

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS



**“PRODUCCION DE MATERIALES DE INTERES
METALURGICO UTILIZANDO EL
PROCESO DE SPUTTERING”**

TESIS PARA OPTAR EL TITULO DE :

LICENCIADO EN FISICA

PRESENTADO POR :

BACH. WALTER ANTONIO HUALLPA GUTIERREZ

LIMA - PERU
1997

CONTENIDO

	Pág
DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
PROLOGO	iv
RESUMEN	vi
INTRODUCCIÓN	vii
 CAPITULO I: MATERIALES DE INTERÉS METALÚRGICO	
I.1. MATERIALES DE INTERÉS METALÚRGICO.....	1
I.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES PRODUCIDOS	4
I.2.1 Titanio Aluminio, TiAl	4
I.2.2 Nitruro de Titanio, TiN	7
I.2.3 Carburo de Tungsteno, W ₂ C	8
 CAPITULO II: TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN DE MATERIALES MEDIANTE PROCESOS DE VAPORIZACIÓN FÍSICA	
II.1. EVAPORACIÓN EN VACÍO	11
II.1.1 Ventajas de evaporación en vacío	13
II.1.2 Desventajas de evaporación en vacío	14
II.2. PULVERIZACION CATODICA (SPUTTERING).....	15
II.2.1 Sputtering de Aleaciones	19
II.3. DIFERENTES PROCESOS DE SPUTTERING	19
II.3.1 DC Sputtering	19
II.3.2 Magnetron Sputtering	20
II.3.2.1 Magnetron Sputtering, Campo Magnético perpendicular al Campo Eléctrico	20
II.3.3 Sputtering Reactivo.....	23
 CAPITULO III: PROCESO DE PRODUCCIÓN DE MATERIALES	
III.1. UNIDAD DE SPUTTERING	24
III.1.1 Características técnicas de la Unidad de Sputtering	30
III.2. SUBSTRATOS UTILIZADOS	31
III.2.1 Preparación de substratos	31
III.2.2 Control de calidad para los substratos.....	32
III.3. PRODUCCION DE LOS RECUBRIMIENTOS	32
III.3.1 Producción de Titanio-Aluminio (TiAl)	34
III.3.2 Producción de Nitruro de Titanio (TiN).....	35
III.3.3 Producción de Carburo de Tungsteno (W ₂ C)	36
III.4. ESTIMACION DE LA RAPIDEZ DE FORMACION DE PELICULA.....	37

CAPITULO IV: CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES PRODUCIDOS

IV.1 CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL Y ESTEQUIOMÉTRICA, Espectroscopía XPS.....	38
IV.2 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL, Difracción de Rayos X	43
IV.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA, Microscopio Electrónico de Barrido	48

CAPITULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1 CONCLUSIONES	51
V.2 RECOMENDACIONES	53

BIBLIOGRAFÍA.....	54
--------------------------	-----------

APENDICES.....	57
-----------------------	-----------

PROLOGO

La tesis que tengo el honor de presentar, es el trabajo acumulado de casi dos años y puedo asegurar, desde luego, que es labor ejecutada con esmero, sin haber ahorrado esfuerzo.

El tema de investigación me fue sugerido por el Dr. Arturo Talledo, quien es Jefe de Laboratorio de Sputtering; en este laboratorio se producen películas utilizando el método de Sputtering, siendo una de las líneas de desarrollo la Producción de Películas de Interés Metalúrgico.

Debo mencionar que este tema es de enorme interés en la Industria Nacional, puesto que soluciona problemas como: corrosión a altas temperaturas, desgaste excesivo de piezas y partes expuestas a medios corrosivos y erosivos. Debido a las grandes bondades de los recubrimientos es que la industria nacional se ha visto en la imperiosa necesidad de utilizar recubrimientos duros, mas este servicio no se da en el país, con la consiguiente pérdida de divisas y alargamiento de los procesos de mantenimiento.

Motivado por la posibilidad de ser útil, devolviendo así la inversión hecha por el Estado en mi formación profesional, es que muy gustoso acepté el tema y me tracé una estrategia de trabajo, en una primera fase fue empaparne de la problemática, para ello recurrí a una de las industrias mas afectadas, como es la industria Aeronáutica; fue así que contacté con el Servicio de Mantenimiento de la Fuerza Aérea del Perú en las personas de: Cmdte. FAP Alfredo Cortéz, Ing. Metalurgista Félix Mauricio y Tco. FAP Cesar Caycho. Mediante conversaciones con ellos pude conocer cuan importante es la problemática del desgaste de los materiales expuestos a condiciones extremas y sobre todo que la solución a dar debe ser factible de implementar. Fue el Ing. Félix Mauricio quien sugirió el material Titanio - Aluminio como uno de los materiales

interesantes a producir pues unas de las compañías que ofrece el servicio de recubrimiento, SERMATECH, hacía mención de este material.

En la etapa de producción de las películas tuve una valiosa guía en el Dr. Talledo, y fue que por su intermedio se pudo realizar las espectroscopías XPS y Difracción de Rayos X, puesto que se puso en contacto con el Dr. Carsten Benddorf del Instituto de Química de la Universidad de Hamburgo - Alemania, quien fue invitado a nuestro laboratorio pues se encontraba dictando un curso de Recubrimientos Duros en el Perú; y con el Bach. Jesús Ara del Laboratorio de Cristalografía de la Universidad de Zaragoza - España, quien trabajó en el Laboratorio de Sputtering como alumno del Programa Intercampus.

De lo anteriormente dicho se puede ver que la investigación fue un trabajo interdisciplinario y por ello muy gratificante porque logré encontrar personas dispuestas a la investigación y continua capacitación que yo pensaba era solo patrimonio de los científicos.

RESUMEN

El presente trabajo de Tesis describe la producción de tres materiales de interés metalúrgico en forma de películas gruesas (todas las películas tienen un espesor mayor a $1 \mu\text{m}$), como son: Titanio-Aluminio, Carburo de Tungsteno y Nitruro de Titanio; mediante el proceso de Sputtering. El Sputtering es un proceso de vaporización no térmico, donde los átomos de una superficie son extraídos físicamente por transferencia de momentum desde una partícula energética o proyectil de tamaño atómico, que en este trabajo se trató de iones de Argón. Para producir las películas se utilizó la Unidad de Sputtering del Laboratorio de Sputtering - Universidad Nacional de Ingeniería. Comercialmente las películas de Carburo de Tungsteno y Nitruro de Titanio se utilizan como recubrimientos duros; y las películas de Titanio-Aluminio como protector anti - corrosivo a altas temperaturas.

Para producir las películas de Titanio-Aluminio, se utilizó el proceso denominado Magneto Co-Sputtering, teniendo un target múltiple de Titanio y Aluminio; mientras que en la producción de películas de Carburo de Tungsteno se utilizó el target del compuesto Carburo de Tungsteno. En la producción de Nitruro de Titanio se utilizó el proceso denominado Magneto Sputtering Reactivo, teniendo al nitrógeno como gas reactivo.

Las condiciones de producción de las tres películas son las siguientes:

Material	Presión Total (mbar)	Temperatura del sustrato ($^{\circ}\text{C}$)	Distancia Target - sustrato (cm)	Alto Voltaje (V)	Corriente (mA)
TiAl	8×10^{-3}	150	5	1 000	35
W ₂ C	8×10^{-3}	300	4	2 700	55
TiN	5×10^{-3}	400	5,5	2 700	40

La composición química de las películas producidas fueron analizadas por XPS (X-Ray Photon Spectroscopy) y se estudió la estructura cristalina por Difracción de Rayos X.; comprobándose la existencia de los materiales antes mencionados. Además se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para poder medir el tamaño de grano.

INTRODUCCION

La presente Tesis se enmarca dentro de la línea de Investigación Experimental, cuyo objetivo es la producción de materiales de interés metalúrgico, como son: aleación Titanio-Aluminio (TiAl), Carburo de Tungsteno (W_2C) y Nitruro de Titanio (TiN).

La motivación y el interés por este trabajo es producir películas que puedan servir como recubrimientos de sustratos, *mayormente metales*, para así protegerlos contra la abrasión mecánica y de ambientes químicamente duros, que pueden corroer al metal base; esto conlleva a que *la vida útil del sustrato se alargue*, con el consiguiente beneficio de lograr un mejor desempeño de equipos y materiales; éste proceso de recubrimientos es muy común en *industrias de países desarrollados* y en nuestro país sólo pocas industrias lo utilizan, industrias tales como: aeronáutica, petrolera, producción de energía; que encargan este proceso a empresas extranjeras, con la *consiguiente pérdida de divisas* y sobre todo que se va *acrecentando la dependencia tecnológica*.

Para un mejor desarrollo de la Tesis, la he dividido en cinco capítulos; en el primer capítulo, se da el marco *conceptual de los materiales duros y anti - corrosivos*, así como las características físicas de los materiales producidos; en el segundo capítulo, se explica los dos principales *Procesos de Deposición por Vaporización Física*: Evaporación en Vacío y Sputtering, haciendo hincapié en el *último proceso*; en el tercer capítulo se describe el *proceso utilizado* en la producción de los materiales: TiAl, W_2C y TiN; en el cuarto capítulo, se explica las diferentes *caracterizaciones* que se hizo a los materiales producidos y en el *último capítulo* se da las conclusiones y recomendaciones *finalizando así la presente investigación*.

Agradezco de *antemano* a las personas que inviertan su tiempo en la lectura de esta tesis.

El Autor

CAPITULO I

MATERIALES DE INTERES METALÚRGICO

1.1. MATERIALES DE INTERÉS METALÚRGICO

Paralelamente al desarrollo de la tecnología de películas delgadas en la microelectrónica también hubo adelantos notables en lo que se convino en llamar recubrimientos metalúrgicos y protectores. Los materiales que comprenden estos recubrimientos son de varias clases de sólidos e incluyen óxidos cerámicos iónicos (por ejemplo: Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2), materiales covalentes (por ejemplo: SiC , BC , diamante), compuestos de metales de transición (por ejemplo: TiC , TiN , WC) y aleaciones metálicas (por ejemplo: $NiAl$, $NiCrBSi$). Todos ellos tienen la característica de alta dureza, elevados puntos de fusión, y resistencia al ataque químico, atributos por los cuales son destinados a usarse en aplicaciones críticas donde una o más de estas propiedades se requieren; correspondientemente se les da las categorías de recubrimientos duros, térmicos, y protectores, lo cual denota las funciones en que ellos se utilizan; por ejemplo, los recubrimientos duros de TiN y W_2C , se usan para extender la vida útil de herramientas de corte, troqueladores, punzones, y en aplicaciones tales como pistas de rodajes con el fin de minimizar desgaste.^[18] Los recubrimientos térmicos como es el caso de la aleación Titanio-Aluminio, encuentran uso intensivo en motores de turbina de gas donde ellos ayudan a mejorar el desempeño y extender la vida del compresor y demás componentes de la turbina. Como el nombre implica, los recubrimientos protectores se destinan para

defender a los materiales subyacentes, comúnmente metales, de ambientes duros ya sean gaseosos o acuosos que ocasionan ataque corrosivo.^[5] Tales recubrimientos han encontrado aplicaciones en industrias de petróleo, química, plantas de carbón, así como también en reactores nucleares.

El empleo de los recubrimientos representa una parte extra, poco deseada del diseño tradicional de ingeniería y prácticas de manufactura. Así, componentes de procesamiento que van más allá de los pasos primarios de fundición, forjado, extrusión, maquinado y pulido, prensado y sinterizado, etc., tienen generalmente resistencia a ser aceptados en la industria. Esto es debido en parte a la renuencia por alterar el sistema y el producto, y por que el producto sale “bien”, sin el recubrimiento. Otra justificación para no hacerlo era por el costo efectivo que conllevan los tratamientos adicionales. Sin embargo, recientemente varios factores se han combinado para establecer firmemente la necesidad de modificar propiedades superficiales de materiales y componentes de ingeniería. Algunos de estos factores son:

- **Interés de disponibilidad de materiales estratégicos**, que son muy escasos, el empuje hacia la independencia y eficiencia de energía, y una economía mundial cada vez más competitiva ha ejercido un fuerte ímpetu a apreciar los diseños de ingeniería precisos, mejor desempeño, y la optimización en el uso de materiales.
- **Disponibilidad comercial de equipos y materiales**, como son las cámaras de deposición o de vacío, hardware, equipos de procesamiento controlados por computadora, y fuentes de alta pureza, ya sea en forma de gases, polvos y targets de sputtering.
- **Mejor acabado**, los recubrimientos de alta calidad poseen menos imperfecciones de superficie en comparación con el prensado y sinterizado. Esto se debe al desarrollo de técnicas mejoradas de deposición y revestimiento.

- **Nuevos límites de comportamiento**, en aplicaciones críticas las especificaciones de diseño requieren propiedades que están más allá de las capacidades de los materiales usualmente disponibles y rutinariamente procesados. En la gráfica I.1, se muestra un ejemplo de cómo el avance de la ingeniería hace necesario buscar nuevos materiales que resistan cada vez mayores temperaturas;^[20] pero, estos materiales son sumamente difíciles de fabricar en la forma de materiales sólidos (bulk).

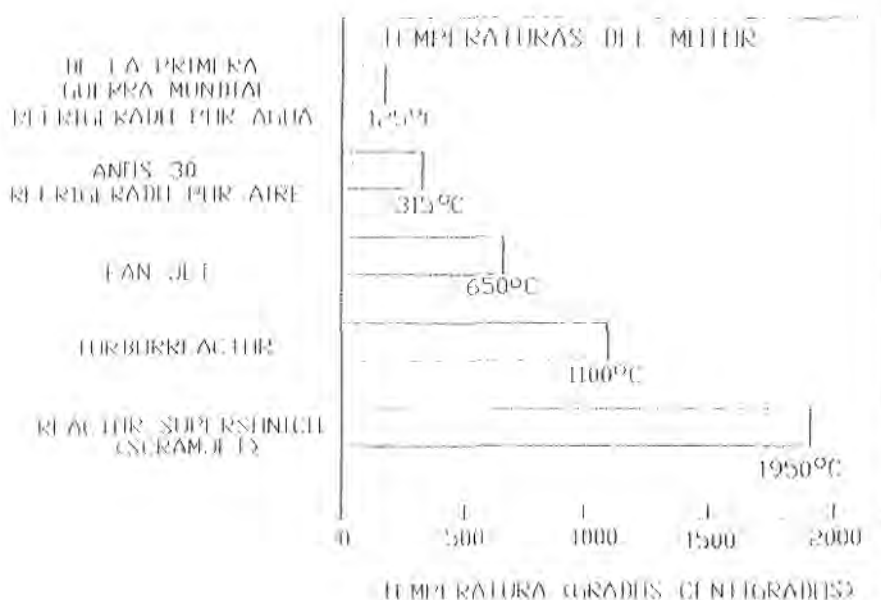


Gráfico I.1. Temperaturas de funcionamiento de motores del presente siglo^[20]

Las diversas combinaciones de los factores arriba mencionados han resultado en la aceptación del proceso de recubrimientos a los materiales subyacentes, como una etapa necesaria en el desarrollo de materiales para diversos usos, utilizando diversos elementos como películas protectoras, donde cada uno tiene su conjunto particular de propiedades deseables y complementarias. Por ejemplo, muchos materiales estructurales con propiedades mecánicas adecuadas a altas temperaturas simplemente

no tienen la capacidad para resistir la oxidación a alta temperatura, corrosión, erosión de partícula y abrasión. Por otra parte, los materiales que poseen resistencia ambiental o no capacitan como materiales estructurales a causa de su fragilidad, o si no, son prohibitivamente caros para maquetarlos en la forma de materiales sólidos, un ejemplo de ello es el material Dióxido de Zirconio.^[11,17]

1.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES PRODUCIDOS

En la tabla I.1 se muestra una lista conteniendo los diferentes materiales que pueden servir como recubrimientos duros y térmicos. En esta tesis se describe la producción y caracterización de tres de estos materiales, la aleación Titanio-Aluminio, y las cerámicas^[24] Carburo de Tungsteno y Nitruro de Titanio, donde cada uno tiene características propias.

1.2.1. Aleación Titanio-Aluminio (TiAl)

La aleación del Aluminio (metal ligero) con Titanio (metal refractario) nos da una aleación metálica llamada Titanio-Aluminio, que es catalogada como compuesto químico.^[24]

La aleación Titanio-Aluminio tiene una composición de 36.03% en peso de Aluminio, siendo su punto de fusión 1460°C, este alto punto de fusión lo convierte en un buen protector térmico. El Titanio - Aluminio muestra un comportamiento único, el cual es, que aumenta su fortaleza mecánica con la temperatura hasta los 700°C.^[21] Esta aleación tiene una red tipo tetragonal cara centrada, con parámetros de red, $a = 3.99 \text{ \AA}$ y $c = 4.07 \text{ \AA}$.

Al tratar de alear titanio y aluminio, no solo puede formarse TiAl, sino también TiAl₃; y si en el ambiente tenemos oxígeno, se pueden presentar los siguientes óxidos:^[8] TiO, TiO₂, Al₂O₃. En la tabla I.2, se presentan los posibles productos con sus respectivos tipos de red cristalina y parámetros de red.

TABLA I.1 Propiedades de algunos materiales usados como recubrimientos Duros y Térmicos

Material	Temperatura de fusión o de descomposición (°C)	Dureza (Kg/mm ²)	Densidad (g/cm ³)	Modulo de Young (kN/mm ²)	Coefficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Conductividad térmica (W / (m K))
Iónicos						
Al ₂ O ₃	2047	2100	3.98	400	6.5	~25
TiO ₂	1867	1100	4.25	200	9.0	9
ZrO ₂	2710	1200	5.76	200	8.0	1.5
SiO ₂	1700	1100	2.27	151	0.55	2
Covalentes						
C (Diamante)	3800	~8000	3.52	1050	1	1100
B ₄ N	2450	~4000	2.52	660	5	
BN	2730	~5000	3.48	440	5.3	84
SiC	2760	~2600	3.22	480	2.5	17
Si ₃ N ₄	1900	~1700	3.19	310	5.7	
AlN	2250	~1200	3.26	350	7.8	
Compuestos metálicos						
TiB ₂	3225	3000	4.5	560	8.3	30
TiC	3067	2800	4.9	460	9.3	34
TiN	2950	2100	5.4	590	6.9	30
HfC	3928	2700	12.3	460	6.6	
TaC	3985	1600	14.5	560	7.1	23
WC	2775	2300	15.7	720	4.0	35
Materiales de sustrato						
Acero de alta velocidad	1400	900	7.8	250	14	30
Ti	1667	250	4.5	120	11	13

Fuente : Referencia Bibliográfica 18

El Titanio-Aluminio es una aleación ligera la cual es usada para recubrir *alabes rotores de motores de turbina a gas*, dando la apariencia a la pieza recubierta como si fuera un acero pulido. Debo anotar que este material es de uso muy restringido porque la ingeniería de producción es muy sofisticada.

Tabla I.2

Productos posibles a presentarse en una aleación de Titanio con Aluminio

Material	Tipo de red Cristalina	Parámetros de red (Angstrom)
Ti	Hexagonal compacta	$a = 2,95, \quad c = 4,68$
Al	Cubica cara centrada	$a = 4,04$
TiAl	Tetragonal cara centrada	$a = 3.99, \quad c = 4.07$
TiAl ₃	Tetragonal	$a = 5.435, \quad c = 8.591$
TiO	Cubica cara centrada	$a = 4.177$
TiO ₂	Tetragonal	$a = 3.783, \quad c = 9.51$
Al ₂ O ₃	Romboédrica	$a = 4.758, \quad c = 12.991$

Fuente : Referencias Bibliográficas 2, 13, 14.

1.2.2 Nitruro de Titanio, TiN

De la reacción química del Titanio (metal de transición) y Nitrógeno (metaloide) resulta el material compuesto Nitruro de Titanio,^(*) que es una aleación del tipo fase de inserción^[7]; químicamente inerte, cuyo punto de fusión es de 2950°C, con una dureza de 2100 (Kg/mm²) y una densidad de 5.4 g/cm³.

Los átomos del titanio forman una red hexagonal compacta y los átomos de nitrógeno se insertan en los poros de esta red formando una red cúbica de cara centrada. La fase de inserción, Nitruro de titanio, tiene una relación de átomos 1:1 (TiN) ó 2:1 (Ti₂N), es decir puede expresarse en fórmula sencilla, además forma una red distinta a la de sus elementos constituyentes por ello es que se le puede considerar como un compuesto químico.

El Nitruro de Titanio tiene una estructura de red cubica de cara centrada, tipo NaCl, con parámetro de red, $a \approx 4.243 \overset{0}{\text{Å}}$. El titanio es uno de los pocos elementos que pueden quemarse en una atmósfera de nitrógeno, que es en la cual reacciona para formar el nitruro con liberación de calor y luz, la combinación empieza a los 800 °C.^[9] El Nitruro de Titanio tiene una alta estabilidad térmica hasta los 700 °C^(**) por lo que no se le podría utilizar en substratos que estén expuestos a temperaturas mayores a los 700 °C, (como es el caso de partes y piezas de motores de turbina de gas que alcanzan temperaturas superiores) porque el nitruro se difundiría hacia el substrato, provocando núcleos de corrosión, con el consecuente desconchamiento del recubrimiento y deterioro del substrato.

Este nitruro es ampliamente utilizado como recubrimiento duro desde los años 70, para alargar la vida útil de las herramientas de corte^[4]. Recubrimientos de este material del orden de 5 µm son muy efectivos para extender la vida útil

(*) El Nitruro se disuelve sin limitación en el titanio formando la aleación Nitruro de Titanio.

(**) En la referencia bibliográfica 10, los autores dan un valor de 600 °C.

de herramientas de 4 a 20 veces, dependiendo de las condiciones de corte; en tecnología de celdas solares se utiliza para conversiones fototérmicas a altas temperaturas, así como interconexión local en tecnología CMOS (Complementary metal - oxide - semiconductor); actualmente se le está utilizando como barrera de difusión en microelectrónica VLSI (Very Large Scale Integration); también se le utiliza como recubrimiento decorativo, puesto que su color es muy similar al del oro. Comúnmente, la producción de nitruro de Titanio se realiza mediante el proceso de Deposición por vaporización química (CVD)^[24], en esta tesis se realizará mediante el proceso de Sputtering reactivo.

Tabla I.3

Productos posibles a presentarse en la producción de Nitruro de Titanio

Material	Tipo de Red cristalina	Parámetros de Red (Angstrom)
TiN	Cúbica cara centrado	a = 4.243
Ti ₂ N	Tetragonal simple	a=4.92, c = 5.16

Fuente : Referencias Bibliográfica 2, 13, 14.

1.2.3 Carburo de Tungsteno, W₂C

El Carburo de Tungsteno es una aleación tipo fase de inserción, puesto que sus elementos constituyentes son un metal de transición (Tungsteno) y un metaloide (Carbono) y la relación de sus radios atómicos es menor a 0.59 ($r_C = 0.77 \text{ \AA}$, $r_W = 1.41 \text{ \AA}$)^[7].

El carburo de Tungsteno es un compuesto binario de un carbón con un metal refractario (tungsteno), por lo cual pertenece al grupo de los carburos refractarios, ellos tienen la característica de alta dureza, la dureza del W₂C es de 2 300 kg/mm², estabilidad térmica, con punto de fusión de 2 800°C y resistencia

química. Debido a su alto punto de fusión los carburos refractarios son generalmente sinterizados por reacciones de estado sólido. Los especímenes mas puros son preparados calentando mezclas precisas proporcionales de carbón y metal a altas temperaturas por prolongados periodos en vacío o atmósfera inerte.

La estructura cristalina del Carburo de Tungsteno (W_2C) es cúbica de cara centrada, con parámetro de red, $a = 4.16 \text{ \AA}$. Debido a su alta dureza es utilizado como recubrimiento duro, alargando la vida útil del sustrato, pero debido a su alta densidad no es utilizado en partes donde se requiera el menor peso posible.

El Tungsteno y el carbón forman dos carburos W_2C (3.16 por ciento en peso de C) y WC (6.13 por ciento en peso de C); al tratar de producir carburo de tungsteno se pueden obtener C y W sin combinar, por lo que, en la tabla I.4 se da sus parámetros de red.

Tabla I.4

Productos posibles a presentarse en la producción de Carburo con Tungsteno

Material	Tipo de red Cristalina	Parámetros de red (Angstrom)
WC	Hexagonal simple	$a = 2.906, c = 2.837$
W_2C	Cúbica cara centrada	$a = 4.16$
C	Diamante	$a = 3.507$
W	Cubica de cuerpo centrado	$a = 3.16$

Fuente : Referencias bibliográficas 2, 13, 14.

CAPITULO II

TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN DE MATERIALES MEDIANTE PROCESOS DE VAPORIZACIÓN FÍSICA

Los procesos Deposición por Vaporización Física (PVD, PHYSICAL VAPOR DEPOSITION), son procesos de deposición en que los átomos o las moléculas de un material se vaporizan desde una fuente sólida o líquida, transportada en forma de vapor en un vacío o en un ambiente gaseoso de baja presión, y condensadas sobre un substrato.^[15] Procesos PVD pueden usarse para depositar películas de materiales elementales, aleaciones, y materiales compuestos, así como también algunos materiales poliméricos. Típicamente, procesos PVD son usados para depositar películas con un espesor en el rango de algunos angstroms a millares de angstroms, dando crecimiento y formación de películas en forma atomística. Típicas velocidades de deposición por PVD varían de $10-100 \text{ \AA/s}$. Procesos PVD tienen la ventaja que casi cualquier material inorgánico y muchos materiales orgánicos pueden depositarse usando procesos de deposición libres de contaminación. Los depósitos pueden ser de materiales simples, capas con una composición "graduada", multicapas, o depósitos muy gruesos.

Los procesos PVD pueden categorizarse como:

- Evaporación en vacío y
- Pulverización Catódica (Sputtering)

En el proceso de evaporación en vacío, el material es evaporizado desde una fuente por medios térmicos y alcanza al sustrato sin colisionar con moléculas de gas en el espacio entre la fuente y el sustrato.

En la deposición por la técnica de sputtering, el material fuente es un disco (Target), una de cuyas superficies es sometido a un bombardeo con iones de un gas inerte produciéndose así la extracción de átomos del target que son la materia prima para la película o recubrimiento.

II.1 EVAPORACIÓN EN VACIO

La evaporación en vacío es un proceso PVD en el cual el material es evaporizado desde una fuente por medios térmicos y alcanza al sustrato sin colisionar (es decir, "el camino libre medio es largo") con moléculas de gas en el espacio que hay entre la fuente y sustrato. La trayectoria del material vaporizado es por lo tanto una "línea directa". El ambiente de vacío también provee la capacidad de reducir contaminación gaseosa en el sistema de deposición a cualquier nivel deseado. Típicamente, la evaporación en vacío tiene lugar en la gama de presiones de 10^{-5} mbar a 10^{-9} mbar, dependiendo del nivel de contaminación gaseosa que puede tolerarse en la película depositada. En la Fig. II.1 se esquematiza un arreglo simple de deposición por evaporación en vacío y los componentes principales del sistema de deposición, el cual utiliza un filamento que calienta la fuente hasta vaporizarla.

La presión de vapor de equilibrio es una propiedad muy importante del material a ser térmicamente vaporizado. Las presiones de vapor dependen fuertemente de la temperatura, como se muestra en la fig. II.2. La velocidad de vaporización de una superficie caliente en vacío (velocidad de vaporización de una superficie libre)

depende de la temperatura y la presión de equilibrio de vapor del material a esa temperatura. Materiales con alta presión de vapor a bajas temperaturas son típicamente vaporizadas desde fuentes calentadas resistivamente. Materiales refractarios, que necesitan altas temperaturas para vaporizar, requieren el uso de un chorro de electrones de altas energías para ser evaporados.

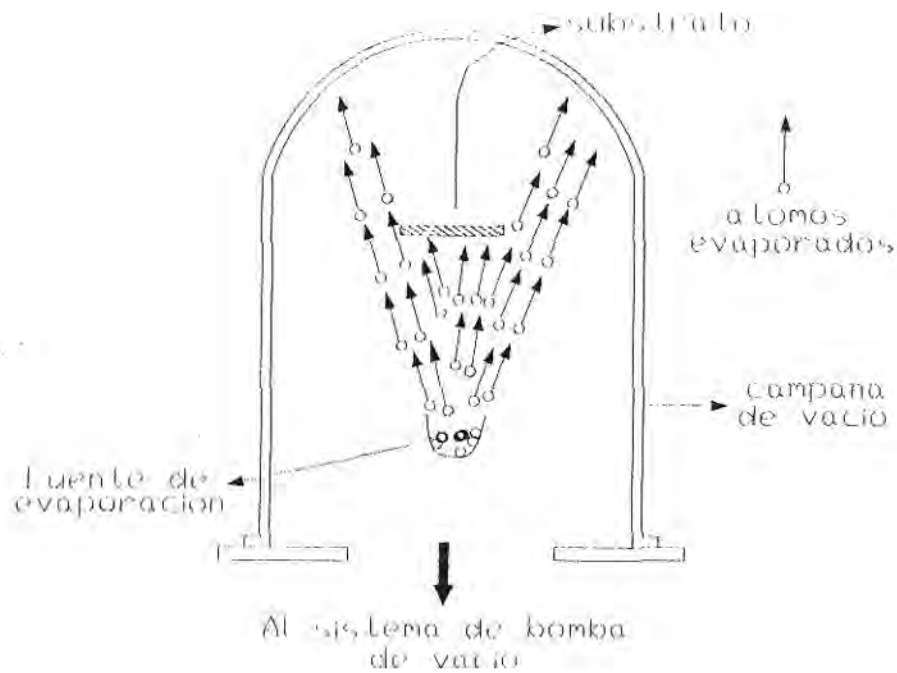


Fig II.1 Esquema de un Sistema de Evaporación en Vacío

Una velocidad razonable de deposición utilizando evaporación puede obtenerse solamente si la superficie libre de vaporización es claramente grande.

Para aleaciones, la velocidad de evaporación de cada constituyente es proporcional a las presiones relativas de vapor (Ley de Raoult). Por lo tanto, durante la evaporación, el material con mas alto valor de presión de vapor vaporizará más rápidamente, y la fuente se enriquecerá progresivamente en material de menor presión de vapor, con la subsecuente pérdida de la estequiometría; otra razón importante es

que hay una pronta homogenización de la fundición debido a la difusión atómica rápida y efectos de convección en la fase líquida.

La mayoría de los elementos vaporizan como átomos pero algunos, tal como el antimonio y el selenio, tienen una porción de su vapor en forma de grupos de átomos. Para estos materiales existen fuentes especiales de vaporización, las llamadas fuentes deflectoras (baffle) que pueden usarse para asegurar que el vapor depositado esté en forma de átomos.

Algunos compuestos, tal como monóxido de silicio, nitruro de silicio, carburo de hafnium, dióxido de estaño, nitruro de boro, y dióxido de vanadio, subliman. Las moléculas de muchos materiales compuestos disocian parcialmente sobre la vaporización; sin embargo, algunos pueden vaporizar primariamente como moléculas. Es de notar que entre los materiales que vaporizan sin mucha disociación son el monóxido y fluoruro de magnesio, que se usa ampliamente en la tecnología de revestimiento óptico. El grado de disociación de un compuesto depende fuertemente de la temperatura de vaporización. Cuando se deposita un compuesto que disocia, la película depositada es generalmente deficiente en el constituyente gaseoso. Por ejemplo, en la evaporación de dióxido de silicio (SiO_2) la película resultante es deficiente en oxígeno, lo que provoca una película cuya composición es SiO_{2-x} . Esta pérdida de constituyentes gaseosos durante la vaporización pueden parcialmente compensarse usando "evaporación reactiva" o "evaporación reactiva activada", (es decir, en el ambiente de deposición, hay un gas reactivo a baja presión o plasma) o por bombardeo continuo de iones de oxígeno o de material depositado desde un "cañón de iones".

II.1.1 Ventajas de evaporación en vacío:

Las ventajas de la evaporación en vacío son:^[18]

- Alta pureza de películas depositadas, utilizando fuentes de alta pureza.
- La fuente del material vaporizado puede ser un sólido en cualquier forma y pureza.

- Pueden lograrse altas velocidades de vaporización.
- La trayectoria directa y "fuentes de área limitada" permiten el uso de "schutters" y máscaras.
- El control y monitoreo de la deposición son relativamente fáciles.
- Los vapores y gases residuales se controlan fácilmente.
- Probablemente es el que menor costo conlleva de todos los procesos PVD.

II.1.2 Desventajas de evaporación en vacío

Las desventajas de evaporación en vacío son:

- Muchas aleaciones y compuestos no se pueden depositar fácilmente.
- La trayectoria de línea directa y fuentes de áreas limitadas resultan en una cobertura pobre de la superficie compleja del sustrato si es que no se cuenta con apropiados elementos de movimientos y fijación.
- La trayectoria de línea directa y fuentes de áreas limitadas resultan en poca uniformidad del espesor de película sobre áreas grandes sin apropiados mecanismos de movimiento y fijación.
- El proceso es poco controlable, pocas variables del proceso están disponibles para el control de propiedades de la película, por ejemplo la velocidad de deposición.
- La eficiencia de la utilización del material fuente es baja, porque existe mucha pérdida del material evaporizado.
- Altas temperaturas existen en la cámara de vacío.

La Evaporación en vacío se utiliza para formar los revestimientos ópticos de interferencia, recubrimientos de espejo, revestimientos decorativos, películas para barreras de infiltración, películas eléctricamente conductoras, y revestimientos anticorrosivos.

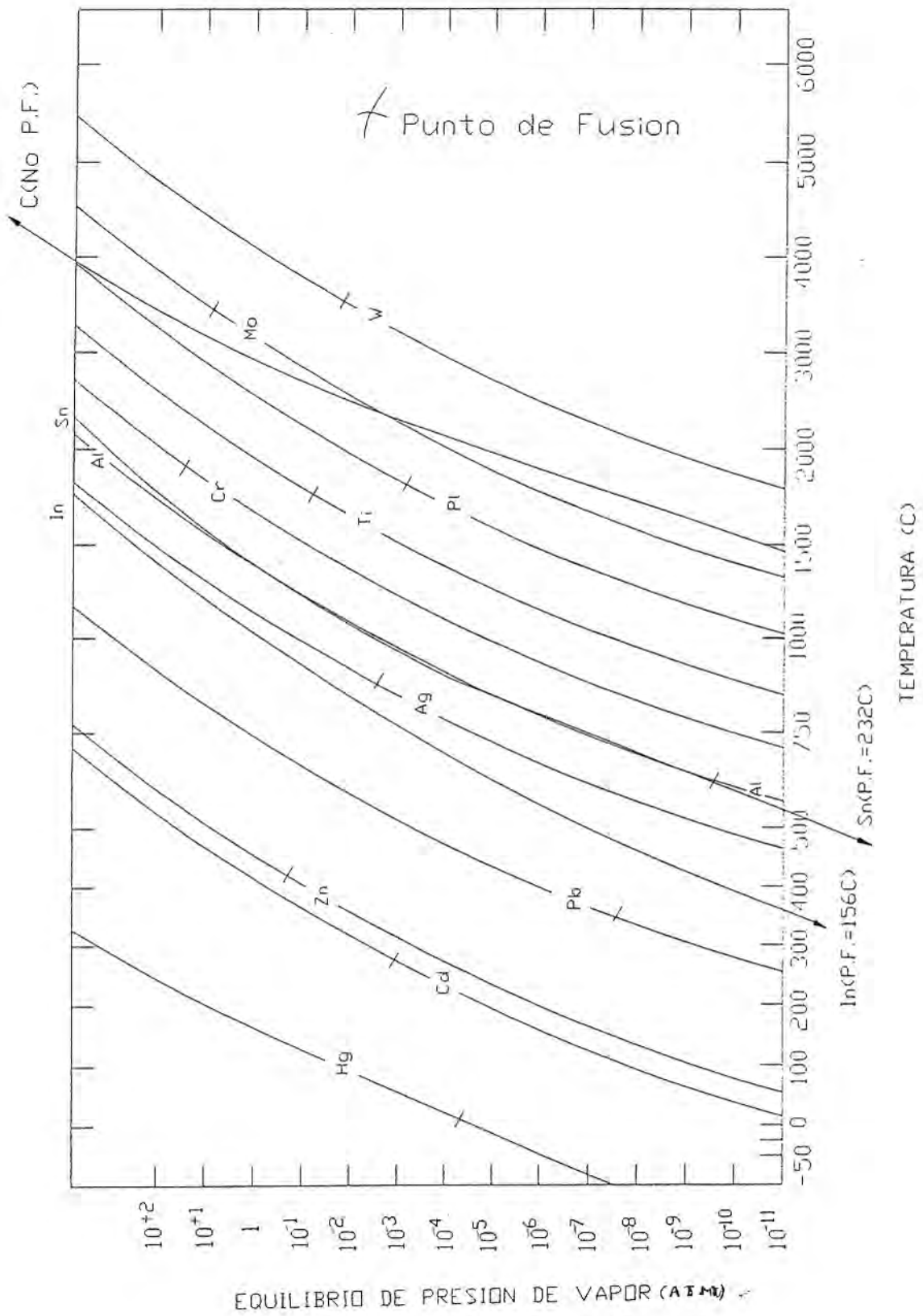


Fig. II.2 Presiones de Vapor para diferentes elementos

II.2. PULVERIZACION CATODICA (SPUTTERING)

La técnica de sputtering, es la deposición de partículas vaporizadas desde una superficie por el proceso de "sputtering físico". El sputtering físico es un proceso de vaporización no térmico, donde los átomos de la superficie son extraídos físicamente por transferencia de momentum desde una partícula energética o proyectil de tamaño atómico, que comúnmente es un ion de un gas inerte acelerado desde un cañón de iones o plasma. En la figura II.3 se muestra este proceso. Si el átomo superficial que se ha golpeado logra energía suficiente, golpeará a otros átomos en la región superficial cercana y se desarrollará una "colisión en cascada". Múltiples colisiones pueden resultar en algún momento que sean dirigidos al dorso de la superficie y, si la energía lograda por uno de los átomos superficiales (que se golpea hacia adelante), es suficiente, puede físicamente ser expulsado de la superficie, es decir, eyectado. La mayor parte de la energía que es transferida por la partícula bombardeante aparece como calor en la cercanía de la región superficial.



Fig. II.3. Esquema de un proceso de Sputtering

El Sputtering, por lo tanto, ha sido acertadamente comparado a un "Pool atómico"^[18] donde el ion (bola blanca) rompe el paquete apretado de átomos (bolas de billas), esparciendo algunos al revés (hacia el jugador), que son las que salen eyectadas para formar la película sobre el substrato.^(*) La teoría del Sputtering utiliza esta idea aún cuando los átomos de un sólido están unidos (unos a otros) por un complejo potencial interatómico, mientras que las bolas de billar no interactúan.

Una parte crítica para entender el proceso de sputtering es conocer lo que ocurre cuando los iones chocan contra la superficie. Parte de las interacciones que ocurren se muestran esquemáticamente en la Fig. II.4. Cada proceso depende del tipo de ion (masa, carga), la naturaleza atómica de la superficie involucrada, y de la energía del ion. Varias de estas interacciones han sido utilizadas para la deposición de películas delgadas y para desarrollar técnicas de caracterización (espectroscopías). Por ejemplo, la implantación de iones dopantes tal como B, P, As en discos de Si con iones cuyas energías están en el rango de unas decenas hasta 100 keV es esencial en la fabricación a gran escala de dispositivos para circuitos integrados (VLSI). Incluso energías más altas son utilizadas para implantar dopantes en matrices GaAs. En contraste, las técnicas de espectroscopías ion-sputtering requiere que los iones incidentes sean remitidos para la medición de las pérdidas de energía, como es el caso de la espectroscopía Backscatering de Rutherford (RBS), que es el más importante de estos métodos analíticos y trabaja típicamente con iones de He de 2 MeV. Midiendo la intensidad de la señal del ion dispersado, también es posible inferir el espesor y composición de las películas así como los componentes de las capas sub-superficiales. Los electrones secundarios así como los productos de la excitación de electrones internos - electrones Auger, Rayos-X, etc. también forman parte del complemento de partículas y radiación que deja la superficie.^[6]

(*) Las formaciones de películas delgadas y recubrimientos envuelve los procesos de nucleación y crecimiento que también se lleva a cabo en todas las transformaciones de fase.

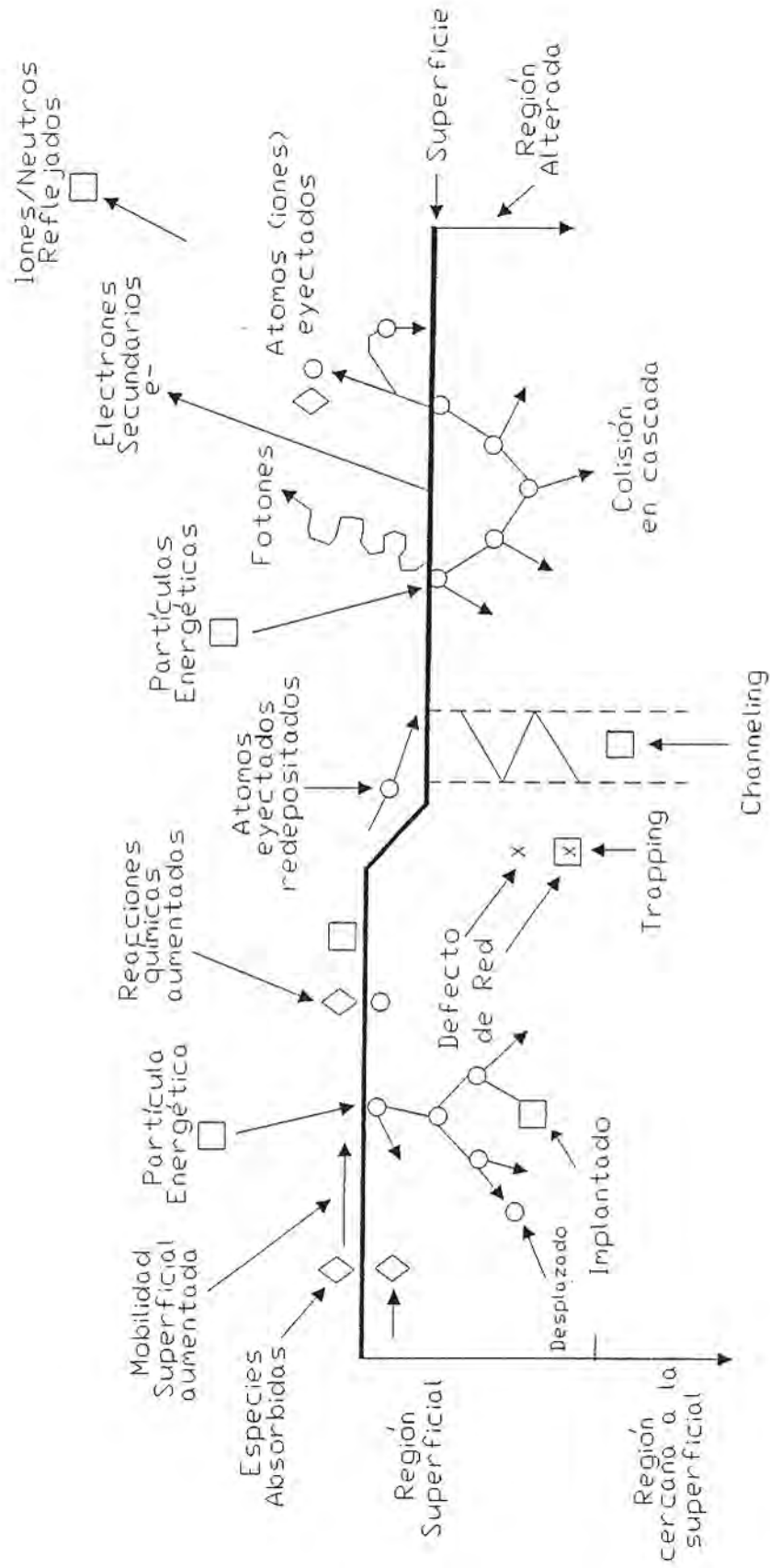


FIG. II.4 Descripción de los Efectos de Partículas Energéticas bombardeantes sobre el target [187]

II.2.1 Sputtering de Aleaciones

En contraste al fraccionamiento de aleaciones metálicas durante el método de evaporación (con subsecuente pérdida de estequiometría), el sputtering permite la deposición de películas teniendo la misma composición que la fuente target. Esta es la razón principal del extendido uso de sputtering para depositar películas de aleaciones metálicas. Es necesario remarcar que cada componente de la aleación evaporará con una diferente presión de vapor y se eyectará con diferente rendimiento. Una razón para que se mantenga la estequiometría es que no hay mucha diferencia en el rendimiento del sputtering para cada elemento, y tal vez la mas importante razón es que existe una mínima difusión atómica y casi nulos efectos de convección en la fase sólida.

En el Apéndice 1, se aclara el concepto de porqué se mantiene la misma estequiometría del target en la película depositada.^[18]

II.3. DIFERENTES PROCESOS DE SPUTTERING

II.3.1 DC Sputtering

La configuración más simple es "DC diodo sputtering", la cual se esquematiza en la fig. II.3, donde un alto voltaje DC negativo es aplicado a la superficie conductora, que se encuentra inmersa en un gas, lo cual hace que se forme el plasma, y provoca que los iones positivos se aceleren hacia la superficie bombardeándola. Este bombardeo de iones ocasiona la expulsión de electrones (secundarios), que aceleradamente se alejan del catodo y causan disociación y excitación atómica por colisión electrón-átomo. En el equilibrio, suficientes electrones son creados para ocasionar la suficiente producción de iones que crearán a su vez el flujo de electrones necesarios para mantener la descarga.

Típicamente, un plasma en DC diodo sputtering puede operar a una presión de gas de 10^{-3} - 10^{-2} mbar. Si se tienen presiones altas de gas,

disminuyen las energías de las partículas que impactan en el target, debido a que ellas chocan entre sí y se termalizan, por ello debe lograrse experimentalmente un valor óptimo de presión de manera que haya suficiente gas para que se forme el plasma y no tanta presión como para que los iones choquen entre sí. La mayor parte de la energía de los iones que impactan en el target es convertida en calor, por lo cual el target debe ser constantemente refrigerado.

II.3.2 Magnetron Sputtering

En años recientes, se ha empezado a utilizar campos magnéticos para confinar el plasma cerca de la superficie del target, ello provoca el incremento de la densidad del plasma e incrementa la rapidez de deposición de la película o recubrimiento; existen diferentes configuraciones de Magnetron Sputtering, pero solo se detallará el magnetron sputtering que utiliza el campo magnético perpendicular al campo eléctrico, pues es el que se ha utilizado en el trabajo experimental de producir los materiales motivo de esta tesis.

II.3.2.1. Magnetron Sputtering, Campo Magnético perpendicular al Campo Eléctrico.

El campo magnético es creado con un sistema de imanes que se ubican detrás del target, ello servirá para confinar los electrones en la zona del plasma. Ver figura II.5. Cuando un electrón es eyectado del target, se acelera perpendicularmente (al target) por el campo eléctrico, pero es forzado por el campo magnético a seguir una trayectoria circular.

Examinando el fenómeno físico con un poco más de detalle, veamos que sucede cuando un campo magnético \mathbf{B} es superpuesto al campo eléctrico \mathbf{E} entre el target y substrato. Tal situación es lo que ocurre en un magnetron

sputtering. Los electrones dentro del campo experimentarán la fuerza de Lorentz, es decir,

$$\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

donde q , m y v son la carga, masa, y velocidad del electrón, respectivamente.

Sean \mathbf{B} y \mathbf{E} perpendiculares como se muestra en la Fig. II.5a. Los electrones se emiten exactamente normales a la superficie del target, por lo tanto paralelo al campo \mathbf{E} y perpendicular a \mathbf{B} .

Para simplificar la situación anulemos el campo \mathbf{E} , y mantengamos el campo \mathbf{B} . Sea un electrón que se eyecta desde el catodo con velocidad v , paralelo al eje Z .

$$v_{\text{elect}} = (0, 0, v)$$

además $\mathbf{B} = (0, -B, 0)$

el electrón experimentará la fuerza de Lorentz

$$\begin{aligned} F_{\text{lorentz}} &= -q \mathbf{v} \times \mathbf{B} \\ &= -q (v B, 0, 0) \end{aligned}$$

Es conocido^[25] que bajo esta fuerza el electrón describirá una trayectoria circular de radio

$$r = \frac{m v}{q B}$$

Dependiendo del valor de la velocidad, v , el electrón puede regresar al cátodo como en la figura II.5b o alejarse definitivamente de él como en la figura II.5c.

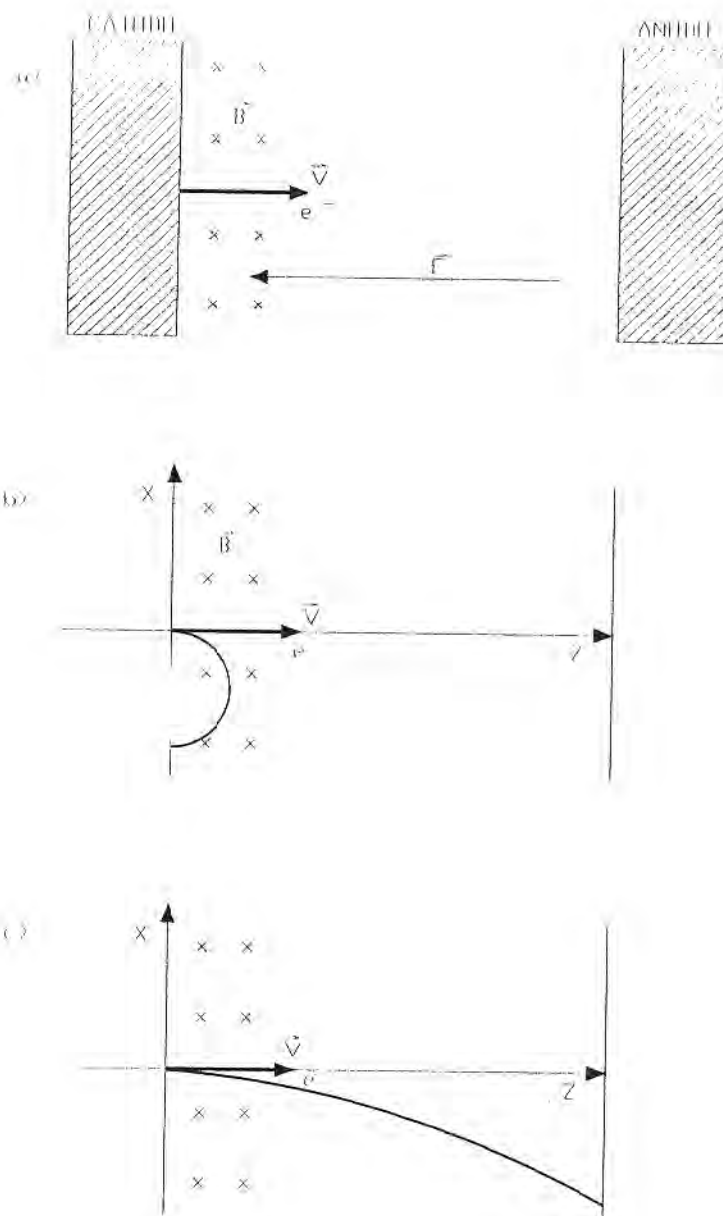


Fig. II.5 Efecto de B sobre el movimiento de un electrón

Si el campo magnético no estuviera presente, los electrones que salen bajo un ángulo θ tenderían a emigrar fuera de la descarga y se perderían hacia las paredes. El caso donde electrones son eyectados con un ángulo θ en

presencia de los campos **E** y **B** es algo más complejo. En general las trayectorias son helicoidales.

En resumen el efecto del campo magnético es aumentar la trayectoria de los electrones en el plasma y así aumentar la probabilidad de colisión con los átomos del gas inerte para producir iones. Esto conduce a corrientes mas grandes de descarga y aumenta la velocidad de deposición en el proceso de Sputtering.

II.3.3 Sputtering Reactivo

En el sputtering reactivo, las películas de compuestos se depositan sobre substratos desde targets metálicos o aislantes en presencia de un gas reactivo,^[15] comúnmente mezclado con el gas de trabajo inerte (generalmente Ar). Los compuestos más comunes de sputtering reactivo (y los gases reactivos empleados) son:^[22]

- Los óxidos (oxígeno)
- Nitruros (nitrógeno, amoníaco)
- Los carburos (metano, acetileno, propano)
- Sulfuros (H_2S)-CdS, CuS, ZnS
- Oxicarburos y oxinitruros de Ti, Ta, Al y Si.

Independientemente de qué materiales se consideren; durante el sputtering reactivo la película resultante es una aleación sólida de solución del metal target dopado con el elemento reactivo (por ejemplo: $TaN_{0,01}$), o un compuesto (por ejemplo: TiN), o alguna mezcla de los dos.

La elección de si se emplean targets de compuestos para hacer un sputtering directamente o si se utiliza un sputtering reactivo no es siempre claro. Si se elige el sputtering reactivo, entonces hay la opción de usar configuraciones de sputtering DC y/o magnetron.

CAPITULO III

PROCESO DE PRODUCCIÓN DE MATERIALES

III.1. UNIDAD DE SPUTTERING

La producción de las películas se lleva a cabo en el Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias - UNI, utilizando el equipo de Sputtering que se esquematiza en la figura III.1. En la figura III.2 se muestra una foto de la unidad en mención.

La Unidad de Sputtering esta constituida básicamente por los siguientes elementos:

- Una cámara de vacío
- Dos sistemas de medición de presiones
- Dos botellas de gases (Inerte y reactivo)
- Una bomba turbomolecular
- Una bomba mecánica
- Una fuente de 3000V
- Catodo
- Target
- Sistema de enfriamiento para el target
- Sistema de calentamiento para el sustrato.

La descripción detallada de las características técnicas de cada elemento de la unidad de sputtering se dará en la sección III.1.1.

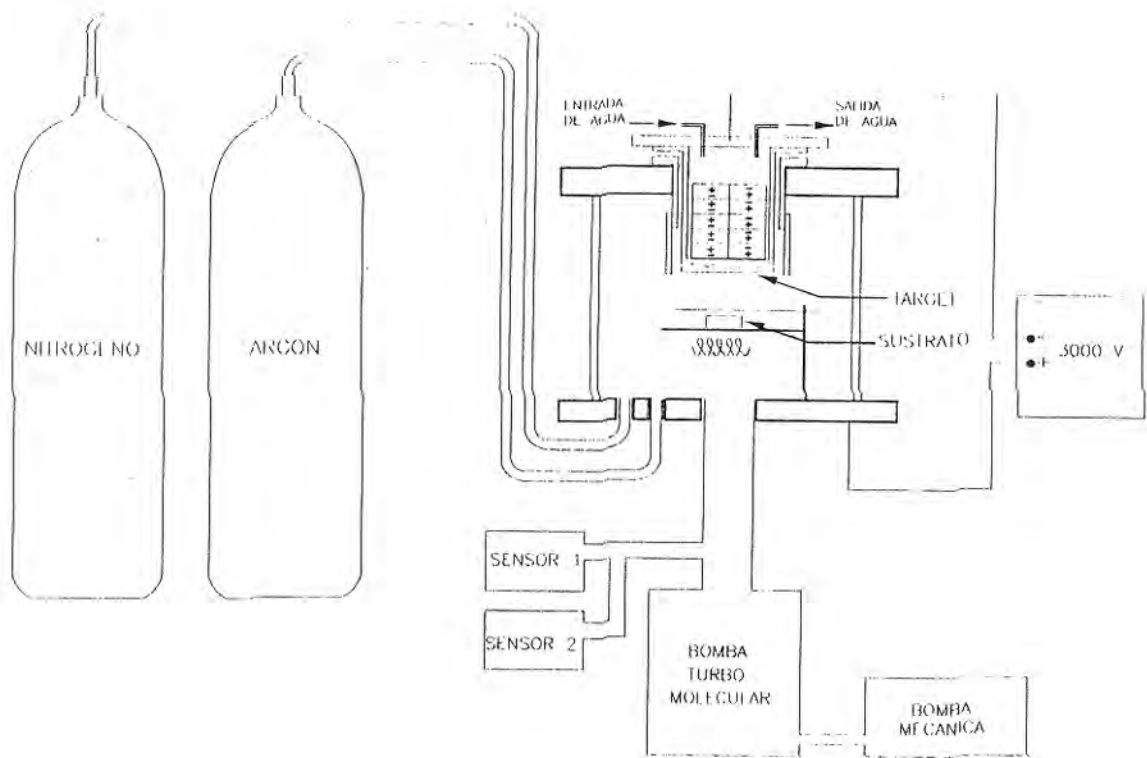


Figura III.1. Esquema de la unidad de Sputtering



Fig. III.2 Foto de la Unidad de Sputtering

En la cavidad del cátodo se coloca 12 magnetos permanentes de $0,07 \times 0,02 \times 0,005$ m, de manera que ellos puedan producir un campo magnético paralelo a la superficie del target. También se cuenta con otro cátodo para targets de $0,035$ m de diámetro. Rodeando al cátodo se tiene un shielding, el cual está hecho de una placa metálica y cuya función es evitar que en cualquier parte del cátodo (que no sea el target) se produzcan descargas.

En la parte inferior de la cámara se encuentra el ánodo, el cual encierra todo un sistema, puesto que esta compuesto por un shutter, un portasubstratos y una resistencia de grafito. El shutter es una placa metálica que descansa sobre un eje y en uno de sus extremos lleva adherido un imán, el cual servirá para poder desplazar (girar sobre el eje) el shutter si le acercamos otro imán desde fuera de la cámara, dejando así al descubierto (o cubierto) el sustrato según se requiera. El portasubstratos queda muy bien definido por su nombre, pero debo indicar de que está elaborado de un material conductor. Debajo del portasubstrato se encuentra una resistencia de grafito, la cual servirá para elevar la temperatura del sustrato; esta resistencia es alimentada con una fuente alterna de 12V, el sustrato puede ser así calentado hasta unos 500 °C. El monitoreo de la temperatura se hace mediante una termocupla cromel-alumel, que se coloca muy junto al sustrato.

La entrada del gas inerte (Argón, que es el gas ha ser ionizado) y del gas reactivo (Nirtógeno) son controlados por dos ventilas dosificadoras. El gas inerte entra a la cámara de vacío a través de un tubo de acero inoxidable de $0,006$ m de diámetro externo y $0,001$ m de espesor; este tubo termina en forma de aro ($0,14$ m de diámetro) que rodea al target y se encuentra ligeramente debajo de él. El gas reactivo ingresa a la cámara por un tubo similar al utilizado por el gas inerte, y que termina en forma de aro ($0,007$ m de diámetro) rodeando al sustrato. El objetivo es que el gas reactivo esté lo mas cerca al sustrato y el gas inerte lo mas cerca al target.

En la figura III.4 podemos apreciar la cámara en pleno proceso de deposición, el plasma se visualiza de un color cuasi violeta.



Fig. III.4. Foto de la Cámara de vacío en pleno proceso de deposición.

III.1.1 Características técnicas de la Unidad de Sputtering

Las características del equipo de sputtering utilizado son las siguientes:

- Bomba Turbomolecular
 - Modelo : TurboVAC 151
 - Marca : Leybold
 - Velocidad de bombeo : 115 l/s
 - Última presión : 10^{-10} mbar
- Bomba Mecánica de Vano Rotatorio
 - Modelo : Trivac D 65 BCS
 - Marca : Leybold
 - Velocidad de bombeo : $75 \text{ m}^3/\text{h}$
 - Última presión : 2.5×10^{-2} mbar
- Cámara de vacío de vidrio pyrex
 - Dimensiones : 23 cm de altura x 23cm de ϕ
- Fuente DC de 3000V
 - Modelo : Construido en el Laboratorio
- Fuente AC 0-12V
 - Modelo : Construido en el Laboratorio
- Medidores de vacío:
 - THERMOVAC
 - Rango : 10^{-3} - 1000 mbar
 - Modelo : TM 20
 - Marca : Leybold
 - PENNING
 - Rango : 10^{-9} - 10^{-2} mbar
 - Modelo : EUW-15
 - Marca : Leybold
- Botella de Argón
 - Embotelladora : Aga
- Botella de Nitrógeno
 - Embotelladora : Aga

III.2. SUBSTRATOS UTILIZADOS

Los substratos utilizados fueron de los siguientes materiales:

- | | |
|--------------------------------------|----------------------|
| - Cobre Electrolítico, | 1/64" x 25 ϕ mm |
| - Acero | 5 x 25 ϕ mm |
| - Alabes rotores de motor de turbina | 8 x 30 x 2 mm |
| - Vidrio | 38 x 26 x 1 mm |

Los substratos de alabes rotores de motor de turbina tienen la ventaja de ser químicamente inertes, poseer baja densidad, alta dureza y además soportar altas temperaturas. Se utilizó los substratos de acero y cobre porque en un trabajo futuro se estudiará la validez de las películas producidas como películas protectoras de aceros y cobres. Substratos de vidrio fueron también utilizados, principalmente para obtener difractogramas de Rayos X de nuestras muestras, ya que el vidrio no presenta estructura.

III.2.1 Preparación de substratos

El seccionamiento del substrato de alabe rotor de motor de turbina, se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Metalurgia del SEMAN-FAP^(*), pues este laboratorio cuenta con una cortadora de disco, la cual tiene un dispositivo que refrigera continuamente la muestra a cortar, para así no modificar las propiedades mecánicas y tamaños de grano del substrato.

Los substratos de Acero y Cobre electrolítico se seccionaron en el Taller de Mantenimiento y Reparación de Equipos de la Facultad de Ciencias - UNI.

Una vez que los substratos tienen las dimensiones deseadas se procede a preparar su superficie. La "preparación de la superficie" o "pretratamiento del substrato", tiene por objeto eliminar toda "presencia física o química" extraña existente sobre la superficie del substrato. La eliminación de cualquier materia

(*) Servicio de Mantenimiento de la Fuerza Aérea del Perú

adherida al sustrato, es de gran importancia pues sólo se conseguirá un recubrimiento con las características deseadas de adherencia y buen aspecto, si la superficie está totalmente limpia. Teniendo en cuenta el tipo de suciedad que suele recubrir a los sustratos elegidos, se sigue el proceso detallado por la American Society for Metals (ASM)^[2,3]:

1. Desbastado, con lijas # 200 y 400
2. Pulido, con lija # 600 y Alumina
3. Desengrasado, con detergente comercial y un prolijo baño con agua destilada.

III.2.2 Control de calidad para los sustratos

El proceso de pulido, se lleva a cabo hasta lograr una superficie totalmente especular y se comprueba al reflejarnos en la superficie pulida o en su defecto se debe verificar que las líneas de pulido sean todas paralelas y muy próximas entre sí.^[12]

El proceso de desengrase, se comprueba mediante el método de “deslizamiento continuo del agua”^[12], el cual consiste en sumergir el sustrato en agua y luego sacarlo, se observa si sobre su superficie se forman islas o lágrimas lo cual señalaría la presencia de aceite o grasa.

III.3. PRODUCCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Los parámetros de deposición fueron conseguidos después de repetidos intentos variando cada vez algunos de los parámetros de deposición (temperatura del sustrato, distancia target-sustrato, corriente, presión en el reactor con Argón), hasta conseguir la película con la estequiometría deseada y con una adherencia primariamente aceptable. El proceso de producción tiene características similares para los tres materiales producidos, en la figura III.5 presento un diagrama con las etapas de producción. El tiempo de deposición para todos los materiales fue de 5 horas.

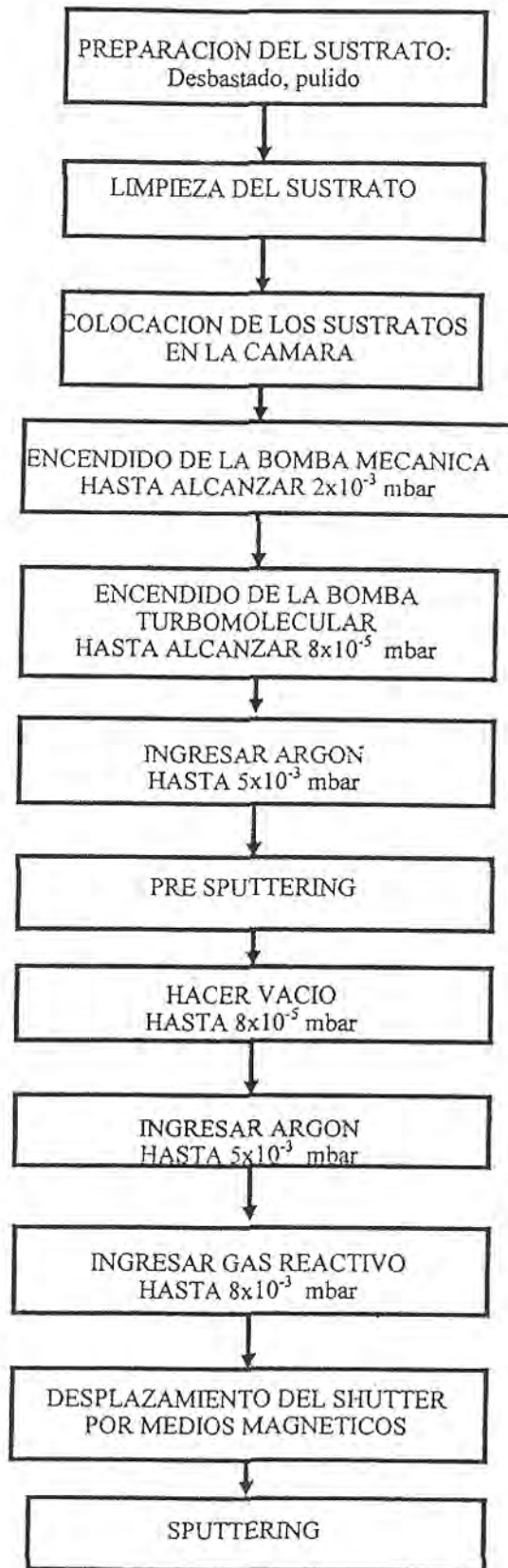


FIG. III.5. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO SEGUIDO EN LA PRODUCCIÓN DE LOS MATERIALES

III.3.1 Producción de Titanio-Aluminio

Para producir Titanio-Aluminio, se utilizó el proceso denominado DC Magnetrón Co-Sputtering, el cual es una mezcla de los procesos anteriormente detallados, el sufijo Co es debido a la naturaleza del target que es múltiple, es decir, es un target que en realidad lo conforman dos targets concéntricos, como se ve en la figura III.6. La pureza del target de titanio es de 99.5 % y la del aluminio es 99 %. La parte interna del target múltiple es de Titanio con un radio de 17.7 mm, y la corona externa es de aluminio, con un radio de 50 mm; este proceso de Co-Sputtering, también es utilizado por otros investigadores^[21], aunque con otra configuración.

El proceso de producción de Titanio-Aluminio empieza evacuando la cámara hasta 8×10^{-5} mbar; se introduce el gas inerte (Argón) hasta llevar la presión a 8×10^{-3} mbar, luego se hace un decapado iónico del target; se cierra la entrada de Argón y se espera a que la cámara de vacío tome la presión de 8×10^{-5} mbar. Nuevamente ingresamos Argón hasta llevar la presión a 8×10^{-3} mbar. Se desplaza el shutter para dejar libre la superficie del sustrato, se enciende el alto voltaje y se empieza la deposición simultánea de Titanio y Aluminio.



Figura III.8 Target múltiple de Titanio - Aluminio

Las condiciones de deposición se dan en la tabla III.1.

TABLA III.1
PARAMETROS DE DEPOSICION PARA LA PRODUCCION DE
TITANIO ALUMINIO (TiAl)

Alto voltaje (V)	Presión Total (mbar)	Temperatura del substrato (°C)	Distancia Substrato-Target (cm)	Corriente (mA)
1 000	8×10^{-3}	150	5	35

III.3.2 Producción de Nitruro de Titanio

La producción de la película de Nitruro de Titanio se hizo mediante un proceso DC Magneto Sputtering Reactivo, en el cual, el gas reactivo es el Nitrógeno, 99.988% de pureza. El Target de titanio tiene una pureza de 99.97%. Las condiciones de deposición se dan en la tabla III.2.

El proceso de producción de Nitruro de Titanio empieza evacuando la cámara hasta alcanzar una presión de 8×10^{-5} mbar, seguidamente se introduce Argón hasta elevar la presión a 8×10^{-3} mbar, en este punto se hace un decaído iónico del target, para limpiar su superficie. Se cierra la entrada de Argón y se espera que la cámara tome nuevamente la presión de 8×10^{-5} mbar, luego se introduce Argón hasta lograr la presión de 5×10^{-3} mbar e inmediatamente se hace ingresar nitrógeno hasta llevar la presión a 8×10^{-3} mbar. Se enciende el alto voltaje y se empieza la deposición.

TABLA III.2

**CONDICIONES DE DEPOSICION PARA LA PRODUCCION DE
NITRURO DE TITANIO**

Alto voltaje (V)	Presión Total (mbar)	Temperatura del substrato (°C)	Distancia Substrato-Target (cm)	Corriente (mA)
2 700	5×10^{-3}	400	5,5	40

III.3.3 Producción de Carburo de Tungsteno (W_2C)

El Carburo de Tungsteno fue obtenido mediante un DC Magnetron Sputtering con target del compuesto Carburo de Tungsteno (WC) de 99,97% de pureza. Las condiciones de deposición se dan en la tabla III.3.

El proceso de deposición es similar al que se sigue en la producción de Titanio-Aluminio.

TABLA III.3

**CONDICIONES DE DEPOSICION PARA LA PRODUCCION DE
CARBURO DE TUNGSTENO W_2C**

Alto voltaje (V)	Presión Total (mbar)	Temperatura del substrato (°C)	Distancia Substrato-Target (cm)	Corriente (mA)
2 700	8×10^{-3}	300	4	55

III.4 ESTIMACION DE ESPESORES

El espesor de los recubrimientos fue estimado a partir de los siguientes datos:

- A : Area del substrato a ser recubierta
- ρ : Densidad del material que estamos produciendo
- Δm : Diferencia entre la masa del substrato antes y después de la deposición del recubrimiento

La densidad de los materiales producidos fue obtenido del Handbook de Física y Química^[26] y Δm fue obtenido usando una balanza electrónica marca Sartorius modelo BP210D.

Si Δm está en gramos, ρ en g/cm^3 y A en cm^2 ; el espesor estimado en micras será:

$$t = 10^4 \frac{\Delta m}{\rho A}$$

Procediendo de esta manera se obtuvo que la rapidez de deposición para TiAl es de $0.6 \mu\text{m/hora}$; para TiN, de $0.5 \mu\text{m/hora}$ y para W_2C de $0.8 \mu\text{m/hora}$.

CAPITULO IV

CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES PRODUCIDOS

Para verificar la existencia de los materiales producidos hemos usado dos técnicas espectroscópicas :

- X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) y
- Difracción de Rayos X.

La primera espectroscopía se utilizó para hallar que elementos estaban presentes en el recubrimiento y la segunda espectroscopía se utilizó para determinar la estructura cristalina del material producido. La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido fue utilizada para observar la morfología de nuestros materiales: TiN y W₂C.

IV.1. CARACTERIZACION ESTEQUIOMETRICA

Espectroscopía XPS

La espectroscopía XPS, conocida también como ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis), es en la actualidad una técnica analítica ampliamente usada para investigación de la composición química de superficies sólidas.^[1] En esta técnica se irradia la muestra con Rayos - X blandos monocromáticos y se analizan los electrones emitidos. Ordinariamente se usan Rayos X de 1 253 eV (MgK α) o de 1 486,6 eV

(AlK α). Estos fotones tienen poder limitado de penetración en un sólido del orden de 1-10 μm .^[23] Ellos interactúan con los átomos de la región superficial mediante el efecto fotoeléctrico, originando electrones que serán emitidos. Los electrones emitidos tienen energías cinéticas dadas por:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s$$

donde: $h\nu$, energía del fotón

BE, energía de enlace del orbital atómico del cual el electrón es originario

ϕ_s , función de trabajo del espectrómetro

La energía de enlace puede considerarse como una energía de ionización del átomo para la particular capa involucrada.

Existe una variedad de iones para cada tipo de átomo, por lo que existirá correspondientemente variedad de energías cinéticas para los electrones emitidos. Es por ello, que la espectroscopía XPS no sólo nos da el elemento químico sino también su valencia.

El análisis por espectroscopía XPS fue elaborado en el Instituto de Química de la Universidad de Hamburgo - Alemania; utilizando un equipo PHI modelo 550 ESCA/SAM. Las muestras se analizaron después de un decapado iónico, utilizando iones de Argón de 1,5 keV, con una corriente de 15 μA por espacio de 10 minutos, lo cual provoca un decapado aproximado de 0,1 μm .^[23]

Los datos obtenidos son ploteados en los espectros de las figuras IV.1 y IV.2. En la figura IV.1 se plotea los resultados correspondientes al Carburo de Tungsteno (W_2C); y mediante la Tabla IV.1 podemos identificar los picos de Tungsteno y Carbón; en la figura IV.2 se muestra el espectro del Titanio - Aluminio; en él se puede identificar los picos del Titanio, Aluminio, Carbón y Oxígeno con ayuda de la Tabla IV.1.

TABLA IV.1
POSICIONES DE LAS LÍNEAS POR ELEMENTOS
PARA ESPECTROSCOPIA XPS

ELEMENTO	ENERGÍA DE ENLACE (eV)	FACTORES DE SENSITIVIDAD ATOMICA
C	284,6	0,21
O	23 531 976 997 1012	0,63
Al	74 119	0,11
Ti	37 62 458 464 565 1106 1125	1,10
W	37 47 77 34 36 245 257 425 491 594	2,00

FUENTE : Referencia bibliográfica 23

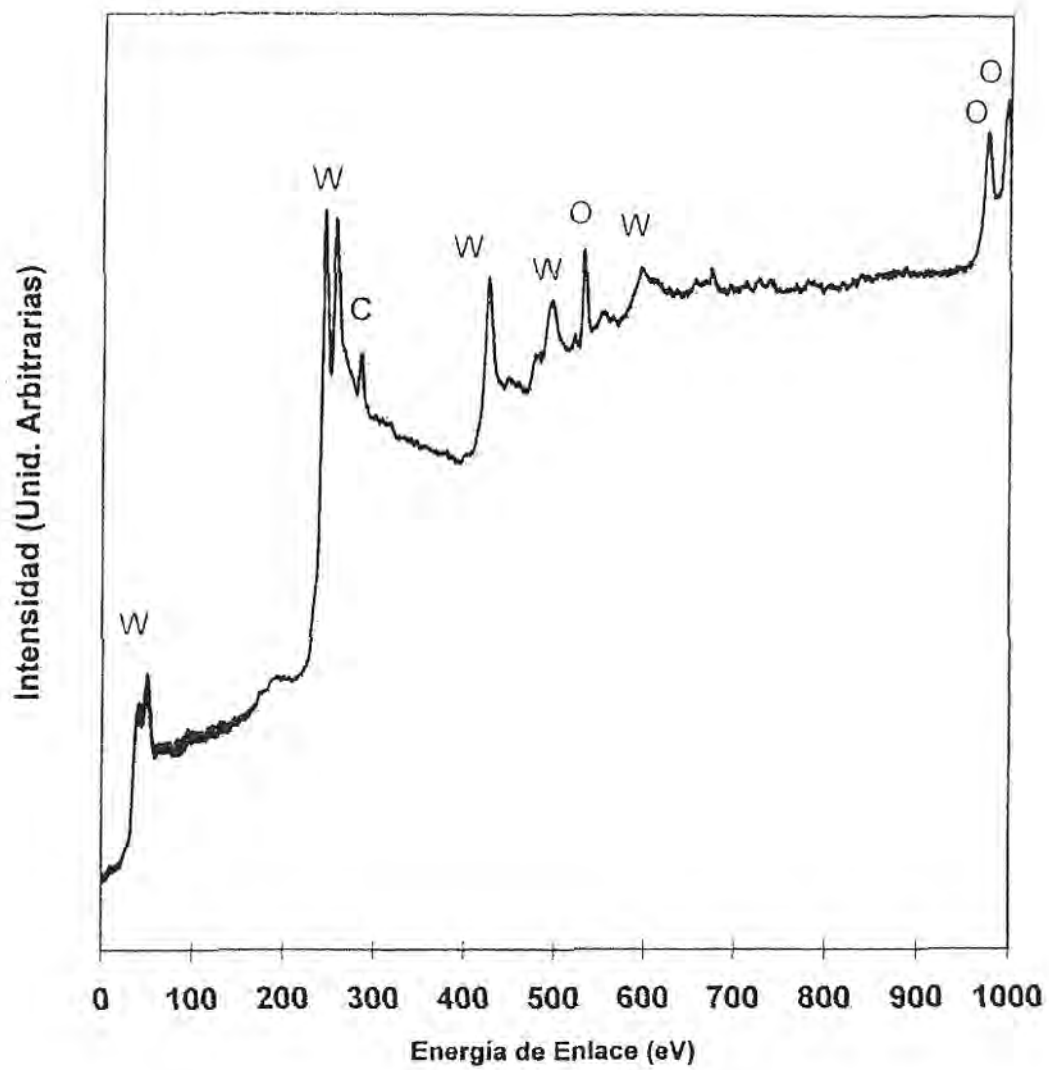


Fig. IV.1. Espectro XPS, de Carburo de Tungsteno (W_2C) depositado sobre sustrato de acero.

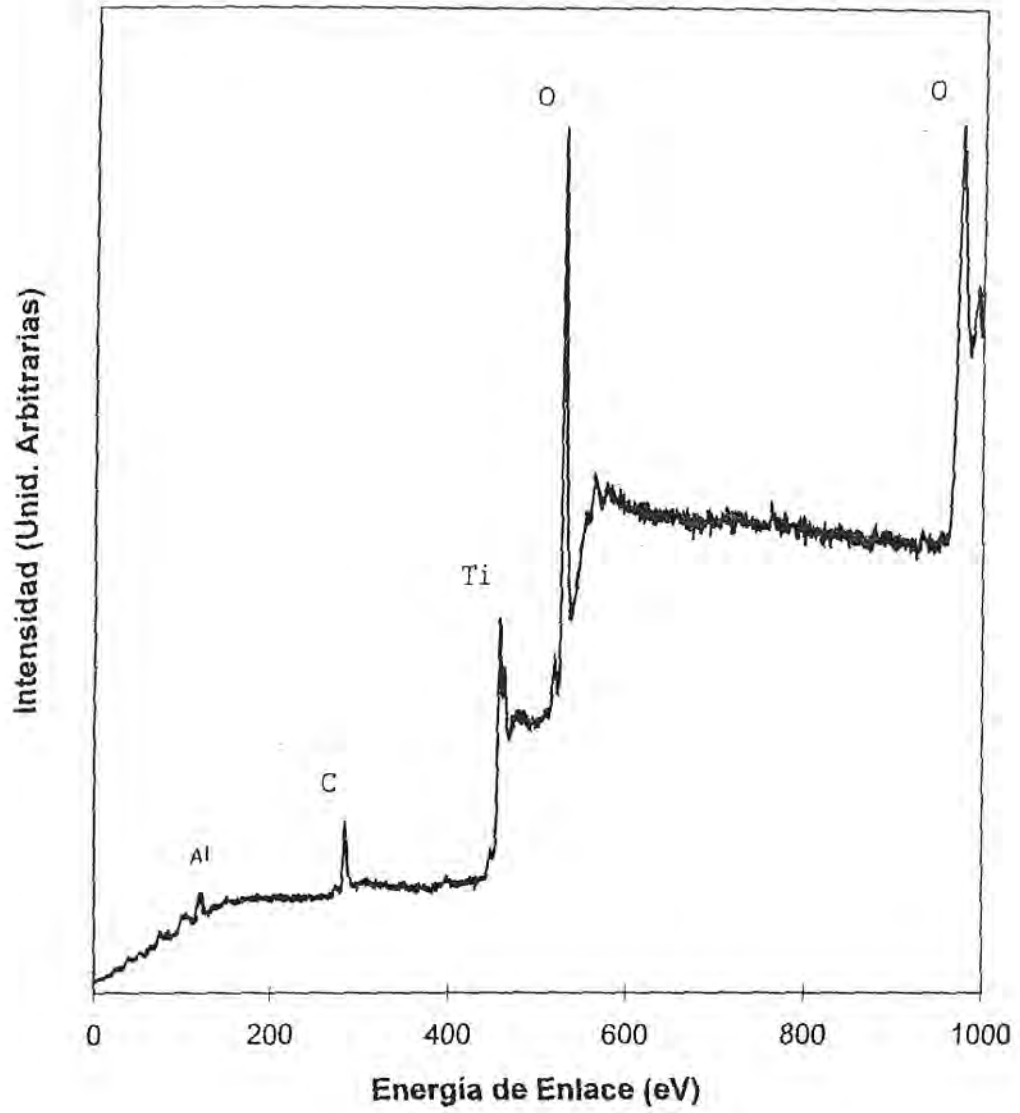


Fig. IV.2. Espectro XPS, de Titanio-Aluminio depositado sobre sustrato de acero.

IV.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Difracción de Rayos X

Se puede estudiar la estructura de un cristal mediante la difracción de Rayos X,^[13] puesto que los ángulos bajo los cuales se remite la radiación incidente depende principalmente de la estructura del cristal. En nuestro caso lo que se hizo es asumir la existencia de un determinado material y luego tomando el tipo de red y sus parámetros se calculó los ángulos de difracción,^(*) bajo los cuales se espera difracción; luego se hizo la correspondencia con los difractogramas experimentalmente logrados, constatando la existencia o no del material asumido e identificando los planos bajo los cuales se difractan los Rayos X.

La parte experimental de Difracción de Rayos X, se encargó al Laboratorio de Cristalografía de la Universidad de Zaragoza - España en la cual utilizaron un equipo de difracción marca Philips, modelo PW3100. Los difractogramas fueron logrados utilizando Rayos X de longitud de onda igual a $1,541487 \text{ \AA}$.

Para calcular los ángulos de difracción se utiliza la Ley de Bragg,

$$2d \text{ Sen } \theta = n \lambda \dots\dots\dots(\text{IV.1})$$

despejando,

$$\theta = \text{Sen}^{-1}(\lambda/2d) \dots\dots\dots (\text{IV.2})$$

siendo, λ la longitud de onda de los Rayos X

d, la distancia interplanar

La distancia interplanar^[19](d) depende de las parámetros de red y de los índices de Miller, siendo,

(*) Para ello diseñé un programa de computadora que detallo en el Anexo 2

$$d = V \left[h^2 b^2 c^2 \text{Sen}^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \text{Sen}^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \text{Sen}^2 \gamma + 2 h l a b^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) \right. \\ \left. + 2 h k a b c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2 k l a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \right]^{-1/2}$$

donde, $V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$

Para indexar la figura IV.3, correspondiente al Titanio Aluminio, se utiliza la tabla I.3 en donde se encuentran los diversos materiales (con sus tipos de red y parámetros) que podrían aparecer al producir la aleación Titanio Aluminio procediendo a calcular los ángulos de difracción, estos resultados se detallan en el anexo 3. Para indexar los difractogramas de las figuras IV.4 y IV.5 se utilizó las Tablas I.4 y I.5, respectivamente; con lo cual se procedió a determinar los materiales producidos en cada uno de los procesos.

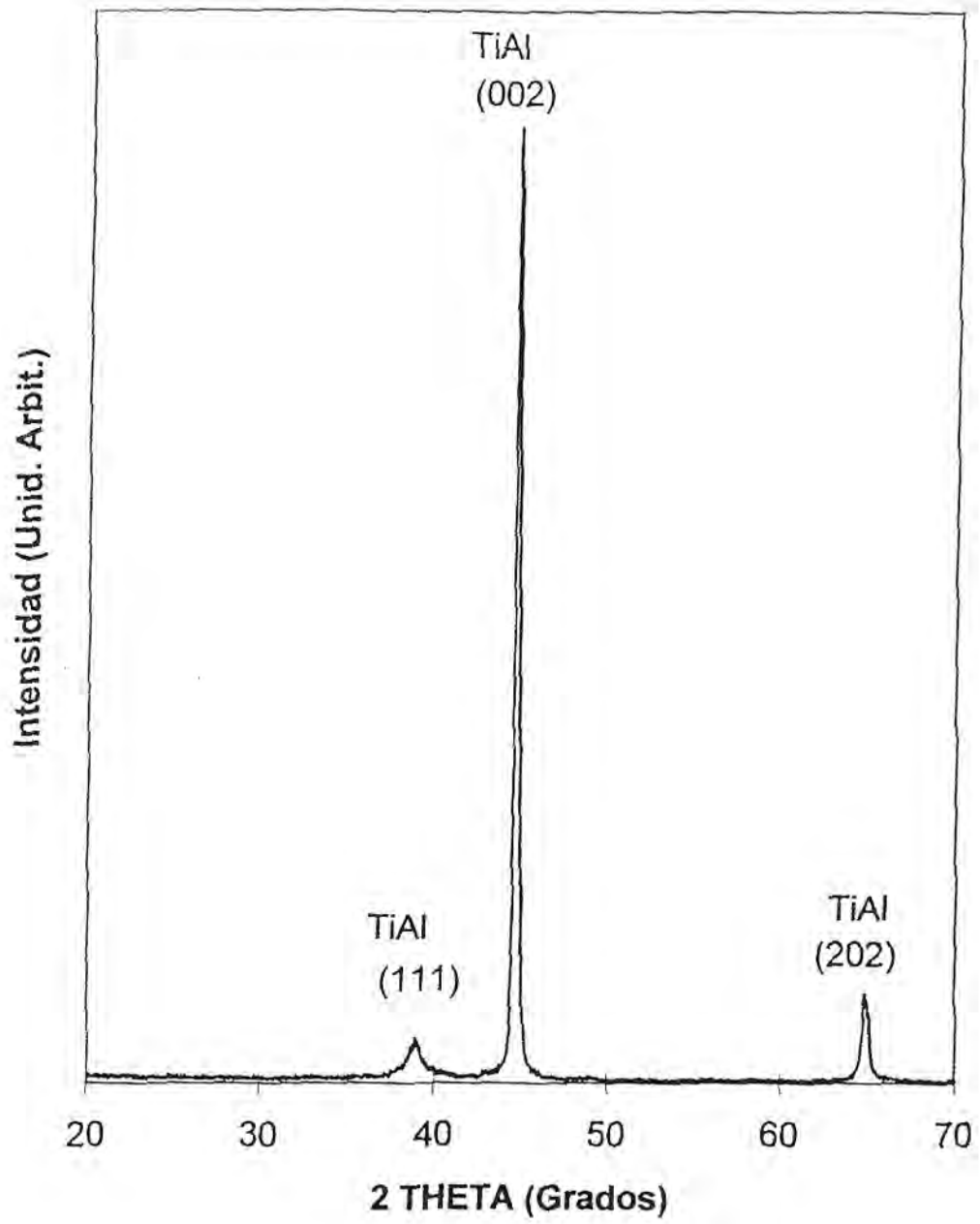


Fig. IV.3. Difractograma de Rayos X, de Titanio-Aluminio depositado sobre sustrato de Alabe de motor de turbina

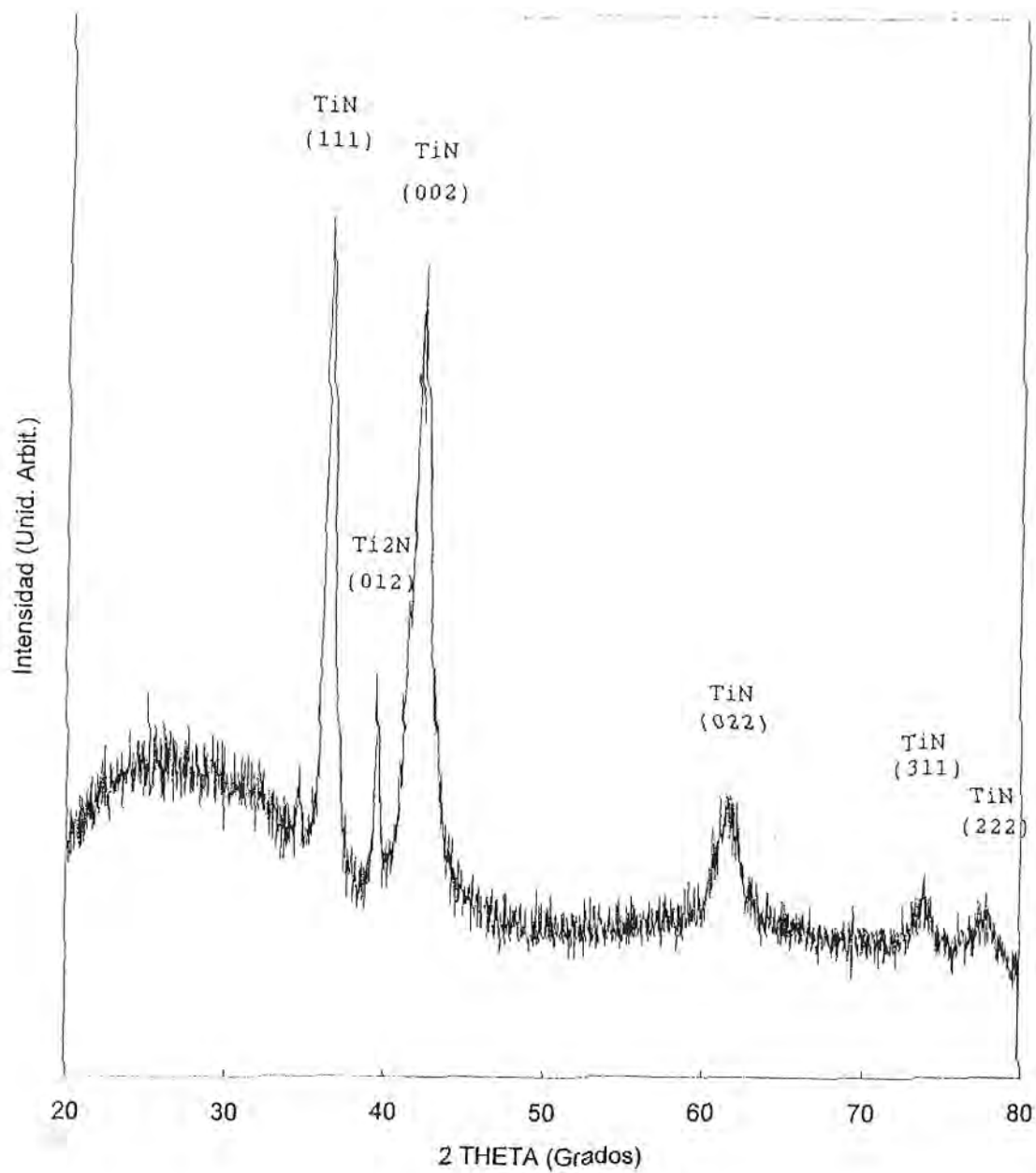


Fig. IV.4. Difractograma de Rayos X, de Nitruro de Titanio depositado sobre sustrato de vidrio.

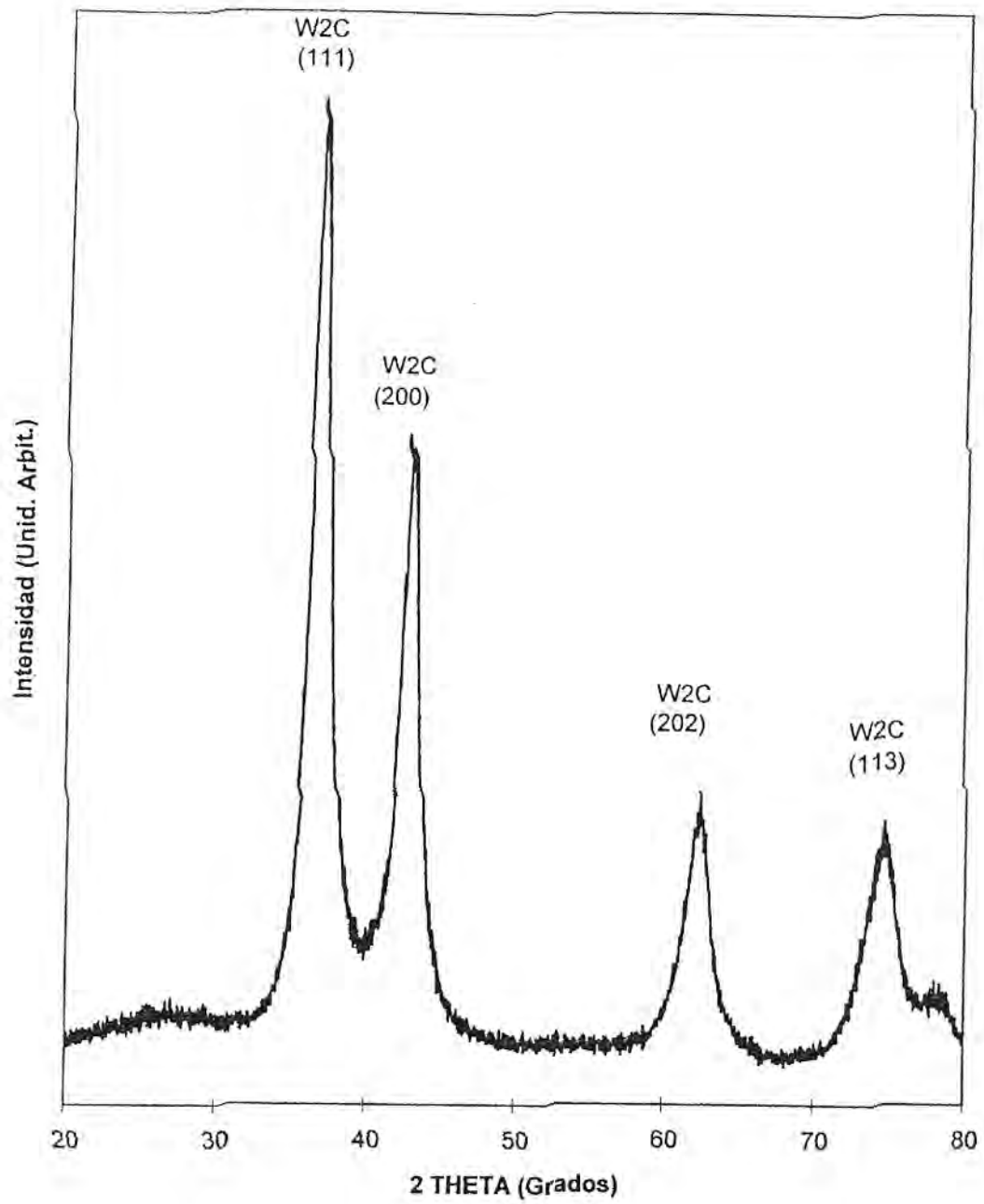


Fig. IV.5. Difractograma de Rayos X, de Carburo de Tungsteno depositado sobre sustrato de Alabe de motor de turbina.

IV.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Microscopía Electrónica de Barrido

Para analizar la morfología de los materiales producidos, se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi., modelo S 500; del Laboratorio de Microscopía de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Utilizando este microscopio electrónico se logró las fotografías de las figuras IV.6 y IV.7 .

La importancia del análisis morfológico es el de visualizar la microestructura del material en las condiciones de producción para así tener una idea del grado de cristalización conseguido y tamaño de grano^[7], para ver si posteriormente se necesita hacer un tratamiento térmico^[7] para darle las propiedades adecuadas al recubrimiento.

En la figura IV.6 se visualiza la micrografía de la película de Nitruro de Titanio, observándose que sus granos son equiaxiales de tamaños menores a 1 μm , para lograr esta fotografía se usó una diferencia de potencial de 30 KV.

En la figura IV.7 se observa la micrografía de la película de Carburo de Tungsteno (W_2C), en ella se observa granos semialargados de 0,3 μm de largo, para obtener esta resolución se utilizó una diferencia de potencial de 30 KV.

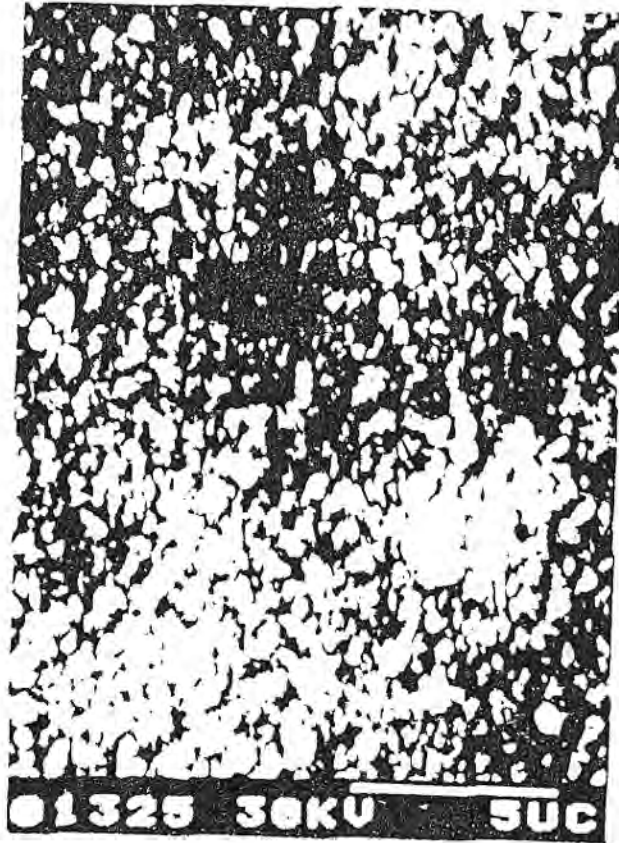


Fig. IV.6. Micrografía de la película de Nitruro de Titanio (TiN), depositado sobre sustrato de Cobre electrolítico.

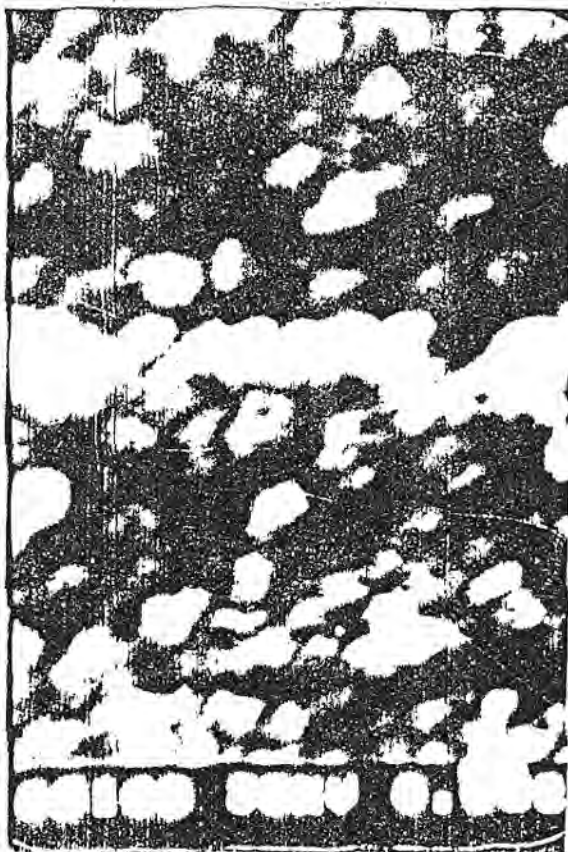


Fig. IV.7 Micrografía de la película de Carburo de Tungsteno, depositado sobre sustrato de Cobre electrolítico.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1 CONCLUSIONES

- De la figura IV.1, se concluye que los elementos presentes en la película producida son: Carbón y Tungsteno.
- De la figura IV.2 se determina la presencia de los elementos: Titanio, Aluminio; y como contaminantes se encuentran el oxígeno y el carbón.
- De la figura IV.3, se puede concluir categóricamente que el material producido es Titanio de Aluminio (TiAl), sin ninguna presencia apreciable de otros elementos como óxidos de Titanio o de Aluminio.
- De la figura IV.4 podemos concluir que se ha logrado producir Nitruro de Titanio aunque con algunas impurezas de Ti_2N .
- El difractograma de la figura IV.5 muestra muy concluyentemente la producción de Carburo de Tungsteno W_2C , sin ninguna presencia de WC, lo cual no sería tampoco contraproducente puesto que estos dos compuestos tienen características muy similares.

- A pesar que se ha utilizado un target de WC se ha obtenido una película de W_2C , ello puede atribuirse a que el Carbón se ha depositado en las paredes de la cámara en forma de hollín además de haber reaccionado con el oxígeno para formar CO_2 , con lo cual se ha perdido la estequiometría de la deposición.
- De lo anterior podemos concluir que el proceso de Sputtering en sus diferentes variantes es válido para la producción de los materiales W_2C , TiAl y TiN.
- De la figura IV.6 correspondiente a la micrografía del Nitruro de Titanio, se puede observar que los granos formados son equiaxiales y de $1\mu m$ de tamaño, aproximadamente.
- En la figura IV.7 correspondiente a la micrografía del Carburo de Tungsteno (W_2C) se observa que los granos son semialargados de tamaño cercano a $0,3\mu m$ y además presenta un gran número de desplazamientos.

V.2 RECOMENDACIONES

- Las caracterizaciones de los materiales se hacen en otras instituciones lo provoca que el tiempo de investigación se dilate y también que no se pueda controlar la manipulación de las muestras con lo que no se tiene una verdadera idea del nivel de contaminación que se detecta en ellas.
- Debido a que las características de los materiales producidos son de alta dureza y resistencia al ataque químico, se recomienda la implementación de equipos que puedan caracterizar estas propiedades, para poder hallar los valores óptimos de las variables de producción.
- Los materiales producidos son de amplio uso, por lo que se recomienda la continuación de este trabajo con las caracterizaciones mecánicas de los materiales producidos, caracterizaciones tales como dureza y adherencia.
- La compra de equipos de caracterización, debe ser una meta de la facultad, puesto que ellos sirven para las demás líneas de investigación, equipos tales como un difractor de Rayos X .

BIBLIOGRAFÍA

1. Ana C. Agudelo Henao
Juan Z-Davalos Prado
AES y XPS. Fundamentos y Aplicaciones
Publicación interna de la Facultad de Ciencias
Universidad Nacional de Ingeniería.
Lima - Perú 1995
2. American Society for Metals
Metals Handbook
OHIO - USA - 1975
3. American Society For testing and Material
Annual Book of ASTM Standards
USA 1978
4. Dr. Carsten Benndorf
Aspectos Científicos e Industriales de Recubrimientos Duros
Publicado por la Universidad Católica del Perú, Agosto 1996
5. José R. Galvele
Corrosión
Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos
Washington D.C. - 1979
6. Dr. J.R. Gancedo
Detección y medida de las radiaciones
Publicación interna del Instituto de Química Física Rocasolano
Madrid - España. 1995.
7. A.P. Guliáev
Metalografía
Editorial MIR - MOSCU
URSS 1983.
8. Abel Gutarra
Electrochromism of Titanium Dioxide
Tesis para obtener el Título de Magister
Facultad de Ciencias- Universidad Nacional de Ingeniería
Octubre 1996. Perú

9. Dr. Phil. Max Hansen
Metallurgy and Metallurgical Engineering - Constitution of binary alloys
Mc Graw - Hill Book Company, INC
USA 1987.
10. Hsyi-En Cheng and Min-Hsiung Hon
Texture formation in titanium nitride films prepared by chemical vapor
deposition
J. Appl. Phys. 79(10), May 1996. Pág. 8047
11. G. Johner and K.K. Schweitzer
Thermal barrier coatings for jet engine improvement
Thin solid films 119(1984) p. 301.
12. Enrique Julve
Control de la Calidad en la Electrodeposición de Metales
Editorial CEDEL
Barcelona - España 1980
13. Charles Kittel
Introducción a la Física del Estado Sólido
Editorial Reverté S.A.
Madrid - España. 1965
14. K. D. Leaver
Thin Films
Wykeham publications LTD
London and Winchester. 1971
15. Donald M. Mattox
Physical vapor deposition (PVD) processes
Guidebook and Directory Issue
by Metal Finishing
New York 1995
16. I.N. Mi Hailescu, N. Chitica, L.C. Nistor y Varios
Deposition of high quality TiN films by excimer laser ablation in reactive gas
J. Appl. phys. 74(9), november 1993.
17. Robert A. Miller and Christopher C. Berndt
Performance of thermal barrier coatings in high heat flux environments
Thin solid films, 119 (1984) . Pág 145.

18. Milton Ohring
The materials science of thin films
Academic Press. Inc
USA 1992
19. Donald Sands
Introducción to Crystallography
W.A. BENJAMIN INC.
New York 1969
20. Morris A. Steinderg
Materiales para la navegación aeroespacial
Instituto de Información y Documentación en Ciencia y Tecnología
Madrid - España. 1992. Pag 35.
21. Takakazu Suzuki, Hiroyuki Umehara, and Ryuichi Hayashi
The synthesis of TiAl intermetallic films by a magnetron sputtering
J. Mater. Res., Vol. 9, N.4, p 1028, Apr 1994
22. Dr. Arturo Talledo
Vanadium Pentoxide-Based thin films: Optical, structural, and
Electrophysical characterization. Tesis de Maestría
Facultad de Ciencias- Universidad Nacional de Ingeniería
August 1992. Perú
23. Perkin - Elmer
Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy
Physical Electronics Division
December 1978
24. James F. Shackelford
Ciencia de Materiales para Ingenieros
Prentice Hall - Hispanoamericana
1995 - México
25. Halliday, Resnick, Krame
Física
Editorial Cecsca. 4ta edición. Vol II.
1992
26. Robert C. Weast
Handbook of Chemistry and Physics
CRC PRESS INC
1992 - USA

APÉNDICES

APÉNDICE 1

MANTENIMIENTO DE LA ESTEQUIOMETRIA DE ALEACIONES EN EL PROCESO DE SPUTTERING

Consideremos una superficie target de aleación binaria conteniendo un número n_A de átomos A y n_B de átomos de B, de manera que el número total de átomos es $n = n_A + n_B$. Las concentraciones del target será $C_A = n_A / n$ y $C_B = n_B / n$, con rendimientos de sputter S_A y S_B . Inicialmente, la razón del flujo de átomos eyectados (Ψ) está dado por,

$$\frac{\psi_A}{\psi_B} = \frac{S_A C_A}{S_B C_B}$$

Si n_g átomos de gas sputtering chocan en el objetivo, el número total de átomos A y B eyectados es $n_g C_A S_A$ y $n_g C_B S_B$ respectivamente. Por lo tanto, la razón de concentración de la superficie objetivo es modificada a

$$\frac{C'_A}{C'_B} = \frac{C_A (1 - n_g S_A / n)}{C_B (1 - n_g S_B / n)}$$

En lugar de C_A / C_B . Si $S_A > S_B$, la superficie está enriquecida en átomos B, que ahora comienza a eyectar en mayor abundancia; esto es,

$$\frac{\psi'_A}{\psi'_B} = \frac{S_A C'_A}{S_B C'_B} = \frac{S_A C_A (1 - n_g S_A / n)}{S_B C_B (1 - n_g S_B / n)}$$

El cambio progresivo en la composición de la superficie target altera la razón de flujo eyectado al punto donde es igual a C_A / C_B , que es la misma que la composición original del target. Simultáneamente, la superficie alcanza el valor $C'_A / C'_B = C_A S_B / C_B S_A$, que es mantenido después de eso. Un constante estado de transferencia de átomos del cuerpo del target al plasma sigue, resultando en deposición estequiométrica de la película. *Unas cien capas es requerido para alcanzar la condición de estado estable.*

APENDICE 2

CALCULO DE LOS ÁNGULOS DE DIFRACCION PARA DIFRACCION DE RAYOS X

Para calcular los ángulos de difracción también se tomó en cuenta el factor de estructura de base y utilizando la fórmula IV.2, diseñé un programa de computador en el cual se hace variar los índices de Miller y se calcula el ángulo de difracción; en las siguientes líneas doy el programa fuente hecho totalmente en Turbo Pascal.

```
PROGRAM ANGULO_DIFRAC;
(* PROGRAMA QUE CALCULA LOS ANGULOS DE DIFRACCION *)
(* DE RAYOS X *)
USES CRT;

VAR
  CONT,ALFA,BETA,GAMMA,H,K,L:INTEGER;
  A,B,C,D,D1,D2,D3,D4,V1,V2,V,TETA2,TETA1,TETA11,LAMBDA:REAL;
  RESTO,SISTEMA,SUMA,C1,C2,C3:INTEGER;
  DISC,BRAVAIS:INTEGER;
  MATERIAL:STRING;
  POSIBLE:BOOLEAN;

PROCEDURE VERIFICA_POSIBILIDAD;
BEGIN
  CASE BRAVAIS OF
  1: BEGIN (* P *)
      POSIBLE:=TRUE;
    END;
  2: BEGIN (* I *)
      SUMA:=H+K+L;
      RESTO:=SUMA MOD 2;
      IF RESTO=0 THEN
        BEGIN
          POSIBLE:=TRUE;
        END
      ELSE
        BEGIN
          POSIBLE:=FALSE;
        END;
    END;
  3: BEGIN (* C *)
      SUMA:=H+K;
      C1:=SUMA MOD 2;
      IF C1=0 THEN
        BEGIN
          POSIBLE:=TRUE;
        END;
      END;
  4: BEGIN
      C1:=H MOD 2;
      C2:=K MOD 2;
      C3:=L MOD 2;
```

```

SUMA:=C1+C2+C3;
IF (SUMA=0) OR (SUMA=3) THEN
  BEGIN
    POSIBLE:=TRUE;
  END
ELSE
  BEGIN
    POSIBLE:=FALSE;
  END;
END;
END;
END;

PROCEDURE CALCULA_ANGULO;
BEGIN
  CONT:=CONT+1;

  V1:=SQRT(SIN((90-ALFA)*pi/180))+SQRT(SIN((90-BETA)*pi/180))+SQRT(SIN((90-GAMMA)*pi/180));
  V2:=2*SIN((90-ALFA)*pi/180)*SIN((90-BETA)*pi/180)+SIN((90-GAMMA)*pi/180);
  V:=A*B*C*SQRT(1-V1+V2);
  D1:=SQRT(H*B*C*SIN((ALFA)*pi/180))+SQRT(K*A*C*SIN((BETA)*pi/180))+SQRT(L*A*B*SIN((GAMMA)*pi/180));
  D2:=2*H*L*A*B*B*C*(SIN((90-ALFA)*pi/180)*SIN((90-GAMMA)*pi/180)-SIN((90-BETA)*pi/180));
  D3:=2*H*K*A*B*B*C*(SIN((90-ALFA)*pi/180)*SIN((90-BETA)*pi/180)-SIN((90-GAMMA)*pi/180));
  D4:=2*K*L*A*A*B*C*(SIN((90-BETA)*pi/180)*SIN((90-GAMMA)*pi/180)-SIN((90-ALFA)*pi/180));
  D:=V*1/SQRT(D1+D2+D3+D4);
  TETA11:=SQRT(1-SQRT(LAMBDA/(2*D)));
  IF TETA11<0.00000001 THEN
    BEGIN
      TETA2:=90;
    END
  ELSE
    BEGIN
      TETA1:=(LAMBDA/(2*D))/TETA11;
      TETA2:=2*(180/pi)*ARCTAN(TETA1);
    END;
  END;
END;

PROCEDURE REPORTE;
BEGIN
  GOTOXY(10,3+CONT);WRITE(TETA2:6:3);
  GOTOXY(25,3+CONT);WRITE(H);
  GOTOXY(30,3+CONT);WRITE(K);
  GOTOXY(35,3+CONT);WRITE(L);
  END;

BEGIN (* PRINCIPAL *)
  CLRSCR;
  DISC:=0;
  CONT:=0;
  WRITE('INGRESE EL NOMBRE DEL MATERIAL : ');
  READLN(MATERIAL);
  WRITE('LONGITUD DE ONDA DE LOS Rx(Amgstrong) : ');
  READLN(LAMBDA);
  WRITELN('SISTEMAS CRISTALINOS');
  WRITELN('1. TRICLINICO');
  WRITELN('2. MONOCLINICO');
  WRITELN('3. ORTORROMBICO');
  WRITELN('4. TETRAGONAL');
  WRITELN('5. TRIGONAL');
  WRITELN('6. HEXAGONAL');
  WRITELN('7. CUBICO');
  WRITE('A QUE SISTEMA PERTENECE ', MATERIAL, ' : ');
  READLN(SISTEMA);
  WRITELN(' QUE TIPO DE RED BRAVAIS (P=1, I=2, C=3, F=4) : ');
  WRITELN(' 1. (P) SIMPLE);
  WRITELN(' 2. (I) CUERPO CENTRADO);
  WRITELN(' 3. (C) DOS CARAS CON 1/2 ATOMO);
  WRITELN(' 4. (F) CARA CENTRADA);
  READLN(BRAVAIS);
  CLRSCR;

```

```
WRITE('VALOR DE a (Amstrong) : '); READLN(A);
CASE SISTEMA OF
1: BEGIN (* TRICLINICO *)
    WRITE('VALOR DE b (Amstrong) : '); READLN(B);
    WRITE('VALOR DE c (Amstrong) : '); READLN(C);
    END;
2: BEGIN (* MONOCLINICO *)
    ALFA:=90;
    GAMMA:=90;
    WRITE('VALOR DE b (Amstrong) : '); READLN(B);
    WRITE('VALOR DE c (Amstrong) : '); READLN(C);
    END;
3: BEGIN (* ORTORROMBICO *)
    ALFA:=90;
    BETA:=90;
    GAMMA:=90;
    END;
4: BEGIN (* TETRAGONAL *)
    WRITE('VALOR DE C (Amstrong) : '); READLN(C);
    B:=A;
    ALFA:=90;
    BETA:=90;
    GAMMA:=90;
    END;
5: BEGIN (* TRIGONAL *)
    B:=A;
    ALFA:=90;
    BETA:=90;
    GAMMA:=90;
    END;
6: BEGIN (* EXAGONAL *)
    WRITE('VALOR DE C (Amstrong) : '); READLN(C);
    B:=A;
    ALFA:=90;
    BETA:=90;
    GAMMA:=120;
    END;
7: BEGIN (* CUBICO *)
    B:=A;
    C:=A;
    ALFA:=90;
    BETA:=90;
    GAMMA:=90;
    END;
END;

CLRSCR;
WRITELN(' MATERIAL : ', MATERIAL, ' SISTEMA CRISTALINO: ', SISTEMA);
WRITELN('ANGULO 2TETA INDICES H K L');
FOR H:=0 TO 3 DO
    BEGIN
    FOR K:=0 TO 3 DO
        BEGIN
        FOR L:=0 TO 3 DO
            BEGIN
            DISC:=DISC+1;
            IF DISC <> 1 THEN
                BEGIN
                VERIFICA_POSIBILIDAD;
                IF POSIBLE=TRUE THEN
                    BEGIN
                    CALCULA_ANGULO;
                    REPORTE;
                    END;
                END;
            END;
        END;
    END;
END;
END;
END.
```

APENDICE 3

Angulos de Difracción para los diferentes Materiales posibles
a presentarse en la Producción de Titanio Aluminio,
Carburo de Tungsteno y Nitruro de Titanio

TiN

2θ	INDICES DE MILLER		
	H	K	L
42.6	0	0	2
42.6	0	2	0
61.8	0	2	2
36.7	1	1	1
74.1	1	1	3
74.1	1	3	1
42.6	2	0	0
61.8	2	0	2
61.8	2	2	0
77.1	2	2	2
74.1	3	1	1

Ti₂N

2θ	INDICES DE MILLER		
	H	K	L
17.2	0	0	1
34.7	0	0	2
18.0	0	1	0
25.0	0	1	1
39.4	0	1	2
36.5	0	2	0
40.6	0	2	1
51.3	0	2	2
18.0	1	0	0
25.0	1	0	1
39.2	1	0	2
25.6	1	1	0
31.0	1	1	1
43.7	1	1	2
41.0	1	2	0
44.8	1	2	1
54.8	1	2	2
36.5	2	0	0
40.6	2	0	1
51.3	2	0	2
41.0	2	1	0
44.8	2	1	1

WC

2θ	INDICES DE MILLER		
	H	K	L
56.1	0	0	1
64.1	0	1	0
90.3	0	1	1

TiO₂

2θ	INDICES DE MILLER		
	H	K	L
9.3	0	0	1
18.6	0	0	2
23.5	0	1	0
25.3	0	1	1
30.2	0	1	2
48.1	0	2	0
49.1	0	2	1
52.0	0	2	2
23.5	1	0	0
25.3	1	0	1
30.2	1	0	2
33.5	1	1	0
34.8	1	1	1
38.6	1	1	2
54.2	1	2	0
55.1	1	2	1
57.8	1	2	2
48.1	2	0	0
49.1	2	0	1
52.0	2	0	2
54.2	2	1	0
55.1	2	1	1

Al₂O₃

2θ	INDICES DE MILLER		
	H	K	L
11.8	0	0	1
23.7	0	0	2
37.8	0	1	0
39.7	0	1	1
45.1	0	1	2
80.8	0	2	0
82.0	0	2	1
85.6	0	2	2
37.8	1	0	0
39.7	1	0	1
45.1	1	0	2
68.3	1	1	0
69.6	1	1	1
73.4	1	1	2
80.8	2	0	0
82.0	2	0	1
85.6	2	0	2

TITANIO

2 θ	INDICES DE MILLER		
	H	H	L
33.148	0	0	1
69.570	0	0	2
63.005	0	1	0
73.072	0	1	1

ALUMINIO

2 θ	INDICES DE MILLER		
	H	K	L
44.9	0	0	2
44.9	0	2	0
65.3	0	2	2
38.6	1	1	1
78.5	1	1	3
78.5	1	3	1
44.9	2	0	0
65.3	2	0	2
65.3	2	2	0
82.7	2	2	2
78.5	3	1	1

TITANIO ALUMINIO

2 θ	INDICES DE MILLER		
	H	K	L
44.5	0	0	2
45.5	0	2	0
65.5	0	2	2
38.8	1	1	1
78.2	1	1	3
79.5	1	3	1
45.4	2	0	0
65.5	2	0	2
66.2	2	2	0
83.3	2	2	2
79.5	3	1	1

TiAl₃

2 θ	INDICES DE MILLER		
	H	K	L
10.3	0	0	1
20.7	0	0	2
16.3	0	1	0
19.3	0	1	1
26.4	0	1	2
32.9	0	2	0
34.6	0	2	1
39.2	0	2	2
16.3	1	0	0
19.3	1	0	1
26.4	1	0	2
23.1	1	1	0
25.3	1	1	1
31.2	1	1	2
36.9	1	2	0
38.5	1	2	1
42.7	1	2	2
32.9	2	0	0

TiO

2θ	INDICES DE MILLER		
	H	K	L
43.3	0	0	2
43.3	0	2	0
62.9	0	2	2
37.3	1	1	1
75.5	1	1	3
75.5	1	3	1
43.3	2	0	0
62.9	2	0	2
62.9	2	2	0
79.5	2	2	2
75.5	3	1	1

Carbono

2θ	INDICES DE MILLER		
	H	K	L
52.1	0	0	2
52.1	0	2	0
76.8	0	2	2
44.7	1	1	1
52.1	2	0	0
76.8	2	0	2
76.8	2	2	0

W₂C

2θ	INDICES DE MILLER		
	H	K	L
43.5	0	0	2
43.5	0	2	0
63.2	0	2	2
37.4	1	1	1
75.8	1	1	3
75.8	1	3	1
43.5	2	0	0
63.2	2	0	2
63.2	2	2	0
79.8	2	2	2
75.8	3	1	1

Tungsteno

2θ	INDICES DE MILLER		
	H	K	L
58.4	0	0	2
40.3	0	1	1
58.4	0	2	0
87.2	0	2	2
40.3	1	0	1
40.3	1	1	0
73.4	1	1	2
73.4	1	2	1
58.4	2	0	0
87.2	2	0	2
73.4	2	1	1
87.2	2	2	0