía para erosionar el target arrancando átomos de su superficie, los cuales viajan por el interior de la cámara situada previamente en alto vacío hasta depositarse en el sustrato.

En la descarga eléctrica, el target se conecta al terminal negativo actuando como cátodo, mientras que el ánodo lo forma el portasustrato, y las paredes de la cámara quedan aterrizadas. Debido a la diferencia de potencial producida por la fuente, los iones positivos del plasma se dirigen hacia el cátodo. Los átomos del gas inerte y la radiación procedente del plasma interactúan también con la superficie del sustrato influyendo en el depósito [51].

El bombardeo iónico produce la emisión de electrones secundarios debido a ionización de átomos del target. Estos electrones son acelerados hacia el plasma produciendo nuevos iones que son acelerados hacia el target generando un proceso autosostenido.

En el sputtering asistido por magnetrones, se crea un campo magnético que, mediante la fuerza de Lorentz, atrapa a los electrones y extiende su trayectoria. Esto aumenta la probabilidad de colisiones con los átomos del gas, intensificando la ionización y elevando la densidad del plasma cerca del blanco (Figura 1). Este proceso optimiza la pulverización, haciéndola más eficiente y rápida [52].

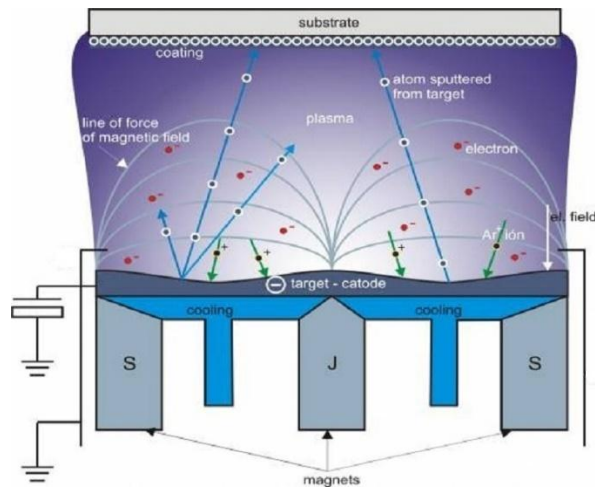


Figura 1. Diagrama de un magnetron y algunos procesos dados en la generación del plasma [53]

En la Figura 2 podemos ver un diagrama del interior de una cámara de erosión iónica donde tiene lugar el proceso de sputtering.

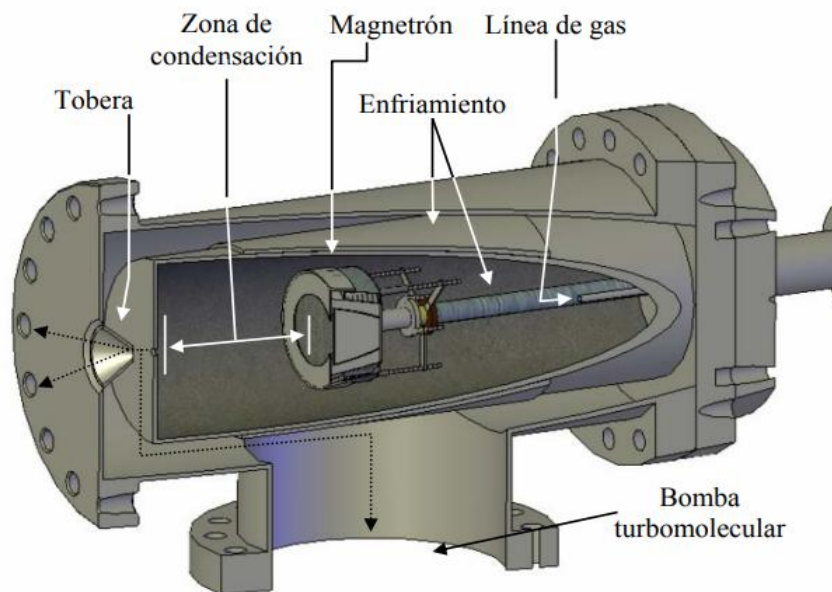


Figura 2. Diagrama de la cámara de erosión iónica NanoGen 50

El proceso de erosión durante el sputtering genera un aumento significativo de temperatura, que puede dañar el target, esto se controla mediante un sistema de enfriamiento que hace circular una solución refrigerante a través de la base de la cabeza del magnetron.

Cuando tenemos un target conductor, podemos utilizar sputtering por DC. Sin embargo, si el target no conduce, se produce la acumulación de carga positiva en la superficie de este, haciendo que deje de actuar como cátodo y deteniendo el proceso de sputtering.

El sputtering por radiofrecuencia (RF) supera este inconveniente al alternar el potencial eléctrico. Durante el ciclo positivo, los electrones son atraídos hacia el blanco, "limpiando" la carga acumulada en la superficie del target. En el ciclo negativo, generalmente a una frecuencia de 13.56 MHz, continúa el bombardeo iónico, permitiendo la pulverización del material sin interrupciones.

Por otro lado, en el sputtering reactivo, se introduce un gas reactivo que interactúa con el blanco para formar compuestos como óxidos, carburos o nitruros. Sin embargo, este método puede generar una capa no conductora (por ejemplo, nitrurada u oxidada) sobre el blanco, lo que reduce la tasa de depósito e incluso podría detener el proceso de erosión. En estos casos, se recomienda emplear sputtering por RF para resolver este inconveniente durante el ciclo de limpieza del blanco.

2.1.1- Vacío en Sputtering

Cuando la presión de los gases en un sistema es menor a la presión atmosférica, hablamos de vacío. A menor presión, se dice que es mayor el nivel de vacío. La presión en un sistema está determinada por la fuerza que ejercen las moléculas de gas al chocar contra las paredes del recipiente. Por lo tanto, el vacío está directamente relacionado con la cantidad de moléculas en el sistema: un mayor número de moléculas genera más choques y, en consecuencia, mayor presión. La tabla 1 clasifica los diferentes tipos de vacío, indicando sus rangos de presión y densidad molecular.

Tabla 1. Tipos de vacío y sus rangos de presión y número de moléculas por cm.

	mbar	Moléculas/cm
Bajo vacío	300 - 1	$10^{19} - 10^{16}$
Medio vacío	$1 - 10^{-3}$	$10^{19} - 10^{16}$
Alto vacío	$10^{-3} - 10^{-7}$	$10^{13} - 10^9$
Ultra alto vacío	$10^{-7} - 10^{-12}$	$10^9 - 10^4$
Alto vacío extremo	$< 10^{-12}$	$< 10^4$

En técnicas como el sputtering, el vacío es esencial para garantizar el depósito de los átomos del blanco sobre el sustrato, pues el recorrido libre medio debe ser suficiente para que los átomos puedan viajar desde el blanco al sustrato sin desviaciones significativas. Además, un mal vacío podría contaminar la muestra con gases o materiales no deseados.

Para alcanzar las condiciones de vacío necesarias, se emplean bombas de vacío, siendo la turbomolecular una de las más utilizadas para obtener y mantener altos niveles de vacío (Figura 3).

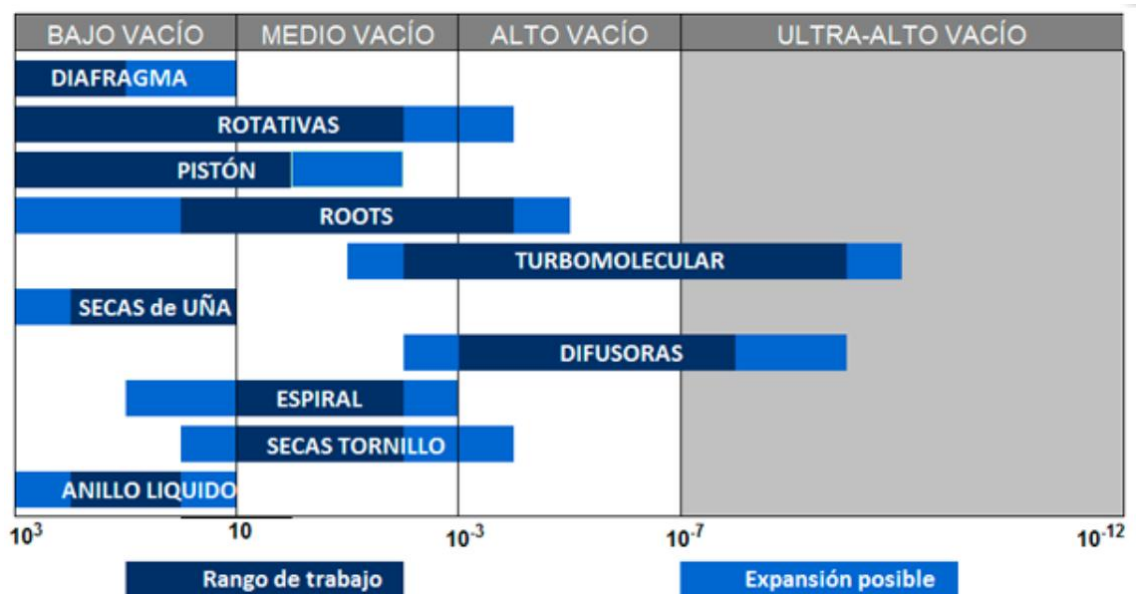


Figura 3. Niveles de presión en los que debe trabajar distintos tipos de bombas de vacío.

Este tipo de bomba funciona transfiriendo momento a las moléculas de gas mediante sucesivos choques con un rotor dotado de múltiples aspas (Figura 4). Las aspas transfieren energía mecánica a las moléculas, impulsándolas desde la entrada de la bomba hacia su salida, creando así las condiciones óptimas de vacío en el interior de la cámara para el proceso.



Figura 4. Vista interior de una bomba turbomolecular

2.1.2- Parámetros de depósito

Las propiedades de las películas crecidas dependen tanto del sustrato como de los parámetros de depósito. Entre los factores más importantes se encuentran:

Potencia: Este parámetro, relacionado con la corriente y el voltaje aplicados, se relaciona directamente con la energía proporcionada a los iones del gas erosionador por parte del campo eléctrico. Una mayor potencia aumenta la erosión del blanco, acelerando el depósito y mejorando la cristalinidad del material.

Presión: La presión dentro de la cámara controla el número de moléculas presentes y, por ende, el recorrido libre medio (λ) de los átomos erosionados,

el cual es inversamente proporcional a la presión ($1/p$). En combinación con la distancia target-sustrato, determina el número de colisiones que experimentan los átomos en su trayecto hacia el sustrato, influyendo en la rugosidad, espesor y cristalinidad de la película. Una presión inadecuada aumenta el riesgo de contaminación por gases residuales.

Caudal de gases: El argón se emplea comúnmente como gas de erosión en el sputtering, con un flujo dependiente del volumen de la cámara. Un mayor caudal de argón aumenta la erosión del blanco y la tasa de depósito. En el caso de películas compuestas, como óxidos, nitruros o carburos, se puede emplear un blanco metálico combinado con gases reactivos, lo que disminuye la tasa de crecimiento y genera un cambio en la coloración del plasma debido a las reacciones químicas.

Temperatura del sustrato: Este factor influye directamente en la cristalinidad y densidad de la película. Durante el proceso de depósito, la temperatura del sustrato puede incrementarse incluso sin un calentamiento intencional. Factores como la potencia, la distancia target-sustrato y el caudal de argón contribuyen a este aumento de temperatura, que debe controlarse para garantizar la calidad de la película.

2.1.3- Sistema de sputtering a utilizar

Para la fabricación de nuestras muestras de Al_2O_3 dopadas con Cromo, contamos con un magnetrón de sputtering, el cual se complementa con los equipos y materiales siguientes:

- Chiller o recirculador de agua con el objetivo de regular la temperatura del target.
- Bomba mecánica de vacío con sellado de aceite.
- Bomba de vacío turbomolecular.
- Fuente de corriente.
- Tanques de almacenamiento de Argón y Oxígeno.

- Flujómetros para controlar el caudal de Argón y Oxígeno presentes en la cámara del magnetrón.
- Dispositivos de ultrasonido para limpieza de los sustratos.
- Sustratos de vidrio.
- Targets de Aluminio y de Cromo.

En la Figura 5 se muestra el equipo de sputtering con los componentes antes mencionados. (1): Chiller; (2): Bomba mecánica; (3) Bomba Turbomolecular; (4) Flujómetros para Argón y Oxígeno; (5) Entrada de la cámara para colocar el sustrato; (6) Imanes para posicionar el portasustratos.

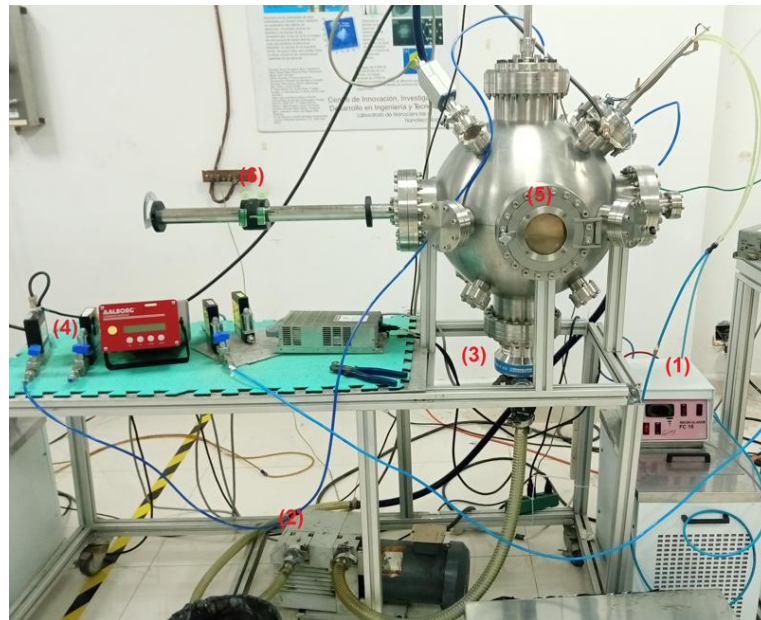


Figura 5. Equipos a utilizar para el depósito de las muestras

La Figura 6 muestra el plasma que se forma al pulverizar un blanco de cromo utilizando Argón como gas erosionador y sin presencia de ningún otro gas, la presión en ese caso fue de $5.0 \cdot 10^{-3}$ Torr.

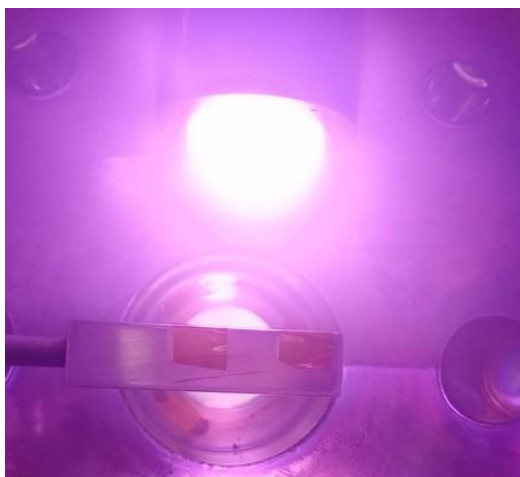


Figura 6. Plasma que se forma al depositar Al mediante sputtering

Las condiciones de depósito a utilizar varían dentro de los siguientes rangos:

- Potencia: 100-240 W
- Caudal de argón: 20-60 sccm
- Caudal de oxígeno: 0.5-10 sccm
- Tiempo de depósito: 3-45 minutos
- Distancia Target-Sustrato: 5-12 cm
- Presión base: $(3.0-6.0) \cdot 10^{-5}$ Torr

Los targets que estaremos utilizando, como se mencionó previamente, son de Al y de Cr. Ambos tienen forma circular con diámetro de 2.00 pulgadas y espesor de 0.25 pulgadas. El target de Al tiene una pureza de un 99.99 % mientras que la del blanco de Cr es 99.95 %.

La Figura 7 muestra el patrón de Rayos X del target de Cr.

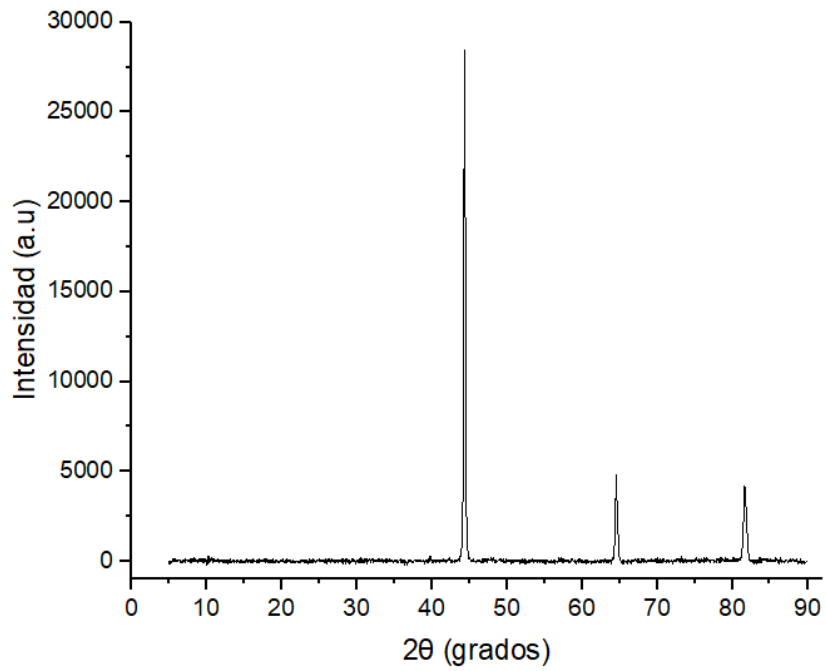


Figura 7. Patrón de XRD para el Target de Cr

En el rango de ángulos estudiado tenemos tres máximos de difracción que se corresponde a valores de 2θ iguales a 44.45, 64.68 grados y 81.86 grados.

Para el target de aluminio el patrón de XRD es:

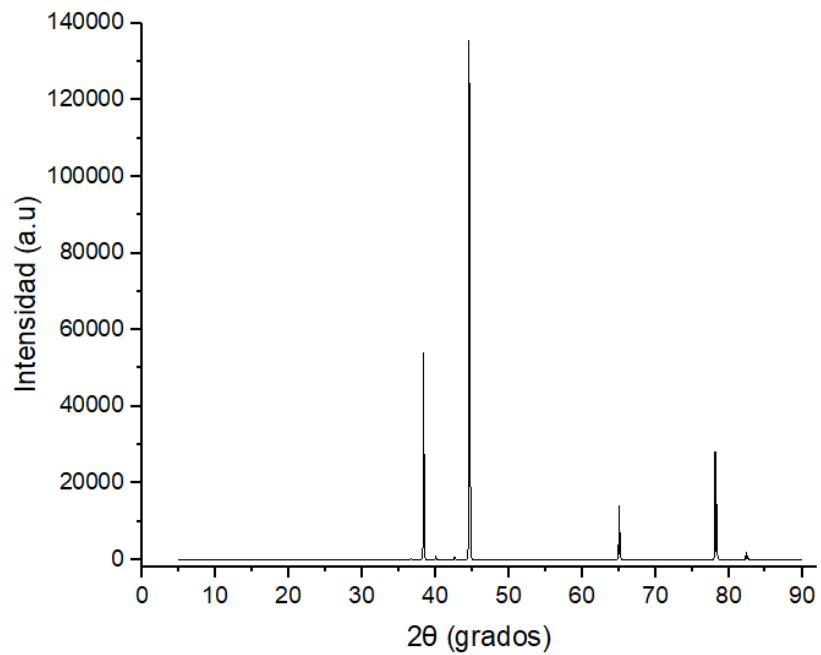


Figura 8. Patrón de XRD para el Target de Al

En este caso podemos ver máximos de difracción de alta intensidad relativa para los ángulos 2θ : 38.42, 44.64, 65.05, y 78.17 grados.

2.2- NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS

Durante el proceso de sputtering, los átomos que llegan al sustrato pueden interactuar de diversas maneras: unirse químicamente, difundir por la superficie hasta reevaporarse, formar núcleos de tamaño crítico, adherirse a un clúster existente o quedar atrapados en un sitio activo (Figura 9) [54].

Los sitios activos son defectos en la superficie del sustrato que facilitan la adsorción de los átomos por fisorción o quimisorción. La fisorción ocurre debido a fuerzas de Van der Waals entre el sustrato y los átomos incidentes, mientras que la quimisorción involucra la formación de enlaces químicos entre los átomos incidentes y los del sustrato.

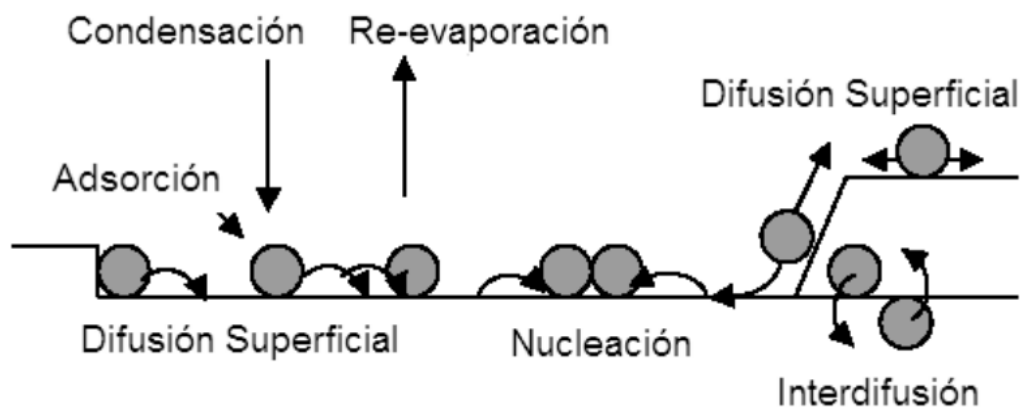


Figura 9. Proceso de deposición [55].

La densidad de defectos en el sustrato influye significativamente en la cinética de crecimiento de las películas delgadas: una mayor densidad de defectos favorece la adsorción de átomos. Los átomos adsorbidos migran y comienzan a formar granos, y si la nucleación es incompleta, se generan

películas no uniformes. Cuando la nucleación se completa, la superficie se cubre por completo y el crecimiento continúa sobre esta capa inicial.

Entre los tipos de crecimiento tenemos: el crecimiento Volmer-Weber, en el cual los átomos incidentes son atraídos entre sí formando islas tridimensionales que pueden unirse y fundirse unas con otras (Figura 10).

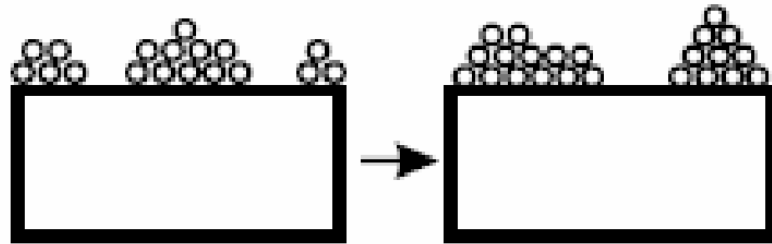


Figura 10. Crecimiento Volmer-Weber.

El crecimiento Frank-Van der Merve (Figura 11) es contrario al Volmer-Weber en el sentido que este se caracteriza por una mayor atracción de los átomos incidentes hacia los átomos del sustrato. En este caso existe un buen acoplamiento atómico en la interfase sustrato-película, lo que causa la formación de películas uniformes.



Figura 11. Crecimiento Frank-Van der Merve.

El modo de crecimiento Stranski-Krastanov es una combinación de los modos de crecimiento previamente mencionados. Las islas empiezan su formación desde una monocapa, la cual crece inicialmente hasta una altura crítica (Figura 12).

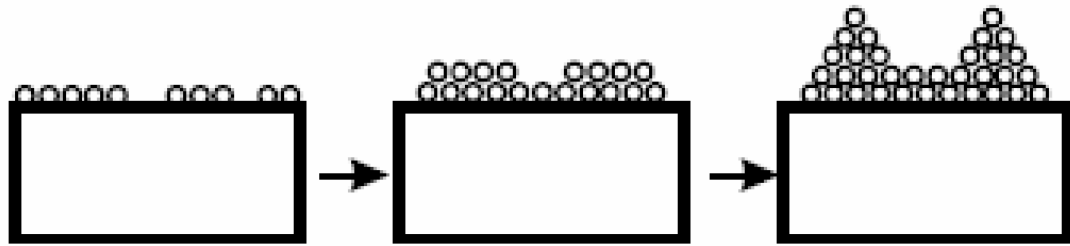


Figura 12. Crecimiento Stranski-Krastanov.

2.3- ESTRUCTURA CRISTALINA: ÓXIDO DE ALUMINIO Y CROMO

El óxido de aluminio (alúmina) presenta 24 fases cristalinas, pero solo una termodinámicamente estable que es la fase corindón o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [56].

En la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ los aniones de oxígeno forman una estructura hexagonal compacta donde quedan insertados los cationes de aluminio. Cada centro de cationes Al^{3+} es octaédrico (Figura 13).

Su estructura cristalina constituye una red trigonal de Bravais con grupo espacial $R\bar{3}C$ [57].

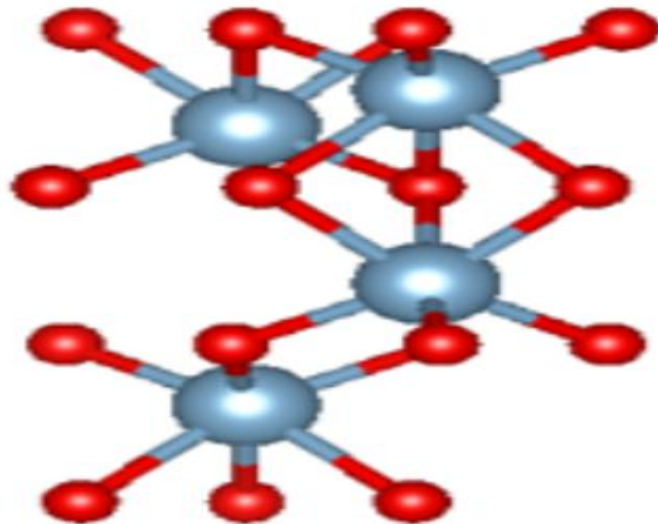


Figura 13. Octaedros con centro en cationes Al^{3+} en la fase corindón [58].

La siguiente figura muestra un patrón de XRD para puntos cuánticos de α - Al_2O_3 obtenidos mediante la reacción de nitrato de aluminio y hexametilentetramina en medio acuoso a 473 K por 36 horas [59].

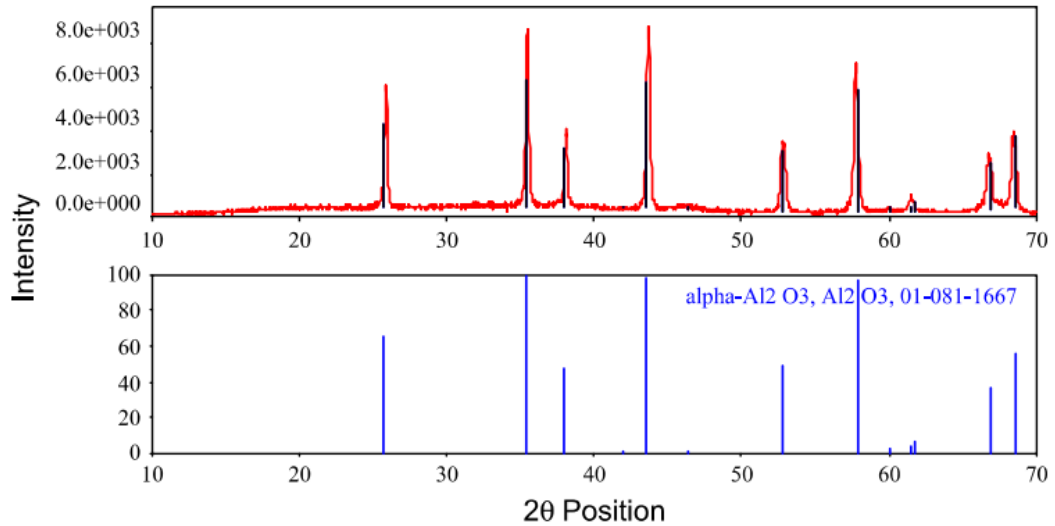


Figura 14. XRD de α - Al_2O_3 QDs [59].

Por otra parte, el cromo es un metal de transición con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC).

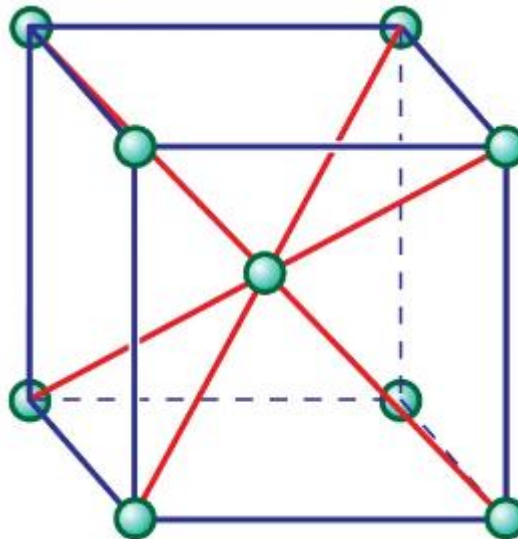


Figura 15. Estructura cristalina del cromo (BCC).

2.4- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) utiliza la interacción entre un haz de electrones móvil y la superficie de la muestra permitiendo realizar análisis detallados de la morfología, topografía, estructura cristalina y composición de los materiales.

El SEM consta de cuatro componentes principales: la columna, la cámara, los detectores y el sistema de control. En la parte superior de la columna se encuentra el cañón de electrones, que genera y acelera el haz de electrones. Un sistema óptico compuesto por lentes electromagnéticas, incluyendo una lente condensadora y una lente objetivo, se encarga de enfocar el haz sobre la superficie de la muestra (Figura 15).

Los electrones generados y acelerados convergen en un haz extremadamente fino tras pasar por el sistema óptico. Mediante bobinas deflectoras situadas antes de la lente objetivo, el haz se desplaza en áreas específicas de la muestra [51].

Para garantizar que los electrones puedan viajar sin dispersarse, el SEM opera en condiciones de alto vacío. El haz, después de atravesar la columna y el sistema de lentes electromagnéticas, alcanza la muestra, donde el generador de barrido controla el movimiento de las bobinas deflectoras,

permitiendo que el haz escanee la superficie punto por punto de manera precisa.

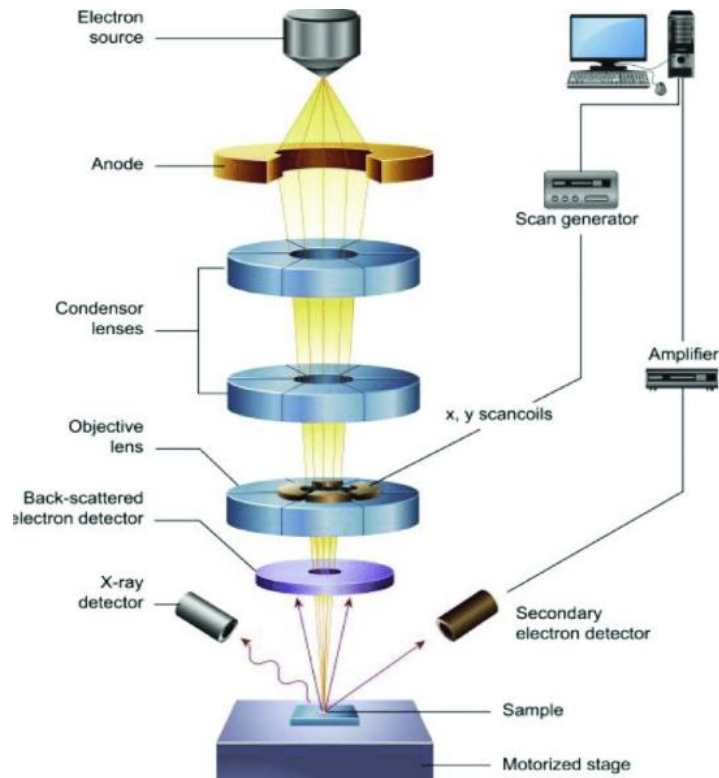


Figura 16. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido

Como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la superficie de la muestra, se generan diversas señales (Figura 16) que son captadas por los diferentes detectores situados según la geometría de dispersión [51].

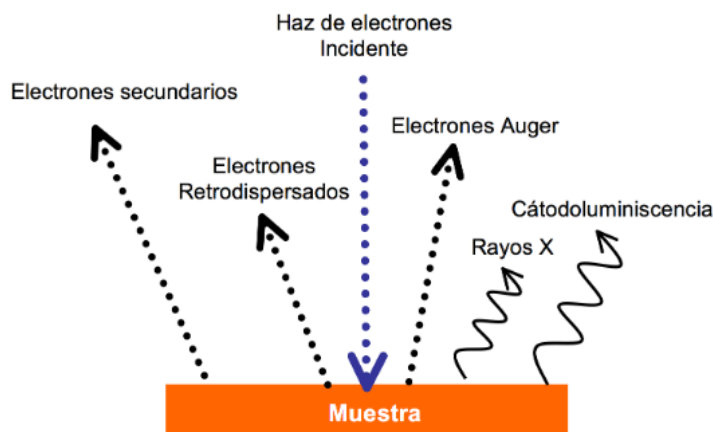


Figura 17. Esquema básico de las diferentes señales generadas a raíz de la interacción del haz primario con la superficie de la muestra

Electrones secundarios: se generan cuando un electrón del haz transfiere energía a un electrón de la muestra ionizando un átomo. Su energía generalmente está por debajo de 5 eV, por lo que deben estar muy cerca de la superficie para escapar y ser detectados. Esta característica los hace la señal más utilizada en microscopía de barrido para proporcionar información topográfica de la muestra.

Electrones retrodispersados: son electrones del haz que se dispersan “elásticamente” al chocar con el núcleo de un átomo en la muestra, siendo repelido hacia fuera de la muestra. Este efecto está relacionado directamente con el número atómico de la muestra, lo que permite estudiar la composición superficial del material.

Electrones Auger: cuando se ioniza un átomo, comienza un proceso de llenado de capas donde un electrón de una capa más externa puede moverse hacia el interior para ocupar el lugar vacante. Esto genera un exceso de energía, que puede ser compensado mediante la emisión de un electrón Auger de una capa aún más externa. Los electrones Auger se utilizan para obtener información más detallada acerca de la composición en áreas pequeñas de la superficie.

Rayos X: en el proceso mencionado previamente, el exceso de energía también puede provocar la emisión de rayos X, que son característicos de

cada elemento presente en la muestra. Esta señal es la más utilizada para el análisis de la composición de la muestra en SEM. Cuando un electrón transita desde una capa más externa a una interna para llenar el hueco dejado durante la ionización, se emite un RX con energía igual a la diferencia energética de ambos niveles, este valor es característico de cada elemento químico. Los rayos X pueden provenir de regiones más profundas de la muestra, a diferencia de los electrones Auger, por lo que brindan información analítica sobre una porción considerable del volumen de la muestra [60].

Los electrones Auger y los secundarios son fácilmente absorbidos por el material, lo que significa que únicamente aquellos generados cerca de la superficie pueden ser detectados. En contraste, los electrones retrodispersados experimentan una mínima pérdida de energía, permitiéndoles penetrar más profundamente en la muestra. Por otro lado, los rayos X interactúan menos con el material, lo que les permite originarse en regiones más profundas [61].

Un aspecto relevante, representado en la Figura (17), es el ensanchamiento del haz de electrones debido a los efectos de dispersión elástica. Este fenómeno provoca que el volumen de interacción adopte una forma característica de pera, tal como se ilustra en la figura.

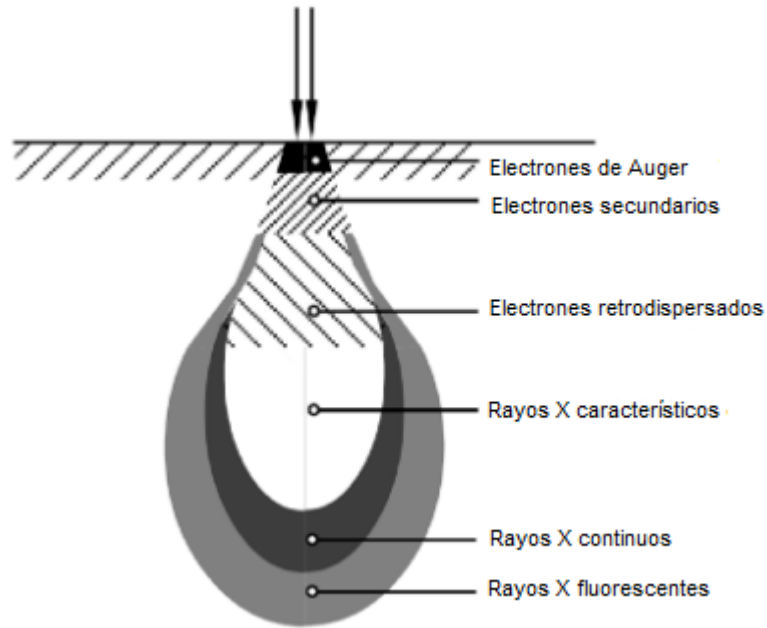


Figura 18. Esquema del volumen de interacción sobre una muestra compacta y el origen de las diferentes señales detectables [62].

2.4.1- Nova 200 NanoSEM FEI

Para caracterizar la morfología de nuestras muestras utilizaremos, además del AFM, un microscopio electrónico de barrido Nova 200 NanoSEM FEI (Figura 18). Este tiene su columna colocada al vacío, utiliza una bomba difusora para esto, la fuente de electrones es un filamento de Tungsteno.



Figura 19. Microscopio electrónico de barrido Nova 200 NanoSEM FEI [51].

2.5- MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) emplea un pequeño voladizo equipado con una punta extremadamente fina en su extremo para explorar la superficie de una muestra (Figura 19). Durante el escaneo, las interacciones entre la punta y la superficie, principalmente debidas a fuerzas de Van der Waals, generan una ligera flexión en el voladizo. Esta flexión se detecta mediante un haz láser que incide sobre el voladizo y se refleja hacia un conjunto de fotodiodos.

La intensidad de la luz captada por los fotodiodos varía en función del grado de flexión del voladizo, lo que produce una señal que es procesada para determinar la desviación vertical. Esta información se transmite a un escáner piezoeléctrico que ajusta continuamente la altura de la sonda sobre la muestra. Los cambios en la altura registrados por el escáner se utilizan para construir una imagen tridimensional de la topografía de la superficie analizada [51].

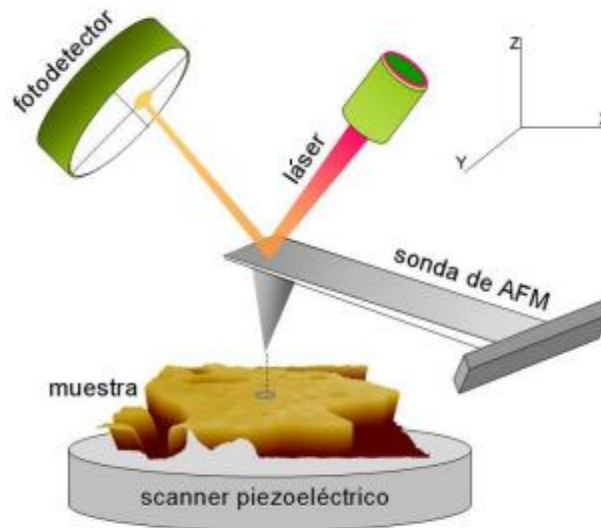


Figura 20. Esquema de un AFM

El AFM funciona mediante varios modos de operación: modo de contacto, modo de no contacto y modo de fuerza pulsada o contacto intermitente.

Modo de contacto

En el modo de fuerza constante, la punta del AFM está en contacto directo con la muestra, adaptándose a su superficie. Mientras la punta se mueve, un sistema de retroalimentación ajusta la altura mediante un piezoeléctrico para mantener la deflexión constante. Esto facilita la obtención de imágenes con alta resolución, pero el contacto directo puede provocar daños en la superficie de la muestra y desgaste de la punta, lo que aumenta su radio debido a la fricción, afectando la calidad de las imágenes. Este modo se emplea especialmente en materiales duros (como metales, polímeros y óxidos) cuando se requiere una alta resolución vertical.

Modo de contacto intermitente

En el modo de fuerza pulsada o contacto intermitente, la punta oscila con una amplitud constante controlada por retroalimentación. Esto permite obtener el perfil topográfico de la muestra sin dañarla, a diferencia del modo de contacto. Las interacciones entre la punta y la superficie generan un desfase

en la onda sinusoidal, lo que permite obtener propiedades mecánicas y viscoelásticas del material, como rigidez local, adhesión y viscosidad.

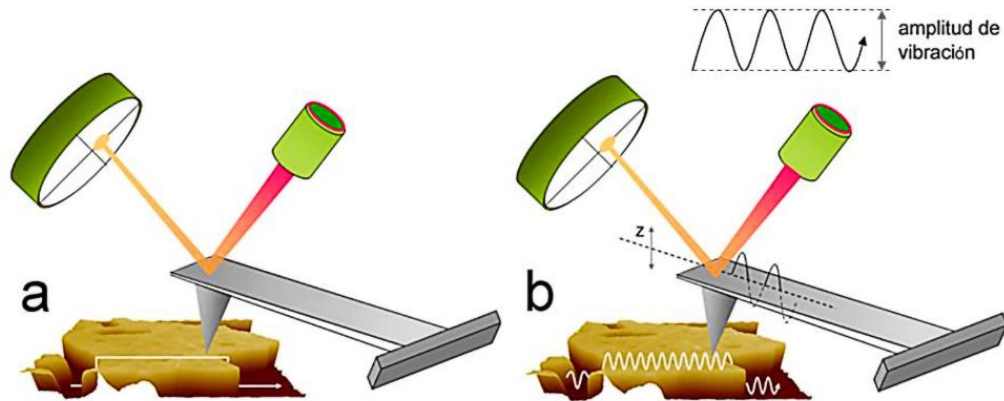


Figura 21. Dos modos básicos topográficos de AFM. a) modo de contacto. b) modo de contacto intermitente.

Modo de no contacto

Este modo se emplea cuando el contacto directo entre la punta y la muestra podría alterarla. Detecta las fuerzas de Van der Waals para construir imágenes topográficas controlando la amplitud de las oscilaciones a una frecuencia fija. Proporciona una resolución vertical aceptable, pero con menor resolución lateral en comparación con otros modos. Al reducir la fricción, se prolonga la vida útil de la punta y se evita dañar la superficie de la muestra.

2.5.1 Kelvin Probe Force Microscopy

La técnica KPFM, introducida en 1991, permite medir la diferencia de potencial de contacto local entre una punta conductora y una muestra, proporcionando un mapa de la función de trabajo o el potencial de superficie con alta resolución espacial. Ha sido ampliamente utilizada para estudiar las propiedades electrónicas y eléctricas a nivel nanométrico en superficies metálicas, semiconductoras, y más recientemente, en dispositivos orgánicos y materiales biológicos [63]. Esta técnica mide la diferencia de potencial de

contacto (VCPD) entre la punta conductora del AFM y la muestra, relacionándola con las funciones de trabajo de ambos a través de la ecuación (1):

$$V_{\text{CPD}} = \frac{\Phi_{\text{tip}} - \Phi_{\text{sample}}}{-e} \quad (1)$$

La función de trabajo se define como la cantidad mínima de energía necesaria para extraer un electrón de la superficie de un material y llevarlo al nivel de vacío. En otras palabras, es la diferencia entre el nivel de energía del electrón más alto ocupado (nivel de Fermi) y el nivel de energía en el vacío. Esta energía depende de las propiedades del material y está influenciada por factores como la estructura electrónica y la disposición atómica en la superficie.

Cuando una punta de AFM se acerca a la superficie de la muestra, se genera una fuerza eléctrica entre la punta y la muestra debido a las diferencias en sus niveles de energía de Fermi. La Figura 22 muestra el diagrama de niveles de energía de la punta y la superficie de la muestra cuando Φ_{sample} y Φ_{tip} son diferentes. En a) la punta y la muestra no se encuentran conectadas eléctricamente. Al establecer contacto eléctrico tendremos corriente de tunelamiento hasta llegar al equilibrio eléctrico correspondiente a la igualdad de energía en los niveles de Fermi. La punta y la superficie de la muestra se cargan y aparece un V_{CPD} . Debido a esta diferencia de potencial aparece una fuerza eléctrica que es anulada con un potencial externo de igual magnitud y sentido opuesto. Conociendo este potencial y la función de trabajo de la punta, es posible conocer la función de trabajo de la muestra.

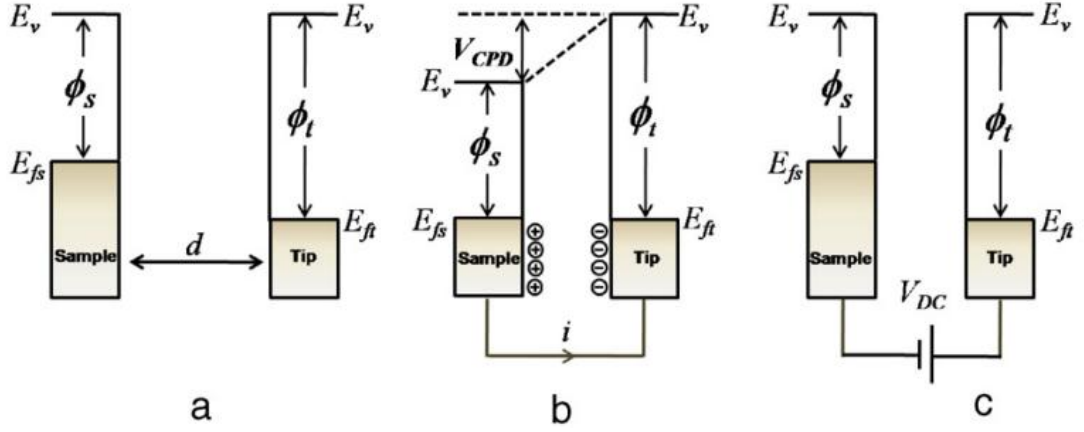


Figura 22. Niveles de energía electrónica de la muestra y la punta de AFM para tres casos: (a) la punta y la muestra están separadas por una distancia d sin contacto eléctrico, (b) la punta y la muestra están en contacto eléctrico, y (c) se aplica un VDC externo

Al aplicar un voltaje de AC (V_{AC}) más un voltaje de DC (V_{DC}) a la punta del AFM, KPFM mide la función de trabajo de la muestra. V_{AC} genera fuerzas eléctricas oscilantes entre la punta del AFM y la superficie de la muestra, y V_{DC} anula las fuerzas eléctricas oscilantes que se originaron a partir de la CPD entre la punta y la superficie de la muestra. La fuerza electrostática (F_{ES}) entre la punta del AFM y la muestra se expresa mediante:

$$F_{es}(z) = -\frac{1}{2} \Delta V^2 \frac{dC(z)}{dz} \quad (2)$$

Donde

$$\Delta V = V_{tip} \pm V_{CPD} = (V_{DC} \pm V_{CPD}) + V_{AC} \text{sen}(wt) \quad (3)$$

De las relaciones anteriores tenemos:

$$F_{es}(z, t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} [(V_{DC} \pm V_{CPD}) + V_{AC} \text{sen}(wt)]^2 \quad (4)$$

$$F_{DC} = -\frac{\partial C(z)}{\partial z} \left[\frac{1}{2} (V_{DC} \pm V_{CPD})^2 \right] \quad (5)$$

$$F_w = -\frac{\partial C(z)}{\partial z} (V_{DC} \pm V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega t) \quad (6)$$

$$F_{2w} = \frac{\partial C(z)}{\partial z} \frac{1}{4} V_{AC}^2 [\cos(2\omega t) - 1] \quad (7)$$

La F_{DC} produce una deflexión estática de la punta del AFM. F_w con frecuencia ω se utiliza para medir la V_{CPD} y F_{2w} se puede utilizar para la microscopía de capacitancia.

La fuerza electrostática F_w puede ser medida utilizando los modos de amplitud modulada (AM) o de frecuencia modulada (FM). El modo AM KPFM mide F_w directamente a partir de la amplitud de la oscilación del voladizo en ω inducida por V_{CPD} y V_{AC} . Se aplica V_{DC} a la punta del AFM para anular la amplitud medida, midiendo así V_{CPD} . En FM KPFM, F_w se detecta por el cambio de frecuencia en ω , y se aplica V_{DC} a la punta del AFM para anular el cambio de frecuencia, midiendo así V_{CPD} .

2.5.2 AFM NX10

Para la caracterización de las películas mediante AFM utilizaremos el modelo NX10 de Park Systems Corp en el modo no contacto. La parte principal del sistema NX10 se divide en tres componentes como se muestra en la Figura 23.

El sistema NX está diseñado con un escáner X-Y que permite escanear la muestra en un plano bidimensional, mientras que el escáner Z mueve la punta exclusivamente en la dirección Z. Utilizando un escáner de flexión simétrico en el plano X-Y, el sistema permite trabajar con muestras más grandes en la plataforma de lo que sería posible con un escáner piezoeléctrico convencional. Además, debido a que el escáner de flexión solo se mueve en el plano X-Y, este sistema permite realizar escaneos a velocidades mucho mayores (10~50 Hz) en comparación con los AFM estándar.

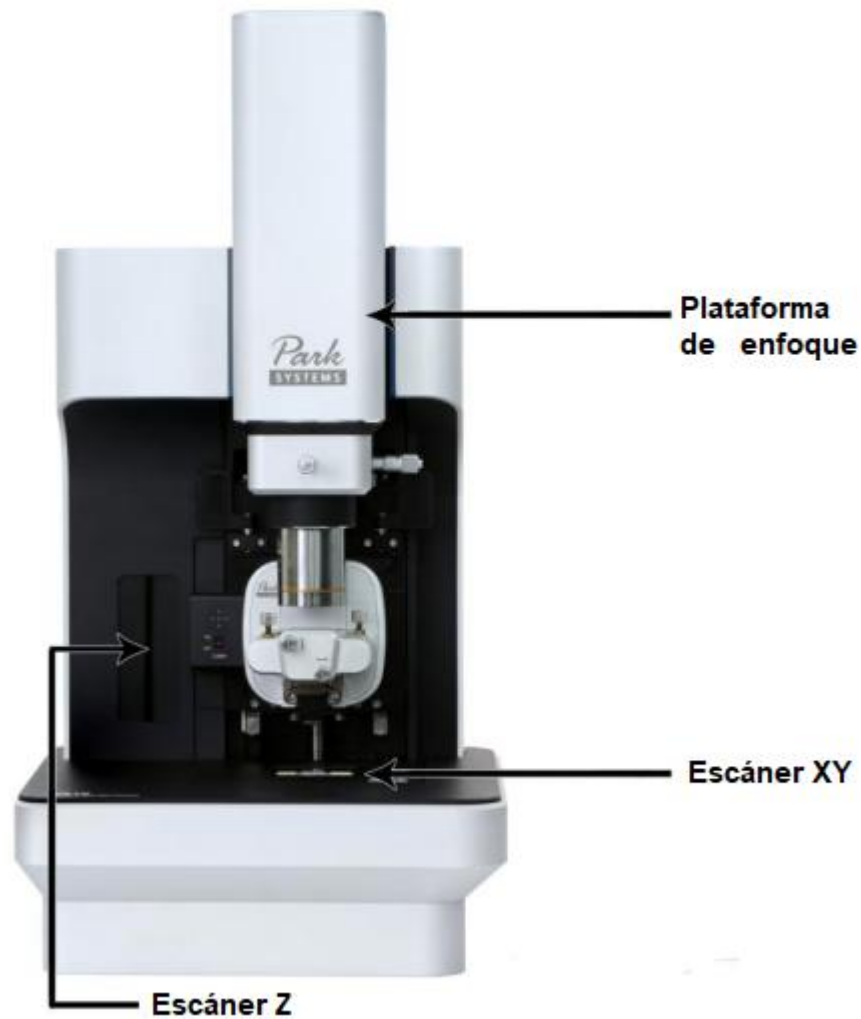


Figura 23. Microscopio de Fuerza Atómica NX10.

La plataforma de enfoque contiene el microscopio óptico que se controla mediante software. Esta se utiliza para colocar verticalmente el microscopio óptico y observar el voladizo o la muestra.

2.6- DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

La técnica de XRD permite estudiar la estructura cristalina de la muestra. Cuando exponemos estructuras cristalinas a Rayos X podemos observar interferencias constructivas y destructivas (Figura 24) que surgen cuando el

haz incidente se refleja parcialmente, en cada uno de los planos cristalinos del material.

En los máximos de interferencia se cumple la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda λ de los rayos X, el ángulo de difracción θ y la distancia entre planos cristalográficos del material d (Figura 25):

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

donde (hkl) son los índices de Miller que especifican el plano de la difracción.

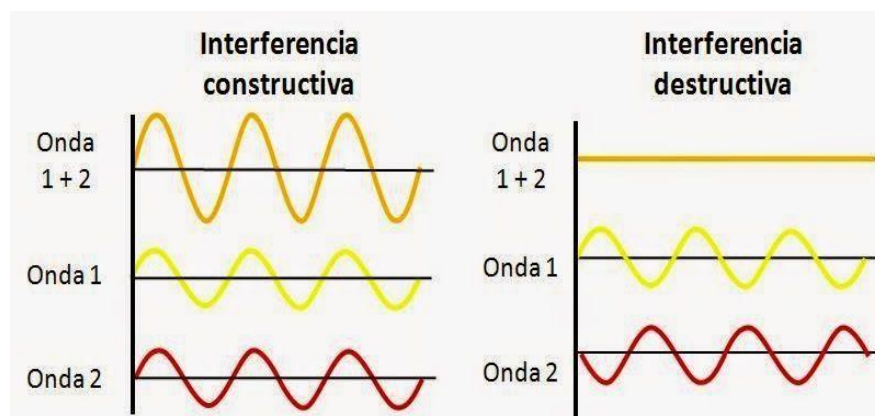


Figura 24. Interferencia en superposición de ondas coherentes.

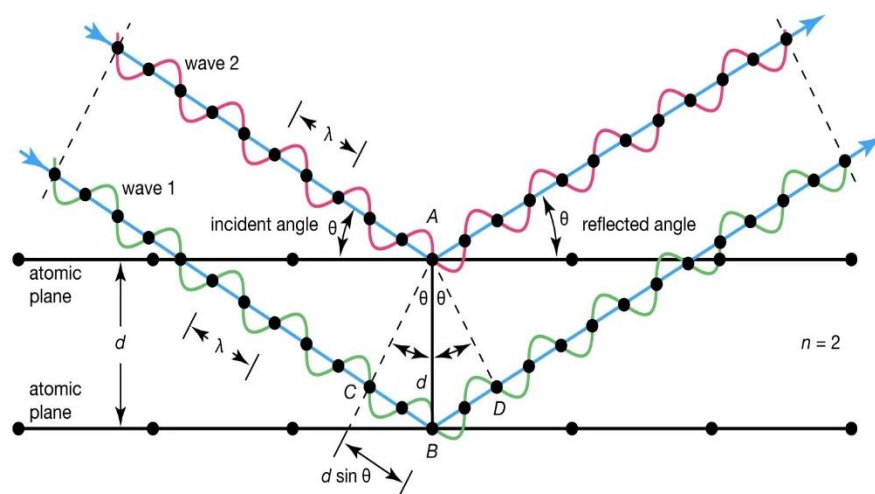


Figura 25. Reflexiones en los planos cristalinos durante la difracción de Bragg.

Existen diversas geometrías para obtener el patrón de difracción, ejemplo: variar el ángulo de incidencia del haz (θ) y el ángulo de dispersión (2θ), a la vez que se registra la intensidad dispersada (I) en función del ángulo de dispersión 2θ . Este proceso se puede realizar de dos maneras: variando la posición angular de la muestra respecto a la normal mientras se mantiene fija la fuente de rayos X, con el detector moviéndose en 2θ ; o manteniendo fija la muestra mientras se mueven la fuente y el detector en sentidos opuestos [64].

Un difractograma de RX recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes:

- Posición angular de los picos.
- Intensidad de pico: Las intensidades se pueden tomar como alturas de los picos o para trabajos de más precisión las áreas.
- Perfil de pico: La forma de los picos también proporciona información útil sobre la muestra analizada.

La Figura 26 compara un pico ideal con uno de cierto FWHM. Las diferencias entre un pico ideal y uno real en un patrón de XRD se deben a diversos factores. Los instrumentales, como la alineación óptica o la resolución del detector, pueden causar ensanchamiento o desplazamiento de los picos. En la muestra, el tamaño de cristalito pequeño genera picos más anchos debido a la limitación de coherencia cristalina, mientras que el microstrain introduce distorsiones en la red que también ensanchan y asimilan los picos. Los factores ambientales, como temperatura y humedad, pueden alterar ligeramente las posiciones o intensidades, afectando la calidad del patrón observado.

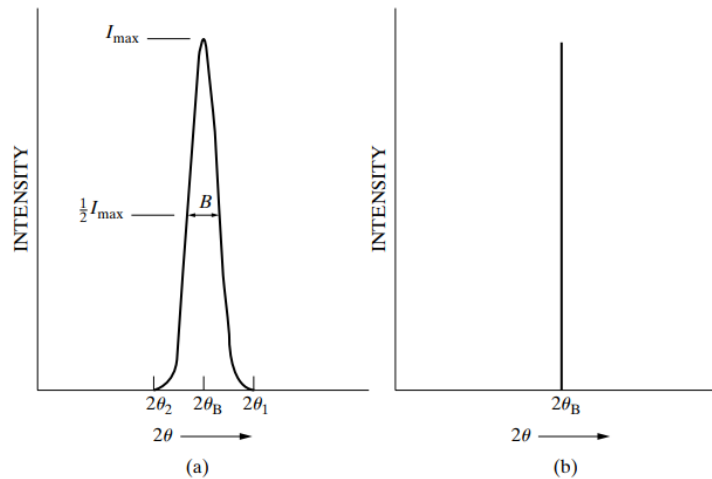


Figura 26. Comparación pico de XRD en condiciones reales (a) e ideales (b).

Posición de los picos de difracción

Como se mencionó anteriormente, los índices de Miller especifican el plano donde se produjo la difracción. La posición angular determina los índices de Miller, para obtener esta relación se debe combinar la Ley de Bragg y la ecuación para el espaciado aplicable al cristal particular de que se trate [61]. Por ejemplo, para un sistema cúbico:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (4)$$

$$\sin^2 \theta = (\lambda^2 / 4a^2)(h^2 + k^2 + l^2) \quad (5)$$

Para un haz monocromático y un cristal cúbico particular con arista de celda unidad a , esta ecuación nos relaciona el plano de difracción con la posición angular del máximo [64].

Si el cristal es tetragonal, con ejes a y c , entonces la ecuación general correspondiente es:

$$\sin^2 \theta = (\lambda^2 / 4)[(h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2] \quad (6)$$

Ecuaciones similares pueden obtenerse rápidamente para otros sistemas cristalinos.

Obtención de datos

Los datos a introducir para la obtención de la medición son los ángulos de inicio y fin, el tamaño de paso que impacta principalmente en la resolución: a menor tamaño de paso, mayor resolución. El tiempo de escaneo repercute en la relación señal - ruido, y su valor depende del tipo de análisis que se desee realizar.

2.6.1- Difractómetro X'Pert³ Powder

Para el estudio de la estructura cristalina de las muestras utilizaremos el difractómetro X'Pert³ Powder con el software Data Collector de PANalytical.

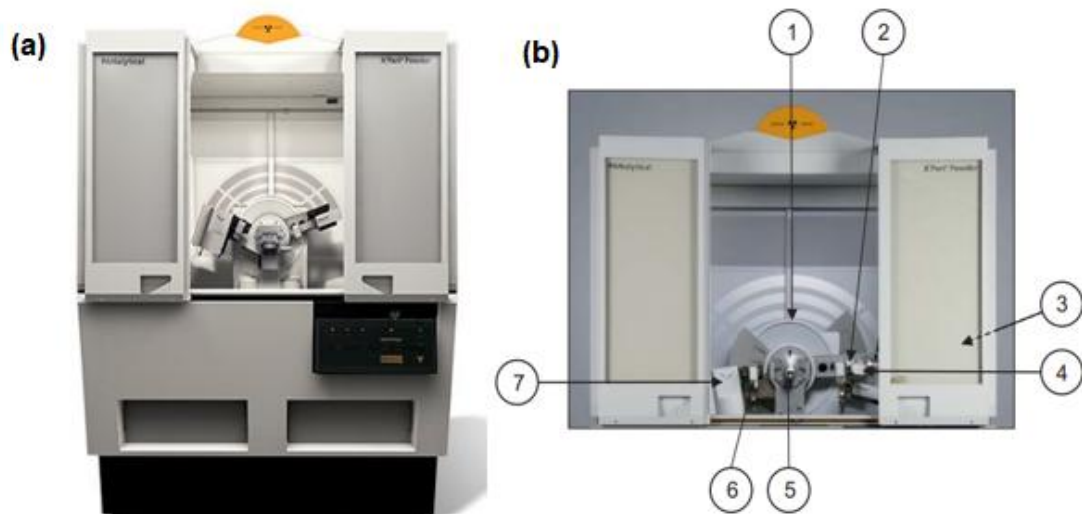


Figura 27. (a) Imagen completa del equipo. (b) Componentes básicos de la cabina superior.

En la Figura 27 (a) se muestra una imagen completa del instrumento. Este utiliza un ánodo de Cobre con longitud de onda $\lambda_{k\alpha_1} = 1.5405 \text{ \AA}$. Para las mediciones se utilizará una corriente de 40 mA y un voltaje de 45 kV.

La Figura 27 (b) señala algunos de los componentes básicos del difractómetro:

1. Goniómetro
2. Módulo óptico de haz difractado
3. Indicador de seguridad de movimiento (interior, no visible)
4. Detector
5. Portamuestras
6. Módulo óptico de haz incidente
7. Tubo de rayos X

2.7- ESPECTROSCOPIA UV-VIS

En la espectroscopía UV-Vis se emite radiación con longitudes de onda en el rango ultravioleta-visible, la cual interactúa con la muestra y como resultado ocurren fenómenos de dispersión, reflexión, transmisión y absorción. En el caso de la absorción, se debe a que la energía de un fotón se utiliza para promover estados electrónicos en el material, es decir, ocurre la transición de un electrón a un estado energético superior. Estos estados electrónicos están cuantizados y sus valores de energía dependen del elemento químico presente, por lo que esta técnica permite la identificación de materiales. Con las curvas de absorbancia también es posible medir el band gap (la energía necesaria para que un electrón pase de la banda de valencia a la de conducción. La energía total de una molécula comprende sus aspectos electrónicos, vibracionales y rotacionales.

$$E = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \quad (7)$$

Aplicando la ley de conservación de la energía podemos deducir fácilmente que el valor de la energía absorbida es igual a la diferencia energética entre

el estado excitado y el estado fundamental. La energía es $2\pi/\lambda$, lo que significa que, si absorbe una longitud de onda grande, la transición electrónica será entre estados cercanos.

Una banda de absorción exhibe dos aspectos fundamentales: su posición y su intensidad. La posición se relaciona con la longitud de onda de la radiación absorbida, es decir la diferencia de energía de los niveles de transición. La intensidad de la absorción está dada dos factores: la probabilidad de interacción para la absorción de la radiación (pueden ocurrir otros fenómenos) y la polaridad del estado excitado. La evaluación de la transmitancia de nuestra muestra a diferentes longitudes de onda es crucial para caracterizar ópticamente nuestras estructuras [61].

La transmitancia óptica se determina como la fracción de la radiación incidente que atraviesa el material. Esto matemáticamente se expresa como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (8)$$

donde I es la intensidad de la luz transmitida e I_0 la intensidad de la luz incidente.

La Figura 28 muestra el espectro electromagnético señalando la región visible por el ojo humano. En esta tesis estaremos utilizando longitudes de onda entre 190-900 nm.

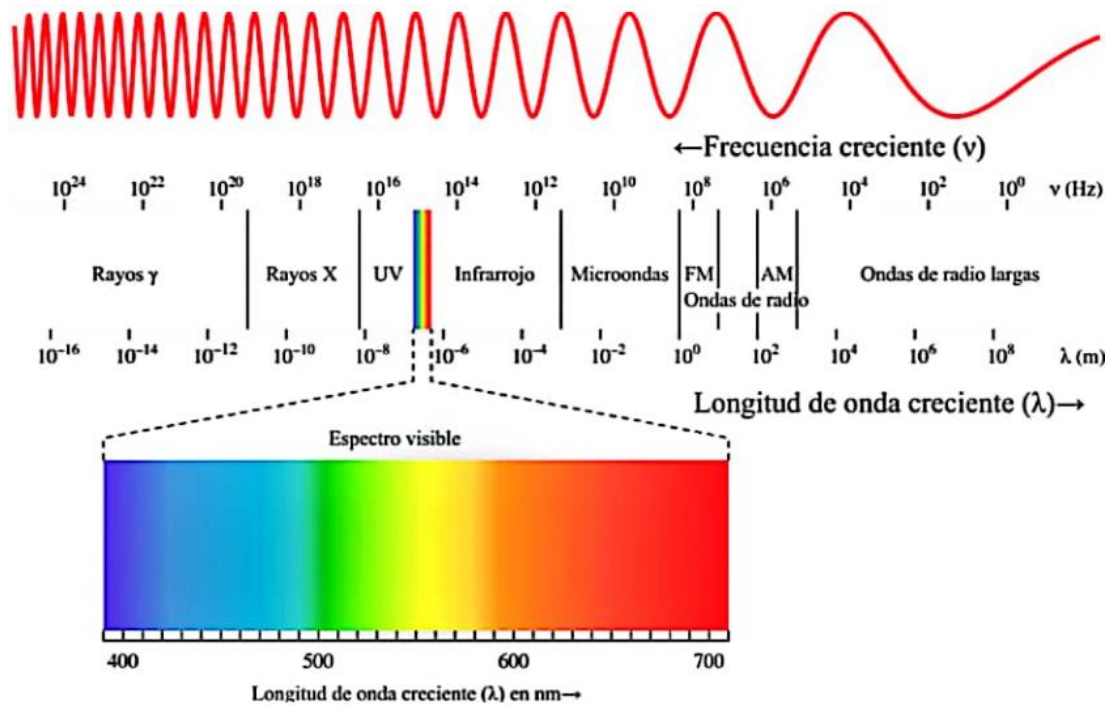


Figura 28. Espectro electromagnético.

La ley de Beer-Lambert es una relación empírica que relaciona la absorción de la luz con propiedades del material atravesado (Figura 29). Esta la podemos escribir como:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha d} = 10^{-\varepsilon dc} = 10^{-A} \quad (9)$$

Donde:

A es la absorbancia

I es la intensidad luminosa saliente

I₀ es la intensidad luminosa entrante

ε es la absortividad molar

d es el espesor de material atravesado

α es el coeficiente de absorción

c es la concentración de la sustancia que absorbe la luz

Teniendo en cuenta la relación (7), podemos escribir:

$$A = -\log (T)$$

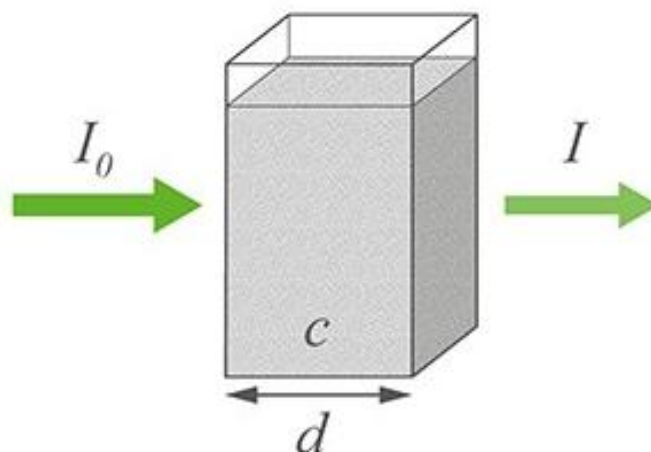


Figura 29. Haz incidente y transmitido que atraviesa una muestra de concentración c y espesor d .

Con el espectro de absorción de una muestra en la región Ultravioleta-Visible podemos determinar el ancho de la banda prohibida.

El band gap se refiere a la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, o a la cantidad de energía mínima que se le debe suministrar a un electrón para que realice este salto de una banda a otra.

El band gap difiere si el tipo de material es conductor, semiconductor o aislante; para un conductor la energía necesaria es baja, para el semiconductor es media y para el aislante muy alta.

2.7.1- Espectrofotómetro UV-Vis/NIR Jasco V-770

Para el estudio de las propiedades ópticas de las muestras utilizaremos el espectrofotómetro UV/VIS/NIR Jasco V-770 (Figura 30).



Figura 30. UV/VIS/NIR Jasco V-770.

El espectrofotómetro UV-Vis/NIR Jasco V-770 mide absorción, transmisión y reflectancia utilizando una lámpara de deuterio para UV y una halógena de tungsteno para Vis/NIR, garantizando alta precisión espectral. Además, con una esfera de integración, mide reflectancia difusa, dispersando la luz reflejada en todas direcciones.

3. RESULTADOS

3.1- PELÍCULAS DELGADAS DE ALUMINIO CRECIDAS A DISTINTAS CONDICIONES DE DEPÓSITO EN SPUTTERING

3.1.1 Películas depositadas a distintos tiempos

Se depositaron películas de aluminio sobre sustratos de vidrio BK7 (25x25 mm) mediante sputtering con magnetrones utilizando una cámara UHV Standard Spherical Chamber de Kurt J. Lesker, una fuente de Radiofrecuencias de 13.56 MHz y un target de Al en ambiente de Ar. El target de Al presenta 99.99 % de pureza, 2 pulgadas de diámetro y 0.25 de espesor.

El target fue limpiado mediante presputtering de 40 minutos, la superficie de los sustratos se trató con Ar.

Con la ayuda de una bomba mecánica y una turbomolecular llegamos a una presión base de $4.5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Inyectamos 40 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm) de Ar con lo cual se llegó a una presión de trabajo de $5.0 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Tabla 1. Condiciones de depósito para análisis de propiedades de películas crecidas a distintos tiempos.

Parámetro de depósito	Valor
Tiempo de depósito (min)	5, 10, 15, 20
Presión de trabajo (mTorr)	5.0
Flujo de argón (sccm)	40
Distancia target-sustrato (cm)	8
Potencia (W)	150

La Figura 31 muestra los resultados obtenidos de XRD para las muestras de Al crecidas a distintos tiempos de depósito (Tabla 1), utilizando una potencia de 150 W y 40 sccm como flujo de Ar. Como se puede observar a medida que aumenta el tiempo de depósito, aumenta la intensidad de las reflexiones de Bragg. Mediante la ley de Bragg y la fórmula de Scherrer determinamos el tamaño de cristalito y el microstrain para cada pico obteniendo los resultados mostrados en la Figura 32. A medida que aumenta el tiempo de depósito también aumenta el tamaño de cristalito y disminuye el microstrain, es decir se favorece la organización atómica para formar estructuras más cristalinas a medida que se incrementa el tiempo de depósito.

Mediante el software X'Per HighScore Plus de Panalytical indexamos los picos utilizando las bases de datos del International Centre for Diffraction Data (ICCD), determinamos las posiciones de las reflexiones y el FWHM (Full Width at Half Maximum) de cada pico.

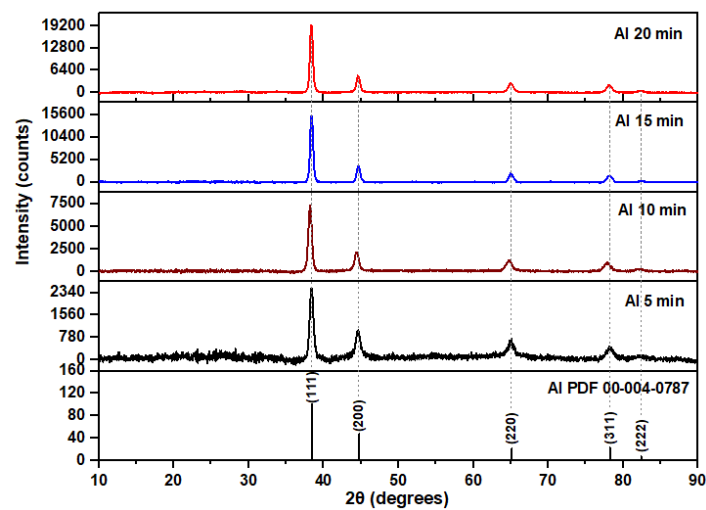


Figura 31. Patrones de difracción para muestras crecidas a distintos tiempos de depósito.

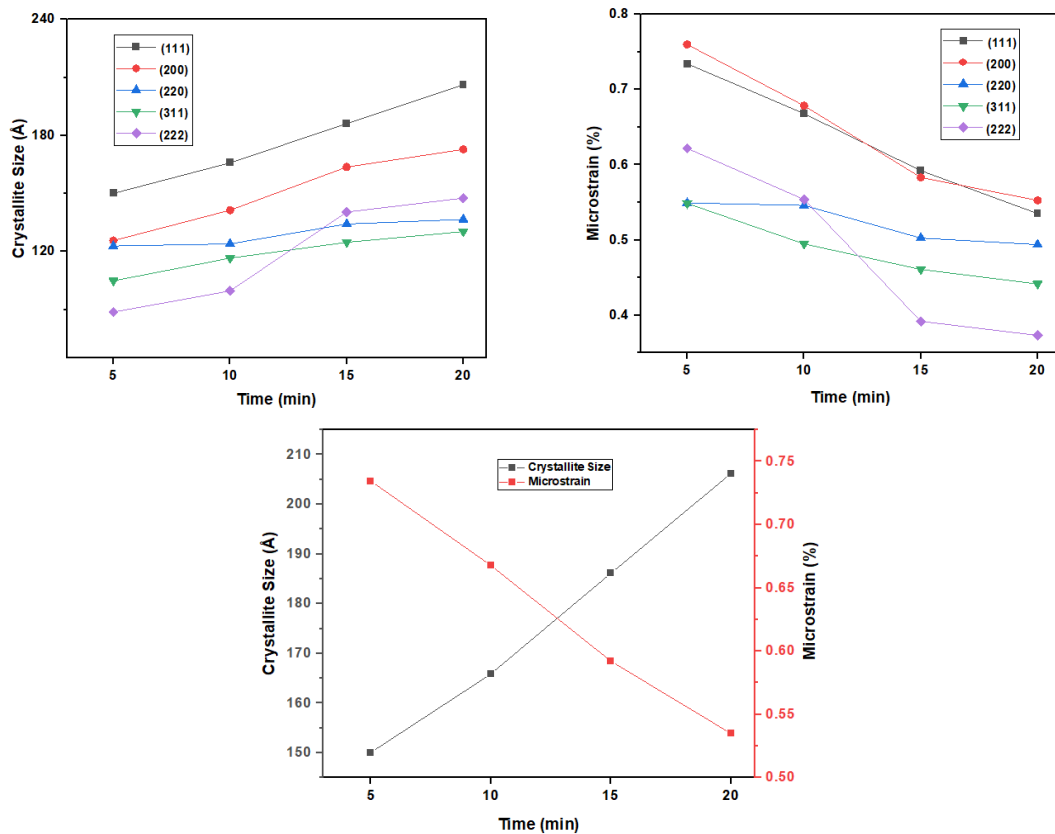


Figura 32. Dependencia del tamaño de cristalito y el microstrain con el tiempo de depósito para todas las reflexiones de Bragg (arriba) y para el pico (111) (debajo).

3.1.2 Películas depositadas a distintas potencias

La Tabla 2 muestra las condiciones de depósito para el estudio de la dependencia de las propiedades de las películas con la potencia.

Tabla 2. Condiciones de depósito para análisis de propiedades de películas crecidas a distintas potencias.

Parámetro de depósito	Valor
Potencia (W)	120, 140, 180
Presión de trabajo (mTorr)	5.0
Flujo de argón (sccm)	40
Distancia target-sustrato (cm)	9
Tiempo de depósito (min)	15

3.1.2.1 Propiedades Cristalográficas

Al igual que en los resultados anteriores, la estructura cristalina de las películas delgadas se estudió mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro X'Pert3 Powder de Malvern Panalytical, operando con una fuente Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a 45 kV y 40 mA.

Los difractogramas de rayos X de las películas delgadas de Al sintetizadas bajo diferentes condiciones de potencia RF se muestran en la Figura 33. La estructura cristalina de las películas correspondió a un sistema cúbico centrado en las caras con grupo espacial Fm-3m (PDF 00-004-0787). Se observaron los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) en todas las películas delgadas. Se obtuvo una mayor relación señal-ruido (S/N) al aumentar la potencia RF, lo cual se debe a la energía con la que las especies depositadas por pulverización llegan a la superficie del sustrato.

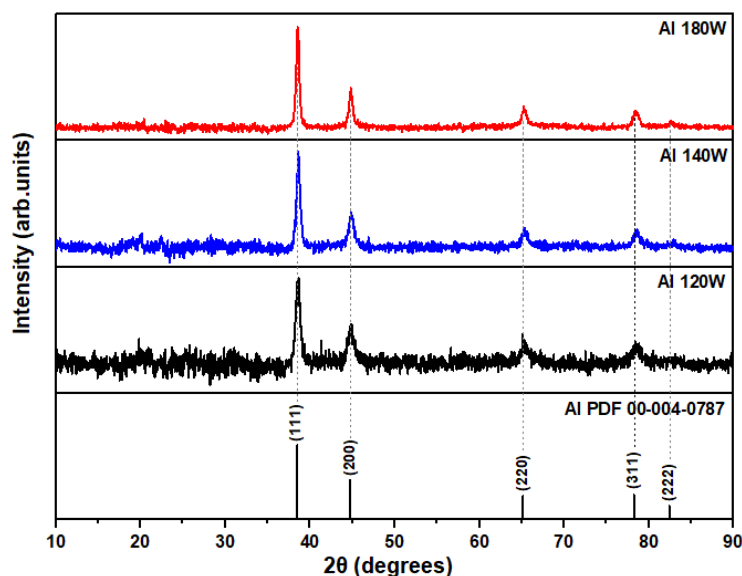


Figura 33. Difractogramas de RX para las películas de Al obtenidas a distintas potencias de depósito.

El tamaño del cristalito se calculó utilizando la ecuación de Scherrer. La Figura 34 muestra la variación del tamaño del cristalito y la microdeformación con la potencia. El aumento de la potencia RF resultó en mayores tamaños

de cristalito y menores microdeformaciones para cada plano de difracción presente en la Figura 33. La mayor calidad cristalina de las películas está relacionada con la potencia de deposición, ya que las especies depositadas llegan con mayor energía cinética, lo que resulta en una mayor transferencia de calor al colisionar con el sustrato. Esta energía térmica adicional favorece la coalescencia de los granos, formando películas más densas con mayor cristalinidad.

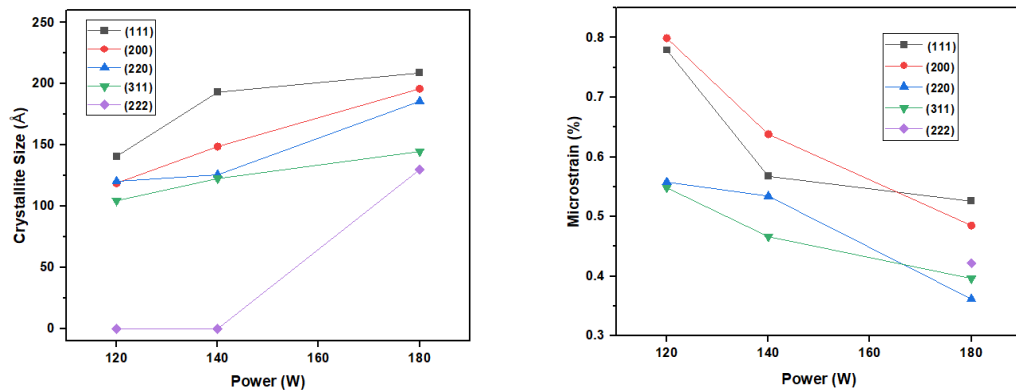


Figura 34. Dependencia del tamaño de cristalito respecto a la potencia RF para los planos de difracción observados en las películas delgadas de Al.

3.1.1.2 Propiedades Morfológicas

La morfología de las películas delgadas de Al se estudió mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Las imágenes de FESEM se presentan en la Figura 35. Las películas delgadas de Al depositadas muestran las características de las películas delgadas obtenidas por sputtering, es decir, películas densas y uniformes con alta calidad cristalina (ver Figuras 35 a-c). Las Figuras 35 (d-f) muestran la superficie de las películas a mayores aumentos. Se aprecia un incremento del tamaño de grano a medida que aumenta la potencia. Los histogramas del tamaño de grano con un ajuste a la distribución log-normal se muestran en las Figuras 35 (g-i). Utilizando el software Image J, se determinó el tamaño medio de grano para las películas delgadas de Al sintetizadas con 120, 140 y 180 W, resultando en 34.6 nm,

37.9 nm y 59.7 nm, respectivamente. La dispersión del tamaño de grano se analizó mediante la desviación estándar de la distribución log-normal ajustada. En este caso, las películas depositadas con 120, 140 y 180 W presentaron desviaciones estándar de 13.0, 15.7 y 22.6 nm, respectivamente. El incremento del tamaño de grano y su dispersión está relacionado con la potencia utilizada durante la deposición, ya que proporciona a las especies pulverizadas energía suficiente para depositarse en el sustrato de vidrio. A medida que la potencia incrementa, más energía está disponible para las especies y, al depositarse, la energía extra se transforma en calor, permitiendo la recristalización de la superficie y reduciendo la energía interna del material al formar películas más densas con granos más grandes, es decir, reduciendo los límites de grano.

Los espectros EDS se pueden encontrar en las Figuras 35 (j-l), donde se detectó Al en la superficie de estudio. También se detectaron elementos como O, Na, Mg, Si y Ca, los cuales están presentes en la composición del sustrato de vidrio.

El espesor de las películas delgadas se midió mediante imágenes transversales de FESEM. Las Figuras 36 (a-c) muestran el espesor de las películas delgadas de Al sintetizadas utilizando 120, 140 y 180 W, respectivamente. El espesor aumentó con la potencia RF de 170 nm para 120 W a 253 nm y 356 nm al usar 140 y 180 W.

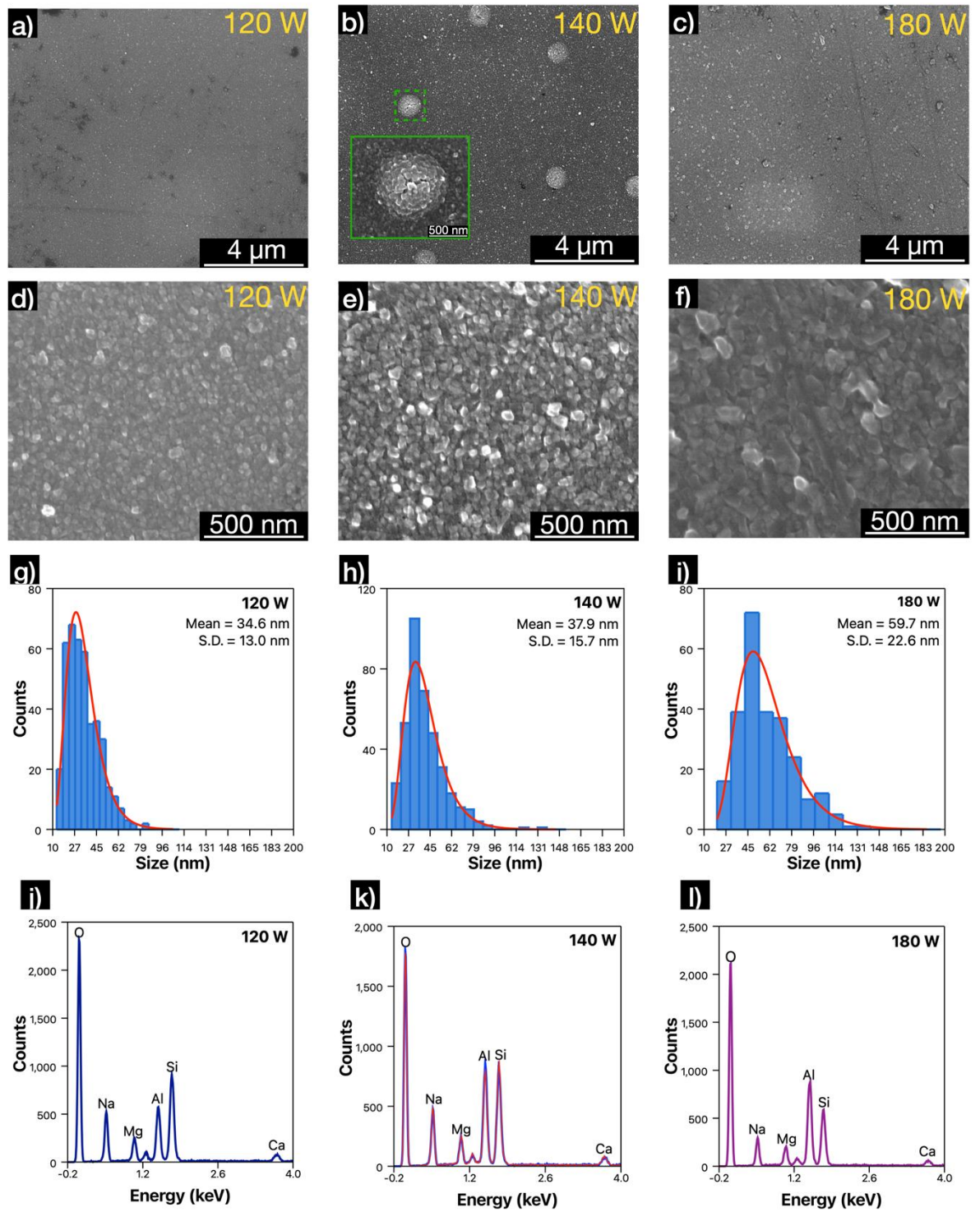


Figura 35. (a-f) Imágenes FESEM de películas delgadas de Al sintetizadas a 120, 140 y 180 W. (g-i) Distribución del tamaño de grano. (j-l) Espectros EDS.

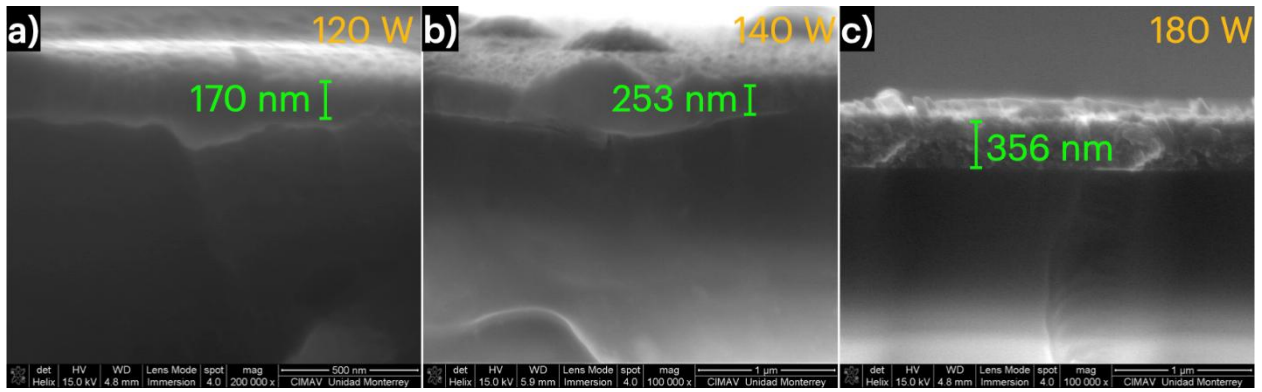
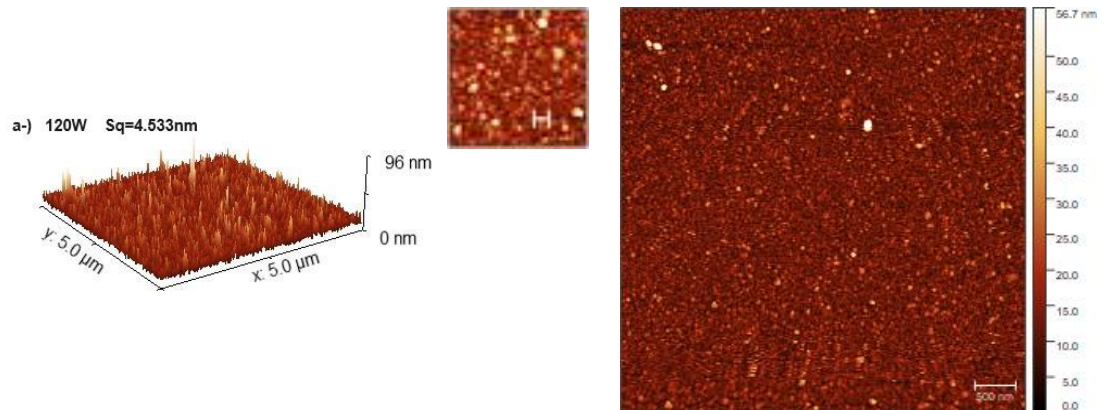


Figura 36. (a-c) Imágenes transversales de FESEM para las películas delgadas de Al sintetizadas a 120, 140 y 180 W, respectivamente.

La Figura 37 (a-c) muestra las imágenes 3D y 2D obtenidas mediante AFM. A medida que aumenta la potencia RF, se observa una mayor coalescencia de los granos. Esto resultó en películas más densas con granos más grandes y menos límites de grano. Este resultado coincide con el incremento del tamaño de cristalito observado por XRD.



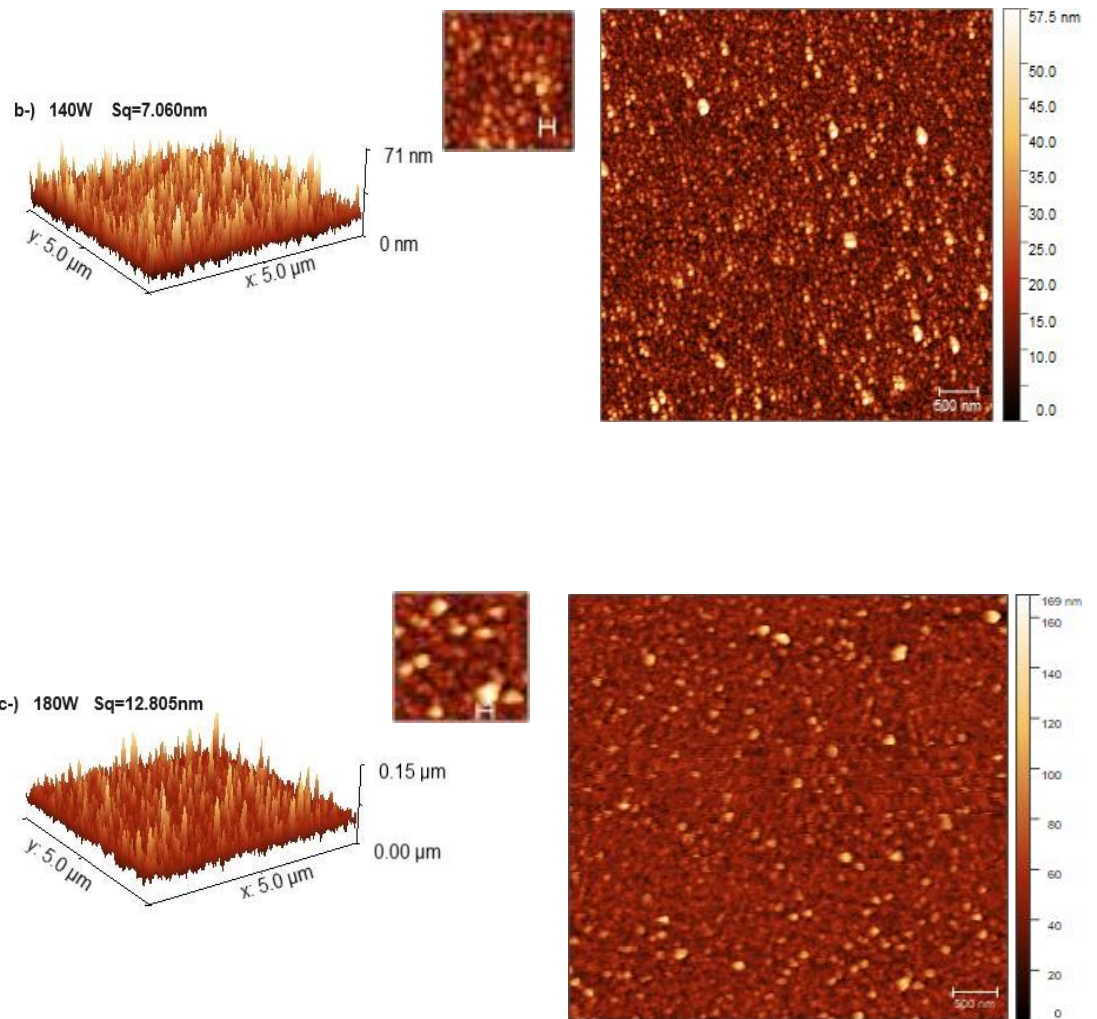


Figura 37. Imágenes AFM para las películas delgadas de Al sintetizadas a) 120, b) 140 y c) 180 W.

Los histogramas del tamaño de grano, con un ajuste a la distribución log-normal se muestran en la Figura 38. Los tamaños medios de grano de las películas delgadas de Al fueron 29.7 nm, 35.6 nm y 54.4 nm, con desviaciones estándar de 10.1 nm, 16.1 nm y 22.1 nm, para las potencias de depósito de 120 W, 140 W y 180 W, respectivamente.

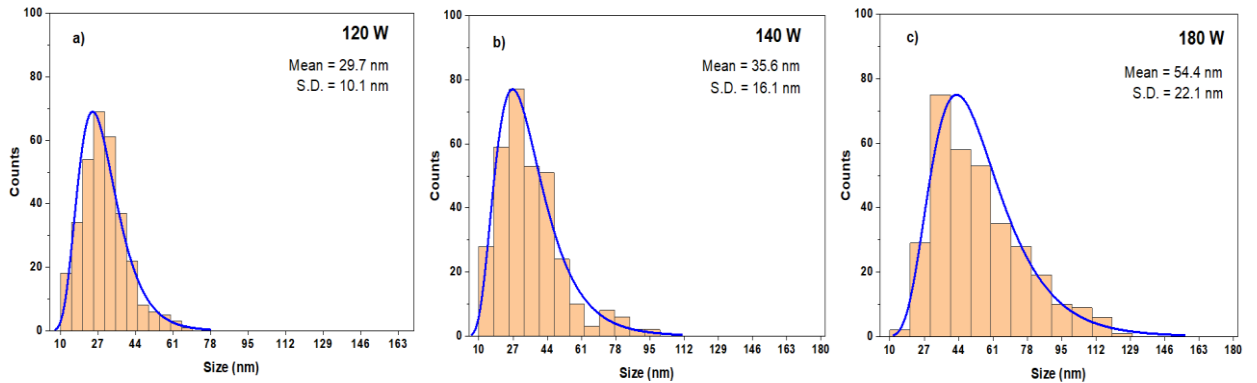


Figura 38. Distribución del tamaño de grano de las películas delgadas de Al crecidas a 120, 140 y 180 W.

La Figura 39 exhibe el desarrollo del espesor y la rugosidad RMS de las películas delgadas con respecto a la potencia RF utilizada durante la deposición. Se obtuvieron mayores espesores y rugosidades a mayores potencias. Cuando la potencia de RF aumentó de 120 a 180 W, el espesor de las películas delgadas de Al cambió de 163 a 328 nm, mientras que la rugosidad aumentó de 4.50 a 17.09 nm. La Tabla 3 resume el espesor obtenido, la tasa de deposición y la rugosidad RMS.

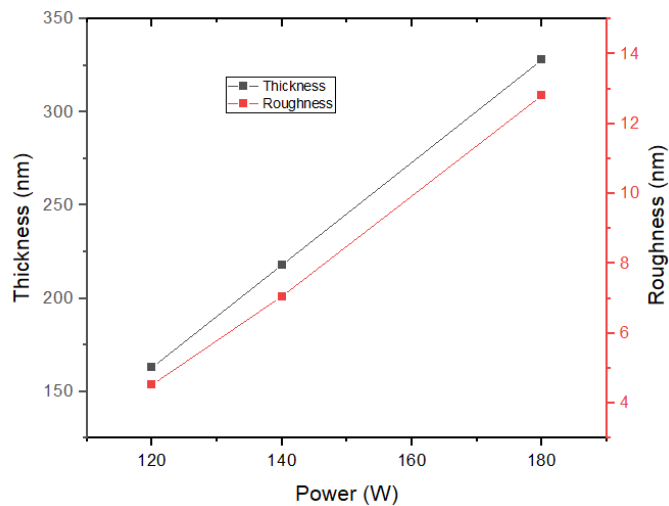


Figura 39. Comportamiento del espesor y la rugosidad RMS para películas crecidas a distintas potencias de RF.

Tabla 3. Propiedades morfológicas de las películas delgadas de Al sintetizadas bajo diferentes condiciones de potencia RF.

	Potencia (W)		
	120	140	180
Espesor (nm)	163	218	328
Tasa de depósito (nm/min)	10.87	14.53	21.87
Rugosidad Cuadrática Media (nm)	4.53	7.06	12.80

A modo resumen: Se observa que el aumento de la potencia produce iones Ar⁺ con mayor energía cinética, lo que resultó en una mayor transferencia de momento desde los cationes hacia las especies pulverizadas, incrementando la temperatura del blanco. La mayor energía cinética de las especies pulverizadas influye en la tasa de depósito y el espesor de las películas de Al; por lo tanto, al aumentar la potencia, las tasas de deposición aumentaron y se obtuvieron películas más gruesas. Al colisionar con el sustrato de vidrio, la mayor energía de las especies de Al pulverizadas resultó en una mayor transferencia de calor, lo que favoreció la recristalización del material, donde se observaron la coalescencia de granos (ver Figura 35) y una mayor calidad cristalina de las películas (ver Figura 34).

3.1.2.3 Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas de las películas de Al fueron estudiadas mediante espectroscopía UV-Vis-NIR usando un modelo V-750 de Jasco. La reflectancia de las películas se muestra en la Figura 40. Las películas delgadas presentaron una alta reflectancia (por encima del 60%) en el rango visible del espectro electromagnético (380-750 nm). Es bien sabido que las propiedades estructurales y morfológicas tienen un impacto directo en las propiedades ópticas. En este caso, a medida que aumenta la potencia RF, se obtienen películas de Al con mayor cristalinidad y tamaño de grano.

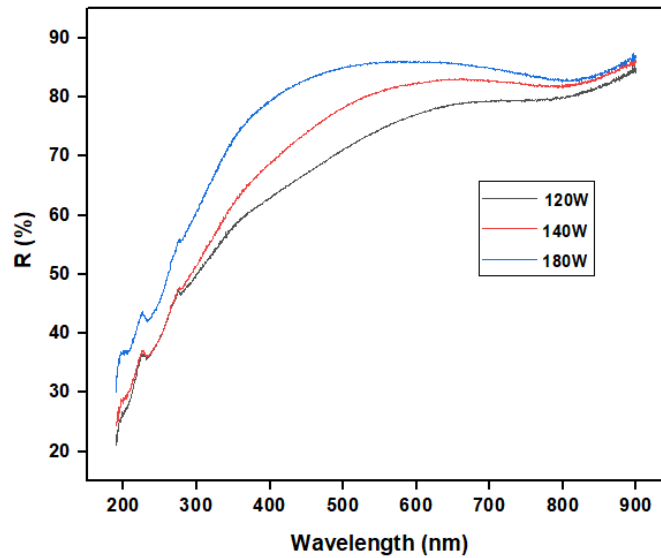


Figura 40. Reflectancia difusa de las películas delgadas de Al sintetizadas bajo diferentes condiciones de potencia.

3.1.3 Películas de Al depositadas a distinta distancia target- sustrato

La Tabla 4 muestra las condiciones de depósito utilizadas para la síntesis de las películas crecidas a diferente distancia target-sustrato:

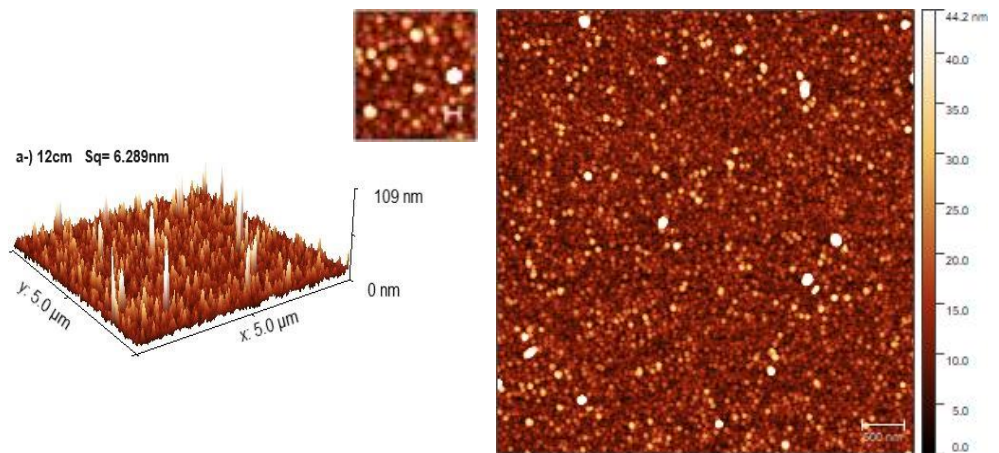
Tabla 4. Condiciones de depósito para análisis de propiedades de películas crecidas a distinta distancia target-sustrato.

Parámetro de depósito	Valor
Distancia target-sustrato (cm)	6, 9, 12
Presión de trabajo (mTorr)	5.0
Flujo de argón (sccm)	40
Tiempo de depósito (min)	15
Potencia (W)	150

La técnica de AFM nos permitió caracterizar la superficie de las películas, así como su espesor.

La Figura 41 muestra las imágenes 3D y 2D de AFM de las películas, así como los valores de rugosidad cuadrática media obtenidos, por su parte la Figura 42 muestra la dependencia de la rugosidad y el espesor con la distancia target-sustrato.

Las Figuras 41 y 42 evidencian una disminución de la rugosidad, el tamaño de grano y el espesor al aumentar la distancia target – sustrato. Cuando esta distancia se incrementa, los átomos erosionados realizan mayor recorrido hasta depositarse, lo que hace que aumente el número de colisiones en su trayectoria y disminuya tanto la energía cinética con que llegan al sustrato o a la película en crecimiento, como el número de estos que recorren todo el trayecto hasta depositarse. A menor distancia target-sustrato, disminuye el tiempo de acomodado de los átomos en el sustrato antes de arribar los siguientes átomos, lo que provoca un aumento en la rugosidad de la superficie.



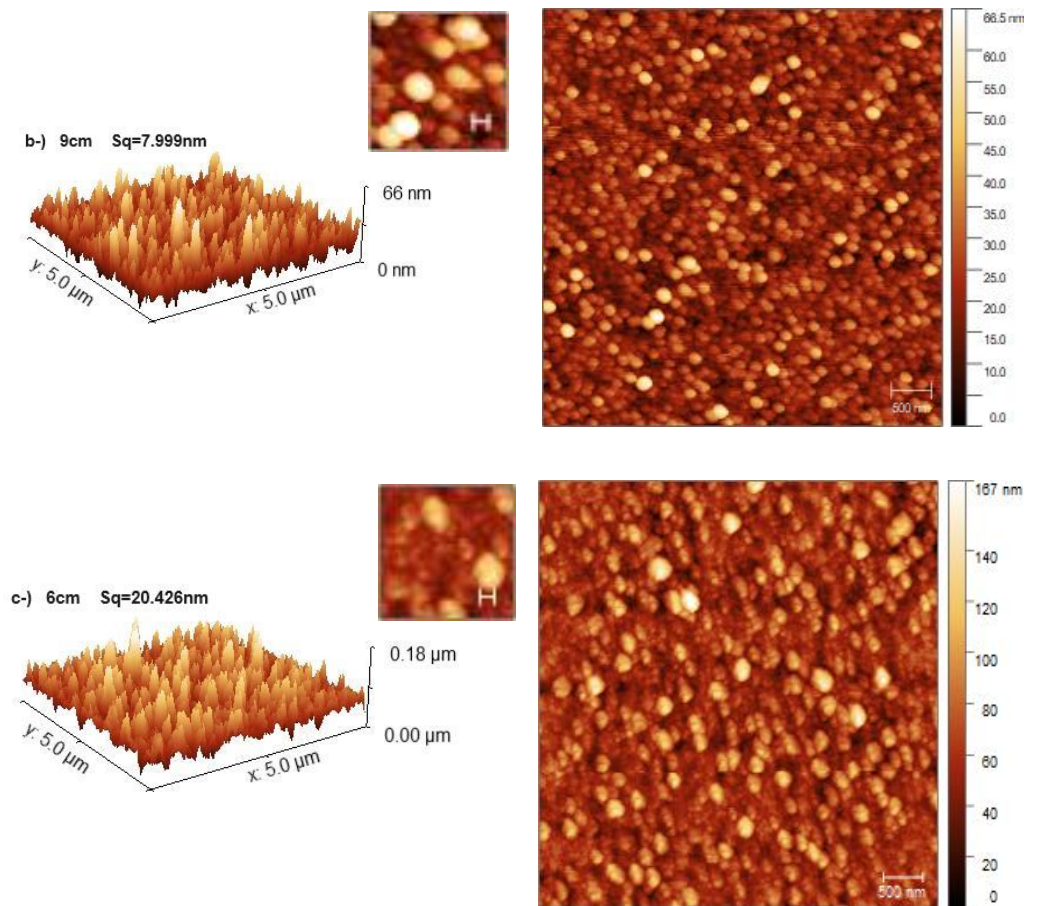


Figura 41. Imágenes 3D y 2D de AFM de películas crecidas a diferentes distancias target-sustrato, y valores de rugosidad cuadrática media obtenidos. El inset 2D presenta una escala de 100 nm.

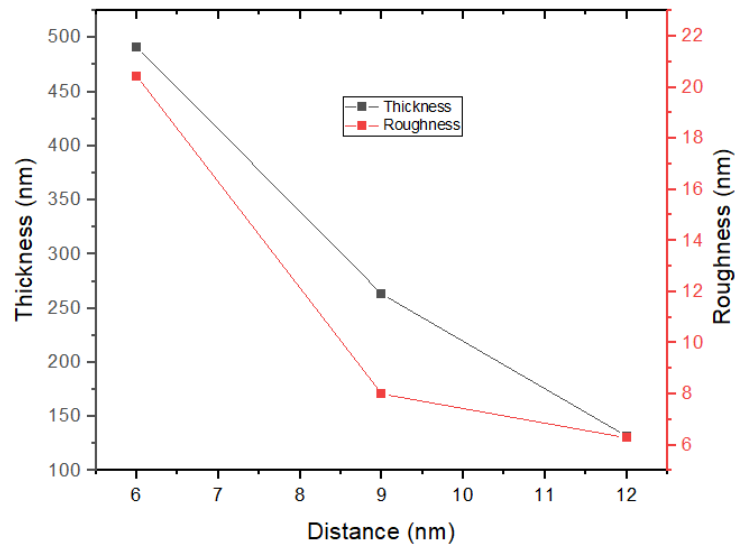


Figura 42. Disminución del espesor y la rugosidad de las películas al incrementar la distancia target-sustrato.

Con ayuda de los softwares Image J and Origin, se realizaron los Histogramas de tamaño de grano, con ajuste a una distribución log-normal como se muestra en la Figura 43. Podemos evidenciar un aumento del tamaño de grano y una distribución más homogénea a menor distancia target-sustrato, obteniendo valores medios de tamaño de grano de 30.4, 53.7 y 142.0 nm para 12, 9 y 6 cm, respectivamente.

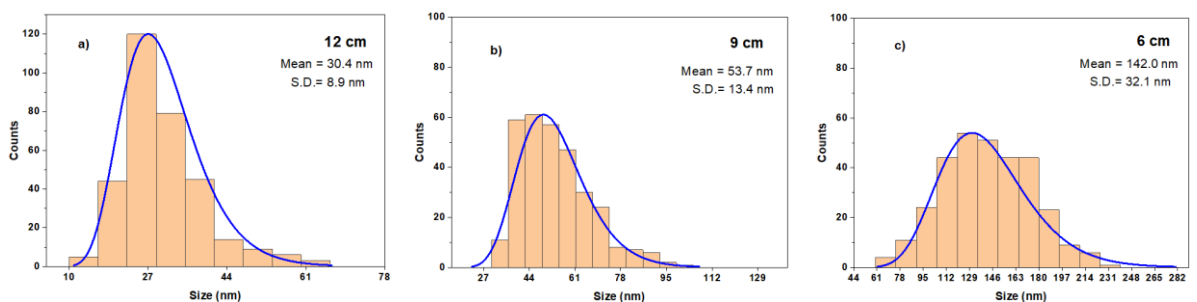


Figura 43. Histogramas de tamaño de grano con ajuste a distribución log-normal.

3.1.3.2 Patrones de difracción y propiedades ópticas

Se analizaron los patrones de difracción de las películas crecidas a distinta distancia target-sustrato.

La Figura 44 muestra los patrones de difracción obtenidos. Estos corresponden a un sistema cúbico con grupo espacial Fm-3m.

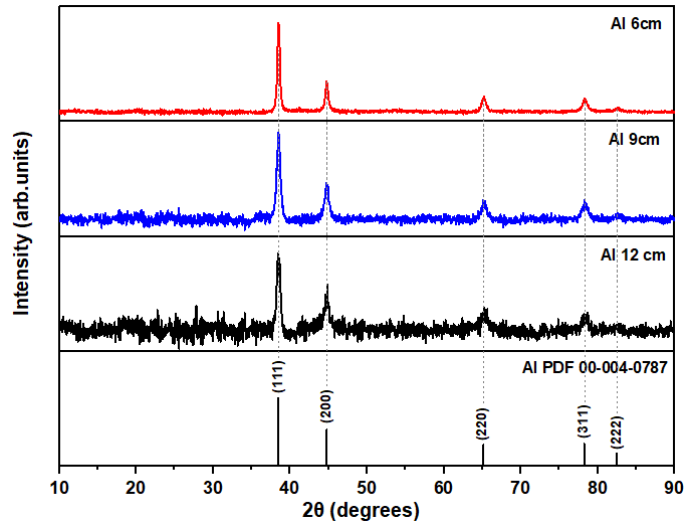


Figura 44. Patrones de XRD de las muestras de Al crecidas a distintas distancias target-sustrato.

El aumento del tamaño de grano y del calentamiento intencional del sustrato al disminuir la distancia target-sustrato, causa un incremento del tamaño de cristalito (Figura 45) para cada una de las familias de planos presentes en la Figura 44.

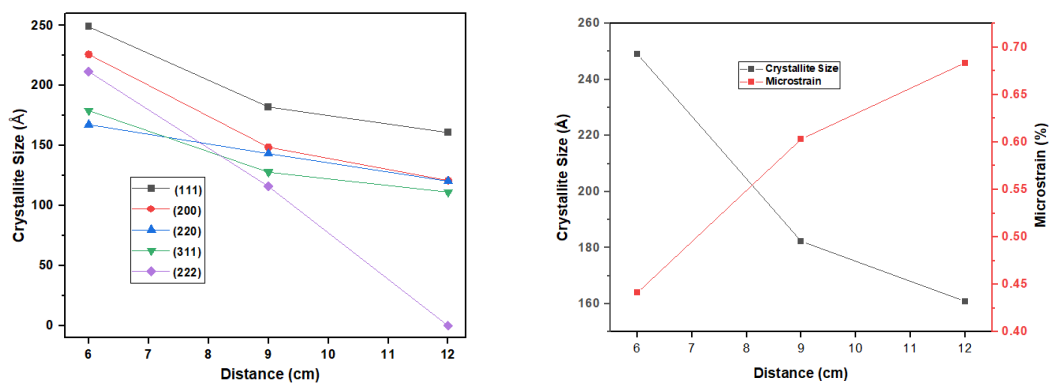


Figura 45. Disminución del tamaño de cristalito con la distancia target-sustrato para cada familia de planos (hkl) (izquierda). Tamaño de cristalito y microstrain para la reflexión (111) (derecha).

Se estudió la Reflectancia de las películas de Al mediante UV-Vis en el rango de longitudes de onda de 190 a 900 nm.

La Figura 46 muestra los resultados obtenidos. No se muestra una dependencia considerable de la reflectancia con la distancia target-sustrato, la película menos reflectora resultó ser la más alejada del target.

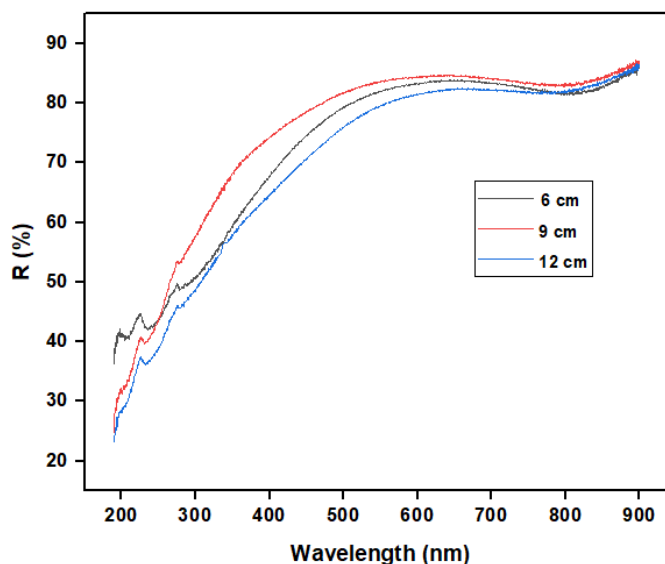


Figura 46. Reflectancia difusa de películas crecidas a distinta distancia target-sustrato.

3.1.4 Películas de Al y Al₂O₃ crecidas a distintas tasas de flujo de Ar y O₂

Se crecieron 7 películas, de ellas 3 utilizando solo Ar y 4 con Ar y O₂ como gases.

La Tabla 5 muestra las condiciones de depósito utilizadas para las películas de Al a distintos flujos de Ar. Por su parte, la Tabla 6 muestra los parámetros utilizados en el depósito de las películas de Al₂O₃.

Tabla 5. Condiciones de depósito para análisis de propiedades de películas crecidas a distintos flujos de Ar.

Parámetro de depósito	Valor
Flujo de argón (sccm)	20, 40, 60
Presión de trabajo (mTorr)	3.5, 5.0, 7.0
Flujo de oxígeno (sccm)	0

Distancia target-sustrato (cm)	9
Tiempo de depósito (min)	15
Potencia (W)	150

Tabla 6. Condiciones de depósito para análisis de propiedades de películas de Al_2O_3 crecidas a distintos flujos de O_2 .

Parámetro de depósito	Valor
Flujo de oxígeno (sccm)	0.6, 1.0, 1.4, 5.0
Presión de trabajo (mTorr)	5.0, 5.1, 5.2, 5.5
Flujo de argón (sccm)	50
Distancia target-sustrato (cm)	9
Tiempo de depósito (min)	30
Potencia (W)	270

3.1.4.1 Morfología de la superficie y espesor de películas delgadas de Al

La Figura 47 muestra las imágenes 2D y 3D de AFM obtenidas para estas películas, así como la rugosidad cuadrática media. La película más rugosa, así como la de mayor tamaño de grano fue obtenida para 40 sccm de Ar (Tabla 5). La Figura 48 evidencia un aumento del espesor con el flujo de Ar, es decir se incrementa la tasa de depósito al aumentar la cantidad de gas erosionador, esto está dado por el hecho que, al aumentar la cantidad de átomos de Ar, serán más los iones que pulverizarán el target, lo que se traduce en un aumento en el número de átomos erosionados que llegan a depositarse en el sustrato.

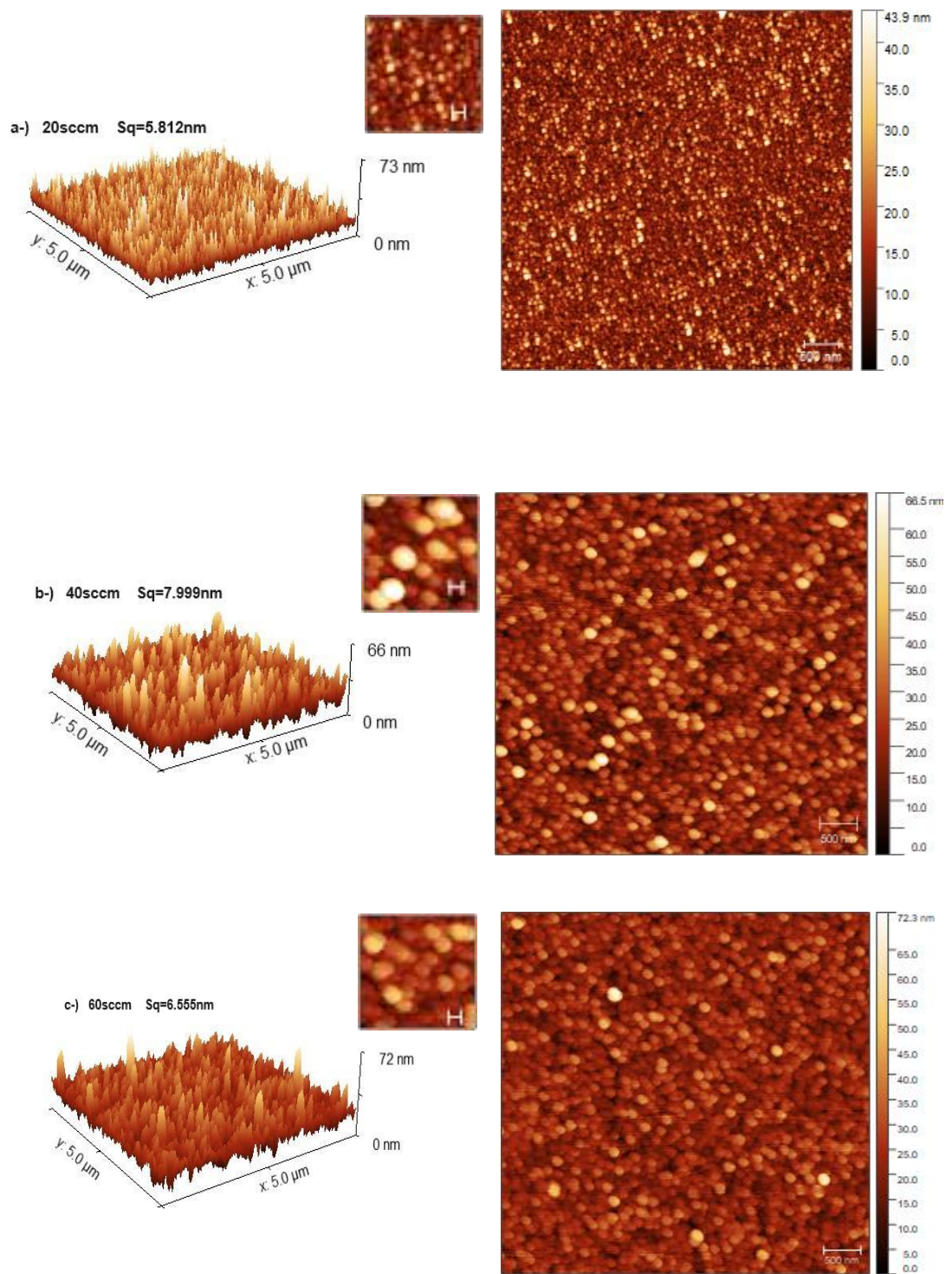


Figura 47. Imágenes 3D y 2D de AFM de películas crecidas a diferentes flujos de Ar. El inset 2D presenta una escala de 100 nm.

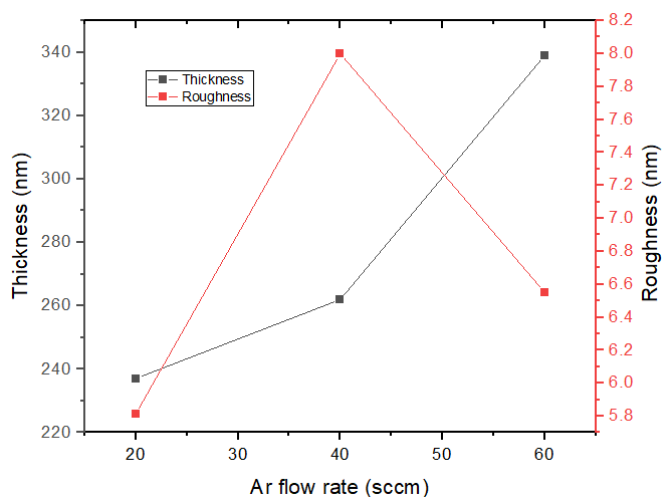


Figura 48. Comportamiento del espesor y la rugosidad de las películas crecidas a distinto flujo de Ar.

De acuerdo con la Figure 49, la película crecida a 40 sccm de Ar es la de mayor tamaño medio de grano.

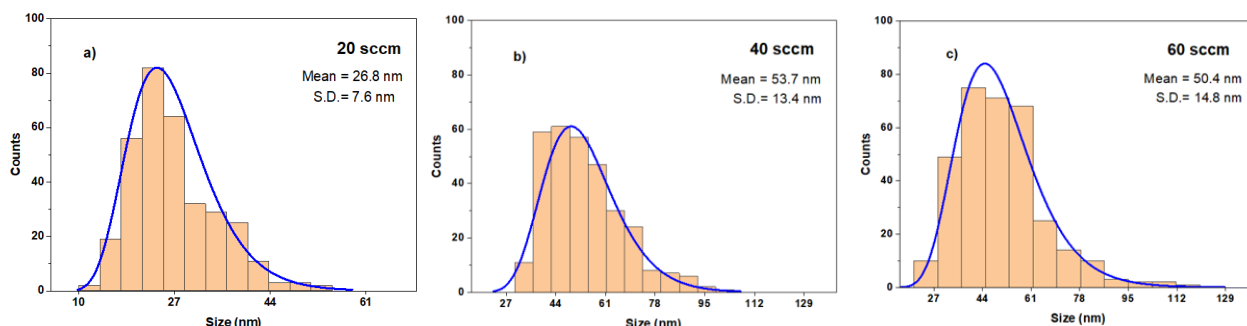


Figura 49. Histogramas de tamaño de grano con ajuste a distribución log-normal para películas de Al crecidas a distinto flujo de Ar.

3.1.4.2 Propiedades cristalográficas de las películas de Al

La Figura 50 muestra los patrones de difracción obtenidos para las películas depositadas utilizando los parámetros mostrados en la Tabla 5.

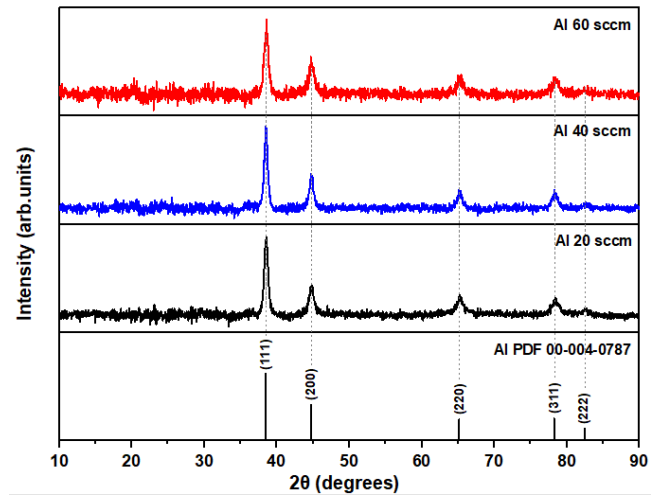


Figura 50. Patrones de XRD de las muestras de Al crecidas a distintos flujos de Ar.

La película sintetizada a 40 sccm de Ar presenta mayor tamaño de grano, lo que se traduce en una mejora de las propiedades cristalinas, como el tamaño de cristalito (Figura 51). Los granos más pequeños se fusionan formando granos más grandes, lo que hace que la estructura cristalina se vuelva más uniforme y con menos límites de grano.

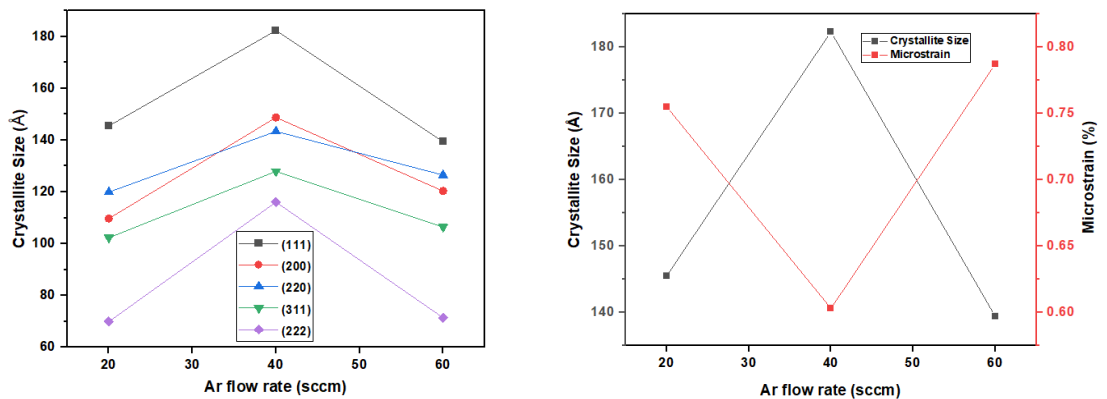


Figura 51. Comportamiento del tamaño de cristalito con el flujo de Ar para cada familia de planos (hkl) (izquierda). Tamaño de cristalito y microstrain para (111) (derecha).

3.1.4.3 Propiedades cristalográficas de las películas de Al_2O_3

Se estudiaron las propiedades cristalinas de películas de Al_2O_3 crecidas con target de Al en ambiente de Ar y O_2 , a distintos flujos de O_2 . La tabla 6 muestra los parámetros de depósito utilizados.

En la Figura 52 se muestran los patrones de difracción obtenidos, podemos apreciar una disminución considerable de las propiedades cristalinas al aumentar la cantidad de oxígeno, la formación de nuevos compuestos puede alterar la estructura cristalina original de la muestra, la introducción de átomos de oxígeno perturba la disposición ordenada de los átomos en la red cristalina. Para las películas cristalinas, el ajuste con la Base de Datos de ICCD corresponde a aluminio con sistema cúbico y grupo espacial Fm-3m. En la Figura 53 podemos apreciar una disminución del tamaño de cristalito al aumentar la cantidad de O_2 .

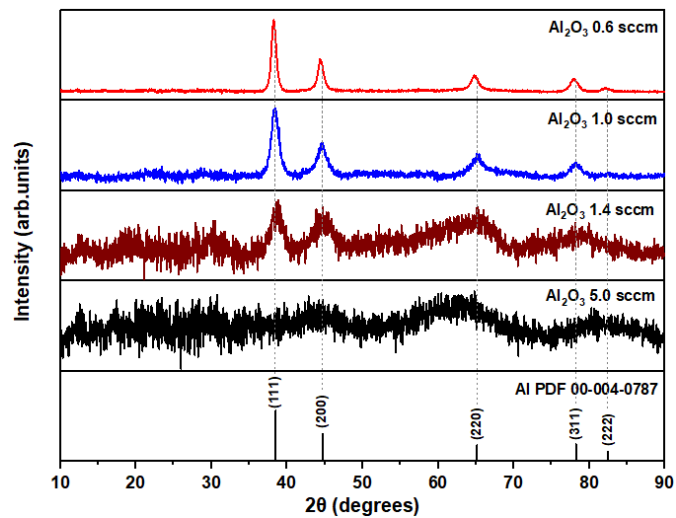


Figura 52. Patrones de XRD de las muestras de Al_2O_3 crecidas a distintos flujos de O_2 .

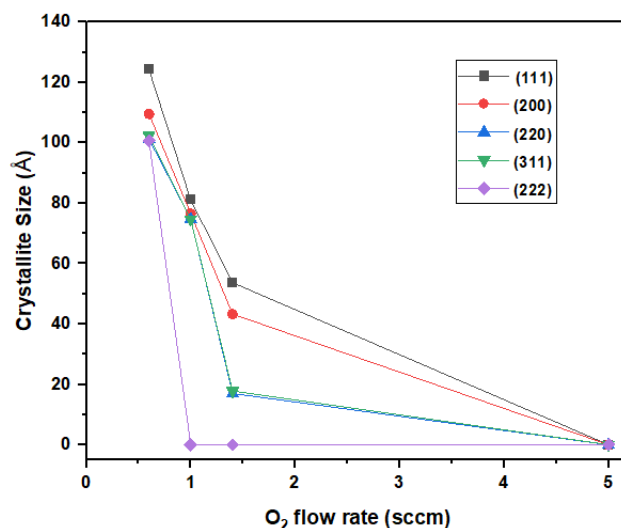


Figura 53. Comportamiento del tamaño de cristalito con el flujo de O₂ para cada familia de planos (hkl).

Como podemos observar en la Figura 52, a poco flujo de oxígeno, el patrón de XRD corresponde a aluminio metálico, con pequeño corrimiento angular, a mayor cantidad de oxígeno se forma alúmina, pero amorfa.

En la Figura 54 aumentamos considerablemente la potencia y utilizamos una fuente de DC y 5 sccm de flujo de oxígeno, con la idea de obtener óxido de aluminio cristalino, sin embargo, como se puede observar, debido a la alta tasa de depósito y erosión del target, obtuvimos aluminio metálico con poca oxidación.

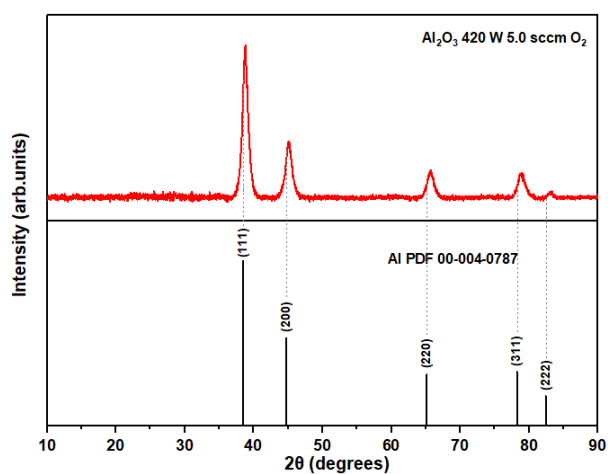


Figura 54. Patrón de difracción de muestra depositada con target de Al en ambiente de Ar y O₂ a una potencia de 420 W.

3.1.4.4 Propiedades ópticas de las películas de Al_2O_3

Las propiedades ópticas de estas películas dependen fuertemente del flujo de O_2 . En la Figura 55 podemos observar que la película crecida a mayor flujo de oxígeno (5 sccm) tiene una transmitancia de casi 100% en todo el rango estudiado, mientras las películas sintetizadas a 0.6, 1.0 y 1.4 sccm tienen una transmitancia de casi 0%. Por otra parte, la película más oxidada presenta una reflectancia considerablemente menor, precisamente porque casi toda la luz incidente se transmite (Figura 56).

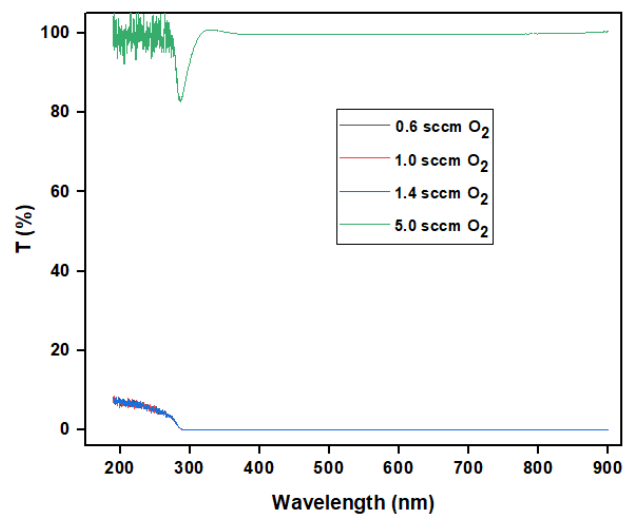


Figura 55. Transmitancia de películas de Al_2O_3 crecidas a distintos flujos de O_2 .

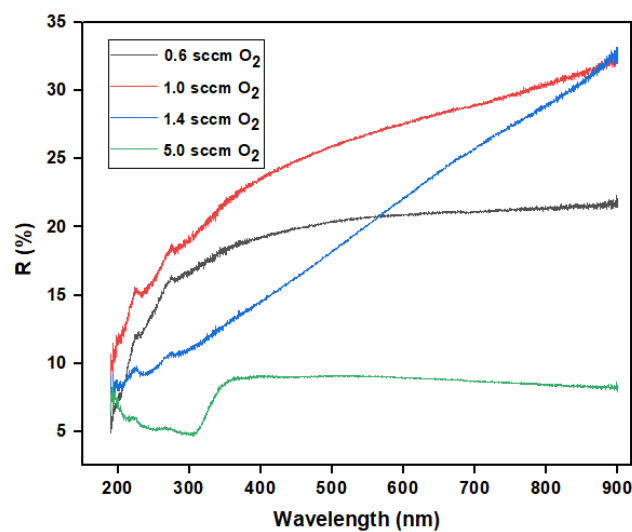


Figura 56. Reflectancia de películas de Al_2O_3 crecidas a distintos flujos de O_2 .

3.2- PELÍCULAS DELGADAS DE CR DEPOSITADAS MEDIANTE RF SPUTTERING

Se depositaron películas delgadas de Cr sobre sustratos de vidrio BK7 mediante la técnica de sputtering con magnetrones y fuente de radiofrecuencias de 13.56 MHz en ambiente de Ar, utilizando un target de Cr con 99.95 % de pureza, 2 pulgadas de diámetro y 0.25 de espesor.

La presión base fue de $4.5 \cdot 10^{-5}$ Torr y la presión de trabajo, para un flujo de 40 sccm de Ar fue de $5.0 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Estudiando la dependencia de las propiedades cristalinas de las muestras (Figura 57) crecidas a distintas potencias obtenemos un comportamiento similar al Al, es decir, a mayor potencia mayor tamaño de cristalito y menor microstrain (Figura 58).

Estas películas fueron depositadas durante 20 min, a una distancia target-sustrato de 6 cm y con un flujo de argón de 40 sccm. El Powder Diffraction File (01-085-1335) corresponde a cromo con estructura cúbica simple y grupo espacial Im-3m.

La Tabla 7 muestra los resultados para la distancia interplanar, tamaño de cristalito y microstrain. Además de un aumento con la potencia del tamaño de cristalito, también podemos observar un pequeño corrimiento de los máximos hacia la derecha, lo cual debido a la ley de Bragg implica un aumento de la distancia entre los planos cristalográficos de una misma familia de planos.

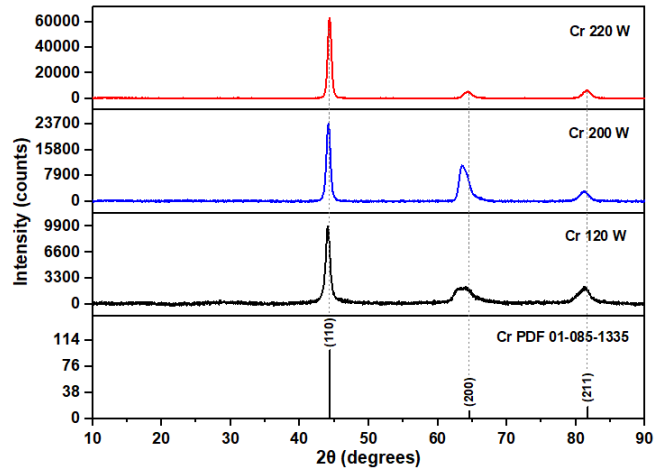


Figura 57. Patrones de difracción para muestras de Cr crecidas a distintas potencias.

Tabla 7. Resultados numéricos obtenidos a partir de los XRD realizados a muestras de Cr crecidas a distintas potencias.

Muestra	Pico (hkl)	Pos. 2θ (grados)	d-spacing (Å)	Crystallite size (Å)	Microstrain (%)
Cr 120W	(110)	44.04	2.0561	132.68	0.7283
	(200)	63.46	1.4658	44.23	1.5574
	(211)	81.13	1.1854	74.59	0.7469
Cr 200W	(110)	44.13	2.0519	143.23	0.6732
	(200)	63.48	1.4653	72.07	0.9555
	(211)	81.08	1.1860	85.90	0.6489
Cr 220W	(110)	44.28	2.0454	157.19	0.6115
	(200)	64.28	1.4489	86.25	0.7895
	(211)	81.50	1.1809	93.52	0.5934

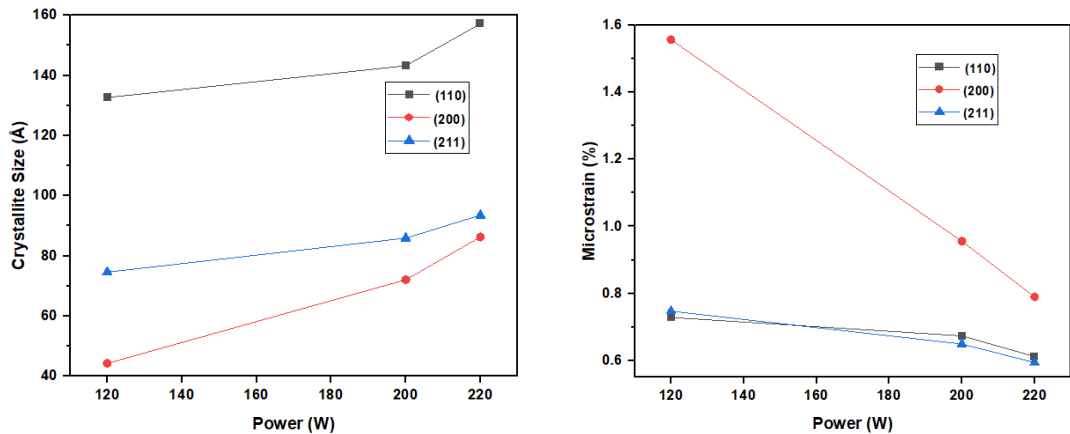


Figura 58. Aumento del tamaño de cristalito y disminución del microstrain con la potencia para películas de Cr.

La Figura 59 muestra los patrones de XRD de muestras de Cr crecidas a distinta distancia target-sustrato con potencia de 150 W, 40 sccm de Ar durante 10 minutos. A 7 cm el tamaño de cristalito es menor y no crecen los picos (200) y (211), es decir, disminuyen las propiedades cristalinas, esto se debe al hecho que, al aumentar la distancia, disminuye la energía cinética con que llegan a depositarse los átomos erosionados del target lo que afecta las propiedades cristalinas de la película.

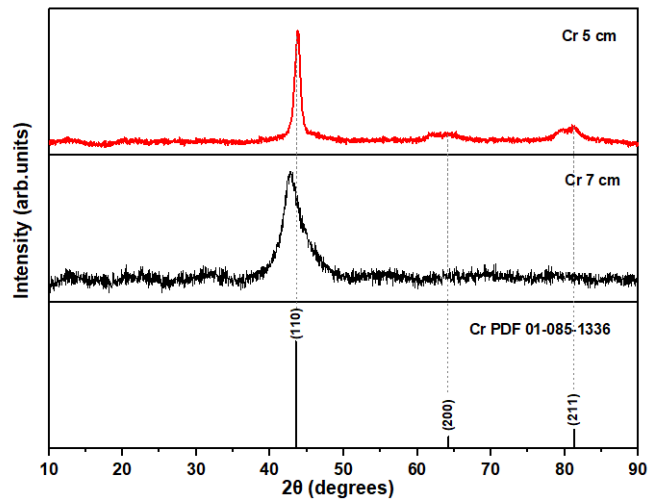


Figura 59. Comparación de patrones de difracción de películas delgadas de Cr crecidas a distinta distancia target-sustrato.

3.3- PELÍCULAS DE AL-CR DEPOSITADAS MEDIANTE CO-SPUTTERING

Utilizando la técnica de co-sputtering depositamos películas delgadas de Al y Cr en ambiente de Ar, el magnetrón con target de Cr fue colocado en posición vertical y conectado a una fuente de RF, por su parte el Al estuvo en un magnetrón de DC formando un ángulo de 45 grados con el magnetrón de Cr. En cada depósito se situaron dos sustratos de vidrio en posiciones distintas dentro del sustrato. Para los sustratos a la derecha, la distancia target sustrato fue de 9 cm para el Cr y 4 cm para el Al, para los colocados a la izquierda fue de 7 cm para el Cr y para el Al.

La Figura 60 muestra los patrones de difracción para películas crecidas a 9 cm del Cr y 4cm del Al, durante un tiempo de depósito de 20 minutos y un flujo de 50 sccm de Ar.

Para la muestra depositada a 50 W de RF (Cr) y 75 W de DC (Al) se obtuvo fase cristalina solo de aluminio, caso contrario a lo obtenido para la muestra depositada a mayor potencia de RF. Para la muestra depositada a 80 W de RF y 90 W en DC, se obtuvo fase correspondiente a la aleación Al-Cr, donde el pico (111) situado a 42.3 grados corresponde al Cr y el resto son reflexiones de Bragg para el Al.

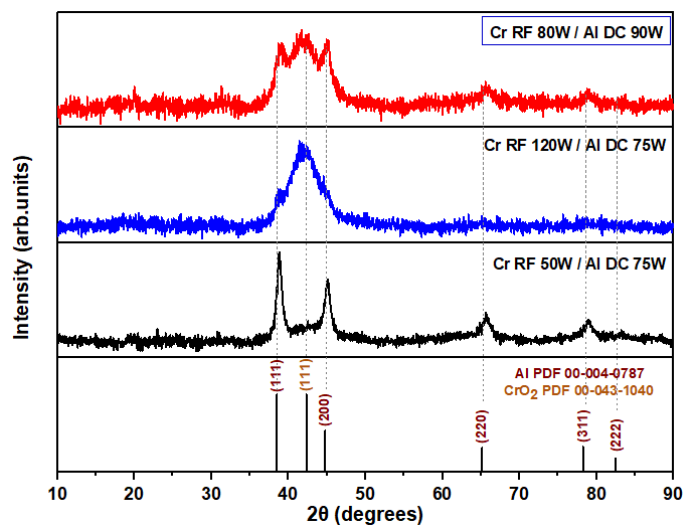


Figura 60. XRD de muestras crecidas mediante co-sputtering con targets de aluminio y cromo.

La Figura 61 muestra los patrones de difracción de películas crecidas bajo las mismas condiciones de depósito, excepto la distancia a cada target. Donde podemos observar patrones correspondientes a solo aluminio y solo Cr en cada una de las películas.

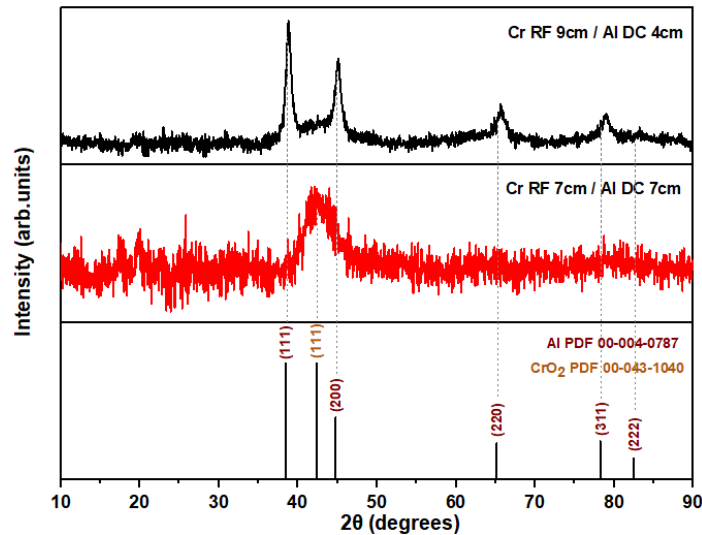


Figura 61. XRD de muestras crecidas mediante co-sputtering en distintas posiciones del portasustrato.

3.3.1. Función de trabajo de Al y Cr mediante KPFM

Estudiamos la función de trabajo de películas delgadas de aluminio y cromo depositadas mediante sputtering utilizando la técnica de Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) en un AFM NX10 de Park Systems utilizando una punta de Si recubierta de Pt/Ir. Aseguramos la continuidad eléctrica entre la muestra y el portamuestras del AFM mediante el uso de papel de aluminio y cinta de carbono conductora.

La Figura 62 muestra la interfaz del Software SmartScan de Park Systems durante una medición de esta técnica. Podemos ver el perfil de alturas, la amplitud EFM que debe oscilar cercana a 0 pues el sistema de retroalimentación utiliza un voltaje de corriente directa V_{DC} para anular la interacción eléctrica punta-muestra, también podemos observar el potencial de la superficie y la función de trabajo. Esta imagen corresponde a una película donde se realizó el depósito de una capa de Cr utilizando una plantilla con aberturas sobre Al previamente depositado en un sustrato de vidrio.

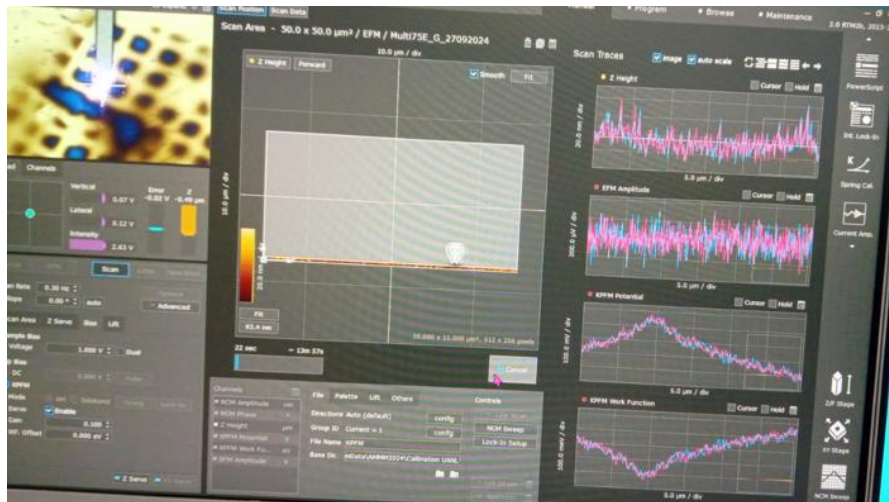
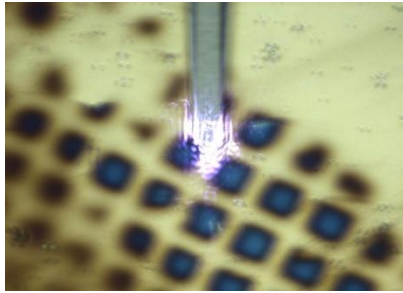


Figura 62. Interfaz software SmartScan.

La Figura 63 muestra el perfil de alturas de una película depositada de la forma descrita anteriormente. Podemos ver que las zonas azuladas corresponden a un depósito de cromo que penetró las aberturas de la plantilla. La zona escaneada presenta aluminio en su zona central y cromo encima de aluminio hacia las esquinas. Es posible observar la distribución de alturas a lo largo de una línea horizontal. La Figura 64 muestra la función de trabajo y su perfil a lo largo de una línea horizontal. Las funciones de trabajo resultaron ser aproximadamente 1.72 eV para el Al y 1.45 eV para el Cr. Esto significa que en esta película se requiere menos energía para extraer un electrón de la superficie del Cr que del aluminio.

En estos resultados no podemos dejar pasar por alto dos consideraciones de gran importancia: Tanto el aluminio como el cromo son metales altamente reactivos y tienden a formar óxidos en contacto con el aire (Al_2O_3 para Al y Cr_2O_3 o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ para Cr). Los óxidos tienen funciones de trabajo más bajas que los metales puros. Además, la película de Cr es muy delgada y puede presentar defectos, como vacancias o bordes de grano, que pueden reducir la función de trabajo efectiva debido a la redistribución de cargas en la superficie.



Head Mode	EFM
Source	Z Height
Data Width	512 (pxl)
Data Height	256 (pxl)
X Scan Size	30 (μm)
Y Scan Size	15 (μm)
Scan Rate	0.25 (Hz)
Z Servo Gain	0.8
Set Point	13.8E3 (nm)
Amplitude	19.947E3 (nm)
Sel. Frequency	67.314E3 (Hz)
Drive	5.69 (%)

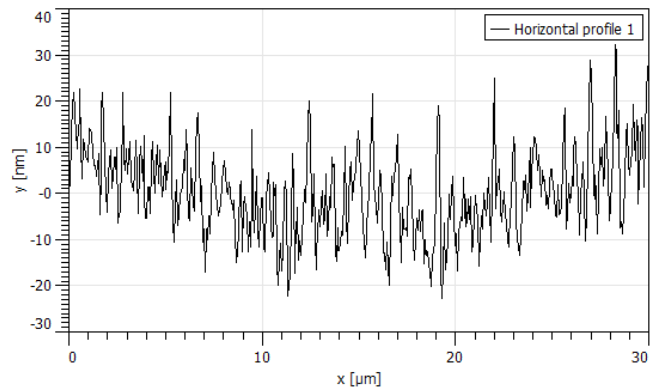
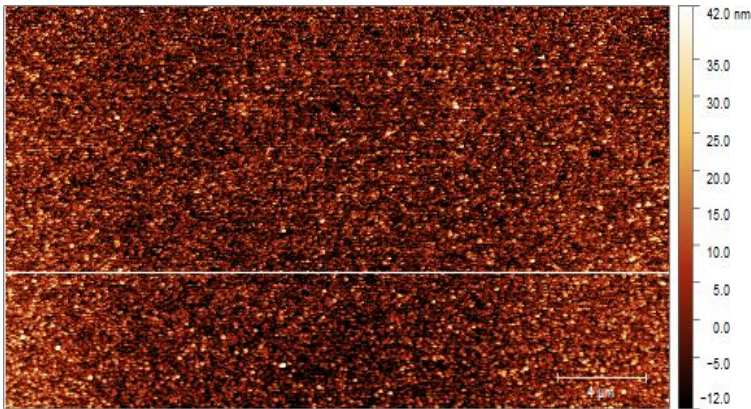
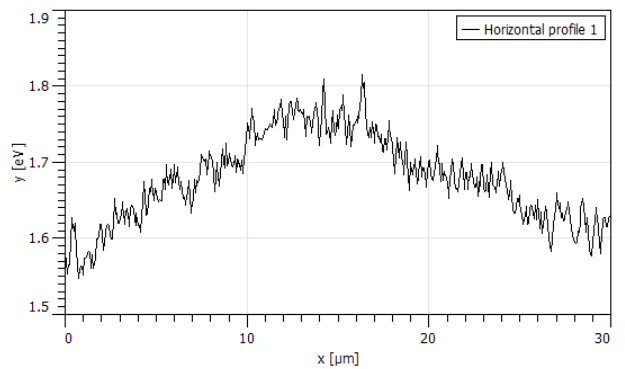
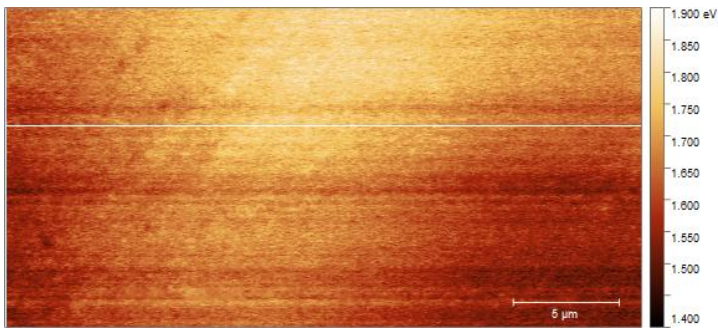


Figura 63. Perfil de alturas en una región de 30x15 μm. Los cuadros azules corresponden al Cr depositado sobre Al.



La Figura 65 muestra un análisis

Figura 64. Función de trabajo en una región de 30x15 μm.

análogo donde se obtuvieron valores de 1.83 eV para el Al y 1.36 eV para el Cr.

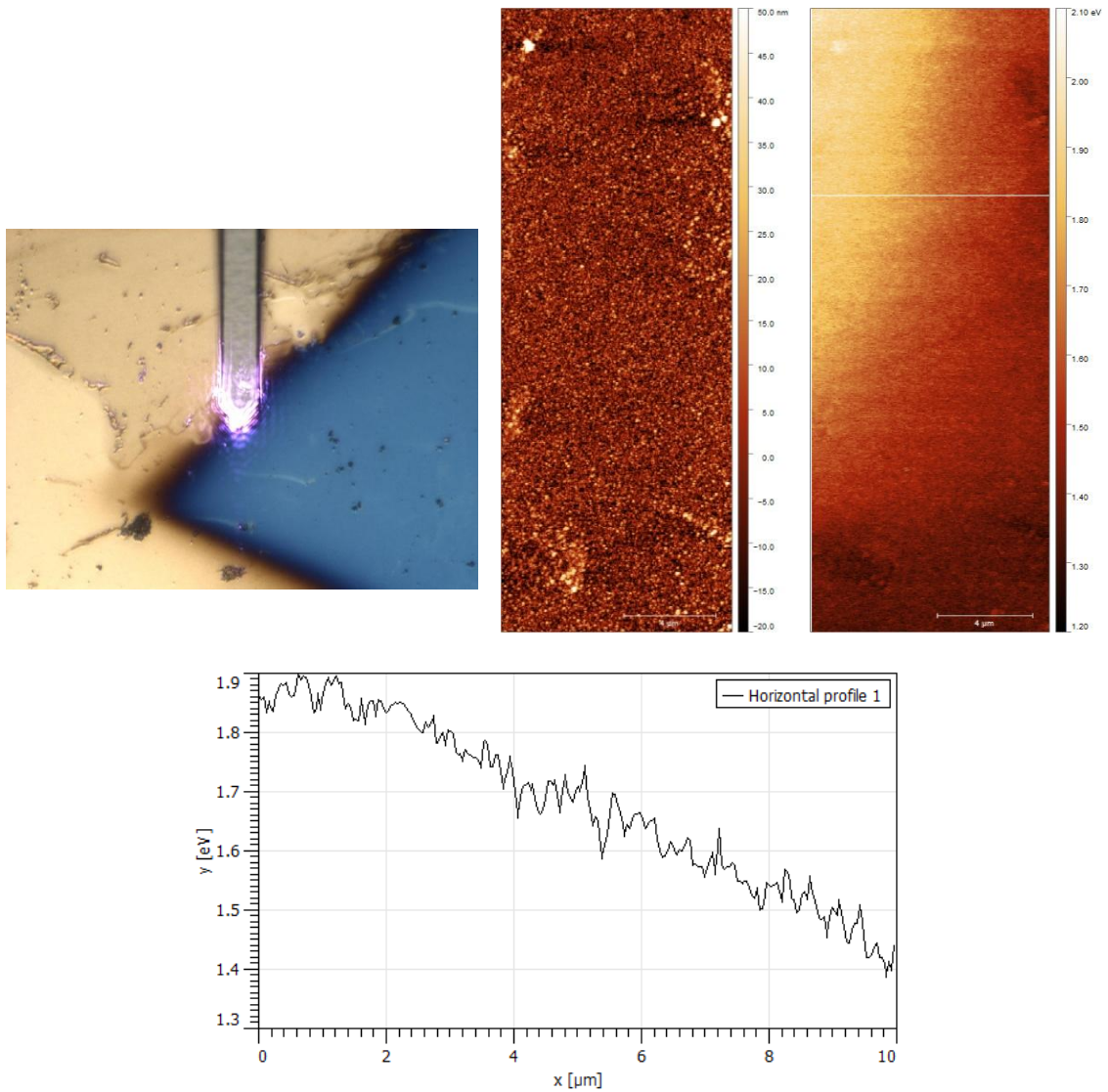


Figura 65. Perfil de alturas y función de trabajo en una región de 10x30 μm . La región azulada corresponde al Cr depositado sobre Al.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo, se depositaron películas delgadas de Al, Cr, Al/Cr y Al_2O_3 mediante sputtering con fuente de radiofrecuencia.

Para las películas de Al, se utilizó un ambiente de Ar, mientras que para las películas de Al_2O_3 se empleó una mezcla de Ar y O_2 . En el primer caso, se estudió la influencia de la potencia y la distancia entre el target y el sustrato en las propiedades morfológicas y cristalográficas de las películas.

Los análisis de AFM revelaron que al disminuir la distancia target-sustrato, se produjo un aumento en la rugosidad, el espesor y el tamaño de grano; resultados similares se observaron al incrementar la potencia.

Los datos obtenidos por XRD mostraron que las propiedades cristalinas mejoraron al acercar el target al sustrato, lo que se asocia con el aumento involuntario de la temperatura del sustrato y la fusión de granos, contribuyendo a una estructura cristalina más uniforme y con menos límites de grano. De manera similar, al aumentar la potencia, los iones Ar^+ adquirieron mayor energía cinética, lo que incrementó la transferencia de momento a las especies expulsadas del target.

La mayor energía cinética de las especies depositadas impactó en la tasa de deposición y en el espesor de las películas de Al; por lo tanto, a mayor potencia, se obtuvieron tasas de depósito mayores y películas más gruesas. Al colisionar con el sustrato de vidrio, la energía elevada de las especies de Al transfería más calor, facilitando la recristalización del material, donde se observó coalescencia de granos y mayor calidad cristalina en las películas.

En el segundo caso, se examinó la influencia del flujo de Ar (20, 40 y 60 sccm). La película depositada a 40 sccm presentó la mayor rugosidad, así como el mayor tamaño de grano y cristalito. Además, al incrementar el flujo de Ar, se observó un aumento en el espesor de las películas.

Para las muestras de Al_2O_3 , se estudió la influencia del flujo de O_2 , utilizando un flujo fijo de Ar de 40 sccm mientras se variaba el flujo de O_2 (0.6, 1.0, 1.4

y 5.0 sccm). Se encontró una disminución significativa en las propiedades cristalinas a medida que aumentaba el flujo de oxígeno, debido a la introducción de átomos de oxígeno que interrumpen el arreglo ordenado de los átomos en la red cristalina. La película depositada con el flujo más alto de oxígeno presentó una transmitancia cercana al 100% en el rango de longitudes de onda estudiado (190-900 nm), mientras que las demás mostraron una transmitancia cercana a 0.

Finalmente, se comparó la función de trabajo de las películas delgadas mediante KPFM, obteniéndose un valor mayor para el Al que para el Cr. Esto indica que se requiere menor energía para arrancar electrones del Cr en las películas estudiadas.

Este estudio proporciona una comprensión más profunda de cómo los parámetros de deposición influyen en las propiedades morfológicas, ópticas y cristalográficas de películas delgadas, lo cual es esencial para su diseño en aplicaciones específicas.

Las películas de Al y Al_2O_3 tienen potencial en la fabricación de recubrimientos ópticos, espejos reflectivos y dispositivos optoelectrónicos, mientras que las películas de Cr y aleaciones Al-Cr pueden ser útiles en recubrimientos protectores, componentes electrónicos y sistemas que requieren alta resistencia mecánica. Además, la capacidad de ajustar la función de trabajo de las películas abre oportunidades para optimizar materiales en celdas solares, dispositivos de emisión de electrones y aplicaciones en energía renovable, destacando la relevancia industrial y científica de este trabajo.

5. REFERENCIAS

- [1] F.M. Mwema, O.P. Oladijo, S.A. Akinlabi, E.T. Akinlabi, "Properties of physically deposited thin aluminium film coatings: A review", *Journal of Alloys and Compounds* 747 (2018) 306-323. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.006>
- [2] A. Baptista, et. al., "Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands", *Coatings* 2018, 8, 402. <https://doi.org/10.3390/coatings8110402>
- [3] J. Tao, J. Liu, L. Chen, H. Cao, X. Meng, Y. Zhang, C. Zhang, L. Sun, P. Yang, J. Chu, 7.1% efficient Co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells with sputtered CdS buffer layers, *Green Chem.* 18 (2) (2016) 550-557. <https://doi.org/10.1039/C5GC02089A>
- [4] B. Wu, et. al., "Tailoring of titanium thin film properties in high power pulsed magnetron sputtering", *Vacuum* 150 (2018) 144-154. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.01.014>
- [5] A. Iqbal, F. Mohd-Yasin, "Reactive Sputtering of Aluminum Nitride (002) Thin Films for Piezoelectric Applications: A Review", *Sensors* 2018, 18, 1797. <https://doi.org/10.3390/s18061797>
- [6] Rajkumar S. Tondare, et. al., "Effect of deposition time on structural, electrical and optical properties of Aluminium doped ZnO thin films by RF magnetron sputtering", *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 2710–2715. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.420>
- [7] M. Mohammadtaheri, Q. Yang, Y. Li, Corona, J. The Effect of Deposition Parameters on the Structure and Mechanical Properties of Chromium Oxide Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering, *Coatings* (2018), 8, 111. <http://dx.doi.org/10.3390/coatings8030111>

- [8] J. More-Chevalier, et. al., "Fabrication of black aluminium thin films by magnetron sputtering", RSC Adv., 2020, 10, 20765. <https://doi.org/10.1039/D0RA02719A>
- [9] Y. Gao, H. Leiste, S. Heissler, S. Ulrich, M. Stueber, "Optical properties of radio-frequency magnetron sputtered α -(Cr_{1-x}Al_x)₂O₃ thin films grown on α -Al₂O₃ substrates at different temperatures", Thin Solid Films 660 (2018) 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.05.027>
- [10] M. Singh, et. al., "Deposition and Characterization of Aluminium Thin film Coatings using DC Magnetron Sputtering Process", Materials Today: Proceedings 5 (2018) 2696–2704. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.417>
- [11] Fredrick Madaraka, et. al., "Effect of Substrate Temperature on Aluminium Thin Films Prepared by RF-Magnetron Sputtering", Materials Today: Proceedings 5 (2018) 20464–20473. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.373>
- [12] L. Wang, et al., Effects of Ar/O₂ ratio on preparation and properties of multilayer Cr₂O₃/ α -Al₂O₃ tritium permeation barrier, Surface & Coatings Technology 339 (2018) 132-138. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.021>
- [13] Y. Gao, H. Leiste, M. Stueber, S. Ulrich, The process of growing Cr₂O₃ thin films on α -Al₂O₃ substrates at low temperature by r.f. magnetron sputtering, Journal of Crystal Growth (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.08.009>
- [14] J. Cheng Ding, et. al., "Low-temperature deposition of nanocrystalline Al₂O₃ films by ion source-assisted magnetron sputtering", Vacuum 149 (2018) 284-290. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.020>
- [15] M. Kawasaki, M. Nose, I. Onishi, K. Matsuda, M. Shiojiri, Cr(Al)N/Al₂O₃ nanocomposite coatings fabricated by differential pumping cosputtering, Microsc. Microanal. 21 (Suppl 3), (2015). <https://doi.org/10.1017/S1431927615005930>
- [16] K.C. Chung, Wen-Hsi Lee, "Effect of pretreatment on Al₂O₃ substrate by depositing Al₂O₃ film on the properties of Ni–Cr–Si based thin film resistor",

Materials Chemistry and Physics 234 (2019) 311–317.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.06.040>

[17] D. He, et al., Deuterium permeation of Al₂O₃/Cr₂O₃ composite film on 316L stainless Steel, International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 2899–2903. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.058>

[18] Y. Ning, et. al., “NiCrAlO/Al₂O₃ solar selective coating prepared by direct current magnetron sputtering and water boiling”, Solar Energy Materials and Solar Cells 219 (2021) 110807. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.110807>

[19] Y. Wu, et. al., “Enhanced thermal stability of the metal/dielectric multilayer solar selective absorber by an atomic-layer-deposited Al₂O₃ barrier layer”, Applied Surface Science 541 (2021) 148678. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148678>

[20] L. Grigorjeva, A. Zolotarjovs, D. Millers, K. Smits, P. Krug, J. Stollenwerk, A. Osman, T. Tenostendarp, Magnetron sputtering fabrication of α-Al₂O₃:Cr powders and their thermoluminescence properties, Radiation Measurements (2018). <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.10.009>

[21] P. Li, et. al., “Copper-Doped Chromium Oxide Hole-Transporting Layer for Perovskite Solar Cells: Interface Engineering and Performance Improvement”, Adv. Mater. Interfaces 2016, 3, 1500799. <https://doi.org/10.1002/admi.201500799>

[22] E.B. Kashkarov, D.V. Sidelev, M. Rombaeva, M.S. Syrtanov, G.A. Bleykher, “Chromium coatings deposited by cooled and hot target magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings”, Surface & Coatings Technology 389 (2020) 125618. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125618>

[23] S. Ozen, V. Senay, Optical, Morphological and Nano-Mechanical Properties of Chromium Oxide Thin Films Fabricated by Radio Frequency (RF) Magnetron Sputtering, Optik (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163433>

[24] X. Pang, K. Gao, F. Luo, H. Yang, L. Qiao, Y. Wang, A. Volinsky, Annealing effects on microstructure and mechanical properties of chromium

oxide coatings. *Thin Solid Films* (2008), 516, 4685–4689.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.083>

[25] A.M. Oje, A. Ogwu, A.I. Oje, N. Tsendzughul, S. Rahman, Influence of RF power on the stoichiometry, optical, and electrical properties of chromium oxide coatings prepared by reactive magnetron sputtering, *Mater. Res. Express* (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0d74>

[26] B. Hymavathi, B.Kumar, T. Rao, Investigations on Physical Properties of Nanostructured Cr Doped CdO Thin Films for Optoelectronic Applications, *Procedia Materials Science* 10 (2015) 285 – 291.
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.052>

[27] G. Neri, A. Pistone, S. De Rossi, E. Rombi, C. Milone, S. Galvagno, Cr-doped chromium oxide catalysts supported on alumina for the oxidative dehydrogenation of isobutane, *Appl. Catal. A Gen.* 260 (2014) 75–86.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2003.10.002>

[28] M. Cherian, M.S. Rao, W.T. Yang, J.M. Jehng, A.M. Hirt, G. Deo, Oxidative dehydrogenation of propane over Cr₂O₃/Al₂O₃ and Cr₂O₃ catalysts: effects of loading, precursor and surface area, *Appl. Catal. A Gen.* 233 (2002) 21–33. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00132-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00132-1)

[29] J. Hu, H. Li, X. Huang, Cr₂O₃-based anode materials for li-ion batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2015) A66–A69.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1836123>

[30] P. Borisov, A. Hochstrat, X. Chen, W. Kleemann, C. Binek, Magnetoelectric switching of exchange Bias, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 1–4.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.117203>

[31] R. Cheng, T. Komesu, H.K. Jeong, L. Yuan, S.H. Liou, B. Doudin, P.A. Dowben, B. Losovyj, Temperature dependent induced spin polarization in Cr₂O₃ overlayers on epitaxial CrO₂ films, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 302 (2014) 211–216. [http://dx.doi.org/10.1016/S0375-9601\(02\)01050-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0375-9601(02)01050-2)

[32] P.L. Qin, et al., Copper-Doped Chromium Oxide Hole-Transporting Layer for Perovskite Solar Cells: Interface Engineering and Performance

Improvement, Adv. Mater. Interfaces (2016), 3, 1500799.
<http://dx.doi.org/10.1002/admi.201500799>

[33] K.R. Nemade, S.A. Waghuley, Low temperature synthesis of semiconducting α -Al₂O₃ quantum dots. Ceram. Int. 40, 6109–6113 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.062>

[34] D. Diechle, M. Stueber, H. Leiste, S. Ulrich, V. Schier, Combinatorial approach to the growth of α -(Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ solid solution strengthened thin films by reactive r.f. magnetron sputtering, Surf. Coatings Technol. 204 (2010) 3258–3264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.029>

[35] M. Pohler, R. Franz, J. Ramm, P. Polcik, C. Mitterer, Seed layer stimulated growth of crystalline high Al containing (Al,Cr)₂O₃ coatings deposited by cathodic arc evaporation, Thin Solid Films 550 (2014) 95–104.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.125>

[36] S. Li, D. He, X. Liu, S. Wang, L. Jiang, Deuterium permeation of amorphous alumina coating on 316L prepared by MOCVD, J. Nucl. Mater. 420 (2012) 405–408. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.040>

[37] Z.K. Heiba, N.G. Imam, M.B. Mohamed, Structural optical correlated properties of SnO₂/Al₂O₃ core@ shell heterostructure. J. Mol. Struct. 1115, 156–160 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.02.100>

[38] G.N. Darriba, R. Faccio, M. Rentería, Electronic structure of α -Al₂O₃ slabs: a local environment study. Physica B 407(16), 3093–3095 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.033>

[39] L. Trinkler, B. Berzina, D. Jakimovica, J. Grabis, I. Steins, Electronic structure of α -Al₂O₃ slabs: a local environment study. Opt. Mater. 32(8), 789–795 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.01.005>

[40] S.M. Hosseini, A.H.A. Rahnamaye, A. Kompany, Influence of La on electronic structure of α -Al₂O₃ high k-gate from first principles. Ceram. Int. 31, 671–675 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.07.008>

[41] S. Ponmudi, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, Effects of Sputtering Power and Substrate Temperature on the Optical Properties of Al₂O₃:Cr₂O₃ Thin

Films, Materials Today: Proceedings 9 (2019) 193–198.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.152>

[42] F.D. Cortes-Vega, W. Yang, J. Zarate-Medina, S.R. Brankovic, H.A. Calderon, F.C.R. Hernandez, Mechanochemical synthesis of α -Al₂O₃-Cr³⁺ (Ruby) and χ -Al₂O₃. J. Am. Ceram. Soc. 102(3), 976–980 (2019).
<https://doi.org/10.1111/jace.16171>

[43] K.S. Choudhari, N. Deepak Hebbar, S.D. Kulkarni, C. Santhosh, S.D. George, Cr³⁺ doped nanoporous anodic alumina: facile microwave assisted doping to realize nanoporous ruby and phase dependent photoluminescence. Ceram. Int. 45(9), 12130–12137 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.115>

[44] Rlanoş Muntean E., R. Babuța, Combustion synthesis of pink chromium-doped alumina with excellent near-infrared reflective properties. Ceram. Int. 43, 2568–2572 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.061>

[45] S. Ponmudi, R. Sivakumarb, C. Sanjeeviraja, C. Gopalakrishnan, K. Jeyadheepan, Al₂O₃:Cr₂O₃:CuO (1:1:1) thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering technique: A promising material for high sensitive room temperature ammonia sensor, Mater. Res. Express (2019).
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0f5b>

[46] D. K. Nguyen, Q. Bach, B. Kim, H. Lee, C. Kang, I. Kim, Synthesis of Cr-doped Al₂O₃ by Pechini sol-gel method and its application for reversible thermochromic sensors, Materials Chemistry and Physics 223 (2019) 708–714. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.070>

[47] M. Illbeigi, A. Fazlali, M. Kazazi, Amir H. Mohammadi, Effect of simultaneous addition of aluminum and chromium on the lithium ionic conductivity of LiGe₂(PO₄)₃ NASICON-type glass–ceramics, Solid State Ionics 289 (2016) 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.03.012>

[48] Y. Ma, L. Li, J. Qian, W. Qu, R. Luo, F. Wu, R. Chen, Materials and structure engineering by magnetron sputtering for advanced lithium batteries, Energy Storage Materials 39 (2021) 203–224.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.012>

- [49] E. Wallin, T. I. Selinder, M. Elfving, U. Helmersson, Synthesis of α -Al₂O₃ thin films using reactive high-power impulse magnetron sputtering, *EPL*, 82 (2018) 36002. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/82/36002>
- [50] Xi. Zhang, J. Zhu, L. Zhang, K. Kishimoto, S. Du, X. Yin, Crystallization of alumina films deposited by reactive magnetron sputtering with resputtering technique at low temperature, *Surface & Coatings Technology* 228 (2013) S393–S396. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.074>
- [51] Solís Pomar, F. J. (2012). *Síntesis de nanoestructuras en 1D de ZnO para su uso en aplicaciones de energía y ambientales* [Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León]. Repositorio Institucional UANL. <http://eprints.uanl.mx/3306/>
- [52] Mattox, D. M. (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. William Andrew. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-18800-1>
- [53] Sree Harsha, K.S. Principles of Vapor Deposition of Thin Films. Elsevier Science, 2006. 1176 p. ISBN 978-0-08-044699-8. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044699-8.X5000-1>
- [54] González, J. (2019). *Estudio de la síntesis de materiales semiconductores mediante técnicas de deposición* (Tesis). Repositorio Institucional de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. <https://cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1002/295/1/16744.pdf>
- [55] F.A. Smidt, Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films, *International Materials Review*, 35, (2) (1990) 61-128. <https://doi.org/10.1179/095066090790323975>
- [56] G. Zhou, et. al, Deposition of nanostructured crystalline alumina thin film by twin targets reactive high power impulse magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 455 (2018) 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.153>
- [57] M. Novita, et. al, Comparative Study on R-line and U-band Energies of Ruby Estimated from One-Electron and Many-Electron First-Principles Approaches, *Journal of Physics: Conf. Series* 1179 (2019) 012104. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1179/1/012104>

- [58] E. Chong, M. King, K. Marak and M. Freedman, The Effect of Crystallinity and Crystal Structure on the Immersion Freezing of Alumina, *J. Phys. Chem. A* (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b12258>
- [59] K.R. Nemade, S.A. Waghuley, Low temperatura synthesis of semiconducting α -Al₂O₃ quantum dots, *Ceramics International* 40 (2014) 6109-6113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.062>
- [60] Goldstein, Joseph et al, (editors) *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientist and Geologists*, 2cond edition, 2012
- [61] Lara Martínez, Alexander Vicente (2024) Síntesis de nanocompositos magnéticos, luminiscentes y biocompatibles, (Fe₃O₄@SiO₂@CdTeQDs/Chitosan) con potencial aplicación en nanobiotecnología. Maestría thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León. <http://eprints.uanl.mx/27679/>
- [62] Werner, W, Interaction of electron beams with matter, Surfacen & Plasma Technology Research Group of the Institut für Allgemeine Physik. 2011 <http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>
- [63] W. Melitz, et al. A review of thin film growth and deposition processes. *Surface Science Reports*, 66, 1–27 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
- [64] OpenStax. (2024). Difracción de rayos X. En *Física universitaria volumen 3*. <https://openstax.org/books/f%C3%ADsica-universitaria-volumen-3/pages/4-6-difraccion-de-rayos-x>