



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Determinación de propiedades estructurales y esfuerzos residuales de películas delgadas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ depositadas sobre sustratos monocristalinos por técnica de pulverización catódica**

**Adrián Augusto Gómez Zapata**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales  
Facultad de Ciencias, Escuela de Física  
Medellín, Colombia

2014



# **Determinación de propiedades estructurales y esfuerzos residuales de películas delgadas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ depositadas sobre sustratos monocristalinos por técnica de pulverización catódica**

**Adrián Augusto Gómez Zapata**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería. Materiales y Procesos**

Director:

Dr. rer. nat. Jesús Oswaldo Morán Campaña

Línea de Investigación:

Materiales cerámicos, propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas.

Grupo de Investigación:

Cerámicos y Vítreos

Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Facultad de Ciencias, Escuela de Física

Medellín, Colombia

2014



*A la ausencia de mi madre  
A la presencia de mi esposa  
A Dios por haber permitido  
que ellas estuviesen.*



## Agradecimientos

Al Dr. Oswaldo Morán Campaña, Director de este proyecto, por haberme tenido la confianza de encomendarme esta responsabilidad. Por sus valiosísimos aportes y conocimientos. Por haber sufrido con el ritmo pausado con el cual se llevó a feliz término esta investigación.

Al MSc. Jorge Luis Izquierdo Nuñez, Candidato a Doctor en Ciencias Física, por su tiempo, dedicación y por el aporte de sus conocimientos previos sobre la síntesis y propiedades del material.

Al Dr. Gilberto Bolaños, Director del Grupo de Investigación de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca y a sus estudiantes: Ing. Jairo Alexander Astudillo, Ing. Johnatan e Ing. Camilo, por su gran apoyo y colaboración con el equipo de pulverización catódica y la realización de las películas delgadas.

Al Dr. Néstor Ricardo Rojas Reyes. Profesor Asociado al Departamento de Materiales y Minerales. Director del Área Curricular de Ingeniería Geológica e Ingeniería de Minas y Metalurgia, por su valiosa colaboración y aportes para la presentación de la defensa de este trabajo.

A la Dra. Claudia Patricia García García, Profesora Asociada a la Escuela de Física. Directora del Grupo de Investigación Cerámicos y Vítreos, por su apoyo con el Laboratorio y sus conocimientos sobre trámites académico – administrativos de la Universidad.

Al MSc. Mauricio Arroyave. Profesor Asociado y Director del Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad EAFIT, por su colaboración con las mediciones de la topografía por medio de la técnica de AFM.

Al Ing. Carlos Salazar, Gerente de la empresa comercializadora y representante de equipos CECOLTEC, por su amabilidad y rápida capacidad de respuesta con la disposición del equipo SEM ambiental.

Al Ing. Hernando Rodríguez Vargas, Ms. Eng. Wilmer e Ing. Miguel Rico de la empresa Industrias HRV, quienes siempre están cuando les solicito un favor y muy especialmente en este caso, por haberme colaborado con los equipos de sand blasting necesarios para la limpieza de algunas piezas cerámicas.

Al Ms. Eng. Carlos Mario Mesa, Jefe de Investigación y Desarrollo y al Ing. Guillermo Gallego de la empresa ERECOS, por haber facilitado las mediciones de dilatometría.

Al Dr. Germán Alberto Sierra Gallego, Director del Departamento de Materiales y Minerales de la Facultad de Minas, a los Doctores Jorge Iván Tobón, Juan Pablo Hernández Ortiz, Marco Antonio Márquez Godoy, Oscar Jaime Restrepo Baena, Juan Manuel Vélez Restrepo, Hugo Armando Estupiñán Durán, todos ellos Profesores del Departamento de Materiales y Minerales, por haberme apoyado y facilitado las cosas para que este proyecto se realizara.

Al Dr. Alejandro Toro Betancur, Profesor Asociado del Departamento de Materiales y Minerales, por su capacidad de aportar y de compartir abiertamente el conocimiento y por haber aceptado ser miembro del jurado calificador de este trabajo.

Al Dr. Carlos Rincón López, Profesor Asociado del Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad del Cauca, por haber aceptado la invitación a formar parte de los jurados calificadores de este trabajo.

Al Dr. Oscar Arnache Olmos, Profesor Asociado del Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad de Antioquia, por haber facilitado el ajuste de los picos Gaussianos y Lorencianos de las películas.

Al Ing. Dario Zambrano, Ms. Eng. Luis Tobón, Ing. Juan Pablo Cano e Ing. Diego López, por haberme colaborado con sus conocimientos y con las mediciones en los equipos SEM y FESEM.

Al Dr. Juan Manuel Meza Meza, Profesor Asociado del Departamento de Materiales y Minerales y Director del Laboratorio de Tribología y Superficies, Ms. Eng. César Augusto Isaza Merino e Ing. Sergio Medina por su gran colaboración con la caracterización mecánica por nanoindentación realizadas a las muestras.

A Gloria Elena Ruiz Giraldo, Secretaria del Departamento de Materiales y Minerales y a la Inga. Martha Cecilia Salazar Gómez, por su amistad y por haberme animado a dar punto final a esta etapa y por haberme apoyado enormemente en mis labores durante la parte final de este trabajo.

A la Ms. Eng. Diana Shirley Galeano, porque a través de ella se logró el contacto con el Ing. Santiago de la empresa Tratar S.A., de quienes también recibí colaboración para la limpieza de piezas cerámicas.

A Fabio Suarez, por haberme apoyado y animado a culminar este proceso.

A Mery Arrubla y su grupo de estudiantes de apoyo en el laboratorio de Metalografía, por haberme facilitado el espacio y su tiempo cuando este fue necesario.

A todas aquellas personas que se me pasa por alto mencionar, pero que de una forma directa o indirecta han tenido que ver con la realización de este trabajo.

## Resumen

YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> en polvo fue obtenido por medio de reacción en estado sólido estándar a partir de precursores de alta pureza. El polvo fue prensado en pastillas (1 pulgada de diámetro) y sinterizado a 1300 °C por 24 h. Las pastillas fueron utilizadas como targets para el sistema de pulverización catódica *dc*. De estos targets, se depositaron películas delgadas de YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> sobre sustratos monocristalinos, titanato de estroncio (SrTiO<sub>3</sub>) y zafiro (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Las propiedades estructurales del material en diferentes formas (polvo, target y películas delgadas) fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX). Las propiedades morfológicas y la composición química de las muestras fueron determinadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS). La morfología superficial de las películas fue estudiada por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Las propiedades mecánicas como el coeficiente de expansión térmica, dureza y módulo de Young fueron determinados por dilatometría (DIL) y nanoindentación instrumentada (Nano dureza). Los esfuerzos residuales de las películas fueron estimados analizando los difractogramas de rayos X dentro del marco de referencia del modelo de Williamson-Hall (W-H). Se observó una buena concordancia entre los modelos de Williamson-Hall y la nanoindentación, particularmente con respecto al módulo de Young. Los resultados obtenidos en esta tesis son nuevos y contribuirán a expandir el conocimiento actual acerca de las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de la cobaltita YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub>.

**Palabras clave:** Cobaltitas, propiedades mecánicas, películas delgadas, tensiones residuales.

## Abstract

$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  powders were obtained by standard solid state reaction using high-purity precursors. The powders were pressed into pellets (1 inch in diameter) and sintered at 1300 °C for 24 h. The pellets were used as targets for the *dc* sputtering system. From these targets, thin films of  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  were deposited on single crystal, strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ) and sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) substrates. Structural properties of the material in different forms (powder, target and thin films) were characterized by X-Ray Diffraction (DRX). Morphological properties and chemical composition of the samples were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The surface morphology of the films was studied by Atomic Force Microscopy (AFM). Mechanical properties like thermal expansion coefficient, hardness and Young's module were determined by dilatometry (DIL) and instrumented nanoindentation (Nano hardness). The residual stress of the films was estimated by analyzing the X-ray diffractograms within the framework of the Williamson-Hall model (W-H). A good agreement between the W-H models and the nanoindentation was observed, particularly with respect to the Young's module. The results achieved are also in good accordance with results reported in the literature. The results obtained in this thesis are novel will contribute to expand the current knowledge about the mechanical and physicochemical properties of the  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  cobaltite.

**Keywords: Cobaltites, mechanical properties, thin films, residual stress.**

# Contenido

	Pág.
<b>Introducción .....</b>	<b>13</b>
<b>1. Antecedentes.....</b>	<b>15</b>
1.1 Problema de investigación.....	19
1.2 Justificación.....	19
1.3 Objetivos .....	20
<b>2. Marco teórico.....</b>	<b>23</b>
<b>3. Metodología y desarrollo experimental .....</b>	<b>43</b>
<b>4. Resultados.....</b>	<b>49</b>
<b>5. Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>77</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>77</b>
Recomendaciones.....	78
<b>Bibliografía .....</b>	<b>79</b>



# Introducción

Las cobaltitas son actualmente una de las clases de óxidos metálicos de transición más investigados debido a la existencia de propiedades magnéticas interesantes que incluyen la superconductividad [1], magneto resistencia gigante [2], fuerte termopotencia [3], conductores de temperatura de estado de espín y aisladores metálicos de transición [4] y también comportamiento de bloqueo de spin [5]. Tales efectos físicos están directamente relacionados con la carga, el orbital y el grado de libertad de los espines de los iones de cobalto. El elemento más representativo de tales sistemas de óxidos de cobalto es la espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , la cual presenta ordenamiento antiferromagnético [6]. A parte de esto, los sistemas cuaternarios ricos en cobalto como el  $\text{Ln}_2\text{BaCoO}_5$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Er}$ ) también han despertado gran interés debido a sus similitudes con la cuprita  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  descubierta en el superconductor de alta temperatura  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [3,4].

Actualmente, el compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ , denotado 114, ha atraído mucha atención debido a las propiedades tan interesantes de este. Por un lado, presenta habilidades remarcadas para la absorción y desorción de oxígeno por debajo de los  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $0.0 \leq \delta \leq 1.5$ ). Por otro lado, la característica estructural de la fase  $\text{O}_7$  ( $\delta=0$ ) muestra que los cationes de Co ocupan dos diferentes sitios cristalográficos de tal forma que la estructura está descrita como un arreglo 1:1 de capas tetraedrales, una siendo Kagomé y la otra siendo triangular [7]. Las fuertes interacciones antiferromagnéticas combinadas con la geometría en la red conducen a la frustración magnética en este compuesto. Por lo tanto, el  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ , muestra una subestructura magnética única y un comportamiento magnético inusual, que parece una fase de vidrio de espín [7]. Aquí, es importante anotar que los iones de  $\text{Co}^{3+}$  tienen una configuración electrónica  $3d^6$  y pueden estar en el estado de bajo espín (LS,  $S=0$ , no magnético), estado de espín intermedio (IS,  $S=1$ ) y estado de espín alto (HS,  $S=2$ ), dependiendo de los detalles del campo cristalino local. El gap de energía entre estos estados podría ser más pequeño ( $\sim 100\text{ meV}$ ), y el estado de espín podría cambiar variando la temperatura y la presión [8].

Aparte de los aspectos físicos, los aspectos técnicos de estas nuevas cobaltitas son igualmente muy atractivos. La alta conductividad iónica y electrónica, las propiedades catalíticas y electrocatalíticas hacen de estas cobaltitas materiales prometedores para el desarrollo de dispositivos electroquímicos tales como cátodos en celdas de combustible de estado sólido, membranas para separación de oxígeno y varios sensores [9].

Para muchas aplicaciones, es necesario crecer películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  de alta calidad sobre sustratos cristalinos. Por consiguiente, comúnmente son empleadas diferentes técnicas de deposición, incluyendo el sputtering. Las propiedades físicas de las películas de cobaltitas son fuertemente dependientes de la calidad cristalina y de la textura, la cual, de hecho, depende mucho de los parámetros del proceso de sputtering y de los materiales del sustrato. El crecimiento de películas se da en muchos procesos de la ciencia de materiales en los cuales los procesos de nucleación y crecimiento están

involucrados. Cuando una película de un material es depositado sobre la superficie de un sustrato, la nucleación puede ocurrir de muchas formas, como escalones, defectos, etc., y una vez se ha logrado el tamaño de núcleo crítico el crecimiento de núcleos puede ocurrir de muchas maneras [10]. El crecimiento es dependiente de la cinética del sistema, la velocidad de llegada de los adatoms, la temperatura, la presión, etc. Por ejemplo, incrementando la temperatura del sustrato se consigue una alta difusión de los adatoms, lo cual produce una estructura densa con un alto grado de enlazamiento de granos y columnas y los bordes entre ellos. El tamaño del grano puede ser incrementado y los granos extenderse de forma equiaxial desde la interfase película-sustrato hacia la superficie de la película. En el modelo cinético, se propone que el proceso cinético de los iones está involucrado en la orientación del crecimiento de las películas, siendo la energía de enlace y el flujo de los iones los principales parámetros. De igual forma, el modelo atomístico considera que en películas delgadas depositadas a altas temperaturas los parámetros termodinámicos controlan la orientación del crecimiento, favoreciendo planos con bajos niveles de energía, ejemplo el plano (200) [11]. También la presión final de trabajo puede influenciar el crecimiento de las películas. Ciertamente, este parámetro de crecimiento puede cambiar ambos, la energía cinética de los iones que llegan al sustrato y el camino libre medio de las partículas, lo cual permite un incremento o decremento en el bombardeo de la superficie del sustrato, lo cual, de hecho, determina la movilidad de los adatoms sobre la superficie.

En el presente trabajo se realizó el proceso de síntesis del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  en polvo por medio de reacción en estado sólido estándar, se compactó y se sinterizó target para el equipo de pulverización catódica. Se depositaron películas delgadas del material por medio de la técnica de magnetron sputtering dc sobre sustratos monocristalinos de titanato de estroncio y zafiro a temperaturas de deposición de 750 °C, 800 °C y 850 °C. Se utilizaron técnicas de caracterización como DRX para determinar las propiedades estructurales del material en bulk y en las películas delgadas. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) para determinar características morfológicas, topográficas y composición química (EDS) en las muestras. Dilatometría (DIL) y nanoindentación instrumentada (Nanodureza) para las caracterización de propiedades mecánicas tales como coeficiente de expansión térmica (CET), dureza y módulo de Young del target y de las películas depositadas sobre los sustratos seleccionados para el presente trabajo. La determinación de los esfuerzos residuales de las películas se realizó con base en la metodología y los modelos propuestos por Williamson-Hall, con el cual se encontró una muy buena similitud en cuanto a los tamaños de grano y sobre todo en cuanto a la propiedad mecánica del Módulo de Young con relación al hallado por la técnica de nanoindentación. Se obtuvieron resultados satisfactorios que están acordes con la bibliografía consultada, al igual que información no reportada para este material hasta el momento resulta ser muy interesante.

# 1. Antecedentes

El material compuesto utilizado en el presente trabajo, tiene sus antecedentes desde el año 2002, cuando los investigadores Martin Valldor y Magnus Andersson decidieron sintetizarlo, encontrando en este nuevo material unas propiedades magnéticas y una estructura cristalina inusuales, que con el complemento de estudios posteriores, lo hicieron un candidato muy promisorio para sistemas como sensores de oxígeno, cátodos de estado sólido para celdas de combustión y membranas para separación de oxígeno, debido a su capacidad de intercambio catiónico y dependencia o sensibilidad al contenido de oxígeno.

En el trabajo desarrollado por el Dr. Valldor et al. se realizó un proceso de síntesis en polvo del compuesto por medio de una reacción en estado sólido estándar de dos pasos, a la cual se le realizó una exhaustiva caracterización por medio de diferentes técnicas; entre ellas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX), Difracción de Electrones, Difracción de Neutrones, Susceptibilidad Magnética y Análisis Térmico; marcando con ello un punto de partida muy importante para la investigación en materiales con similares propiedades y similar estructura cristalina; conocida como tipo Kagomé y constituida básicamente por capas de tetraedros de óxidos de cobalto enlazados en las esquinas.

Para dos diferentes procesos de síntesis de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ , uno a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h y otro a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 48 h, se concluyó que las diferencias en el volumen de la celda unitaria no eran significativas, ya que los parámetros de red no tenían mayores desviaciones, también se reportó que el material obtenido se clasificó cristalográficamente dentro del grupo espacial  $P6_3mc$  donde los índices de Miller estaban dentro de un rango de valores de:  $-3 \leq h \leq 0$ ;  $0 \leq k \leq 7$  y  $-11 \leq l \leq 11$ . Se realizó un refinamiento utilizando la metodología Rietveld con la cual se pudieron calcular otras propiedades estructurales tanto para el material en polvo como para monocristales, incluyendo dentro de estas propiedades las posiciones atómicas de los iones que conforman dicha estructura y los parámetros que son dependientes de la temperatura en el sistema cristalino. Se reportó mediante ensayos térmicos que la pérdida de masa durante el ensayo, desde temperatura ambiente hasta  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , fue de 11.2% aproximadamente y que se presentaron varios picos endotérmicos debidos a transformaciones de los reactivos utilizados para la obtención del compuesto. [12].

Dadas las propiedades presentadas por el compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ , al inusual comportamiento magnético y a que el sistema es geoméricamente frustrado (unidades triangulares o tetraedrales de espines magnéticos antiparalelos), el Dr. Valldor en el año

2004, continua con la investigación sobre aproximadamente 20 tipos de materiales diferentes con el mismo tipo de estructura cristalina sintetizados por el proceso de reacción en estado sólido estándar utilizado anteriormente. Empleando la metodología Rietveld para hallar las propiedades estructurales de todos los compuestos sintetizados, halló que algunas de las causas para la geometría frustrada del compuesto, podría estar asociada a la alta sensibilidad del compuesto al oxígeno estequiométrico y a los estados de oxidación del elemento cobalto, además se hizo un análisis exhaustivo del fenómeno que daba origen al mecanismo del comportamiento magnético de dichos compuestos, dando por conclusión que es un mecanismo bastante complejo de explicar y al cual habría que dedicarle un poco más de tiempo para poderlo llegar a comprender a fondo. [13]

Basados en los resultados de las investigaciones de los materiales con el mismo tipo de estructura ya mencionado y en la facilidad o forma como el compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  absorbe y desorbe el oxígeno, un grupo de investigadores lo visualizaron como un material con muy alto grado de éxito en aplicaciones electroquímicas de alta temperatura, funcionando como electrodos de celdas de combustible de óxidos sólidos y membranas de cerámica densa para separación de oxígeno y oxidación parcial de hidrocarburos livianos, por lo que se deciden a hacer estudios sobre las propiedades eléctricas, magnéticas, de transporte y electroquímicas a altas temperaturas. [14] [15]. En ambos trabajos se sintetizaron muestras por medio de reacción en estado sólido y en uno de ellos se realizó también síntesis por medio de autocombustión, se realizaron caracterizaciones de difracción de rayos x; con la cual se corroboró que la estructura cristalina del material corresponde a hexagonal y el grupo espacial  $P6_3mc$  con muy pequeñas variaciones en los valores de los parámetros de red con relación a los reportados anteriormente, además se concluyó que el método de síntesis no tiene efectos significativos sobre las propiedades del  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ . Técnicas de termogravimetría, coeficiente Seebeck y valoración colorimétrica, fueron utilizadas para estudiar los fenómenos atribuidos al oxígeno y a los estados de oxidación del Co.

Cabe anotar que en [15] fue la primera vez que se reportó y que se realizó la medida de la propiedad mecánica del coeficiente térmico de expansión lineal, por medio de la técnica de análisis térmico dilatométrico. Dadas las propiedades de conducción mezclada (iónica y electrónica) que posee el compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  a diferentes temperaturas; esto asociado a la capacidad de intercambio de oxígeno y a la presencia de cationes de cobalto; se estudió el potencial de aplicación en electroquímica como una capa en una membrana de una celda de combustible de óxido sólido para estabilizar la separación de oxígeno y la oxidación parcial de hidrocarburos livianos, gracias al alto coeficiente térmico de expansión lineal que presenta el compuesto, asociado este a la fase de cobaltita y a las variaciones no estequiométricas de oxígeno.

Después de varios años de estudio, en el año 2009, el MPhSc. J.L. Izquierdo et al. lograron realizar una réplica de la síntesis del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  por medio de la ruta de reacción en estado sólido estándar [16], al cual se le realizó un extenso estudio de sus propiedades eléctricas, estructurales y morfológicas buscando nuevos aspectos en estas. Se realizó una disertación muy bien fundamentada en la teoría que permitió hacer un análisis de los mecanismos de transporte electrónico del compuesto. Con relación a la estructura cristalina hallada en esta experimentación, se corroboró la estructura hexagonal del grupo espacial  $P6_3mc$  con valores de los parámetros de red  $a$  y  $c$  muy similares a los ya reportados en investigaciones anteriores. De acuerdo a la

caracterización por espectroscopía Raman se pudieron identificar bandas asociadas con los modos vibrantes de los óxidos de cobalto que sugirieron que los estados de oxidación de este podrían ser 2+ y 3+. Mediciones de la dependencia de la resistencia con la temperatura reflejaron un comportamiento semiconductor sin ninguna transición estructural.

En una etapa posterior y con el mismo trabajo de Izquierdo et al. [17] se realizaron mediciones de magnetización sobre muestras monocristalinas que permitieron detectar un posible ordenamiento ferrimagnético a bajas temperaturas. Se demostró con esta investigación que la relación de  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  es un factor crucial importante que gobierna las propiedades magnéticas del compuesto y que esta relación puede ser afectada por el contenido de oxígeno y por ende sus propiedades físicas y químicas se pueden variar en la medida que esto ocurre. Debido a que el estudio se realizó sobre monocristales, se hizo una cuidadosa observación de la estructura estrechamente empaquetada del  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  donde se discute que en la distancia de 2Å entre las capas Kagomé de Ba y  $\text{Co}_2$  pueden potencialmente entrar átomos de oxígeno a la estructura y enlazarse con los cationes de los alrededores.

La aplicación del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  en forma de películas delgadas se hizo por primera sobre unos sustratos monocristalinos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  orientados en la dirección  $r(1012)$  por medio de la técnica de pulverización catódica magnetrón sputtering [18]. A estas películas se les realizó una caracterización en cuanto a sus propiedades ópticas, morfológicas y estructurales. Las mediciones de transmitancia / absorbancia permitieron determinar dos gaps de energía bien definidos a 3.7 y 2.2 eV. Se realizaron medidas en el espectro Raman que permitieron identificar bandas asociadas con los modos vibrantes del  $\text{CoO}_4$  y el  $\text{YO}_6$  en coordinación tetraedral y octaedral con el oxígeno respectivamente. Se pudo determinar que los parámetros de red de la estructura cristalina para el material depositado de esta forma y para las condiciones específicas del proceso, tenían valores inferiores ( $a=6.22 \text{ \AA}$  y  $c=10.18 \text{ \AA}$ ) a los reportados para el material en bulk ( $a=6.2982 \text{ \AA}$  y  $c=10.2467 \text{ \AA}$ ) pero la estructura continuó siendo hexagonal del grupo espacial  $P6_3mc$ , lo que supone un exceso en la cantidad de oxígeno incorporado en la red. En un estudio posterior [19] y sobre el mismo tipo películas ( $\sim 200 \text{ nm}$ ), se realizaron ensayos que permitieron corroborar las propiedades antes estudiadas y la determinación de las propiedades eléctricas y magnéticas. Se concluyó por medio de análisis de difracción de rayos X, que la estructura cristalina del material depositado en forma de película delgada correspondía a una fase policristalina de éste. Del estudio de las propiedades eléctricas se pudo detectar; al igual que ya se había hecho para el material en bulk; que el mecanismo de transporte electrónico se ajustó al modelo de conducción Mott VRH, por medio del cual se estimó la densidad de estados en el nivel  $N$  de Fermi y además se detectó el fenómeno de la magneto-resistencia, que visto desde la física es un fenómeno complejo de explicar. Con relación a las mediciones magnéticas se pudo detectar; al igual que para el material en bulk; transiciones anti-ferromagnéticas a ferro-magnéticas a bajas temperaturas.

Estudios del material en forma de película delgada y sobre diferentes sustratos depositado por técnica de magnetrón sputtering, se han llevado a cabo para estudiar más a fondo los fenómenos que se presentan o que rigen el comportamiento de los mecanismos de transporte electrónico de éste. [20]. Para sustratos monocristalinos como el  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$  y el  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  orientados en el plano (100); para los dos primeros; y (0001); para el tercero; se pudo detectar por medio de ensayos de DRX, que el plano de orientación preferencial de crecimiento del compuesto sobre estos tres sustratos fue el

(203). Para otro sustrato monocristalino en la dirección (100) como el  $\text{LnAl}_2\text{O}_3$ , la dirección preferencial de crecimiento de la película fue (212). Se llevaron a cabo mediciones de la resistividad en función de la temperatura para determinar cuál era el modelo del mecanismo de transporte electrónico (activación térmica, pequeño salto de polarones, Mott de salto de rango variable) que mejor ajuste presentaba para estas películas, detectándose que el mejor de todos fue el del último modelo, Mott's VRH, con lo cual se corroboró que este mecanismo de transporte electrónico para este compuesto; como se mencionó en estudios previos; es el mismo para el material en bulk.

Con base en los resultados obtenidos hasta el momento sobre las diferentes propiedades del material en forma de película delgada, dos grupos de investigación de distintos países, realizaron la experimentación con otra técnica de deposición diferente; PLD (*Pulsed Laser Deposition*); sobre tres de los sustratos monocristalinos utilizados en la referencia anterior ( $\text{SrTiO}_3$  (100) y  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)) [10] y  $\text{LnAl}_2\text{O}_3$  (100) [22]. Se observó en [21], que en las películas (~80 nm) crecidas sobre los sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se presentó una preferencia de crecimiento texturizado con relación a las depositadas sobre  $\text{SrTiO}_3$ , que presentaron un crecimiento policristalino, esto; en el último caso; debido a la diferencia entre las dos estructuras cristalinas entre el sustrato (cúbica) y el compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  (hexagonal). Se realizaron mediciones por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM) que permitieron corroborar una mejor calidad superficial (rugosidad) de las películas y por ende el mejor crecimiento de éstas sobre los sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dada la condición de la afinidad entre las dos estructuras cristalinas (hexagonales) del sustrato y de la película. Se utilizó la técnica RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) para detectar el espesor y la composición química de las películas, obteniéndose un ajuste entre el espectro simulado y el medido para la película de un espesor de ~20 nm y una composición química  $\text{Y}_{1.15}\text{Ba}_{1.05}\text{Co}_{3.78}\text{O}_{7+\delta}$ . En [11], se concluyó por medio de la técnica de caracterización XRD, que la muestra sobre este sustrato tuvo un crecimiento preferencial en la dirección del plano (110) sin ninguna fase adicional. Además por medio de la utilización de la técnica de espectroscopía elipsométrica, se determinó que el espesor de las películas depositadas fue de ~210 nm.

Sobre propiedades mecánicas y esfuerzos residuales para el material  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ , tanto en bulk como en película delgada, el único reporte que hasta el momento se ha publicado, está relacionado con la propiedad mecánica de dilatación térmica, que ha sido reportado en el trabajo de la Dra. Tsipis et al. [15] para el material sintetizado por reacción en estado sólido en bulk. Se conocen artículos [23-24], libros [25-26] y capítulos enteros [27-28] que han trabajado intensamente estas temáticas (propiedades mecánicas y esfuerzos residuales) a nivel macro, micro y nano y para todo tipo de materiales y aplicaciones en todos los campos de la ciencia, apoyados en todo un conjunto de técnicas de caracterización complejas y avanzadas que se disponen hoy en día, donde las más comúnmente utilizadas y de más accesabilidad son las técnicas por difracción de rayos x y la técnica de nanoindentación instrumentada.

Cabe destacar hasta este punto y con relación a la técnica de difracción de rayos x para la determinación de esfuerzos residuales sobre películas delgadas, el topical review del Dr. U. Welzel et al. [29], en el cual se hace una descripción de la fundamentación para varias geometrías que se utilizan para la medición de esfuerzos residuales y los diferentes métodos de análisis. Se concluye en el documento, que un buen análisis de esfuerzos por la técnica de difracción de rayos x, es más ajustado y más preciso mientras

más se conozca y se tenga en cuenta el modelo de interacción de granos (descritos en el artículo) que actúa en el sistema a analizar.

Dentro de mucha documentación que existe para la determinación de las propiedades mecánicas por el medio de la técnica de nanoindentación instrumentada, en el artículo del Dr. Han Li et al. [30], aparte de que se hace una revisión bibliográfica del desarrollo de la técnica y de los modelos matemáticos en el tiempo, se desarrolla una metodología específicamente para películas delgadas que varían en un rango de espesores entre 90 nm y 2300 nm, obteniéndose resultados muy satisfactorios para películas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y OSG (Organosilicate Glass) depositadas sobre sustratos de silicio (100) por técnicas de crecimiento térmico, Low Pressure CVD y PECVD respectivamente, donde los valores para los módulos de Young y los de dureza máxima fueron muy cercanos a los realizados por la metodología tradicional planteada originalmente por Oliver-Pharr. La metodología y los modelos propuestos por Williamson-Hall basados en los análisis de los datos resultantes de las mediciones de rayos X, han sido aplicados a estudios de nanopartículas de hidroxiapatita [31] y el superconductor diboruro de magnesio ( $\text{MgB}_2$ ) dopado con nitruro de aluminio en varias proporciones [32]. La deformación de la red, el tamaño del cristalito, el esfuerzo de deformación de la red y la densidad de energía de doformación, pudieron ser determinados para estos materiales y comparados con otras técnicas de caracterización de materiales tales como microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido con cañón de campo electrónico (FEG-SEM).

## 1.1 Problema de investigación

¿Es posible depositar películas delgadas de YBCO sobre sustratos monocristalinos apropiados por técnicas de pulverización catódica (magnetron sputtering dc) sobre las cuales se puedan determinar sus propiedades estructurales, eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas, por medio de diferentes técnicas de caracterización?

## 1.2 Justificación

Dado el gran abanico de posibilidades de aplicación tecnológica y las diferentes propiedades tan interesantes que ha demostrado tener el  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ , se hacen necesario más estudios que permitan dar explicación a estos fenómenos y el entendimiento del comportamiento de este material, acercándose a lo que podría ser el compuesto en forma de monocristal, para lo cual es necesario crecer películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  de alta calidad sobre sustratos monocristalinos. Por consiguiente, comúnmente son empleadas diferentes técnicas de deposición, incluyendo el sputtering. Las propiedades físicas de las películas de cobaltitas son fuertemente dependientes de la calidad cristalina y de la textura, la cual, de hecho, depende mucho de los parámetros del proceso de sputtering y de los materiales del sustrato. El crecimiento de películas se da en muchos procesos de la ciencia de materiales en los cuales los procesos de nucleación y crecimiento están involucrados.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 General

Determinar las propiedades estructurales y los esfuerzos residuales de películas delgadas del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecido por pulverización catódica magnetron sputtering *dc* sobre sustratos monocristalinos de zafiro ( $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ ) y titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ).

### 1.3.2 Específicos

Obtener el compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  por medio del proceso de síntesis de reacción en estado sólido estándar, para la fabricación del target, el cual se instala en el cañon del sistema de pulverización catódica por magnetron sputtering *dc*.

Estimar las propiedades estructurales del target fabricado para verificar que la fase ( $\text{Y}_1\text{Ba}_1\text{Co}_4$ ) del compuesto es la esperada.

Depositar películas delgadas del material  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  sobre sustratos de zafiro ( $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ ) y titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) a temperaturas de 750 °C, 800 °C y 850 °C por medio del proceso de pulverización catódica magnetron sputtering *dc*.

Utilizar la técnica de difracción de rayos X para caracterizar estructuralmente las diferentes películas depositadas.

Evaluar los esfuerzos residuales de las películas aplicando la metodología y los modelos propuestos por Williamson-Hall.





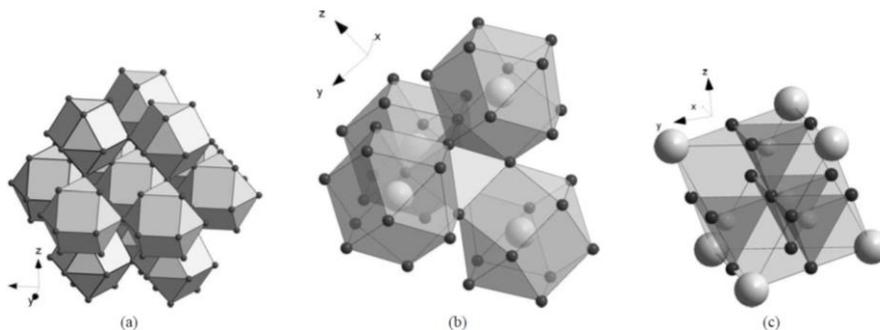
## 2. Marco teórico

### 2.1 Estructura de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

En la actualidad el análisis detallado de la fase 114 del  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  constituye un foco de estudio, ya que esta fase conforma un sistema modelo para el estudio de la mayoría de configuraciones electrónicas posibles de Co. El compuesto en su forma estequiométrica tiene los átomos de oxígeno apilados a lo largo de un eje único en la secuencia  $-A-B-C-B-$  que podría describirse como una mezcla entre estructuras *hcp* y *ccp*. Cada octavo átomo de O es reemplazado por uno de Ba. Esto hace que el Ba tenga coordinación 12 formando un anticubotaedro. Los poliedros comparten las esquinas y forman una red similar al empaquetamiento cerrado hexagonal mostrado en la figura 1 (a). Aquí, los octaedros conteniendo Y pueden encontrarse en los espacios tetraedrales no ocupados como lo muestra la figura 1 (b). Los espacios coordinados octaedralmente son ocupados por cuatro tetraedros de Co compartiendo un átomo de O figura 1 (c). Este átomo de oxígeno es el único que no hace parte de los poliedros de Ba.

Aunque es probable que los átomos de Co tengan estados de oxidación mezclados ( $3\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ), ninguna de las simetrías se rompe sugiriendo que  $\text{Co}^{3+}$  se distribuye aleatoriamente entre los tres tetraedros ( $\text{Co}_2$ ) simétricamente equivalentes y ubicados alrededor de ejes triples. Sin embargo, el cuarto tetraedro, situado a lo largo de este eje ( $\text{Co}_1$ ), podría contener  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  en alguna relación. Las unidades de este cuarto tetraedro están enlazadas en capas con 6 unidades más, una sobre cada átomo de oxígeno en la capa central. Cada unidad está también conectada con otras dos unidades a lo largo de un eje único, aunque las unidades están giradas  $180^\circ$  de la una a la siguiente.

**Figura 1:** (a) Apilamiento *hcp* del anticubootaedro conteniendo el ion de Ba. (b) Octaedro conteniendo el ion de Y situado en el espacio tetraedral entre cuatro poliedros de Ba. (c) Cuatro tetraedros de Co llenando el espacio octaedral en medio de seis iones. [12]



Muchos miembros de la familia  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  ( $\text{R} = \text{Tierra rara ó Y}$ ) ricos en  $\text{Co}$  cristalizan en la simetría trigonal  $\text{P6}_3\text{mc}$  para  $0 \leq x \leq 0.2$  [6, 31] ó simetría ortorrómbica  $\text{Cmc2}_1$  (para el caso del compuesto  $\text{ErBaZn}_4\text{O}_{6.5}$ ) [32]. La estructura en ambos grupos espaciales comparte las mismas características y formas diferenciándose únicamente por una distorsión sutil de la subred de oxígeno debido a la presencia de vacancias de oxígeno. La estructura no distorsionada del compuesto  $\text{RBaCo}_4\text{O}_7$  puede distribuirse mejor como un apilamiento alternante de capas triangulares ( $\text{Co1}$  con coordenadas  $z \sim 0$  y  $\sim 0,5$ ) y capas tipo Kagomé ( $\text{Co2}$ ;  $z \sim 0,25$  y  $\sim 0,75$ ) con empaquetamiento compacto (figura 2).

Tetraedros de oxígeno compartiendo las esquinas son formados en esta estructura. Los centros de estos tetraedros son ocupados por iones  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  en una proporción 3/1 respectivamente. Exactamente la mitad de las unidades triangulares en el plano Kagomé es cubierta por iones de  $\text{Co1}$  para formar columnas dirigiéndose en dirección perpendicular a las capas Kagomé. Los cationes  $\text{R}$  (ó  $\text{Y}$ ) y  $\text{Ba}$  ocupan sitios octaedrales y anticubooctaedrales, respectivamente.

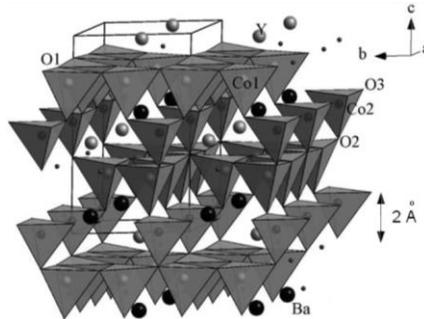
Varios grupos de investigación han establecido la afinidad de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  con el contenido de oxígeno [34]. En estos estudios, la capacidad de óxido-reducción de esta cobaltita a temperaturas cercanas a  $350^\circ\text{C}$  ha sido reportada. Con respecto a esto el investigador Karpinnen et al. [35], demostraron que el compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  puede absorber y desorber cantidades de oxígeno tan grandes como  $\delta = 1,5$  dentro de un rango de temperaturas comprendido entre  $470\text{ K}$  y  $673\text{ K}$ . Esto implica que una cantidad de oxígeno correspondiendo a  $\sim 20\%$  del contenido de oxígeno total, puede adicionarse o removerse fácilmente por cambios relativamente pequeños en la temperatura o en la atmósfera.

Adicionalmente, el grupo de Tsipis et al. [36] mostraron que el oxígeno hiperestequiométrico, está relacionado con los estados de valencia mezclada de los átomos de  $\text{Co}$ . El examen cuidadoso de la estructura  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  (figura 2) con empaquetamiento compacto revela que no existen sitios obvios disponibles para ubicar átomos adicionales de oxígeno. Sin embargo existe una distancia significativa de  $\sim 2\text{ \AA}$  entre las capas adyacentes de  $\text{Ba}$  y Kagomé. En este espacio, los átomos adicionales de oxígeno podrán entrar en la estructura y ligarse con los cationes alrededor [37].

Debido a que los estados de oxidación de los iones de  $\text{Y}$  y  $\text{Ba}$  son fijos ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), los átomos adicionales de oxígeno deben ligarse primariamente con algunos iones de  $\text{Co}$  incrementando su estado de oxidación promedio de  $2,25+$  a  $2,75+$  (en  $\text{RBaCo}_4\text{O}_7$ ) [37]. Considerando que el número de primeros vecinos de oxígeno se incrementó y teniendo en cuenta la química del  $\text{Co}^{3+}$  se espera que algunos de los tetraedros originales se conviertan en pirámides u octaedros o inclusive en ambos.

La fase 114 de las cobaltitas es difícil de estabilizar, lo cual implica que su preparación debe hacerse con extremo cuidado. En especial la fase  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  ( $\text{R} = \text{Dy, Ho, Y, Er}$ ) puede formarse con facilidad. Una pequeña cantidad de esta fase será difícilmente detectada por medio de DRX normal. La detección de esta fase dentro de la 114 se hace normalmente utilizando difracción de neutrones de alta resolución. La fase 112 presenta una transición paramagnética-ferromagnética-antiferromagnética en un rango de temperatura muy estrecho ( $70\text{ K}$ ) alrededor de la temperatura de Curie ( $300\text{ K}$ ).

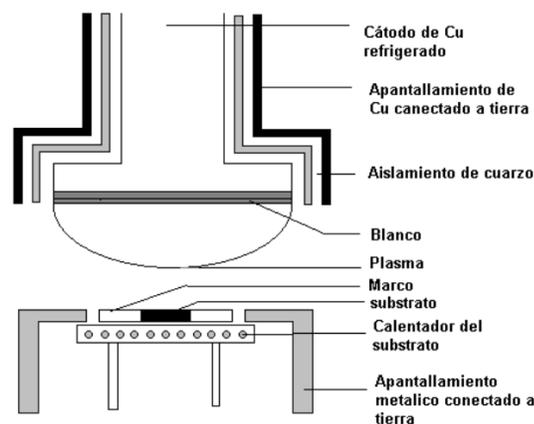
**Figura 2:** Estructura del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  mostrando localizaciones posibles de oxígeno (círculos negros pequeños) de acuerdo al modelo propuesto en la referencia 5. Las líneas sólidas indican una celda unitaria hexagonal de este compuesto.



## 2.2 Pulverización catódica *dc*

Cuando un sólido (target ó blanco) se bombardea con átomos, iones, electrones o moléculas se pueden presentar muchos fenómenos; el que se dé uno en particular, o que predomine sobre los demás, depende principalmente de la energía cinética y del momento de las partículas que bombardean el target. Cuando la energía cinética excede la energía de enlace de los átomos del material del target (energías que sobrepasen aproximadamente cuatro veces el calor latente de sublimación del material) se presenta la separación de los átomos del sólido y la expulsión de estos hacia la fase gaseosa. Este proceso se denomina pulverización catódica, un esquema de este sistema se muestra en la figura 3. Los iones pueden acelerarse prácticamente a cualquier energía cinética utilizando campos eléctricos. Así, la pulverización Catódica es el resultado de una secuencia de colisiones binarias independientes. El proceso de pulverización catódica es considerado en comparación de otras técnicas empleadas en deposición de película delgada, como un método ineficiente, pues la mayoría de la energía se transforma en calor, aumentando incluso la temperatura del target. De esta manera es necesario que el sistema sea refrigerado, normalmente con agua circulante por un serpentín.

**Figura 3:** Proceso de pulverización catódica.



Los principales puntos a tener en cuenta cuando se evalúan las ventajas de la pulverización catódica para la deposición de películas delgadas son:

- La tasa de deposición, no difiere mucho para los diferentes metales, aleaciones y aún para materiales aislantes.
- La pulverización catódica es un proceso de crecimiento átomo por átomo, las tasas de deposición son relativamente lentas; valores típicos de deposición están entre 50 y 3000  $\text{\AA}\cdot\text{min}^{-1}$ ; como consecuencia se pueden obtener películas con baja porosidad y con superficies que podrían reproducen fielmente el acabado superficial del sustrato.
- El control del espesor de la película se hace relativamente fácil si se cuenta con una calibración o conocimiento de la rata de deposición.
- Se pueden depositar películas de materiales complicados químicamente, tales como, aceros inoxidable, polímeros, materiales magnéticos o aún vidrio Pyrex, sin cambios en la composición química siempre y cuando se mantenga la temperatura del target lo suficientemente baja, se evite el efecto de resputtering, y se generen los coeficientes de adherencia correctos de las diferentes sustancias al sustrato.
- Si la descarga se produce a presiones inferiores a 5 mTorr, los átomos llegarán al sustrato con energía cinética de expulsión alta, lo cual puede ser benéfico con respecto a la estructura y adherencia de la película. Por ejemplo, se han observado temperaturas muchos más bajas de crecimiento epitaxial en la deposición por pulverización catódica que en la deposición por evaporación a alto vacío.
- Mediante la pulverización catódica *dc* ó *rf* de metales ó semiconductores en gases reactivos tales como oxígeno ó nitrógeno se pueden formar películas de óxidos o nitruros.
- Un target permite realizar muchas deposiciones.

## 2.3 Modos de crecimiento de películas delgadas

Se entiende por película delgada el recubrimiento laminar, de grosor uniforme, de una superficie que constituye el soporte material denominado sustrato. Existe una gran variedad de técnicas de obtención de películas delgadas que permiten la preparación del material en forma monocristalina, policristalina o amorfa. Las películas o capas se pueden clasificar según el grosor como ultrafinas, si sus espesores son del orden de 1  $\text{\AA}$ ; delgadas si son del orden de 1  $\mu\text{m}$ ; o gruesas, si los espesores son superiores a 1  $\mu\text{m}$  [38].

El crecimiento de películas se describe básicamente por tres procesos: (1) la producción de átomos, moléculas o iones que se desprenden del target por la pulverización, (2) transporte de las partículas del target al sustrato a través de un medio (generalmente gases a bajas presiones), y (3) condensación en el sustrato o reacción (química o electroquímica) de solidificación. Las especies que se desprenden del target debido a la pulverización disminuyen su velocidad al ser adsorbidos en la superficie del sustrato,

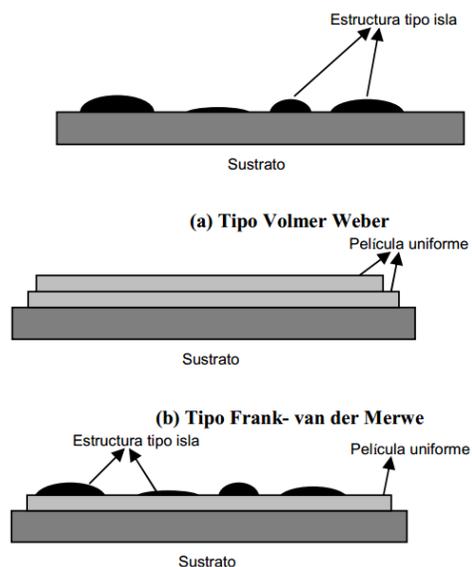
pero debido a que las partículas incidentes no están en equilibrio térmico inicialmente con el sustrato, éstas tienden a moverse a través de la superficie, interactuando entre ellas formando cúmulos (clusters). Estos cúmulos o núcleos son termodinámicamente inestables hasta que alcanzan un tamaño crítico, que luego de ser superado, el radio promedio del núcleo se incrementa formándose una estructura estable termodinámicamente. La densidad y tamaños de los núcleos durante la nucleación dependen de la energía, velocidad de adsorción, la temperatura, topografía, entre otros parámetros. Los núcleos incrementan su tamaño tanto lateral como perpendicularmente formándose las denominadas islas, y es a partir de la coalescencia entre las islas que se establece la estructura definitiva de la película, formándose incluso defectos, tales como porosidades y dislocaciones, los cuales se generan por las discontinuidades determinadas en los límites de granos.

Dependiendo de los parámetros termodinámicos de la deposición y de la naturaleza de la superficie del sustrato, la nucleación inicial y la etapa de crecimiento puede ser descrita como (a) tipo isla (llamado tipo Volmer-Weber), (b) tipo lámina (llamado Frank-van der Merwe), y (c) tipo mezclado (llamado tipo Stranski-Krastanov) [39]. Estos tipos de crecimientos se ilustran en la figura 4.

### Defectos en películas

Generalmente los mecanismos que pueden dar lugar a la presencia de defectos en películas depositadas en sustratos cristalinos son: (1) desajustes estructurales entre película y sustrato, (2) la presencia de tensiones inherentes en películas, y (3) continuación de dislocaciones del sustrato en la película. La incoherencia cristalina induce una alta densidad de dislocaciones, pues el desacomodamiento entre la película y sustrato durante la solidificación de las capas, conduce a la presencia de tensiones en la película, debido a la diferencia entre los parámetros de red y el coeficiente de dilatación térmico entre ambas estructuras.

**Figura 4:** Modos de crecimiento de películas delgadas.



Las diferencias estructurales inducen gran cantidad de defectos, necesariamente por el desacomodamiento de las redes, lo cual genera un estado de tensión inherente a las dislocaciones formadas en la interfase y entre los espacios interplanares de las primeras capas solidificadas. Como es sabido, el crecimiento depende de varios parámetros y por ende la formación de defectos está ligada a éstos necesariamente.

En el crecimiento por capas o tipo Frank-van der Merwe, se presenta un ordenamiento cristalográfico totalmente inducido por el sustrato, como resultado de un ajuste entre ambas redes cristalinas a lo largo de la interfase. De esta manera, cuando se deposita una película sobre un sustrato monocristalino, la energía de la interfase se minimizará al aumentar la densidad de enlaces a lo largo de la interfase, con el fin de acoplar las simetrías de ambos cristales. Si la película y sustrato son el mismo tipo de material, no existe ningún desajuste entre sus parámetros de red, se ajustan perfectamente sin producirse ningún tipo de tensión. Si ambos materiales son distintos siempre existirán diferencias en los parámetros de red que contribuyen a aumentar la energía interfacial.

En el caso del crecimiento Volmer-Weber, las diferentes islas se distribuyen al azar, de modo que al formarse los límites de granos se incorporan defectos de línea debido a las diferencias de configuración geométrica y orientaciones cristalográficas. Para disminuir la alta densidad de dislocaciones se aumenta el tamaño de los granos para reducir los límites de grano y por ende el número de defectos de línea que se producen durante la coalescencia de las islas. A pesar de que la tendencia de crecimiento corresponda a la distribución aleatoria de islas, es posible que se presente crecimiento de películas en el cual haya orientación paralela entre los granos. Este tipo de crecimiento es denominado epitaxial y se asocia a aquellos casos, en los que las películas presentan ordenamiento cristalográfico totalmente inducido por el sustrato, como resultado de un ajuste entre ambas redes cristalinas a lo largo de la interfase.

La técnica empleada para depositar la película influye en la calidad de la película, pues el método empleado para pulverizar el target determina las características de crecimiento; ya que la desintegración de la muestra define la forma en que inciden las partículas sobre el sustrato, que luego de ser adsorbidas su energía cinética se mantiene con el movimiento de las partículas en la superficie, y es a partir de la movilidad de las partículas y su afinidad con el sustrato lo que permite un crecimiento de islas, por capas o columnar.

Los defectos son originados en la deposición por:

- a) Deterioros en la superficie del sustrato e impurezas, pues debido a estos defectos e imperfecciones se generan discontinuidades durante el crecimiento de la película.
- b) La tensión térmica que se presenta luego del enfriamiento de la película en el proceso de crecimiento, debido necesariamente a la diferencia entre los coeficientes de expansión de ambas estructuras. Las estructuras se contraen durante el enfriamiento y ambas estructuras oscilan en diferentes medidas durante el enfriamiento, es por ello que la energía asociada al estado de tensión contribuye al aumento de la densidad de dislocaciones.

## 2.4 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los materiales dependen de su composición y microestructura. Generalmente cuando se hace referencia a estos términos, inmediatamente se asocia con cantidades como fuerza, esfuerzo, deformación, dilatación, dureza, módulo elástico de elasticidad o de Young, resistencia, relación de Poisson, entre otras, cuyos valores dependen principalmente del tipo de material y las condiciones de temperatura, presión, ciclos, etcétera, a las cuales éste está operando.

Se puede hablar de propiedades mecánicas tanto para materiales en volumen (bulk) como para materiales a nivel nanométrico o a escala muy fina. El término propiedades mecánicas, abarca un conjunto grande de éstas, entre las cuales se encuentran: dilatación, ductilidad, deformación elástica, límite elástico, tenacidad a la fractura, temperatura de transición vítrea, ley de Hooke, dureza (macro, micro, nano), energía de impacto, punto de cedencia, etc. Todas estas propiedades son el resultado directo o indirecto de la aplicación de una fuerza (mecánica o térmica). El material responde de manera propia ante la aplicación de esta fuerza y su comportamiento se puede cuantificar y consecuentemente analizar de acuerdo a modelos conocidos para ello.

Con el ánimo de conceptualizar cada una de las propiedades descritas previamente, es importante dar una definición de cada una de ellas en una manera sucinta.

**Dilatación:** Capacidad de un material de sufrir deformaciones en todas las direcciones.

**Ductilidad:** capacidad de un material de sufrir deformación permanente sin destrucción del mismo.

**Deformación elástica:** Deformación de un material que es reversible instantáneamente después que la carga aplicada es removida.

**Deformación plástica:** Deformación de un material que no es reversible después que la carga aplicada es removida.

**Límite elástico:** Magnitud del esfuerzo al cual comienza la deformación plástica.

**Tenacidad a la fractura:** Resistencia de un material a fallar en presencia de un defecto o imperfección.

**Temperatura de transición vítrea:** Temperatura a la que se da una pseudotransición termodinámica en materiales vítreos, por lo que se encuentra en vidrios, polímeros y otros materiales inorgánicos amorfos. Es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material.

**Ley de Hooke:** Es la relación lineal entre el esfuerzo y la deformación en la porción elástica de la curva esfuerzo-deformación.

**Dureza:** Resistencia de un material a ser penetrado con un objeto puntiagudo. La dureza puede considerarse desde el punto de vista macroscópico, microscópico y nanométrico. Así, algunos tipos de dureza a nivel macroscópico son: Rockwell, Vickers, Brinell, etc. A

nivel microscópico se encuentran Vickers, Knoop entre otras y, a nivel nano nanoindentación instrumentada tipo Bercovich.

Energía de impacto: Es la energía requerida para fracturar una muestra maquinada con dimensiones y geometría estándar cuando la carga es aplicada repentinamente.

Punto de cedencia: Transición abrupta observada en materiales desde la deformación elástica al flujo plástico.

Para los materiales a escala macroscópica y a nivel de aplicaciones en ingeniería, la propiedad más importante es el esfuerzo o resistencia que tiene el material. Los valores del esfuerzo son derivados de la curva de carga versus desplazamiento (real). Esta curva se convierte en la curva esfuerzo versus deformación obtenida mediante ensayos de tensión en una máquina universal de ensayos que aplica una carga en el sentido uniaxial de la probeta y está automatizada con sensores adecuados para medir los valores de la carga y la deformación de una forma precisa para esta escala. El problema de medición de las propiedades mecánicas de materiales a escala microscópica y nanométrica es más complejo, particularmente cuando se tienen materiales cerámicos debido a su fragilidad.

Algunos investigadores han propuesto algunos esquemas de ensayos de tensión uniaxiales para películas delgadas haciendo un espécimen de tensión miniaturizado usando técnicas de ataque selectivo, pero se sigue presentando el problema con la sujeción del espécimen a las mordazas o al sistema de fijación [40]. En la Universidad de Nagoya en Japón se propuso una metodología para realizar ensayos de tensión uniaxial sobre materiales en forma de película depositados sobre sustratos de silicio. El material fue estructurado usando ataque químico a dimensiones 5-20  $\mu\text{m}$  de espesor por 50-300  $\mu\text{m}$  de longitud. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios con relación a las metodologías desarrolladas anteriormente ya que se logró eliminar la micromanipulación del material con las dimensiones mencionadas [40]. En el caso de película delgada, el material depositado tiene espesores en la escala nanométrica, que es un orden de magnitud más pequeño que las dimensiones de las muestras reportadas en la referencia [40]. Como fue expresado anteriormente, en tecnología de película delgada se debe considerar la interacción entre dos ó más materiales, los cuales poseen en la mayoría de los casos naturaleza fisicoquímica diferente y por tanto diferentes propiedades mecánicas, químicas y térmicas, etc.

Aparte de esto, en películas delgadas, es importante tener en cuenta los fenómenos ocurriendo en la interface entre los dos materiales.

Una de las técnicas más utilizada en la actualidad para realizar las mediciones de las propiedades mecánicas de materiales en escala nanométrica, es la nanoindentación. La técnica consta de un indentador tipo Bercovich, una plataforma de posicionamiento X, Y, Z para la muestra y un software para el control de esta plataforma. Con este tipo de ensayo se puede estudiar las propiedades de un material en el régimen de funcionamiento elástico con un muy buen grado de precisión. Las propiedades de un material en este régimen están representadas por el valor de la dureza y el valor del módulo de elasticidad o módulo de Young. A partir del conocimiento de estas cantidades,

es posible obtener de forma indirecta otras propiedades mecánicas que dependen principalmente de las primeras. La técnica de nanoindentación será descrita ampliamente en un aparte posterior de este trabajo.

El interés en las propiedades mecánicas de las películas delgadas se ha enfocado básicamente en dos frentes: El primero sobre los efectos perjudiciales que los esfuerzos causan sobre las películas; sobre el cual se han desarrollado muchas investigaciones para tratar de determinar el tipo, la magnitud y el origen de estos, así como la forma de minimizarlos y controlarlos. Un segundo frente trabaja en el mejoramiento de las propiedades mecánicas de las películas para mejorar su dureza y su resistencia a la abrasión, entre otras.

La presencia de esfuerzos afecta directamente una variedad de fenómenos incluyendo la adhesión, la generación de defectos cristalinos, el crecimiento epitaxial, entre otros. Los esfuerzos de las películas; que tienden a aumentarse con el espesor; son una limitación primordial para el crecimiento de películas gruesas. Concretamente, estos esfuerzos facilitan el desprendimiento de la película del sustrato. Otro efecto importante de los esfuerzos en las películas se presenta en materiales semiconductores en los cuales estos esfuerzos provocan un desplazamiento del gap de energía.

Los esfuerzos también pueden influenciar la temperatura de transición en superconductores, la anisotropía magnética y las propiedades ferroeléctricas de una variedad de materiales [41].

Hay una gran cantidad de información sobre efectos mecánicos en materiales masivos (bulk) que proporcionan las bases generales para el entendimiento del comportamiento del material en forma de película delgada. Por un lado está el régimen elástico, basado en la teoría de la elasticidad, el cual forma la base de los mecanismos estructurales y muchos diseños en ingeniería. En este régimen las elongaciones del material son linealmente proporcionales a las fuerzas aplicadas y el material retorna a su forma original luego que la sumatoria de las fuerzas aplicadas es llevada a cero. Por otro lado, están los efectos plásticos irreversibles inducidos a niveles de esfuerzos por encima del límite de la respuesta elástica.

Todo el conjunto de operaciones del conformado mecánico, así como los mecanismos y fenómenos de falla, son manifestaciones de los efectos de la deformación plástica. Tanto la elasticidad como la plasticidad son fenómenos difíciles de modelar matemáticamente, debido a que el comportamiento plástico es no lineal y depende fuertemente del historial termo-mecánico del material. Estos efectos se presentan de una forma más marcada en materiales a escalas nano y micrométrica.

### **2.4.1 Nanoindentación**

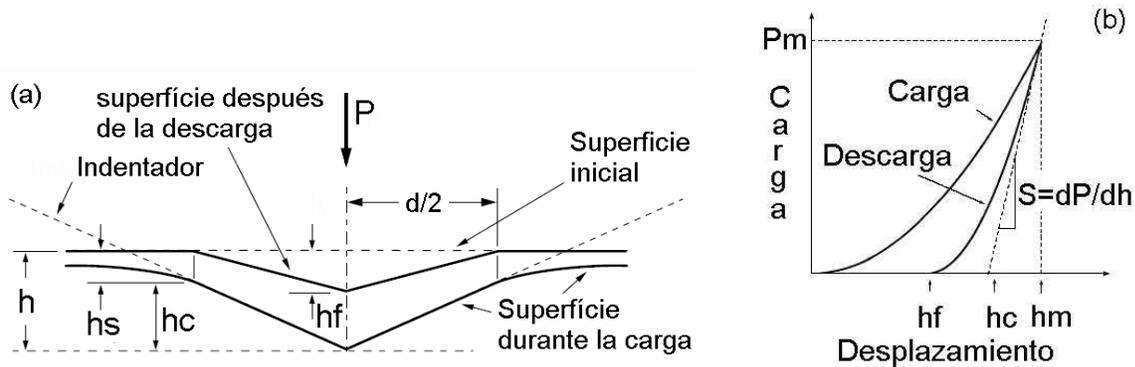
Es el ensayo por medio del cual se mide la nanodureza de un material a través de un equipo completamente automatizado para medir el desplazamiento (profundidad) de una carga, tanto cuando es aplicada como cuando se está recuperando. A través de este ensayo se pueden obtener los valores de otras propiedades mecánicas.

Las cargas utilizadas oscilan entre  $1 \mu\text{N}$  y  $300 \text{ mN}$  ( $30 \text{ g}$ ). La resolución de estos equipos es de unos  $0,2 \mu\text{N}$  en carga y  $2 \text{ nm}$  en desplazamiento. [42]

Estos ensayos fueron desarrollados para evitar medir el área de contacto dado que a los valores de carga empleados la medida de las diagonales es una tarea difícil. Es una técnica que se viene implementando sistemáticamente desde mediados de los años 70's y sobre los cuales existen varias revisiones a lo largo de todo este tiempo.

En este tipo de ensayos el área de contacto es inferida a partir de los datos de carga y desplazamiento y de la geometría del indentador empleado. La curva Carga contra Desplazamiento ( $P-h$ ) obtenida, permite calcular la dureza, el módulo de Young, entre otras propiedades. En la figura 5 se muestra una curva  $P-h$  típica de un ensayo de nanoindentación así como los parámetros más importantes para la obtención del área de contacto a carga máxima y la medición de dureza y el módulo de elasticidad. Una breve descripción de estos parámetros tal y como fueron desarrollados por Oliver y Pharr en 1992, se muestran a continuación.

**Figura 5:** (a). Perfil de una huella producida por un indentador Vickers (durante y después de la aplicación de una carga). (b). Curva de Carga – Desplazamiento producida durante el contacto.



En la figura 5 el valor de  $P_m$  corresponde al valor de carga máxima;  $h_m$  penetración máxima,  $h_f$  profundidad final de la huella o profundidad residual;  $S$  es la tangente a la curva de descarga (rigidez);  $h_c$  profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima;  $h_s$  altura por encima de la de contacto con respecto a la superficie de la muestra.

La rigidez del sistema  $S$ , en la cual intervienen tanto la rigidez del sistema como la del contacto. Por conveniencia se utiliza el inverso de  $S$ , *rigidez inversa*, que se representa por el símbolo  $C$  (del inglés Compliance) y que tiene dos componentes:  $C_f$ , relacionada con el equipo utilizado y  $C_s$ , relacionada con la probeta, modelada como dos resortes en serie su relación es:

$$\frac{dh}{dP} = \frac{1}{S} = C = C_f + C_s \quad (1)$$

Con este valor se calcula la altura de contacto:

$$h_c = h_m - 0.75 \frac{P_m}{S} \quad (2)$$

Luego si la geometría del indentador es perfecta, el área de contacto se calcula como:

$$A_c = 24.5 h_c^2 \quad (3)$$

Sin embargo, los indentadores siempre presentan desviaciones en el ángulo de tallado y tienen alguna redondez en su punta, lo que obliga a corregir esta ecuación para lo cual existen varias técnicas dentro de las cuales la más utilizada es la de Oliver y Pharr, que además de permitir conocer la geometría del indentador permite obtener la Compliance del equipo.

Conocida el área de contacto se puede calcular la dureza del material como:

$$H = \frac{P_m}{A_c} \quad (4)$$

Definido el módulo de elasticidad reducido como:

$$\frac{1}{E^*} = \left[ \frac{1-\nu^2}{E} \right]_{delindentador} + \left[ \frac{1-\nu^2}{E} \right]_{delmaterialindentado} \quad (5)$$

Se puede calcular el módulo de elasticidad del material indentado a través de la ecuación:

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{dP}{dh} \frac{1}{\sqrt{A_c}} \quad (6)$$

La teoría desarrollada para el cálculo de la dureza por medio del ensayo de nanoindentación supone que el material es idealmente elastoplástico y que el material se hunde alrededor del indentador, caso que se presenta para los materiales cerámicos y en los cuales no hay apilamiento de material alrededor de éste para lo cual la técnica no produce errores grandes.

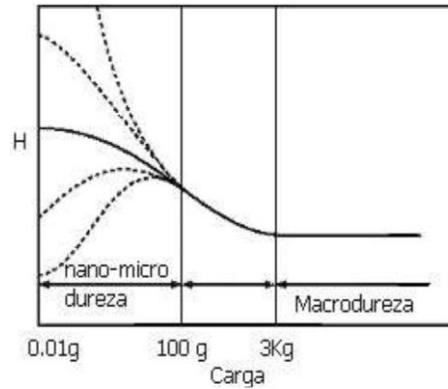
Las ecuaciones (2) y (3) proveen el área de contacto durante la carga máxima. Sin embargo, es de esperarse, debido a que hay una recuperación elástica durante la descarga, que la huella cambie de geometría. En estas condiciones la dureza calculada a través de técnicas de nanoindentación, aun cuando se cumpla la condición de hundimiento, será diferente a la dureza calculada a través de la medición del área de contacto después de retirada la carga, que es comúnmente utilizada en ensayos de micro y macroindentación.

En la figura 6 se muestra un gráfico típico de dureza con el aumento de la carga para materiales cerámicos en volumen y capas duras sobre sustratos blandos. Se nota que

para cargas altas se obtiene un valor constante de dureza, sin embargo a medida que se disminuye la carga, en la región de microindentación la dureza comienza a aumentar.

Este fenómeno es debido a una combinación de efectos tales como la generación de grietas, fricción en la interface indentador/muestra, recuperación elástica, entre otros.

**Figura 6:** Variación de la dureza al disminuir el tamaño de la huella (o la carga) de indentación en materiales cerámicos en volumen.



### 2.4.2 Coeficiente de Expansión Térmica (CET)

Corresponde a una respuesta al estímulo en temperatura que refleja un material al expandirse o contraerse por este mecanismo de aplicación de esfuerzo. Es una propiedad térmica de los materiales que da lugar a la variación de dimensiones cuando varía la temperatura. El coeficiente lineal de expansión térmica es una característica intrínseca del material relacionada con la energía del enlace químico. [43]

El cambio en longitud con la temperatura para un material sólido puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{L_f - L_o}{L_o} = \alpha_l (T_f - T_o) \quad \text{o bien} \quad : \frac{\Delta L}{L_o} = \alpha_l \Delta T \quad (7)$$

Donde,  $L_f$  y  $L_o$  representan, respectivamente, la longitud inicial y final al cambiar la temperatura desde  $T_o$  a  $T_f$ , el parámetro  $\alpha_l$  se denomina coeficiente lineal de dilatación térmica y es independiente de la longitud. Es una propiedad que indica el grado de dilatación o contracción de un material cuando es calentado y tiene unidades del recíproco de la temperatura [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]. Desde luego, el calentamiento o enfriamiento afecta a todas las dimensiones del cuerpo lo cual produce un cambio de volumen. Los cambios de volumen con la temperatura pueden calcularse a partir de:

$$\frac{\Delta V}{V_o} = \alpha_v \Delta T \quad (8)$$

Donde,  $\Delta V$  y  $V_0$  son el cambio de volumen y el volumen inicial, respectivamente, y  $\alpha_v$  simboliza el coeficiente de volumen de la dilatación térmica. En muchos materiales, este valor, es anisotrópico, es decir, depende de la dirección cristalográfica a lo largo de la cual es medido. Para materiales isotrópicos,  $\alpha_v$ , es aproximadamente igual a 3  $\alpha_l$ .

El tanto por ciento de dilatación (o contracción) puede expresarse en función del coeficiente lineal de dilatación térmica, así:

$$(\% \text{ expansión})_{T \rightarrow T_0} = \frac{\Delta L}{L_0} 100 = 100 \alpha_{T \rightarrow T_0} \Delta T \quad (9)$$

ó bien:

$$\alpha_{T \rightarrow T_0} = \frac{(\% \text{..expansión})_{T \rightarrow T_0}}{100 \Delta T} \quad (10)$$

Cabe mencionar hasta este punto, que el CET, se halla sobre la zona elástica del material, lo que indica el comportamiento de este en dicha zona, antes de que ocurran deformaciones permanentes en él o antes de éste comience a fluir, punto al cual se le conoce como punto de ablandamiento (softening point) o punto en el cual el material alcanza la temperatura mínima para comenzar el proceso de fundición o punto de cambio de estado sólido a viscoso.

Como se mencionó en el primer párrafo de este ítem, el CET, está íntimamente relacionado con la energía del enlace químico, para lo cual el desplazamiento medio principal puede calcularse mediante la estadística de Boltzmann. Para cada clase de materiales (metales, cerámicos y polímeros), cuando mayor es la energía de enlace interatómico, más profundo y estrecho es el pozo de energía potencial. Por consiguiente, el aumento en la separación interatómica debido a un determinado aumento de temperatura será menor y tendrá un valor  $\alpha_l$  menor. Otro valor que influye sobre el valor de  $\alpha_l$  es la disposición o empaquetamiento de los átomos en la estructura, que cuando mayor sea, mayor es el valor del CET, pues la acumulación de las separaciones es mayor.

La utilidad de la información suministrada por los estudios dilatométricos es importante en la fabricación de los materiales refractarios (curvas de secado y cocción, sinterización) y en la utilización de los mismos (previsión de cambios dimensionales y formas, diseño de estructuras o mamposterías refractarias, tensiones termomecánicas en el interior de piezas de materiales compuestos, respuesta a los choques térmicos asociados a expansiones o contracciones, comportamiento ante los ciclos térmicos, resistencia al desconchado (spalling), tensiones entre elementos del revestimiento refractario, cálculo de juntas de dilatación adecuadas para que no queden abiertas, lo que daría lugar a un aflojamiento de la mampostería y se producirían fugas o para que no se aprieten produciendo cargas de presión que pueden causar roturas.

Si los CET en las diferentes direcciones cristalinas de los cristales individuales no son iguales, es decir,  $\alpha_{l1} \neq \alpha_{l2} \neq \alpha_{l3} \neq \dots$ , entonces durante el calentamiento o enfriamiento pueden aparecer grietas debidas a las tensiones existentes entre cada grano y los que lo rodean, ya que tienen expansiones o contracciones diferentes.

En el caso del enfriamiento hay diferentes contracciones entre los granos y pueden llegar a separarse dando lugar a que ocurra una contracción libre de tensiones.

En la práctica, sin embargo cada grano está “sujetado” por los que lo rodean y no tiene lugar la separación de los granos, desarrollándose microtensiones que son proporcionales a la diferencia entre la contracción o expansión libre de tensiones y la contracción o expansión real. Como consecuencia la variación de volumen,  $\Delta V$ , observada no es función directa de los  $\Delta V_i$  individuales.

El CET de un material compuesto puede calcularse si se asume que no se desarrollan grietas y figuras y que la contracción o expansión global y que todas las microtensiones existentes son compresiones o tensiones hidrostáticas puras, por lo que se supone que la cortadura superficial es despreciable.

### 2.4.3 Tensiones residuales

Las películas delgadas pueden contener altos esfuerzos mecánicos. Tales presiones pueden ser medidas a profundidades de varios kilómetros en los océanos. Existe una diferencia grande entre la presión hidrostática y un esfuerzo residual contenido en las películas delgadas. La presión hidrostática ejerce una fuerza isotrópica constante mientras que los esfuerzos mecánicos en películas delgadas son fuertemente anisotrópicos.

Los esfuerzos mecánicos en películas delgadas son generados por un proceso específico o por un post-tratamiento. Los esfuerzos pueden deberse al mismatch entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y del material y/o las constantes de red respectivas [44]. La incorporación de esfuerzos puede estar asociada con una gran cantidad de energía mecánica, lo cual podría estar relacionado con la generación de grietas, propagación de las mismas y desprendimiento de la capa sobre el sustrato.

#### Fuentes de esfuerzos residuales en películas delgadas

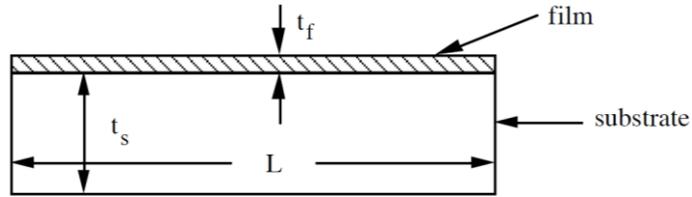
Térmicos:  $\epsilon_{misfit} = (\alpha_{film} - \alpha_{substrate})/(T - T_0)$

Intrínsecos:  $\epsilon_{misfit} = \frac{\Delta\epsilon_{transformation}}{3}$

Epitaxial:  $\epsilon_{misfit} = \frac{a_{film} - a_{substrate}}{a_{substrate}}$

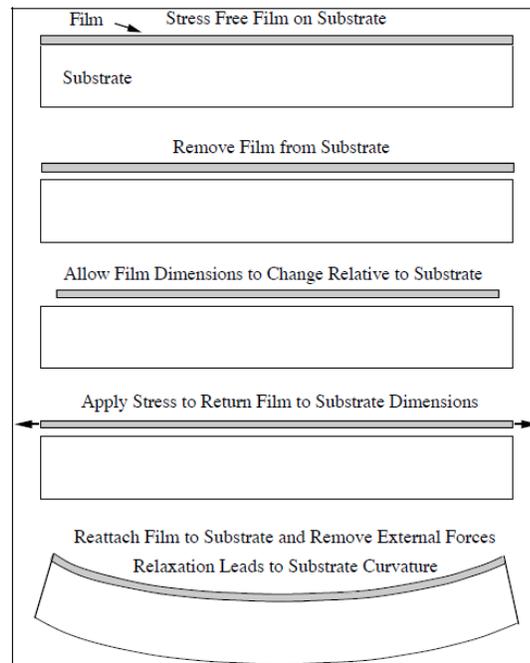
#### Esfuerzos de películas delgadas sobre sustratos planos

Considerar una película delgada libre de esfuerzos de espesor  $t_f$  enlazada a un sustrato libre de esfuerzos de espesor  $t_s \gg t_f$ .



Se considerará el caso típico en el cual  $L \gg t_s$

Todos los esfuerzos en películas delgadas son causados por la acomodación elástica de la película sobre el sustrato, que en muchos casos no son completamente compatibles (constantes de red, coeficientes de expansión térmica). Para este caso se debe imaginar que la película es primero removida del sustrato y que el funcionamiento es como se ilustra en la siguiente secuencia:



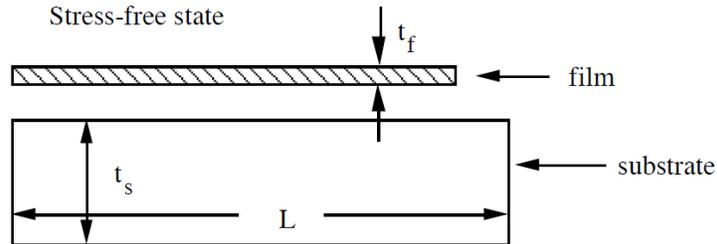
Se debe considerar el esfuerzo de la película y entre la película y el sustrato, estos últimos debidos a las incompatibilidades o misfit causados por:

- Diferencias en la expansión térmica
- Transformaciones de fase con cambios de volumen
- Densificación de las películas
- Efectos epitaxiales

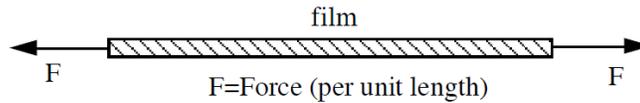
Para entender los esfuerzos y deformaciones asociadas con las películas y las flexiones asociadas, primero hay que imaginar que la película está libre del sustrato, luego permitir que la película se expanda o se contraiga relativa al sustrato. El estado final es entonces alcanzado vía la deformación de ambos (película y sustrato) hasta que la unión sea

perfecta. Para ajustar la película al sustrato, una fuerza de tensión biaxial (por unidad de longitud) debe ser aplicada en ambos extremos de la película.

The Film and Substrate in a Stress-Free State (after the transformation or misfit)

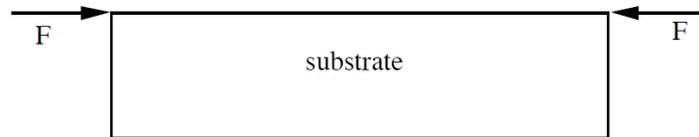


Stretching the Film



Una fuerza igual y opuesta debe ser aplicada a los extremos del sustrato.

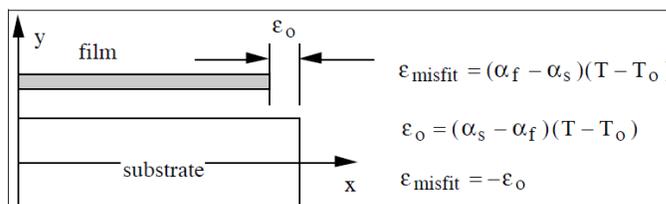
Substrate Forces



Las fuerzas de tensión en la película producen esfuerzos de tensión biaxial, y fuerzas compresivas sobre el sustrato producen compresión biaxial y flexión biaxial en el sustrato.

### Cálculos de los esfuerzos de las películas desde la deformación (strain) misfit

En el análisis anterior se asumió la existencia de un esfuerzo en la película  $\alpha_f$ . Ahora se calcularán estos esfuerzos invocando el concepto de mismatch entre la película y el sustrato. Se asume que existe un misfit entre la película y el sustrato en el estado libre de esfuerzos



Si el misfit fuera debido a una diferencia en la expansión térmica, entonces:  $\varepsilon_{misfit} = (\alpha_f - \alpha_s)(T - T_0)$  y sería conveniente definir  $\varepsilon_o = -\varepsilon_{misfit} = (\alpha_s - \alpha_f)(T - T_0)$ . Esta es la deformación que debería ser impuesta para acomodar el misfit. Para que la película y el sustrato ajusten perfectamente, se debería tener

$$\varepsilon_f^{elastic} + \varepsilon_{misfit} = \varepsilon_s^{elastic} \left( y = \frac{t_s}{2} \right)$$

O

$$\varepsilon_f^{elastic} - \varepsilon_s^{elastic} \left( y = \frac{t_s}{2} \right) + \varepsilon_{misfit} = 0$$

Donde

$$\varepsilon_f^{elastic} = \left( \frac{1 - \nu_f}{E_f} \right) \sigma_f$$

and

$$\varepsilon_s^{elastic} \left( y = \frac{t_s}{2} \right) = \left( \frac{1 - \nu_s}{E_s} \right) \left( -4 \frac{t_f}{t_s} \sigma_f \right)$$

Así que:

$$\left( \frac{1 - \nu_f}{E_f} \right) \sigma_f - \left( \frac{1 - \nu_s}{E_s} \right) \left( -4 \frac{t_f}{t_s} \sigma_f \right) = -\varepsilon_{misfit} = \varepsilon_o$$

Resolviendo para  $\sigma_f$ , la expresión resultante para el esfuerzo en la película es:

$$\sigma_f = \frac{\varepsilon_o}{\left[ \left( \frac{1 - \nu_f}{E_f} \right) + \left( \frac{1 - \nu_s}{E_s} \right) \left( 4 \frac{t_f}{t_s} \right) \right]}$$

En los casos límites:

Caso de sustratos rígidos:  $\left( \frac{1 - \nu_s}{E_s} \right) \rightarrow 0$ , se tiene

$$\sigma_f = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \varepsilon_o$$

En este límite todo el misfit strain está acomodado por deformación en la película.

### Técnicas para medición de esfuerzos residuales

Los esfuerzos residuales pueden medirse mediante diversas técnicas entre las cuales se encuentran las técnicas ópticas, magnéticas, capacitivas, mecánicas, electromecánicas, interferométricas y difractivas. En el siguiente cuadro las técnicas principales son resumidas: [40]

Sensitivity of Film Stress Measurement Techniques

Method	Substrate Configuration	Detectable Force per Unit Width (dynes/cm)
Optical	B	800
Optical	C	250
Capacitance	C	500
Magnetic restoration	C	250
Electromagnetic restoration	C	150
Mechanical	C	1
Electromechanical	C	1
Interferometric	C	0.5
Interferometric	P	15
X-ray		500

B = beam supported on both ends; C = cantilever beam; P = circular plate.

La técnica que ha tenido más aceptación y que brinda resultados muy satisfactorios para diferentes tipos de materiales, es la técnica de difracción de Rayos X. Esta técnica permite la determinación del tensor completo de esfuerzos mecánicos de todas las fases cristalinas. Además esta permite obtener información de la textura cristalográfica, tamaño y forma de dominios, defectos tales como dislocaciones y fallas por apilamiento, etc. [45].

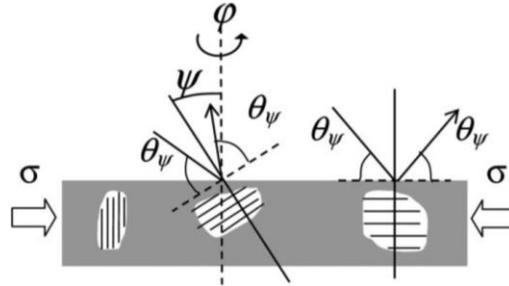
El análisis de esfuerzos residuales por difracción de rayos X está basado en la medición de las deformaciones de la red  $dD/D_0$  de un conjunto especial de planos  $\{hkl\}$  en granos de policristales especialmente orientados.  $D_0$  es el espaciado de la red del plano  $\{hkl\}$  apropiado en el estado libre de esfuerzos. Las deformaciones de la red causan un desplazamiento de las líneas de interferencia, el cual es proporcional a dichas deformaciones de la red.

$$d(2\theta) = -2 \frac{dD}{D_0} \tan\theta_0 \quad (11)$$

Debido a que el desplazamiento de las líneas se incrementa con los aumentos del ángulo de Bragg  $\theta_0$ , en la evaluación de esfuerzos residuales por rayos X se utilizan valores altos de  $\theta$ . [46]. La idea básica con el análisis de esfuerzos por difracción se presenta en la figura 7. Aquí se asume que una muestra policristalina está sujeta a un esfuerzo compresivo paralelo a la superficie. Debido a la presencia de esfuerzos, el espaciado entre planos de red  $(hkl)$  en un cristalito depende de su orientación en la muestra con respecto al marco de referencia de la muestra. Concretamente, cuando un policristal está sujeto a esfuerzos (compresión uniaxial paralela a la superficie en la figura 7), el espaciado entre planos de red  $(hkl)$  varía con la orientación de estos con respecto a la dirección de la carga. La dirección de la deformación puede medirse por difracción de rayos X. La dirección de la deformación es la dirección del vector de difracción y está

definida por los ángulos  $\varphi$  y  $\psi$ , donde  $\varphi$  es el ángulo de rotación de la muestra respecto a la normal a la superficie y  $\psi$  es el ángulo de inclinación de la superficie con respecto al vector de difracción a la normal.

**Figura 7:** Concepto de análisis de esfuerzos por difracción.



Como se expresó previamente, difracción de rayos X posibilita mediciones de la dependencia de las deformaciones de red elásticas de la dirección. La ley de Bragg relaciona el espaciamiento de los planos  $d^{hkl}$  con índices de Laue  $hkl$ , el ángulo de difracción  $2\theta^{hkl}$  y la longitud de onda  $\lambda$ .

$$\lambda = 2d^{hkl} \sin\theta^{hkl} \quad (12)$$

El espaciamiento  $d^{hkl}$  es medido en la dirección del vector de difracción. Usualmente el ángulo de difracción  $2\theta^{hkl}$  (un valor fijo para una reflexión) es leído en la posición del máximo de la línea de difracción  $hkl$ . Luego es posible calcular la deformación elástica de los planos ( $hkl$ ) utilizando la siguiente expresión:

$$\varepsilon^{hkl} = \frac{(d^{hkl} - d_0^{hkl})}{d_0^{hkl}} \quad (13)$$

Donde  $d_0^{hkl}$  es el espaciamiento de red entre planos libres de esfuerzos. Una línea de difracción contiene información de la deformación elástica de los cristalitas únicamente para cristalitas que tienen sus planos orientados perpendicularmente al vector de difracción. Por ejemplo, únicamente la deformación elástica de un subgrupo de cristalitas que componen una muestra policristalina es analizado en una medición de deformación de red. En general, la deformación medida por difracción de rayos x no es igual a la deformación mecánica en la misma dirección ya que esta es un promedio sobre todos los cristalitas en la muestra, mientras que la deformación por difracción representa únicamente un subgrupo de cristalitas que componen la muestra.

Si bien es cierto que la medición de esfuerzos residuales por la técnica de DRX es muy precisa, también es cierto que para su correcta medición y utilización se requiere una instrumentación y una óptica muy específica en el equipo de medición; instrumentación y óptica que hasta el momento no ha sido fácil acoplar y encontrar en los equipos de nuestros centros de investigación a nivel nacional o en los cuales si se ha podido hacer esta implementación, son equipos con demasiada demanda que podrían provocar retrasos en las investigaciones. Pero a falta de estas condiciones específicas para los ensayos de esfuerzos residuales, se cuentan con metodologías indirectas tales como las desarrolladas por Williamson-Hall y Warren-Averbach para estimar la deformación de la

red y el tamaño del cristalito. En los análisis por el método de Warren-Averbach la intensidad de los rayos X difractados es calculada en el espacio de Fourier y esta intensidad es considerada como un valor dado por la convolución del tamaño y la deformación del ensanchamiento. Mientras el análisis  $W-H$  es un método simplificado que claramente diferencia entre tamaño inducido y deformación inducida en el ensanchamiento del pico, considerando el ancho del pico como una función de  $2\theta$ . [31]. Otros factores muy importantes que contribuyen a los esfuerzos residuales y que están dados por factores instrumentales y por los ensanchamientos de los picos también pueden ser estimados por los diferentes métodos de análisis  $W-H$  tales como el modelo isotrópico de deformación ( $W-H-ISM$ ), modelo de deformación anisotrópica ( $W-H-ASM$ ) y el modelo de densidad de energía ( $W-H-EDM$ ).

Con el modelo isotrópico ( $W-H-ISM$ ), a partir de la gráfica de  $4\text{sen}\theta$  vs  $\beta\text{cos}\theta$ ; donde  $\theta$  es la posición de los picos difractados y  $\beta$  es el ensanchamiento de la red, dado por el  $\beta$  instrumental y el  $\beta$  observado; se pueden obtener, a partir de la pendiente y del intercepto del ajuste lineal de los datos, los parámetros de deformación de la red ( $\epsilon$ ) y el tamaño del cristalito ( $D_v$ ) respectivamente. De la misma forma, del modelo anisotrópico ( $W-H-ASM$ ), a partir de la gráfica de  $4\text{sen}\theta/E$  vs  $\beta\text{cos}\theta$ ; donde  $\theta$  es la posición de los picos difractados,  $\beta$  es el ensanchamiento de la red, dado por el  $\beta$  instrumental y el  $\beta$  observado y  $E$  es el módulo de Young del material de la película depositada, se pueden obtener, a partir de la pendiente y del intercepto del ajuste lineal de los datos, los parámetros de esfuerzo de deformación de la red ( $\sigma$ ), para el cual aplicando la ley de Hook se puede obtener el valor del módulo de Young ( $E$ ) y el tamaño del cristalito ( $D_v$ ), respectivamente. Igualmente, con el modelo de densidad de energía obtenido a partir de la gráfica  $2^{5/2}\text{sen}\theta * E^{-1/2}$  vs  $\beta\text{cos}\theta$ ; donde  $\theta$  es la posición de los picos difractados,  $\beta$  es el ensanchamiento de la red, dado por el  $\beta$  instrumental y el  $\beta$  observado y  $E$  es el módulo de Young del material de la película depositada, se pueden obtener, a partir de la pendiente y del intercepto del ajuste lineal de los datos, la densidad de energía de deformación ( $u$ ) y el tamaño del cristalito ( $D_v$ ) respectivamente.

## 3. Metodología y desarrollo experimental

La etapa experimental del trabajo se desarrolló de acuerdo al programa que se muestra a continuación:

- 3.1 Obtención del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  por medio del proceso de síntesis por reacción en estado sólido estándar y fabricación de target para equipo de pulverización catódica magnetron sputtering *dc*.
- 3.2 Caracterización de propiedades estructurales (DRX), térmicas (DIL) y mecánicas (Nanoindentación) del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  en su fase 114.
- 3.3 Caracterización de propiedades estructurales (DRX) y comportamiento térmico (DIL) de los sustratos monocristalinos sobre los cuales se depositaron las películas delgadas.
- 3.4 Deposición de películas delgadas del material compuesto sintetizado sobre los sustratos monocristalinos caracterizados.
- 3.5 Caracterización de propiedades estructurales (DRX) y mecánicas (nanodureza y esfuerzos residuales) de las películas delgadas depositadas.

### 3.1 Obtención del compuesto $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ por medio del proceso de síntesis por reacción en estado sólido estándar y fabricación de target para equipo de pulverización catódica magnetron sputtering *dc*

Las muestras policristalinas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  fueron preparadas mediante reacción en estado sólido estándar, la cual es una técnica que se utiliza principalmente para la preparación de sólidos policristalinos en forma de polvo. En esta técnica, una reacción directa de una mezcla de precursores sólidos es generada mediante tratamientos térmicos a temperaturas altas. Para la obtención de muestras en pequeña cantidad (unos cuantos gramos), el mezclado y la molienda se realizan en un mortero de ágata. Para la preparación de grandes cantidades de muestras se utiliza por lo general un molino de bolas.

La reacción en estado sólido para el compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  se compone básicamente de dos etapas. En la primera, los precursores  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , con alto grado de pureza, se mezclan estequiométricamente. Esta mezcla es macerada uniformemente en el mortero en presencia de acetona. En la segunda etapa, la mezcla es sometida a una serie de tratamientos térmicos encaminados al logro de la fase deseada 114. Para el caso específico de este trabajo, la mezcla fue reaccionada a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (rata de

calentamiento  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) durante 24 h. Luego de la finalización del proceso, la mezcla fue enfriada lentamente hasta temperatura ambiente.

Después de verificar la fase deseada (114) por medio de DRX, se procedió a un proceso de prensado del polvo utilizando un troquel de acero de acuerdo a las dimensiones requeridas para los blancos (targets) que son instalados en los cañones del sistema de pulverización catódica para la deposición del material en forma de películas delgadas sobre sustratos de interés. Luego del proceso de compactación del polvo, las pastillas son sinterizadas para lograr una mayor cohesión de las partículas, una menor porosidad y una dureza mayor de la pastilla que permita la posterior manipulación minimizando los riesgos de que pueda ocurrir una fractura que afecte la deposición de las películas delgadas. Para el caso específico del trabajo, se hizo un tratamiento térmico a las pastillas (targets) hasta  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 24 h. La pastilla se dejó enfriar lentamente en el horno hasta temperatura ambiente.

La reacción se llevó a cabo siguiendo el procedimiento planteado por Martín Valldor [1], J.L. Izquierdo. [2] y J.F. Montoya. [3], el cual consiste en la mezcla mecánica por medio de un mortero de ágata de los reactivos a utilizar. Para este caso se prepararon alrededor de 10 gramos del compuesto (suficientes para preparar el target para el equipo de PVD) partiendo de los reactivos:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  marca Alfa Aesar,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Sigma Aldrich y  $\text{BaCO}_3$  grado reactivo.

Se realizaron los respectivos cálculos estequiométricos para saber la cantidad de cada uno de los reactivos a utilizar que se debía tener para preparar una cantidad de 10 g. Luego de ser pesados en una balanza analítica marca OHAUS referencia Adventurer con capacidad máxima de 200 g y resolución de 0,0001 g (0,1 mg), fueron sometidos a un proceso de molienda y homogenizado mecánico en un mortero de ágata por un período de aproximadamente 30 min.

Luego del proceso de mezclado, se realizó un tratamiento térmico al compuesto obtenido, el cual consistió en una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y permaneciendo a esta temperatura por un período de 24 horas, período después del cual, se dejó enfriando en el horno hasta una temperatura ambiente. Este tratamiento térmico se hizo para permitir la formación de la fase 114 del compuesto y eliminar las indeseadas. Este y los demás tratamientos térmicos posteriores se hicieron en atmósfera de aire y fueron realizados en un horno tipo mufla marca Terrígeno equipado con un tubo de alúmina de altas especificaciones y un controlador de temperatura marca Maxthermo referencia MC-2838 con capacidad para programar hasta 8 rampas PID de calentamiento o sostenimiento. Este equipo pertenece al Laboratorio de Cerámicos y Vítreos de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín y se encuentra ubicado en el primer nivel del Edificio de Caracterización de Materiales de la misma universidad.

Con la muestra de polvo obtenida en el paso anterior, se compactaron dos pastillas en una prensa hidráulica marca Enerpac con capacidad de aplicación de carga hasta 10000 PSI, una fue compactada a una presión de 9700 PSI durante un tiempo de aproximadamente 6 minutos en un troquel de acero tipo herramienta con las dimensiones necesarias para el equipo de PVD con el cual luego se depositaron las películas. El resultado de este proceso de compactación fue el target con un diámetro de 3,4 cm por

2,5 mm de espesor aproximadamente. Otra pastilla que fue compactada en la misma prensa a 3500 PSI durante 5 min aproximadamente en un troquel de acero tipo herramienta con dimensiones más pequeñas. La pastilla que se obtuvo fue de 0,8 cm de diámetro por 1,5 mm de espesor aproximadamente. Esta última se utilizó para realizar una caracterización mecánica y térmica al compuesto sintetizado.

Después de prensadas las muestras, éstas fueron sometidas a un nuevo tratamiento térmico, el cual consistió en sinterizarlas para lograr un nivel de compactación superior, un refinamiento de la fase obtenida y evitar el menor contenido posible de porosidad en ellas. Se realizó un programa controlado de temperatura tiempo desde temperatura ambiente hasta 1300 °C a razón de 2 °Cxmin<sup>-1</sup> durante un período de 24 horas. Las muestras se dejaron enfriar al interior del horno hasta una temperatura ambiente.

**Figura 8.** Material en polvo antes y después del tratamiento térmico a 1200 °C por 24 h. Pastilla (target) con tratamiento térmico de sinterización a 1300 °C durante 24 h.



### 3.2 Caracterización de las propiedades estructurales, térmicas y mecánicas del compuesto $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ en su fase 114

Al material en polvo y a las pastillas resultantes de los tratamientos térmicos, se les realizó un análisis de difracción de rayos X en un Difractómetro marca PANalytical Referencia X'Pert PRO MPD con una radiación de cobre (Cu) de longitud de onda característica 1.540598 Å polarizado con una corriente de 40 mA y un voltaje de 45 kV para una potencia total de 1,8 kW, un paso de 0.013°, un tiempo por paso de 59 s y un barrido en 2 Theta de 15° a 90°, para caracterizar la estructura cristalina del material sintetizado y por ende sus propiedades estructurales. El equipo está ensamblado con un detector de estado sólido referencia PIXCell y se encuentra ubicado en las instalaciones del Edificio de Caracterización de Materiales del Departamento de Materiales y Minerales de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín.

Luego de obtenidos los datos de los ensayos de difracción, estos datos fueron procesados en los softwares para análisis de difracción de rayos X marca MAUD y Full Prof, en los cuales se realizó un tratamiento de refinamiento por la metodología Rietveld para obtener toda la caracterización estructural y la información cristalográfica de la muestras tanto en polvo como prensadas.

A la pastilla de menor diámetro fabricada (8 mm), se le realizó un ensayo de dilatometría para caracterizar y evaluar la propiedad del coeficiente lineal de expansión térmica. Dicho ensayo se realizó en un Dilatómetro marca Netzsch referencia DIL 402 C con resolución de 0,001 mm y capacidad de calentamiento hasta 1400 °C perteneciente a la empresa Erecos S.A. (Empresa de Refractarios Colombianos S.A.) del grupo Corona. El ensayo consistió en someter la muestra a un programa controlado de temperatura tiempo desde temperatura ambiente hasta 1000 °C a razón de 5 °Cxmin<sup>-1</sup>.

La caracterización de las propiedades mecánicas se llevó a cabo en un equipo de Nanoindentación instrumentada marca IBIS Authority, equipado con una punta o indentador tipo Berkovich, una plataforma de posicionamiento X, Y, Z completamente automatizada y un software para manipulación de esta plataforma y la adquisición y análisis de los datos adquiridos durante los ensayos. La resolución de sensado en profundidad del equipo es de 30 nm y la resolución de sensado en fuerza es de 0,015 mN.

El equipo fue calibrado siguiendo procedimientos estándar descritos en normas internacionales realizando 5 indentaciones sobre un estándar de referencia de sílice fundida. El equipo se encuentra ubicado en las instalaciones del Grupo de Tribología y Superficies adscrito al Departamento de Materiales y Minerales de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín.

De los ensayos (indentaciones) realizados y las gráficas obtenidas de estos ensayos para la muestra, se determinaron las propiedades mecánicas de módulo de Young y dureza del material, los cuales luego se asociaron a otras propiedades de interés en el material.

También se realizaron unas observaciones de la morfología de la pastilla de 8 mm de diámetro y de las películas depositadas, por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) marca JEOL referencia JSM 6701F perteneciente a la empresa Argos y dispuesto en las instalaciones del Edificio de Caracterización de Materiales del Departamento de Materiales y Minerales de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín.

Al material  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  compactado en pastilla y depositado en película delgada, se le realizó un ensayo de composición química por medio de la técnica Espectroscopia de Rayos X de Longitud de Onda Dispersiva (WDS), la cual es una sonda marca Oxford acoplada a un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL referencia JSM 5910 LV y a un software para análisis de la información referencia INCA, desarrollado por los mismos fabricantes de la sonda (Oxford). El patronamiento del equipo se llevó a cabo con los reactivos de las materias primas utilizados para la sintetización del mismo compuesto, compactados en forma de pastillas.

### **3.3 Caracterización de propiedades estructurales (DRX) y comportamiento térmico (DIL) de sustratos monocristalinos utilizados**

Se seleccionaron dos diferentes sustratos,  $\text{SrTiO}_3$  (titanato de estroncio) y  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$  (sapphire), esto debido a que son muy utilizados en aplicaciones de nanoelectrónica dadas sus propiedades estructurales y a su alta estabilidad térmica y química. Cada uno de estos dos materiales fue sometido a ensayos de DRX y DIL utilizando los mismos equipos y las mismas configuraciones descritas en ítems anteriores. Las dimensiones de los sustratos fueron de 5 x 5 mm aproximadamente.

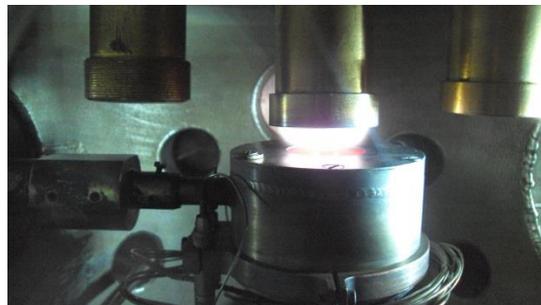
### 3.4 Deposición de películas delgadas del material $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ sobre sustratos monocristalinos

La deposición de las películas delgadas se realizó sobre los diferentes sustratos del ítem anterior en un equipo de pulverización catódica tipo PVD (Physical Vapor Deposition) Magnetron Sputtering *dc* con temperaturas de sustratos de 750 °C, 800 °C y 850 °C obtenidos con una rampa de calentamiento de 18 °C $\times$ min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta dichas temperaturas y con un tiempo de sostenimiento de 2 horas donde se obtuvieron películas delgadas con diferentes comportamientos que son objeto de estudio en el presente trabajo. Se trabajó con presión de  $\text{O}_2$  de 3,5 mbar, potencia de 300 mA y 249 VDC, distancia target – sustrato de 0,9 cm. Luego de finalizado el proceso de deposición de cada una de las películas se procedió a inyectar oxígeno a la cámara a una presión de aproximadamente 200 mbar e iniciada la etapa de enfriamiento, se realizó un tratamiento térmico de recocido a una temperatura de 550 °C durante 15 minutos aproximadamente, esto con el fin de evitar daños en las películas.

El equipo cuenta con una cámara de vacío en acero inoxidable, tres cañones para el alojamiento de tres targets de diferentes materiales, portamuestras con capacidad de calentamiento hasta 1000 °C, controlador de temperatura para el portamuestras, indicador digital de vacío (Pirani), bomba turbomolecular, fuente regulada de voltaje y corriente, entrada para los gases, exhosto para la salida de gases, sistema de posicionamiento de las muestras y ajuste de la altura target – sustrato.

La figura 9 muestra dos fotografías del equipo utilizado para la deposición de las películas delgadas sobre los diferentes sustratos y a las diferentes condiciones de procesamiento de las mismas.

**Figura 9.** Equipo de pulverización catódica PVD (Physical Vapor Deposition) por magnetron sputtering *dc* utilizado.





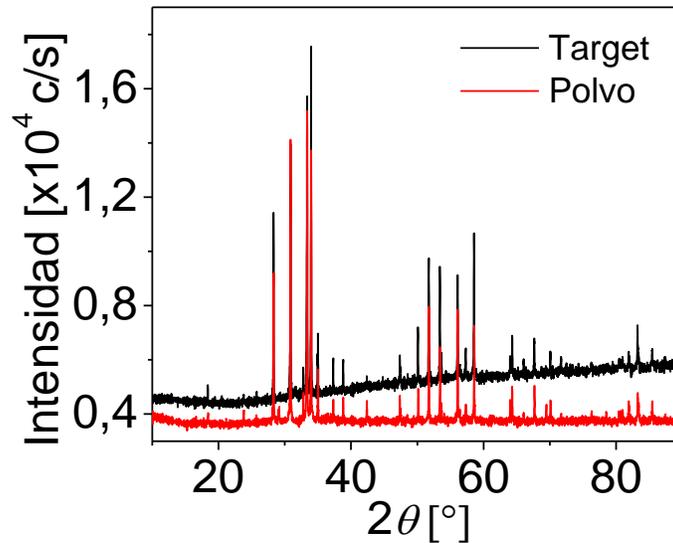
## 4. Resultados

### 4.1 Propiedades estructurales

#### 4.1.1 Síntesis

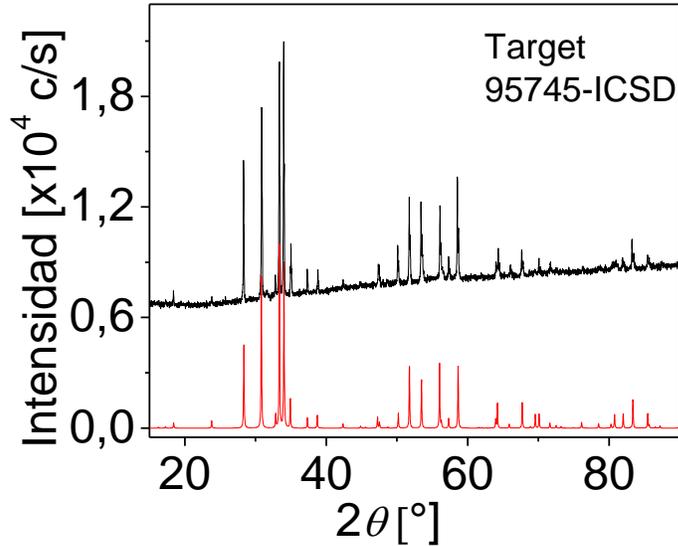
En la figura 10 se presentan los difractogramas del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  obtenido por medio de la reacción en estado sólido estándar medidos sobre el polvo y sobre el target. La similitud entre los dos difractogramas es evidente lo cual indica que el target, luego del sometimiento al proceso de sinterización, conserva la pureza de fase.

**Figura 10.** DRX para el compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  obtenidos sobre en polvo y sobre el target.



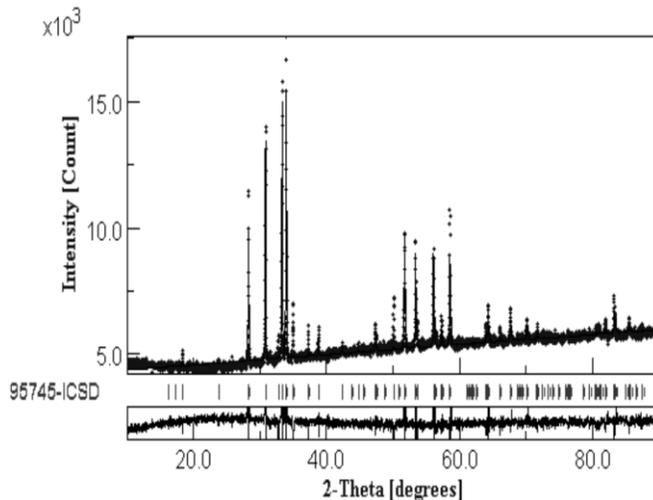
La obtención del compuesto monofásico es verificada en la figura 11, en la cual los difractogramas del target del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  y del patrón de referencia de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  son presentados.

**Figura 11.** DRX del target  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  sintetizado (superior) y de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  puro utilizado como patrón de referencia (inferior).



En la figura 11 se observa que todos los picos principales de la fase del compuesto sintetizado y la fase patrón coinciden perfectamente y que la presencia de fases secundarias en el target no es verificada. La fase obtenida puede cuantificarse mediante el proceso de refinamiento Rietveld presentado en la figura 12. El patrón de la fase de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  pura se encuentra codificado en la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (ICSD) bajo el código 97545-ICSD. Los parámetros estructurales del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  obtenidos mediante el refinamiento Rietveld están consignados en la tabla 1. Los demás parámetros ajustados bajo este procedimiento se anexan en la sección correspondiente a este apartado.

**Figura 12.** Espectro experimental y refinado del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  utilizado para el crecimiento de películas delgadas por medio de pulverización catódica dc.



**Tabla 1.** Parámetros estructurales resultantes del refinamiento Rietveld del espectro de rayos X obtenido del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ .

Parámetro	Valor
Simetría	Hexagonal
Espacio grupal	$P6_3mc$
Celda unitaria	$a = 6,3006 \text{ \AA}$ $c = 10,2443 \text{ \AA}$
$\chi^2$	2,76

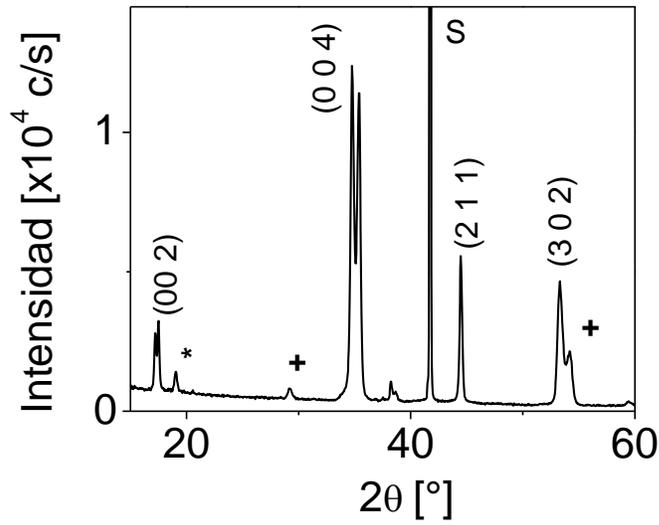
De acuerdo con los resultados de la caracterización por medio de la técnica de difracción de rayos X y del proceso de refinamiento Rietveld de la estructura, se puede decir que el material obtenido por la reacción en estado sólido corresponde al compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  en su fase 114, perteneciente al sistema cristalino hexagonal del grupo espacial reportado en la literatura como  $P6_3mc$  [1-6] con parámetros de red  $a = 6,300(6) \text{ \AA}$  y  $c = 10,244(3) \text{ \AA}$ .

Estos valores están en concordancia con los valores reportados por otros autores como M. Valldor et al. ( $a = 6,298(2)$  y  $c = 10,246(7) \text{ \AA}$ ) [1] y E.V. Tspis et al. ( $a = 0,630(2) \text{ nm}$  y  $c = 1,024(3) \text{ nm}$ ) [3]. Estas variaciones, probablemente pueden deberse a variables de proceso específicas y/o los tipos de precursores utilizados en las distintas reacciones.

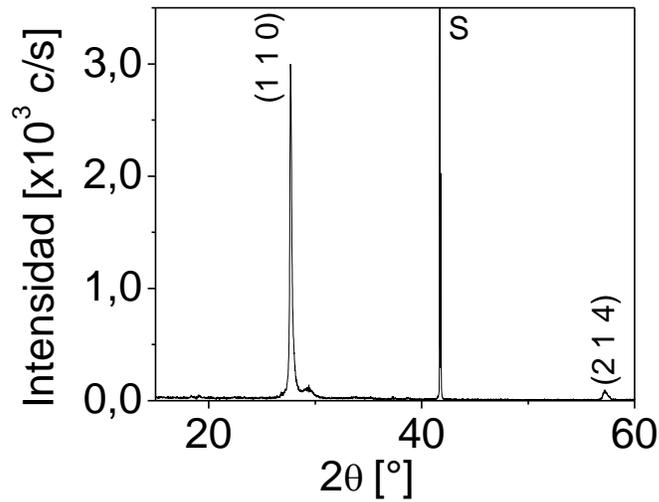
#### 4.1.2 Películas delgadas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ sobre sustratos de zafiro

Las figuras 13, 14 y 15 corresponden a los difractogramas de películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas por medio de la técnica de pulverización catódica *dc* (sputtering) sobre sustratos monocristalinos de *c*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  a temperaturas de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente. La figura 13 muestra que la película es policristalina aunque con una tendencia marcada a crecer preferencialmente en la dirección (00 $l$ ), es decir con el eje *c* perpendicular al plano del sustrato. La intensidad de la reflexión (004) y la aparición de la reflexión (002) suportan la afirmación anterior. Todos los picos de difracción en el difractograma pudieron indexarse con simetría hexagonal perteneciendo al grupo espacial  $P6_3mc$ . A pesar de esto, la presencia de reflexiones de intensidad baja, provenientes de fases secundarias, no pudo evitarse. Aunque la estequiometría del oxígeno en las películas está más allá del control directo, la calidad de las películas y el método utilizado para su crecimiento (pulverización catódica a presiones de oxígeno altas) permiten predecir un factor de llenado alto de las subredes de oxígeno (comparado con métodos de deposición convencionales a presiones de oxígeno bajas).

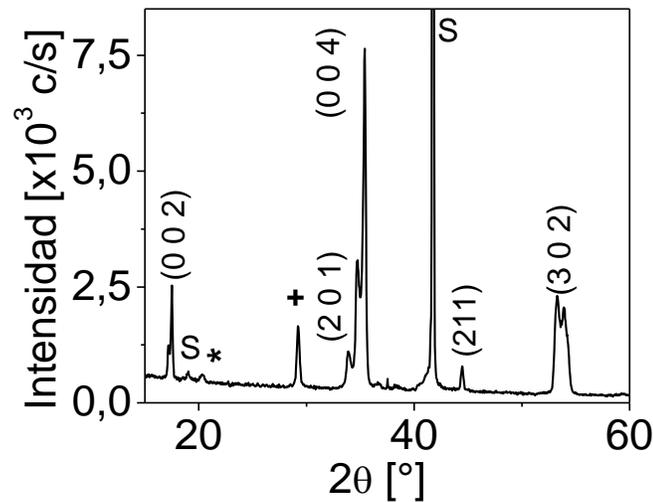
**Figura 13.** Difractograma de una película de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecida sobre un sustrato de zafiro (*c*- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  por pulverización catódica. La letra S identifica los picos provenientes del sustrato. Los picos marcados con diferentes símbolos señalan fases diferentes a la 114, las cuales se generan por los múltiples procesos termodinámicos que ocurren al interior de la cámara de deposición.



**Figura 14.** DRX película de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  sobre  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 800 °C



**Figura 15.** Difractograma medido sobre la película de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositada sobre un sustrato de zafiro (c) a 850 °C



En la muestra crecida a 750 °C se identificó un pico correspondiente a la fase de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [(111)\*] codificada en la base de datos con el número 01-074-157. Aparte de esta reflexión, las reflexiones (212) y (631) (marcadas con el signo +) provenientes de la fase  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  (código 00-047-0735), y (111) (marcado con el signo &) perteneciente a la fase  $\text{BaCoO}$  (código 01-075-0227) fueron también evidenciados. Los picos correspondientes a la fase de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  fueron identificados como (002), (004), (211) y (302). Como se expresó previamente, este resultado indica que la película crecida bajo estas condiciones es policristalina con una fuerte tendencia de texturización en la dirección (00). El comportamiento mostrado por estas películas crecidas por pulverización catódica es similar al de muestras crecidas por técnica PLD sobre el mismo tipo de sustratos. [21]. Las fases secundarias pueden estar asociadas con la inestabilidad química del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  bajo las condiciones de crecimiento escogidas.

Una situación diferente es observada en la película depositada a una temperatura de sustrato de 800 °C. Únicamente dos picos correspondientes a la fase  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ , con índices de Miller (110) y (214), aparecen en el difractograma. Es evidente que la diferencia de temperatura (comparada con la deposición a 750 °C) tiene una influencia marcada en la calidad cristalina de la película. Los resultados obtenidos son diferentes a los reportados para películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas por la técnica PLD [21] sobre sustratos de zafiro mantenidos a la misma temperatura que la reportada en el presente trabajo. Concretamente, la dirección de texturización en ambos casos es diferente. Este efecto puede deberse al comportamiento termodinámico diferente del crecimiento en ambas técnicas. Finalmente, la muestra depositada a una temperatura de sustrato de 850 °C se caracteriza por la aparición de las reflexiones (002), (201), (004), (211) y (302) correspondientes a la fase deseada  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ . Similar a la película crecida a 750 °C, la película depositada a 850 °C muestra un alto grado de policristalinidad. Además de las reflexiones pertenecientes a la fase 114, reflexiones provenientes de fases secundarias como  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (\*) y  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  (+) fueron claramente identificadas. Los resultados sugieren que una temperatura mayor o igual a 850 °C no beneficia la calidad cristalina de las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas sobre sustratos de

zafiro. El efecto del aumento de temperatura del sustrato es notado principalmente en el tipo de fase secundaria apareciendo a cada temperatura de deposición.

Los difractogramas obtenidos permitieron la determinación de los parámetros de red de cada película correspondientes a la estructura hexagonal del compuesto  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ . Estos parámetros se consignan en la tabla 2. Los parámetros de red del sustrato de zafiro y del material del target utilizado en el sistema de pulverización catódica también fueron incluidos en esta tabla. Con esta información se calculó el desajuste de la red cristalina [lattice misfit, definido como  $f=[a_0(s)- a_0(f)]/ a_0(s)$ , donde  $a_0(s/f)$  representa la constante de red del sustrato/película] del material de las películas con relación al material del sustrato y al target. Los resultados son resumidos en la tabla 2. Las variaciones observadas tendrán influencia directa sobre las propiedades mecánicas de las películas.

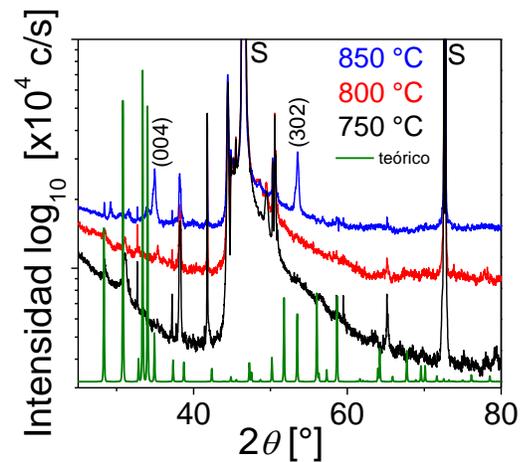
**Tabla 2.** Parámetros de red de las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas sobre sustratos de zafiro a temperaturas de 750 °C; 800 °C y 850 °C.

Muestra	a [Å]	c [Å]	Deformación Sustrato [%]		Deformación Target [%]	
			a	c	a	c
750 °C	6,2886	10,3250	-32,0	0,3	-0,2	0,8
800 °C	6,4491	10,8408	-35,3	5,3	2,4	5,8
850 °C	6,3076	10,3498	-32,4	0,5	0,1	1,0
Target	6,3006	10,2443	-32,2	-0,5	0,0	
Zafiro	4,765	10,298	0,0		-32,2	0,5

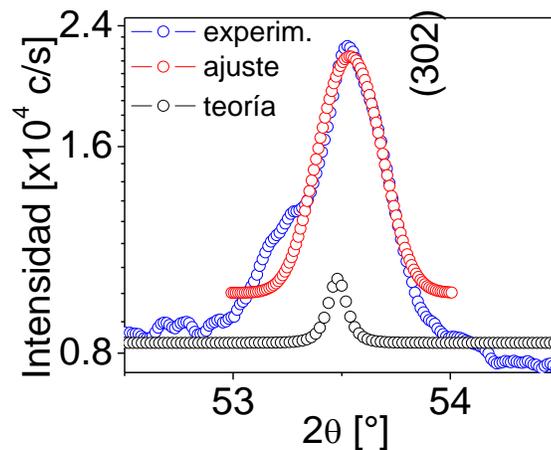
De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 2, las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas a las temperaturas señaladas están sometidas a esfuerzos residuales de compresión a lo largo del eje a y de tensión a lo largo del eje c. Note que las tensiones en la película crecida a 800 °C son mayores que en las películas crecidas a las otras temperaturas. Es importante señalar que las tensiones calculadas en películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas a 800 °C por PLD son muy diferentes a esas obtenidas para las películas crecidas a la misma temperatura pero utilizando pulverización catódica [21]. Esto verifica nuevamente diferencia en la termodinámica de la técnica de PLD y de pulverización catódica.

La gráfica 16 muestra los difractogramas medidos sobre películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre sustratos monocristalinos de  $\text{SrTiO}_3$  a las mismas condiciones de crecimiento (temperaturas, presión, potencia, distancia sustrato-target) que las películas depositadas sobre zafiro.

**Figura 16.** Difractogramas tomados sobre películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre  $\text{SrTiO}_3$  a tres temperaturas diferentes. (b) 850 °C.



(a)



(b)

Los resultados presentados en la figura 16(a) muestran la evolución de la fase YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> con el incremento de la temperatura del sustrato. Es evidente que la película crecida a 850 °C es aquella con la mejor calidad estructural. Esto se traduce en la aparición de reflexiones intensas de la fase deseada y en la reducción de las fases secundarias como se aprecia en la figura. Los resultados señalan que las películas crecidas sobre sustratos de SrTiO<sub>3</sub> a las temperaturas seleccionadas son policristalinas aunque con cierta tendencia a la texturización en las direcciones (004) y (302). Las constantes de red para estas películas fueron obtenidas de los picos (004) y (302) de la película utilizando funciones de Gauss y Lorentz. Del proceso de ajuste, la posición de los picos y el ancho total a altura media (full-width at half-maximum, FWHM) son obtenidos. La posición de los picos provee información sobre el espaciamiento interplanar y la deformación uniforme. El valor FWHM depende de la microestructura (tamaño de cristalito y microdeformación). Los resultados de este procedimiento son mostrados en la figura 16(b). Los parámetros de red obtenidos para la película crecida a 850 °C fueron  $a = 6,491(2)$  Å y  $c = 10,274(4)$  Å. Dada la estructura cúbica del sustrato, los valores obtenidos para las constantes de red sugieren que la película crece sobre la

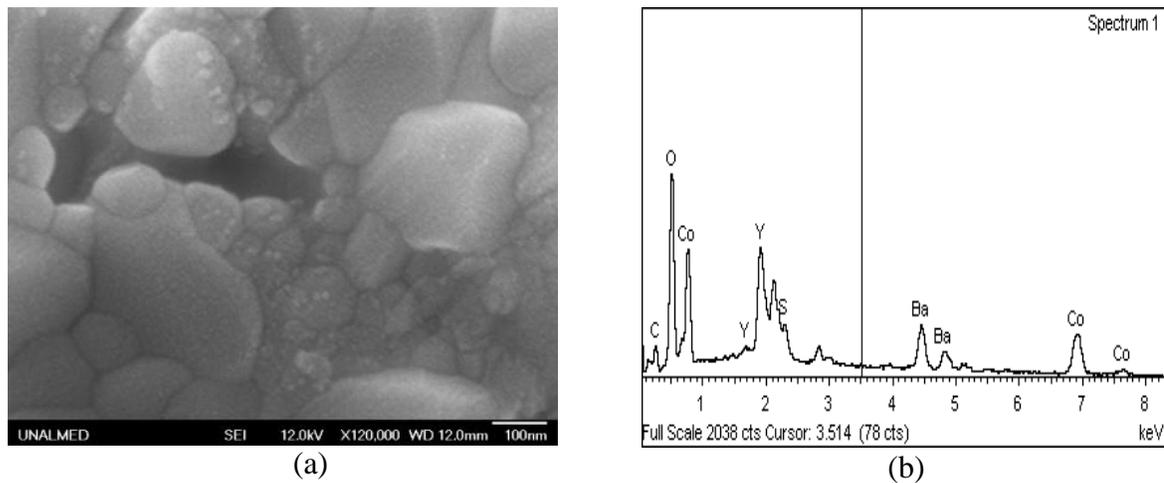
diagonal de la estructura cubica del sustrato que al tener una dimensión mayor es energéticamente más favorable para acomodar la estructura hexagonal del material  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ . El hecho que el eje  $c$  resulte más grande que el del bulk ( $c_0 = 10,246 \text{ \AA}$ ) indica que la película sufre una deformación compresiva a lo largo de la diagonal del sustrato llevando a un incremento en el valor del parámetro  $c$ . Es conocido que la orientación cristalográfica de películas depositadas heteroepitaxialmente sobre sustratos monocristalinos es afectada de forma sensible tanto por el desajuste de red (lattice matching) y simetría cristalográfica en el plano y por las condiciones de deposición. Es importante señalar que cuando la película y el material del sustrato son diferentes (heteroepitaxia) y los parámetros de red son ligeramente diferentes, es posible que se formen uno de los dos tipos de interface, a saber una capa deformada y una epitaxia relajada. La primera estructura ocurre para la mayoría de películas delgadas sin importar el desajuste con el sustrato (substrate mismatch), en especial si tanto la película como el sustrato tienen la misma estructura cristalina (perovskita sobre perovskita). Epitaxia relajada ocurre cuando el desajuste de red (lattice mismatch) es grande a tal punto que sustrato y película podrían tener estructuras cristalinas diferentes. Esto resulta en una relativamente rápida relajación de la película hacia su estructura en "bulk" a través de formación de defectos como dislocaciones que acomodan la deformación interfacial en el sistema y llevan relajación. La definición del desajuste de red  $f = [a_0(s) - a_0(f)] / a_0(s)$  ayuda a identificar las diferentes interfaces heteroepitaxiales. Así, un valor  $f < 0.1$  es requerido para crecimiento epitaxial. De otro lado si  $f > 0.1$  solo unos pocos enlaces interfaciales están bien alineados lo cual lleva a una reducción muy pequeña de la energía interfacial que a la vez impide del crecimiento epitaxial de la película. Es sugerido que  $f$  puede tener una dependencia funcional de la temperatura si los coeficientes de expansión térmica de la película y el sustrato son muy diferentes [48]. Este es el caso del crecimiento de algunos óxidos sobre semiconductores como Si [48]. De acuerdo a la discusión previa, es probable que el mecanismo de crecimiento de las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  sobre sustratos de zafiro y de  $\text{SrTiO}_3$  sea Stranski-Krastanov.

## 4.2 Propiedades morfológicas (FESEM y AFM)

### 4.2.1 Caracterización FESEM-EDS del target de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

La microestructura del target y de las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  fue analizada utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM). Una micrografía FESEM tomada al target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  es mostrada en la figura 17(a). La formación de figuras poliedrales bien definidas es claramente observada. El tamaño de los cristalitas varía entre 100 nm y 300 nm y las fronteras de grano se definen con precisión. La figura 17(b) muestra un patrón EDS del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ . El patrón muestra únicamente la presencia de los elementos del compuesto lo cual es una primera indicación de la pureza del material fabricado. El cálculo de la estequiometría resultó en valores cercanos a los esperados de la fórmula  $\text{Y}_1\text{Ba}_1\text{Co}_{3.9}\text{O}_{7+\delta}$ . Las diferencias pequeñas observadas en el contenido de Co puede deberse a difusión del Co en la estructura del crisol de alúmina durante el proceso de sinterización a 1200 °C. De hecho el crisol se torna de color azul luego de retirar el target de su superficie. La pérdida de Co (no mayor al 5 %) no tiene influencia significativa sobre las propiedades eléctricas y ópticas del material como es reportado por otros grupos utilizando procesos de síntesis similares [3-10].

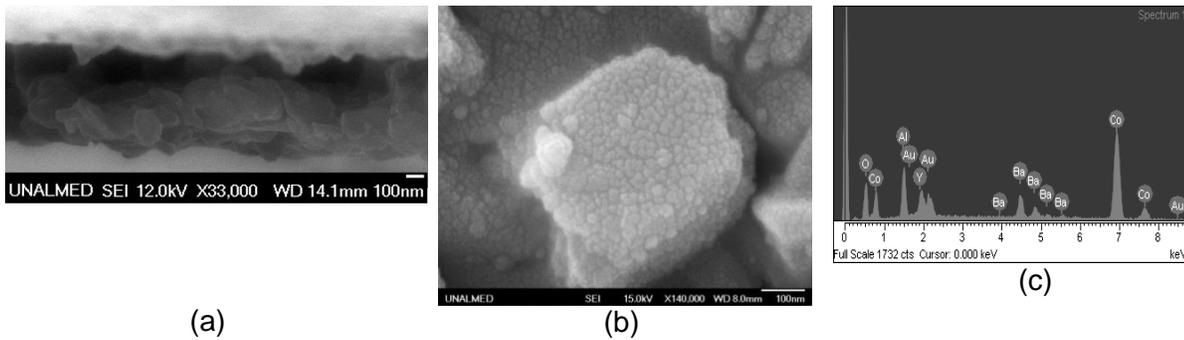
**Figura 17.** (a) FESEM imagen de la superficie del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ . (b) EDS espectro del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ .



#### 4.2.2 Caracterización FESEM-WDS de películas $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

La microestructura de las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas sobre sustratos de zafiro fue investigada usando la técnica FESEM. Imágenes FESEM de la mencionada película son mostradas en la figura 18(a) y figura 18(b). La figura 18(a) corresponde a una vista en sección transversal de la película. La presencia de algunos defectos interfaciales es observada con claridad en esta imagen. Además, la imagen muestra un crecimiento tipo isla de la película sobre los sustratos de zafiro. Este resultado soporta el modo de crecimiento tipo Stranski-Krastanov esperado para este óxido. En este modo de crecimiento luego de la formación de una o más monocapas en modo de capa por capa, este tipo de crecimiento se vuelve energéticamente no favorable llevando entonces a la formación de islas. Este tipo de crecimiento es bastante común y se observa en un número considerable de sistemas. [41]. La resolución de la técnica FESEM no permite distinguir las primeras capas crecidas. Para este propósito es necesario usar técnicas más robustas como microscopía electrónica de transmisión (TEM). De otro lado, las imágenes FESEM también evidenciaron un recubrimiento uniforme del sustrato por la película sin afectación seria por defectos como precipitados de gran magnitud o agrietamientos. Adicionalmente, las imágenes mostraron el carácter granular de la superficie de las películas. Esto es verificado en la figura 18(b) que muestra la imagen de uno de los mencionados granos de dimensión aproximada 400 nm. El espectro WDS de la película es presentado en la figura 18(c).

**Figura 18.** Imágenes FESEM (a, b) de una película de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecida sobre un sustrato de zafiro. La escala en (a) y (b) es de 100 nm. (c) espectro WDS de la película de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  sobre zafiro.



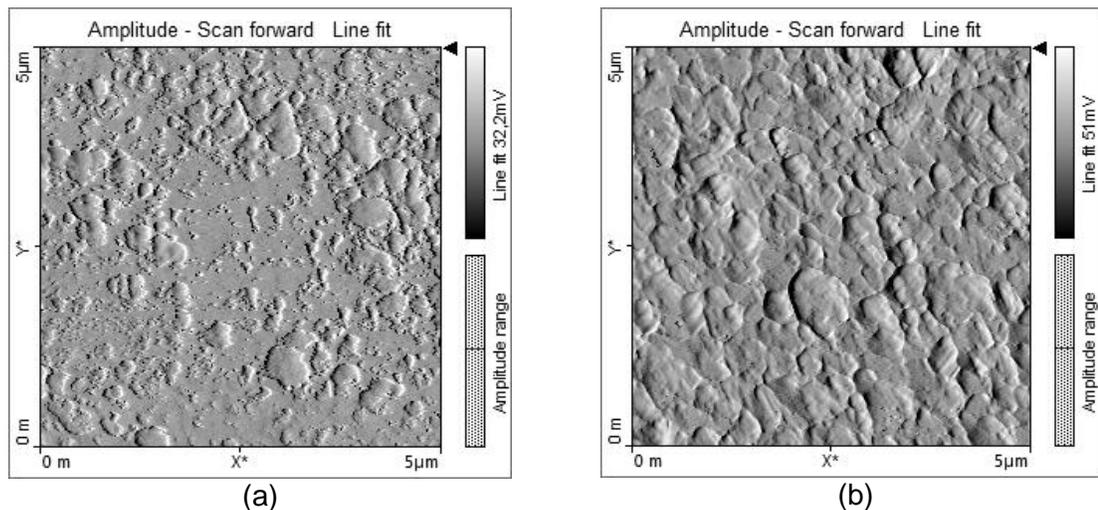
Los cálculos de la composición química basados en los resultados obtenidos de los espectros WDS indicaron que las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas sobre los sustratos de zafiro tienen un contenido de Y ligeramente mayor al estequiométrico (1) lo cual puede ser inherente al proceso mismo de pulverización del cátodo. Al parecer la masa atómica pequeña del ion de Itrio favorece la eficiencia su desprendimiento del target. El contenido de oxígeno en las películas es un parámetro difícil de controlar. La estimación del contenido de este elemento en una película delgada no es una tarea trivial. En el presente trabajo la estimación del contenido de oxígeno en la película se realizó utilizando la sonda WDS del microscopio electrónico de barrido. Los patrones de calibración fueron establecidos a partir de los reactivos empleados para la síntesis del compuesto. Aunque los resultados obtenidos no pudieron considerarse como cuantitativos, los valores obtenidos indicaron claramente un contenido de oxígeno hiperstequiométrico en las películas, es decir un valor  $\delta > 0$ . Este resultado fue corroborado por mediciones de las propiedades eléctricas y magnéticas de las películas. En este sentido, cuando el contenido de oxígeno es estequiométrico ( $\delta = 0$ ), una transición en la medición de la resistividad y magnetización como función de la temperatura es observada a temperaturas cercanas a 300 K. Esta transición no fue evidenciada en ninguna de las películas crecidas sobre los diferentes sustratos. Un llenado efectivo de las subredes de oxígeno en la estructura de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  es esperado debido a la presión alta de oxígeno en la cámara de deposición del sistema de pulverización utilizado en el presente trabajo.

### 4.2.3. Mediciones AFM

La figura 19 muestra imágenes de microscopía de fuerza atómica de la superficie de dos películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas sobre sustratos de zafiro con dos espesores diferentes (aproximadamente 80 y 300 nm). La diferencia entre las dos superficies es evidente. Aunque las dos superficies tienen un carácter granular, se observa que la superficie de la película con menor espesor posee mejores características morfológicas, es decir la superficie es más densa y la rugosidad es menor ( $R_a \sim 9.46$  nm). Sin embargo algunas protuberancias esparcidas sobre la superficie son aún evidentes. A pesar de ello, este resultado deja entrever que la morfología de películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  con espesores similar puede ser mejorada optimizando otras condiciones de deposición como lo sugiere la literatura [10]. Con relación a las mediciones AFM realizadas sobre superficies de películas con espesor mayor [figura 19(b)] se pudo observar que aunque la superficie es continua, la densidad de protuberancias en la superficie es visiblemente mayor que en las películas delgadas. Este fenómeno puede estar relacionado con defectos generados

por la relajación de las tensiones en las primeras capas de la película debidas a la diferencia entre los parámetros de red de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  y del sustrato. Ese es un fenómeno conocido en tecnología de película delgada y no es deseado para aplicaciones prácticas. A pesar de esto la superficie no es afectada por fosas profundas o vacíos (superficie de sustrato no cubierta). Como es de esperarse la rugosidad de la superficie se incrementó a valores tan grandes como 15 nm. Comparando las superficies de las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas por pulverización catódica y por PLD [10] fue notado que las superficies de las últimas tuvieron rugosidades menores ( $R_a \sim 2$  nm). Este resultado evidencia que la termodinámica y dinámica de crecimiento en ambos métodos es diferente. Se debe recordar que el proceso PLD es un proceso altamente energético en el cual un pulso laser puede arrancar una gran cantidad de material del target. El proceso de pulverización catódica es en cambio un proceso menos energético y por tanto mucho más lento. Es muy probable que esta la razón por la cual las superficies de películas crecidas por PLD, aunque menos rugosas, presentan defectos como huecos y vacíos que sin duda representa un obstáculo mayor para las aplicaciones prácticas. Los resultados de mediciones de AFM indican que los parámetros de deposición probados en el presente trabajo, aunque no optimizados, permiten el crecimiento de películas delgadas de la cobaltita  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  con propiedades estructurales y morfológicas aceptables. El incremento de las posibilidades de uso de estas películas en aplicaciones tecnológicas está supeditado al mejoramiento de estas propiedades. Esto significa que se debe realizar trabajo adicional en la optimización de los varios parámetros de crecimiento como la potencia o la presión parcial de oxígeno. Además los sustratos escogidos deben ser sometidos a tratamientos térmicos previos a la deposición de las películas con el propósito de estabilizar las terminaciones atómicas en sus superficies.

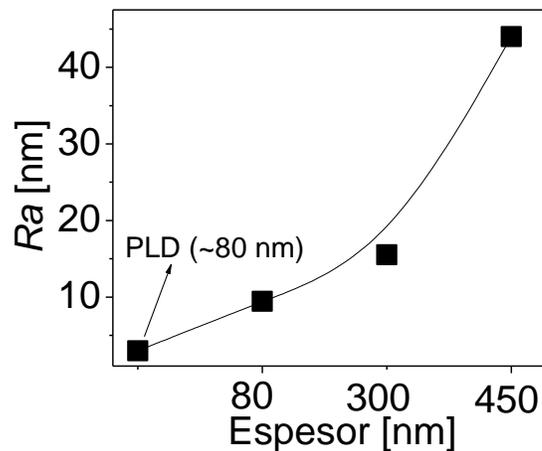
**Figura 19.** Imágenes AFM de películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  con un espesor de  $\sim 80$  nm (a) y  $\sim 300$  nm (b)



En la figura 20 se presenta la variación de la rugosidad ( $R_a$ ) de las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  con el espesor. Como se mencionó previamente, el incremento de la rugosidad de la superficie de la película con el espesor está ligado a la aparición de defectos debido al alivio de la tensión en las primeras capas crecidas sobre el sustrato. Un estudio más detallado de esta variación es necesario para determinar con precisión el espesor crítico para el material considerado. Tal estudio permitiría también obtener

información sobre la interacción de los granos durante el proceso de nucleación y crecimiento de las películas, asociado con procesos cinéticos o termodinámicos al interior de los granos o aglomerados (clusters) en formación y procesos de epitaxia y/o texturización.

**Figura 20.** Variación del parámetro de rugosidad ( $R_a$ ) como función de espesor de las películas. El valor  $R_a$  obtenido para películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas por PLD sobre sustratos de zafiro es incluido como referencia.



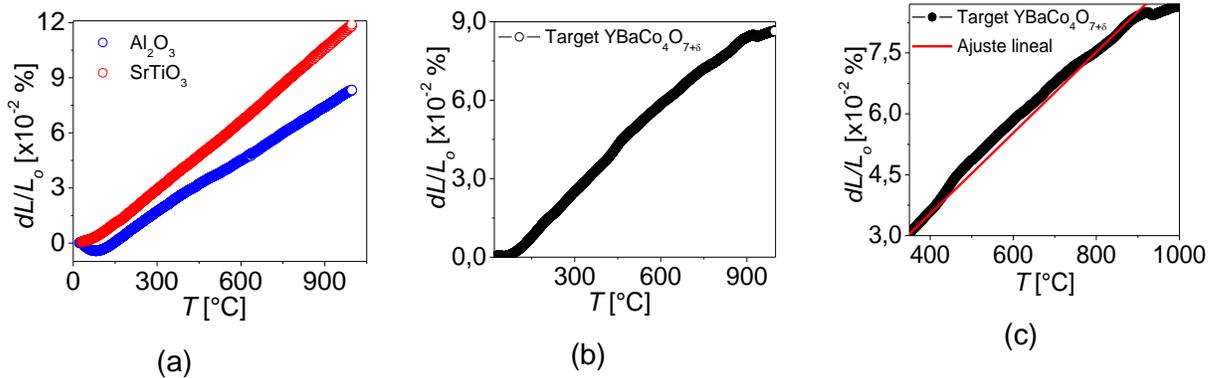
## 4.3 Propiedades mecánicas (DIL, Nanoindentación y RS)

### 4.3.1 Mediciones DIL sobre sustratos

Dado que las propiedades de las películas están asociadas con la compatibilidad estructural y térmica entre sustrato y material a crecer, es importante realizar la caracterización de los sustratos previa la deposición de las películas. La figura 21 muestra las curvas de dilatación térmica de los sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  y  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizados para la deposición de películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  a diferentes temperaturas de sustrato. Los ensayos fueron realizados hasta temperaturas de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . De la pendiente de la gráfica se obtiene el coeficiente térmico de expansión lineal (CTEL ó  $\alpha_L$ ). Para  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\alpha_L = 1,33 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ . Dada la linealidad de la función en casi todo el rango de temperatura, es posible afirmar que a una temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura de deposición típica para las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ) el sustrato sufre una expansión aproximada del 0,94 % respecto a su longitud original. Asumiendo que el sustrato monocristalino es isotrópico el cambio de volumen a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  podría estimarse como  $3\alpha_L$  según lo sugiere la teoría para este tipo de materiales. De esta manera se obtiene un valor para el coeficiente de expansión volumétrica (CTEV) de  $\alpha_V = 3,99 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ . Este resultado a la vez implica que para un sustrato de  $\text{SrTiO}_3$  de volumen  $12,5\text{ mm}^3$  (dimensiones  $5 \times 5 \times 0,5\text{ mm}$ ) se tendría una expansión volumétrica de aproximadamente 10% del volumen a temperatura ambiente. Este resultado junto con la rugosidad del sustrato deben considerarse en el análisis de los fenómenos de nucleación y crecimiento de películas delgadas sobre este tipo de sustratos, particularmente de la cobaltita

$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ . El valor del CTEL obtenido para  $\text{SrTiO}_3$  lo clasifica dentro de los materiales cerámicos con alto coeficiente de expansión térmica [43].

**Figura 21.** (a) Dilatación térmica como función de la temperatura para sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$ . (b) Dilatación térmica como función de la temperatura del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ . (c) desviación del comportamiento lineal de la dilatación térmica del target.



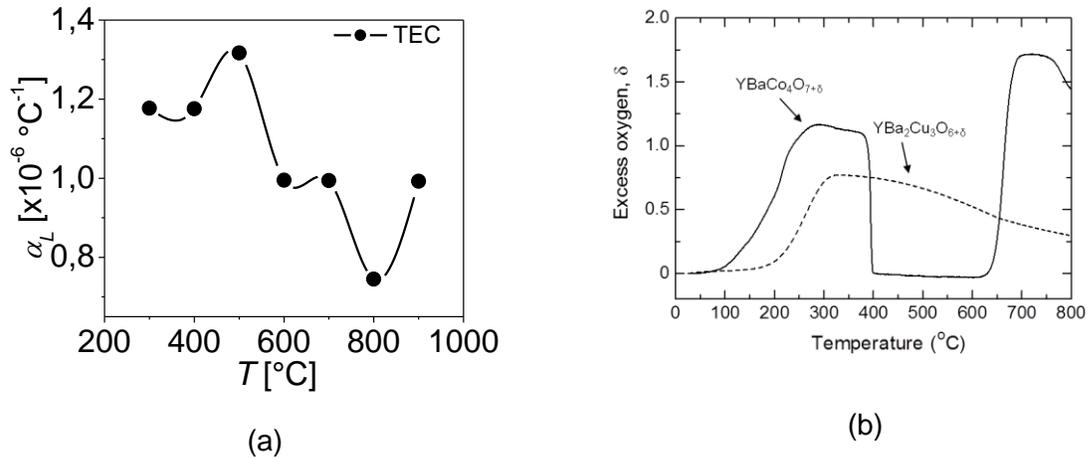
La Figura 21(a) también muestra la curva de dilatación térmica del sustrato de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizado para la deposición de películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  por la técnica de pulverización catódica. Se nota que la magnitud de la dilatación del sustrato de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  es menor que la de  $\text{SrTiO}_3$ . Bajo la suposición de isotropía y tomando condiciones de ensayo iguales a esas tomadas para los sustratos de  $\text{SrTiO}_3$ , los valores de los coeficientes CTEL y CTEV fueron  $\alpha_L = 9.44 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  y  $\alpha_V = 2.83 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ . Igual que para los sustratos de  $\text{SrTiO}_3$ , los valores obtenidos para los coeficientes  $\alpha_L$  y  $\alpha_V$  de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  permiten catalogarlo dentro del grupo de materiales cerámicos con alto  $\alpha_L$  [43]. La diferencia entre los valores de  $\alpha_L$  encontrada para los sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  debe tener un efecto sutil en las tensiones generadas en las primeras capas crecidas que a su vez jugarán un papel importante en las propiedades estructurales de las películas como su orientación, fases secundarias, etc.

### 4.3.2 Mediciones DIL sobre el target de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

Dado que la calidad del target puede influenciar las propiedades de las películas delgadas crecidas sobre sustratos cristalinos, es importante caracterizar el target según sus propiedades mecánicas, eléctricas, etc. La Figura 21(b) presenta los resultados de mediciones de dilatación térmica realizadas sobre el target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  desde el cual las películas delgadas fueron obtenidas. Observando esta curva, y más concretamente su primera derivada, es posible detectar la presencia de estructuras en algunos tramos que parecen corresponder a expansiones o contracciones debidas a la absorción o desorción de iones de oxígeno de la red de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  [21]. Estas variaciones se pueden apreciar con mayor claridad en la figura 22, en la cual la variación de  $\alpha_L$  con la temperatura es graficada. Las expansiones o contracciones podrían estar relacionadas directamente con los cambios volumétricos que sufre la red cristalina de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  en el proceso de absorción o desorción de oxígeno. Note que los valores de  $\alpha_L$  corresponden a esos de un material cerámico catalogado como de alto coeficiente de expansión térmica según las especificaciones dadas en la referencia [43]. La variación de

$\alpha_L$  con la temperatura semeja la variación del contenido de oxígeno no estequiométrico para  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  con la temperatura [21].

**Figura 22.** (a) Variación del coeficiente  $\alpha_L$  del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  con la temperatura. (b) variación del contenido de oxígeno no estequiométrico para  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  con la temperatura reportado en la Ref. [49].



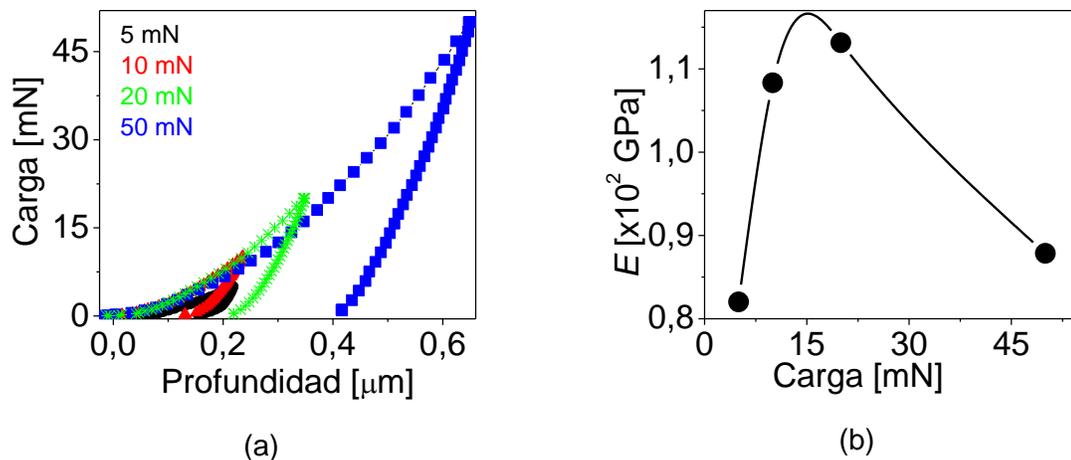
Los resultados para los coeficientes de expansión térmica son acordes con los reportados en la referencia [4] para el compuesto de interés aunque en rangos de temperatura diferentes. De acuerdo a la referencia [20], valores de  $\alpha_L$  comprendidos entre  $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} < \alpha_L < 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  se consideran como intermedios y valores por encima del límite superior como altos.

La dilatación total acumulada del target fue de aproximadamente 0,875 %. Esta dilatación es equivalente a una longitud de 53,81  $\mu\text{m}$  indicando que la variación es ciertamente grande. Dado que el material en bulk es altamente anisotrópico, el cálculo del coeficiente de expansión volumétrica no se puede efectuar aplicando la misma regla que para el material del sustrato. La diferencia entre el coeficiente de expansión térmica del material a crecer ( $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ) y el de los sustratos (thermal mismatch) puede generar tensiones en la interface de la película delgada que influenciarán de manera decisiva tanto sus propiedades mecánicas como fisicoquímicas. Es importante señalar que el valor de la dilatación total para el material en bulk (target) es muy parecido al encontrado para el sustrato de  $\text{SrTiO}_3$  (0,85%). De esta manera se espera que la compatibilidad entre los coeficientes de dilatación térmica de la cobaltita y del sustrato  $\text{SrTiO}_3$  favorezca el proceso de nucleación y crecimiento de la película sobre este sustrato. Sin embargo el "thermal mismatch" este es solo uno de los factores que determinan la calidad cristalina y la orientación de una película delgada depositada sobre sustratos monocristalinos. Como se mencionó en apartes previos, la compatibilidad entre la estructura cristalina del material a crecer y la del sustrato juega también un papel decisivo en el proceso de crecimiento de un material en forma de película delgada.

### 4.3.3 Nanoindentación Target

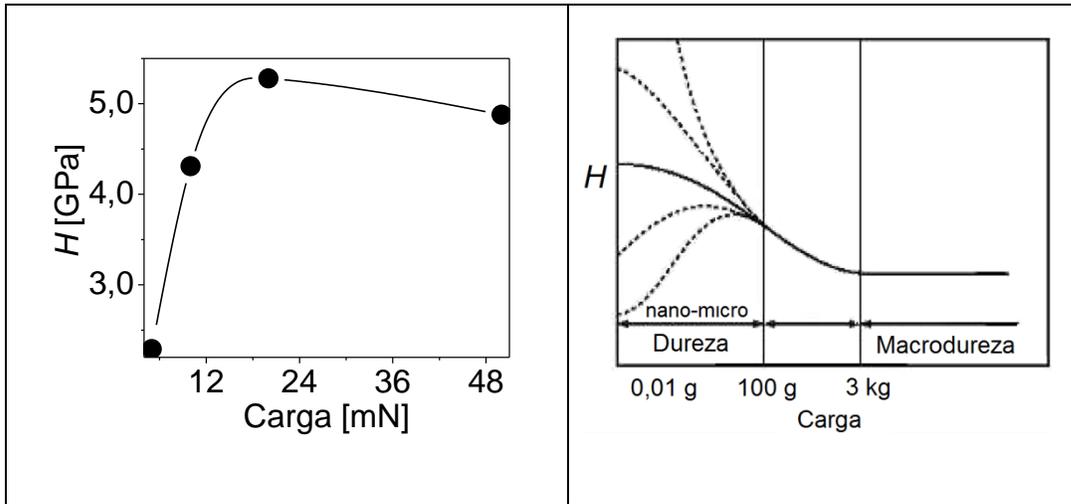
Nanoindentación permite obtener información valiosa sobre las propiedades mecánicas del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  y de las películas crecidas sobre los sustratos monocristalinos escogidos. En la Figura 23(a) se grafican las curvas características de nanoindentación instrumentada del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  a diferentes cargas de ensayo (5, 10, 20 y 50 mN) durante el proceso de carga y de descarga. El comportamiento observado es característico de un material elastoplástico en un proceso de contacto. El análisis de los datos obtenidos en el proceso de carga y descarga durante la nanoindentación instrumentada permite obtener dos parámetros importantes relacionados directamente con las propiedades y el desempeño mecánico de materiales como son el módulo de Young o de elasticidad y la dureza. La variación de estas cantidades con la carga se presenta en la figura 23(b) y figura 24(a), respectivamente. Se debe señalar que los valores graficados corresponden a valores promedio (con sus respectivas desviaciones estándar) para 5 indentaciones por cada una de las cargas utilizadas.

**Figura 23.** (a) Curvas características del comportamiento del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  en el proceso de carga y descarga de la fuerza aplicada. (b) Módulo de Young calculado mediante el proceso de nanoindentación.



La figura 24 [2] muestra comportamiento típico de la dureza como función de la carga aplicada para materiales cerámicos en bulk y para recubrimientos duros sobre sustratos blandos. Se puede notar de esta gráfica que para valores de carga superiores a 3 kg la propiedad mecánica de la dureza se estabiliza. Contrariamente, en la región de micro y nano dureza el valor de la dureza se incrementa con la disminución de la carga hasta alcanzar un valor máximo. Este fenómeno puede estar asociado con la generación y propagación de grietas, fricción generada entre la interface muestra/indentador, recuperación elástica o combinación entre estos efectos.

**Figura 24.** (a) Dependencia de la dureza del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  con la carga. (b) Comportamiento típico de la dureza como función de la carga para materiales cerámicos volumétricos y recubrimientos duros sobre sustratos blandos [42].



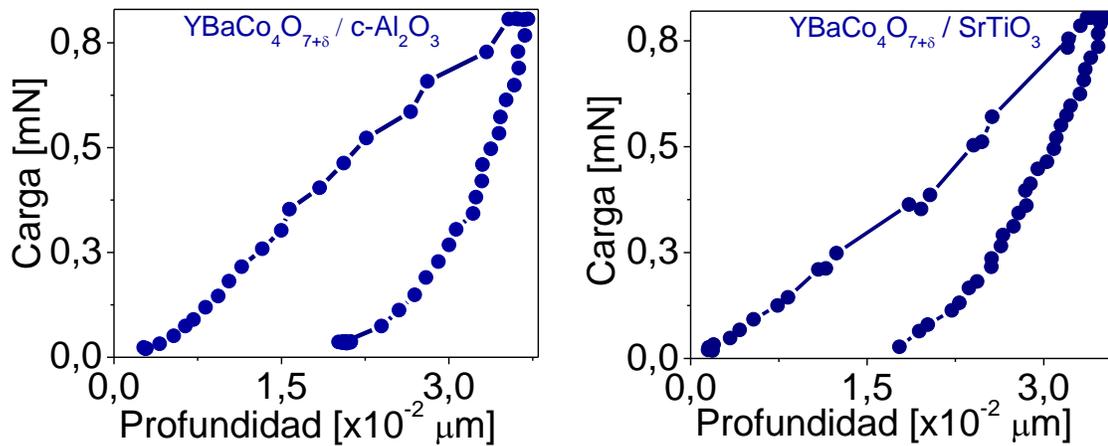
Comparando las curvas de la figura 23 (a) y (b) con las de la figura 24 (a) y (b), respectivamente, es evidente que el comportamiento de la dureza del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  es similar a ese observado en el diagrama de referencia para la región de nanodureza. Este resultado soporta la confiabilidad de los ensayos realizados y las buenas condiciones de operación del nanoindentador. El valor promedio del módulo de Young ( $E$ ) obtenido para el target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  fue 97,83 GPa, el cual es muy cercano al valor reportado para el superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (92,2 GPa) [26]. En turno, el valor promedio de la dureza fue 4,19 GPa. Para el objetivo del presente trabajo, la propiedad mecánica que tiene influencia directa sobre los esfuerzos residuales es la relación de Poisson. Esta relación proporciona información más adecuada sobre los cambios en las propiedades mecánicas del material y sobre el comportamiento del mismo en procesos a los cuales éste es sometido durante en el desarrollo del trabajo. En la literatura existen reportes sobre las propiedades mecánicas de materiales cerámicos utilizados en la fabricación de electrodos para celdas de combustible con propiedades que dependen de la estequiometría del oxígeno como es el caso del material sujeto del presente estudio [24, 25]. La relación de Poisson [25] fue calculada considerando isotropía en los materiales. En el caso de la cobaltita  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  se demostró previamente que el contenido de oxígeno al igual que el coeficiente de expansión térmica tienen un comportamiento no lineal con la temperatura. Así, se esperara que la relación de Poisson tenga un comportamiento similar. En el intento por establecer una función de correlación entre el módulo de Young ( $E$ ) y la relación de Poisson para varios materiales cerámicos se determinó estadísticamente que una línea de tendencia polinomial que se ajustaría de manera apropiada para ambas variables y en un rango acotado, sería de un orden mínimo de tres. Considerando este resultado, el valor promedio de la relación de Poisson para el target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  sería  $\sim 0,24$ , un valor cercano al reportado para el superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (0,20).

#### Nanoindentación de películas delgadas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

La figura 25 muestra el comportamiento de carga y descarga en un proceso de nanoindentación en una película de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecida sobre un sustrato de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (izquierda) y sobre un sustrato de  $\text{SrTiO}_3$  (derecha). En este experimento una carga de 0,8 mN fue aplicada en 5 ocasiones a cada una de las películas. La profundidad

promedio de penetración deducida de las gráficas fue de 15 nm aproximadamente. Para minimizar los efectos elastoplásticos debidos al sustrato y los errores atribuidos al equipo y a todas las variables que determinan la incertidumbre del ensayo, las mediciones de nanoindentación se deben realizar sobre películas con espesores tales que el valor estimado de la profundidad de penetración no supere el 10 o 15 % del espesor. De esta manera se evitará que el indentador penetre hasta encontrar el sustrato. El valor del espesor de la película nanoindentada fue de aproximadamente 300 nm. La dureza estimada fue de  $H = 4,4$  GPa para la película sobre  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  y de  $H = 4,9$  GPa para la película sobre  $\text{SrTiO}_3$ , los cuales son similares al valor encontrado para el compuesto en bulk. El módulo de Young de las películas depositadas sobre los sustratos  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  fueron estimados como 189 GPa y 220 GPa, respectivamente. Estos valores son ciertamente mayores que esos encontrados para el target. La discrepancia puede atribuirse a la diferencia en la microestructura del target y de las películas. Por ejemplo, la cantidad de fronteras de grano en las películas es menor que en el bulk. Además, el target presenta un grado de porosidad considerable. Así, es probable que en alguno de los ensayos, el nanoindentador pudo incidir en uno de los poros del material, lo cual se reflejará en el resultado obtenido. De esta manera, un resultado más confiable exigiría la realización de ensayos sobre sitios diferentes en las muestras para luego obtener un valor promedio del coeficiente.

**Figura 25.** Nanoindentación de una película de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  (en el proceso de carga y descarga de la fuerza aplicada) crecida sobre un sustrato de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  por pulverización catódica.



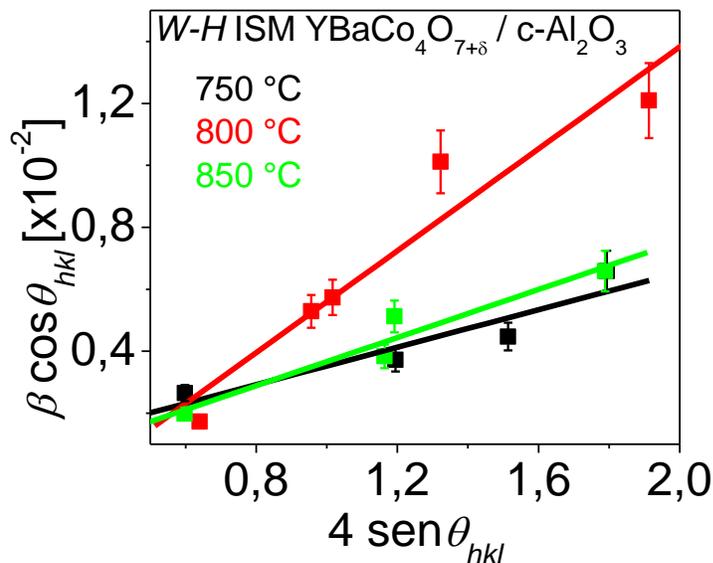
#### 4.3.4 Esfuerzos residuales de las películas

Uno de los objetivos planteados en el presente trabajo contempla la estimación de esfuerzos residuales en las películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$ . La técnica de difracción de rayos puede utilizarse como método experimental para evaluar los esfuerzos residuales dentro de un material. Dentro de esta técnica los métodos mas empleados incluyen el método  $\text{sen}^2\psi$ , los métodos de haz paralelo, de inclinación lateral, de doble haz etc. [29] [45]. Estos métodos aunque conocidos requieren configuraciones especiales del difractómetro de rayos X dada la

precisión de la medición en el caso de películas delgadas. Una alternativa para la medición de los esfuerzos residuales, que no necesita sofisticación analítica, es la metodología planteada por Williamson-Hall y los modelos propuestos dentro de ella.

En el siguiente aparte se presentan los resultados de difracción de rayos X analizados dentro de la metodología planteada por el método de Williamson-Hall. La figura 27 presenta los resultados del análisis de los difractogramas de las películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  a varias temperaturas dentro del modelo ISM (Isotropic Strain Model) planteado dentro de la metodología de Williamson-Hall. El modelo ISM permite estimar el valor de la deformación de la red ( $\epsilon$ ) y el tamaño del cristalito ( $D_v$ ) para películas crecidas sobre sustratos monocristalinos. De la pendiente y el intercepto de del ajuste lineal, para cada temperatura, se obtiene el valor de  $\epsilon$  y el tamaño del cristalito, respectivamente. Los resultados son reportados en la tabla 3.

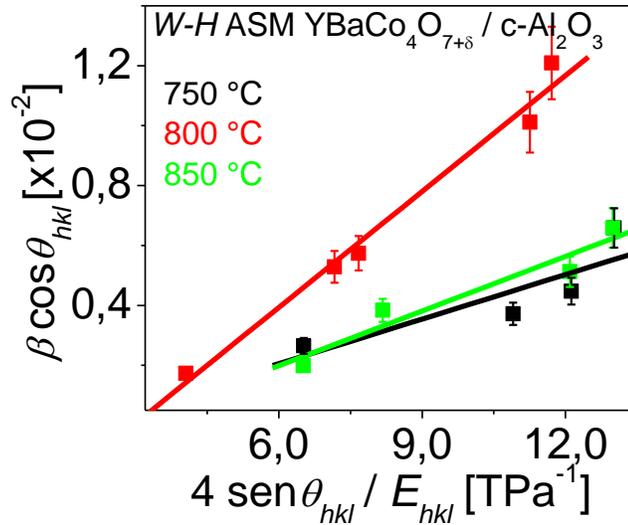
**Figura 27.** Análisis de datos de difracción de rayos X de películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas sobre sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  dentro del modelo W-H-ISM.



La figura 28 muestra los resultados del análisis de los difractogramas de películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre sustratos monocristalinos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  a temperaturas de 750 °C, 800 °C y 850 °C bajo el modelo ASM (Anisotropic Strain Model), planteado dentro de la metodología de Williamson-Hall. Este modelo permite estimar el valor del esfuerzo de deformación de la red ( $\sigma$ ) y el tamaño del cristalito ( $D_v$ ).

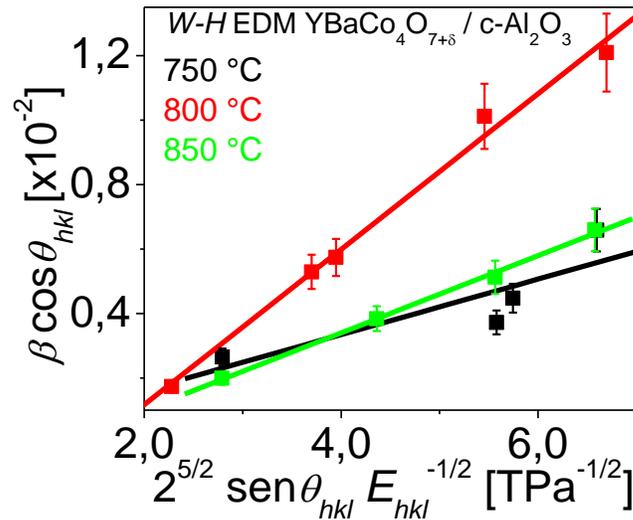
Los valores de  $\sigma$  y  $D_v$  pueden estimarse de la pendiente y del intercepto de la recta de ajuste de los datos experimentales. Los resultados de este proceso se reportan en la tabla 3.

**Figura 28.** Análisis de los datos experimentales de las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  sobre sustratos de  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$  dentro del modelo W–H–ASM.



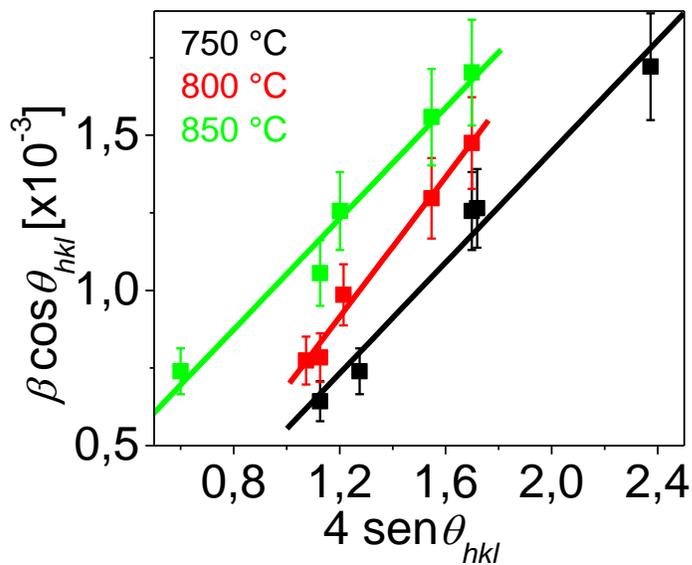
En la figura 29 se presentan los resultados del análisis de los difractogramas de películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre sustratos monocristalinos de  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$  a temperaturas de 750 °C, 800 °C y 850 °C bajo el modelo EDM (Energy Density Model), planteado dentro de la metodología de Williamson-Hall. Este modelo permite estimar el valor de la densidad de energía de deformación de red ( $u$ ) y el tamaño del cristalito ( $D_v$ ) de las películas. De la pendiente de la recta de ajuste para cada temperatura se obtiene el valor de  $u$  y del intercepto el valor del tamaño del cristalito. Estos valores se reportados en la tabla 3.

**Figura 29.** Análisis de datos de difracción de rayos X de películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas sobre sustratos de  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$  dentro del modelo W–H–EDM.



La figura 30 corresponde al análisis de los difractogramas de películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre sustratos monocristalinos de  $\text{SrTiO}_3$  a temperaturas de 750 °C, 800 °C y 850 °C utilizando el modelo ISM. Este análisis permite estimar el valor de la deformación de la red ( $\epsilon$ ) y el tamaño del cristalito ( $D_v$ ) para las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas sobre los sustratos monocristalinos de  $\text{SrTiO}_3$  a las temperaturas especificadas. Los valores de  $\epsilon$  y del tamaño del cristalito son reportados en la tabla 3.

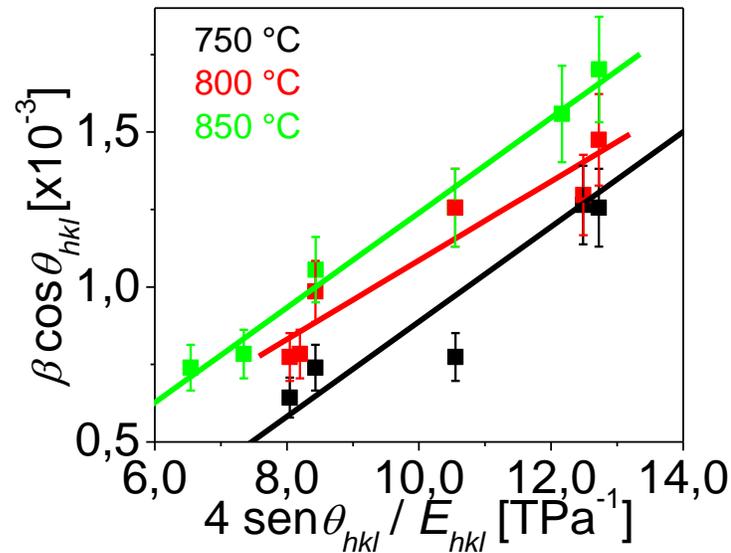
**Figura 30.** Análisis de los difractogramas de películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  a tres temperaturas diferentes dentro del modelo W-H – ISM.



La figura 31 muestra el análisis de los difractogramas de películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas sobre sustratos monocristalinos de  $\text{SrTiO}_3$  a temperaturas de 750 °C, 800 °C y

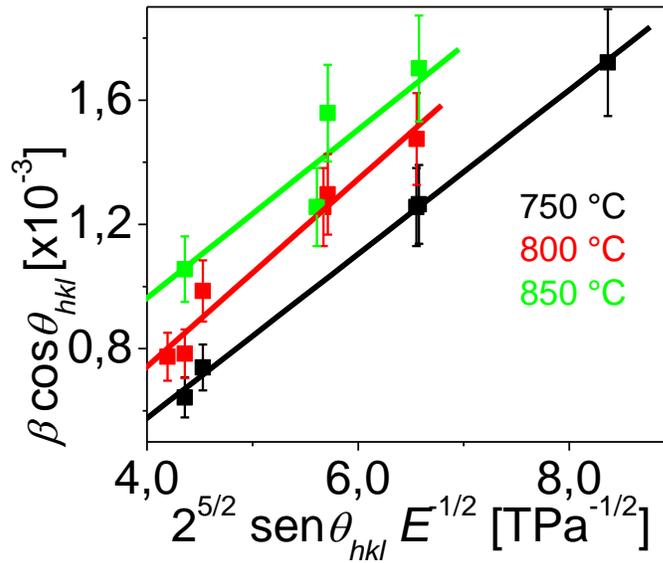
850 °C utilizando el modelo ASM. Como se mencionó previamente, el modelo ASM permite estimar el valor del esfuerzo de deformación de la red ( $\sigma$ ) y el tamaño del cristalito ( $D_v$ ) para las películas delgadas. Los valores de  $\sigma$  y del tamaño del cristalito, determinados del ajuste del modelo a los datos experimentales son reportados en la tabla 3.

**Figura 31.** Análisis de los difractogramas de películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  a tres temperaturas diferentes dentro del modelo W–H–ASM.



Los difractogramas medidos sobre películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre sustratos monocristalinos de  $\text{SrTiO}_3$ , calentados a temperaturas de 750 °C, 800 °C y 850 °C fueron analizados empleando el modelo W-H-EDM. El análisis permitió estimar los valores de la densidad de energía de deformación de red ( $u$ ) y los tamaños del cristalito ( $D_v$ ) para estas películas. Los resultados del proceso de ajuste del modelo a los datos experimentales se lista en la tabla 3.

**Figura 32.** Resultados del análisis de los difractogramas de películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  crecidas sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  empleando el modelo W–H–EDM.



En la tabla 3 se presenta un resumen de las propiedades mecánicas de las películas delgadas determinadas mediante la caracterización estructural por difracción de rayos X y el análisis de los datos experimentales dentro de la metodología desarrollada en el modelo de Williamson-Hall. Esta tabla permite visualizar algunas diferencias significativas entre los parámetros de las muestras analizadas en el presente trabajo.

**Tabla 3.** Cuadro comparativo de las propiedades mecánicas determinadas por medio de la aplicación de la metodología de Williamson-Hall a los datos experimentales de difracción de rayos X para películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre sustratos de zafiro (Z) y titanato de estroncio (S).

Propiedad	Muestras					
	750 Z	750 S	800 Z	800 S	850 Z	850 S
$E$ [GPa]	153	118	58	97	104	102
$\epsilon$ [ $10^{-3}$ ]	3,02	1,65	8,23	1,93	3,88	2,01
$\sigma$ [MPa]	496	151	129	128	348	153
$u$ [ $\text{kJ x m}^{-3}$ ]	846	264	2412	302	1197	271
$Dv$ [nm]	163	68	49	57	114	64

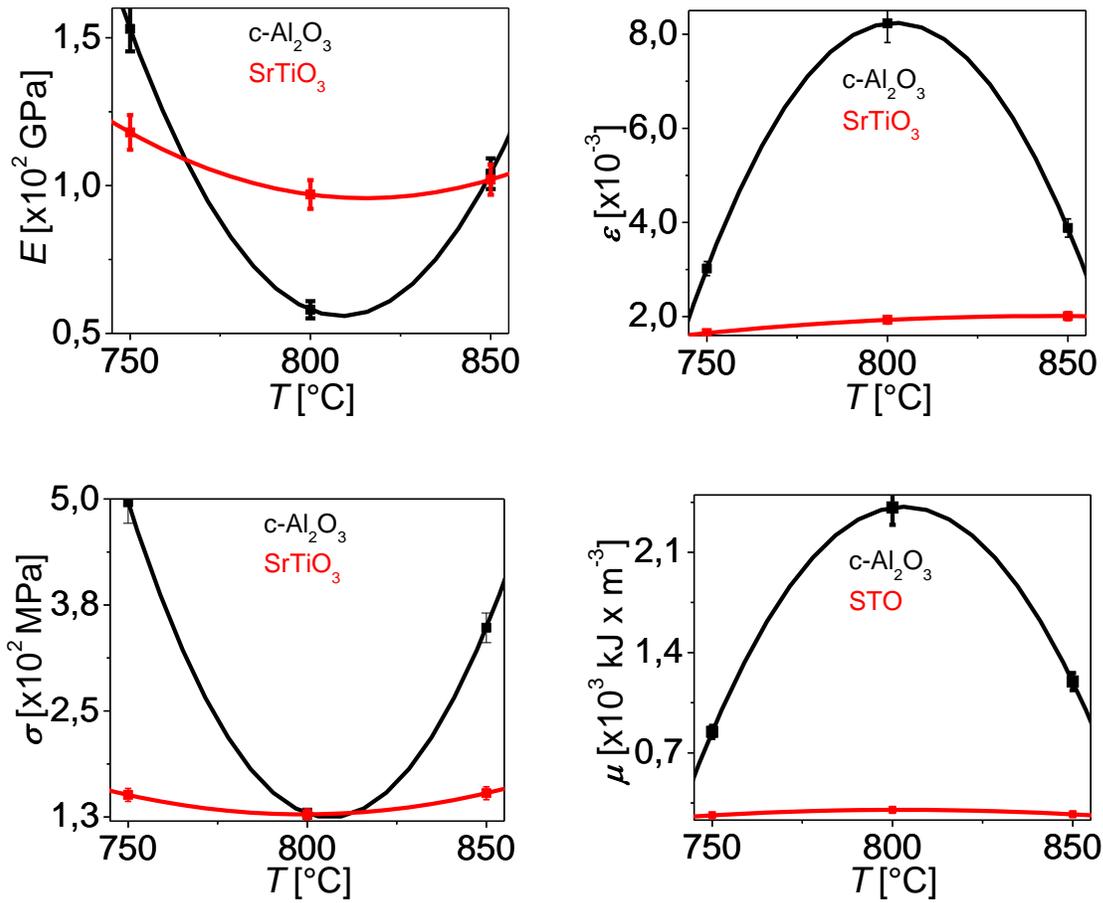
El módulo de Young reportado en la tabla 3 corresponde a un promedio aritmético de cuatro valores obtenidos de la siguiente manera: el primer valor se obtiene mediante la aplicación de la ecuación

$$E_{hk1} = \frac{\left[ h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left( \frac{a_1}{c} \right)^2 \right]^2}{s_{11} \left( h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right)^2 + s_{33} \left( \frac{a_1}{c} \right)^4 + (2s_{13} + s_{44}) \left( h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right) \left( \frac{a_1}{c} \right)^2}$$

propuesta para sistemas hexagonales y descrita en la referencia [31]. El segundo valor se obtiene a partir de la relación de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación lineal (dentro del límite elástico) planteada por la ley de Hook y determinada a través de la aplicación de la metodología diseñada por Williamson-Hall. Los valores tres y cuatro se estiman a partir del hecho que la densidad de energía de deformación de la red,  $u$ , apareciendo en la ley de Hook está involucrada en la relación lineal entre el esfuerzo y la deformación a través de las expresiones  $u = \varepsilon^2 E/2$  y  $u = \sigma^2/2E$ . Bajo estas consideraciones, el valor promedio del módulo de Young para las películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre sustratos monocristalinos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue 105 GPa. En turno, para las películas del material depositadas sobre sustratos monocristalinos de  $\text{SrTiO}_3$ , el módulo de Young fue de 105,7 GPa. Se aprecia que los valores obtenidos son muy cercanos al valor del material en bulk (97,83 GPa), calculado por mediciones de nanoindentación. El valor promedio para de la deformación de la red ( $\varepsilon$ ), en el rango de temperaturas de sustrato 750 °C-850 °C, para las películas depositadas sobre sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue  $5,04 \times 10^{-3}$  y  $1,86 \times 10^{-3}$  para las depositadas sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$ . El esfuerzo promedio ( $\sigma$ ) en las películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue 324 MPa y 144 MPa para películas crecidas sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$ . La densidad promedio de energía de deformación ( $u$ ) para las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  sobre  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue  $1485 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$  y  $279 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$  para las películas depositadas sobre  $\text{SrTiO}_3$ , es decir una quinta parte de la requerida para sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En la figura 33 se aprecia cómo fue la dependencia del módulo de Young, deformaciones, esfuerzos y densidad de energía con las temperatura de los distintos sustratos utilizados para el crecimiento de las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ .

**Figura 33.** Dependencia de las propiedades mecánicas de películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  con la temperatura de los sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$ .



En la tabla 4 se resumen los resultados obtenidos de las caracterizaciones del bulk y de las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  realizadas durante la ejecución del trabajo de tesis.

**Tabla 4.** Resumen de valores de propiedades estructurales y mecánicas obtenidas para la cobaltita  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  tanto en bulk como en película delgada.

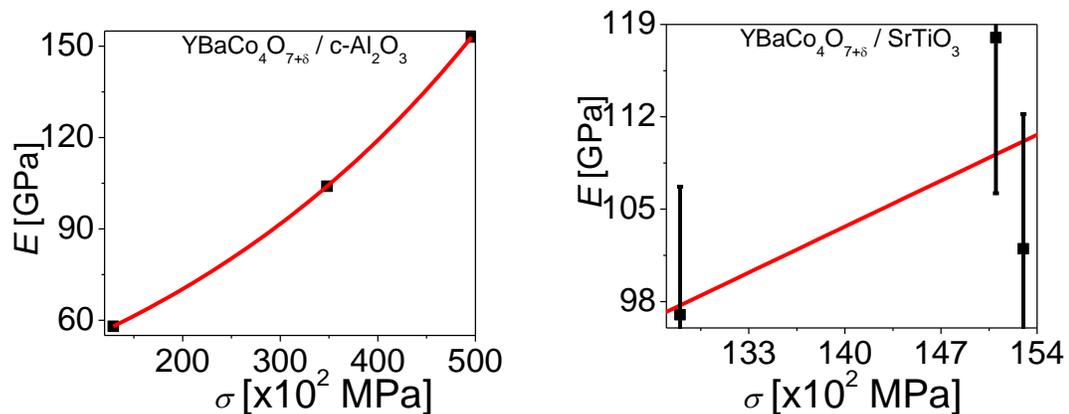
Muestra	Propiedad									
	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$\alpha_l$ [ $\times 10^{-6}$ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E$ [GPa]	$\nu$ [ $\times 10^{-3}$ ]	$\sigma$ [MPa]	$u$ [kJ $\times\text{m}^{-3}$ ]	$D_v$ [nm]	$\vartheta$	$H$ [GPa]
$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$	6,301	10,244	9,95	98						4,2
$\text{c-Al}_2\text{O}_3$	4,765	10,298	9,46					0,24		

SrTiO <sub>3</sub>	3,905	3,905	12,6						
TF/c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,347	10,505		189	5,04	324	1485	109	4,4
TF/SrTiO <sub>3</sub>	6,491	10,274		220	1,86	144	279	63	4,9

Con relación a las gráficas de la dependencia de las propiedades mecánicas con la temperatura de los sustratos, se observa que la variación del comportamiento de éstas es menor para las películas crecidas sobre los sustratos de SrTiO<sub>3</sub>, lo cual puede atribuirse a un mejor ajuste entre las redes cristalinas del material a crecer y del sustrato. Por ejemplo, dada la estructura cúbica del SrTiO<sub>3</sub> es probable que el material crezca a lo largo de la diagonal que en el presente caso sería energéticamente mas favorable. Otro factor que favorece el crecimiento sobre SrTiO<sub>3</sub> es la diferencia de aproximadamente el 21% entre el CET de la cobaltita y del sustrato de SrTiO<sub>3</sub> que da lugar a un crecimiento texturizado como se discutió previamente.

La figura 34 muestra la dependencia del módulo de Young con el valor del esfuerzo obtenido mediante la aplicación de la metodología de Williamson – Hall para películas de YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> crecidas sobre sustratos de c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub> respectivamente. En esta gráfica se observa que los datos obtenidos para las películas crecidas sobre c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ajustan mediante una función exponencial creciente de primer orden. Para las películas depositadas sobre SrTiO<sub>3</sub> los datos se ajustan mediante una línea recta con pendiente positiva y con barras de error del 10%.

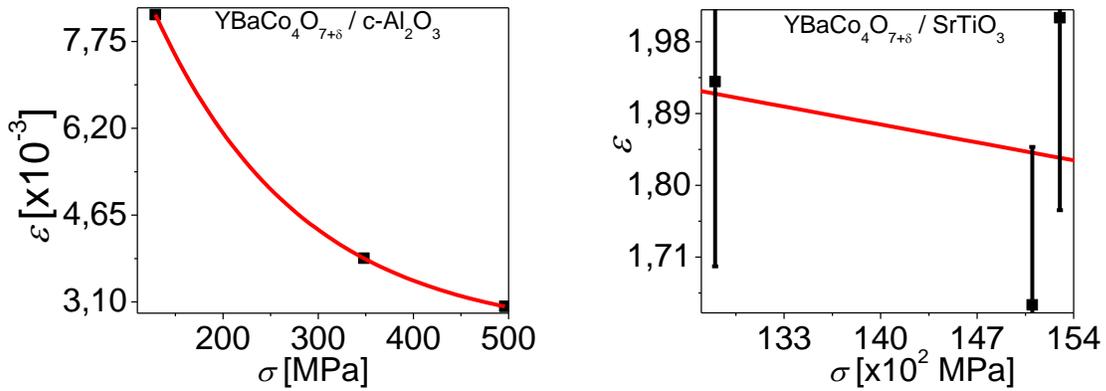
**Figura 34.** Dependencia del módulo de Young con los esfuerzos calculados en las películas delgadas de YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> depositado sobre los sustratos de c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub>.



La figura 35 muestra la dependencia de la deformación con esfuerzo obtenido mediante la aplicación de la metodología de Williamson – Hall para películas de YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> crecidas sobre los sustratos de c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub> respectivamente. En esta gráfica se aprecia que los datos obtenidos para las películas crecidas sobre c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ajustan mediante una función exponencial decreciente de primer orden. En turno, los datos

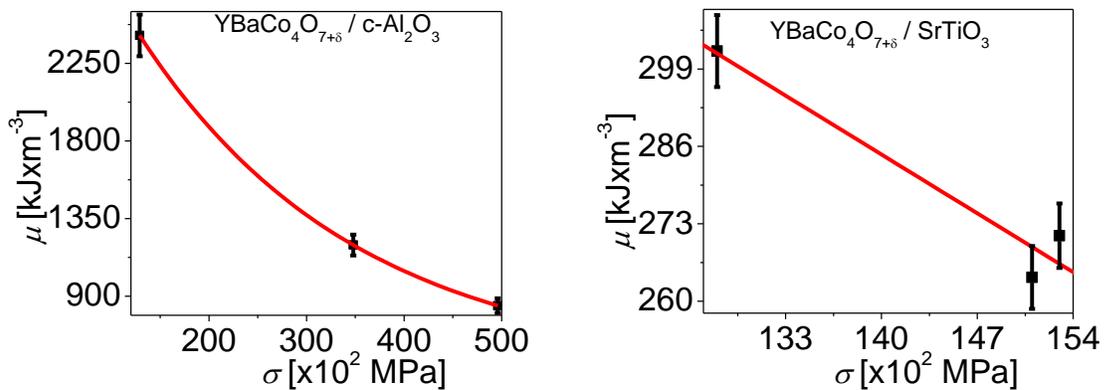
obtenidos para películas depositadas sobre  $\text{SrTiO}_3$  se ajustan mediante una línea recta con pendiente negativa y con barras de error del 12%.

**Figura 35.** Dependencia de la deformación con los esfuerzos calculados en las películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositado crecidas sobre los sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$ .



En la figura 36 se presenta la dependencia de la densidad de energía de deformación con los esfuerzos obtenidos mediante la aplicación de la metodología de Williamson – Hall para películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositada sobre sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  respectivamente. Es evidente que los datos obtenidos para las películas crecidas sobre  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  se pueden ajustar mediante una función exponencial decreciente de primer orden. Para las depositadas sobre  $\text{SrTiO}_3$  los datos se pueden ajustar mediante una función lineal con pendiente negativa y con barras de error del 2%.

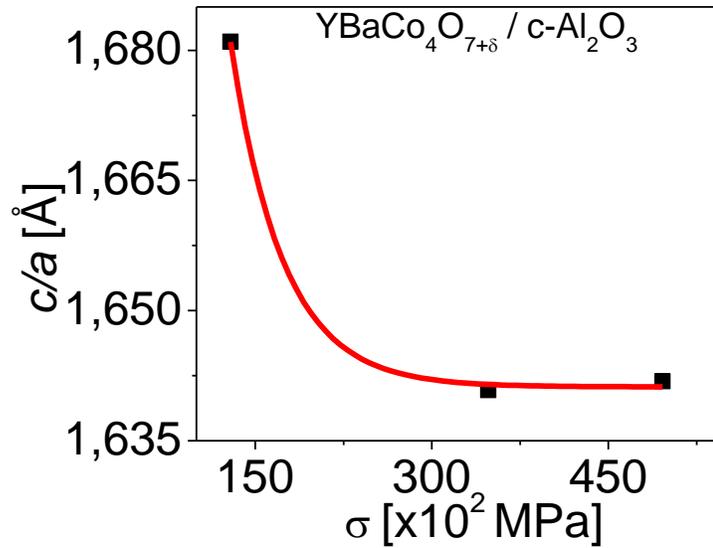
**Figura 36.** Dependencia de la densidad de energía de la deformación con los esfuerzos calculados en las películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre los sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$ .



En la figura 37 se gráfica la relación de los parámetros de la red cristalina  $c/a$  como función de los esfuerzos obtenidos mediante la aplicación de la metodología de

Williamson – Hall para películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositada sobre sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Es observado que los datos pueden ajustarse mediante una función exponencial decreciente de primer orden.

**Figura 37.** Dependencia de la relación  $c/a$  con los esfuerzos calculados en las películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositado sobre los sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



76      Determinación de propiedades estructurales y esfuerzos residuales de películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  depositadas sobre sustratos monocristalinos por técnica de pulverización catódica

---

## 5. Conclusiones y recomendaciones

### Conclusiones

Películas delgadas de la cobaltita  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  fueron crecidas exitosamente sobre sustratos monocristalinos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  utilizando la técnica de pulverización catódica dc. Las películas tuvieron orientaciones diferentes sobre los dos sustratos escogidos y la calidad cristalina fue dependiente de la temperatura del sustrato. Las propiedades estructurales fueron medidas por difracción de rayos X. Los resultados indicaron que la estructura de las películas es hexagonal, descrita dentro del grupo espacial  $\text{P6}_3\text{mc}$  con parámetros de red  $a = 6.300(6) \text{ \AA}$  y  $c = 10.244(3) \text{ \AA}$  para el material en bulk. Los resultados de microscopía electrónica y de fuerza atómica sugirieron que el mecanismo de crecimiento de las películas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  sobre sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{SrTiO}_3$  es Stranski-Krastanov. Además, resultados de mediciones WDS indicaron que la composición química de las películas es cercana al valor esperado de la fórmula estequiométrica. Los resultados de mediciones AFM mostraron una dependencia de la rugosidad con el espesor de la película siendo aproximadamente 10 nm para un espesor de 100 nm. Mediciones de los coeficientes lineales de expansión térmica de los sustratos y del target de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  sugirieron que estos parámetros deben considerarse en el análisis de los fenómenos de nucleación y crecimiento de películas delgadas sobre sustratos monocristalinos. Los resultados de estas mediciones también corroboraron la anisotropía del material y mostraron una relación entre el coeficiente de expansión térmica y el contenido de oxígeno en el material. Mediciones de nanoindentación permitieron estimar el valor del módulo de Young para  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  en bulk. El valor obtenido fue muy próximo a ese reportado para material superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . El valor de este coeficiente, que fue corroborado a mediante el análisis de los difractogramas usando la metodología propuesta por Williamson-Hall, no fue reportado en la literatura corriente sobre la cobaltita  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  hasta ahora. Adicionalmente, las mediciones de nanoindentación realizadas sobre una película depositada sobre un sustrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indicaron que la dureza obtenida en la película concuerda con la del material en bulk. Se comprobó que la metodología planteada por Williamson-Hall es una herramienta útil y versátil para analizar las propiedades mecánicas de materiales como los esfuerzos residuales. Por medio de la aplicación de esta metodología fue posible estimar el módulo de Young para las películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  estudiadas en el presente trabajo. También fue posible estimar los esfuerzos en las películas delgadas depositadas sobre los sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  a temperaturas de 750 °C y 850 °C. Se encontró que los valores de los esfuerzos en las películas crecidas sobre sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  fueron mayores que los encontrados para las películas crecidas sobre  $\text{SrTiO}_3$  bajo las mismas condiciones de deposición. Se pudo evidenciar como las propiedades mecánicas relacionadas con el módulo de Young, la deformación, la densidad de energía de deformación y los esfuerzos cambiaron de una manera más abrupta para las películas

crecidas sobre los sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  comparadas con esas encontradas para las películas depositadas sobre  $\text{SrTiO}_3$ . La variación de los esfuerzos residuales de películas depositadas sobre sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a temperaturas diferentes, como función del módulo de Young mostró un comportamiento exponencial creciente de primer orden. En turno, el comportamiento para las películas depositadas sobre  $\text{SrTiO}_3$  fue lineal con pendiente positiva. La deformación y la densidad de energía de deformación mostró un comportamiento exponencial decreciente de primer orden para las películas depositadas sobre sustratos de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  y lineal, con pendiente negativa, para las películas depositadas sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$ . Finalmente, la relación  $c/a$  de películas crecidas sobre  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostró una dependencia exponencial decreciente de primer orden con los esfuerzos.

## Recomendaciones

En un trabajo posterior se debe considerar el estudio de los esfuerzos residuales en películas delgadas de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ , crecidas sobre sustratos monocristalinos, por medio de la técnica de radiación sincrotrón. Esta técnica permitirá validar los resultados presentados en el presente trabajo. También es importante realizar estudios sobre heteroestructuras, involucrando el material estudiado con el propósito de determinar la influencia de los esfuerzos sobre las propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas.

## Bibliografía

- [1] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, *Nature (London)* **422** (2003) 53.
- [2] J. Perez, J. Garcia, J. Blasco, and J. Stankiewicz, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 2401.
- [3] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56** (1997) R12685.
- [4] P. M. Raccach and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **155** (1967) 932.
- [5] A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii, and G. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 026401.
- [6] T. Vogt, P.M. Woodward, P. Karen, B.A. Hunter, P. Henning, A.R. Moodenbaugh, *Phys. Rev. Lett.* **84** (13) (2000) 2969.
- [7] M. Valldor and M. Andersson: *Solid State Sci.* **4** (2002) 923.
- [8] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinskii, D.V. Karpinsky, V.M. Dobryanskii, V.V. Sikolenko, A.M. Balagurov, *JETP Lett.* **89** (2009) 319.
- [9] V. I. Gatal'skaya, H. Dabkowska, P. Dube, J. E. Greedan, and S. V. Shiryayev, *Physics of the Solid State* **49** (2007) 1125.
- [10] L.W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh, *Materials Science and Engineering R* **68** (2010) 89.
- [11] M. Marlo, V. Milman, *Phys. Rev. B* **63** (2000) 2899.
- [12] Martin Valldor and Magnus Andersson. The structure of the new compound  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  with a magnetic feature. *Solid State Sciences* 4 (2002) 923-931.
- [13] Martin Valldor. Syntheses and structures of compounds with  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ -type structure. *Solid State Sciences* 6 (2004) 251–266.
- [14] E.V. Tsipis, D.D. Khalyavin, S.V. Shiryayev, K.S. Redkina, P. Núñez. Electrical and magnetic properties of  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ . *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 33–38.

- [15] Ekaterina V. Tshipis, Vladislav V. Kharton, Jorge R. Frade, Pedro Núñez. High-temperature transport and electrochemical properties of  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ . *J. Solid State Electrochem* (2005) 9: 547–557.
- [16] J.L. Izquierdo, J.F. Montoya, A. Gómez, C. Paucar, O. Morán. Aspects of electronic transport in  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  pellets. *Solid State Sciences* 12 (2010) 2073-2078.
- [17] J.L. Izquierdo, J.F. Montoya, A. Gómez, O. Arnache, T. Wolf, O. Morán. Possible ferrimagnetic ordering in  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  single-crystals at low temperatures. *Solid State Communications* 150 (2010) 1951\_1954.
- [18] J.F. Montoya, J.L. Izquierdo, J.D. Causado, A. Bastidas, D. Nisperuza, A. Gómez, O. Arnache, J. Osorio, J. Marín, C. Paucar, O. Morán. Optical characterization of sputtered  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  thin films. *Solid State Sciences* 13 (2011) 310-313.
- [19] J.F. Montoya, J.L. Izquierdo, A. Gómez, O. Arnache, J. Osorio, J. Marín, C. Paucar, O. Morán. Study of  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  thin films grown by sputtering technique on (1012)-oriented sapphire substrates. *Thin Solid Films* 519 (2011) 3411–3416.
- [20] A. Galeano, J.L. Izquierdo, J.F. Montoya, O. Morán, O. Arnache, W. Saldarriaga. Comparative Study of the Electronic Transport in  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  Thin Films Grown on Different Substrates. *J. Supercond Nov Magn.* (2013) 26: 2265–2268
- [21] A. Gómez, D. Fuchs, O. Morán. Growing of  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  thin films on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  substrates by means of the pulsed laser deposition technique. *Thin Solid Films* 545 (2013) 140–144.
- [22] R. Nithya, S. Tripura Sundari, T. Geetha Kumary, Sharat Chandra, Awadhesh, Mani, S. Dash and V. Sankara Sastry. Evolution of temperature dependent properties of oriented  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  thin films. *AIP Conf. Proc.* 1447, 933 (2012); doi: 10.1063/1.4710309.
- [23] Bharat Bhushan and Xiaodong Li. Nanomechanical characterisation of solid surfaces and thin films. *International Materials Reviews* 2003 Vol. 48 No. 3. pp. 125-164.
- [24] Nina Orlovskaya, Mykola Lugovy, Siddhartha Pathak, David Steinmetz, John Lloyd, Laura Fegely, Miladin Radovic, E. Andrew Payzant, Edgar Lara-Curzio, Larry F. Allard, Jakob Kuebler. Thermal and mechanical properties of  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$  perovskites. *Journal of Power Sources* 182 (2008) 230–239.
- [25] Milton Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press. New York, 1992. 742 p.
- [26] Bharat Bhushan. Editor. *Nanotribology and Nanomechanics. An Introduction*. 2nd edition. 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1530 p.
- [27] B.D. Cullity. *Elements Of X-Ray Diffraction*. Second Edition. 1978 Addison-Wesley Publishing Company Inc. Ch. 16. pp. 447-478.

- [28] Milton Ohring. Engineering materials science. 1995 Academic Press, Inc. Ch. 7. pp. 299-370.
- [29] U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A. C. Vermeulen and E. J. Mittemeijer. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. *J. Appl. Cryst.* (2005). 38, 1–29.
- [30] Li, Han, and Joost J. Vlassak. Determining the elastic modulus and hardness of an ultrathin film on a substrate using nanoindentation. *Journal of Materials Research* (2009) 24(3): 1114-1126.
- [31] K. Venkateswarlu, A. Chandra Bose, N. Rameshbabu X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite. *Physica B* 405 (2010) 4256–4261.
- [32] D. Tripathi · T. K. Dey. Thermal Conductivity of n-Aluminium Nitride-Added MgB<sub>2</sub> Superconductor in Normal and Superconducting State. *J Supercond Nov Magn* (2014) 27: 2011–2021.
- [33] C. Rabbow. H. Muller-Buschbaum, *Z. Anorg. Alleg. Chem.* 620 (1994) 527 – 530.
- [34] H. S. Hao. Cui, C. Q. Chen, L. J. Pan, J. Hu, X. Hu, *Solid State Ionics* 177 (2006) 631.
- [35] M. Karpinnen. H. Yamauchi, S. Otani, T. Fujita, T. Motohashi, Y. H. Huang, M. Valkeapää and H. Fjellvag, *Chem. Mater* 18 (2006) 490.
- [36] V. Tshipis, V. V. Kharton and J. R. Frade, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1823.
- [37] O. Chmaissem, Z. Zheng, A. Huq, P. W. Stephens and J. F. Mitchell, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 664.
- [38] D. L. Smith, “Thin-film deposition: principles and practice” Mc Graw-Hill (1995).
- [39] K. Wasa, S. Hayakawa, “Handbook of sputter deposition technology” Noyes Publications (1992).
- [40] Kazuo Sato, Mitsuhiro Shikida, Masanori Yamasaki, and Tetsuo Yoshioka. Micro Tensile-Test System Fabricated On A Single Crystal Silicon Chip. *IEEE* 0-7803-2985-6/96, 1996. pp. 360-364.
- [41] Milton Ohring. *The Materials Science of Thin Films.* Academic Press. New York, 2002.
- [42] Juan Manuel Meza, Cesar A. Chaves, Juan Manuel Vélez. Técnicas de Indentación: Medición de Propiedades Mecánicas en Cerámicas. *Dyna*, Año 73, Nro. 149, pp. 81-93. 2006.

- [43] Rustum Roy, D.K. Agrawal, and H.A. McKinstry. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1989. 19:59-81.
- [44] William D. Nix. *Mechanical Properties of Thin Films. Materials Science and Engineering*, 353, pp. 1-310, 2005.
- [45] U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A.C. Vermeulen and E.J. Mittemeijer. *Stress Analysis of Polycrystalline Thin Films and Surface Regions by X-ray Diffraction. Journal of Applied Crystallography. Topical Reviews.* 38, pp. 1-29, 2005.
- [46] Viktor M. Hauk and Eckard Macherauch. *A Useful Guide for X-Ray Stress Evaluation (XSE), Advances in X-Ray Analysis*, 27, pp. 81-99. 1983
- [47] Mario Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Sattering. Wiley – VHC Verlag GmbH & Co. KGaA. Ch. 6. pp. 239 – 291. 2006.*
- [48] D.L. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*, McGraw Hill, San Francisco, 1995.
- [49] Samuli Räsänen, Ph.D Thesis, (2012)
- [50] V. Caignaert, A. Maignan, V. Pralong, S. Hebert, D. Pelloquin, *Solid State Sciences* **8** (2006) 1160