

Preparación de películas delgadas del sistema Ti-Al-O mediante rf-sputtering

J.A. Montes de Oca^{a,b}, J. Ceballos-Alvarez^a, J. Galaviz-Pérez^a, J.-P. Manaud^c, M. Lahaye^c, and J. Muñoz-Saldaña^{d,e}

^aCentro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Altamira, Km 14.5 Carr. Tampico-Puerto industrial Altamira, 89600, Altamira, Tamaulipas, México, e-mail: jmontedeocav@ipn.mx

^bCentro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro, Cerro Blanco 141, Col. Colinas del Cimatarío, 76148, Querétaro, México.

^cInstitut de Chimie de la matière condensée de Bordeaux-Centre National de la Recherche Scientifique, Université Bordeaux I, 87, Av. du Dr. Schweitzer, F-33608 Pessac-Cedex Francia, e-mail: manaud@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

^dCentro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente #2000, fracc. Real de Juriquilla, 76230 Santiago de Querétaro, Qro., México,

^eCentro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Laboratorio Nacional de Nanotecnología. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, 31109 México, e-mail: jmunoz@qro.cinvestav.mx

Recibido el 10 de marzo de 2009; aceptado el 3 de marzo de 2010

En el presente trabajo se sintetizaron películas delgadas del sistema Ti-Al-O mediante la técnica *rf-sputtering* sobre sustratos de vidrio y silicio (Si), usando blancos de compuestos intermetálicos de TiAl y Ti₃Al en una cámara con atmósfera de Ar-O₂. Las películas de Ti-Al-O fueron obtenidas variando parámetros experimentales, tales como el porcentaje de oxígeno alimentado a la cámara de reacción, la densidad de potencia del plasma y la temperatura del sustrato. Las películas depositadas sobre sustratos de vidrio fueron utilizadas para evaluar las propiedades ópticas, mientras que las películas crecidas sobre sustratos de Si fueron empleadas para determinar las propiedades mecánicas y morfológicas. La estructura cristalina, morfología, composición química y propiedades ópticas de las películas fueron evaluadas mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido de alta resolución (MEB-AR), espectroscopía de electrones Auger (EEA) y espectroscopía UV visible (UV-VIS). El espesor de las películas fue evaluado usando un perfilómetro mecánico. La rugosidad y las propiedades mecánicas, tales como dureza y módulo de elasticidad reducido, fueron analizadas mediante microscopía de fuerza atómica (MFA) y nanoindentación, respectivamente.

Descriptores: Películas delgadas; *rf-sputtering*; sistema Ti-Al-O.

In the present work Ti-Al-O thin films were synthesized by *rf-sputtering* technique on glass and silicon (Si) substrates using TiAl and Ti₃Al targets in a sputtering chamber with an Ar-O₂ atmosphere. Ti-Al-O thin films were obtained varying experimental parameters such as oxygen percent fed to the reaction chamber, plasma power density and substrate temperature. The films deposited on glass substrates were used to evaluate their optical properties, while those deposited on Si substrates were used to evaluate mechanical and morphological properties. The crystalline structure, morphology, chemical composition and optical properties of the films were evaluated by X-ray diffraction (XRD), high-resolution scanning electron microscopy (HR-SEM), Auger Electron Spectroscopy (AES) and Visible UV Spectroscopy (UV-VIS). Films thicknesses were measured using a profiler. The roughness and mechanical properties such as hardness and Young's modulus were analyzed by atomic force microscopy (AFM) and nanoindentation technique, respectively.

Keywords: Thin films; *rf-sputtering*; Ti-Al-O system.

PACS: 81.15.Cd

1. Introducción

Las películas de óxido de titanio (TiO₂) tienen propiedades interesantes, tales como alto índice de refracción, excelente transmitancia en la región visible [1] y pueden ser usadas como recubrimientos antirreflejantes, sensores de oxígeno, fotocatalisis y como barreras térmicas [2-4], entre otras aplicaciones. Las películas de óxido de aluminio (Al₂O₃) por su parte, poseen también alta estabilidad química, resistencia a la radiación [5], una constante dieléctrica dos veces superior a la del SiO₂ [6] y son ampliamente usadas en dispositivos semiconductores como barrera química. Desde hace ya varias décadas algunos autores han sintetizado películas compósito Al₂O₃-TiO₂, con la finalidad de crear un material sinérgico, obteniendo así un compósito en forma de películas con pro-

piedades tan interesantes como alta resistencia al desgaste, a la erosión y a la corrosión [7]. Gell *et al.* [8] por su parte, reportaron la fabricación de películas delgadas de Al₂O₃-TiO₂ con propiedades mecánicas superiores que la de los óxidos individuales, incluyendo buena resistencia a la fractura por indentación, buena resistencia al desgaste y buena adhesión. Sin embargo, la mayor parte de los trabajos reportados de este sistema compósito han sido realizados por medio de la técnica de rociado térmico (*air plasma spraying*, APS, por sus siglas en inglés). Dado los buenos resultados que se han obtenido en la síntesis de este sistema compósito, algunos autores han explorado la obtención de películas del sistema TiO₂-Al₂O₃ y/o Al-Ti-O mediante *rf-sputtering* [1,6,9,10], aprovechando las ventajas que ofrece esta técnica, tal co-

mo excelente control de la composición, altas velocidades de depósito, una baja incorporación de impurezas [11], uso de blancos cerámicos y/o metálicos, y la versatilidad para obtener películas cristalinas o amorfas potencialmente aplicables en la manufactura de herramientas de corte de alta velocidad [10] o su uso como películas para celdas solares [12].

Las películas del sistema Ti-Al-O han demostrado ser térmicamente estables por encima de los 1000°C y poseer excelentes propiedades anticorrosivas, lo que les abre nuevas áreas de aplicación [10]. Este sistema también ha llamado la atención de muchos investigadores, dada la importancia del Ti y sus aleaciones, así como de sus compuestos intermetálicos y de los materiales matriz para crear compósitos con la alúmina como material de refuerzo [13]. Adicionalmente, se sabe que las películas multicomponentes producidas en condiciones de proceso fuera del equilibrio, como es el caso de los materiales producidos por depósito físico en fase vapor (*rf-sputtering*) sobre sustratos sin calentamiento, pueden desplegar estructuras y características muy diferentes de aquellas producidas con condiciones de procesos en equilibrio, y frecuentemente poseen propiedades superiores a aquellas de sus constituyentes puros [14]. De entre las múltiples aplicaciones de los cerámicos avanzados obtenidos por *rf-sputtering*, la síntesis de una película delgada que cumpla el objetivo de proteger el Si que conforma la celda solar, así como servir de recubrimiento antireflejante para incrementar la eficiencia de la celda es uno de los objetivos continuamente buscado.

En el presente grupo de investigación estamos interesados en el desarrollo de materiales base $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, obtenidos por diversas técnicas de preparación para diferentes aplicaciones tales como catalíticas, térmicas, mecánicas, etc. En un estudio reciente, Galaviz-Perez *et al.* [15] reportaron la síntesis de películas delgadas nanoestructuradas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ obtenidas mediante MOCVD para aplicaciones biomédicas. Ahora, en el presente trabajo se explora la síntesis de películas delgadas del sistema Ti-Al-O obtenidas por *rf-sputtering*, utilizando blancos de compuestos intermetálicos, y su caracterización fisicoquímica, con el fin de encontrar las mejores condiciones para preparar recubrimientos con propiedades potenciales para ser aplicados en celdas solares.

2. Procedimiento experimental

Las películas delgadas del sistema Ti-Al-O fueron sintetizadas por *sputtering* en un equipo Leybold L560, equipado con un generador de rf de 13.56 MHz con temperaturas de sustrato a temperatura ambiente del equipo ($\sim 250^\circ\text{C}$) y calentándolo a 500°C . Para el depósito de las películas se utilizaron dos blancos de compuestos intermetálicos, de Ti_3Al (75Ti-25Al, %at.) y TiAl (50Ti-50Al, %at.). Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio ($2.5 \times 7.5 \times 0.1 \text{ cm}^3$), con el fin de determinar las condiciones óptimas de síntesis y llevar a cabo la evaluación de las propiedades ópticas y la transparencia, y sobre sustratos de Si ($1.0 \times 1.5 \times 0.1 \text{ cm}^3$), para la caracterización química, microestructural y rugosidad. Para el depósito de las películas, los sustratos fueron coloca-

dos a 15 cm del blanco. En el caso de los sustratos calentados a 500°C , se utilizó un plato de resistencia. El reactor fue evacuado a una presión de 5×10^{-5} Pa antes del depósito para posteriormente bombardear los sustratos dentro de la cámara en un plasma de Ar durante 5 min a -1000 V y una presión de 0.5 Pa, con el fin de favorecer una superficie limpia para el depósito. Para llevar a cabo el depósito de las películas, mezclas de gases puros de O_2 y Ar fueron introducidos según el porcentaje (volumétrico) requerido hasta alcanzar la presión de trabajo requerida (0.5 Pa). La alimentación de los gases fue por una zona opuesta y alejada del blanco. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla I. Cabe señalar que antes de llevar a cabo el crecimiento de las películas sobre el sustrato, se realizó una estabilización de las condiciones de trabajo dentro de la cámara del reactor, con la presencia de una máscara metálica deslizable, impidiendo la llegada de todo material sobre la superficie del sustrato, la cual fue retirada una vez controladas todas las condiciones de depósito. Después de efectuar el depósito, las películas se dejaron dentro de la cámara a la presión máxima de trabajo para enfriarlas lentamente al vacío. Para investigar la estructura cristalina de las películas se utilizó un difractómetro Phillips PW-1820 con radiación Cu- K_α . El análisis de la morfología de los recubrimientos se llevó a cabo mediante MEB-AR, usando un microscopio JEOL JSM-6700F. La composición química de las películas fue analizada mediante EEA y microsonda electrónica (EPMA), usando un equipo VG Microlab 310-F y SX100 CAMECA, respectivamente. El microanálisis por EEA se llevó a cabo a una presión base de 1×10^{-9} Pa y superiores, haciendo mediciones en diversos puntos de la muestra. El espesor de las películas se determinó usando un perfilómetro mecánico con una resolución vertical de 10 nm. Para realizar el escalón, previamente al depósito se colocó en la parte central del sustrato cinta adhesiva para vacío, misma que al finalizar el depósito fue retirada. El espesor de las películas fue medido en cuatro puntos diferentes y promediados para reportar un solo valor. Para estudiar las propiedades ópticas del material se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer UV-VIS lambda 40, donde se evaluó la transmitancia y el ancho de banda de las películas. El espesor e índice de refracción se evaluaron mediante la técnica "m-lines". Las imágenes de la topografía y rugosidad promedio superficial de las muestras

TABLA I. Condiciones experimentales para el depósito de películas.

Blancos	Ti_3Al , TiAl
Potencia del plasma (W)	175 y 155
Temperatura de depósito ($^\circ\text{C}$)	~ 250 , 500
Sustratos	Vidrio ($2.5 \times 7.5 \times 0.1 \text{ cm}^3$) Si ($1.0 \times 1.5 \times 0.1 \text{ cm}^3$)
Porcentaje de O_2 (%)	3 y 4
Tiempos de depósito (h)	1 – 5
Velocidad de depósito (nm/min)	2.5

fueron evaluadas en un área de $15.0 \times 15.0 \mu\text{m}^2$ obtenidas a una velocidad de barrido de 1.0 Hz en un MFA Nanoscope IIIa, Dimension 3100 (Veeco). Las medidas de nanoindentación se llevaron a cabo con una punta de diamante triangular con geometría Berkovich mediante un nanoindentador Ubi1 que captura simultáneamente la profundidad y carga de nanoindentación contra el tiempo y que también tiene capacidades de microscopía de fuerza atómica, realizando barridos con el mismo indentador. De esta manera, se obtuvieron valores de dureza y de módulo de elasticidad reducido para 25 diferentes profundidades de indentación para cada muestra.

3. Resultados

3.1. Estructura y composición química

De acuerdo a la experiencia con otros sistemas, la presión total de la cámara de depósito y el flujo del gas Ar fueron ajustados en 0.5 Pa y 60 sccm, respectivamente, variando el flujo de gas O_2 de 1 a 3.5 sccm para lograr un porcentaje de gas en la mezcla O_2/Ar de 2 a 5 % (volumétrico). Es necesario señalar que los resultados preliminares a 110 W permitieron determinar que la velocidad de depósito aumentó de 1 a 1.3 nm/min conforme el porcentaje de O_2 en la mezcla se incrementó de 3 a 4 % y luego disminuyó ligeramente de 1.3 a 0.67 nm/min conforme el porcentaje se aumentó de 4 a 5 %. Un incremento en la potencia del plasma también favoreció un incremento en la velocidad de depósito. De los resultados anteriores, se decidió preparar las películas del sistema Ti-Al-O a 155 y 175 W a 3 y 4 % de O_2 en la mezcla gaseosa, lo cual permitió obtener una velocidad promedio de 2.5 nm/min. La velocidad de depósito en todos los casos se determinó evaluando el espesor obtenido en un depósito logrado durante 60 min, de acuerdo al procedimiento descrito en la sección experimental.

Las películas sintetizadas presentaron a simple vista coloraciones que van del verde al lila y altamente transparentes. Cabe señalar que todas las películas obtenidas exhibieron una excelente adherencia aparente. Los análisis de DRX de todas las películas crecidas utilizando ambos blancos, TiAl y Ti_3Al , revelaron que las películas obtenidas a temperatura ambiente ($\sim 250^\circ\text{C}$) y 500°C fueron predominantemente amorfas (Fig. 1a). Una posible explicación del origen de la estructura amorfa es la baja energía y movilidad de las partículas que inciden sobre el sustrato, las cuales no tienen oportunidad de reordenarse para favorecer un arreglo bien definido, o bien debido a un efecto de re-pulverización de los átomos depositados debido a la corta distancia entre el sustrato y el blanco [1]. El amorfismo de las películas obtenidas en las condiciones exploradas concuerda también con el diagrama de fases de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (obtenido a presión atmosférica), presentado por Musil *et al.* [10], que demuestra que no es posible obtener fases cristalinas del óxido mixto ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) por debajo de los 700°C (Fig. 1b).

El análisis químico realizado por EEA mostró que la composición química de las películas formadas conserva

siempre la estequiometría del blanco utilizado con un mismo porcentaje de oxígeno incorporado a la estructura del compuesto Ti-Al-O (Fig. 2). Un análisis por EEA y microsonda electrónica (EPMA), ambos de forma lineal y en profundidad, permitió determinar que dicha composición fue homogénea sobre toda la superficie de la película y a lo largo del espesor de la misma. Para determinar la composición de la superficie cerca de cada región con EEA, todas las películas fueron previamente limpiadas mediante una pulverización, debido a que los análisis sin esta operación revelaron la presencia de contaminación por manipulación de las muestras. Adicionalmente, los resultados obtenidos mediante EPMA para todas las películas confirman la proporción estequiométrica de Ti y Al contenidos en el blanco, además de revelar espesores que oscilan entre los 700 y los 900 nm.

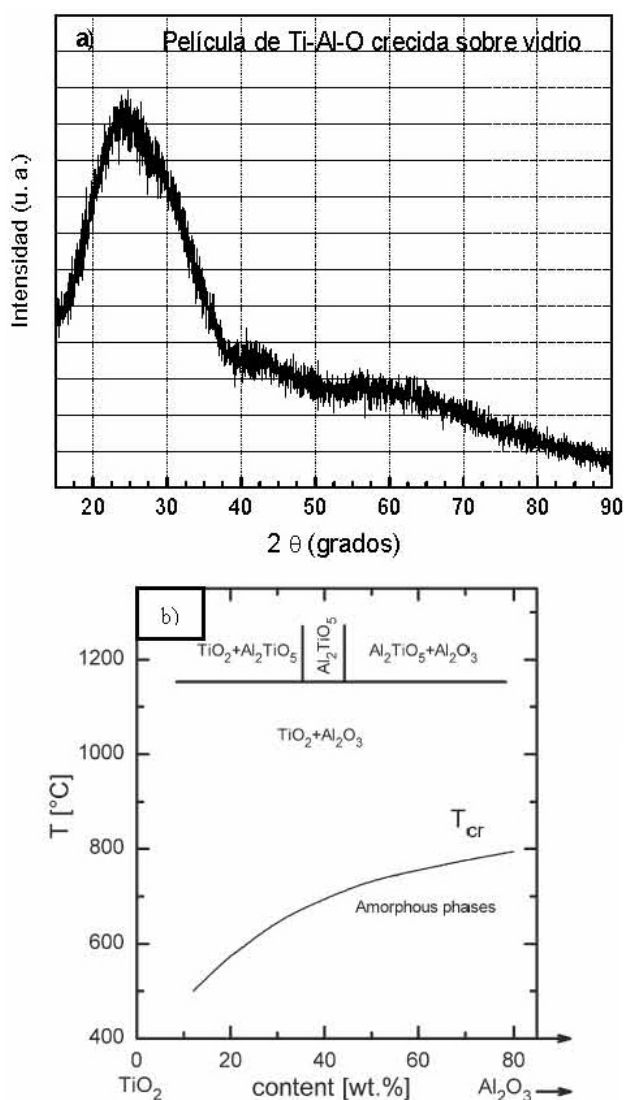


FIGURA 1. a) Patrón de difracción característico de una película de Ti-Al-O crecida sobre un sustrato de vidrio a temperatura ambiente durante 5 h de depósito y b) diagrama de fases binario del sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tomado de [10]).

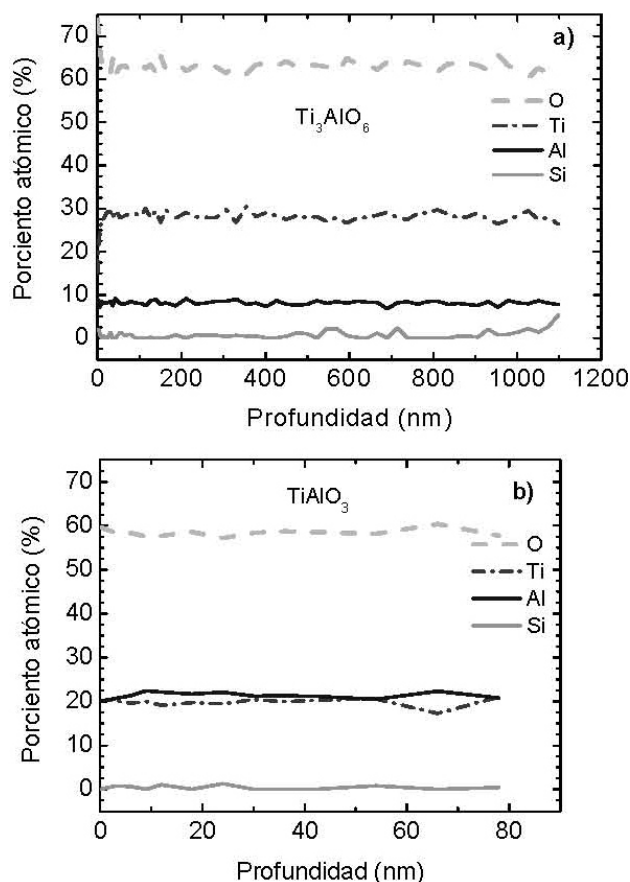


FIGURA 2. Composición química determinada por EEA de películas características del sistema Ti-Al-O crecidas con a) un blanco de Ti₃Al y b) un blanco de TiAl, durante 5 h de depósito.

La espectroscopía de electrones Auger reveló también niveles de oxígeno por debajo de los estequiométricos (considerando la formación de una película de óxidos mixtos: TiO₂-Al₂O₃) en todas las películas depositadas, lo que se atribuye al bajo factor de transferencia de energía (γ de los átomos de oxígeno ($\gamma_{Ar-O}=0.81$) cuando se utiliza un plasma de argón sin un suplemento adicional de oxígeno. Un comportamiento similar fue reportado por Kuo *et al.* [6]. Un incremento en la cantidad de oxígeno de 3 a 4% alimentado a la cámara no tuvo ninguna influencia sobre la cantidad de oxígeno incorporado en las películas, el cual se mantuvo siempre en el orden de 60% at. (Fig. 2). Una ligera variación en la cantidad de Al en comparación con el Ti depositado en las películas, en el caso de blancos de TiAl (Fig. 2b), puede estar asociado a que la energía de enlace superficial del Ti (4.90 eV/átomo) es ligeramente mayor a la que presenta el Al (3.36 eV/átomo), lo que a su vez reduce tenuemente la velocidad de pulverización del Ti en la cámara y por ende su depósito sobre el sustrato. Un comportamiento similar fue observado por Kiyotaka *et al.* [16].

4. Morfología

Las micrografías de MEB de las películas de Ti-Al-O depositadas con un blanco de Ti₃Al a 175 W a temperatura ambiente del equipo ($\sim 250^\circ\text{C}$) y a 500°C , se muestran en la Fig. 3. La Fig. 3a muestra una micrografía obtenida con electrones secundarios, característica de estas películas. Sin dejar de considerar la resolución lateral de la técnica, la formación de imágenes con electrones retrodispersados (Fig. 3b) permitió observar la homogeneidad química de la película, lo cual es congruente con los resultados de EEA y microsonda electrónica (EPMA), revelando con mayor precisión la presencia de islas circulares de diferente tamaño, homogéneamente distribuidas sobre toda la superficie de la película.

Cabe señalar que un incremento de la temperatura de depósito de 250 a 500°C , favoreció la desaparición completa de las islas sobre toda la superficie (Fig. 3c), lo cual sugiere que esta morfología (con islas en superficie) es característica de una baja energía y una baja movilidad de las partículas que golpean al sustrato y que contribuyen a la formación de la película. Esta característica puede ser remarcada por el hecho de observar la formación de islas tanto en sustratos de vidrio como de Si, lo cual descarta una influencia del sustrato sobre la nucleación y coalescencia y sobre la formación de islas. Otros autores han reportado la aparición de este tipo de morfología en películas compuesto de Al₂O₃-Y₂O₃ depositadas por rf sputtering a 250°C , misma que también desaparece conforme aumenta la temperatura por encima de los 500°C [17]. Un análisis por MEB de alta resolución (MEB-AR) muestra que lo que aparece como una superficie lisa por MEB convencional, corresponde en realidad a una estructura bimodal, integrada por partículas esféricas irregulares de 100 nm de diámetro y partículas aciculares de aproximadamente 200 nm, exhibiendo una muy baja rugosidad (Fig. 3d).

La rugosidad promedio (R_p) de las películas depositadas sobre sustratos de Si por rf-sputtering y usando ambos blancos, fue evaluada por MFA. La Fig. 4a muestra una superficie característica de una película de Ti-Al-O crecida sobre Si, usando un blanco de Ti-Al. Para las películas preparadas a temperatura ambiente del equipo (250°C) usando TiAl como blanco, el valor de R_p fue de 0.66 nm, disminuyendo a 0.54 para las películas preparadas a una temperatura de depósito de 500°C . En el caso de las películas preparadas a 250°C , usando un blanco de Ti₃Al, el valor de R_p fue de 2.36 nm, mostrando igualmente una disminución ($R_p=0.37$ nm) a medida que la temperatura de depósito se incrementó a 500°C , (ver Tabla II). De acuerdo a estos resultados, en las películas de Ti-Al-O obtenidas con blancos de TiAl se presenta una mejor distribución de las especies compuestas de Ti y de Al, las cuales incrementan su movilidad a medida que la temperatura de depósito se incrementa a 500°C . Lo anterior se atribuye al hecho de que mientras mayor es la temperatura de depósito, mayor es la movilidad de las especies que llegan a la superficie del sustrato y/o a la película ya formada, dado que los eventos de difusión se ven mayormente favorecidos.

TABLA II. Valores de rugosidad y algunas propiedades ópticas de películas de Ti-Al-O obtenidas por *rf-sputtering*.

Película	Temperatura de depósito (°C)	R _p (nm)	Ancho de banda (eV)	Transmitancia promedio	Índice de refracción
TiAl (3 % O ₂)	250	0.66	3.92	92.44	1.69
TiAl (4 % O ₂)	500	0.54	3.88	—	—
Ti ₃ Al (3 % O ₂)	250	2.36	3.76	81.65	1.73
Ti ₃ Al (4 % O ₂)	500	0.37	3.80	—	—

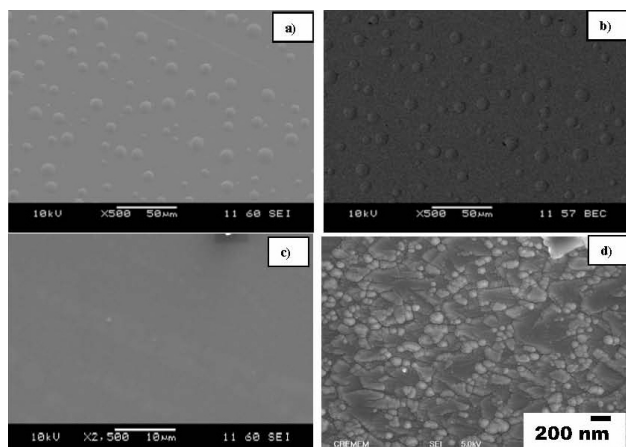


FIGURA 3. Micrografías de MEB de películas características de Ti-Al-O usando un blanco de Ti₃Al y una potencia de 175 W: a) imagen obtenida con electrones secundarios a 250°C, b) misma imagen, obtenida con electrones retrodispersados, c) imagen obtenida con electrones secundarios a 500°C y d) Imagen c, obtenida con electrones secundarios en un MEB de alta resolución.

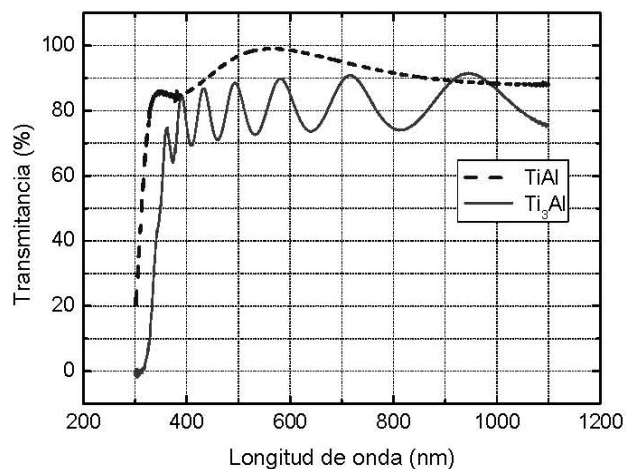


FIGURA 4. Valores de transmitancia para las películas de Ti-Al-O obtenidas usando blancos de TiAl y Ti₃Al.

De hecho la composición química de las películas, obtenida por EEA (Fig. 2) fue bastante homogénea. En el caso de las películas obtenidas con un blanco de Ti₃Al, es probable que un mayor contenido de Ti haya favorecido un crecimiento mayormente columnar con domos más pronunciados, generando una rugosidad ligeramente mayor. Este efecto está aún

siendo estudiado. En general todas las muestras presentaron valores de rugosidad promedio por debajo de los 3 nm.

Adicionalmente, un incremento del porcentaje de oxígeno alimentado a la cámara de reacción de 3 a 4% para una misma muestra (película preparada con un blanco de TiAl), favoreció una disminución considerable de la rugosidad promedio, R_p, (de 1.52 a 0.37 nm). Aunque no se tiene alguna evidencia, este incremento de oxígeno en la mezcla podría inducir una disminución de la cantidad de los iones energéticos de Ar⁺ dentro de la cámara y por ende una disminución de los iones Ar⁺ que bombardean al blanco, lo cual provoca una ligera disminución de la velocidad de depósito de 2.33 a 2.25 nm/min, respectivamente (disminución de la eficiencia de pulverización), y también una marcada disminución de la rugosidad. La calidad de la superficie de la película tiende a ser mayor (menor rugosidad) al haber menor cantidad de especies llegando al sustrato con mayor tiempo para redistribuirse.

4.1. Propiedades ópticas

Las medidas de transmitancia óptica fueron evaluadas para películas sintetizadas con blancos de TiAl y blancos de Ti₃Al. Como ya se mencionó anteriormente, las películas presentan a simple vista coloraciones que van del verde al lila y son altamente transparentes. En toda la región del intervalo espectral, las películas sintetizadas con blancos de TiAl muestran transmitancias promedio por encima del 85%, mientras que las sintetizadas con blancos de Ti₃Al presentan valores inferiores del orden de 80% (Fig. 4), con oscilaciones marcadas en un intervalo de longitud de onda de 400 a 1000 nm, las cuales son producidas por la rugosidad del depósito. De lo anterior se concluye que un incremento del contenido de Ti en las películas induce una disminución de propiedades ópticas como transmitancia y ancho de banda mientras que eleva el índice de refracción de las mismas. (Tabla II). Un comportamiento similar fue también reportado por Musil *et al.* [10].

Las películas de Ti-Al-O preparadas con blancos de Ti₃Al mostraron índices de refracción mayores (1.73) que las sintetizadas con blancos del TiAl (1.69) a temperatura ambiente (~250°C). Lo anterior se atribuye a que las primeras exhibieron un valor de R_p superior, provocando la pérdida de luz debido a la refracción. A su vez, la transmitancia se ve incrementada en la medida que la película sea menos rugosa [18]. Adicionalmente, un incremento en el índice de refracción de

TABLA III. Comparación de dureza y módulo de elasticidad reducido para películas sintetizadas con blancos de TiAl y Ti₃Al.

blanco utilizado	Temperatura de depósito (°C)	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidad reducido (GPa)	Rugosidad promedio (nm)
TiAl	200	8.731	226.13	0.66
TiAl	500	9.02	159.43	0.54
Ti ₃ Al	200	7.92	155.26	2.36
Ti ₃ Al	500	8.88	157.09	0.37

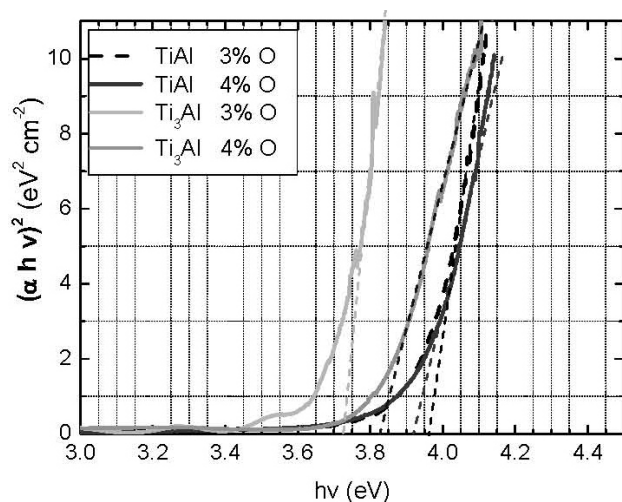


FIGURA 5. Determinación del ancho de banda para películas de Ti-Al-O preparadas a 250°C sobre sustratos de vidrio, usando blancos de TiAl y Ti₃Al, en función de la cantidad de oxígeno alimentado a la cámara.

las películas de Ti₃Al con respecto al índice de refracción de las películas de TiAl es congruente, dado que las primeras poseen una mayor cantidad de Ti, que a su vez, posee un alto índice de refracción.

La determinación del ancho de banda óptico de las películas fue calculado ajustando $(\alpha hv)^2$ contra hv a los datos experimentales de las películas. De esta manera, los valores de ancho de banda fueron obtenidos extrapolando la parte lineal de esa dependencia [18]. La Fig. 6 muestra la dependencia del ancho de banda óptico en relación al blanco utilizado (Ti₃Al y TiAl) y al porcentaje de oxígeno alimentado a la cámara (3 y 4%). La combinación del uso de blancos de TiAl y un 3% de oxígeno alimentado a la cámara, exhibió las mejores propiedades ópticas arrojando los valores más altos del ancho de banda (3.92 eV) y el mayor porcentaje de transmitancia promedio (92,44%). El aumento en el porcentaje de oxígeno de 3 a 4% tuvo una ligera influencia en los valores obtenidos del ancho de banda del orden de cuatro centésimas siendo siempre superiores para las películas sintetizadas con blancos de TiAl (Tabla II). El hecho de las películas sintetizadas con blancos de TiAl presentaran mayores valores de ancho de banda que las de Ti₃Al concuerda con algunos autores

que atribuyen el incremento en el valor del ancho de banda conforme se incrementa el contenido de óxidos de aluminio en las películas [19]. El análisis por la técnica *m-lines* mostró índices de refracción de 1.69 y 1.73 para las películas de TiAl y Ti₃Al, respectivamente. Todas las películas obtenidas fueron transparentes.

5. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas evaluadas mediante nanoindentación, en 25 diferentes profundidades (Fig. 6), de las películas sintetizadas con blancos de TiAl y 3% de oxígeno alimentado a la cámara de reacción, exhibieron valores de dureza y módulo de elasticidad superiores que para el caso de aquellas preparadas con blancos de Ti₃Al (ver Tabla III). De la misma manera, a medida que la temperatura de depósito se incrementó de 250 a 500°C, la dureza de las películas en ambos casos (con blancos de TiAl y Ti₃Al) también exhibió un incremento, lo cual está asociado a una mayor densificación de las películas producto de una mayor movilidad de las especies que llegan a la superficie del sustrato, favoreciendo la desaparición de los microporos. Estos resultados muestran una buena correlación con los valores de rugosidad y transmitancia.

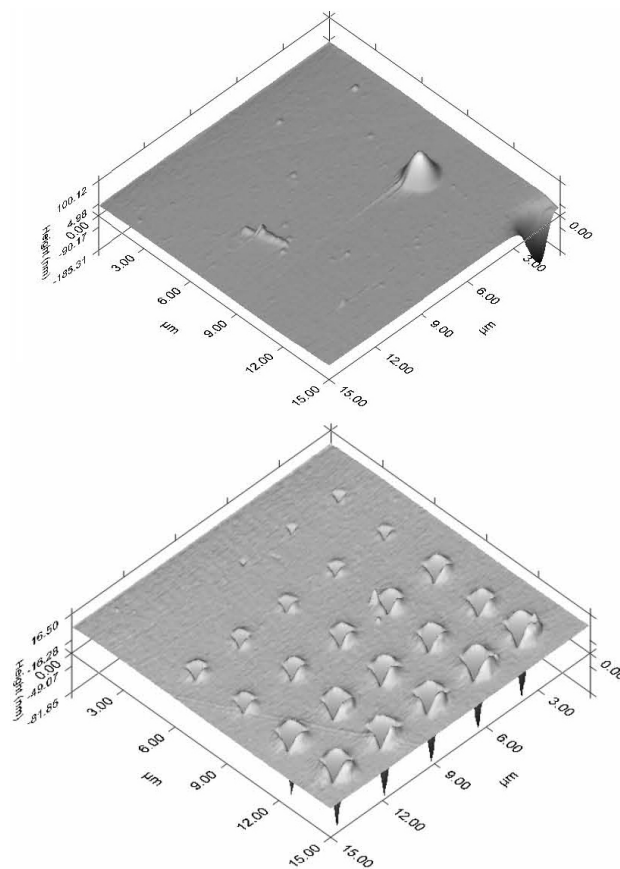


FIGURA 6. a) Imagen de MFA de una película característica de una película de Ti-Al-O crecida sobre Si, usando un blanco de Ti-Al, b) superficie de una película de Ti-Al-O con una matriz de 5x5 indentaciones a carga variable.

6. Conclusiones

En el presente estudio se exploró el depósito de películas delgadas del sistema Ti-Al-O sobre sustratos de vidrio y Si preparadas mediante rf-sputtering usando dos tipos de blancos de compuestos intermetálicos: TiAl y Ti₃Al a una velocidad de depósito aprox. de 2.5 nm/min. Las películas fueron predominantemente amorfas en todos los casos, lo que se atribuye a una baja energía y movilidad de las partículas que golpean el sustrato, debido a la baja temperatura de síntesis.

Las películas fueron siempre transparentes y homogéneas con una coloración variando del verde al lila y un espesor promedio de 800 a 1200 nm. De acuerdo a los análisis de SEM-AR, la superficie de las películas fue muy homogénea con una muy baja rugosidad (R_p de 0.66 a 2.36 nm, para películas obtenidas a 250°C, con blancos de TiAl y Ti₃Al, respectivamente). Un incremento en la cantidad de titanio resultó en un detrimento de las propiedades ópticas como el ancho de banda y la transmitancia óptica en concordancia con lo reportado por otros autores.

El análisis químico por EEA reveló películas con composición química muy homogénea en la superficie y a lo largo de todo el espesor, siendo siempre muy cercana a la del blanco utilizado: TiAlO₃ para blancos de TiAl y Ti₃AlO₆ para blancos de Ti₃Al. La caracterización óptica mediante espectrometría UV/VIS arrojó valores de transmitancia de alrededor 80 y 90 %, valores de ancho de banda de 3.85 y 3.92 eV e índices de refracción de 1.73 y 1.69 para las películas de Ti₃Al y TiAl, respectivamente.

En cuanto a la evaluación de las propiedades mecánicas, se observó una disminución gradual de la rugosidad inversamente proporcional al nivel de oxígeno alimentado a la cámara, atribuido tanto a un descenso en la cantidad de iones energéticos de Ar⁺ (lo que a su vez disminuyó la velocidad de depósito), como al efecto de re-pulverización en la cámara. Las películas sintetizadas con blancos de Ti-Al presentaron, en todos los casos, durezas y modulo de elasticidad superiores a las sintetizadas con blancos de Ti₃Al. Se observó además un decremento de la rugosidad con aquellas películas sintetizadas a mayor temperatura en todos los casos, atribuida a una mayor movilidad superficial de las partículas depositadas.

Los altos valores de transmitancia y transparencia de las películas de TiAlO₃ obtenidas usando un blanco de TiAl a una temperatura moderada de depósito (500°C), combinadas con una elevada dureza y baja rugosidad representan una ventaja para su potencial aplicación como recubrimientos antireflejantes para celdas solares.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el Instituto Politécnico Nacional a través de la COFAA y de la SIP con los proyectos 2007-0618, 2008-0801 y 2009-0637. Uno de los autores desea reconocer al CONACYT y al programa PIFI del IPN por el estímulo económico otorgado.

-
1. D.H. Kuo y K.H. Tzeng, *Thin Solid Films* **420-421** (2002) 497.
 2. B.E. Yoldas y T.W. O'Keefe, *Applied Optics* **18** (1979) 3133.
 3. L. Ketron, *Bull.Am. Ceramics Society* **68** (1989) 860.
 4. R. Soltani, H. Samadi, E. Garcia, y T.W. Coyle, *Reporte escrito "Development of alternative TBC's for diesel engines"* (2005).
 5. R. Zieris, Conferencia "Advancing the Science and Applying the Technology" (2003).
 6. D.H. Kuo y K.H. Tzeng, *Thin Solid Films* **460** (2004) 327.
 7. L. Duborg, R.S.Lima y C.Moreau, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 6278.
 8. M. Gell *et al.*, *Surf. Coat. Technol* **146-147** (2001) 48.
 9. A. von Richthofen, R. Cremer, R. Domnick y D. Neuschutz, *Thin Solid Films* **315** (1998) 66.
 10. J. Musil, V. Šatava, R. Cerstvý y P. Zeman, *Surf Coat. Technol.* **202** (2008) 6064.
 11. E. Traversa *et al.*, *J. Europ. Ceramic Soc.* **19** (1999) 753.
 12. P. Vitanov *et al.*, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* **90** (2006) 2489.
 13. K. Das, P. Choudhury y S. Das, *Phase Equilibria* **23** (2002) 525.
 14. A. von Richthofen, R. Cremer, R. Domnick, y D. Neuschutz, *J. Analyt. Chem.* **358** (1997) 308.
 15. J.A. Galaviz Pérez, J.A. Montes de Oca, J.R. Vargas-García y H.J. Dorantes-Rosales, *J. Alloys Comp.* (2009) *En curso de impresión.*
 16. K. Wasa, M. Kitabake y H. Adachi, "Thin Films Materials Technology" (William Andrew Publishing, New York 2004), pp. 106.
 17. D.H. Kuo y W.R. Chen, *Thin solid films* **497** (2006) 65.
 18. S.-F. Wang, Y.-F. Hsu y Y.-Sh. Lee, *Ceramics International* **32** (2006) 121.
 19. P.Vitanov, A.Harizanova, C. Angelov y I. Petrov, *Vacuum* **76** (2004) 215.