

**ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA
ATMOSFÉRICO Y SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL PARA LA
FABRICACIÓN DE BLANCOS DE TiO₂ PARA DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR ASISTIDA
POR PLASMA CON SPUTTERING**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAGÍSTER EN FÍSICA APLICADA

PRESENTADA POR: DANIELA JARAMILLO RAQUEJO
INGENIERA FÍSICA – UNIVERSIDAD EAFIT

TESIS DIRIGIDA POR: CLAUDIA CONSTANZA PALACIO ESPINOSA
MAGÍSTER EN CIENCIA DE MATERIALES – UNIVERSIDAD DE LIMOGES (FRANCIA)
DOCTOR EN CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE LIMOGES (FRANCIA)

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FÍSICAS
ESCUELA DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD EAFIT
MEDELLÍN, 2019

AGRADECIMIENTOS

A la profesora del Departamento de Ciencias Físicas de la Universidad EAFIT, Claudia Constanza Palacio Espinosa, por dirigir este trabajo de grado.

A mis profesores de carrera y maestría, en especial al profesor Mauricio Arroyave Franco, que me han aportado tanto para formarme como profesional y persona. Y a mis compañeros Javier Hernández Higueta, Luis Guillermo Angarita Gutiérrez y Efraín Gómez Méndez, por el acompañamiento y amistad.

A la profesora de la Facultad de Ciencias y Técnicas de la Université de Limoges, Hélène Ageorges, por la orientación durante la pasantía de investigación.

A la Universidad EAFIT por el soporte institucional que ofrecieron a mí y al proyecto y en especial a la línea de procesamiento de materiales por plasma del Grupo de Investigación en Electromagnetismo Aplicado (GEMA). También al Laboratorio de Modelos y Soldaduras y al Laboratorio de Suelos y Concretos de la Universidad EAFIT, por prestar sus equipos para la ejecución de este proyecto.

Al programa Jóvenes Investigadores Convocatoria 761 del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia (Colciencias), por el soporte económico con el que pude adelantar los estudios de maestría sin dificultades.

A la Université de Limoges, en especial al grupo IRCER – Institut de Recherche sur les Céramiques UMR CNRS 7315, por posibilitar la realización de parte de este trabajo en su Laboratorio de Ciencia de Procesos Cerámicos y Tratamiento de Superficies.

A la Universidad de Antioquia, en especial al Grupo de Investigación en Materiales Cerámicos y Recubrimientos (GIMACYR), por permitirme realizar algunos ensayos en su Laboratorio de Cerámicos.

Finalmente, toda mi gratitud a mis padres, Adriana y Darío, pues les debo lo que soy y lo que he hecho. Y a Valentina, Marco y Germán, por los cariños que le han dado al trabajo y a mí.

CONTENIDO

	pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1 RESUMEN	12
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	15
1.4 OBJETIVOS	16
1.4.1 General.....	16
1.4.2 Específicos	16
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 MAGNETRÓN SPUTTERING	17
2.1.1 Blancos o targets.....	18
2.2 DIÓXIDO DE TITANIO.....	21
2.3 SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL	24
2.4 PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA.....	25
3. METODOLOGÍA.....	28
3.1 SELECCIÓN DE LAS TÉCNICAS PARA LA FABRICACIÓN DE BLANCOS DE UNA COMPOSICIÓN ESPECÍFICA.....	29
3.2 SELECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA	31
3.3 FABRICACIÓN DE BLANCOS POR SINTERIZACIÓN	32
3.3.1 Prueba de conceptos	32
3.3.2 Diseño Box-Behnken	35
3.4 FABRICACIÓN DE BLANCOS POR APS.....	36
3.4.1 Prueba de conceptos	37
3.4.2 Diseño Box-Behnken	38
3.5 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.....	39
3.5.1 Ensayos de pulverización	40
3.6 CARACTERIZACIÓN.....	42
3.6.1 Porcentaje de defectos de los blancos.....	43
3.6.2 Resistividad de los blancos fabricados por sinterización	44
3.6.3 Velocidad de deposición	45

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	47
4.2 PRUEBAS DE CONCEPTOS PARA ANALIZAR LOS PARÁMETROS DE FABRICACIÓN DE BLANCOS	50
4.2.1 Sinterización convencional.....	50
4.2.1.1 Distribución de la presión y de la materia prima en la matriz de compactación.....	50
4.2.1.2 Distribución de tamaños de partícula	52
4.2.1.3 Morfología de las partículas y composición en fases	56
4.2.1.4 Aglutinante	57
4.2.1.5 Presión de compactación	58
4.2.1.6 Temperatura máxima de calentamiento.....	60
4.2.1.7 Tasa de calentamiento	63
4.2.1.8 Tiempo de sostenimiento	66
4.2.1.9 Atmósfera de sinterización	69
4.2.1.10 Dopaje	71
4.2.1.11 Repetibilidad a corto plazo	74
4.2.1.12 Composición en fase de los blancos.....	75
4.2.1.13 Comparación del porcentaje de defectos con la densidad de algunos blancos.....	77
4.2.2 APS	78
4.2.2.1 Distribución de tamaños de partícula	78
4.2.2.2 Distancia entre el inyector y el eje de proyección y flujo del gas de arrastre	80
4.2.2.3 Proporción entre el gas primario y secundario.....	82
4.2.2.4 Corriente en el arco eléctrico.....	84
4.2.2.5 Distancia de proyección	86
4.2.2.6 Repetibilidad a corto plazo	86
4.2.2.7 Composición en fase de los blancos.....	87
4.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE FABRICACIÓN DE BLANCOS.....	89
4.3.1 Selección de los parámetros para los análisis estadísticos	91
4.3.2 Análisis ANOVA de los modelos Box-Behnken para el porcentaje de defectos.....	94
4.3.3 Optimización de las características de los blancos con base en superficies de respuesta.....	95
4.3.4 Comparación de los blancos fabricados con diferentes técnicas de fabricación y metodologías de estudio de las técnicas	96

4.4 PRUEBAS DE PULVERIZACIÓN POR MAGNETRÓN SPUTTERING DE ALGUNOS BLANCOS.....	98
4.4.1 Tasas de deposición	99
4.4.2 Topografía de las películas depositadas a partir de los blancos con menores porcentajes de defectos microestructurales	101
4.4.3 Fracturas de los blancos después de los procesos de pulverización	102
5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	103
5.1 CONCLUSIONES	103
5.2 PRODUCTOS ACADÉMICOS.....	108
5.2.1 Artículos publicados o sometidos	108
5.2.2 Participaciones en eventos científicos	108
5.3 TRABAJOS FUTUROS.....	109
5.4 RECOMENDACIONES.....	110

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Gráfica circular sobre los principales métodos o procesos reportados en la literatura para la obtención de blancos.	20
Figura 2. Diagrama de fases del sistema Ti-O (tomado de [43]).....	23
Figura 3. Esquema del proceso de sinterización: (a) prensado (modificado de [46]) y (b) sinterización (modificado de [47]).	24
Figura 4. Esquema de la técnica APS (modificado de [54]).	27
Figura 5. Fotografías de: (a) un compacto conformado en una pieza del polvo Metco 102, (b)-(c) añadir excesivo aglutinante al polvo DuPont R-902 y (d) usar una cantidad aceptable de aglutinante.	34
Figura 6. Fótografías de: (a) un compacto en verde, (b) un compacto sinterizado o blanco unido al backplate, (c) un blanco elaborado por APS separado del sustrato de acero y (d) un blanco elaborado por APS unido al backplate.	41
Figura 7. Micrografías y binarizaciones para la cuantificación de los defectos de los blancos: (a)-(c) sinterizados (200X), y (b)-(d) fabricados por APS (150X), M: material principal, I: impureza, D: defecto, R: resina y S: sustrato.	44
Figura 8.(a) Fotografía del montaje para la medición de la resistencia de los blancos en la estimación de la resistividad eléctrica y (b) esquema de la configuración (tomado de [81]). ...	45
Figura 9. DTP de las materias primas.....	47
Figura 10. Micrografías a 250X de los polvos: (a) DuPont R-902, (b) Metco 6231A, (c) Metco 102 y (d) Amdry 6510.....	47
Figura 11. Patrones de DRX y análisis cualitativo de las materias primas.	48
Figura 12. Curva de CDB de las materias primas Metco 6231A (azul) y Metco 102 (rojo).	49
Figura 13.Curva de TG de las materias primas Metco 6231A (azul) y Metco 102 (rojo).....	49
Figura 14.(a) Esquema del perfil de densidad en verde a través del volumen de los compactos, (modificada de [46]) y (b) fotografía de un compacto en verde fabricado.....	51
Figura 15.(a) Esquemas de los defectos típicos en la compactación de polvos y (b) fotografías de los defectos en un compacto y (c) los rastros de un defecto.	51
Figura 16. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos sinterizados a partir los polvos: (a) Metco 102, (b) Amdry 6510 y (c) DuPont R-902, M: material principal, PA: poro aislado, C: canal e I: impureza.....	52

Figura 17. Micrografías a 1000X de la sección transversal de los blancos sinterizados a partir de los polvos: (a) Metco 102, (b) Amdry 6510 y (c) DuPont R-902, M: material principal, PA: poro aislado, C: canal e I: impureza.....	53
Figura 18. Mapas de rayos X a 1000X del Al, O y Ti (a, b y c respectivamente) en la sección transversal de un blanco sinterizado a partir del polvo DuPont R-902.....	55
Figura 19. Micrografías de: (a) la sinterización (modificada de [87]) y la sección transversal de (b) partículas aglomeradas y sinterizadas y (c) fundidas y trituradas (tomadas de [88]).....	56
Figura 20. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos sinterizados a partir de los polvos: (a) Metco 6231A y (b) Amdry 6510.	57
Figura 21. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo Metco 6231A y diferentes aglutinantes.	58
Figura 22. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 y diferentes presiones de compactación.	59
Figura 23. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 y diferentes temperaturas de calentamiento.	60
Figura 24. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo esferoidal y diferentes temperaturas de calentamiento.	61
Figura 25. Curvas de expansión térmica de las materias primas Metco 102 y Metco 6231A. .	62
Figura 26. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal y diferentes temperaturas de calentamiento por 3 horas.....	62
Figura 27. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal y diferentes temperaturas de calentamiento por 4 horas.....	63
Figura 28. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal y diferentes tasas de calentamiento hasta 1150 °C.....	64
Figura 29. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal y diferentes tasas de calentamiento hasta la isoterma de 1 hora a 1450 °C.....	64
Figura 30. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal y diferentes tasas de calentamiento hasta la isoterma de 2 horas a 1450 °C...	65
Figura 31. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal a 5 °C/min y diferentes tiempos de sostenimiento a 1450 °C.....	66
Figura 32. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal a 10 °C/min y diferentes tiempos de sostenimiento a 1450 °C.....	67
Figura 33. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo esferoidal a 5 °C/min y diferentes tiempos de sostenimiento a 1200 °C.....	68

Figura 34. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal a 5 °C/min y diferentes tiempos de sostenimiento a 1200 °C.....	68
Figura 35. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal a 1 °C/min y diferentes tiempos de sostenimiento a 1150 °C.....	69
Figura 36. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal y usando diferentes atmósferas de sinterización.	70
Figura 37. Sección transversal a una magnificación de 1000X de un blanco fabricado a partir del polvo bimodal en atmósfera de aire con argón: (a) micrografía y mapas de rayos X del Ti, Al y O (b, c y d respectivamente).....	71
Figura 38. Línea de tendencia de las medidas de resistencia realizadas al blanco fabricado a partir del polvo bimodal en atmósfera de aire con argón.....	71
Figura 39. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal con y sin dopaje del 3 % p/p de Nb ₂ O ₅ y en atmósfera de aire.	72
Figura 40. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados en atmósfera de argón con aire a partir del polvo bimodal con y sin dopaje del 3 % p/p de Nb ₂ O ₅	73
Figura 41. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados a partir de TiO ₂ submicrométrico sin y con dopaje del 3 % p/p de Nb ₂ O ₅ y sinterizados en atmósfera de aire a de 10 °C/min hasta 1200 °C y con un tiempo de sostenimiento de 3 horas (tomado de [52]).	73
Figura 42. Mapas de rayos X a 1000X del Ti, Al, Nb y O (a, b, c y d respectivamente) de la sección transversal de un blanco fabricado a partir del polvo bimodal con dopaje del 3 % p/p de Nb ₂ O ₅ en atmósfera de aire con argón.	74
Figura 43. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal usando los mismos parámetros de sinterización.	75
Figura 44. Patrones de DRX y análisis cualitativo de blancos fabricados con diferentes polvos y parámetros de procesamiento por sinterización convencional.....	76
Figura 45. Fotografías de: (a) compactos en verde y (b) blancos sinterizados fabricados a partir de los polvos de la marca Oerlikon Metco.....	76
Figura 46. Micrografías a 200X de blancos fabricados con diferentes parámetros de procesamiento por sinterización convencional.	78
Figura 47. Micrografías a 250X de la sección transversal de blancos proyectados a partir de los polvos: (a) Metco 102 y (b) Amdry 6510 por APS, M: material principal, I: impureza y D: defecto.....	79
Figura 48. Micrografía a 1000X de la sección transversal de un blanco proyectado, M: material principal, I: impureza y D: defecto.....	79

Figura 49. Esquema de la inyección al jet de plasma de un polvo con dos tamaños de partículas (modificado de [94]).	80
Figura 50. Fotografías de la proyección del polvo Metco 102 sobre placas y usando diferentes flujos del gas de arrastre y distancias entre el inyector y el eje de proyección, (a) 5 y (b) 7 mm.	81
Figura 51. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 con diferentes flujos del gas de arrastre a (a) 200X y (b) 140X, R: resina y S: sustrato.	82
Figura 52. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados a una distancia de 100 mm usando 650 A y diferentes relaciones de gases primario/secundario a (a) 200X y (b) 100X.	83
Figura 53. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados a una distancia de 70 mm usando 525 A y diferentes relaciones de gases primario/secundario a (a) 130X y (b) 100X.	84
Figura 54. Micrografías a 130X de la sección transversal de blancos fabricados a una distancia de 70 mm usando una relación de 50/10 y diferentes corrientes en el arco eléctrico.	85
Figura 55. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados a una distancia de 100 mm usando una relación de 40/20 y diferentes corrientes eléctricos a (a) 250X y (b) 200X....	85
Figura 56. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados usando una relación de 46/14 y diferentes distancias de proyección a (a) 500X y (b) 250X, R: resina, S: sustrato, D: defecto y M: material proyectado.	87
Figura 57. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados usando una relación de 40/20 y diferentes distancias de proyección a (a) 130X y (b) 140X.	87
Figura 58. Micrografías a 140X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 usando los mismos parámetros de proyección.	88
Figura 59. Patrones de DRX y análisis cualitativo de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 y diferentes parámetros proyección.	88
Figura 60. Superficies de respuesta del efecto combinado sobre el porcentaje de defectos del TI y TE cuando la TA es 5 °C/min (a) y de la DI y CO cuando el PA es 50/10 (b).	96
Figura 61. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados con diferentes técnicas de fabricación y metodologías de estudio de las técnicas a (a-c) 200X, (b) 130X y (d) 150X..	97
Figura 62. Imágenes de AFM de la topografía de la película depositada a partir del blanco sinterizado con el menor porcentaje de defectos, (a) vista superior y (b) perfil transversal. .	100

Figura 63. Imágenes de AFM de la topografía de la película depositada a partir del blanco con el menor porcentaje de defectos proyectado por APS, (a) vista superior y (b) perfil transversal.	100
Figura 64. Imágenes de AFM a un barrido de 10 μm de la topografía de las películas depositadas a partir de los blancos con los menores porcentajes de defectos fabricados por: (a) sinterización y (b) APS.....	101
Figura 65. Micrografías a 1000X de la superficie pulida de blancos fabricados por: (a) sinterización convencional y (b) APS.....	102
Figura 66. Fotografías de blancos después de los procesos de pulverización: (a) fabricado por sinterización, (b) fabricado por APS y (c) un blanco comercial.	102
Figura 67. Ejemplo de una muestra preparada adecuadamente para la cuantificación del porcentaje de defectos, magnificación 200X, V: poros, O: óxido y G: residuo del granallado (tomada de [80]).	120
Figura 68. Efecto halo en la determinación del porcentaje de defectos de los blancos fabricados por APS cuando se usa microscopio óptico y magnificación de 200X.	121
Figura 69. Microscopías óptica y MEB con magnificaciones de 200X de la misma zona de la sección transversal de un blanco fabricado por APS.	122
Figura 70. Micrografías de los blancos con menor porcentaje de defectos fabricados: por sinterización a (a) 200X con microscopio óptico y con MEB a (c) 500X y (e) 1000X y por APS con MEB a (b) 130X, (d) 500X y (f) 1000X.	123
Figura 71. $P(-z\alpha/2 < Z < z\alpha/2) = 1-\alpha$ (tomada de [101]).	126
Figura 72. Suma de cuadrados ilustradas: (a) SS y (b) SST (tomada de [101]).	131

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Condiciones reportadas en la literatura para la fabricación de blancos de TiO ₂ por sinterización convencional.	26
Tabla 2. Algunas condiciones reportadas en la literatura sobre la fabricación de recubrimientos gruesos de TiO ₂ por APS.	28
Tabla 3. Resultados para la selección de la composición.	29
Tabla 4. Resultados para la selección de las técnicas de fabricación de blancos.	30
Tabla 5. Materia prima: codificación, DTP, morfología de las partículas y composición.	31
Tabla 6. Parámetros experimentales evaluados del proceso de sinterización convencional. ..	33
Tabla 7. Parámetros y niveles seleccionados para el diseño Box-Behnken de sinterización. .	35
Tabla 8. Diseño Box-Behnken para la técnica de sinterización convencional.	36
Tabla 9. Parámetros experimentales evaluados del proceso APS.	37
Tabla 10. Parámetros y niveles seleccionados para el diseño Box-Behnken de APS.	39
Tabla 11. Diseño Box-Behnken para la técnica APS.	39
Tabla 12. Parámetros experimentales para las pulverizaciones de los blancos fabricados.	40
Tabla 13. Composición de las materias primas en porcentaje en peso de los elementos.	48
Tabla 14. Resumen de los efectos individuales de la variación de algunos de los parámetros de la técnica de sinterización sobre los porcentajes de defectos de los blancos, C: columna. 92	
Tabla 15. Resumen de los efectos individuales de la variación de algunos de los parámetros de la técnica APS sobre los porcentajes de defectos de los blancos, C: columna.	93
Tabla 16. ANOVA del modelo de la sinterización convencional para el porcentaje de defectos.	94
Tabla 17. ANOVA del modelo de APS para el porcentaje de defectos.	95
Tabla 18. Factores y respuestas estimadas por los modelos Box-Behnken para la fabricación de blancos.	96

1. INTRODUCCIÓN

1.1 RESUMEN

La elaboración de recubrimientos delgados de alto desempeño por técnicas de deposición física asistidas por plasma (*Plasma Assisted Physical Vapour Deposition*, PAPVD), como es el caso de la deposición sputtering, se ha constituido en una de las técnicas de mayor relevancia para el avance de materiales tecnológicos y de aplicaciones industriales especiales, debido a la facilidad de depositar capas delgadas de composiciones químicas con alto nivel de precisión, pureza y estructuras adecuadas a requerimientos específicos. La síntesis de dichos recubrimientos por estas técnicas requiere la utilización de materiales de insumo, entre ellos los denominados blancos o *targets* los cuales se adquieren a través de proveedores especializados y en mercados internacionales.

La literatura científica referente a la producción de recubrimientos por PAPVD reporta resultados de investigaciones en relación con la síntesis de los blancos [1]–[5] para posteriormente ser incorporados a los procesos de elaboración de los recubrimientos, lo cual evidencia la viabilidad de fabricación a nivel de laboratorio de estos insumos. Por lo anterior, este trabajo estuvo enfocado en la exploración de los diferentes procesos de síntesis de blancos que se reportan en la literatura y establecer comparaciones con métodos de síntesis disponibles en el medio para fabricar blancos que posteriormente puedan emplearse en la deposición de recubrimientos por magnetron sputtering en la línea de procesamiento de materiales por plasma del grupo GEMA.

Con base en la revisión del estado del arte se seleccionó fabricar blancos de dióxido de titanio (TiO_2), uno de los sistemas cristalinos más investigados en la ciencia de superficies de óxidos funcionales [6]. Su fase cristalina rutilo es ampliamente utilizada en aplicaciones ópticas, tribológicas, microelectrónicas y en la conversión de energía solar. Y la fase anatasa es usada en tecnologías de auto-limpieza, anti-empañamiento, auto-esterilización, biomédicas y fotocatalíticas [6]–[9].

Se seleccionaron para la fabricación de blancos las técnicas: proyección térmica por plasma atmosférico (*Atmospheric Plasma Spraying*, APS) y sinterización convencional, y se emplearon polvos comerciales de óxidos de titanio para estudiar las condiciones de

procesamiento requeridas para obtener blancos de TiO_2 por estas técnicas, con propiedades físicas y químicas adecuadas para que sirvieran como fuente de material de recubrimientos fabricados por técnicas de PAPVD con aplicaciones tecnológicas y médicas.

Los parámetros de procesamiento de la técnica de sinterización convencional que se estudiaron fueron: la distribución de la materia prima y la presión en la matriz de compresión, la distribución de tamaños de partícula de la materia prima, la morfología de las partículas, el aglutinante, la presión aplicada, la tasa de calentamiento, la temperatura máxima de calentamiento, el tiempo de sostenimiento, la atmósfera de sinterización y el dopaje. Asimismo, los parámetros de la técnica APS que se estudiaron fueron el flujo del gas de arrastre de las partículas y distancia entre el inyector y el eje de proyección, la distribución de tamaños de partícula de la materia prima, la proporción entre el gas primario y secundario, la corriente en el arco eléctrico y la distancia de proyección. En los estudios se evaluó en la sección transversal de los blancos el contenido de defectos microestructurales, poros y grietas que se resuelven con una magnificación de 140X a 200X, y en algunos casos la composición elemental y en fases cristalinas, resistividad eléctrica y densidad de los blancos.

Se emplearon diseños de experimentos Box-Behnken de tres factores y superficies de respuesta para diseñar y fabricar blancos con el menor porcentaje de defectos microestructurales a partir de condiciones de procesamiento propuestas por los modelos. Los porcentajes de defectos microestructurales más bajos de los blancos fabricados en este trabajo fueron de 0.41 ± 0.30 % para los blancos proyectados y 0.05 ± 0.04 % para los blancos sinterizados y permiten confirmar las ventajas de la técnica de sinterización y las limitaciones de la técnica APS en términos de la homogeneidad microestructural.

Las pruebas de pulverización de algunos de los blancos fabricados permitieron identificar que la baja resistividad, alta microdureza Vickers y mayor porcentaje de defectos microestructurales de los blancos fabricados por APS les permite soportar mayores potencias durante los procesos de pulverización así como durar al menos un proceso más que los blancos sinterizados, sin embargo, los blancos sinterizados permitieron obtener tasas de deposición más altas, posiblemente por presentar menores porcentajes de defectos microestructurales y mayor densidad, que los blancos fabricados por APS, razón por la cual el proceso de sinterización convencional se seleccionó para proponer un protocolo de fabricación

de blancos de TiO_2 para ser usados en el laboratorio de procesamiento de materiales por plasma de la Universidad EAFIT.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La línea de procesamiento de materiales por plasma se creó al interior del Grupo de Investigación en Electromagnetismo Aplicado (GEMA) con el propósito primordial de promover el desarrollo local y nacional en los temas relacionados con la fabricación de películas delgadas para aplicaciones tecnológicas y de alto desempeño, temas que en la escala mundial han marcado los más grandes avances científicos y tecnológicos en aplicaciones en microelectrónica, telecomunicaciones, biomédicas, ópticas, entre otras [10] y que en Colombia han sido de desarrollo incipiente.

La producción de películas delgadas por técnicas basadas en plasma incluye los procesos de PAPVD en los cuales dentro de un reactor en condiciones de alto vacío, se promueve la formación de un plasma (reactivo o no reactivo) que favorece el transporte de especies que se desprenden de una pieza llamada “blanco” y se depositan sobre un sustrato para constituir el recubrimiento [11].

Se puede entonces listar, de manera muy general, la necesidad de acceder a insumos como gases, materiales para sustratos y blancos; siendo los gases y materiales para sustratos de fácil acceso local, mientras que los blancos suelen ser objeto de procesos de importación, que pueden tomar incluso la mitad del tiempo de vigencia de proyectos de investigación que requieran este material como insumo para sus pruebas, sin olvidar los sobrecostos que se cargan al valor del producto (del blanco) por todas las etapas de dicho proceso.

Por otro lado, además de las ventajas logísticas, se reporta en la literatura científica que las características de los blancos influyen considerablemente en la efectividad de los procesos que hagan uso de éstos [12], [13], por lo que resulta importante tener un control sobre dichas características por medio del estudio de las condiciones de fabricación ya que ellas vienen dadas por el tipo de procesamiento que hayan sufrido los blancos durante la fabricación.

En fases previas de este desarrollo en torno a la fabricación de blancos, se han explorado métodos de compactación de polvos y posterior sinterización, para composiciones químicas

diversas, por lo cual este trabajo se enfocó en sintetizar blancos mediante APS con la intención de establecer comparaciones sobre parámetros de fabricación y calidad de los blancos para la elaboración posterior de recubrimientos delgados por magnetrón sputtering, así como también identificar el mejor método de fabricación de dichos blancos para magnetrón sputtering.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La posibilidad de fabricar blancos para los procesos de elaboración de recubrimientos por magnetrón sputtering como el que posee el grupo GEMA de la Universidad EAFIT, constituye un aspecto clave en el fortalecimiento de las capacidades investigativas de la línea de procesamiento de materiales por plasma por cuanto complementa las capacidades actuales con las que la línea ha logrado resultados especialmente en relación con la formulación de recetas para nuevas composiciones de recubrimientos y la síntesis de recubrimientos. Los beneficios de lograr implementar en la línea de investigación, procesos de fabricación de blancos para el autoabastecimiento en laboratorio se resumen de la siguiente manera:

1. Acorta el tiempo de espera por importación de blancos, el cual puede ser muy prolongado y que actualmente afecta negativamente el cumplimiento de los compromisos de proyectos de investigación con vigencias de un año (el tiempo de recepción de un blanco importado puede tomar incluso el 50% del tiempo de vigencia de proyectos de investigación reduciendo notablemente la capacidad de aprovechamiento del tiempo para la obtención de los resultados que son objeto central de las investigaciones).
2. Contribuye a reducir los costos de adquisición de blancos importados con moneda extranjera por fluctuaciones en la tasa de cambio y sobrecostos de importación y nacionalización.
3. Contribuye con el acceso a composiciones químicas de blancos de difícil consecución facilitando el proceso de validación experimental que se debe dar luego de la formulación de recetas para recubrimientos con aplicaciones novedosas que la línea actualmente realiza mediante simulaciones atomísticas y moleculares.
4. Favorece la posibilidad de reciclar blancos empleados en procesos anteriores de elaboración de recubrimientos y que por su desgaste o por que se hayan fracturado, son potenciales candidatos a ser desechados.
5. Fortalece el know-how relacionado con el procesamiento de materiales ampliando el horizonte investigativo en nuevos materiales y procesos.

6. Complementa el portafolio de servicios de la *spin-off* Tecnoplasma de la Universidad EAFIT, dado que permitiría añadir la síntesis de blancos para aplicaciones de recubrimientos elaborados por plasma.

Por los factores expuestos, resulta entonces estratégico adelantar investigaciones en torno al tema de síntesis de blancos para la elaboración de recubrimientos mediante técnicas basadas en plasma ampliando la evaluación de técnicas que la literatura reporta para la fabricación de estos materiales [1]–[5], de compactación y sinterización a proyección térmica por plasma, la cual ofrece en principio la virtud de lograr materiales más densos y reproducibles [14]. Por otra parte, el desarrollo de este proyecto contribuye en la formación de personal especializado en temas de síntesis de materiales mediante técnicas basadas en plasma lo que redundará en un aumento de masa crítica de personas con la formación que se requiere para promover desarrollos en el país en torno al tema de uso de plasmas para el desarrollo de materiales y aplicaciones tecnológicas.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 General

Desarrollar un protocolo de fabricación de blancos cerámicos de TiO_2 para ser utilizados en procesos de síntesis de recubrimientos por magnetron sputtering, a partir de la comparación de las técnicas APS y sinterización convencional y que permita su escalamiento a la fabricación de otros blancos de composición similar.

1.4.2 Específicos

- Seleccionar a partir del estado del arte, al menos dos de las técnicas para la fabricación de blancos de TiO_2 disponibles en el medio.
- Determinar las variables de las técnicas seleccionadas que inciden en las propiedades de los blancos relevantes para los procesos de PAPVD.
- Plantear un diseño experimental adecuado para analizar las variables de las técnicas para la fabricación de blancos seleccionadas.
- Sintetizar los blancos de prueba a partir de polvos de óxidos de titanio según los parámetros propuestos en los diseños experimentales y caracterizar sus propiedades físicas, químicas y estructurales.

- Analizar el efecto de la variación de los parámetros de síntesis de las técnicas seleccionadas en las propiedades de los blancos producidos a partir de un análisis estadístico de resultados.
- Someter algunos de los blancos de TiO₂ fabricados por las técnicas seleccionadas a prueba en procesos de pulverización por magnetron sputtering.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La primera parte de la revisión bibliográfica comienza definiendo la técnica de magnetron sputtering y cómo hace uso de los denominados blancos. Se definen las características que éstos deben cumplir y las técnicas de caracterización necesarias para evaluarlos. Luego, la revisión se centra en los resultados de una vigilancia tecnológica sobre las composiciones y técnicas de fabricación de blancos reportadas en la literatura. Para finalmente, con base en lo anterior y un estudio teórico de las técnicas y su disponibilidad en el medio, seleccionar los procesos de fabricación de blancos que puedan emplearse en la fabricación de blancos, aptos para la fabricación de películas delgadas por magnetron sputtering.

2.1 MAGNETRÓN SPUTTERING

En los últimos tiempos, la necesidad de las industrias por mejorar el desempeño de los procesos es cada vez más apremiante y evidentemente la investigación en materiales ha ofrecido soluciones a la mayoría de los desafíos. Uno de los aportes más interesantes son los recubrimientos, pues permiten que los componentes de los sistemas alcancen menores costos de producción, mejores rendimientos funcionales y mayor vida útil.

En este orden de ideas, los recubrimientos contribuyen a la solución, bien sea como películas delgadas (de espesor menor a 25 µm) o capas gruesas de material (de 25 µm al orden de mm), ya que ofrecen funciones diferentes a las del material recubierto (sustrato). A grandes rasgos, existen cuatro técnicas diferentes de para depositar recubrimientos: deposición física en fase vapor (*Physical Vapour Deposition*, PVD), deposición química en fase vapor (*Chemical Vapour Deposition*, CVD), galvanizado o recubrimientos electrolíticos y proyección térmica. La primera permite obtener películas delgadas, la segunda tanto películas delgadas como capas gruesas y las dos últimas capas gruesas.

Dentro de las técnicas de PVD se encuentran las técnicas de deposición física asistidas por plasma (PAPVD) siendo la pulverización catódica (sputtering) una de las más versátiles. Convencionalmente, en la técnica de sputtering, se aplica un voltaje entre dos electrodos a presiones de vacío entre 0.13 y 13 Pa, generándose un plasma con moléculas, átomos o iones excitados de un gas inerte (generalmente argón). Estos iones positivos impactan (con energías de más de 1 keV) la fuente de material o blanco (*target*) negativamente cargado, y por transferencia de momento se desprenden átomos del blanco formando un vapor constituido por moléculas del material del mismo, a lo cual se le denomina “pulverización”. El flujo de material pulverizado se deposita sobre el sustrato, el cual está conectado o no a la terminal positiva y la película se forma por la condensación y solidificación del vapor transportado.

Con el objeto de ampliar el espectro de materiales con los que puede trabajar la técnica de sputtering, la industria ha implementado otras técnicas de pulverización con base en el funcionamiento de ésta. Entre ellas, la más completa es la técnica de magnetrón sputtering reactivo balanceado asistido por radiofrecuencia (RF), la cual permite depositar películas delgadas en ambientes reactivos a partir de blancos aislantes, elementales, metálicos y de aleaciones sobre sustratos de todo tipo, como los metálicos y aleaciones, cerámicos, semiconductores y polímeros [15].

2.1.1 Blancos o *targets*

En lo que se refiere a blancos, éstos también pueden ser utilizados como fuente de material en otras técnicas de PVD (como en la técnica de ablación láser y en la técnica de deposición asistida por iones) y como fuentes de radiación en técnicas de caracterización como la de Difracción de Rayos X (DRX). Por otro lado, independientemente de la aplicación del blanco, se reporta en la literatura científica que sus características influyen considerablemente en la efectividad de los procesos que hagan uso de éstos [12], [13], y algunas de las cuales son: la composición [16], pureza [17], [18], dopaje [2], [3], textura cristalográfica, rugosidad y profundidad de la capa de deformación de la superficie a pulverizar [19], tamaño de grano [1], [2], morfología de grano [1], [3] microestructura y homogeneidad [20], porcentaje de defectos microestructurales (porosidad) [2], [21], [22], densidad [13], resistividad eléctrica [1], esfuerzo residual y adhesión [23], coeficiente de expansión térmica [1], conductividad térmica y punto de fusión [24], resistencia mecánica [24], microdureza Vickers y tenacidad a la fractura [4].

El espesor del blanco, su resistividad eléctrica y pureza son determinantes para su vida útil y la resistividad que pueda alcanzar la película delgada a obtener a partir de él [19]. La microestructura superficial del blanco está relacionada con la homogeneidad del recubrimiento [20]. Los blancos densos aumentan la tasa de deposición, permiten obtener películas más homogéneas y estables y tienen vidas útiles más largas [23]. Rugosidades y tamaños de grano promedio grandes (mayores a 50 μm) combinados con distancias blanco-sustrato pequeñas (alrededor de 5 cm) pueden conducir a desprendimientos del blanco afectando la homogeneidad de los recubrimientos [19]. La conductividad térmica ayuda a determinar la diferencia en temperatura entre la cara frontal y posterior del blanco, entre mayor sea esta diferencia mayor es el esfuerzo térmico en el material. El coeficiente de expansión parcialmente determina los esfuerzos mecánicos aplicados como resultado de los esfuerzos térmicos. La resistencia mecánica determina cómo los esfuerzos mecánicos son disipados (pandeo, deformación, picado, formación de grietas, etc.). Y el punto de fusión determina si el blanco se va a fundir a la temperatura generada por la potencia aplicada [24].

De acuerdo con lo anterior, para avanzar en la producción de recubrimientos de mayor calidad, los investigadores han tenido que asegurar el alto rendimiento y eficiencia de los blancos, en específico, cumplir requerimientos como: purezas entre 99 y 99.99%, tamaños de grano no mayores a 50 μm y densidades de 99.9% o mayores [13].

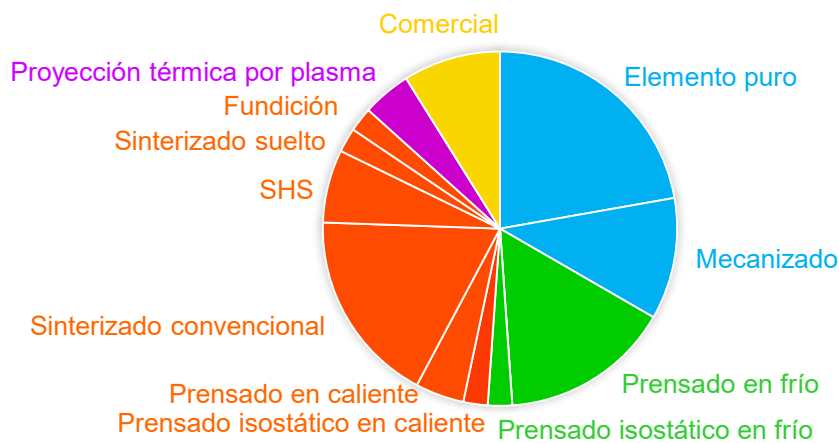
La caracterización de las propiedades físicas, químicas y estructurales de los blancos se evalúan con técnicas como la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para evaluar la homogeneidad y la morfología de granos, la DRX para conocer la composición en fases cristalinas, la Fluorescencia de Rayos X (FRX) para verificar la composición química, la técnica de inmersión en líquido por el principio de Arquímedes para estimar la densidad en volumen, dilatometría para evaluar el coeficiente de expansión térmica, la técnica de sondeo eléctrico en cuatro puntos para verificar la resistividad eléctrica de los blancos, entre otros.

Los procesos de deposición pueden hacer uso de blancos cerámicos o metálicos y esto determina las técnicas de fabricación de blancos a utilizar. Como se ha mencionado, actualmente en la literatura científica se reconoce la importancia de estudiar el tipo de procesamiento que hayan sufrido los blancos durante su fabricación, pues de esto dependen finalmente sus características [25], [26]. Las técnicas de fabricación de blancos más

reportados en la literatura se exponen en la Figura 1 y dentro de los cuales se destacan los siguientes:

- Prensado: en caliente [27], [28], en frío [29], isostático en caliente [30], isostático en frío [31].
- Síntesis auto-propagada a alta temperatura (*Self-propagating High-temperature Synthesis*, SHS) [17], [32].
- Proyección térmica por plasma [23].
- Sinterizado: convencional [1], [3], [33], [34], por corriente eléctrica (*spark sintering*), sinterizado suelto (*loose sintering*) [35].
- Fundición por inducción, por arco eléctrico y por haz de electrones [36].
- Coprecipitación [36].

Figura 1. Gráfica circular sobre los principales métodos o procesos reportados en la literatura para la obtención de blancos¹.



Por ejemplo, en la técnica de combustión SHS se hace uso de reacciones exotérmicas para proveer la energía necesaria para la síntesis de cerámicos, intermetálicos y compuestos manteniendo la reacción sin necesidad de calor adicional. La mezcla reactante, normalmente en forma de polvos, se prensa a una determinada densidad en verde y es subsecuentemente encendida, ya sea localmente en un punto (modo propagante) o mediante el calentamiento de

¹ Los colores agrupan las técnicas según su funcionamiento, es así como las anaranjadas combinan la compactación y el aumento de la temperatura del espécimen, la morada corresponde a las técnicas de proyección térmica, el amarillo a la adquisición comercial, las azules el corte del material en volumen y las verdes el prensado sin aumento de la temperatura.

todo el comprimido a la temperatura de ignición de la reacción exotérmica (modo de combustión simultánea) [37].

La geometría de los blancos varía ampliamente dependiendo de la aplicación y de la cámara de sputtering que hará uso de ellos. Los blancos ferromagnéticos usualmente no tienen espesores superiores a los 4 mm, mientras que los blancos no magnéticos pueden tener espesores de hasta 25 mm. Esto conduce a que los blancos magnéticos tengan una vida útil en el rango de los 90-100 kWh y los blancos no magnéticos puedan alcanzar varios miles de kWh. Generalmente, blancos con geometrías planas en forma de discos o rectángulos son más usados en la fabricación de semiconductores y blancos con geometrías cilíndricas en la fabricación de aplicaciones fotovoltaicas, que rotan durante el proceso de PAPVD con el objeto de aumentar la eficiencia de la deposición (alrededor un 70% más eficiente [38]). Sin embargo, es posible encontrar en el mercado blancos en forma de discos, sobre todo metálicos, con material de exceso en forma de anillos en la cara de pulverización, que permiten alcanzar vidas útiles mayores, de hasta 1000 kWh [19].

2.2 DIÓXIDO DE TITANIO

El dióxido de titanio o Titania es el sistema cristalino más investigado en la ciencia de las superficies de óxidos metálicos [39], es el único óxido de titanio que se da naturalmente a presión atmosférica presentando tres polimorfos: anatasa, rutilo y brookita, siendo ésta última difícil de sintetizar y por lo tanto la menos estudiada. Por su parte, la anatasa y el rutilo poseen estructuras basadas en octaedros distorsionados de TiO_6 , los cuales en el rutilo tienen un empaquetamiento más denso que en la anatasa, y en su distribución comparten dos bordes en el rutilo y cuatro en la anatasa, arreglos espaciales que les confieren a estas fases una alta área superficial con propiedades muy atractivas.

La principal aplicación del TiO_2 es como pigmento blanco debido a su alta opacidad e índice de refracción, que resulta en una alta reflectividad desde las superficies, sin embargo, también es ampliamente usado en aplicaciones como recubrimientos ópticos, capas dieléctricas en aplicaciones microelectrónicas, capas protectoras frente al desgaste (tribología), como convertidor de energía solar, como ventanas de "auto-limpieza", en vidrios de anti-empañamiento, en baldosas auto-esterilizantes y anti-bacteriales, así como en aplicaciones

biomédicas debido a su buena bio-compatibilidad y en dispositivos foto-catalíticos de purificación de aire y agua [6]–[9].

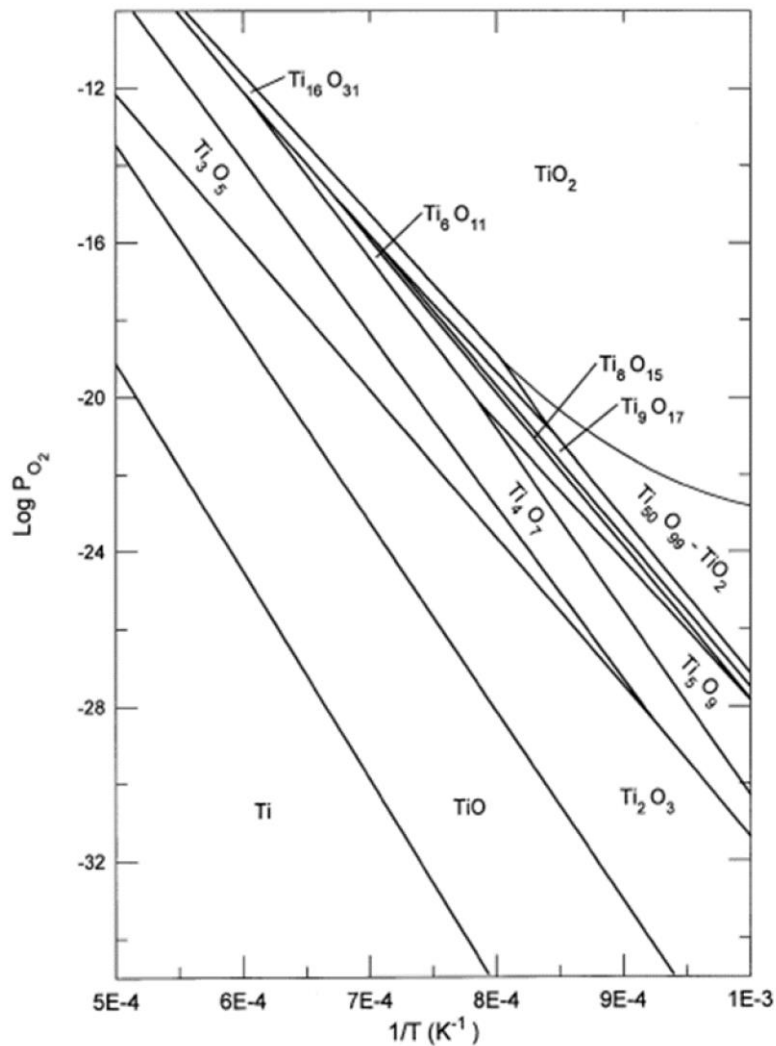
Esta última aplicación ha atraído la atención considerablemente durante las últimas tres décadas, debido a que su alta área superficial conduce a una alta densidad de estados localizados, los cuales proveen separaciones de carga benéficas para la fotogeneración de portadores de carga en la forma de sitios de captura. En la presencia de radicales adsorbidos (del aire y agua) en la superficie catalítica, los portadores fotogenerados deben transferirse a los adsorbatos para formar radicales en vez de recombinarse, y debido a que la anatasa tiene una banda de energía (*band gap*) 0.2 eV mayor a la del rutilo y una densidad más alta de estados localizados, que consecuentemente aumentan el tiempo de recombinación y la densidad de especies adsorbidas disponibles para la reacción, el rendimiento foto-catalítico del rutilo es considerado inferior al de la anatasa [40].

La fase anatasa es la primera en formarse en la síntesis de películas de TiO_2 por varios métodos; desde un punto de vista estructural, debido a la facilidad de construir estructuras ordenadas de anatasa en comparación con los arreglos moleculares de mayores restricciones que conforman al rutilo, y desde un punto termodinámico, debido a que la anatasa presenta una energía libre de Gibbs más positiva que el rutilo en todas las temperaturas y presiones. Sin embargo, esta última característica hace estable y metaestable a las fases rutilo y anatasa, respectivamente, y conduce a que la transformación de anatasa en rutilo sea irreversible. Esta transformación, no se da de forma instantánea, depende del tiempo porque es reconstructiva, y se puede dar a presión atmosférica en temperaturas que varían entre 400 y 1200 °C, dependiendo de factores como el tamaño y morfología de las partículas, atmósfera en la que está expuesto el polvo, impurezas, dopajes, entre otros [40].

Las fases Magneli son un grupo de óxidos de titanio a partir de los cuales también se puede obtener rutilo a presión atmosférica por medio de la oxidación a presión atmosférica y altas temperaturas [41], como se presenta en la Figura 2. Las fases Magneli fueron descubiertas hace 30 años por Arne Magneli cuando buscaba determinar por qué algunos óxidos de metales de transición se comportaban como lubricantes y conductores. Los óxidos de titanio que presentan esta fase están en un rango de composiciones con fórmula general $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=4-10$) y su estructura se basa en octaedros, como los del rutilo, que comparten bordes y esquinas para formar cadenas que se repiten en dos dimensiones, en donde cada enésima

capa tiene átomos de oxígeno faltantes para ajustar las pérdidas en estequiometría, lo que conduce a la creación de planos de cizalla en la estructura cristalina. Por ejemplo, se puede considerar que el Ti_4O_7 está compuesto de tres octaedros de TiO_2 y un octaedro de TiO ; en la capa de TiO , los átomos de titanio están más juntos que en otras partes de la red debido a las vacancias de oxígeno lo que crea un borde, que en conjunto con las otras capas crea un plano a lo largo de los octaedros TiO [42].

Figura 2. Diagrama de fases del sistema Ti-O (tomado de [43]).



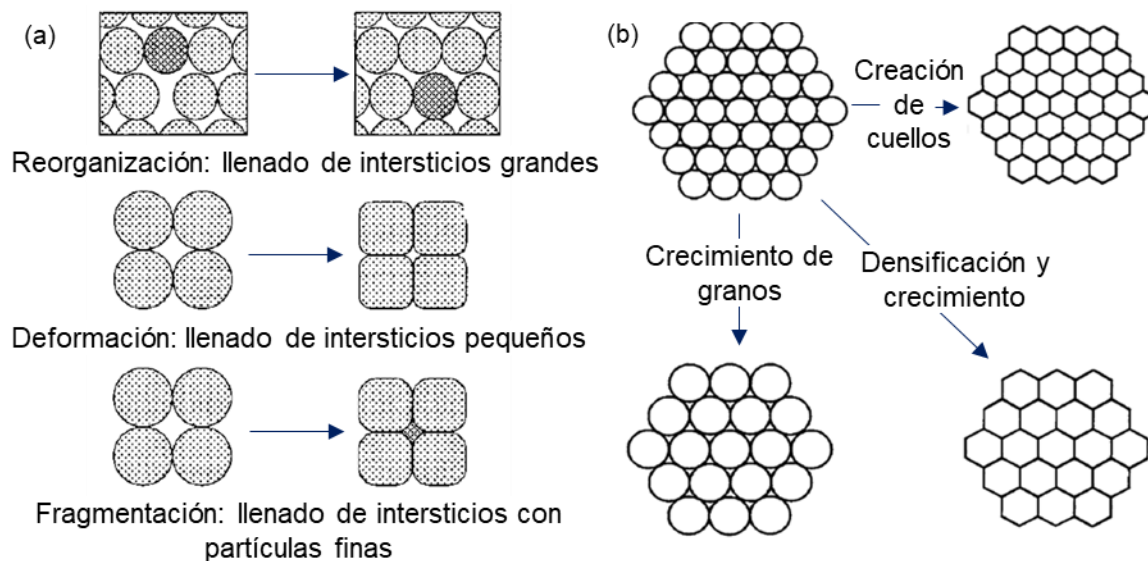
Los bloques de octaedros proveen a los óxidos de fase Magneli la estabilidad química del TiO_2 y los planos de cizalla tanto los caminos para la transferencia de electrones que los llevan a

ser eléctricamente conductivos [44] (similar a lo que ocurre en el grafito) como los planos de fuerza de adhesión reducida para comportarse como lubricantes en aplicaciones tribológicas a altas temperaturas. A pesar de lo anterior, estos óxidos de titanio todavía no se emplean ampliamente, principalmente por la dificultad de alcanzar y mantener a altas temperaturas el estrecho rango estequiométrico requerido para una buena lubricidad [45].

2.3 SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL

La sinterización convencional es usada para formar piezas sólidas a partir de polvos y consiste básicamente en dos pasos: el prensado y el sinterizado. El prensado consiste en la compactación de polvos en una forma específica, “pieza en verde”, mediante la reorganización, deformación y fragmentación de las partículas en polvo como se ilustra en la Figura 3(a). La cantidad de polvo necesario depende de la densidad aparente del polvo y de la cantidad de material deseada en la pieza final, entendida la densidad aparente como la densidad del polvo suelto, en forma no compacta.

Figura 3. Esquema del proceso de sinterización: (a) prensado (modificado de [46]) y (b) sinterización (modificado de [47]).



La sinterización consiste en aumentar la temperatura de la pieza en verde, a cierta tasa de calentamiento, hasta una temperatura específica (temperatura máxima de calentamiento), en cierta atmósfera y manteniendo esa temperatura por una cantidad de tiempo determinada; en

algunos casos es necesario también el control de las tasas de enfriamiento. Durante el sinterizado, las partículas individuales desaparecen y el material se forma como una pieza unitaria como se ilustra en la Figura 3(b). Algunos de los mecanismos que pueden causar la unión entre las partículas son: la difusión, el flujo plástico, la recristalización (cuando se dan cambios de fase), el crecimiento de granos o coalescencia y el transporte de material en fase líquida y en fase vapor [48], [49]. Los parámetros de la técnica reportados en la literatura que afectan las características de los compactos densos o blancos son:

- Materia prima: composición, pureza, Tamaño de Partícula Promedio (TPP), Distribución de Tamaños de Partícula (DTP), morfología y dureza de las partículas y dopante.
- Aglutinante: viscosidad y temperatura de evaporación.
- Densidad en verde: geometría y rugosidad del molde, distribución del polvo en el molde, tasa de compresión, presión aplicada, espesor del compacto.
- Tratamiento térmico: temperatura máxima de calentamiento, tiempo de sostenimiento, isotermas de precalentamiento y enfriamiento, atmósfera de sinterización [46], [50], [51].

Las metodologías consultadas y más comunes identificadas en la literatura científica sobre la fabricación de blancos de TiO_2 por sinterización convencional se resumen en la Tabla 1.

2.4 PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA

La proyección térmica comprende un grupo de técnicas de deposición en las cuales el material de partida, metálico o no metálico es depositado en una condición fundida o semi-fundida sobre un sustrato para formar la capa gruesa. Una clasificación de este grupo de técnicas responde a la forma en la que se provee la energía o calor para fundir el material o darle la plasticidad necesaria para permitir la formación del recubrimiento. La primera categoría corresponde a las técnicas en las que la energía o calor se provee por combustión, la segunda por la disipación de energía eléctrica creando plasma y la tercera es el caso de la proyección en frío en donde la energía se provee por medio de gases a altas presiones.

La técnica de proyección por plasma es probablemente la técnica más versátil de todas las técnicas de proyección térmica porque tiene las menores limitaciones en cuanto a los materiales que pueden ser proyectados y los materiales, tamaños y formas de los sustratos, asimismo, la calidad de sus recubrimientos es generalmente mayor a la que se obtiene, p. ej. con la proyección por combustión.

Tabla 1. Condiciones reportadas en la literatura para la fabricación de blancos de TiO₂ por sinterización convencional.

Presión de compactación	Dimensiones de los blancos fabricados	Temperatura máxima de calentamiento	Tiempo de sostenimiento	Tasa de calentamiento	Isotermas de cristalización	Atmósfera de sinterización	Enfriamiento	Dopaje a los blancos	DTP ² de las materias primas	Ref.
100 MPa	20x5x5 mm	1350 °C	2 h	-	-	argón	-	Nb ₂ O ₅ de 0 a 10 % p/p.	-	[26]
75 MPa	12,5 de Ø x 6mm de espesor	800 a 1200 °C	3 h	10 °C/min	a 5 °C/min a 600 °C por 30 min en aire	aire	con el horno	3 % p/p ³ de Nb ₂ O ₅	Gránulos de -15 +35 µm	[52]
75 MPa	12,5 de Ø x 6mm de espesor	900 a 1200 °C	3 h	-	a 5 °C/min a 600 °C por 30 min en aire	argón y aire, argón, aire	con el horno	3 % p/p de Nb ₂ O ₅	Gránulos de -15 +35 µm	[53]

Las variaciones de esta técnica se basan en dos características: i) el ambiente en el que se lleve a cabo el depósito, en donde se encuentran las técnicas de proyección a presión atmosférica, p. ej. la técnica APS (*Atmospheric Plasma Spraying*), proyección a bajas presiones y proyección en vacío y ii) la forma en la que se suministra la descarga eléctrica, en donde se ubican las técnicas de proyección con corriente directa y la proyección con altas frecuencias o RF.

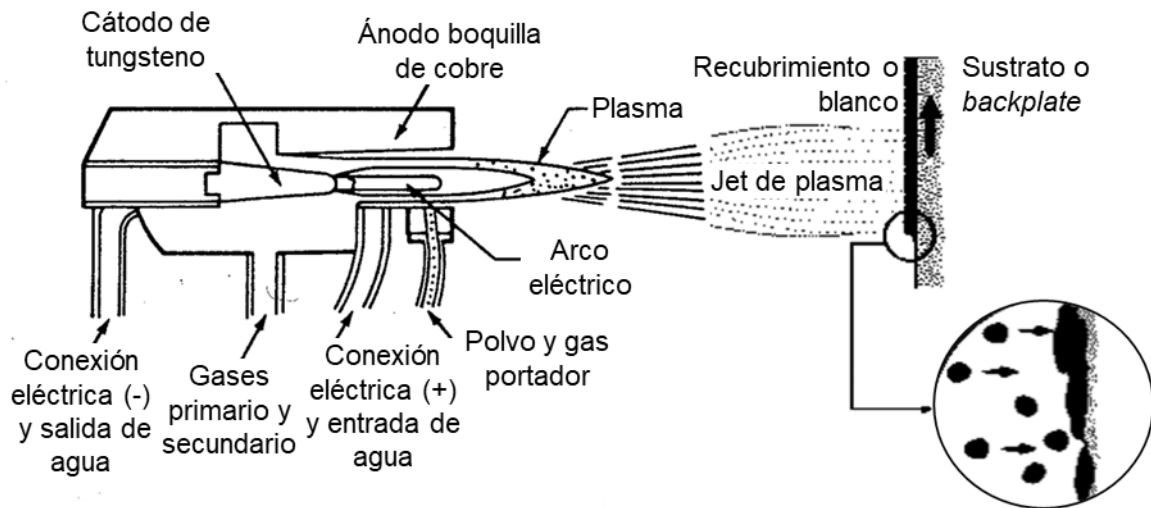
El sistema de proyección consta de una pistola, antorcha o cañón de plasma que contiene un cátodo cónico al interior de un ánodo cilíndrico, que se extiende más allá del cátodo formando una boquilla en su extremo, Figura 4. Además de la circulación de agua

² La DTP es una función matemática que define la cantidad relativa de partículas presentes en un material particulado de acuerdo a su tamaño. La notación -d₁₀ +d₉₀ designa el tamaño de partícula (diámetro, d) correspondiente al percentil 10 y 90, es decir, el valor de diámetro que divide la población de partículas de manera que el tamaño del 10% y 90 % de las partículas sea menor que dicho valor [102].

³ % p/p: porcentaje en peso total del material.

para la refrigeración de los electrodos, por la pistola circulan gases que son los que participan en la formación del plasma, gases primario (generalmente Ar) y secundario (H o He), que se ionizan formando el plasma cuando se sostiene un arco eléctrico entre los electrodos con el paso de una corriente de elevada intensidad y con un potencial 50 V aproximadamente; las temperaturas y velocidades que alcanza el plasma en la boquilla son de hasta 15.000 °C y 600 m/s. El material a proyectar es inyectado cerca a la boquilla de forma radial o perpendicular al eje del plasma por medio del uso de un gas de arrastre (p. ej. Ar) y es proyectado en estado fundido o semi fundido hacia el sustrato que se encuentra a una cierta distancia de proyección para formar el recubrimiento.

Figura 4. Esquema de la técnica APS (modificado de [54]).



Los parámetros de la técnica APS que afectan las propiedades de los recubrimientos gruesos o blancos son:

- Variables de la pistola: tipo de pistola (p. ej. de uno o varios cátodos), erosión y diseño de la boquilla (laminar vs. espiral), tipo de inyección del polvo (radial o axial), ángulo del inyector de polvo, flujo del agua de enfriamiento.
- Variables de formación del plasma: ratas de flujo del gas primario y secundario, tipos de gas primario y secundario, corriente del arco, atmósfera, presión, humedad, etc.
- Variables de la materia prima: composición y humedad del polvo, distribución de tamaños de partícula y morfología, rata de alimentación, localización del inyector.
- Variables de proyección: material, temperatura, pretratamiento, limpieza, propiedades (esfuerzos residuales, módulo de Young...) del sustrato, velocidad y trayectoria del robot,

distancia de proyección, entrenamiento y atención del operador [55]

Algunas de las metodologías consultadas en la literatura científica sobre la deposición de recubrimientos gruesos de TiO₂ por APS se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Algunas condiciones reportadas en la literatura sobre la fabricación de recubrimientos gruesos de TiO₂ por APS.

Gas primario	Flujo gas primario	Gas secundario	Flujo gas secundario	Corriente	Distancia	Tasa de alimentación	Ref.
argón	20–40 L/min	hidrógeno	10–15 L/min	550-650 A	80-160 mm	10–30 g/min	[56]
argón	38 L/min	hidrógeno	14 L/min	600 A	120 mm	-	[57]
-	-	-	-	-	100 mm	8 g/min	[58]
argón	28.5-36 L/min	nitrógeno	4 L/min	400-600 A	50 mm	8 g/min	[59]
	-	-	-	500 A	100 mm	25 g/min	[60]

3. METODOLOGÍA

La obtención de los resultados de este trabajo se dio a partir del seguimiento de una metodología de investigación aplicada del tipo correlacional, inductiva y empírico-analítica. Las etapas globales del proyecto consistieron en:

1. Revisión del estado del arte acerca de las técnicas de fabricación de blancos y las técnicas de caracterización de los mismos.
2. Elaboración de pruebas de conceptos para identificar los efectos en algunas propiedades de los blancos producidos al variar los parámetros de fabricación.
3. Generación de nuevos experimentos y análisis estadísticos en búsqueda de optimizar los parámetros de fabricación o las características de los blancos producidos.
4. Desarrollo de un protocolo para la fabricación de los blancos cerámicos a utilizar en aplicaciones de la técnica sputtering reactivo balanceado asistido por RF con base en el análisis de los parámetros y condiciones adecuadas de fabricación determinados.

3.1 SELECCIÓN DE LAS TÉCNICAS PARA LA FABRICACIÓN DE BLANCOS DE UNA COMPOSICIÓN ESPECÍFICA

Se consideraron cuatro factores para seleccionar la composición de interés (véase la Tabla 3), el cumplimiento de cada factor se contó como 1 punto y el no cumplimiento se contó como 0 puntos, se resaltan en amarillo las composiciones con mayor puntaje. Los factores consistieron en: i) popularidad (P), que estuviera reportado varias veces en la literatura con aplicaciones de interés actual para el grupo GEMA, ii) experiencia (E), que los autores del proyecto hayan trabajado con la composición, no necesariamente para la fabricación de blancos, iii) rentabilidad (R), que el costo de fabricación del blanco no supere los costos de compra e importación del mismo blanco y iv) la posibilidad de comparación de técnicas (C), que se reporte la fabricación de blancos de esta composición por técnicas diferentes de forma que se puedan establecer comparaciones. Las composiciones más adecuadas con puntajes totales 4 fueron el TiO_2 y Al_2O_3 . Se seleccionó el TiO_2 sobre el Al_2O_3 por su aplicación como dispositivos de purificación de aire y agua foto-catalíticos, que se ajusta al eje de investigación propuesto por Colciencias: “Mitigación y adaptación al cambio climático” definido en el CONPES 38502 de 2016 “Fondo Colombia en Paz” y al que está afiliada la investigación.

Tabla 3. Resultados para la selección de la composición.

Material	P	E	R	C	Total
$\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3$	sí	no	sí	sí	3
ZnO	sí	no	sí	sí	3
Ga_2O_3	sí	no	no	sí	2
SiC	sí	no	no	sí	2
TiO_2	sí	sí	sí	sí	4
TiC y TiB_2	sí	no	no	sí	2
NiAl	sí	no	no	sí	2
TiB_2	no	sí	no	sí	2
Al_2O_3	sí	sí	sí	sí	4

La deposición con sputtering de TiO_2 se puede llevar a cabo a partir de blancos metálicos de Ti puro o blancos cerámicos de TiO_2 , algunas de las ventajas de utilizar blancos metálicos dentro de atmósferas reactivas son buena conductividad eléctrica y alto control sobre la estequiometría de las películas a obtener y alta disponibilidad de la materia prima de los blancos [61], sin embargo, la superficie de estos blancos suele oxidarse generando cúmulos de material por re-deposición que afectan la homogeneidad de las películas a obtener y

requieren un control avanzado durante la pulverización, por lo que se reporta una preferencia por el uso de blancos cerámicos [62].

Por lo anterior este trabajo se propuso desarrollar un protocolo de síntesis de blancos cerámicos tipo óxidos que se pueda implementar en el medio y que permita ser ampliada a composiciones químicas diferentes al TiO₂. Este tipo de protocolos parametrizados se emplean actualmente en compañías proveedoras de blancos para pulverización [36], [63] y algunas instituciones de investigación [1]–[5]. Asimismo, existen procedimientos patentados basados, p. ej., en la técnica de prensado isostático en caliente [30], [64] y equipos a la venta en el mercado para aplicar técnicas como la sinterización (*Model Dr Sinter SPS-2080 SPS Syntex INC Japan*) [65].

Ahora bien, la selección de las técnicas de fabricación de blancos también se rigió por la calificación del cumplimiento e incumplimiento de algunos factores con 1 punto y 0 puntos, respectivamente, véase la Tabla 4, se resaltan en amarillo las técnicas con mayor puntaje y los colores agrupan las técnicas según su funcionamiento siguiendo el código de la Figura 1. Los factores consistieron en: i) popularidad (P), que la técnica estuviera reportada varias veces en la literatura, ii) disponibilidad (D), que la técnica estuviera disponible en el medio (Medellín), iii) experiencia (E), que los autores del proyecto hayan trabajado con la técnica, no

Tabla 4. Resultados para la selección de las técnicas de fabricación de blancos.

Técnica	P	D	E	C	Total
Mecanizado	sí	sí	no	no	2
Prensado en frío	sí	sí	no	sí	3
Prensado isostático en frío	no	no	no	sí	1
Prensado isostático en caliente	no	no	no	sí	1
Prensado en caliente	sí	sí	no	sí	3
Sinterizado convencional	sí	sí	sí	sí	4
Sinterizado suelto	no	sí	no	sí	2
Sinterizado con microondas	no	no	no	sí	1
Spark sintering	no	no	no	sí	1
SHS	sí	no	no	sí	2
Proyección térmica por combustión	no	sí	sí	sí	3
APS	sí	sí	sí	sí	4
Proyección térmica por plasma en vacío	no	no	no	sí	2
Proyección térmica por plasma con RF	no	sí	sí	sí	3

necesariamente para la fabricación de blancos, iv) cerámicos (C), que la técnica se pueda emplear en la fabricación de blancos cerámicos tipo óxidos, como son los de TiO₂.

Seleccionadas las técnicas de fabricación de blancos, se profundizó en los conceptos de las técnicas sinterización convencional y proyección térmica por plasma, se identificaron teóricamente los parámetros de los procesos que afectan las características de los blancos fabricados y se indagó sobre las metodologías reportadas en la literatura sobre la fabricación de compactos densos de TiO₂ por estas técnicas.

3.2 SELECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Los óxidos de titanio comerciales que se utilizaron en el proyecto consistieron en el polvo R-902 de la marca DuPont, Estados Unidos, comercializado como pigmento para el recubrimiento de interiores y exteriores, y los polvos Metco 6231A, Metco 102 y Amdry 6510 de la marca Oerlikon Metco, Suiza, comercializados como materia prima para proyección térmica de recubrimientos con alta resistencia al desgaste, conductivos eléctricamente, lubricantes en seco y decorativos. La Tabla 5 contiene algunas de las características reportadas por los proveedores para cada uno de los polvos mencionados.

Tabla 5. Materia prima: codificación, DTP, morfología de las partículas y composición.

Referencia	-d ₁₀ +d ₉₀ [μm] (tipo de DTP)	Síntesis (morfología)	Composición
DuPont R-902	-103 +0.763 (bimodal)	Cloración (angulares)	TiO ₂ (93 % p/p) [66]
Metco 6231A	-105 +32 (micrométrica)	Sinterizadas (esferoidales)	TiO _{1.7} (99 % p/p) [67]
Metco 102	-45 +11 (micrométrica)	Fundidas (angulares)	TiO _{1.9} (99 % p/p) [68]
Amdry 6510	-106 +38 (micrométrica)	Fundidas (angulares)	TiO _{1.9} (99 % p/p) [68]

Se adquirieron estos cuatro polvos con el fin de que en cada evaluación de los parámetros de la materia prima que afectan las propiedades de los blancos fabricados, se pudieran fijar características que los polvos tuvieran en común e identificar el efecto de variar la característica que los diferencia, por ejemplo, el polvo Metco 6231A tiene una DTP similar a la del polvo Amdry 6510, estos dos polvos se procesaron bajo las mismas condiciones y se evaluó el efecto en las propiedades de los blancos fabricados de variar la composición y morfología de las partículas.

Además del criterio de disponibilidad en el mercado de polvos con características en común,

otros criterios para la selección de las materias primas fueron: i) se indica en la ficha técnica de los polvos Oerlikon Metco adquiridos, que la fabricación por proyección térmica de blancos para sputtering a partir de sus polvos es ideal, dado que, su estequiometría permite obtener blancos de baja resistividad eléctrica y propiedades favorables para las pulverizaciones y mínimos cambios en los parámetros de proyección permiten obtener microestructuras muy densas, así como muy porosas [68], ii) a partir de las fases Magneli que componen estos polvos es posible obtener la fase rutilo [41], cuyas aplicaciones son interesantes para el grupo GEMA y iii) con base en los reportes en la literatura científica, sus DTP y TPP permiten que estos polvos sirvan de materia prima para la fabricación de blancos con las dos técnicas seleccionadas [68]–[70], lo que permitiría hacer comparaciones entre las técnicas usando la misma materia prima, es decir, fijando características tan relevantes para la fabricación de un material como es la composición de la materia prima.

3.3 FABRICACIÓN DE BLANCOS POR SINTERIZACIÓN

La compresión de los compactos en verde en forma de discos de 5.6 cm de diámetro y 5 mm de alto se realizó en moldes o matrices de acero inoxidable 304 sin lubricantes y usando una prensa hidráulica automatizada Accu-tek Touch 500 de la marca ELE International imprimiendo la fuerza unidireccionalmente sobre una de las caras de los discos, la homogenización de los polvos cuando se utilizó dopante (Nb_2O_5) se realizó en un molino de bolas de zirconia, la sinterización se llevó a cabo sobre refractarios de alúmina dentro de hornos de temperatura máxima de 1700 °C de la marca Cerámicas Avanzadas, de 1300 °C de la marca Nabertherm y de 1600 °C de atmósfera controlada de la marca Carbolite, y finalmente, la geometría de los compactos sinterizados se adecuó a 5.08 cm de diámetro lijando los bordes con un mototool con un accesorio de lija de carburo de silicio.

3.3.1 Prueba de conceptos

Las pruebas que se llevaron a cabo para identificar los efectos en las características de los blancos cuando varían los parámetros de la técnica de sinterización se resumen en la Tabla 6; cada fila contiene la información de dos experimentos, en la primera columna el parámetro que se quería evaluar con la realización de los dos experimentos, en las segunda y tercera columnas los dos valores que tomó el parámetro en evaluación y en la última columna la información sobre los demás parámetros de fabricación que se dejaron fijos en cada par de experimentos de sinterización ($\text{PF}_{\text{sint.}}$).

Tabla 6. Parámetros experimentales evaluados del proceso de sinterización convencional.

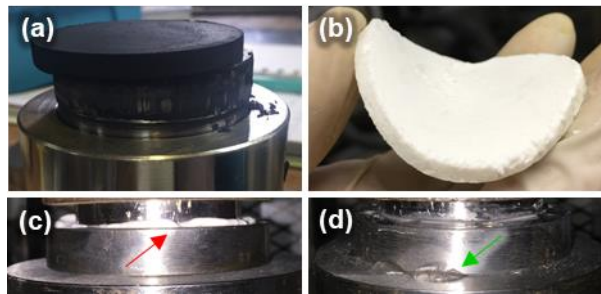
Parámetro	Variación del parámetro	Condición de evaluación
Aglutinante o ligante de compactación	sin ligante → H ₂ O desionizada	Metco 6231A, PF _{sint.}
	sin ligante → PVA	
Presión de compactación	125 MPa → 750 MPa	Metco 102, PF _{sint.}
	250 MPa → 750 MPa	
DTP	-45 +11 μm → -103 +0.76 μm	PF _{sint.}
	-45 +11 μm → -106 +38 μm	
Morfología de las partículas	esferoidal → angular	PF _{sint.}
Temperatura máxima de calentamiento	850 °C → 1450 °C	DuPont R-902, PF _{sint.} pero 3 horas
	1200 °C → 1500 °C	Metco 6231A, PF _{sint.}
		Metco 102, PF _{sint.} pero 750 MPa
Tasa de calentamiento	1 °C/min → 10 °C/min	DuPont R-902, PF _{sint.} pero 2 horas a 1450 °C
		DuPont R-902, PF _{sint.} pero 3 horas a 1150 °C
	5 °C/min → 10 °C/min	DuPont R-902, PF _{sint.} pero 1 hora a 1450 °C
Tiempo de sostenimiento	1 hora → 2 horas	DuPont R-902, PF _{sint.} pero a 10 °C/min hasta 1450 °C
	1 hora → 3 horas	DuPont R-902, PF _{sint.} pero a 1450 °C
		DuPont R-902, PF _{sint.} pero a 1 °C/min hasta 1150 °C
	4 horas → 12 horas	DuPont R-902, PF _{sint.} pero a 1200 °C
3 horas → 12 horas	Metco 6231A, PF _{sint.} pero a 1200 °C	
Atmósfera de sinterización	aire → aire y argón	DuPont R-902, PF _{sint.}
		DuPont R-902 con 3 % p/p de Nb ₂ O ₅ , PF _{sint.}
Dopaje de 3 % p/p de Nb ₂ O ₅	sin dopaje → con dopaje	DuPont R-902, PF _{sint.}
		DuPont R-902, PF _{sint.} en aire y argón

Los parámetros PF_{sint.}, así como la variación de parámetros, se escogieron de la siguiente manera: con base en experiencias preliminares [71] y los rangos de valores reportados en la literatura para el procesamiento de TiO₂ (Tabla 1) y otras cerámicas:

- Los compactos en verde fabricados a partir de los polvos de la marca Oerlikon Metco (Figura 5(a)) se obtuvieron añadiendo manualmente agua desionizada a los polvos para que actuara como aglutinante y se formaran aglomerados [72], dado que sin agente estos polvos no se conformaban en una pieza, independientemente de la presión aplicada, a diferencia del polvo DuPont R-902 que se conformaba incluso a bajas presiones (125 MPa). La cantidad adecuada

de aglutinante se identificó por ensayo y error, detectando que el mejor rango estaba entre 27 y 35 % p/p, buscando que el filtrado de aglutinante durante la compresión no arrastrara las partículas de polvo, como se ilustra en la Figura 5(b), y que el compacto no quedara excesivamente húmedo, como lo muestra la Figura 5(c). Se realizó una prueba con alcohol polivinílico (PVA) disuelto en agua al 2 % p/p [73] para identificar los efectos en la sinterización del tipo de aglutinante añadido.

Figura 5. Fotografías de: (a) un compacto conformado en una pieza del polvo Metco 102, (b)- (c) añadir excesivo aglutinante al polvo DuPont R-902 y (d) usar una cantidad aceptable de aglutinante.



- Los compactos en verde se fabricaron con los mismos gramos de material para cada tipo de polvo. Los compactos de cada polvo exhibieron espesores diferentes cuando se varió la presión aplicada para evaluar el efecto de la densidad en verde de los compactos. Se utilizó 125 MPa, 250 MPa y la máxima imprimible con la prensa utilizada que es de 750 MPa. Para la evaluación de otros parámetros del proceso se fijó 250 MPa como la presión aplicada.

- Para evaluar el efecto de la DTP se utilizaron polvos angulares con la DTP más estrecha y amplia disponibles en el mercado $-11 +45 \mu\text{m}$ y $-106 +0.763 \mu\text{m}$, respectivamente. Asimismo, se utilizaron morfologías angulares ($106 +38 \mu\text{m}$) y esferoidales ($-105 +32 \mu\text{m}$) de polvos micrométricos para evaluar el efecto de la morfología y composición en fases de las materias primas.

- Se eliminó la humedad o agua absorbida de los compactos en verde con una isoterma a 130 °C por dos horas y se fijó 5 °C/min como tasa de calentamiento desde 130 °C hasta la temperatura máxima de calentamiento, la cual no es una tasa muy lenta ni muy rápida respecto a las identificadas en la literatura: 0.5 °C [51] y 10 °C [52] y se realizaron pruebas con 1 y 10 °C/min. El enfriamiento estuvo condicionado a la inercia de los hornos utilizados los cuales no contaban con sistema de enfriamiento controlado, pero se logró establecer que las

tasas de enfriamiento fueron aproximadamente de 3 °C/min desde la temperatura máxima de calentamiento hasta 500 °C y 1 °C/min desde 500 °C hasta temperatura ambiente.

- Considerando que el grado de sinterización (medido en términos de la porosidad obtenida en la pieza sinterizada) es asintótico con el tiempo y entre más alto es el porcentaje de la temperatura máxima de calentamiento respecto a la temperatura de fusión menor es el tiempo requerido para alcanzar la asíntota, se sinterizaron compactos durante 1, 2, 3, 4 y 12 horas para evaluar el efecto del tiempo de sostenimiento. Para la evaluación de otros parámetros se fijó como tiempo de sostenimiento 4 horas.

- Asimismo, se calentaron compactos en verde cerca del 45, 60 y 80 % de la temperatura de fusión del TiO₂ para evidenciar el efecto de la temperatura máxima de calentamiento, dado que la temperatura de sinterización se encuentra en este rango para la mayoría de materiales [19], [74]. Para la evaluación de otros parámetros se fijó como temperatura máxima de calentamiento 80 % de la temperatura de fusión del TiO₂ (1500 °C) [62], [75].

- Las superficies de los compactos sinterizados o blancos no fueron granalladas para crear las denominadas trampas de partículas, ni pulidas para modificar su rugosidad superficial [19].

- Por último, a partir del polvo con que se obtuvieron los blancos más densos, se fabricaron blancos en una atmósfera baja en oxígeno (en presencia de argón y aire) y también con adiciones de 3 % p/p de Nb₂O₅, dado que se reporta en la literatura que una atmósfera de sinterización reducida y este tipo de dopaje pueden mejorar la cristalización, densidad y resistividad eléctrica de los blancos [26], [52], [53]. Para la evaluación de otros parámetros se utilizó aire como atmósfera de sinterización y no se doparon las materias primas.

3.3.2 Diseño Box-Behnken

Después de haber determinado la materia prima con la cual se podía obtener blancos con un mayor grado de sinterización, se seleccionaron los parámetros y niveles que se presentan en la Tabla 7 para ejecutar un diseño Box-Behnken, el cual es un tipo diseño de experimentos que permite entender y, además, optimizar las respuestas de un sistema mediante la observación de cambios en las respuestas conforme varían los parámetros involucrados.

Tabla 7. Parámetros y niveles seleccionados para el diseño Box-Behnken de sinterización.

Factor	Nivel inferior	Nivel central	Nivel superior
Tasa calentamiento [°C/min]	1	5	10
Tiempo de sostenimiento [horas]	1	2	3
Temperatura máxima de calentamiento [°C]	850	1150	1450

La diferencia entre un diseño de superficie de respuesta y un diseño factorial es la adición de los coeficientes de segundo orden que permiten modelar la curvatura en las respuestas. El diseño Box-Behnken de tres factores usa solo 13 de los 27 puntos de un factorial completo 3^3 con la adición de dos réplicas extra en los centros de los puntos, para un total de 15 puntos experimentales, los cuales se presentan en la Tabla 8 junto con la codificación aleatoria para cada ensayo donde el prefijo Si significa Sinterizado.

Tabla 8. Diseño Box-Behnken para la técnica de sinterización convencional.

Codificación	Tasa [°C/min]	Tiempo [horas]	Temperatura [°C]
Si3	1	1	1150
Si1	10	1	1450
Si6	1	3	1150
Si5	10	3	1150
Si11	1	2	850
Si2	10	2	850
Si7	1	2	1450
Si10	10	2	1450
Si13	5	1	850
Si4	5	3	850
Si12	5	1	1450
Si14	5	3	1450
Si8	5	2	1150
Si9	5	2	1150
Si15	5	2	1150

Los parámetros de la técnica de sinterización que no se indican en la tabla se fijaron en cada experimento, como resultado de la prueba de conceptos, de la siguiente manera ($PF_{sint.}$): no se usó dopaje, presión aplicada 250 MPa, tratamientos térmicos en aire, una isoterma a 130 °C por dos horas y enfriamiento hasta temperatura ambiente siguiendo la inercia de los hornos.

3.4 FABRICACIÓN DE BLANCOS POR APS

Para sintetizar blancos de TiO_2 por APS se emplearon sustratos de acero preparados por chorro de arena F36 (d_{50} 0.18 mm) y una granalladora automatizada. Durante la proyección APS se empleó un alimentador de polvos de lazo abierto Praxair M1264, un porta muestras cilíndrico el cual, al lado opuesto de la pistola de proyección, fue refrigerado con aire comprimido, un banco de proyección Sultzer Metco MultiCoat equipado con una pistola de

plasma a presión atmosférica del tipo F4MB alimentado por una fuente eléctrica TrisStar IPS-1000 y controlado por una unidad Spray Controller MultiCoat Operator's Desk y un pirómetro infrarrojo monocromático Ircon miniIRT para supervisar la temperatura de las muestras durante las proyecciones.

3.4.1 Prueba de conceptos

Las pruebas que permitieron determinar el efecto en las propiedades de los blancos fabricados por APS cuando varían algunos parámetros de la técnica se resumen en la Tabla 9. En la columna de la derecha se señalan los parámetros que se mantuvieron fijos en cada par de experimentos, como: la corriente, la distancia de proyección, la relación de gases primario/secundario (Ar/H₂) y demás parámetros de la técnica APS (PF_{APS}).

Tabla 9. Parámetros experimentales evaluados del proceso APS.

Parámetro	Variación del parámetro	Condición de evaluación
DTP	-45 +11 μm \rightarrow 106 +38 μm	600 A, 46/14, 70 mm, PF _{APS}
Flujo del gas de arrastre	3 L/min \rightarrow 5 L/min	525 A, 50/10, 100 mm, PF _{APS}
Relación Ar/H ₂	60/00 \rightarrow 40/20	400 A y 650 A, 100 mm, PF _{APS}
		525 A, 70 mm y 130 mm, PF _{APS}
Distancia de proyección	40 mm \rightarrow 70 mm	600 A, 46/14, PF _{APS}
	70 mm \rightarrow 130 mm	525 A, 40/20, PF _{APS}
Corriente	400 A \rightarrow 650 A	50/10, 70 mm, PF _{APS}
		40/20, 100 mm, PF _{APS}

Los parámetros presentados en la tabla anterior se eligieron con base en experiencias preliminares [76] y los rangos de valores reportados en la literatura para la proyección de TiO₂ (Tabla 2) y otras cerámicas, así:

- Se utilizaron sustratos de acero al carbono 1037 en forma de discos de 5 mm de alto y 5.08 cm de diámetro con una de sus caras granalladas (rugosidad promedio $7.76 \pm 0.81 \mu\text{m}$), para permitir un anclaje mecánico de los recubrimientos. Los residuos en la superficie y adsorbatos se eliminaron mediante baños de acetona en ultrasonido y el precalentamiento de la superficie con el jet de plasma se dio hasta una temperatura de 300 °C justo antes de inyectar las partículas al jet de plasma e iniciar la proyección.
- Se programó que el porta muestras girara a 164 rpm correspondiente a una velocidad lineal de 1 m/s y que se moviera en traslación a una velocidad de 24 mm/s en frente del jet de plasma.

- Para evaluar el efecto de la DTP se proyectaron bajo las mismas condiciones de proyección los polvos Metco 102 (-45 +11 μm) y Amdry 6510 (-106 +38 μm), ambos con partículas de morfología angular; en las demás evaluaciones la materia prima fue el polvo Metco 102, dado que al presentar una DTP más estrecha y un TPP menor que los otros polvos utilizados en el trabajo, permite obtener recubrimientos gruesos o blancos más densos [68], que podrían favorecer la tasa de deposición durante los procesos de pulverización [23].
- La inyección de las partículas fue externa a la pistola y radial al eje de proyección de arriba hacia abajo con una tasa de alimentación de 33.7 ± 3.3 g/min, se seleccionó una tasa alta pues se ha reportado que permite obtener recubrimientos más gruesos en condiciones similares a las utilizadas [56]. Para seleccionar el flujo del gas de arrastre (argón) y la distancia al eje de proyección del extremo de la boquilla del inyector de polvos se proyectó el polvo Metco 102 sobre placas de acero granalladas a 3, 4, 5, 6 y 7 L/min con distancias de 5 y 7 mm durante 15 segundos. Para la evaluación de otros parámetros se fijó el tiempo de proyección en 5 minutos, el flujo del gas de arrastre en 5 L/min y la distancia del inyector al eje en 7 mm.
- En todas las evaluaciones, los efectos de flujo total de gases generadores de plasma y diámetro de la boquilla de la pistola de plasma se mantuvieron fijos en 60 L/min y 6 mm respectivamente. Estos valores se fijaron con base en los estudios sobre estos efectos reportados en la literatura para condiciones de proyección y equipos como los utilizados en el proyecto [77], buscando tiempos cortos de residencia de las partículas en el jet y mayor estabilidad del plasma.
- Por otra parte, se probó solo Ar y una mezcla de Ar/H₂ en proporción 20/40 como gases generadores del plasma, se varió la corriente entre 400 y 650 A y la distancia de proyección entre 40, 70 y 130 mm, para identificar el efecto de cambios en la velocidad de las partículas en el jet de plasma y la transferencia de calor del jet a las partículas.
- Las superficies de los recubrimientos gruesos o blancos fabricados por APS no fueron granalladas para crear las denominadas trampas de partículas, sin embargo, se pulieron con lijas de agua número 1500 y 2000 para evitar la creaciones de arcos eléctricos durante las pulverizaciones [19].

3.4.2 Diseño Box-Behnken

Seleccionados los parámetros y niveles que se presentan en la Tabla 10, se consideraron los experimentos que se presentan en la Tabla 11, en la que se indica la codificación que se asignó aleatoriamente a cada experimento. En cada prueba, los parámetros que no se indican en la tabla se fijaron, como en la prueba de conceptos, de la siguiente manera (PF_{APS}):

sustratos de acero al carbono 1037 con rugosidad promedio $7.76 \pm 0.81 \mu\text{m}$ precalentados a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, rotación del porta muestras a 164 rpm y translación a 24 mm/s, materia prima Metco 102 inyectado externamente de forma radial a una distancia del eje de proyección de 7 mm, flujo del gas de arrastre 5 L/min y tasa de alimentación del polvo de $33.7 \pm 3.3 \text{ g/min}$, tiempo de proyección 5 minutos, diámetro de la boquilla de la pistola de plasma 6 mm y flujo total de gases generadores de plasma de 60 L/min.

Tabla 10. Parámetros y niveles seleccionados para el diseño Box-Behnken de APS.

Factor	Nivel inferior	Nivel central	Nivel superior
Distancia de proyección [mm]	70	100	130
Corriente [A]	400	525	650
Porcentaje de Ar [%]	66.7 (40/20)	83.3 (50/10)	100.0 (60/00)

Tabla 11. Diseño Box-Behnken para la técnica APS.

Codificación	Distancia [mm]	Corriente [A]	Ar/H ₂ [%]
Ti77	100	400	100
Ti82	130	525	100
Ti86	70	525	100
Ti79	100	650	100
Ti81	130	400	83.3
Ti10	70	400	83.3
Ti11	100	400	66.7
Ti12	130	525	66.7
Ti7	70	525	66.7
Ti80	130	650	83.3
Ti9	70	650	83.3
Ti5	100	650	66.7
Ti4	100	525	83.3
Ti13	100	525	83.3
Ti90	100	525	83.3

3.5 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

El equipo utilizado para producir las películas fue un sistema de Sputtering Intercovamex H2 de alto vacío equipado con rotación del porta muestras y con 3 magnetrones de 2 pulgadas, alimentados por una fuente DC pulsada de 5 kW y dos fuentes RF de 13.56 MHz y 300 W de potencia máxima, configurados en módulos lo que permite operarlos en modo balanceado para minimizar el bombardeo al sustrato por iones o electrones y con una de las fuentes

equipada con un imán de alta intensidad de campo magnético que permite aumentar la tasa de pulverización y superar el efecto de desvío magnético de blancos con alta permeabilidad.

3.5.1 Ensayos de pulverización

Los parámetros utilizados en los ensayos de pulverización, que permitieron determinar el efecto en la velocidad de deposición de los blancos y en las propiedades de las películas delgadas fabricadas a partir de ellos, cuando varían las características de los blancos, se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12. Parámetros experimentales para las pulverizaciones de los blancos fabricados.

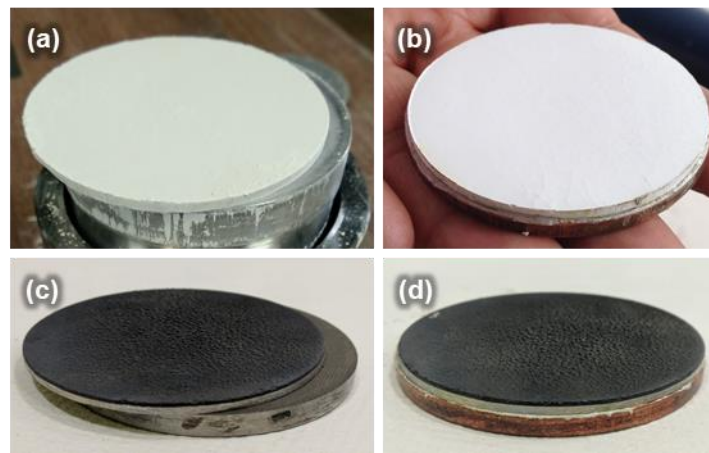
Parámetro	Valor
Potencia [W]	120 (sinterizados), 200 (proyectados)
Presión de trabajo [mTorr]	5
Vacío de fondo [Torr]	7×10^{-6}
Flujo de Argón [sccm]	20
Distancia de pulverización [cm]	8
Tiempo de pulverización [horas]	4 (sinterizados), 1 (proyectados)
Temperatura de sustrato [°C]	22

Los trabajos que reportaron las metodologías de fabricación de blancos (Tabla 1) no realizaron ensayos de pulverización de los mismos, por lo que la selección de los parámetros se realizó con base en experiencias preliminares [78] y los rangos de valores de los parámetros reportados en otras publicaciones científicas sobre la pulverización de TiO_2 y otras cerámicas, de la siguiente manera:

- Como sustratos para la fabricación de las películas delgadas se usaron obleas de silicio tipo p (100), las cuales se limpiaron con alcohol isopropílico en un baño de ultrasonido por 10 minutos antes del proceso de pulverización; luego se secaron con nitrógeno e inmediatamente se introdujeron en el reactor para iniciar el proceso de recubrimiento.
- Los blancos pulverizados fueron los blancos con menor y mayor porcentaje de defectos microestructurales, fabricados por ambas técnicas en la ejecución de los diseños experimentales: sinterización y APS. Los compactos en verde, presentados en la Figura 6(a) se sinterizaron, se fijaron sobre unos soportes o *backplates* de cobre como lo muestra la Figura 6(b). Estos soportes se utilizan para prolongar la vida útil de los blancos cerámicos, dado que permiten su uso incluso después de haberse agrietado. Para unir los blancos a los *backplates* se usó un pegante epóxico KL-325K de la marca Kurt J. Lesker, con contenido de plata para asegurar una alta conductividad térmica y eléctrica de la interfaz de enlace entre el

blanco y el *backplate*; el tiempo de curado fue de 24 horas y la vida útil a temperatura ambiente de la unión esta reportada ser de 4 a 5 meses. Los recubrimientos gruesos fabricados por APS fueron separados de los sustratos de acero como se muestrea en la Figura 6(c) mediante corte por hilo y posteriormente fueron fijados a los *backplates* usando la misma epóxica conductora y procedimiento; adicionalmente antes de las pruebas se pulieron las superficies rugosas de estos blancos, ver Figura 6(d).

Figura 6. Fótografías de: (a) un compacto en verde, (b) un compacto sinterizado o blanco unido al *backplate*, (c) un blanco elaborado por APS separado del sustrato de acero y (d) un blanco elaborado por APS unido al *backplate*.



- Los *backplates* consistieron en discos de una aleación de cobre maquinados en el taller con dimensiones de 5.08 cm de diámetro y 3 mm de alto. Se midió la resistividad eléctrica de *backplates* de cobre puro de la marca Kurt J. Lesker para compararla con la resistividad de los *backplates* maquinados, encontrando una resistividad de los *backplates* de la marca Kurt J. Lesker de $7.7 \pm 1.7 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ y de los maquinados de $2.7 \pm 2.0 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$. A pesar de lo anterior, los *backplates* utilizados presentaron un buen rendimiento durante las pruebas de pulverización sputtering, dado que su conductividad térmica y resistividad fueron suficientes para los procesos de pulverización de los blancos cerámicos.

- En cada experimento se realizó limpieza del sistema ubicando el blanco a pulverizar en la fuente de RF equipada con el imán de alto campo magnético, se alcanzó la potencia de trabajo a una tasa de 2 W/min y se realizó un proceso pre-sputtering durante 7 minutos usando los parámetros del experimento a realizar, para eliminar residuos en la superficie del blanco, especies absorbidas y adsorbidas como humedad de la atmósfera y contaminantes

provenientes del empaquetado y manipulación de los blancos fuera del reactor. Durante este procedimiento se interrumpe con una placa el camino entre el blanco y los sustratos.

- El vacío de fondo (presión base sin gases en el sistema) y la presión de trabajo (presión final del proceso después adicionar el gas de pulverización y reactivo en caso de usarse), pueden variar dependiendo de la cámara de sputtering, los gases reactivos a utilizar, los blancos y los sustratos. En el trabajo se llevó la cámara a la presión base típica, unidades de 10^{-6} Torr, y se realizaron pruebas para identificar la presión de trabajo (5 ó 30 mTorr) y potencia (120 ó 200 W) que permitieran alcanzar las mayores tasas de deposición. Durante estas pruebas los demás parámetros de pulverización se mantuvieron fijos en los valores presentados en la Tabla 12.

- Como gas de pulverización se utilizó argón, con un flujo de 20 sccm durante cada proceso, de modo que permitiera alcanzar presiones de trabajo de 30 mTorr al interior de la cámara.

- La distancia entre las superficies expuestas de los blancos y sustratos fue la recomendada para la configuración del equipo utilizado, 8 cm. Cabe resaltar que esta distancia varió en un rango de ± 2 mm dado que, los blancos sinterizados y proyectados difieren en espesor, entre 3-4 mm y 600-900 μm más 1 mm de acero (ver Figura 6(d)), respectivamente.

- El tiempo de cada proceso se fijó de tal forma que permitiera obtener películas delgadas con más de 150 nm de espesor para su posterior caracterización con MEB, DRX y microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM).

3.6 CARACTERIZACIÓN

Las propiedades evaluadas de los blancos fueron: la homogeneidad de la microestructura, específicamente el porcentaje de poros y grietas en sección transversal, y la composición en fases cristalinas; y en algunos casos, la densidad, resistividad eléctrica y microdureza Vickers de los blancos. Se utilizó un microscopio óptico Carl Zeiss Axiovert 40 MAT, con un programa para la adquisición de imágenes Axiovision LE 4.8, y un MEB JEOL JSM-7400F para obtener micrografías de los defectos microestructurales (y morfología de los polvos), un difractómetro de rayos X XPert PANalytical Empyrean Series II Alpha1 y uno Bruker D8 Advance para construir los difractogramas de rayos X que posteriormente fueron analizados con el programa X'Pert HighScore Plus para comparar los datos obtenidos con los patrones de difracción de referencia de la base de datos ICSD. Para determinar densidades se empleó un picnómetro de helio AccuPyc 1330 de la marca Micrometrics, y para evaluar la resistividad eléctrica de los blancos se usó una fuente de corriente y un nanovoltímetro. La resistencia mecánica de los

blancos se midió mediante microdureza Vickers usando un micro durómetro Buehler Micromet 6040.

Algunos ensayos de caracterización complementarios consistieron en espectroscopía de FRX para determinar la composición elemental de los polvos de partida, usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X Axios de marca PANalytical; se realizó también calorimetría diferencial de barrido de los polvos de partida en un equipo Universal V4.5A de TA Instruments para identificar su flujo de calor durante el calentamiento; dilatometría de compactos en verde para identificar las temperaturas de sinterización en un equipo Netzsch DIL 402 PC; difracción de rayos X de los polvos para determinar las DTP en los equipos Mastersizer 2000 E y Cilas 1064; espectroscopía de rayos X de energía dispersa (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) en un MEB JEOL JMS-6490LV para determinar la composición micro-elemental de algunos de los blancos fabricados; y perfilometría con un equipo Taylor Hobson Surtronic 25 y el programa Mountain Surface 3D para determinar la rugosidad promedio de la superficie de los blancos y los sustratos antes de las proyecciones.

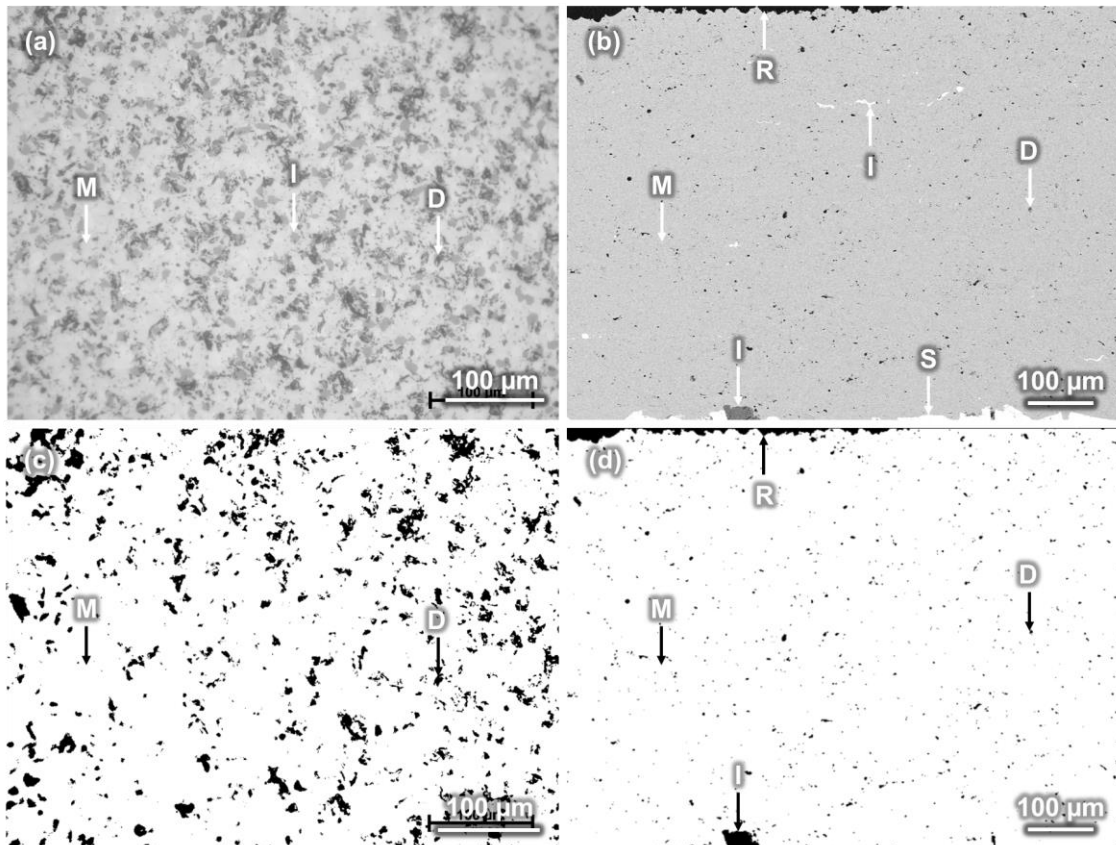
Para la ejecución de los ensayos de caracterización, los blancos sinterizados se cortaron con un mototool con disco de corte diamantado y los blancos fabricados por APS con una cortadora Buehler Isomet 5000 y disco Buehler 15 HC, para tomar las micrografías y realizar las indentaciones se embebieron las piezas cortadas en resina y se pulieron las secciones transversales y superficiales hasta alcanzar acabado espejo usando lijas de carburo de silicio, discos piano, paños y suspensiones de partículas de alúmina o diamante, con base en las recomendaciones de la norma ASTM E1920-03 [79]; adicionalmente, previo a los ensayos de MEB se pre-acondicionaron las superficies con carbono en un Metalizador Baltec SCD 050.

3.6.1 Porcentaje de defectos de los blancos

El porcentaje de defectos, grietas y poros sin incluir impurezas, se determinó cuantificando los píxeles negros en 15 micrografías binarizadas de la sección transversal de cada blanco, lo anterior con ayuda del programa para el procesamiento de imágenes ImageJ y con base en el límite mínimo de tamaño de defectos detectables sugerido por la norma ASTM E2109-01 [80] y los reportes científicos sobre el uso de este método para la caracterización de blancos para sputtering [21] como se ilustra en la Figura 7. Las micrografías a partir de las cuales se cuantificó el porcentaje de defectos de los blancos sinterizados, cuyo espesor ronda los 3 mm, se tomaron con microscopio óptico a 200X y las micrografías de los blancos fabricados por

APS, los cuales presentan espesores entre 600 y 900 μm , se tomaron con MEB entre 130 y 250X dependiendo del espesor del blanco; en el Anexo 1, se reporta el efecto en el porcentaje de defectos cuantificado de utilizar diferentes técnicas de microscopía y magnificaciones.

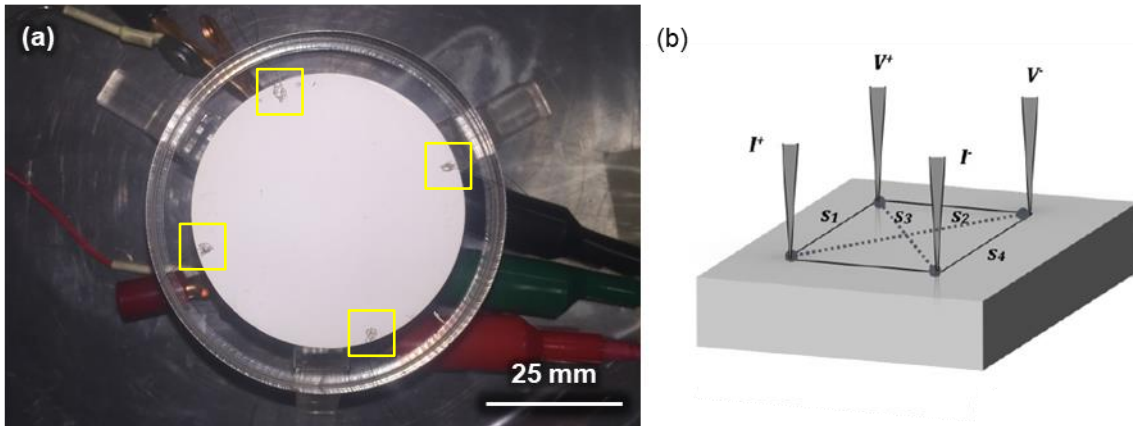
Figura 7. Micrograffías y binarizaciones para la cuantificación de los defectos de los blancos: (a)-(c) sinterizados (200X), y (b)-(d) fabricados por APS (150X), M: material principal, I: impureza, D: defecto, R: resina y S: sustrato.



3.6.2 Resistividad de los blancos fabricados por sinterización

Las resistencias eléctricas se midieron usando la prueba de cuatro puntos [81], en configuración cuadrada como se presenta en la Figura 8, donde se señalan con amarillo las 4 conexiones eléctricas sobre uno de los blancos fabricados. Con base en esta técnica es posible estimar la resistividad de una pieza en volumen, película delgada o un cable bajo las siguientes hipótesis: el material analizado está conectado (i.e. no tiene defectos), los cuatro contactos eléctricos están ubicados en los bordes de la pieza y las dimensiones de los contactos eléctricos son despreciables con respecto a su distancia.

Figura 8.(a) Fotografía del montaje para la medición de la resistencia de los blancos en la estimación de la resistividad eléctrica y (b) esquema de la configuración (tomado de [81]).



El procedimiento consistió en alimentar corrientes (del orden de μA) entre dos electrodos, medir la caída de voltaje en los electrodos opuestos, haciendo al menos 10 medidas mientras se aumenta la corriente proporcionada al sistema (en pasos de $0.1 \mu\text{A}$). Al graficar los datos, la resistencia promedio de la pieza en volumen o blanco es la pendiente de la línea de tendencia de los datos. La resistividad (ρ) se calcula con la siguiente relación $\rho = 2\pi s R / (2 - \sqrt{2})$, donde ρ está en Ωm , s es la distancia entre electrodos opuestos en m y R es la resistencia promedio medida en Ω [81].

3.6.3 Velocidad de deposición

Las obleas de silicio sobre las cuales se depositó el material pulverizado de los blancos fabricados se fijaron dentro del reactor sputtering, antes de los procesos, pegándolas en la superficie del porta sustratos con una cinta adhesiva resistente a altas temperaturas, cubriendo uno de los bordes de las obleas; durante el proceso, las especies desprendidas del blanco cubren la superficie de las obleas y la cinta, lo que permite obtener un escalón entre la película delgada y el sustrato cuando se descubre la superficie cubierta por la cinta al recuperar la muestra del proceso. Con base en lo anterior, la estimación de la velocidad de deposición consiste en dividir el tamaño del escalón sobre el tiempo del proceso. El tamaño del escalón se determinó usando el microscopio de fuerza atómica Nanosurf modelo EasyScan 2 STM, la medición se realizó en modo no contacto con una punta cónica de referencia CT170R-25 de aluminio con una frecuencia de vibración de 170 kHz. Asimismo, se usó AFM para observar homogeneidad de la superficie de las películas delgadas obtenidas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La fabricación de blancos cerámicos tipo óxidos para sputtering se puede dar por métodos como la metalurgia de polvos y la proyección térmica, dentro de las cuales a su vez hay varias técnicas dependientes de las variables de los parámetros de los procesos que cada una maneje. Dentro de dichas técnicas se seleccionaron dos para estudiar los efectos de la variación de sus parámetros en las características de los blancos y a partir de ello desarrollar un protocolo de fabricación de blancos aptos para aplicaciones tecnológicas. Como resultado del estudio del estado del arte y disponibilidad de técnicas viables para el propósito de esta investigación se seleccionaron la sinterización convencional y la técnica de APS. El análisis de los parámetros de ambas técnicas se afrontó con una metodología empírico-analítica, dado que el uso de los modelos teóricos y programas de simulación reportados en el ámbito científico todavía no permiten modelar la variedad de parámetros de estas técnicas de procesamiento de materiales o predecir las características de los cerámicos a obtener.

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las materias primas que se emplearon en el estudio de las técnicas seleccionadas para la fabricación de los blancos, dentro de las que se encuentran su DTP, morfología de las partículas de polvo, composición elemental y en fases cristalinas. También se incluyen los análisis de los resultados de las pruebas experimentales que permiten evaluar la influencia de los parámetros de las técnicas en la calidad de los blancos obtenidos. Conforme se analizaron los parámetros de las técnicas, se identificaron los parámetros que afectan en mayor medida aquellas características de los blancos que se vigilaron durante las pruebas y se obtuvieron blancos aptos para su uso como fuente de material en procesos de sputtering.

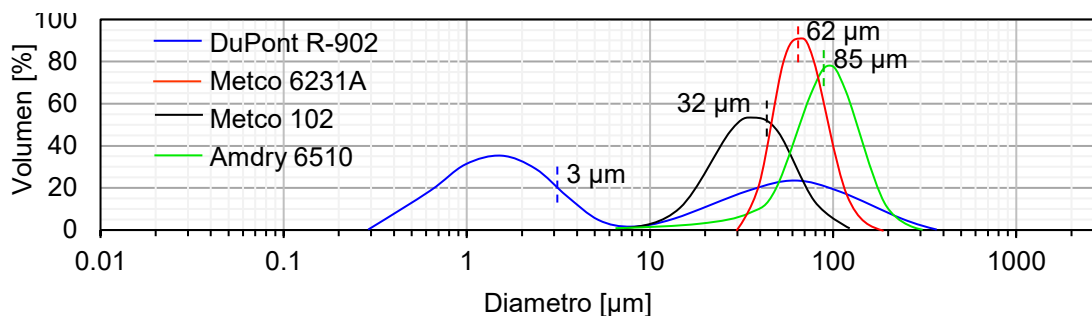
Con el ánimo de desarrollar un protocolo para la fabricación de los blancos que sea escalable a composiciones diferentes a la del trabajo, se probaron técnicas estadísticas para verificar si era posible, mediante la realización de un número menor de pruebas experimentales y el uso de una metodología sistemática, encontrar blancos con mejores características o conjuntos de parámetros de fabricación más eficientes con relación a tiempos y costos. Los resultados de este análisis estadístico concluyen con la comparación de las características de los blancos fabricados por ambas técnicas de fabricación utilizadas: sinterización y APS. Finalmente, se presentan los resultados de la pulverización de algunos de los blancos fabricados, dentro de los que se encuentran las tasas de deposición de los blancos y la homogeneidad

microestructural de las películas depositadas lo que permitió evaluar la capacidad y eficiencia de los blancos desarrollados para producir películas delgadas por PAPVD.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

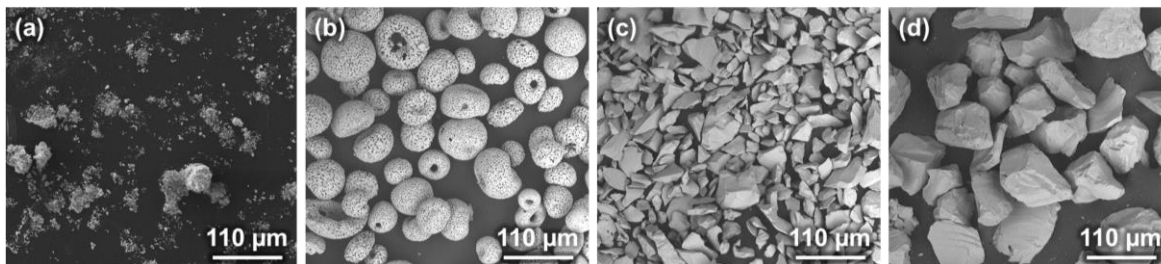
Uno de los primeros atributos a considerar al trabajar con material particulado como materia prima es la DTP del mismo, por lo cual en la Figura 9 se presentan los resultados de la medición de las DTP de las materias primas, con las que se pudo verificar la información provista por los fabricantes y extraer los TPP para cada polvo.

Figura 9. DTP de las materias primas.



Mediante MEB, se confirma que la morfología de las partículas de cada polvo corresponde con las técnicas de síntesis de cada polvo reportadas por los proveedores, como lo muestra la Figura 10, donde se observan partículas en forma de gránulos como resultado de la cloración y calcinamiento para la obtención del polvo DuPont R-902, partículas micrométricas aglomeradas compuestas de partículas submicrométricas en el polvo Metco 6231A y partículas angulares como resultado de la trituración del material fundido que compone los polvos Metco 102 y Amdry 6510.

Figura 10. Micrografías a 250X de los polvos: (a) DuPont R-902, (b) Metco 6231A, (c) Metco 102 y (d) Amdry 6510.



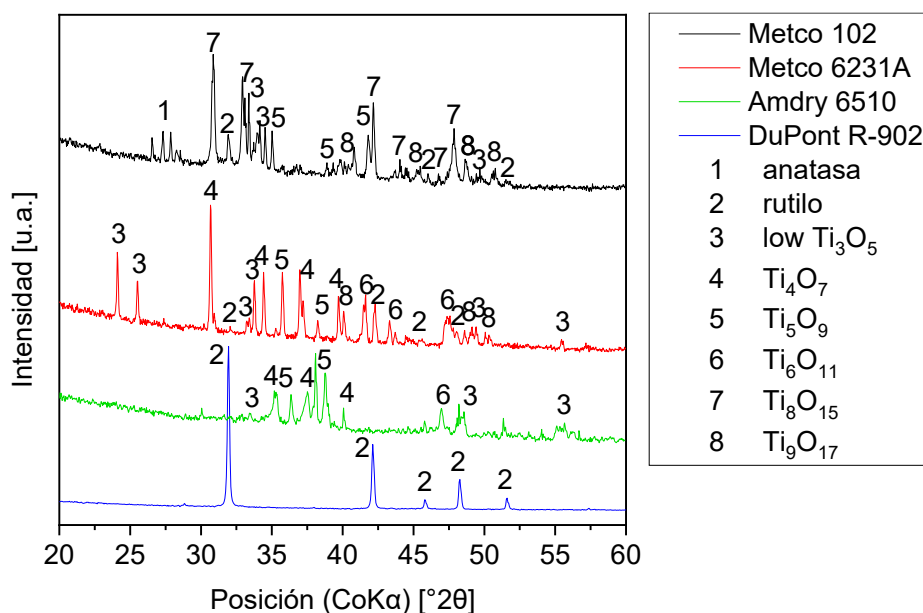
Durante la síntesis y manipulación de los polvos de óxido de titanio es común que estos adquieran impurezas, como por ejemplo de Ca [82], Fe del material en bruto [83], [84] y Si y Al de los recipientes que los contienen, lo cual afecta el comportamiento térmico de los polvos de óxidos de titanio, pues estos elementos actúan como inhibidores o promotores de las transformaciones de fase que pueden ocurrir con el aumento de la temperatura [82], por lo cual se realizaron ensayos de FRX, encontrando los resultados contenidos en la Tabla 13, se subrayan en amarillo las impurezas.

Tabla 13. Composición de las materias primas en porcentaje en peso de los elementos⁴.

Material	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Zr
DuPont R-902	0.63	54.35	1.91	0.03	0.00	0.03	2.25	0.00	0.00	0.00
Metco 6231A	0.46	57.72	0.20	1.09	0.25	0.13	0.78	0.00	0.00	0.00
Metco 102	0.79	58.33	0.59	0.24	0.01	0.03	0.19	0.00	0.03	0.02
Amdry 6510	1.56	57.71	0.19	0.08	0.00	0.03	0.39	0.00	0.06	0.01

Asimismo, se determinó la composición de fases cristalinas en los polvos mediante un análisis cualitativo de los difractogramas de los polvos, los cuales se presentan en la Figura 11.

Figura 11. Patrones de DRX y análisis cualitativo de las materias primas.



⁴ El porcentaje en peso de los elementos se calcula multiplicando el porcentaje en peso de óxidos entregado por la técnica FRX por el factor de conversión de cada óxido [103].

La referencia DuPont R-902 presenta únicamente la fase rutilo y los polvos Metco 6231A, Metco 102 y Amdry 6510 están compuestos de varias fases Magneli, además de la fase Magneli mayoritaria reportada por el fabricante como se mencionó y presentó en la Tabla 5.

Con base en lo anterior, se realizaron ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y Termo Gravimetría (TG) para verificar que los óxidos de titanio que componen los polvos de la marca Oerlikon Metco se oxidan formando TiO_2 a presión atmosférica y altas temperaturas [39], como se esperaba con base en el diagrama de fases presentado en la Figura 2. La Figura 12 y 13 presentan los termogramas de CDB y TG a $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de los polvos cuya composición en fases difiere en mayor medida, Metco 102 y Amdry 6510; desde temperatura ambiente hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ ambos polvos son estables térmicamente, a partir de $400\text{ }^\circ\text{C}$ el polvo Metco 6231A, que tiene un menor contenido de oxígeno, comienza oxidarse ganando peso y emitiendo calor [84], este proceso de recristalización comienza a $480\text{ }^\circ\text{C}$ para el polvo Metco 102, ambos procesos terminan en 680 y $720\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, temperaturas desde las cuales los polvos vuelven a ser estables térmicamente [57]. La transformación total de los óxidos de titanio en TiO_2 entre 400 y $720\text{ }^\circ\text{C}$, se comprobó en el análisis cualitativo de la composición en fases de los blancos sinterizados a partir de estos polvos, los resultados se presentan en la Figura 44.

Figura 12. Curva de CDB de las materias primas Metco 6231A (azul) y Metco 102 (rojo).

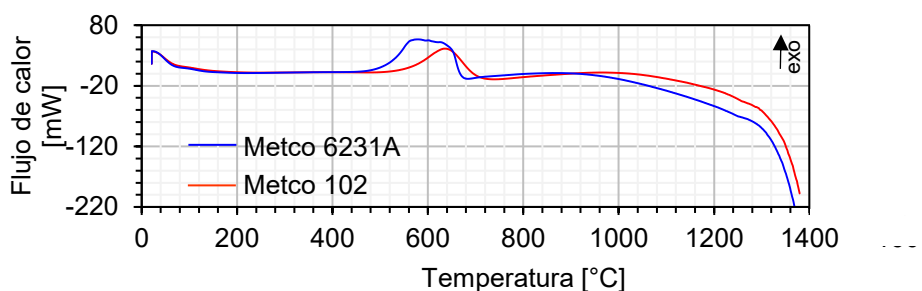
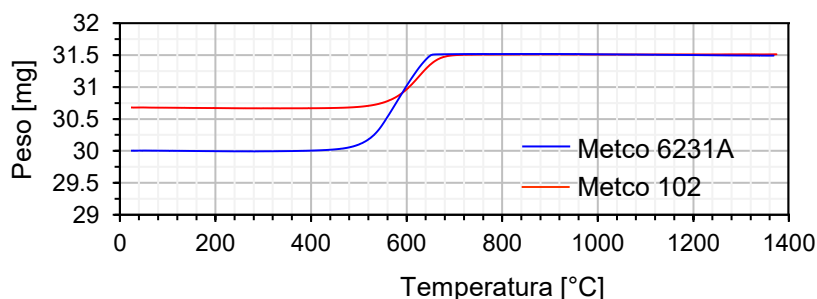


Figura 13. Curva de TG de las materias primas Metco 6231A (azul) y Metco 102 (rojo)



4.2 PRUEBAS DE CONCEPTOS PARA ANALIZAR LOS PARÁMETROS DE FABRICACIÓN DE BLANCOS

Los parámetros de fabricación que afectan las características de los blancos cerámicos consisten en las características de la materia prima y las variables de las técnicas de fabricación utilizadas. En la metodología se describieron aquellas pruebas o experimentos que se llevaron a cabo para evaluar los parámetros de fabricación de blancos por las técnicas seleccionadas, sinterización convencional y APS. Por su parte, las características de los blancos relevantes para los procesos de sputtering consisten en propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y térmicas. Este trabajo se enfocó en la evaluación de la microestructura, porcentaje de defectos (poros y grietas), de los blancos fabricados por ambas técnicas y en algunos casos, se complementó el estudio de los efectos de los parámetros de fabricación con la realización algunas mediciones de la resistividad eléctrica, densidad, composición elemental y en fases cristalinas de los blancos.

La selección del contenido de defectos microestructurales, como la característica de los blancos a estudiar, se basó, primero, en que esta es una medición que se le puede realizar a los blancos fabricados por ambas técnicas y permite hacer comparaciones; segundo, porque está reportado en la literatura científica que la homogeneidad microestructural de los blancos afecta considerablemente la homogeneidad de las películas delgadas a obtener [20]; y, tercero, porque el contenido de defectos microestructurales es una medida de la densidad de los blancos, la cual no es posible medir con base en el principio de Arquímedes para los blancos fabricados por APS, y constituye una de las propiedades más relevantes para los procesos de sputtering, dado que, con base en la literatura, la densidad de los blancos afecta directamente la tasa de deposición y eficiencia de los procesos de pulverización [23]. A continuación, se presenta los análisis de los efectos sobre el porcentaje de defectos microestructurales de los blancos fabricados por sinterización convencional y APS cuando varían algunos de los parámetros de fabricación.

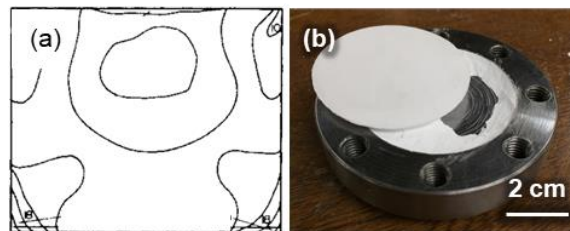
4.2.1 Sinterización convencional

4.2.1.1 Distribución de la presión y de la materia prima en la matriz de compactación

Se encontraron perfiles de densidad en verde diferentes a través del volumen de los compactos, cuando la relación entre la altura y el diámetro de los compactos era mayor a 0.5 y

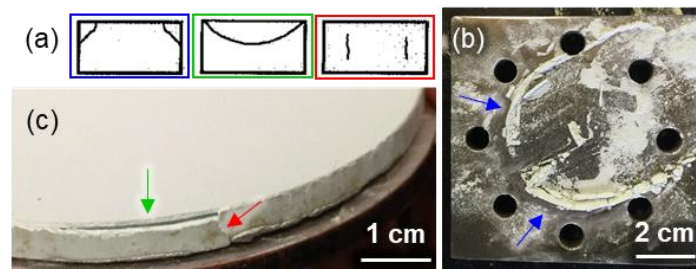
no se utilizaba aglutinante. La Figura 14(a) esquematiza la variación de la densidad en la sección transversal de un compacto producida por la compresión desde la cara superior y la Figura 14(b) expone el efecto de esta variación en uno de los compactos fabricados. Dado que la compresión imprimía la fuerza unidireccionalmente sobre la cara superior de los mismos y las partículas no alcanzaban a distribuirse, resultan diferencias en la uniformidad en los planos y a lo largo de la dirección del espesor, lo que es determinante para el desempeño y vida útil de los blancos [19].

Figura 14.(a) Esquema del perfil de densidad en verde a través del volumen de los compactos, (modificada de [46]) y (b) fotografía de un compacto en verde fabricado.



Por otro lado, se encontraron otros defectos en los compactos, muy comunes en el prensado de polvos cuando no se usa aglutinante, causados por la recuperación del material, fricción con las paredes de la matriz y la distribución poco uniforme del polvo antes de la compresión. La Figura 15(a) esquematiza algunos de los defectos que se evidenciaron en las pruebas: en azul, defecto en forma de anillo, del que se presentan en la Figura 15(b) rastros sobre una de las matrices utilizadas en las pruebas; en verde, defecto de concavidad; y en rojo, defecto de grietas verticales, de los cuales son señalados en la Figura 15(c) tanto el defecto de concavidad como el de grietas verticales.

Figura 15.(a) Esquemas de los defectos típicos en la compactación de polvos y (b) fotografías de los defectos en un compacto y (c) los rastros de un defecto.

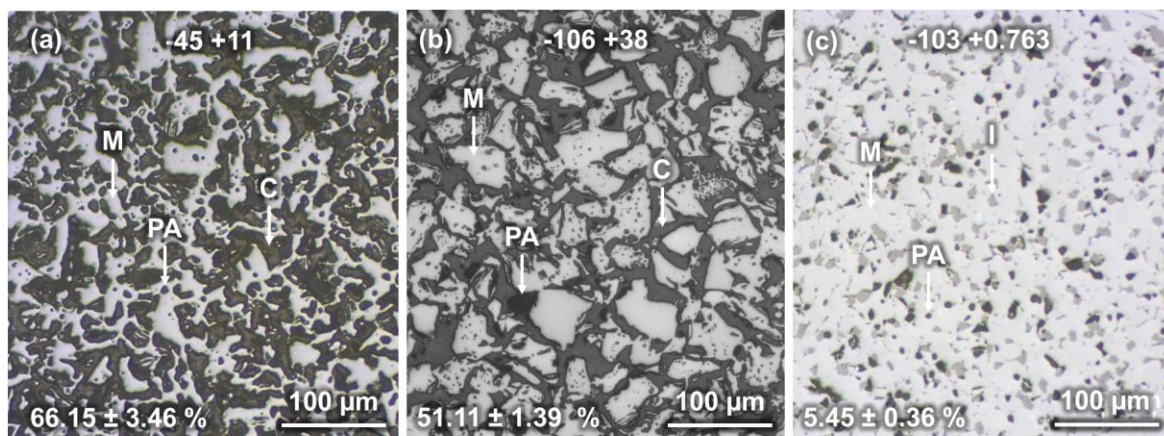


Con base en lo anterior, para obtener compactos uniformes se vigiló la relación entre la altura y el diámetro de los compactos, se agregaron aglutinantes a las materias primas que así lo requirieron y se distribuyeron uniformemente los polvos o aglomerados (polvos más aglutinantes) en la matriz antes de las compresiones.

4.2.1.2 Distribución de tamaños de partícula

La evaluación del efecto de la DTP de la materia prima se realizó fabricando blancos a partir del polvo de TiO_2 DuPont R-902 y los aglomerados con agua desionizada de los polvos de $\text{TiO}_{1.9}$ Metco 102 y Amdry 6510, compactados con 250 MPa y sinterizados a una tasa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1500°C , con un tiempo de sostenimiento de 4 horas en atmósfera de aire y los demás parámetros fijos que se describen en la metodología como $\text{PF}_{\text{sint.}}$. La Figura 16 presenta las micrografías ópticas en sección transversal de los blancos, se indica en la parte superior la DTP de la materia prima y en la parte inferior el porcentaje de defectos obtenido (poros conectados e interconectados y grietas verticales y horizontales). La microestructura de los blancos se compone de: material sinterizado (material gris claro en las micrografías), impurezas que se presentan en forma de precipitados aislados (granos grises oscuro en c) y poros aislados (zonas negras en a, b y c) e interconectados (canales en gris oscuro en a y b).

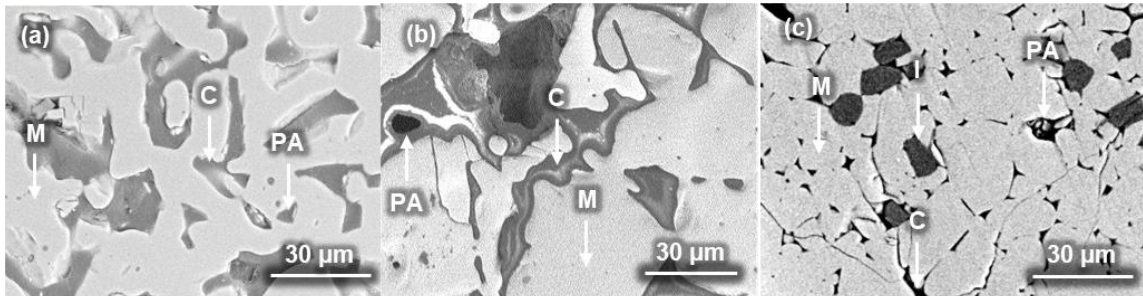
Figura 16. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos sinterizados a partir los polvos: (a) Metco 102, (b) Amdry 6510 y (c) DuPont R-902, M: material principal, PA: poro aislado, C: canal e I: impureza.



Las tres microestructuras exponen respuestas diferentes de los tres compactos al tratamiento térmico utilizado, a causa de las diferentes transformaciones de fases cristalinas que sufren

los polvos, impurezas presentes y densidades en verde que presentan los compactos antes de la sinterización. Los poros interconectados o canales que presentan los blancos fabricados a partir de los polvos de la marca Oerlikon Metco se identifican más claramente en las imágenes de MEB de la Figura 17(a) y (b); en este punto, cabe resaltar lo que se mencionó en la metodología sobre el prensado de los polvos micrométricos de la marca Oerlikon Metco: la fabricación de los compactos en verde, solo se pudo realizar con la ayuda de agentes de ligamiento, dado que las partículas de estos polvos micrométricos no lograban conformarse en una pieza, a pesar de que se utilizara la presión máxima imprimible con la prensa hidráulica disponible (750 MPa), posiblemente por la alta dureza que presentan las partículas, la cual está reportada para el polvo Metco 102 como microdureza Vickers de 8 GPa [75].

Figura 17. Micrografías a 1000X de la sección transversal de los blancos sinterizados a partir de los polvos: (a) Metco 102, (b) Amdry 6510 y (c) DuPont R-902, M: material principal, PA: poro aislado, C: canal e I: impureza.



De acuerdo con lo anterior, la formación de los canales posiblemente se debe a que durante la sinterización, el aglutinante se evapora dejando libre el volumen que ocupaba y las partículas no quedan lo suficientemente unidas para que ocurra una sinterización adecuada, además, porque éstas no consiguen acomodarse, deformarse ni fragmentarse durante la compresión, como se identifica en la Figura 16(a) y (b), donde la morfología angular de las partículas fundidas que conforman los polvos (Figura 10) todavía se distingue a pesar de las creaciones de cuellos de sinterización que alcanzaron a formarse. Más adelante, se presentan los resultados de utilizar diferentes aglutinantes con el polvo Metco 6231A (ítem 4.2.1.4) y presiones de compactación con el polvo Metco 102 (ítem 4.2.1.5).

Por otro lado, el blanco de la Figura 16(c) y 17(c) fabricado con el polvo de partículas granulares y DTP bimodal DuPont R-902, aunque también presenta formación de poros,

evidencia señales de una mayor densificación y contracción, donde hubo remoción de material desde las fronteras de grano, flujo plástico de material y creación de cuellos de sinterización, lo anterior, no solo porque no requirió el uso de agentes de ligamiento para conformarse, sino posiblemente porque el polvo no tuvo que sufrir transformaciones de fase al estar compuesto inicialmente y en su totalidad de la fase rutilo (Figura 11) y por conformarse de partículas más pequeñas que los otros dos polvos (Figura 9) y que le confieren mayor energía superficial para favorecer la ocurrencia de los mecanismos de sinterización.

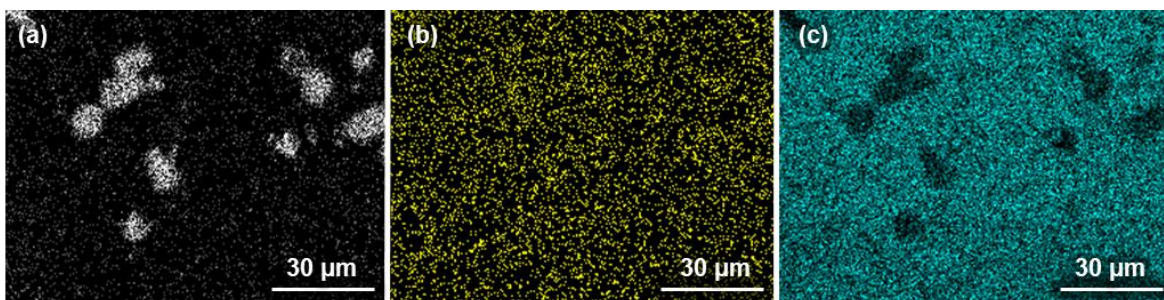
Sin embargo, no resulta acertado suponer que conforme disminuya el TPP de la materia prima se van a obtener blancos más homogéneos cuando se utiliza un mismo polvo (misma composición y síntesis), si bien es cierto que la sinterización va a ocurrir más rápidamente y se van a requerir menores temperaturas para alcanzar una alta densificación [85], se reportan casos en los que se alcanzan densidades relativas del 100 % usando polvos con TPP mayores si se utilizan temperaturas de calentamiento superiores, dado que tamaños de partícula menores son difíciles de manejar y dificultan la obtención de densidades en verde altas. Asimismo, la descomposición de las partículas durante el sinterizado puede causar el atrapamiento de gases en los poros que dificultan la densificación [51]. Por otra parte, compactos fabricados a partir de polvos con DTP diferentes pero TPP iguales pueden alcanzar la misma densidad relativa si se sostienen un tiempo muy prolongado a la temperatura máxima de calentamiento [86]. Más adelante se presentan los efectos que se encontraron sobre el porcentaje de defectos al utilizar diferentes temperaturas (ítem 4.2.1.6) y tasas de calentamiento (ítem 4.2.1.7).

Del mismo modo, la forma en que las impurezas se distribuyen en la microestructura de los blancos depende no solo de la naturaleza de la materia prima, sino por ejemplo, de la tasa de enfriamiento, la cual estuvo condicionada a la inercia de los hornos utilizados; tasas de enfriamiento lentas conducen a la formación de fases secundarias a partir de las impurezas, en forma de precipitados aislados, y tasas rápidas a la no formación de fases secundarias [51]. Una primera aproximación a la identificación de la composición de las fases secundarias que conforman la microestructura de los blancos se podría hacer a partir de las imágenes de MEB de la Figura 17, donde la intensidad del color gris está relacionada con la cantidad de electrones primarios reflejados o retrodispersados tras interactuar con los átomos de la superficie, los cuales permiten obtener información tanto topográfica como del número atómico medio de estos átomos, ya que los más pesados producen mayor cantidad de electrones

retrodispersados. Sin embargo, dado que los poros interconectados o canales que presentan los blancos fabricados son muy profundos y se observan en color gris oscuro, las tonalidades en estas micrografías no permiten concluir sobre las fases secundarias que podrían componer la microestructura.

La identificación de la composición de las fases secundarias se realizó mediante microanálisis elemental de la sección transversal de los blancos con EDS. La Figura 18 presenta las distribuciones de elementos químicos en la microestructura del blanco fabricado a partir del polvo DuPont R-902 de la Figura 17(c); en las imágenes de la Figura 18, los puntos de color blanco, amarillo y azul indican la ocurrencia de dispersión de rayos X en los átomos de Al, O y Ti, respectivamente, durante la transición de electrones entre los niveles de energía, cuando los electrones primarios y los electrones de los niveles internos interactuaron entre sí durante los ensayos de EDS realizados al blanco. La longitud de onda de estas dispersiones está relacionada con la composición elemental de los átomos, por lo que se pudo identificar que la totalidad de la superficie de los blancos contiene O como lo presenta la Figura 18(b), el material sinterizado contiene Ti (Figura 18(c)) y los precipitados aislados Al (Figura 18(a)). Las secciones transversales de los blancos compuestos por los polvos de la marca Oerlikon Metco presentan mapas de rayos X de los elementos Ti, Al y O uniformemente distribuidos como los de la Figura 18(b), lo que indica que durante la sinterización, las impurezas presentes en estos polvos permanecen atrapadas dentro de las partículas fundidas que los componen.

Figura 18. Mapas de rayos X a 1000X del Al, O y Ti (a, b y c respectivamente) en la sección transversal de un blanco sinterizado a partir del polvo DuPont R-902.



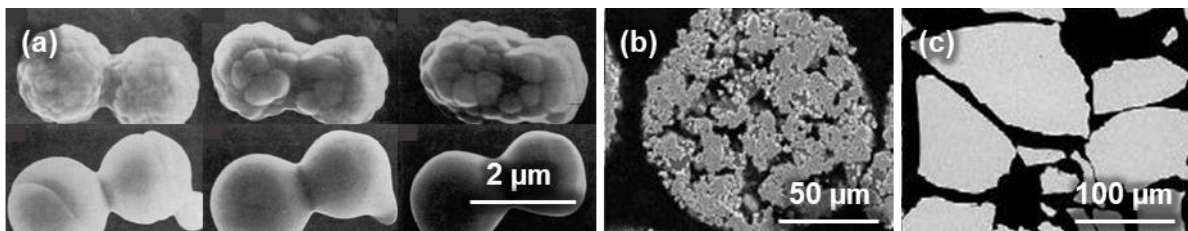
La homogeneidad de la microestructura de los blancos puede definir el grado de sofisticación que alcance una aplicación, dado que reduce la generación de arcos durante las pulverizaciones y nódulos en las películas delgadas que se depositen a partir de ellos [52]. Un blanco relativamente homogéneo permite obtener películas delgadas con una uniformidad

eléctrica R_s ⁵ promedio de 3 mientras que un blanco poco homogéneo bajo las mismas condiciones de pulverización permite alcanzar uniformidades R_s promedio de 7 [19]. Con base en lo anterior, se seleccionó el polvo DuPont R-902 para llevar a cabo la optimización del porcentaje de defectos de los blancos fabricados por sinterización, a través de un diseño experimental Box-Behnken, a pesar de que posea una mayor cantidad de impurezas (Tabla 13), ya que este polvo permite obtener blancos más homogéneos, es decir con un porcentaje de defectos menor, que los otros dos polvos disponibles, a causa de las ventajas que trae su morfología, DTP y TPP para la sinterización. Adicionalmente, este polvo permitió obtener tamaños de grano menores a 50 μm , el cual es el tamaño máximo que se reporta en la literatura para obtener películas delgadas homogéneas.

4.2.1.3 Morfología de las partículas y composición en fases

La morfología de las partículas de la materia prima puede favorecer los mecanismos de sinterización. Se reporta en la literatura que las partículas micrométricas compuestas de partículas submicrométricas crean cuellos de sinterización más fácilmente que las partículas macizas, como se evidencia en la Figura 19(a) donde en partículas de ZrO_2 se observa la evolución a una temperatura fija de 1400 °C con tiempos de sostenimiento que aumentan de 0.3 a 4 y 12 horas (imágenes de izquierda a derecha).

Figura 19. Micrografías de: (a) la sinterización (modificada de [87]) y la sección transversal de (b) partículas aglomeradas y sinterizadas y (c) fundidas y trituradas (tomadas de [88]).

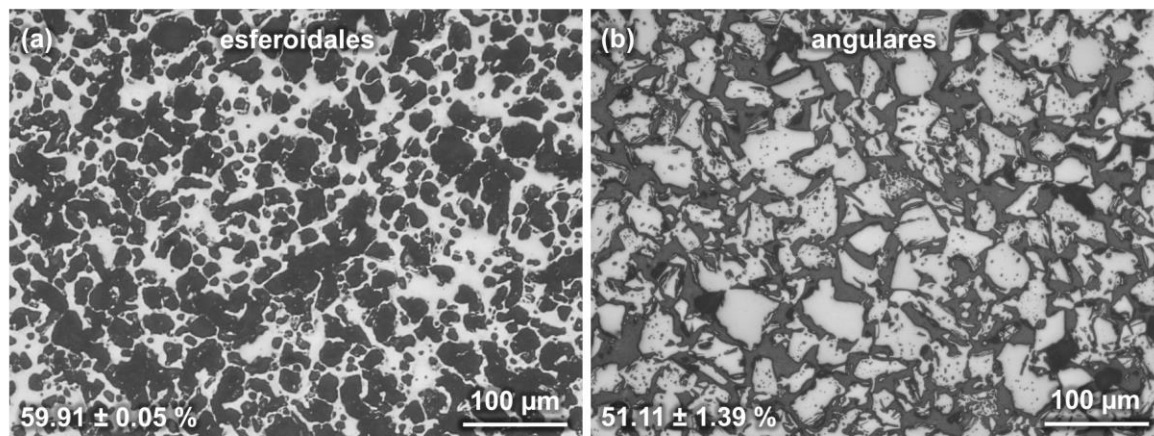


Para evaluar este efecto, se fabricaron blancos bajo las mismas condiciones de síntesis, 250 MPa de carga en la compresión, 5 °C/min de tasa de calentamiento hasta llegar a 1500 °C y sostenimiento a dicha temperatura durante 4 horas en atmósfera de aire, para los aglomerados con agua desionizada del polvo aglomerado y sinterizado Metco 6231A (Figura

⁵ Los valores adimensionales de uniformidad R_s para las películas depositadas se determinan a partir de mapas de resistencia en dos dimensiones desarrolladas usando equipos comerciales para realizar pruebas de cuatro puntos.

19(b)) y del polvo fundido y triturado Amdry 6510 (Figura 19(c)), los cuales tienen una DTP y TTP comparable. Sin embargo, se encontró con base en las micrografías ópticas de la Figura 20 que, aunque con el polvo esferoidal hubo mayor difusión de material que con el polvo angular, posiblemente por componerse de partículas submicrométricas, no se dio una contracción en las dimensiones de los compactos en verde, y que, además, se obtuvo un porcentaje de defectos (poros aislados e interconectados) menor con el polvo angular, posiblemente porque la densidad en verde no fue suficiente para reacomodar y deformar las partículas de polvo y la temperatura y tasa de calentamiento utilizadas condujeron la formación de poros más que a la contracción y densificación. Más adelante se presentan los resultados de utilizar una temperatura máxima de calentamiento menor (ítem 4.2.1.6), un tiempo de sostenimiento mayor (ítem 4.2.1.8) y diferentes aglutinantes (ítem 4.2.1.4) en la fabricación de blancos a partir del polvo Metco 6231A

Figura 20. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos sinterizados a partir de los polvos: (a) Metco 6231A y (b) Amdry 6510.

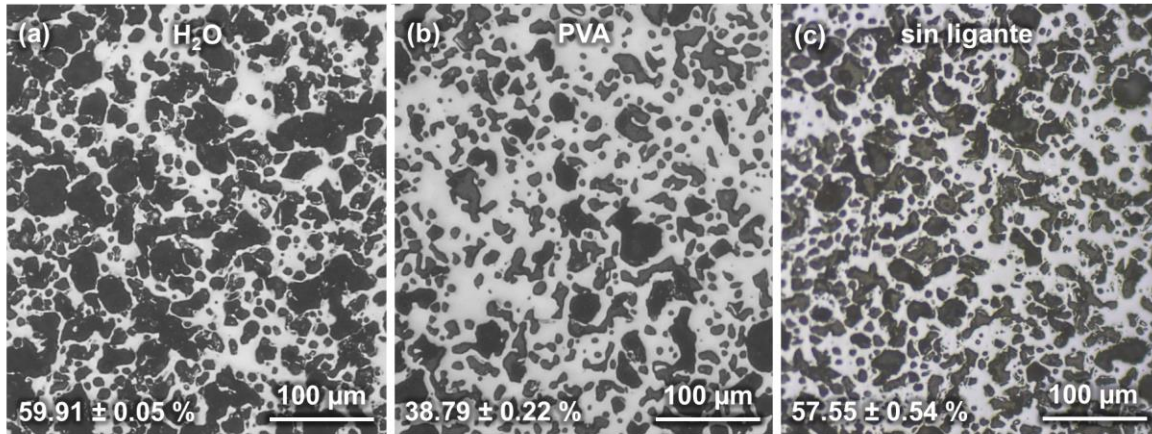


4.2.1.4 Aglutinante

Existen diversos aditivos orgánicos o inorgánicos que se utilizan para lograr la forma deseada y controlar la uniformidad de empaquetamiento de piezas compactas en verde [72]. Para este trabajo se utilizó PVA y agua desionizada para formar aglomerados del polvo Metco 6231A que sirvieran de material de partida para la fabricación de blancos por sinterización. La Figura 21 presenta micrografías ópticas de tres blancos fabricados con el mismo procedimiento de aglomeración del polvo, 250 MPa de presión de compactación, 5 °C/min de tasa de

calentamiento hasta 1500 °C, sostenimiento por 4 horas en atmósfera de aire y diferentes aglutinantes.

Figura 21. Micrográficas a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo Metco 6231A y diferentes aglutinantes.



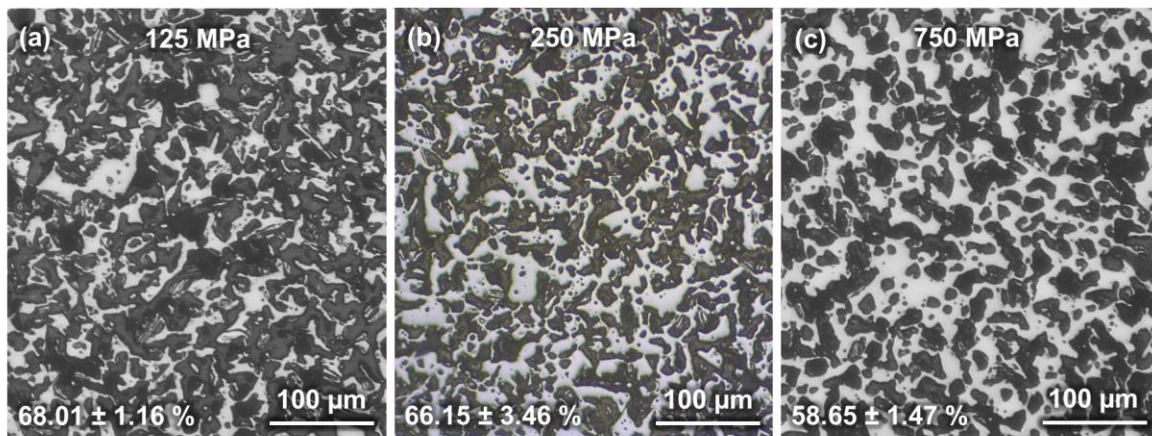
Se encontró que, en todos los casos, la difusión en la superficie de los granos es mayor al efecto de contracción, obteniendo compactos sinterizados con altos porcentajes de defectos (poros aislados e interconectados). Sin embargo, el uso de PVA permite alcanzar un porcentaje de defectos menor que cuando no se utiliza aglutinante o se utiliza agua desionizada, esto posiblemente porque este aglutinante orgánico logra mantener aglomeradas las partículas hasta una temperatura mayor (228 °C) que el agua desionizada (100 °C) favoreciendo la sinterización, dado que se descarta el efecto que pueda tener la forma en la que se añade el aglutinante al polvo, pues se añadieron manualmente de forma similar. Por otro lado, que el porcentaje de defectos al utilizar agua desionizada sea mayor al porcentaje que se obtiene cuando no se usa aglutinante, puede deberse a que cuando se evapora el agua durante el calentamiento deja vacíos entre las partículas que dificultan la ocurrencia de los mecanismos de sinterización.

4.2.1.5 Presión de compactación

El efecto de utilizar diferentes presiones de compactación, la cual está directamente relacionada con la densidad relativa del compacto en verde a obtener, se evaluó cuantificando el porcentaje de defectos de tres compactos fabricados con el aglomerado del polvo micrométrico Metco 102 y agua desionizada a 125 MPa, 250 MPa y 750 MPa y sinterizados a

una tasa de calentamiento de 5 °C/min hasta 1500 °C y un tiempo de sostenimiento de 4 horas en atmósfera de aire. La Figura 22 presenta las micrografías ópticas de la sección transversal de los compactos, en éstas, es posible identificar que los espacios vacíos lograron reunirse en poros aislados más fácilmente conforme aumentó la presión de compactación imprimida, pero, que el porcentaje de defectos (poros conectados e interconectados) sigue siendo muy alto (58.65 %), posiblemente porque la densidad en verde sigue siendo muy baja, aun cuando se aumenta la presión de compactación hasta el máximo, y porque la velocidad y temperatura del tratamiento térmico utilizado predomina sobre el efecto que la densidad en verde de los compactos pueda tener sobre el porcentaje de defectos, más adelante se presenta el resultado de usar una temperatura menor a 1500 °C para sinterizar un compacto en verde del polvo Metco 102 prensado con 750 MPa (ítem 4.2.1.6).

Figura 22. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 y diferentes presiones de compactación.



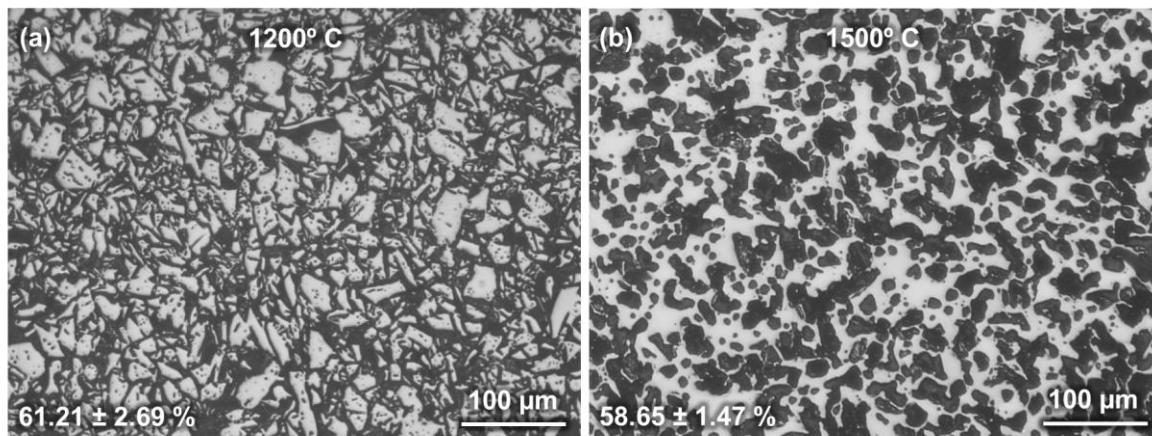
En la literatura también se reportan resultados como el anterior, independiente de la densidad relativa del compacto en verde (si está entre el 40 y 70 % la densidad teórica) y usando el mismo tratamiento térmico, es posible obtener compactos sinterizados con la misma densidad final (hasta 95 % de la teórica cuando se usan partículas submicrométricas de ZnO) [89]. Finalmente, se descarta la hipótesis planteada en el ítem 4.2.1.3 sobre la posibilidad de que el efecto esperado de modificar la morfología de las partículas no se evidenció a causa de utilizar una presión de compactación pequeña (250 MPa), pues aún imprimiendo 750 MPa no fue posible comprimir los polvos de la marca Oerlikon Metco. A continuación, se presentan los resultados que se obtuvieron al evaluar los efectos que tienen los tratamientos térmicos, la

tasa de calentamiento, la temperatura máxima y el tiempo de sostenimiento, sobre el porcentaje de defectos de los blancos sinterizados.

4.2.1.6 Temperatura máxima de calentamiento

La temperatura máxima de calentamiento se selecciona tan baja como sea posible y que permita alcanzar la densificación deseada dentro de un tiempo de sostenimiento razonable (menos de 24 horas). En el ítem anterior se presentaron los resultados de sinterizar compactos a base del aglomerado del polvo Metco 102 a una temperatura máxima alta (1500 °C), encontrando una sinterización anormal indeseable, por lo que se propuso probar con una temperatura máxima de calentamiento menor (1200 °C) manteniendo las demás condiciones de síntesis fijas (750 MPa, 5 °C/min, 4 horas, atmósfera de aire). La Figura 23 compara las micrografías ópticas de los blancos de prueba, con base en las cuales se pudo identificar que bajar la temperatura no fue suficiente para mejorar la densificación del material, dado que se obtuvo una microestructura con menor ocurrencia de difusión de material y crecimiento de cuellos y con un porcentaje de defectos mayor que cuando se utilizó 1500 °C.

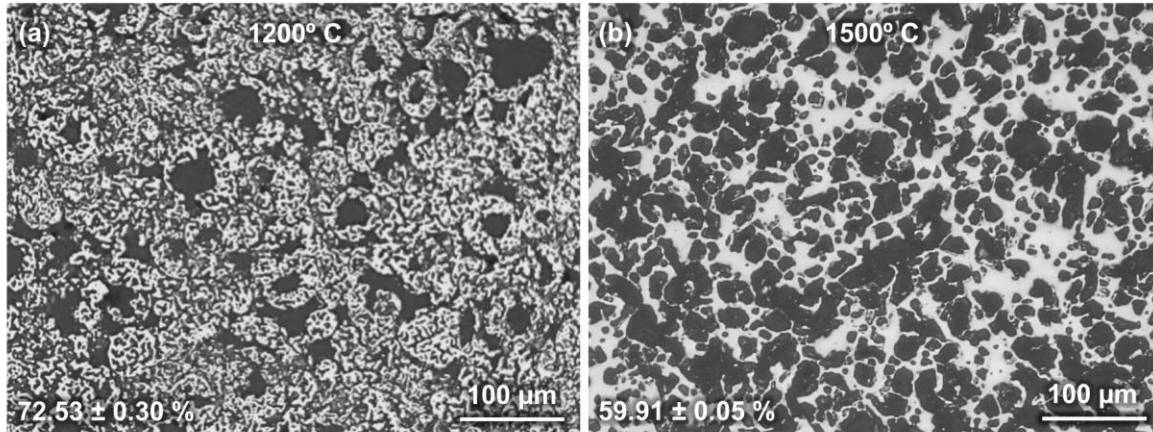
Figura 23. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 y diferentes temperaturas de calentamiento.



El efecto anterior sobre la creación cuellos de sinterización con el aumento de la temperatura se repitió con los compactos en verde fabricados a partir del aglomerado del polvo Metco 6231A comprimidos con 250 MPa de carga y procesados bajo las mismas condiciones de sinterización (5 °C/min, 4 horas, atmósfera de aire), Figura 24. Sin embargo, el aumento de la temperatura en la sinterización del polvo aglomerado esferoidal condujo a la obtención de una

microestructura con mayor porcentaje de defectos posiblemente a causa de la naturaleza porosa de las partículas aglomeradas.

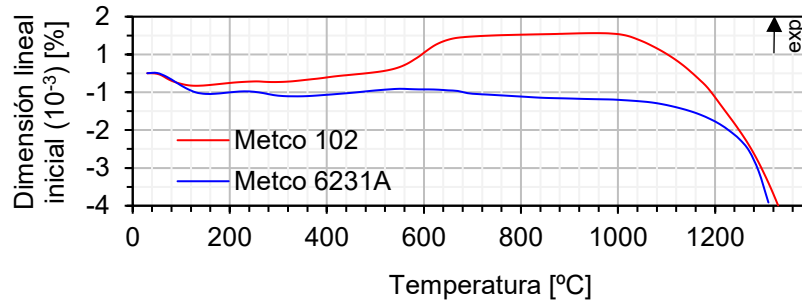
Figura 24. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo esferoidal y diferentes temperaturas de calentamiento.



El efecto que presentaron en común los compactos fabricados a partir de estos dos polvos, sobre la ocurrencia en menor medida de la creación de cuellos de sinterización conforme disminuyó la temperatura máxima de calentamiento, se puede entender a partir de las curvas de calorimetría diferencial de barrido de las materias primas (Figura 12), en las cuales se evidencia que las ganancias de calor, que sirven para promover la difusión de material, son bastante mayores a 1450 °C que a 1200 °C.

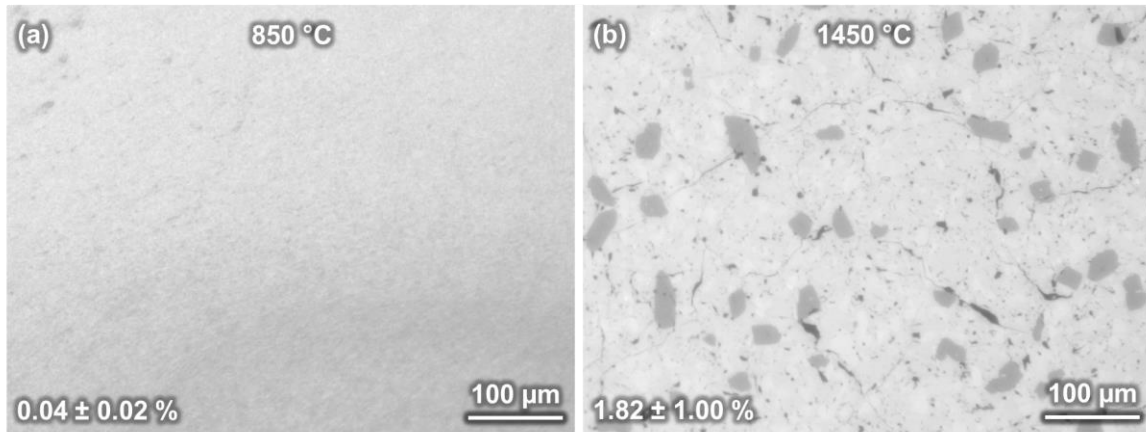
Por otro lado, con el propósito de identificar si existe un rango de temperatura, en el cual, los compactos de estos dos polvos alcanzan una contracción significativa, se midieron a 5 °C/min las curvas de expansión térmica de dos compactos fabricados con agua desionizada como aglutinante y 250 MPa de presión de compactación, las cuales se presentan la Figura 25. Se encontró para los dos polvos, primero, los rangos de expansión térmica intrínseca y de transformaciones de fase (aproximadamente hasta 1000 °C) [90] y de contracción por sinterización (de 1000 °C en adelante) y segundo, que las contracciones se dan a una orden de magnitud relativamente pequeña durante los tratamientos térmicos. Con base en lo anterior, se realizaron pruebas de sinterización a una tasa de calentamiento menor para verificar si de esta forma es posible alcanzar contracciones mayores, inclusive a menores temperaturas de calentamiento.

Figura 25. Curvas de expansión térmica de las materias primas Metco 102 y Metco 6231A.



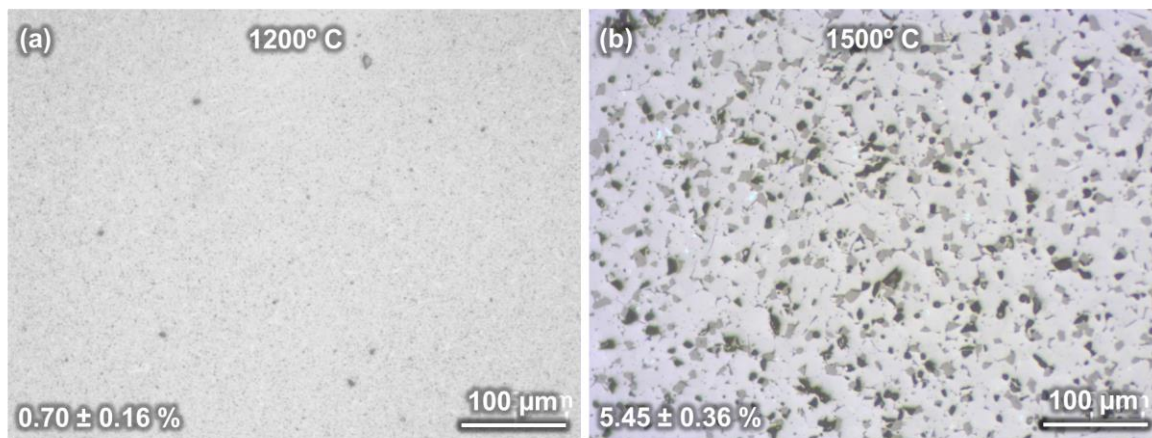
Se utilizó el polvo DuPont R-902, que ha permitido obtener los menores porcentajes de defectos, para sinterizar blancos con tasas de calentamiento de 1, 5 y 10 °C/min en isotermas de 1, 2 y 3 horas a 850 °C, encontrando en todos los casos la formación de capas exteriores densas que rodean núcleos no densificados por completo. La Figura 26 presenta micrografías ópticas de la sección transversal de dos blancos prensados con 250 MPa y sinterizados en atmósfera de aire durante 2 horas a 850 °C y 1450 °C a una tasa de calentamiento de 1 °C/min; en la Figura 26(a) se identifica la densificación diferencial descrita, indicando en la parte inferior de la imagen el porcentaje de defectos que presenta el blanco cerca de los bordes, el porcentaje de defectos en el núcleo (sombra en la esquina inferior derecha) es muy alta alrededor de 5 % en todos los blancos de este tipo; y en la Figura 26(b) una sinterización anormal con poros, grietas, precipitados aislados y tamaños gruesos de granos, a causa de la alta coalescencia a esta temperatura; por lo que se probó una temperatura máxima de calentamiento intermedia 1200 °C.

Figura 26. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal y diferentes temperaturas de calentamiento por 3 horas.



La Figura 27 consiste en micrografías ópticas de la sección transversal de blancos fabricados con 250 MPa partir del polvo DuPont R-902 y sinterizados a una tasa de 5 °C/min hasta 1200 y 1500 °C durante 4 horas en aire, los cuales, presentan microestructuras propias de la ocurrencia normal (Figura 27(a)) y anormal (Figura 27(b)) de los mecanismos de sinterización y permiten identificar que, aun con una tasa de calentamiento alta (5 °C/min), 1200 °C es una temperatura máxima de calentamiento adecuada para obtener una microestructura densa. De modo que, identificar el efecto que a esta temperatura tienen tasas de calentamiento y tiempos de sostenimiento diferentes, resulta relevante para realizar una selección eficiente de estos parámetros.

Figura 27. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal y diferentes temperaturas de calentamiento por 4 horas.



4.2.1.7 Tasa de calentamiento

La Figura 28 presenta micrografías ópticas de la sección transversal de blancos del polvo DuPont R-902 prensado a 250 MPa y sinterizado en atmósfera de aire con diferentes tasas de calentamiento hasta 1150 °C y 3 horas de tiempo de sostenimiento. Se evidencia que, a esta temperatura intermedia, variar la tasa de calentamiento no tiene efectos significativos sobre el porcentaje de defectos y el tamaño de los precipitados aislados no supera 2 μm.

El efecto de la tasa de calentamiento sobre la microestructura de los blancos a partir del polvo DuPont R-902 (TPP 3 μm) comenzó a ser evidente cuando se utilizó una temperatura máxima de calentamiento alta (1450 °C), la Figura 29 y 30 presentan los resultados de variar la tasa de 5 a 10 °C/min con una isoterma de 1 hora y de 1 a 10 °C/min con una isoterma de 2 horas. En

Figura 28. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal y diferentes tasas de calentamiento hasta 1150 °C.

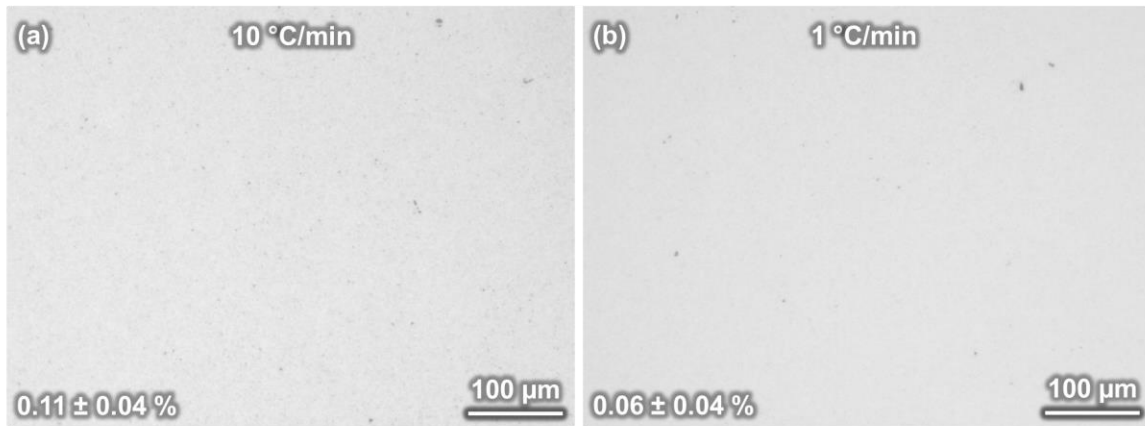
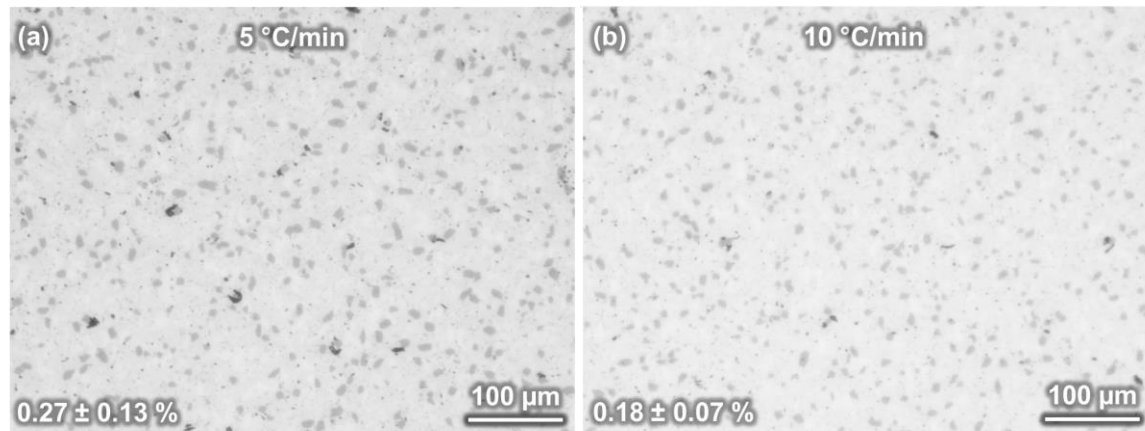
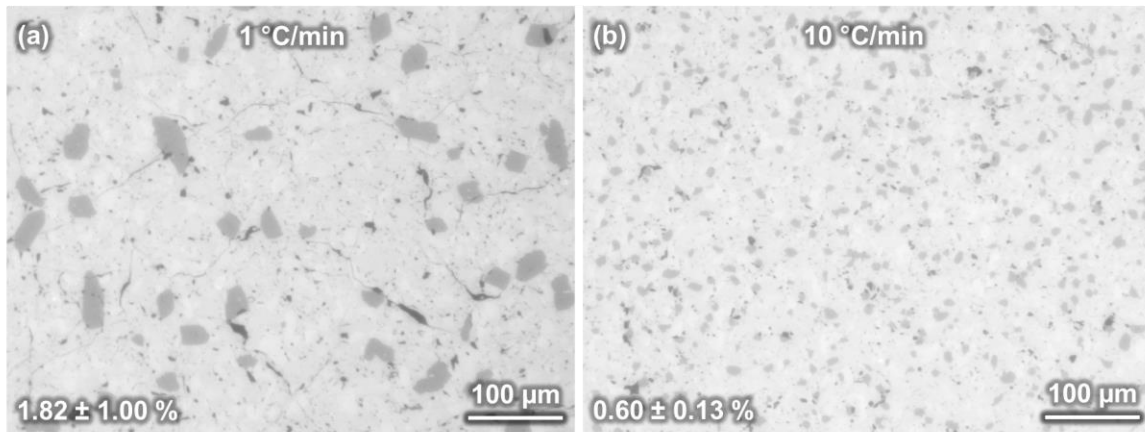


Figura 29. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal y diferentes tasas de calentamiento hasta la isoterma de 1 hora a 1450 °C.



la Figura 29, se identifica una microestructura más uniforme con el aumento en la tasa de calentamiento, con un porcentaje de defectos menor, aunque, con el mismo rango de tamaños de precipitados aislados, entre 8 y 20 μm. Por otro lado, si se comparan los resultados de la Figura 28(a) y 29(b) se identifica que aumentar la temperatura de 1150 °C a 1450 °C, inclusive disminuyendo el tiempo de sostenimiento de 3 a 1 hora, con una tasa de calentamiento fija de 10 °C/min, conduce a un aumento en el tamaño de los precipitados de 2 μm a 8 y 20 μm, lo que está en acuerdo con resultados reportados en la literatura, en los que para un polvo de TiO₂ con pureza del 99.95 % y TPP de 0.2 μm, una variación entre 1100 y 1200 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min y 3 horas de tiempo de sostenimiento, se reporta una variación del tamaño de los granos de 1 μm a 7 μm, respectivamente [52].

Figura 30. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal y diferentes tasas de calentamiento hasta la isoterma de 2 horas a 1450 °C.



El efecto de la tasa de calentamiento sobre la microestructura de los blancos es más claro al comparar la microestructura de blancos fabricados a una tasa de calentamiento de 1 y 10 °C/min y 1 hora más de tiempo de sostenimiento a 1450 °C. En la Figura 30, se identifica que con la disminución de la tasa de calentamiento, el porcentaje de defectos aumenta, así como el tamaño promedio de los precipitados compuestos por las impurezas, de 7 a 50 μm, debido al poco tiempo que tuvieron estos componentes de la microestructura para agruparse cuando la tasa de calentamiento era más rápida. Más adelante se presentan los resultados de comparar la densidad de diferentes blancos sinterizados a partir del polvo DuPont R-902, con los cuales se buscó verificar que los blancos con menor porcentaje de defectos eran también los más densos (ítem 4.2.1.13).

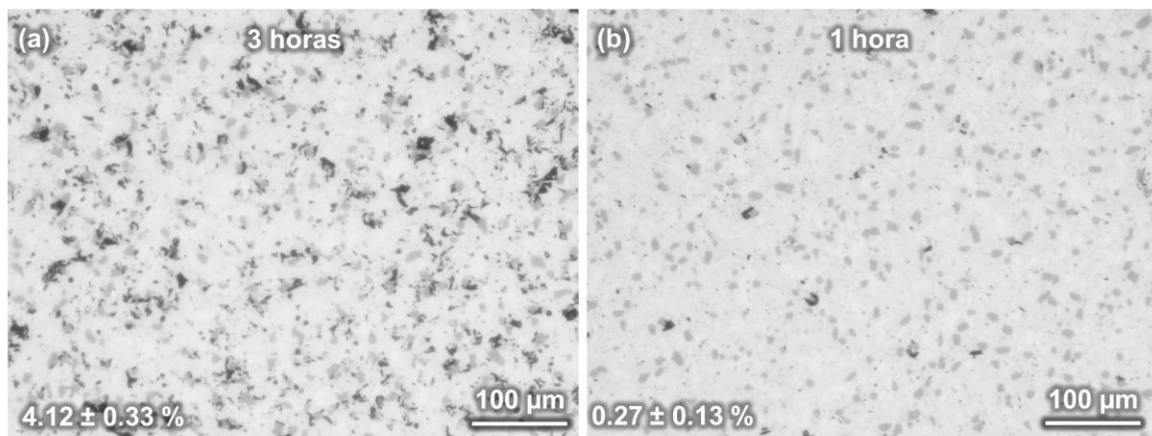
Finalmente, el efecto de la tasa de calentamiento sobre la microestructura de los blancos concuerda con los reportes encontrados en la literatura, donde a partir de polvos de ZnO₂ sinterizados a 1100 °C a tasas de calentamiento de 0.5 y 5 °C/min, se duplicó el tamaño promedio de los granos sinterizados con la disminución de la tasa de calentamiento [51]. Por otra parte, acerca de la relación entre el tamaño de los granos de los blancos y la uniformidad de las películas delgadas que se depositan a partir de ellos, se reporta que blancos con tamaños de grano por debajo de 100 μm permiten obtener películas delgadas con una uniformidad R_s cercana a 1 y blancos con tamaños de grano entre 120 y 140 μm, películas con R_s cercanas a 1.5 [19], por lo que se espera que la pulverización de los blancos fabricados con tasas de calentamiento rápidas permita obtener películas más uniformes.

4.2.1.8 Tiempo de sostenimiento

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas para encontrar el efecto de la variación del tiempo de sostenimiento sobre el porcentaje de defectos de los blancos. Aunque varios reportes en la literatura demuestran que el grado de sinterización presenta un comportamiento asintótico respecto al tiempo para temperaturas superiores al 70% de la temperatura de fusión [51], dependiendo del tamaño de las partículas de la materia prima, se pueden requerir tiempos y temperaturas menores para alcanzar una buena sinterización; por ejemplo, para sinterizar un polvo de TiO_2 con TPP del orden de $0.35 \mu\text{m}$ no se requiere tiempo de sostenimiento si la temperatura máxima de calentamiento es de $900 \text{ }^\circ\text{C}$, pero de 1 a 3 horas si la temperatura es $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y 15 horas si la temperatura es $600 \text{ }^\circ\text{C}$ [82].

La Figura 31 presenta micrografías ópticas de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo DuPont R-902 con TPP $3 \mu\text{m}$, comprimidos a 250 MPa de carga y sinterizados con una tasa de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en aire y diferentes tiempos de sostenimiento a la temperatura máxima de calentamiento de $1450 \text{ }^\circ\text{C}$. Con base en estas imágenes es posible identificar que a esta temperatura aumentar el tiempo de sostenimiento no reduce el porcentaje de defectos de los blancos, inclusive se presenta un aumento de ellos posiblemente a causa de una alta coalescencia.

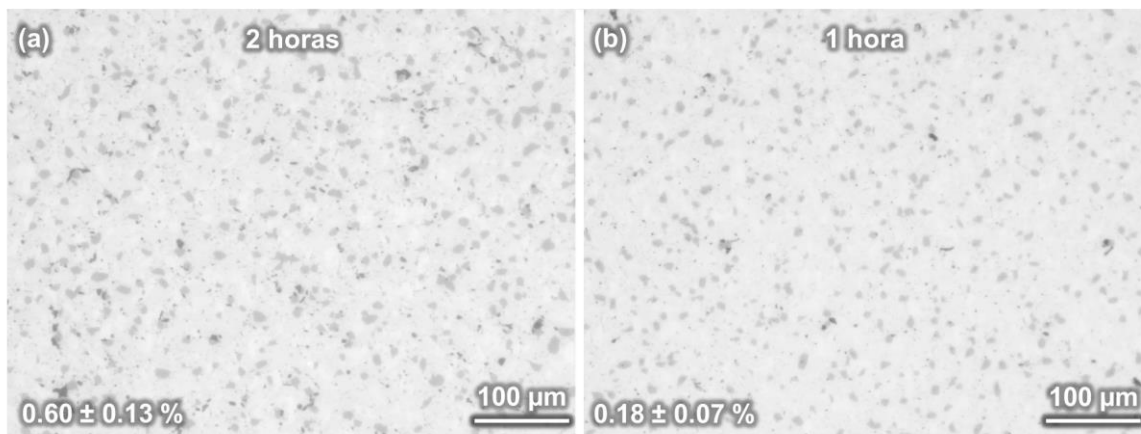
Figura 31. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal a $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y diferentes tiempos de sostenimiento a $1450 \text{ }^\circ\text{C}$.



Sin embargo, si todos los parámetros de fabricación se mantienen constantes y la tasa de calentamiento sube a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figura 32), la asíntota del comportamiento del porcentaje de

defectos se encuentra con tan solo 1 hora de tiempo de sostenimiento, posiblemente a causa de que el tamaño de los granos de sinterización de las partículas que llegan a la temperatura máxima de calentamiento es muy pequeña por la alta tasa de calentamiento y este efecto predomina sobre el efecto que el tiempo de sostenimiento pueda tener sobre la formación de defectos en la microestructura.

Figura 32. Micrográficas a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal a 10 °C/min y diferentes tiempos de sostenimiento a 1450 °C.



Por otro lado, también se pudo verificar que, si la densidad en verde de los compactos a sinterizar es baja, a causa de la dureza de las partículas, DTP o uso de agentes de ligamiento, y la temperatura máxima de calentamiento no es suficiente para promover la difusión de material y creación de cuellos de sinterización, ni siquiera tiempos de sostenimiento largos son suficientes para alcanzar porcentajes de defectos bajos, por ejemplo, menores a 61.94 %. La Figura 33 presenta micrográficas ópticas de la sección transversal de blancos fabricados con diferentes tiempos de sostenimiento y a partir del polvo esférico Metco 6231A, con 250 MPa de presión y calentado a 5 °C/min en aire hasta 1200 °C.

La Figura 34 presenta del efecto del tiempo de sostenimiento sobre el porcentaje de defectos de un blanco con una densidad en verde alta y una temperatura calentamiento que promueve la difusión de las redes cristalinas en la superficie de los granos, contracción y densificación. Con 4 horas de sostenimiento a 1200 °C se alcanza la asíntota del porcentaje de defectos respecto al tiempo de sinterización y con el paso de 8 horas más el porcentaje de defectos no disminuye significativamente. Esta prueba se realizó con dos blancos fabricados a partir del

polvo DuPont R-902 comprimido con 250 MPa y sinterizado a 5 °C/min en aire hasta 1200 °C durante 4 y 12 horas.

Figura 33. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo esferoidal a 5 °C/min y diferentes tiempos de sostenimiento a 1200 °C.

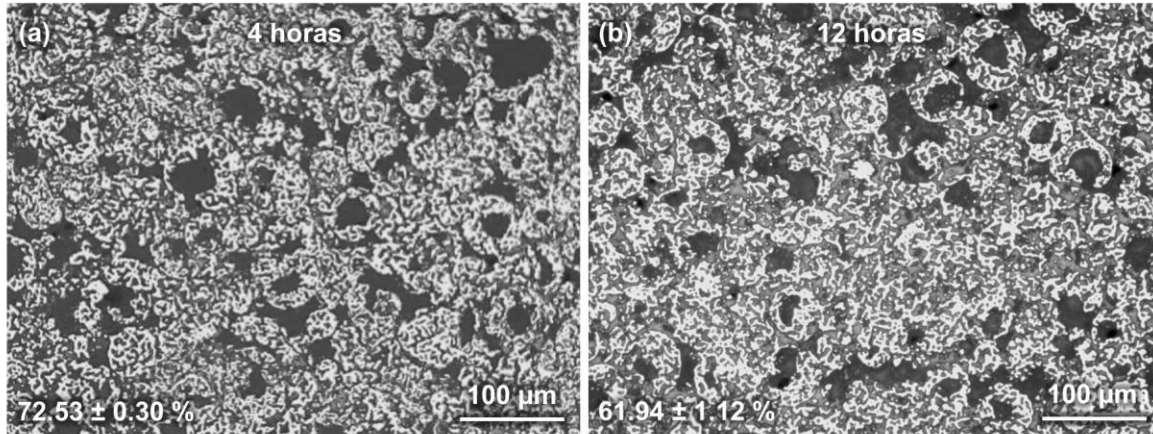
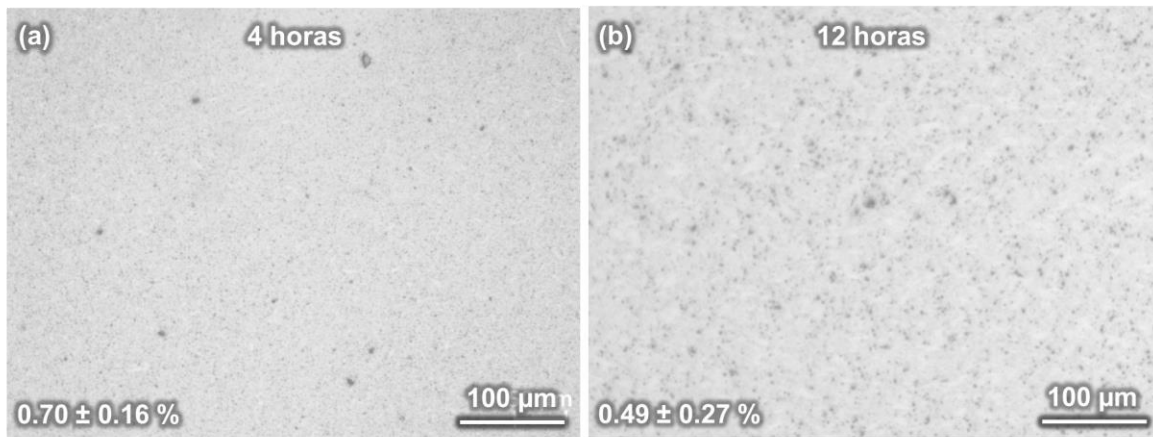


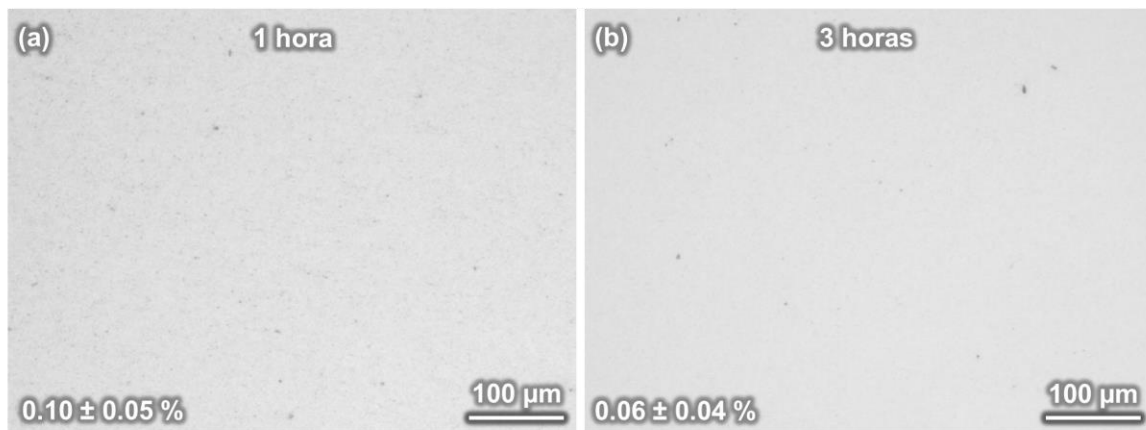
Figura 34. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal a 5 °C/min y diferentes tiempos de sostenimiento a 1200 °C.



Asimismo, la asíntota del grado de sinterización respecto al tiempo se puede alcanzar usando solo 1 hora como tiempo de sostenimiento si la tasa de calentamiento es 1 °C/min, lo anterior, se deduce de los resultados que presenta la Figura 35, donde el porcentaje de defectos cuando se sostiene la temperatura máxima de calentamiento por 3 horas no es significativamente menor que cuando se utiliza solo 1 hora. La figura presenta micrografías ópticas de los blancos fabricados a partir del polvo DuPont R-902 prensado con 250 MPa y

sinterizado en atmósfera de aire a 1 °C/min hasta 1150 °C con tiempos de sostenimiento de 1 y 3 horas. El blanco que tuvo un tiempo de sostenimiento de 3 horas a la temperatura máxima de calentamiento presenta el porcentaje de defectos más bajo obtenido en la primera fase del trabajo denominada prueba de conceptos, en la segunda fase se llevará a cabo un modelamiento del proceso de sinterización del polvo DuPont R-902 con el objetivo de encontrar el conjunto de parámetros de sinterización más eficientes respecto al tiempo y energía que se invierten durante la sinterización y que permitan mantener el bajo porcentaje de defectos alcanzado.

Figura 35. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal a 1 °C/min y diferentes tiempos de sostenimiento a 1150 °C.

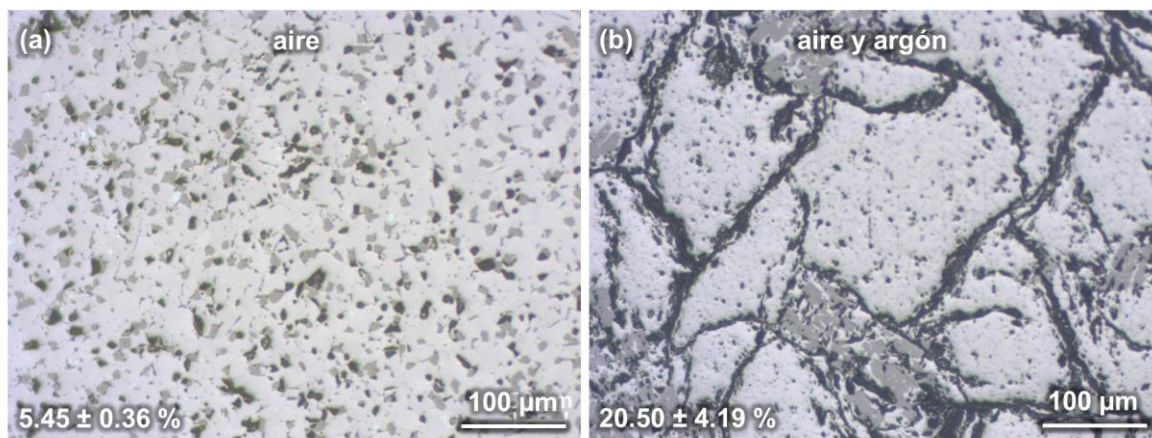


4.2.1.9 Atmósfera de sinterización

A pesar de no tener acceso a un horno de atmósfera solo de argón en el cual pudieran sinterizarse compactos de 50.8 mm de diámetro, para ser usados como fuente de material en el reactor de sputtering con el que se realizaron las pruebas de pulverización en este trabajo, se llevaron a cabo pruebas de sinterización con fragmentos de compactos en verde de 10x10x4 mm prensados con 250 MPa de carga y a partir del polvo DuPont R-902 dentro de una mezcla de argón y aire, con el objetivo de identificar el efecto que podría tener usar una atmósfera baja en oxígeno en la fabricación de blancos por sinterización convencional. Dado que se encuentran reportes en la literatura sobre la obtención de películas delgadas de TiO_2 más conductoras y uniformes para aplicaciones optoelectrónicas, cuando se utilizan blancos con resistividades menores, lo que se puede lograr utilizando este tipo de atmósferas bajas en oxígeno [52].

La Figura 36 presenta micrografías ópticas de blancos fabricados a partir del polvo DuPont R-902, prensados a 250 MPa y sinterizados a 5 °C/min hasta 1500 °C con tiempos de sostenimiento de 4 horas en dos atmósferas diferentes aire y aire con argón. El efecto de la utilización de una atmósfera baja en oxígeno en la microestructura de los blancos consistió en la formación de grietas y agrupamiento de las impurezas en precipitados más grandes que cuando se utilizó una atmósfera rica en oxígeno, lo que condujo a un aumento en el porcentaje de defectos, posiblemente a causa de los esfuerzos que sufrió el material durante la sinterización en un ambiente poco oxidante.

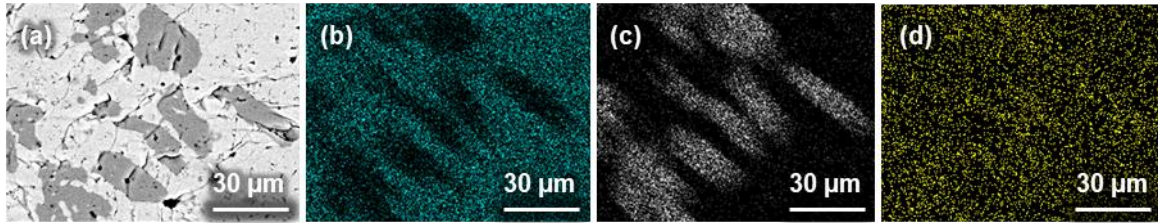
Figura 36. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal y usando diferentes atmósferas de sinterización.



La Figura 37(a) presenta una micrografía SEM del blanco sinterizado en aire con argón, en la cual se identifican las grietas y agrupaciones de precipitados de impurezas. La composición elemental de la misma sección transversal se presenta en la Figura 37(b), (c) y (d), encontrando que las impurezas solo se componen de óxidos de aluminio y el resto del blanco de óxidos de titanio. Con base en los porcentajes de Ti y Al que entrega la técnica de EDS, 57.01 y 8.13 % p/p, respectivamente y si el blanco no presentara vacancias de oxígeno, éste estaría compuesto 95 %p/p de TiO_2 y 15 % p/p de Al_2O_3 , dado que la suma de estos valores es superior a 100 % p/p, se concluye que el blanco presenta vacancias de oxígeno⁶. Más adelante se presenta la composición en fases cristalinas de blancos sinterizados en atmósfera baja en oxígeno (ítem 4.2.1.12).

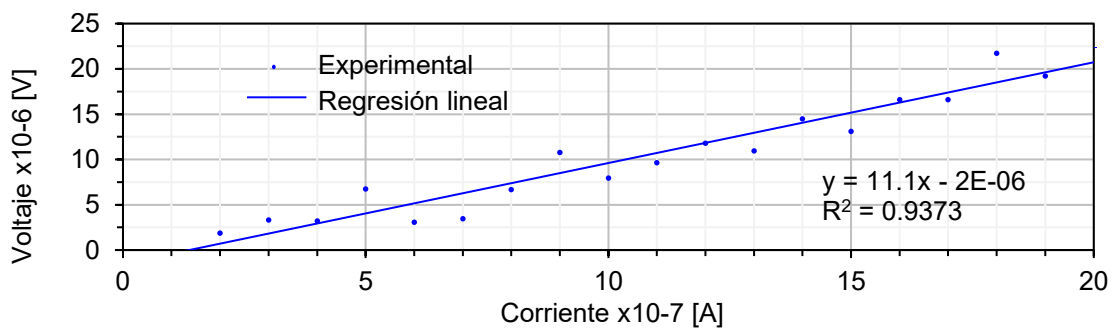
⁶ Estos porcentajes en peso de óxidos se calcularon considerando que una muestra solo de TiO_2 contiene 59.95 % p/p del elemento Ti y una muestra solo de Al_2O_3 contiene 52.92 % p/p de Al [103].

Figura 37. Sección transversal a una magnificación de 1000X de un blanco fabricado a partir del polvo bimodal en atmósfera de aire con argón: (a) micrografía y mapas de rayos X del Ti, Al y O (b, c y d respectivamente).



La Figura 38 presenta la línea de tendencia de las medidas de resistividad realizadas al blanco sinterizado en atmósfera de argón con aire. Con base en el procedimiento para el cálculo de la resistividad de un volumen de material con el método de cuatro puntos y la pendiente de la gráfica corriente vs. voltaje [91], se tiene que este blanco presenta una resistividad eléctrica de $4.29 \pm 0.71 \Omega\text{m}$, la cual es mucho menor que la del TiO_2 reportada en valores de $1 \times 10^{+15} \Omega\text{m}$ [92]. Los demás blancos sinterizados en atmósfera de aire son dieléctricos, independientemente de la materia prima usada y los parámetros de procesamiento utilizados. Los resultados anteriores están de acuerdo con los valores reportados en la literatura donde a partir de polvos de TiO_2 sinterizados en atmósfera de aire se encontraron blancos con resistividades mayores a $10^8 \Omega\text{m}$ y en atmósfera reducida (solo argón) de $7.5 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$ [53].

Figura 38. Línea de tendencia de las medidas de resistencia realizadas al blanco fabricado a partir del polvo bimodal en atmósfera de aire con argón.

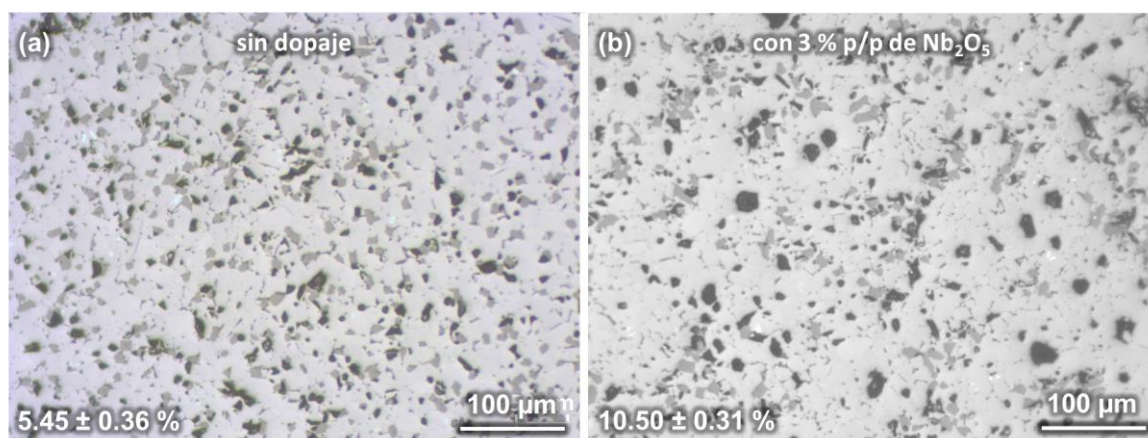


4.2.1.10 Dopaje

Se reporta en la literatura disminuciones en la resistividad de los blancos de TiO_2 con la adición de dopantes a la materia prima de TiO_2 con elementos del tercer grupo como B, Al, Ga y Nb, resaltando el interés creciente de dopar con Nb^{5+} para aplicaciones de conductores

transparentes en optoelectrónica, por presentar un tamaño iónico parecido al del Ti^{4+} , 0.78 Å y 0.75 Å respectivamente, y por los electrones libres que deja la sustitución iónica en la banda de conducción del material [26]. La Figura 39 presenta micrografías ópticas de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo DuPont R-902 con y sin dopaje al 3 % p/p de Nb_2O_5 y sinterizados en atmósfera de aire a 5 °C/min hasta 1500 °C con tiempos de sostenimiento de 4 horas. El efecto del dopaje en la microestructura consistió en un aumento del tamaño de los precipitados compuestos de impurezas y de los poros en los blancos con dopaje, lo que aumentó su porcentaje de defectos respecto a los blancos sin Nb_2O_5 , posiblemente porque el material pudo fluir y sinterizarse con mayor facilidad dado el desorden que produjo la captación del óxido de niobio en la red cristalina del material.

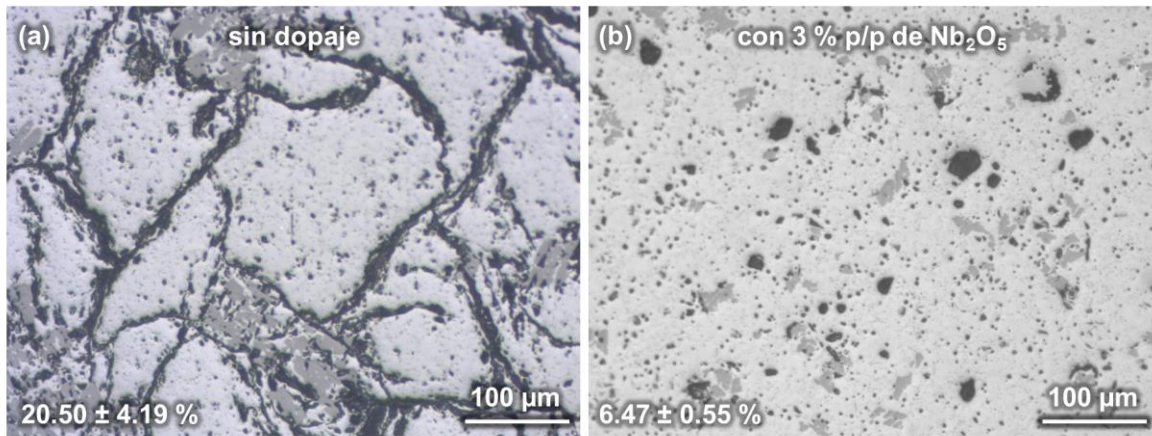
Figura 39. Micrografías a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal con y sin dopaje del 3 % p/p de Nb_2O_5 y en atmósfera de aire.



La Figura 40 presenta micrografías ópticas de la sección transversal de blancos fabricados bajo las mismas condiciones de procesamiento con las que se fabricaron los blancos de la figura anterior pero dentro de una atmósfera de argón con aire. El efecto en la microestructura de una atmósfera baja en oxígeno ya se había presentado en la Figura 36(b), pero en comparación con una materia prima con dopaje se encontró que la microestructura es similar a la encontrada en el blanco fabricado a partir de TiO_2 dopado y sinterizado en atmósfera de aire, ver Figura 39(b), sin embargo, con menor contenido de defectos, lo que resulta beneficioso con relación a la densidad de los blancos.

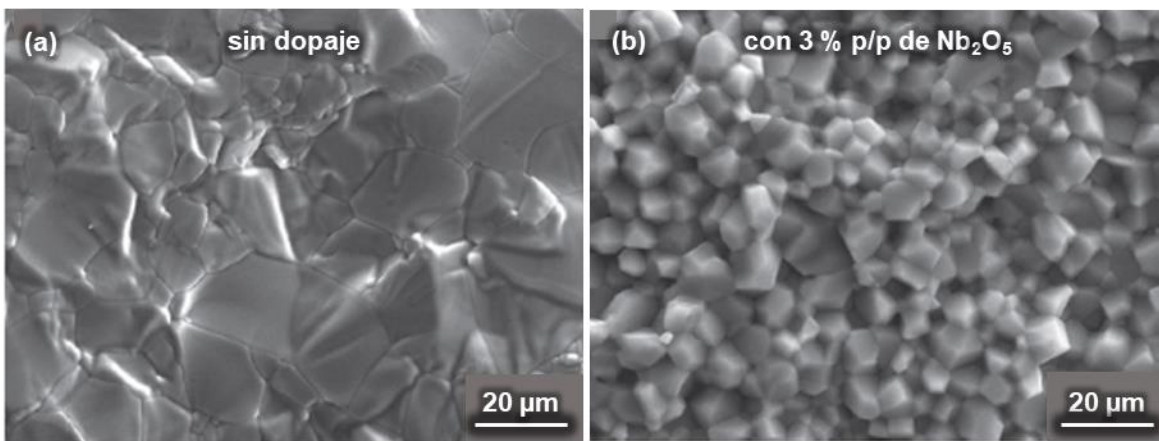
La microestructura que presenta el blanco sin dopaje sinterizado en atmósfera baja en oxígeno (Figura 40(a)) es similar a la microestructura que se reporta en la literatura para un

Figura 40. Micrográficas a 200X de la sección transversal de blancos fabricados en atmósfera de argón con aire a partir del polvo bimodal con y sin dopaje del 3 % p/p de Nb₂O₅.



blanco fabricado a partir de un polvo micrométrico de TiO₂ sinterizado en atmósfera de aire, Figura 41(a), así como la microestructura del blanco fabricado a partir del polvo DuPont R-902 dopado y sinterizado en atmósfera baja en oxígeno, Figura 40(b), es similar a la reportada en la literatura para un blanco fabricado a partir de un polvo micrométrico de TiO₂ dopado y sinterizado en atmósfera de aire, Figura 41(b), posiblemente porque el contenido de argón durante la sinterización de los blancos no era muy alta.

Figura 41. Micrográficas de la sección transversal de blancos fabricados a partir de TiO₂ submicrométrico sin y con dopaje del 3 % p/p de Nb₂O₅ y sinterizados en atmósfera de aire a de 10 °C/min hasta 1200 °C y con un tiempo de sostenimiento de 3 horas (tomado de [52]).

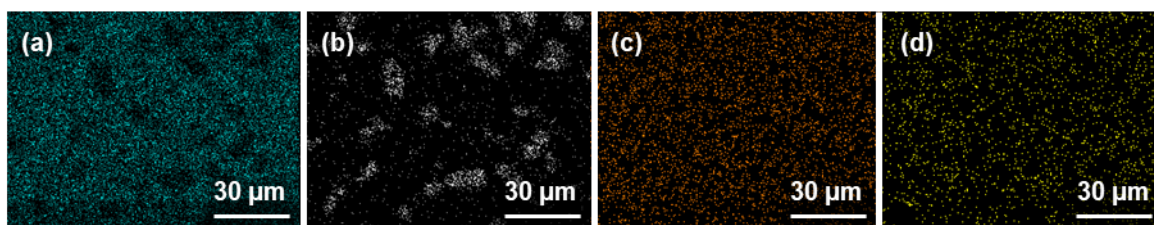


Por otra parte, con relación a la resistividad de los blancos con dopaje de Nb₂O₅, se encontró

que los sinterizados en atmósfera de aire presentan resistividades superiores a $10^8 \Omega\text{m}$, similar a los blancos sin dopaje sinterizados en aire, y los sinterizados en atmósfera baja en oxígeno presentaron medidas de resistencia eléctrica similares a las del blanco sin dopaje sinterizado en atmósfera baja en oxígeno (Figura 38), los anteriores resultados posiblemente a causa de la incompleta disolución del Nb_2O_5 en la estructura cristalina del TiO_2 y, por lo tanto, de la sustitución iónica.

La distribución del dopante en la microestructura del blanco fabricado a partir del polvo DuPont R-902 y sinterizado en atmósfera de argón con aire se presenta en la Figura 42(c), asimismo, es posible identificar en estas imágenes que el blanco se compone de óxidos de titanio y aluminio (precipitados) y que el blanco sinterizado en atmósfera de argón con aire presenta una baja presencia de oxígeno, véase la Figura 42(d), en comparación con el alto contenido de oxígeno en un blanco sinterizado en atmósfera de aire, Figura 18(b).

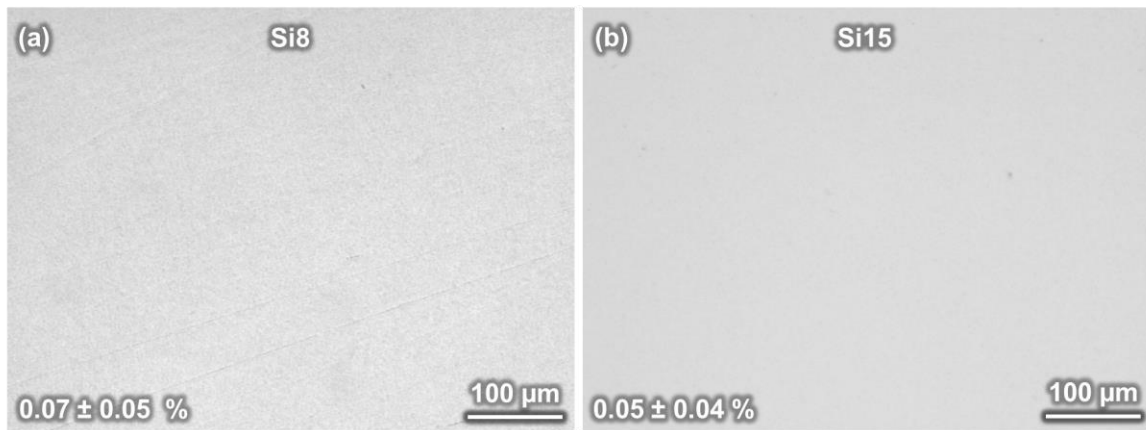
Figura 42. Mapas de rayos X a 1000X del Ti, Al, Nb y O (a, b, c y d respectivamente) de la sección transversal de un blanco fabricado a partir del polvo bimodal con dopaje del 3 % p/p de Nb_2O_5 en atmósfera de aire con argón.



4.2.1.11 Repetibilidad a corto plazo

Se fabricaron dos blancos a partir del polvo DuPont R-902 usando los mismos parámetros de procesamiento, tasa de calentamiento $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatura máxima de calentamiento $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo de sostenimiento 2 horas y aire como atmósfera de sinterización y se calcularon los porcentajes de defectos de las microestructuras en sus secciones transversales (Figura 43), encontrando una diferencia poco significativa, lo que permitió verificar la alta repetibilidad del procedimiento de fabricación de blancos por sinterización convencional. Los experimentos consisten en las réplicas centrales propuestas por el análisis estadístico que se presenta en el ítem 3.3.2.

Figura 43. Micrográficas a 200X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo bimodal usando los mismos parámetros de sinterización.

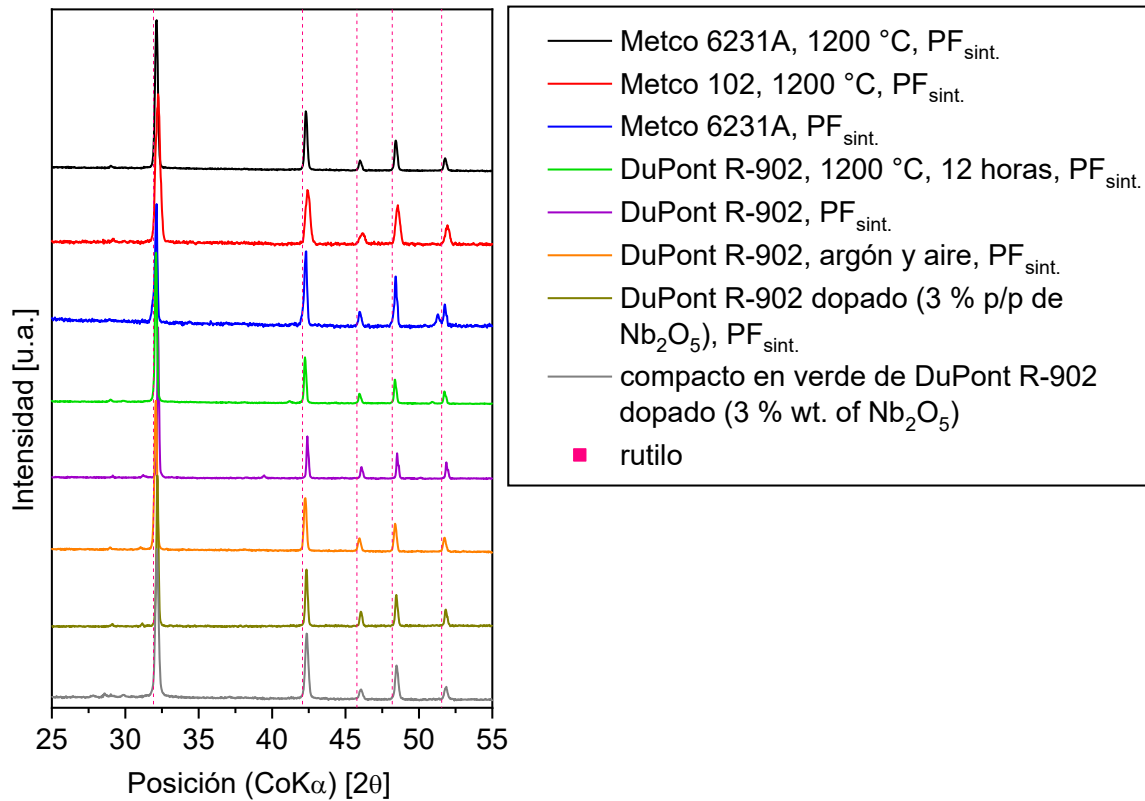


4.2.1.12 Composición en fase de los blancos

La Figura 44 presenta los patrones de difracción de algunos de los blancos cuyas microestructuras en sección transversal se presentaron en los ítems anteriores. Se encontró que todos los blancos sinterizados se componen de rutilo, independiente de la materia prima o las condiciones de procesamiento que se hayan usado. Los ángulos de reflexiones de Bragg característicos del rutilo, cuando la fuente difracción es de Co, se indican en la figura con una línea vertical punteada. Las fases Magneli que componen los polvos de la marca Oerlikon Metco se oxidaron durante las sinterizaciones tal y como se esperaba con base en el diagrama de fases de la Figura 2. Asimismo, los blancos fabricados a partir del polvo DuPont R-902 con y sin dopaje y en atmósfera de aire o argón con aire conservaron la estructura de rutilo de la materia prima, a pesar de presentar disoluciones de óxidos de aluminio y niobio o vacancias de oxígeno, estos resultados coinciden con los reportes encontrados en la literatura [52], [53]. La notación de cada difractograma en la figura presenta la materia prima con la que se fabricó cada blanco y el grupo de parámetros de procesamiento utilizados, los demás parámetros fijos, $PF_{\text{sint.}}$, se describen en el ítem 3.3.1 de la metodología, junto con los cambios sobre este conjunto de parámetros que se realizaron en cada prueba de conceptos.

La Figura 45 presenta fotografías de algunos compactos en verde y blancos sinterizados fabricados a partir de los polvos de la marca Oerlikon Metco. Los cortes sobre los blancos sinterizados se realizaron para llevar a cabo el embebido de las muestras en resina para su posterior caracterización. Los colores marfil, café y blanco de los blancos sinterizados confirman la transformación en rutilo de las fases Magneli que componen los polvos. Los

Figura 44. Patrones de DRX y análisis cualitativo de blancos fabricados con diferentes polvos y parámetros de procesamiento por sinterización convencional.



tonos oscuros de los compactos en verde se deben a la absorción de la luz roja de los electrones de conducción de las fases semiconductoras tipo n que componen las materias primas, los cuales aparecen por la reducción del TiO₂ durante la fabricación de los polvos.

Figura 45. Fotografías de: (a) compactos en verde y (b) blancos sinterizados fabricados a partir de los polvos de la marca Oerlikon Metco.



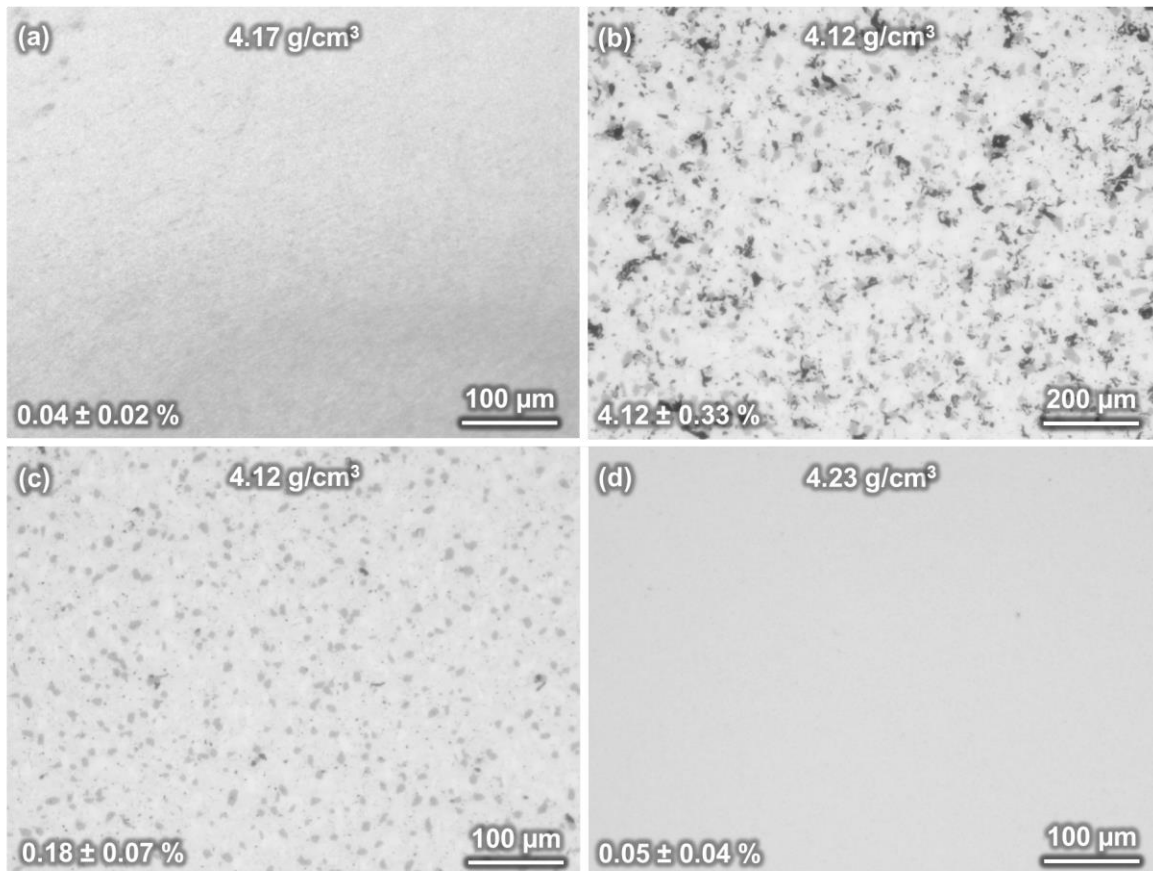
Cuando se pierde un oxígeno del TiO_2 , quedan dos electrones en la vacancia para mantener el equilibrio de carga, inicialmente, los electrones pueden ocupar la vacancia formada, sin embargo, conforme avanza la reducción un catión Ti^{4+} puede cambiar su estado de carga a Ti^{3+} y el otro electrón se convierte en un portador de carga, reduciéndose la banda de energía ancha del aislante, que antes de la reducción podía reflejar toda la luz incidente [45].

4.2.1.13 Comparación del porcentaje de defectos con la densidad de algunos blancos

Con el objetivo de verificar que los blancos con menor porcentaje de defectos son también los más densos, se realizaron ensayos de picnometría con helio a algunos de los blancos fabricados para determinar su densidad, en este caso, entendida como la densidad del sólido que incluye la masa de material sinterizado y el volumen que ocupa esta masa y los vacíos dentro de la microestructura. En general, las microestructuras de los blancos fabricados a partir del polvo DuPont R-902 que se presentaron en los ítems anteriores presentan porcentajes de defectos en ordenes de magnitud diferentes a causa de la utilización de diferentes parámetros de procesamiento durante su fabricación. Las cuatro microestructuras más representativas de los diferentes porcentajes de defectos se presentan en la Figura 46, la cual consiste en las micrografías de los blancos fabricados durante la evaluación de: a) la temperatura máxima de calentamiento, b) el tiempo de sostenimiento, c) la tasa de calentamiento y d) la repetibilidad del proceso de fabricación. En la parte superior de cada micrografía se indica la densidad del blanco y en la esquina inferior izquierda el porcentaje de defectos calculado.

En el caso del blanco de la imagen (a), el porcentaje corresponde al porcentaje de defectos que presenta el blanco cerca de los bordes, dado que el núcleo se presenta parcialmente densificado, y la densidad medida es la combinación de la densidad tanto de los bordes como del núcleo, dado que el ensayo de picnometría se realiza con porciones de los blancos cortados transversalmente. Se encontró que en todos los casos la disminución en el porcentaje de defectos corresponde a un aumento en la densidad de los blancos y que el blanco con el menor porcentaje de defectos presenta una densidad cercana a la densidad teórica del rutilo, el cual es un resultado que ya se ha reportado en la literatura para blancos de TiO_2 [52]. Asimismo, dado que la variación en las densidades medidas con base en el principio de Arquímedes se da en un rango muy pequeño, se confirma la utilidad del método de cuantificación de defectos para la caracterización de las propiedades físicas de los blancos.

Figura 46. Micrografías a 200X de blancos fabricados con diferentes parámetros de procesamiento por sinterización convencional.



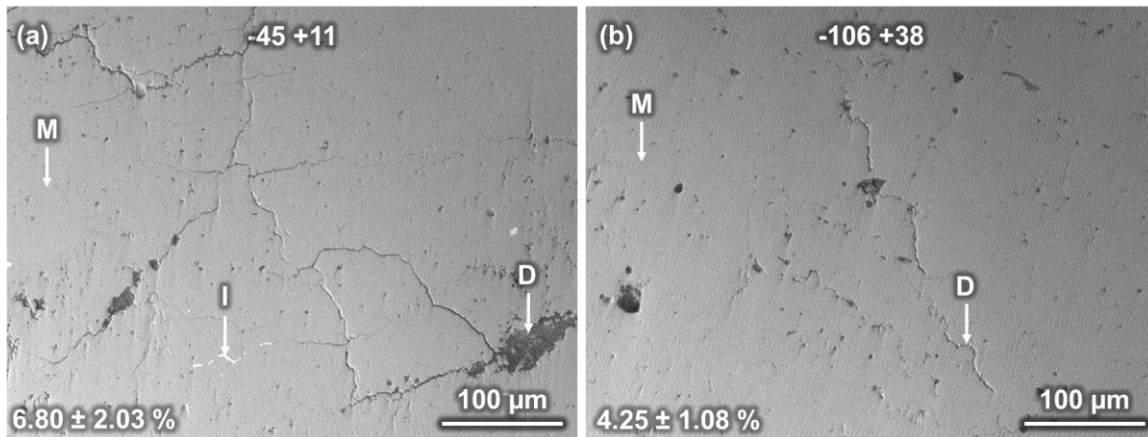
4.2.2 APS

4.2.2.1 Distribución de tamaños de partícula

La evaluación del efecto de la DTP de la materia prima en el porcentaje de defectos de los blancos se realizó con base en dos experimentos, en cada uno se proyectó un polvo de $\text{TiO}_{1.9}$ con una DTP particular usando un flujo del gas de arrastre de 5 L/min, una corriente de 600 A, relación de gases primario/secundario 46/16, una distancia de proyección de 70 mm y los demás parámetros fijos que se describen en la metodología como PF_{APS} . La Figura 47 presenta imágenes de MEB de la sección transversal de los blancos, en cada micrografía, se indica en la parte superior la DTP de la materia prima y en la parte inferior el porcentaje de defectos obtenido. La microestructura de los blancos se compone de: el material proyectado (material gris claro en las micrografías), impurezas que se presentan en forma de lamelas o

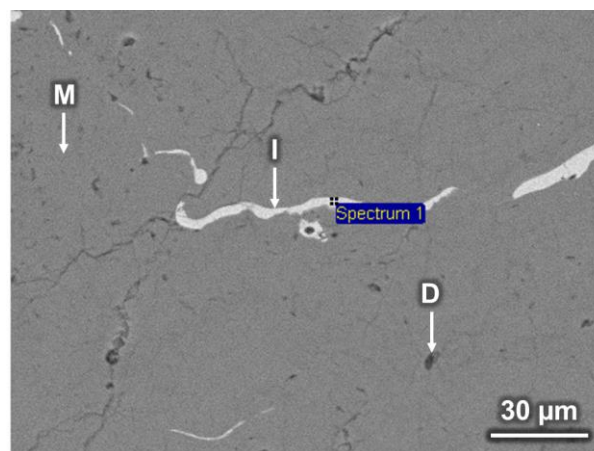
partículas semi-fundidas (puntos y líneas curvas blancas) y defectos en forma de grietas y poros globulares e irregulares (zonas grises oscuras).

Figura 47. Micrografías a 250X de la sección transversal de blancos proyectados a partir de los polvos: (a) Metco 102 y (b) Amdry 6510 por APS, M: material principal, I: impureza y D: defecto.



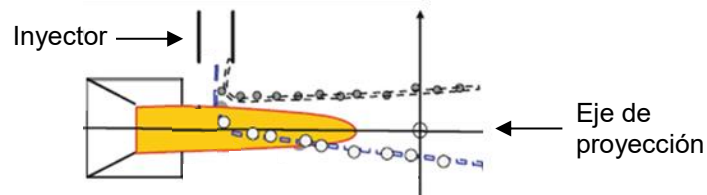
Por otro lado, las impurezas que presentan los blancos fabricados por APS están compuestas de un óxido de Zr, según los ensayos de EDS realizados a algunas secciones transversales de los blancos proyectados. La Figura 48 presenta una micrografía a 1000X de una de estas impurezas, las cuales se presentan en los blancos, posiblemente, por una inadecuada limpieza del alimentador de polvos antes de iniciar las sesiones de proyección de los blancos.

Figura 48. Micrografía a 1000X de la sección transversal de un blanco proyectado, M: material principal, I: impureza y D: defecto.



El efecto de la variación de la DTP, de $-45 +11$ a $-106 +38$, consistió en la disminución del porcentaje de defectos con el aumento de la DTP. En la literatura se reporta la obtención de microestructuras más homogéneas con la utilización de DTP angostas y TPP finas [93], [94], sin embargo, al parecer, la combinación de parámetros fijos utilizados opacó este efecto reportado en la literatura. Por ejemplo, el flujo del gas de arrastre de la materia prima pudo haber causado que las partículas del polvo Metco 102 (TPP de $32 \mu\text{m}$), el cual tiene un TPP menor en comparación con el polvo Metco 6231A (TPP de $85 \mu\text{m}$), no pudieran entrar al jet de plasma, círculos pequeños sobre el jet amarillo en la Figura 49, para que se diera una transferencia de calor entre ellas y el jet y se fundieran lo suficiente en su camino de 70 mm hacia el sustrato, lo que podría explicar la generación de grietas y poros por la formación del recubrimiento con partículas poco fundidas; por otra parte, las partículas del polvo Metco 6231A, posiblemente lograron entrar en el jet de plasma, círculos blancos en la Figura 49, y fundirse un poco más en la distancia de proyección utilizada, como para formar una microestructura un poco más densa y con menos porcentaje de defectos.

Figura 49. Esquema de la inyección al jet de plasma de un polvo con dos tamaños de partículas (modificado de [94]).

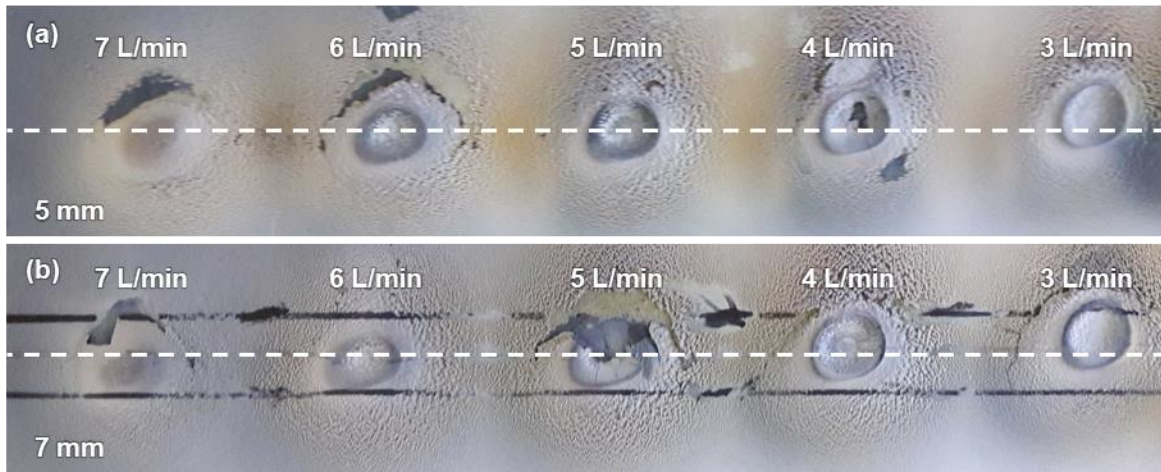


4.2.2.2 Distancia entre el inyector y el eje de proyección y flujo del gas de arrastre

La Figura 50 presenta los resultados de las pruebas experimentales realizadas sobre placas granalladas ubicadas frente a la pistola de plasma, en las cuales se inyectó el polvo Metco 102 con diferentes flujos del gas de arrastre, 7, 6, 5, 4 y 3 L/min, se utilizó como distancia entre el inyector y el eje de proyección 5 y 7 mm y se fijaron los demás parámetros de proyección en: 525 A de corriente, relación de gases primario/secundario (Ar/H_2) de 50/10, distancia de proyección 100 mm y los parámetros PF_{APS} descritos en la metodología. Cabe recordar que la inyección de los polvos fue externa a la pistola y radial al eje de proyección de arriba hacia abajo, como se esquematiza en la Figura 49. En la Figura 50 la proyección espacial del eje de proyección sobre las placas se señala con una línea punteada blanca.

Se encontró, al comparar cada par de experimentos con el mismo flujo del gas de arrastre,

Figura 50. Fotografías de la proyección del polvo Metco 102 sobre placas y usando diferentes flujos del gas de arrastre y distancias entre el inyector y el eje de proyección, (a) 5 y (b) 7 mm.

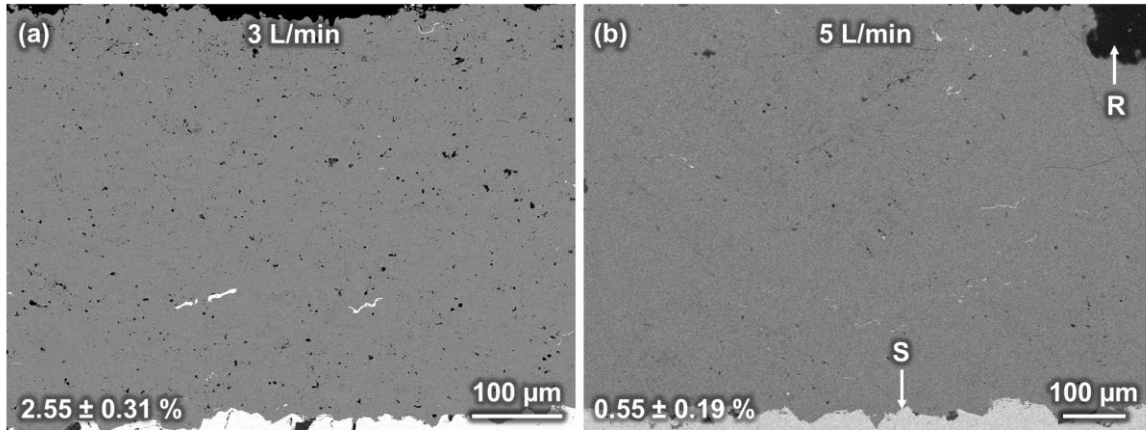


que la desviación respecto al eje de proyección de los puntos en los que el material fundido llegaba a la placa era aproximadamente igual independiente de la distancia entre el inyector y el eje de proyección (5 ó 7 mm), por lo que éste parámetro de proyección, al parecer, no tiene un efecto significativo sobre la trayectoria de las partículas dentro del jet de plasma. Sin embargo, se encontró que a un flujo de 5 L/min las partículas llegan a la placa al nivel del eje de proyección y conforme aumenta o disminuye el flujo, éstas llegan por debajo y por encima del eje, respectivamente.

La Figura 51 presenta imágenes de MEB de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 proyectado sobre sustratos circulares ubicados en un porta muestras giratorio y utilizando los parámetros de proyección de los experimentos de la Figura 50(a); el sustrato, al que esta adherido el blanco, y la resina, en la cual se embebió la muestra cortada transversalmente para las caracterizaciones, se presentan en las micrográficas en gris claro abajo y negro arriba, respectivamente. Se encontró que el porcentaje de defectos disminuyó con el aumento del flujo del gas de arrastre de las partículas de 3 a 5 L/min, este efecto se podría entender con base en la trayectoria de las partículas de polvo a través del jet de plasma que sugieren los resultados de la Figura 50.

Cuando el flujo es 3 L/min, las partículas de polvo no alcanzan a ingresar al jet de plasma y llegan al sustrato por encima del eje de proyección, por lo que, en comparación a cuando se usa 5 L/min, menor cantidad de partículas pueden ser arrastradas por el jet hasta el sustrato

Figura 51. Micrográficas de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 con diferentes flujos del gas de arrastre a (a) 200X y (b) 140X, R: resina y S: sustrato.



para apilarse, el espesor de este blanco es $620.29 \pm 97.91 \mu\text{m}$; sin embargo, cuando se usa 5 L/min, las partículas ingresan más al jet, llegando al sustrato casi sobre el eje de proyección, lo que conduce a una menor pérdida de partículas en la formación del recubrimiento o blanco, el espesor de este blanco es $689.54 \pm 25.56 \mu\text{m}$. En la Figura 50, la formación de un cráter cuando el flujo del gas portador es menor y la formación de una montaña de material fundido cuando el flujo es mayor, se puede deber a un aumento en la cantidad de partículas que pueden ingresar al jet conforme aumenta el flujo del gas portador.

La alta desviación estándar de la medida de espesor del blanco que se fabricó con un flujo del gas de arrastre de 3 L/min es un indicador de su heterogeneidad estructural (Figura 51(a)). El porcentaje de defectos alto que presenta este blanco respecto al otro (Figura 51(b)) posiblemente se debe a que las partículas no alcanzaron a ingresar a la zona más caliente y con mayor entalpía del jet de plasma, lo que llevó a la formación del blanco a partir de partículas poco fundidas que propician la formación de una microestructura con un mayor porcentaje de defectos; a diferencia de las partículas inyectadas con un flujo del gas de arrastre de 5 L/min, que presentaron una trayectoria más cerca de la zona más caliente y con mayor entalpía del jet, presentando un estado más fundido que podría conducir a la formación de una microestructura con menos defectos.

4.2.2.3 Proporción entre el gas primario y secundario

El gas secundario aumenta la entalpía del plasma y por lo tanto la transferencia de calor entre el jet de plasma y las partículas. En la fabricación de recubrimientos por APS, los valores de

las características de proyección que tienen relación con la temperatura y velocidad que pueden alcanzar las partículas durante la proyección, como la eficiencia térmica, voltaje en arco eléctrico y conductividad térmica del jet de plasma, que se obtienen al generar el plasma únicamente a partir de Ar, resultan comparables con las características de proyección que se obtienen en la utilización de 10 % de He como gas secundario en relación con la eficiencia térmica [95], de 40 % de He respecto al voltaje [94], [96] y 50 % de He respecto a la conductividad [97], en aquellos procesos que buscan formar los recubrimientos más con la transferencia de momento que con la transferencia de calor a las partículas .

En las pruebas realizadas no se empleó He como gas secundario sino solo Ar como gas generador del plasma, con el objetivo de identificar el efecto sobre la microestructura de los recubrimientos de alcanzar menores temperaturas de las partículas, encontrando que no se forman espesores considerables de material, independiente de la corriente en el arco eléctrico y distancia de proyección utilizadas y descartando la ocurrencia de obstrucciones durante la inyección de los polvos al jet. La Figura 52 presenta imágenes de MEB de blancos fabricados con 5 L/min de flujo del gas de arrastre, 650 A de corriente, 100 mm de distancia de proyección y los demás parámetros PF_{APS} descritos en la metodología y con una relación de gases primario/secundario (Ar/H₂) de 40/20 y 60/00, los cuales presentan espesores de $708.67 \pm 40.30 \mu\text{m}$ y $41.28 \pm 5.54 \mu\text{m}$, respectivamente; y la Figura 53 presenta imágenes de MEB de blancos fabricados con las mismas relaciones de gases primario/secundario, 40/20 y 60/00, y flujo del gas de arrastre, pero con una corriente de 525 A y una distancia de

Figura 52. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados a una distancia de 100 mm usando 650 A y diferentes relaciones de gases primario/secundario a (a) 200X y (b) 100X.

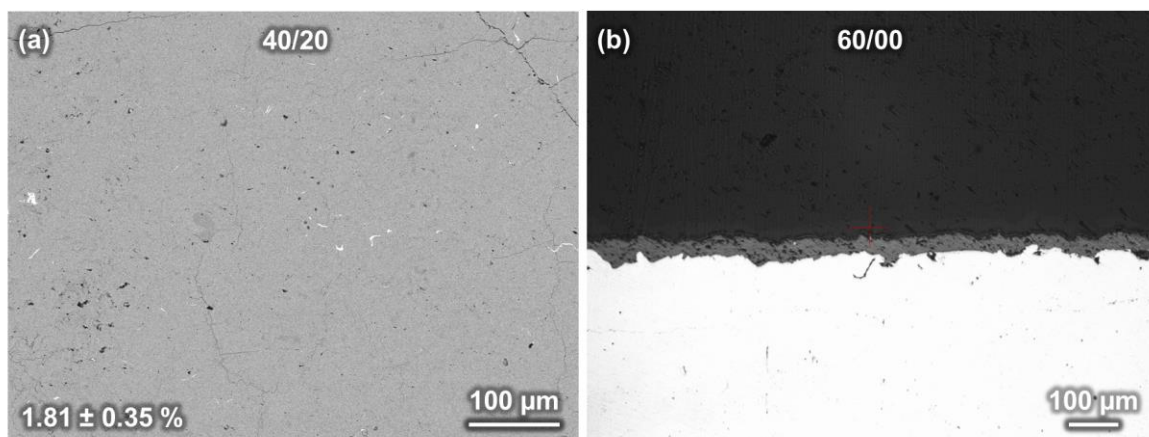
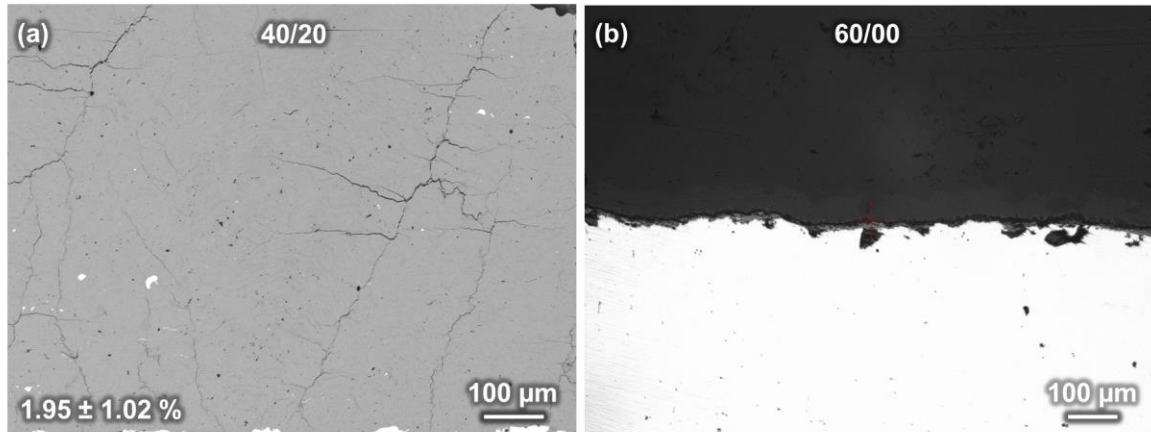


Figura 53. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados a una distancia de 70 mm usando 525 A y diferentes relaciones de gases primario/secundario a (a) 130X y (b) 100X.



proyección de 70 mm, los espesores de estos blancos son $902.50 \pm 71.30 \mu\text{m}$ y $14.70 \pm 2.49 \mu\text{m}$, respectivamente.

La formación de blancos muy agrietados cuando se usó un alto contenido de gas secundario (40/20), es decir un jet de plasma de alta entalpía, se debe posiblemente a que las partículas chocaron contra el sustrato con temperaturas y momentos muy altos que finalmente propiciaron la formación de poros y esfuerzos, que se liberaron en forma de grietas después del enfriamiento (Figura 53(a)). Por otro lado, la formación de blancos de poco espesor cuando no se usó gas secundario (60/00), es decir un jet de plasma de baja entalpía, se debe posiblemente a que las partículas chocaron contra el sustrato sin la temperatura suficiente para apilarse (Figura 53(b)). Algunas señales de lo anterior consisten en las temperaturas máximas que alcanzaron los sustratos durante las proyecciones, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ para el experimento sin gas secundario y $500 \text{ }^\circ\text{C}$ para el experimento con gas secundario.

4.2.2.4 Corriente en el arco eléctrico

Se reporta en la literatura que en el rango de corrientes de 300 a 600 A, el aumento de la corriente conduce a un aumento lineal de la entalpía del plasma, que a su vez aumenta la temperatura y velocidad que estas pueden alcanzar [77], [94]. Con el objetivo de identificar el efecto en el porcentaje de defectos de los blancos de aumentar la corriente de 400 a 650 A se realizaron dos pares de experimentos a partir del polvo Metco 102 inyectado con un flujo del gas de arrastre de 5 L/min y fijando en cada par de experimentos los PF_{APS} y los siguientes

parámetros, primero, una relación de gases generadores de plasma de 50/10 y distancia de proyección de 70 mm (Figura 54) y, segundo, una relación 40/20 y distancia 100 mm (Figura 55).

Figura 54. Micrográficas a 130X de la sección transversal de blancos fabricados a una distancia de 70 mm usando una relación de 50/10 y diferentes corrientes en el arco eléctrico.

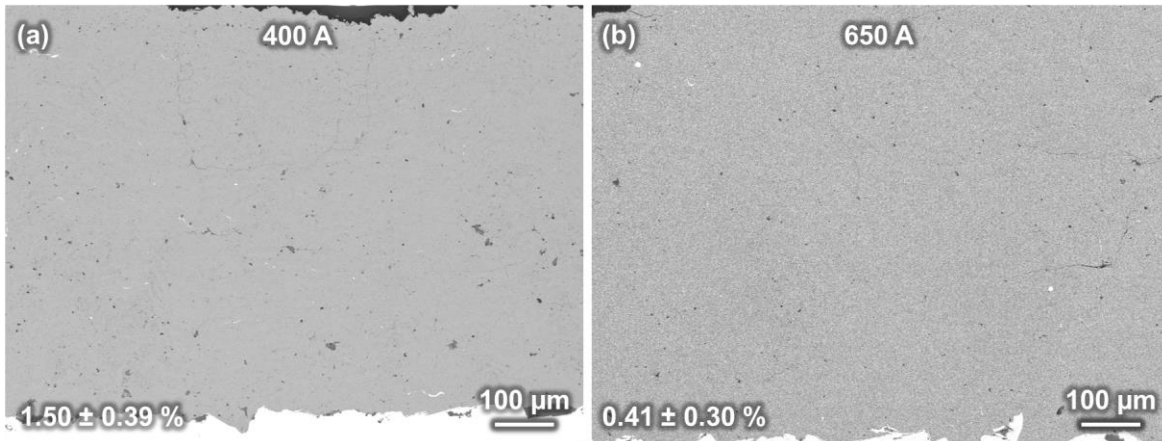
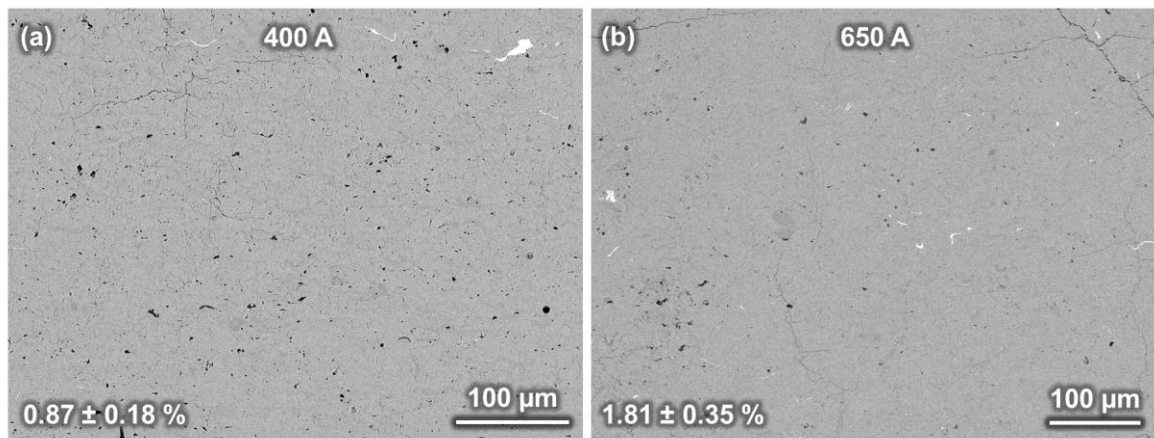


Figura 55. Micrográficas de la sección transversal de blancos fabricados a una distancia de 100 mm usando una relación de 40/20 y diferentes corrientes eléctricas a (a) 250X y (b) 200X.



Se encontró en el primer par de experimentos que el aumento de la corriente condujo a la obtención de un porcentaje de defectos pequeño, $0.41 \pm 0.30 \%$, posiblemente porque la baja entalpía, a causa de la utilización de un porcentaje bajo de gas secundario, junto con el uso de una baja corriente (400 A) condujo a una menor fundición de las partículas y generación de grietas y poros, en comparación al experimento en el que se utilizó una mayor corriente (650 A), que aumentó la transferencia de calor a las partículas, generando una microestructura más

densa con menos poros y grietas.

Sin embargo, cuando se utilizó una mayor distancia y porcentaje de gas secundario 40/20, se obtuvo un menor porcentaje de defectos cuando se utilizó 400 A en vez de 650 A, posiblemente porque la alta entalpía, a causa de la utilización de un porcentaje alto de gas secundario, junto con el uso de una alta corriente (650 A) dificultó la entrada de las partículas al jet de plasma de alto momento, conduciendo a una menor fundición de las partículas y generación de grietas y poros, en comparación con el experimento en el que se utilizó una menor corriente (400 A), que permitió la entrada de las partículas y su fundición, generando una microestructura con una menor presencia de grietas. La identificación de un efecto contrario con la utilización de parámetros fijos diferentes resalta la importancia de considerar el efecto combinado del parámetro en evaluación con los parámetros que se fijan en cada experimento.

4.2.2.5 Distancia de proyección

En la identificación del efecto de la distancia de proyección se utilizaron distancias de 40, 70 y 130 mm. Se encontró que usando una corriente de 600 A y una relación de gases 46/14 (Figura 56), una distancia de 40 mm solo condujo a la modificación superficial de la superficie del sustrato (espesor de material proyectado nulo), posiblemente porque la zona más caliente del jet alcanzaba la superficie, calcinándola, pero, a una distancia de 70 mm las partículas lograban apilarse. Por otra parte, al aumentar la distancia de proyección de 70 a 130 mm (Figura 57), usando una corriente de 525 A y una relación de gases de 40/20, disminuye el porcentaje de defectos, posiblemente porque el poco tiempo de residencia de las partículas no les permite fundirse lo suficiente para que no se generen grietas, contrario a lo que se observa al utilizar casi el doble de la distancia, caso en el cual las partículas tienen más tiempo para fundirse y generar una microestructura más densa.

4.2.2.6 Repetibilidad a corto plazo

Se fabricaron dos blancos a partir del polvo Metco 102 usando los mismos parámetros de proyección, flujo del gas de arrastre 5 L/min, corriente en el arco eléctrico de 525 A, relación de gases primario/secundario 50/10, distancia de proyección 100 mm y demás parámetros PF_{APS} descritos en la metodología y se calcularon los porcentajes de defectos de las microestructuras en sus secciones transversales (Figura 58), encontrando una diferencia poco significativa, lo que permitió verificar la alta repetibilidad del procedimiento de fabricación de

Figura 56. Micrográficas de la sección transversal de blancos fabricados usando una relación de 46/14 y diferentes distancias de proyección a (a) 500X y (b) 250X, R: resina, S: sustrato, D: defecto y M: material proyectado.

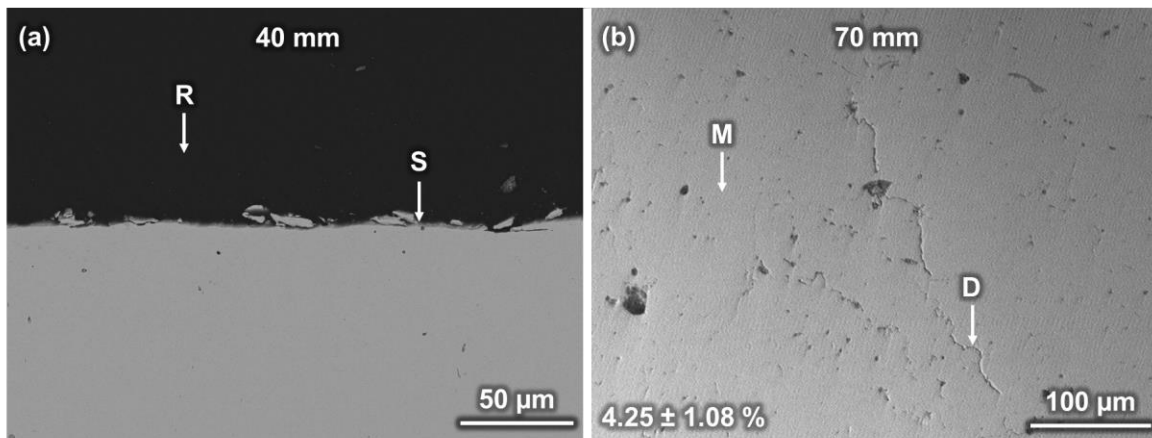
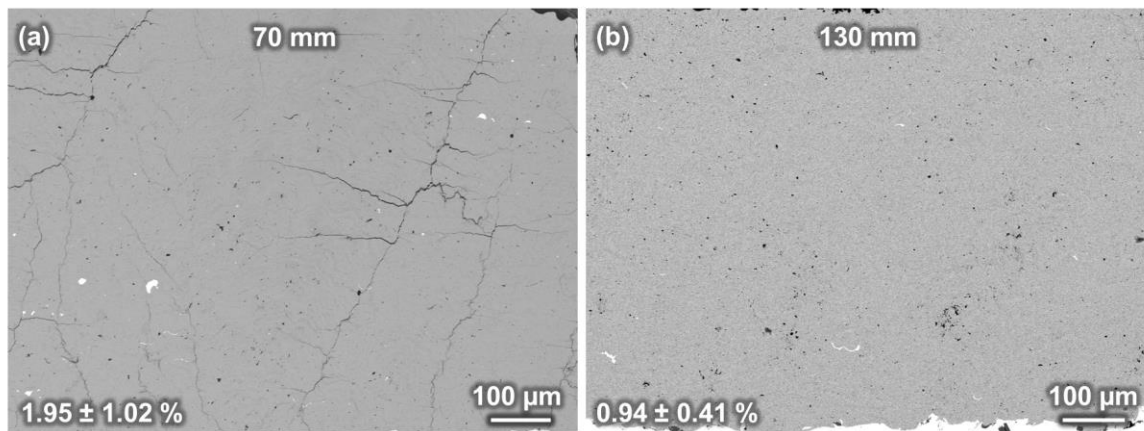


Figura 57. Micrográficas de la sección transversal de blancos fabricados usando una relación de 40/20 y diferentes distancias de proyección a (a) 130X y (b) 140X.

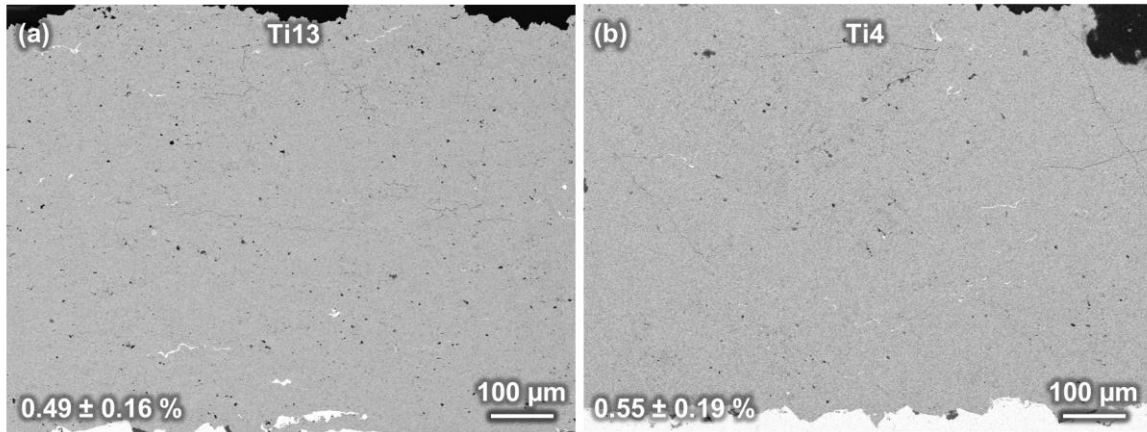


blancos por APS. Los experimentos consisten en las réplicas centrales propuestas por el análisis estadístico que se presenta en el ítem 3.4.2.

4.2.2.7 Composición en fase de los blancos

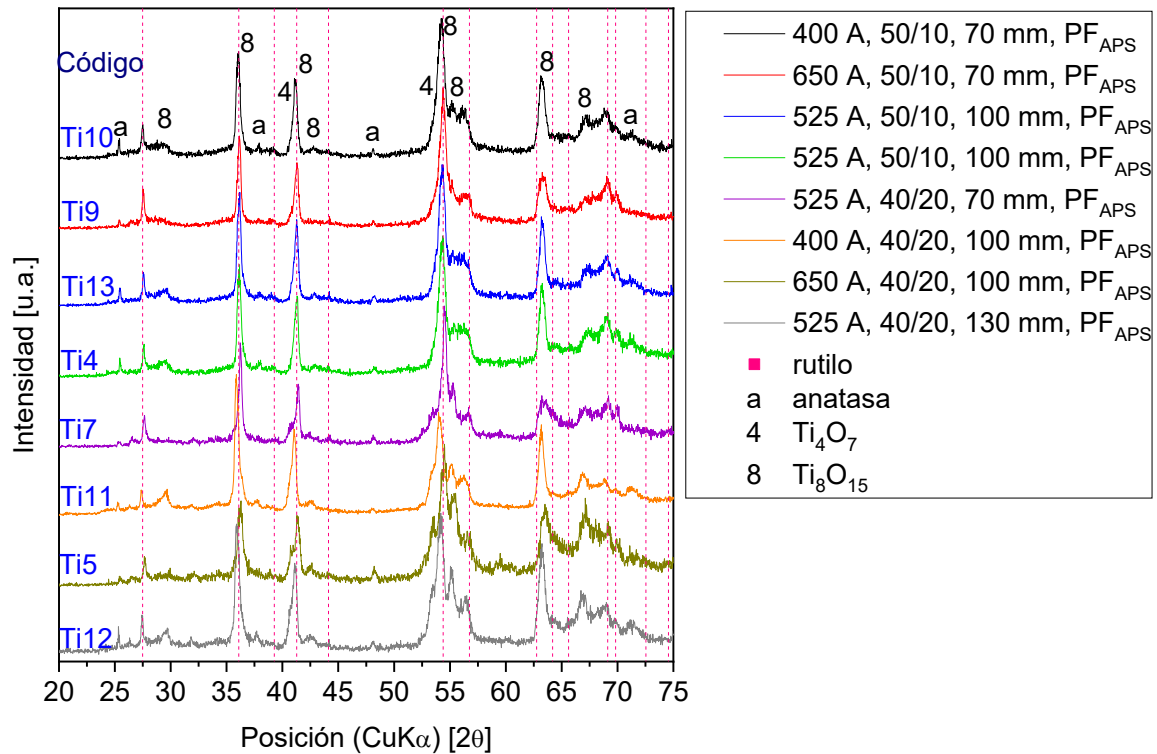
La Figura 59 presenta los patrones de difracción de algunos de los blancos cuyas microestructuras en sección transversal se presentaron en los ítems anteriores. La notación de cada difractograma en la figura presenta el grupo de parámetros de procesamiento utilizados, los demás parámetros fijos PF_{APS} se describen en el ítem 3.4.1 de la metodología. Los ángulos de reflexiones de Bragg característicos del rutilo, cuando la fuente difracción es de

Figura 58. Micrográficas a 140X de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 usando los mismos parámetros de proyección.



Cu, se indican en la figura con una línea vertical punteada, los picos de difracción de las otras fases presentes en los blancos se indican con caracteres.

Figura 59. Patrones de DRX y análisis cualitativo de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 y diferentes parámetros proyección.



Se encontró que todos los blancos proyectados se componen de rutilo como fase mayoritaria, así como de anatasa y algunas de las fases Magneli que componían la materia prima (Figura 11). En aplicaciones tribológicas, donde las fases Magneli se usan como lubricantes sólidos, se recomienda el uso de VPS (*Vacuum Plasma Spraying*) para evitar su oxidación durante la proyección [98], sin embargo, otros trabajos también reportan la obtención de estas fases por APS, ya sea a partir de polvos de TiO_2 puros [56] o a partir de polvos con contenido inicial de fases Magneli [99].

Adicionalmente, con base en los difractogramas de los blancos proyectados, se encontró que el contenido de fases Magneli aumenta con el porcentaje de gas secundario y la distancia de proyección utilizadas. Los difractogramas de los blancos proyectados con una distancia y porcentaje de gas secundario menores presentan bajas intensidades de los picos de difracción de las fases Magneli (p. ej. Ti9 y Ti10), pero conforme aumenta el porcentaje de gas secundario y la distancia de proyección, estos picos aparecen en mayor medida (p. ej. Ti12 y Ti5). Un efecto contrario se podría esperar, dado que con el aumento de la distancia de proyección aumenta el tiempo de vuelo en el cual estas fases se podrían oxidar, sin embargo, el efecto sobre la velocidad de las partículas del aumento de la entalpía que presentan los jets de plasma con un porcentaje de gas secundario mayor, podría ser superior al efecto de la distancia de proyección e impedir que las partículas de polvo, con alto contenido de fases Magneli (Figura 11), se alcancen a transformar en TiO_2 .

La transformación parcial de las fases Magneli durante las proyecciones se evidencia en la ausencia de cambio de color de los polvos azul oscuro Amdry 6510 y Metco 102 en colores claros una vez fueron proyectados térmicamente como sí ocurrió con los compactos en verde de color azul oscuro fabricados a partir de los mismos polvos después de los tratamientos térmicos lentos a 1200 y 1500 °C (Figura 45) y como consecuencia de la transformación de sus fases Magneli en rutilo (Figura 44).

4.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE FABRICACIÓN DE BLANCOS

La variación de los parámetros de las técnicas de fabricación de blancos que se utilizaron en el trabajo, sinterización convencional y APS, permitieron identificar los efectos individuales de cada parámetro evaluado sobre algunas de las propiedades de los blancos como el porcentaje

de defectos, tamaño de poros, granos y precipitados aislados y composición en fases cristalinas. Se encontró que el efecto de cada parámetro de ambas técnicas dependía en gran medida de la condición de evaluación del efecto, es decir de los demás parámetros de fabricación que se mantenían fijos en cada evaluación. Por ejemplo, el aumento de la temperatura máxima de calentamiento durante la sinterización condujo a una disminución en el porcentaje de defectos de 12.62 % cuando la materia prima es el polvo Metco 6231A (Figura 24), pero condujo a una aumento de 4.75 % cuando la materia prima es el polvo DuPont R-902 usando el mismo conjunto de parámetros de fabricación ($PF_{sint.}$) (Figura 27), o en el caso de la fabricación por APS, el aumento de la corriente en el arco eléctrico condujo a una disminución de 1.09 % en el porcentaje de defectos cuando la relación de gases primario y secundario era 50/10 y la distancia de proyección 70 mm (Figura 54), pero condujo a un aumento de 0.94 % en el porcentaje de defectos cuando los parámetros fijos eran relación 40/20 y distancia 100 mm (Figura 55).

El anterior comportamiento es típico de sistemas en donde los parámetros no son independientes entre sí, lo que conduce a la generación de efectos sinérgicos o de interacciones que, si se quieren determinar, requerirían la realización de gran cantidad de experimentos. Dado que el objetivo del trabajo, además de estudiar los efectos de algunos de los parámetros de las técnicas seleccionadas para la fabricación de blancos, es poder formular un protocolo de fabricación de blancos que sea escalable a composiciones diferentes al TiO_2 , se hizo uso de las teorías de diseños de experimentos para la precisar los efectos individuales e interacciones de los parámetros que afectan en mayor medida el porcentaje de defectos y encontrar con base en el modelo estadístico el conjunto de parámetros de fabricación que permita minimizar el porcentaje de defectos mediante la realización del menor número de experimentos posibles, dado que ya se han identificado, con base en las pruebas de conceptos, los parámetros de cada técnica que afectan en mayor medida los porcentajes de defectos de los blancos.

A continuación, se presentan los resultados de los modelos estadísticos para la optimización de la fabricación de blancos de TiO_2 por sinterización convencional y APS, así como discusiones sobre la selección de los parámetros de fabricación a evaluar y sobre las características de los blancos que se obtuvieron por ambas técnicas de fabricación y metodologías de análisis de las técnicas: pruebas de conceptos y técnicas estadísticas.

4.3.1 Selección de los parámetros para los análisis estadísticos

Los efectos sobre el porcentaje de defectos de los blancos que se encontraron en la prueba de conceptos de la técnica de sinterización convencional se resumen en la Tabla 14 y los efectos encontrados durante la ejecución de la prueba de conceptos de la técnica APS en la Tabla 15. En las tablas, cada fila contiene la información de dos experimentos, en la columna C1 el parámetro que se quería evaluar con la realización de los dos experimentos, en las columnas C2 y C3 los dos valores que tomó el parámetro en evaluación, en la columna C4 la resta entre el porcentaje de defectos del experimento de la columna C3 menos el de la columna C2, en la columna C5 el porcentaje de defectos del blanco del experimento de la columna C3 y en la columna C6 la información sobre los demás parámetros de fabricación los cuales fueron los mismos para ambos experimentos de la fila. Las celdas en blanco en la columna C4 indican que el valor del parámetro de la columna C2 condujo a la obtención de una microestructura tan defectuosa o un espesor tan bajo que no se pudo realizar la cuantificación del porcentaje de defectos. Los efectos están organizados en forma decreciente en relación con la reducción en el porcentaje de defectos, más arriba los parámetros y evaluaciones que condujeron a mayores cambios en el porcentaje de defectos y más abajo los que tuvieron menor influencia en el porcentaje.

La selección de los parámetros de fabricación para los análisis estadísticos de cada técnica se llevó a cabo siguiendo el orden decreciente de la contribución de cada parámetro sobre el porcentaje de defectos de los blancos, columna C4. Para la técnica de sinterización convencional, se seleccionaron los siguientes parámetros:

- El factor temperatura máxima de calentamiento con valores extremos o niveles entre 850 y 1450 °C, que condujeron a la obtención de blancos parcialmente sinterizados y blancos con tamaños grandes de precipitados, respectivamente.
- Uso del polvo de DTP bimodal (-103 +0.76) que favoreció la ocurrencia de los mecanismos de sinterización y permitió fabricar blancos con 60.70 % menos de defectos; seguido de no usar aglutinante, ya que el polvo seleccionado no requiere de aglutinantes para el prensado.
- Trabajo en una atmósfera de sinterización en aire, además por las limitaciones para fabricar blancos con las dimensiones adecuadas para los procesos de sputtering dentro de un horno de atmósfera baja en oxígeno; seguido de no usar dopante, ya que en atmósfera de aire permite disminuir en 5.05 % el porcentaje de defectos.
- El factor tiempo de sostenimiento con niveles de 3 a 1 horas, que condujo a una disminución de 3.85 % del porcentaje de defectos.

Tabla 14. Resumen de los efectos individuales de la variación de algunos de los parámetros de la técnica de sinterización sobre los porcentajes de defectos de los blancos, C: columna.

Parámetro	Variación del parámetro		Defectos [%]		Condiciones de evaluación
			Resta	Defectos C3	
C1	C2	C3	C4	C5	C6
Temperatura máxima de calentamiento	850 °C	1450 °C	-	4.12 ± 0.33	DuPont R-902, PF _{sint.} pero 3 horas
	1200 °C	1500 °C	12.62	59.91 ± 0.05	Metco 6231A, PF _{sint.}
	1500 °C	1200 °C	4.75	0.70 ± 0.16	DuPont R-902, PF _{sint.}
	1200 °C	1500 °C	2.56	58.65 ± 1.47	Metco 102, PF _{sint.} , pero 750 MPa
DTP	-45 +11	-103 +0.76	60.70	5.45 ± 0.36	PF _{sint.}
	-45 +11	-106 +38	15.04	51.11 ± 1.39	
Aglutinante	H ₂ O	no	2.63	57.55 ± 0.54	Metco 6231A, PF _{sint.}
	no	PVA	18.76	38.79 ± 0.22	
Atmósfera de sinterización	argón	aire	15.05	5.45 ± 0.36	DuPont R-902, PF _{sint.}
	aire	argón	4.03	6.47 ± 0.55	DuPont R-902 con Nb ₂ O ₅ , PF _{sint.}
Dopaje de Nb ₂ O ₅	no	sí	14.03	6.47 ± 0.55	DuPont R-902, PF _{sint.} en aire y argón
	sí	no	5.05	5.45 ± 0.36	DuPont R-902, PF _{sint.}
Tiempo de sostenimiento	4 horas	12 horas	10.59	61.94 ± 1.12	Metco 6231A, PF _{sint.} pero a 1200 °C
	3 horas	1 hora	3.85	0.27 ± 0.13	DuPont R-902, PF _{sint.} pero a 1450 °C
	4 horas	12 horas	0.21	0.49 ± 0.27	DuPont R-902, PF _{sint.} pero a 1200 °C
	2 horas	1 hora	0.41	0.18 ± 0.07	DuPont R-902, PF _{sint.} pero a 10 °C/min hasta 1450 °C
	1 hora	3 horas	0.04	0.06 ± 0.04	DuPont R-902, PF _{sint.} pero a 1 °C/min hasta 1150 °C
Presión aplicada	125 MPa	750 MPa	9.36	58.65 ± 1.47	Metco 102, PF _{sint.}
	250 MPa	750 MPa	7.50	58.65 ± 1.47	
Morfología	esferoidal	angular	8.80	51.11 ± 1.39	PF _{sint.}
Tasa de calentamiento	1 °C/min	10 °C/min	1.21	0.60 ± 0.13	DuPont R-902, PF _{sint.} pero 2 horas a 1450 °C
	5 °C/min	10 °C/min	0.09	0.18 ± 0.07	DuPont R-902, PF _{sint.} pero 1 hora a 1450 °C
	10 C/min	1 °C/min	0.05	0.06 ± 0.04	DuPont R-902, PF _{sint.} pero 3 horas a 1150 °C

Tabla 15. Resumen de los efectos individuales de la variación de algunos de los parámetros de la técnica APS sobre los porcentajes de defectos de los blancos, C: columna.

Parámetro	Variación del parámetro		Defectos [%]		Condición de evaluación
			Resta	Defectos C3	
C1	C2	C3	C4	C5	C6
Relación Ar/H ₂	60/00	40/20	-	0.87 ± 0.18	400 A y 650 A, 100 mm, PF _{APS}
			-	0.94 ± 0.41	525 A, 70 mm y 130 mm, PF _{APS}
Distancia de proyección	40 mm	70 mm	-	0.89 ± 0.22	600 A, 46/14, PF _{APS}
	70 mm	130 mm	1.01	0.94 ± 0.41	525 A, 40/20, PF _{APS}
Flujo de arrastre	3 L/min	5 L/min	2.00	0.55 ± 0.19	525 A, 50/10, 100 mm, PF _{APS}
Corriente	400 A	650 A	1.09	0.41 ± 0.30	50/10, 70 mm, PF _{APS}
	650 A	400 A	0.94	0.87 ± 0.18	40/20, 100 mm, PF _{APS}
DTP	-45 +11	-106 +38	0.96	0.89 ± 0.12	600 46/14, 70 mm, PF _{APS}

- Una presión de compactación intermedia de 250 MPa, dada la facilidad del polvo seleccionado para comprimirse a cualquier presión aplicada debido a su DTP; asimismo, la morfología fue granular dada la selección del polvo DuPont R-902.
- El factor tasa de calentamiento de 1 a 10 °C, que produjo una disminución de 1.21 % en el porcentaje de defectos.

Por otro lado, para la técnica de APS, se seleccionaron los siguientes parámetros:

- El factor relación de gases primario/secundario con niveles entre 60/00 y 40/20, que permitieron la obtención de blancos con el menor espesor posible y blancos con un bajo porcentaje de defectos, respectivamente.
- El factor distancia de proyección con valores entre 70 y 130 mm, dado que 40 mm solo condujo a la modificación superficial del sustrato en el que se proyectan los blancos sin la adhesión de material y en este rango se encontraron variaciones hasta de 1.01 % en el porcentaje de defectos.
- Un flujo del gas de arrastre de partículas de 5 L/min, que permitió inyectar las partículas cerca del eje de proyección en el sistema de APS utilizado y obtener un porcentaje de defectos 2 % menor que cuando se utilizó 3 L/min.
- El factor corriente con niveles de 400 y 650 A, rango dentro del cual se alcanzan variaciones en el porcentaje de defectos de hasta 1.09 %.

- El polvo con DTP más estrecha (-45 +11), que en teoría, permite obtener blancos más homogéneos [55], a pesar de haber conducido a la obtención de un porcentaje de defectos mayor en comparación con el porcentaje de defectos que se obtuvo con el polvo de distribución amplia (-106 +38), posiblemente a causa de las condiciones específicas de evaluación utilizadas.

El grupo de experimentos que constituyen los diseños estadísticos Box-Behnken para las técnicas sinterización convencional y APS se presentan en la Tabla 8 y 11 de la metodología.

4.3.2 Análisis ANOVA de los modelos Box-Behnken para el porcentaje de defectos

En un diseño de experimentos, el valor P permite probar la hipótesis nula, en la cual se supone que la influencia de cada factor individual o interacción de los factores es cero y, por lo tanto, si este valor P es menor que el nivel de significancia (α), la hipótesis nula se rechaza y el factor tiene influencia en la variable de respuesta, véase el Anexo 2. En la Tabla 16 y 17 se presentan los ANOVA (*ANalysis Of VAriance*) de los diseños Box-Behnken que se construyeron con base en los porcentajes de defectos cuantificados en cada experimento, estos porcentajes se presentan en la Tabla 14 y 15. En los ANOVA, se resaltan en amarillo los factores o interacciones de factores que tienen una mayor influencia en el porcentaje de defectos de los blancos en comparación con las otras fuentes de variación, ya que el valor P es menor al nivel de significancia $\alpha = 0.05$ y sus efectos son diferentes de cero con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 16. ANOVA del modelo de la sinterización convencional para el porcentaje de defectos.

Fuente	GL	SS	MS	RF	Valor P
Tasa calentamiento (TA) [°C/min]	1	0.4	0.4	1.05	0.3527
Tiempo de sostenimiento (TI) [horas]	1	2.3	2.3	5.96	0.0585
Temperatura máxima de calentamiento (TE) [°C]	1	21.0	21.0	53.79	0.0007
TA-TA	1	0.31	0.31	0.84	0.4012
TA-TI	1	0.1	0.1	0.20	0.6734
TA-TE	1	0.1	0.1	0.46	0.5299
TI-TI	1	0.1	0.1	0.23	0.6495
TI-TE	1	3.0	3.0	7.70	0.0391
TE-TE	1	36.7	36.7	94.00	0.0002
Residuales	5	1.95	0.4	-	-

GL: Grados de Libertad, SS: Suma de cuadrados, MS: Cuadrados medios, RF: Razón F.

Tabla 17. ANOVA del modelo de APS para el porcentaje de defectos.

Fuente	GL	SS	MS	RF	Valor P
Distancia de proyección (DI) [mm]	1	0.14	0.14	1.19	0.3249
Corriente (CO) [A]	1	0.01	0.01	0.01	0.9090
Porcentaje de Ar (PA) [%]	1	26.02	26.02	208.73	0.0001
DI-DI	1	0.17	0.17	1.37	0.2939
DI-CO	1	0.31	0.31	2.51	0.1736
DI-PA	1	0.25	0.25	2.05	0.2121
CO-CO	1	0.09	0.09	0.79	0.4159
CO-PA	1	0.22	0.22	1.77	0.2407
PO-PA	1	22.17	22.17	177.79	0.0001
Residuales	5	0.62	0.12	-	-

Los modelos que describen el comportamiento del porcentaje de defectos de blancos fabricados por sinterización convencional y APS presentan coeficientes de determinación R^2 de 97.2 y 98.7, respectivamente.

4.3.3 Optimización de las características de los blancos con base en superficies de respuesta
 Con base en los modelos estadísticos, las relaciones entre las variables dependientes e independientes se pueden visualizar en gráficas de contorno o superficie. La Figura 60 presenta de cada modelo estadístico sobre la fabricación de blancos, una de las combinaciones de gráficos de superficie de respuesta que entrega cada modelo. Dado que cada diseño tiene tres factores, para graficar los efectos e interacciones uno de los tres factores permanece constante en el nivel central y la respuesta o característica se grafica tridimensionalmente contra los otros dos factores. Por ejemplo, en la Figura 60(a) se evidencia que la relación asintótica del porcentaje de defectos con el tiempo de sostenimiento (TI) depende del rango de temperaturas (TE) que se utilicen para sinterizar los blancos, así como se evidencia la alta influencia en el porcentaje de defectos de utilizar una baja, intermedia o alta temperatura de sinterización, independiente del tiempo de sostenimiento. Por otro lado, en la Figura 60(b) se identifica como los porcentajes de defectos alcanzan un punto mínimo cuando se tiene una corriente (CO) baja en el arco eléctrico en la antorcha de plasma al tiempo que se utiliza una distancia de proyección (DI) larga.

En consecuencia, la caracterización de las superficies construidas a partir de los modelos Box-Behnken permiten localizar los conjuntos de parámetros de fabricación con los cuales es posible obtener determinada respuesta o característica. La Tabla 18 presenta las respuestas

Figura 60. Superficies de respuesta del efecto combinado sobre el porcentaje de defectos del TI y TE cuando la TA es 5 °C/min (a) y de la DI y CO cuando el PA es 50/10 (b).

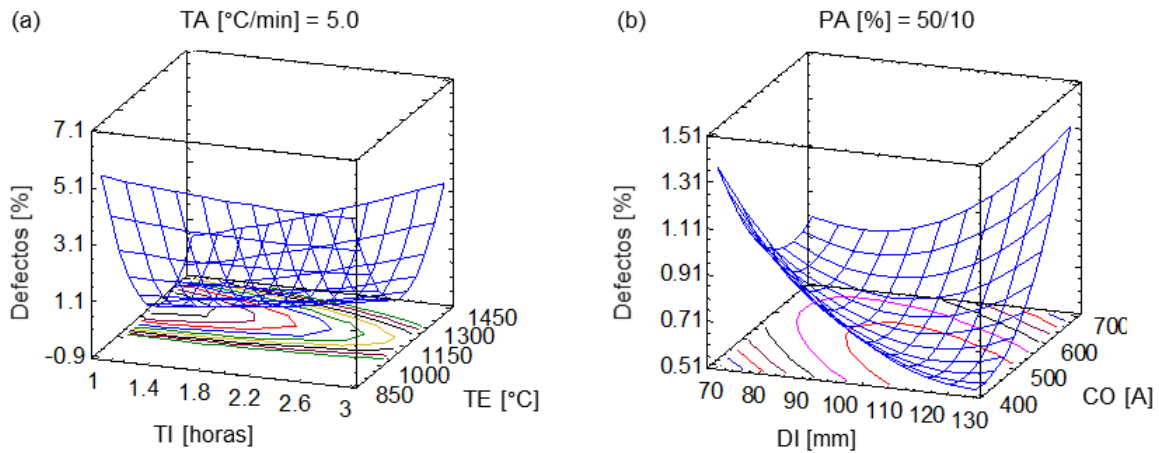


Tabla 18. Factores y respuestas estimadas por los modelos Box-Behnken para la fabricación de blancos.

Técnica	Características estimadas a obtener	Parámetros propuestos		
Sinterización	Porcentaje de defectos [%]	TA [°C/min]	TI [horas]	TE [°C]
	0.001	5.04	1.99	1152.12
APS	Porcentaje de defectos [%]	DI [mm]	CO [A]	PA [%]
	0.004	130.00	400.00	45/15

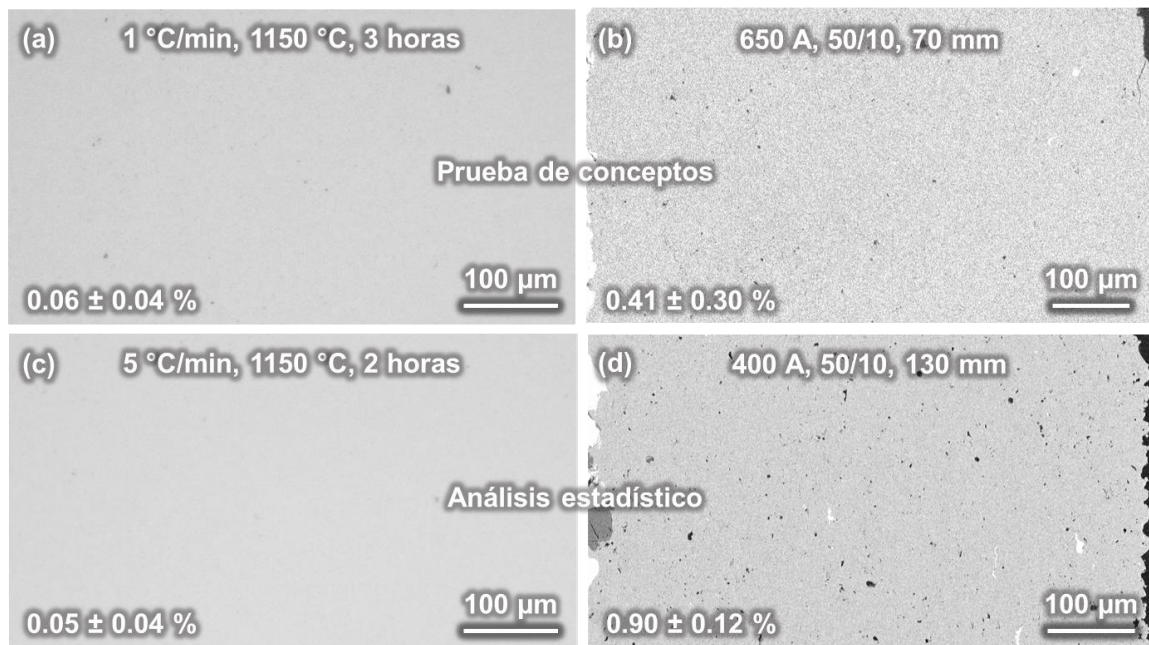
óptimas estimadas en cada modelo de fabricación de blancos, es decir, el porcentaje de defectos más bajo que se puede obtener con ambas técnicas basados en los resultados de los experimentos realizados, así como el conjunto de parámetros propuestos por los modelos para obtener las respuestas estimadas.

4.3.4 Comparación de los blancos fabricados con diferentes técnicas de fabricación y metodologías de estudio de las técnicas

En la prueba de conceptos sobre la técnica de sinterización convencional se consiguió un conjunto de parámetros procesamiento, que permitió obtener un porcentaje de defectos de 0.06 ± 0.04 % (Figura 61(a)), mediante el seguimiento de una metodología de aciertos y desaciertos. En contraste, el seguimiento de una metodología estadística, identificación de parámetros (con base en la teoría o experiencias preliminares), ejecución de los ensayos propuestos por los modelos estadísticos y análisis, fue posible encontrar un conjunto de parámetros que mantuvo bajo el porcentaje de defectos en 0.05 ± 0.04 % pero que permite

usar una tasa de calentamiento más rápida y un menor tiempo de sostenimiento (Figura 61(c)). La utilización de este conjunto de parámetros no surgió en la primera metodología de trabajo y demuestra la importancia en el estudio de incorporar una herramienta que permita evaluar los efectos de sinergia o interacción de los parámetros, como lo hacen las metodologías de diseño estadístico.

Figura 61. Micrográficas de la sección transversal de blancos fabricados con diferentes técnicas de fabricación y metodologías de estudio de las técnicas a (a-c) 200X, (b) 130X y (d) 150X.



Por otra parte, en la prueba de conceptos de la técnica de APS, el menor porcentaje de defectos obtenido fue de $0.41 \pm 0.30 \%$ (Figura 61(b)), menor que el porcentaje de defectos que se obtuvo con un conjunto de parámetros de fabricación cercano al propuesto por el modelo estadístico para el que se obtuvo un porcentaje de defectos de $0.90 \pm 0.12 \%$ (Figura 61(d)), posiblemente debido a que no se usó la relación de gases primario/secundario propuestos por el modelo. Pese a lo anterior, fue posible obtener un porcentaje de defectos cercano al más bajo obtenido en el trabajo haciendo uso de menor corriente en el arco eléctrico, lo que se traduce en una fabricación de blancos más eficiente con relación a costos.

Los resultados anteriores, permiten confirmar las ventajas de la técnica de sinterización convencional y limitaciones de la técnica APS en términos de la homogeneidad

microestructural de los blancos a obtener, posiblemente debido a la facilidad de utilizar materias primas con TPP submicrométricas que posee la técnica de sinterización sobre la técnica APS. Por otro lado, los resultados también permiten confirmar la utilidad de técnicas estadísticas, como los diseños Box-Behnken con análisis de superficies de respuestas, para encontrar conjuntos de parámetros que sean más eficientes respecto a costos y tiempo en el procesamiento de materiales.

4.4 PRUEBAS DE PULVERIZACIÓN POR MAGNETRÓN SPUTTERING DE ALGUNOS BLANCOS

Los blancos pulverizados consistieron en los blancos con menores porcentajes de defectos fabricados por sinterización (0.05 ± 0.04 %) y APS (0.41 ± 0.30 %) y dos blancos con el mayor porcentaje de defectos fabricados con el mismo conjunto de parámetros de sinterización (4.12 ± 0.33 %). Las primeras pruebas de pulverización se ejecutaron con el objetivo de identificar las condiciones de pulverización que permitían obtener las tasas de deposición más altas para cada blanco tipo de blanco, fabricados por sinterización y fabricados por APS. Estas pruebas comprendieron la pulverización de cada blanco varias veces, lo que permitió identificar que después del primer uso de cada blanco estos consiguen alcanzar mejores tasas de deposición, así, como la utilización de diferentes potencias y presiones de trabajo, que son los parámetros de pulverización que permiten aumentar en mayor medida las tasas de pulverización de un blanco con unas dimensiones fijas ubicado a una distancia fija de los sustratos [24].

Se encontró que la tasa de deposición de los blancos aumentó en su segundo uso de 189 ± 2 nm/hora a 220 ± 2 nm/hora para el blanco con el menor porcentaje de defectos fabricado por APS y de 91 ± 2 nm/hora a 233 ± 2 nm/hora para el blanco con menor porcentaje de defectos fabricado por sinterización, posiblemente a causa de la eliminación de la primera capa superficial de los blancos, lo que facilita encontrar el punto de *burn-in* donde las pulverizaciones son estables [24]. Asimismo, durante las pruebas que se llevaron a cabo para identificar la máxima potencia que podían soportar los blancos, dado que la tasa de deposición aumenta proporcionalmente con la potencia [24], se encontró que el blanco con el menor porcentaje de defectos fabricado por APS soporta una potencia de 200 W sin fracturarse hasta el tercer uso y que los blancos fabricados por sinterización se fracturan al primer uso con 200 W de potencia, pero soportan dos usos con 120 W. El bajo porcentaje de defectos y

naturaleza dieléctrica del rutilo que compone los blancos sinterizados y el mayor porcentaje de defectos microestructurales y presencia de fases cristalinas con vacancias de oxígenos de los blancos fabricados por APS, podrían explicar estos comportamientos.

Adicionalmente, se encontró que disminuir la presión de trabajo de 30 a 5 mTorr condujo a un aumento en la tasa de deposición del blanco con el menor porcentaje de defectos fabricados por APS de 49 ± 2 nm/hora a 189 ± 2 nm/hora. Posiblemente, porque los átomos pulverizados que dejaron el blanco estuvieron expuestos a menos colisiones térmicas, lo que permitió que un gran porcentaje de estos siguieran su trayectoria hacia el sustrato, aumentando así la tasa de deposición; y porque el voltaje entre el plasma y el blanco se incrementa un poco debido a la caída de presión del gas, lo que les proporciona mayor energía a los iones para bombardear el blanco incrementando así la tasa de pulverización [24].

Un efecto potencial de bajar la presión del gas es que aumenta la probabilidad de la ocurrencia de arcos eléctricos cerca del blanco, debido al aumento de la energía del plasma y su disminución en densidad [24]. En contraste con lo anterior, todas las pruebas de pulverización, cuyos resultados se presentan en los siguientes ítems, permitieron una deposición estable de las películas delgadas. Las condiciones de pulverización utilizadas se resumen en la Tabla 12 de la metodología.

Adicionalmente, la diferencia poco significativa entre las tasas de deposición medidas a dos blancos fabricados con el mismo conjunto de parámetros de sinterización, 130 ± 1 y 131 ± 1 nm/hora, evidencia la alta reproducibilidad de la medición de las tasas de deposición y estabilidad de los procesos de pulverización en relación con este criterio.

4.4.1 Tasas de deposición

Se realizaron mediciones topográficas por AFM con un barrido de casi 50 μm de los escalones con los cuales se midió el espesor de las películas delgadas depositadas a partir de los blancos con los menores porcentajes de defectos fabricados por sinterización y APS, como se presenta en las Figuras 62 y 63 respectivamente. El espesor que se consiguió tras la pulverización por 4 horas a 120 W del blanco fabricado por sinterización fue 932.98 ± 6.08 nm y el espesor que alcanzó la pulverización durante 1 hora a 200 W del blanco fabricado por APS fue 189.19 ± 1.88 nm. Lo anterior indica que el blanco fabricado por sinterización

presenta una tasa de deposición mayor (233 nm/hora) que el blanco fabricado por APS (189 nm/hora).

Figura 62. Imágenes de AFM de la topografía de la película depositada a partir del blanco sinterizado con el menor porcentaje de defectos, (a) vista superior y (b) perfil transversal.

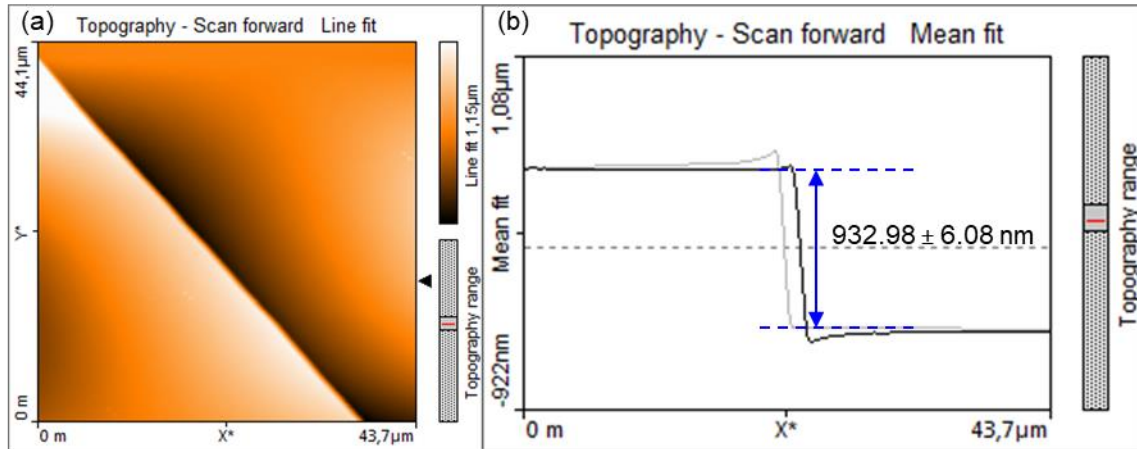
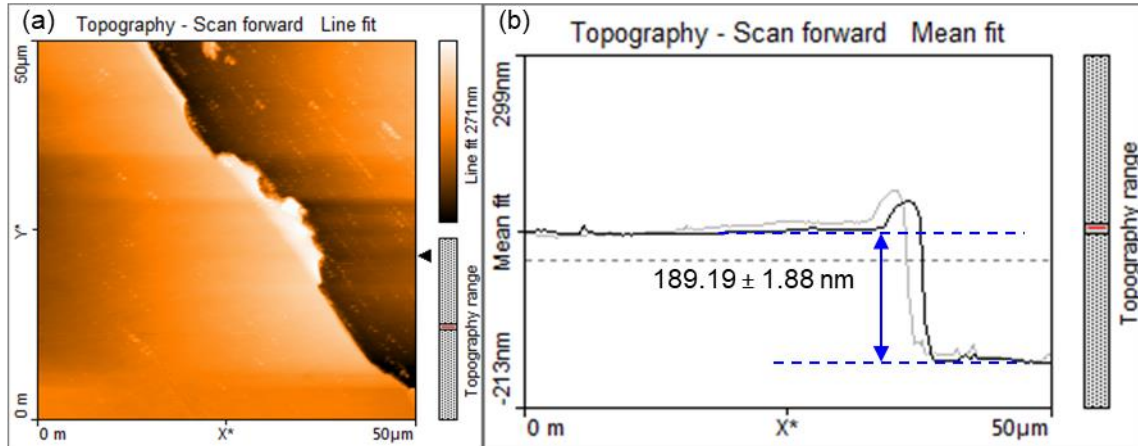


Figura 63. Imágenes de AFM de la topografía de la película depositada a partir del blanco con el menor porcentaje de defectos proyectado por APS, (a) vista superior y (b) perfil transversal.



Las tasas de deposición de ambos blancos son altas en comparación con las tasas de deposición de un compacto en verde fabricado a partir del polvo DuPont R-902 (35 nm/hora) y un blanco comercial de TiO₂ (57 nm/hora), pulverizados en condiciones similares (5 mTorr, 150 W, durante 1 hora). La tasa de deposición mayor que presentó el blanco fabricado por sinterización se puede deber a que estos blancos, en comparación con los fabricados por APS: i) presentan un menor porcentaje de defectos microestructurales y una menor microdureza Vickers (3.76 ± 0.47 GPa vs. 10.80 ± 0.60 GPa medidas a 200 g de carga), ii) no

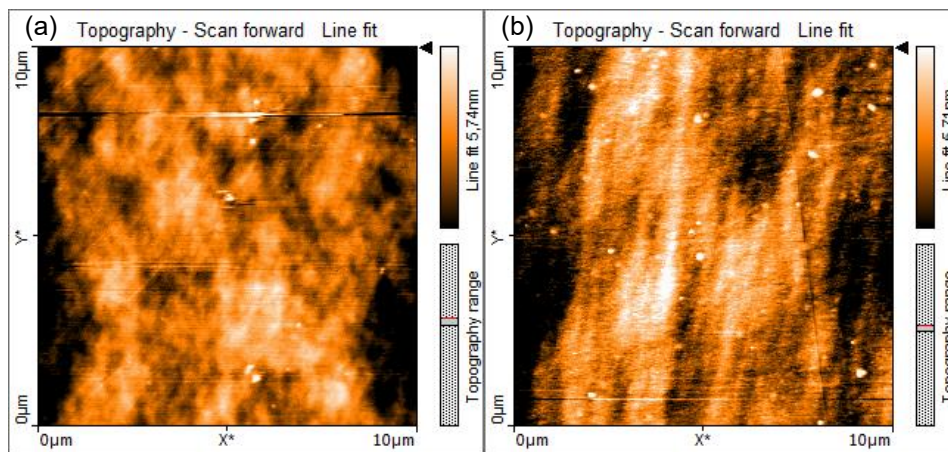
sufren la deformación del campo magnético alrededor de ellos a causa de la presencia de una porción de acero al carbono entre el cerámico y el *backplate*, y iii) posiblemente el crecimiento de la película delgada no es lineal con respecto al tiempo sino creciente con el tiempo y la posibilidad de realizar una pulverización durante más horas seguidas, por utilizar una potencia menor, le permitió presentar una tasa de deposición más alta.

4.4.2 Topografía de las películas depositadas a partir de los blancos con menores porcentajes de defectos microestructurales

La Figura 64 presenta imágenes topográficas obtenidas a partir de un barrido de $10\ \mu\text{m}$ de las películas cuyos espesores se presentaron en las imágenes anteriores. Ambas microestructuras parecen ser homogéneas en su microestructura superficial y no presentar acumulaciones de especies desprendidas de los blancos significativas en tamaño, asimismo, la escala de profundidad (de color naranja oscuro a blanco) evidencia que los defectos y pequeños cúmulos en las superficies de las películas depositadas presentan alturas similares, $5.74\ \text{nm}$ y $5.71\ \text{nm}$.

Figura 64. Imágenes de AFM a un barrido de $10\ \mu\text{m}$ de la topografía de las películas depositadas a partir de los blancos con los menores porcentajes de defectos fabricados por:

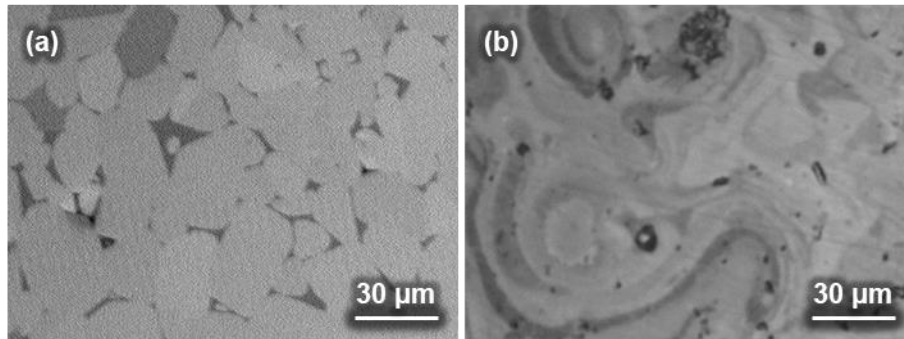
(a) sinterización y (b) APS.



La Figura 65(a) presenta imágenes de MEB de la superficie pulida de blancos fabricados por sinterización y APS antes de ser utilizados en procesos de pulverización. Se puede apreciar que ambos blancos presentan microestructuras muy diferentes, sin embargo, con base en las pruebas realizadas hasta el momento, estas diferencias microestructurales no tienen un efecto significativo sobre la homogeneidad superficial de las películas depositadas a partir de ellos.

Para identificar mejor la microestructura de las películas depositadas se deberá recurrir a dispositivos que permiten una mayor resolución y grandes aumentos, como los que se pueden lograr con un microscopio tipo FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscope*) con el cual se pueden lograr aumentos hasta de 650000X.

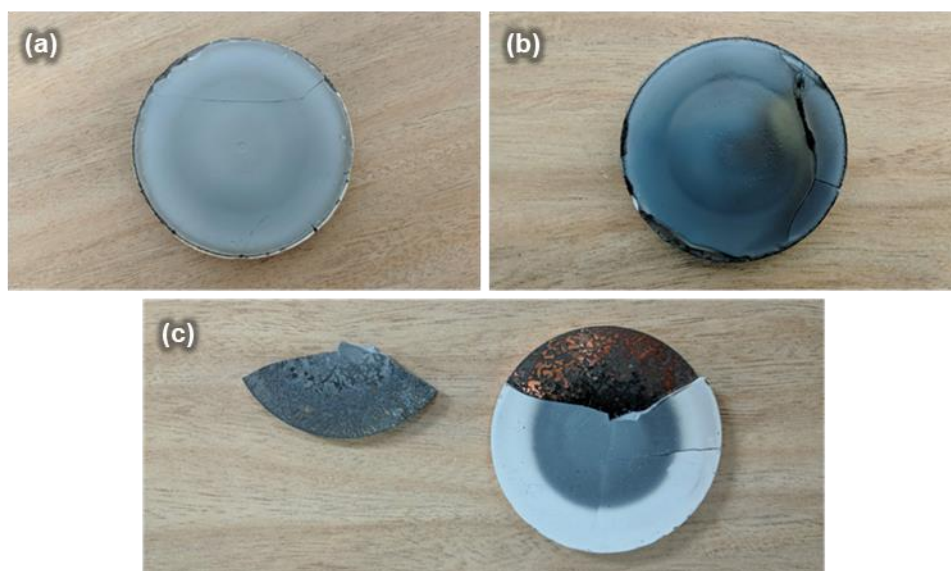
Figura 65. Micrografías a 1000X de la superficie pulida de blancos fabricados por: (a) sinterización convencional y (b) APS.



4.4.3 Fracturas de los blancos después de los procesos de pulverización

La Figura 66 presenta fotografías de la condición, después de las pulverizaciones, de los blancos con el menor porcentaje de defectos fabricados por sinterización y APS y de un blanco comercial. Los blancos sinterizados que se probaron en procesos de pulverización

Figura 66. Fotografías de blancos después de los procesos de pulverización: (a) fabricado por sinterización, (b) fabricado por APS y (c) un blanco comercial.



fallaron en su segundo uso y el blanco fabricado por APS (Figura 66(b)) en su tercer uso. La durabilidad hasta en una deposición más del blanco fabricado por APS se puede deber a que, en comparación con los blancos fabricados por sinterización, éste presenta un mayor contenido de porosidades y microgrietas [22], una mayor microdureza Vickers y una menor resistividad eléctrica.

Los espacios vacíos entre el blanco y el *backplate* por una mala distribución de la epóxica, como se puede observar en la Figura 66(c), podría formar vacíos que interrumpen la transferencia de calor entre el blanco y el *backplate*, lo que conduce a un aumento anormal de la temperatura en la cara de pulverización, causando por ejemplo, crecimiento de granos, abultamientos y fracturas en los blancos [19]. Sin embargo, dado que todos los blancos que se probaron en procesos de pulverización presentan la misma falla a un costado, es posible que la causa de las fracturas sea la misma y esté relacionada con el equipo de pulverización.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSIONES

1. La fabricación de blancos cerámicos tipo óxidos para procesos de PAPVD incluye técnicas propias de la metalurgia de polvos, así como de la fabricación de capas gruesas por técnicas de proyección. Las técnicas de sinterización convencional y APS se encuentran al alcance del grupo GEMA, por lo que se adelantó un estudio de estas técnicas, para la fabricación de blancos de TiO_2 que se pudieran utilizar en el reactor de magnetron sputtering de la Universidad EAFIT y promover el desarrollo de aplicaciones interesantes para el grupo, como por ejemplo, dispositivos de purificación de aire y agua foto-catalíticos a base TiO_2 , que se ajusta a uno de los ejes de investigación propuestos por el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia: “Mitigación y adaptación al cambio climático” definido en el CONPES 38502 del 2016, al que está vinculado el trabajo.

2. Las propiedades de los blancos reportadas en la literatura como relevantes para los procesos de PAPVD consisten en propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y térmicas, entre ellas, el porcentaje de defectos microestructurales de los blancos es una característica medible a los blancos fabricados por las dos técnicas seleccionadas, sinterización y APS, lo

que permite realizar comparaciones, y constituye una característica muy relevante para los procesos de pulverización, porque se relaciona con la homogeneidad de las películas delgadas a obtener y con la densidad de los blancos, la cual afecta la eficiencia de los procesos de PAPVD. En el trabajo se estimaron los porcentajes de defectos (grietas y poros) de los blancos con base en el límite mínimo de tamaño de defectos detectables sugerido por la norma ASTM E2109-01 y los trabajos científicos reportados en la literatura sobre el uso de este método para la caracterización de blancos para sputtering, en específico defectos que se resuelven en micrografías con magnificaciones entre 130 y 250X. Sin embargo, se encontró que el uso de estas magnificaciones posiblemente conyevó a que algunos porcentajes de defectos estimados fueran de la misma orden de magnitud que sus desviaciones estándar, lo que puede ser un indicador de un problema en la medición y resulte mejor utilizar magnificaciones mayores, p. ej. 500X o 1000X, véase el Anexo 1.

3. Cada variable de las técnicas de fabricación de blancos seleccionadas tiene un efecto diferente sobre el porcentaje de defectos microestructurales dependiendo de las demás variables del proceso que se utilicen. Con base en pruebas de concepto de las técnicas, que involucraron la síntesis de algunos blancos de prueba, se tiene que algunos de los efectos individuales de los parámetros de fabricación sobre la microestructura de los blancos, son:

a. El porcentaje de defectos de los blancos sinterizados decrece con la utilización de PVA como aglutinante y de materias primas con una DTP ancha, así como, con el aumento de la presión de compactación, la temperatura máxima de calentamiento y el tiempo de sostenimiento, y la disminución de la tasa de calentamiento.

b. El crecimiento de cuellos de sinterización y del tamaño de grano y precipitados aislados aumenta con el tiempo de sostenimiento y con la tasa y temperatura máxima de calentamiento.

c. El porcentaje de defectos de los blancos proyectados decrece con la utilización de una materia prima con una DTP ancha y con el aumento de la distancia de proyección y el flujo del gas de arrastre, así como con la disminución de la corriente en el arco eléctrico.

d. La entalpía y momento del jet de plasma durante la proyección, las cuales afectan la temperatura e ingreso al jet de plasma de las partículas y, en consecuencia, la microestructura de los blancos a obtener, aumenta con la corriente en el arco eléctrico y el porcentaje de gas secundario.

4. Algunos de los efectos de las variables de las técnicas seleccionadas sobre otras características de los blancos, diferentes al contenido de defectos, así como la relación entre

5. la microestructura y las otras características evaluadas a los blancos son:
 - a. La sinterización de polvos de TiO_2 en atmósferas bajas en oxígeno conduce a la obtención de blancos con vacancias de oxígeno y de baja resistividad eléctrica.
 - b. Independiente de la materia prima que se use y de los parámetros de sinterización establecidos, los blancos se componen de la fase cristalina rutilo.
 - c. El aumento del porcentaje de defectos microestructurales conduce a una disminución de la densidad de los blancos.
 - d. La proyección por plasma en atmósfera de aire de polvos de óxidos de titanio con vacancias de oxígenos (fases Magneli) conduce a la obtención de blancos de baja resistividad eléctrica compuestos de rutilo y con contenido de fases Magneli.
 - e. La utilización de mayores porcentajes de gas secundario y distancias de proyección conducen a una mayor conservación de las fases presentes en el material de partida.

6. Los menores porcentajes de defectos encontrados durante la ejecución de las pruebas de conceptos fueron 0.06 ± 0.13 % para un blanco sinterizado a partir de un polvo con DTP de $-103 + 0.76$ prensado sin aglutinante con una presión de 250 MPa y sinterizado en atmósfera de aire a una tasa de calentamiento de 1 °C/min, hasta 1150 °C con un tiempo de sostenimiento de 3 horas; y, 0.41 ± 0.30 % para un blanco proyectado a partir de un polvo con DTP de $-45 + 11$ usando 5 L/min de flujo del gas de arrastre (Ar) y 650 A de corriente en el arco eléctrico, una relación de gases primario y secundario (Ar/H₂) de 50/10 y una distancia de proyección de 70 mm.

7. Con base en las pruebas de conceptos de cada técnica se identificó el conjunto de parámetros fijos de procesamiento de las materias primas, que permiten obtener un menor porcentaje de defectos, así como las variables que tienen un efecto más significativo sobre esta característica de los blancos. En orden decreciente a la magnitud del efecto, para la sinterización del polvo seleccionado, estas variables son: la temperatura máxima de calentamiento, el tiempo de sostenimiento y la tasa de calentamiento, y para proyección del polvo seleccionado son: la relación de gases generadores de plasma, la distancia de proyección y la corriente en el arco eléctrico.

8. Los análisis estadísticos de las variables identificadas de cada técnica permitieron modelar sus efectos individuales sobre el porcentaje de defectos de los blancos fabricados, así como los efectos sinérgicos o de interacción entre ellos, que pueden ser tan variados como las combinaciones de parámetros como se identificó durante la ejecución de las pruebas de

conceptos; lo anterior, a partir de la realización de una porción mínima de los experimentos posibles. Estos modelos estadísticos anticiparon nuevos conjuntos de parámetros de fabricación, que, en comparación a los conjuntos de parámetros utilizados en las pruebas de conceptos, permitieron obtener blancos con porcentajes de defectos menores o similares con inversiones menores de tiempo y energía en los procesos de fabricación.

9. Los menores porcentajes de defectos encontrados durante la ejecución de los análisis estadísticos fueron 0.05 ± 0.04 % para un blanco sinterizado a partir de un polvo con DTP de $-103 + 0.76$ prensado sin aglutinante con una presión de 250 MPa y sinterizado en atmósfera de aire a una tasa de calentamiento de 5 °C/min, hasta 1150 °C con un tiempo de sostenimiento de 2 horas; y, 0.90 ± 0.12 % para un blanco proyectado a partir de un polvo con DTP de $-45 + 11$ usando 5 L/min de flujo del gas de arrastre (Ar) y 400 A de corriente en el arco eléctrico, una relación de gases primario y secundario (Ar/H₂) de 50/10 y una distancia de proyección de 130 mm.

10. Los resultados anteriores, permitieron confirmar las ventajas de la técnica de sinterización convencional y limitaciones de la técnica APS en términos de la homogeneidad microestructural de los blancos a obtener, lo anterior posiblemente por la posibilidad de utilizar materias primas con TPP submicrométricas que posee la técnica de sinterización sobre la técnica APS. Por otro lado, los resultados también permiten confirmar la utilidad de técnicas estadísticas, como los diseños Box-Behnken con análisis de superficies de respuestas, para encontrar conjuntos de parámetros que sean más eficientes, aun cuando no se cuanta con sistemas de diagnóstico de los procesos que permitan realizar análisis más profundos sobre los fenómenos que ocurren durante los procesos.

11. Los blancos fabricados por las técnicas seleccionadas son aptos para la deposición de películas delgadas de óxidos de titanio. En el estudio parcial realizado en el trabajo acerca del efecto de las características de los blancos sobre sus tasas de deposición y las características de las películas delgadas a obtener a partir de ellos, realizado a partir de la ejecución de algunas pruebas de pulverización, se identificó que:

- a. La tasa de deposición del blanco con el menor porcentaje de defectos fabricado por sinterización es mayor a la tasa del blanco con el mayor porcentaje de defectos fabricado por sinterización y a la tasa del blanco con el menor porcentaje de defectos fabricado por APS.
- b. El blanco fabricado por APS con menor porcentaje de defectos presenta una tasa de deposición mayor que el blanco con mayor porcentaje de defectos fabricado por sinterización.

c. Las diferencias microestructurales de los blancos con el menor porcentaje de defectos fabricados por sinterización y APS no produjeron efecto significativo sobre la homogeneidad microestructural de las películas delgadas depositadas a partir de ellos.

12. Las ventajas identificadas sobre la fabricación de blancos en los laboratorios locales consisten en la posibilidad de conocer y controlar las características del blanco antes de los procesos de pulverización y adquirir estos insumos de la técnica a menores costos con un desempeño aceptable en comparación con los blancos comerciales. En el caso de la fabricación de blancos por APS, también supone un menor costo de adquisición para la Universidad EAFIT dado que los costos de uso y mantenimiento de las instalaciones de APS son accesibles para el grupo GEMA mediante convenios de cooperación.

13. La fabricación de blancos por sinterización convencional y APS son procesos repetibles en relación con el porcentaje de defectos microestructurales de los blancos obtenidos, blancos fabricados con las mismas condiciones de síntesis por sinterización convencional presentaron porcentajes de defectos de 0.07 ± 0.05 y 0.05 ± 0.04 % y por APS de 0.49 ± 0.16 y 0.55 ± 0.19 %. Asimismo, la fabricación de películas delgadas por sputtering a partir de blancos fabricados con las mismas condiciones de sinterización condujo a la obtención de diferencias poco significativas en relación con las tasas de deposición, las cuales fueron 130 ± 1 y 131 ± 1 nm/hora.

14. Los dos tipos de blancos fabricados en este trabajo, fabricados por sinterización y APS, presentan características diferentes que dependiendo de la aplicación pueden llevar a elegir los blancos fabricados por una técnica sobre los blancos fabricados por la otra técnica. La técnica de APS permitió obtener blancos con menores resistividades eléctricas, más duros y más resistentes a los procesos de pulverización. Por otro lado, la técnica de sinterización permitió obtener blancos con menores porcentajes de defectos microestructurales y con mayores tasas de deposición. Dado que en el trabajo se persiguió la obtención de blancos con el menor porcentaje de defectos y mayor tasa de deposición, se seleccionó la técnica de sinterización convencional para proponer el protocolo de fabricación de blancos de TiO_2 para ser usados en el laboratorio de procesamiento de materiales por plasma de la Universidad EAFIT. Este protocolo se presenta en el Anexo 3.

15. El escalamiento del protocolo presentado a la fabricación de blancos de una composición similar al TiO_2 , se recomienda que siga la metodología de estudio que se utilizó en este

trabajo con base en pruebas de conceptos y técnicas estadísticas, sin embargo, se deberá basar inicialmente en los resultados de un análisis de los efectos de las características de los blancos sobre sus tasas de deposición y características de las películas delgadas que se obtengan a partir de ellos, para identificar si el porcentaje de defectos, como una medida de la densidad de los blancos, sigue siendo el criterio de valoración de los blancos o si son otras características de los blancos las que tienen mayor influencia tanto en sus tasas de deposición como en las características deseadas de las películas a obtener, o inclusive identificar si los efectos que predominan son los de los parámetros de la técnica de pulverización sputtering.

5.2 PRODUCTOS ACADÉMICOS

5.2.1 Artículos publicados o sometidos

Estudio de los parámetros de sinterización de blancos de TiO_2 para la fabricación de recubrimientos por magnetron sputtering *Sometido para publicación en la Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* 2017.

Comparison of TiO_2 Targets Manufactured by APS and Sintering Processes for PAPVD Coatings Suitable in Technological and Medical Applications *Sometido para publicación en la revista Journal of Thermal Spray Technology* 2018.

Study of APS and conventional sintering parameters for the manufacture of TiO_2 targets for PAPVD *Aceptado para publicación en Journal of Physics: Conference Series (JPCS)* 2018.

5.2.2 Participaciones en eventos científicos

Presentación oral en el IX Congreso Internacional de Materiales *Estudio de los parámetros de sinterización de blancos de TiO_2 para la fabricación de recubrimientos por magnetron sputtering* 2017.

Ponencia oral en International Thermal Spray Conference and Exposition *Comparison of TiO_2 Targets Manufactured by APS and Sintering Processes for PAPVD Coatings Suitable in Technological and Medical Applications* 2018.

Presentación oral en el VI Congreso Nacional de Ingeniería Física *Study of APS and conventional sintering parameters for the manufacture of TiO_2 targets for PAPVD* 2018.

5.3 TRABAJOS FUTUROS

1. Fijar una aplicación de las películas delgadas a depositar para determinar las características deseables en las películas, como composición en fases, actividad fotocatalítica, homogeneidad microestructural o eléctrica.
2. Realizar pruebas de pulverización usando blancos con diferentes porcentajes de defectos fabricados por sinterización convencional y APS, incluidos los blancos con alto porcentaje de defectos fabricados a partir de los polvos Oerlikon Metco por sinterización, para determinar el efecto de diferentes porcentajes de defectos de los blancos en sus tasas de deposición y características de las películas delgadas.
3. Realizar un estudio de los efectos de las características de la materia prima y de los parámetros de las técnicas de fabricación de blancos sobre otras de sus características relevantes para los procesos de deposición por PAPVD, diferentes al porcentaje de defectos microestructurales.
4. Realizar un estudio de los efectos de otras características de los blancos en sus tasas de deposición y características de las películas delgadas a obtener a partir de ellos.
5. Realizar un estudio de los efectos de los parámetros de fabricación de películas delgadas sobre las tasas de deposición de los blancos y características de las mismas.
6. Emplear otros modelos diferentes a los estadísticos como analíticos, numéricos, topológicos, de escalamiento y fenomenológicos para anticipar y entender los efectos de los parámetros de las técnicas de fabricación de blancos en las características de estos.
7. Triturar los polvos Oerlikon Metco para que no se requiera el uso de aglutinantes en la fabricación por sinterización convencional de blancos de TiO_2 a partir de estos polvos y alcanzar menores porcentajes de defectos.
8. Fabricar o adquirir nuevas materias primas con un tamaño de partículas adecuado para las técnicas de fabricación de blancos empleadas y con la pureza o composición requerida por la aplicación específica.

9. Construir mapas de procesos basados en el uso de equipos de diagnóstico para vigilar los fenómenos que ocurren durante la fabricación de los blancos y que afectan sus características [100].

5.4 RECOMENDACIONES

1. Emplear micrografías con manificaciones superiores a 500X en la cuantificación del porcentaje de defectos por análisis de imágenes para evitar que las desviaciones estándar sean similares al porcentaje de defectos calculado y se obtengan estimaciones más precisas.

2. Los modelos estadísticos utilizados en el trabajo permiten optimizar más de una respuesta o característica de los blancos, si se van a optimizar varias respuestas estas deben ser compatibles, por ejemplo, en el trabajo se creó un modelo sobre la técnica APS para minimizar el porcentaje de defectos y maximizar simultáneamente el espesor y la microdureza Vickers de los blancos, pero como los blancos más gruesos eran los más defectuosos, el programa tuvo que encontrar un punto medio y se obtuvieron blancos de características regulares.

3. Fabricar blancos usando el mismo conjunto de parámetros de fabricación para verificar la repetibilidad de las mediciones que se realicen lo cual repercute en la validez de las estimaciones que se realicen con base en ellas.

4. En el caso de la fabricación de blancos por sinterización, se recomienda la realización de ensayos de dilatometría a diferentes tasas de calentamiento y con la inclusión de isothermas de sinterización para apoyar las mediciones de porcentajes de defectos y densidades de los blancos.

5. Incluir isothermas antes de alcanzar la temperatura de sinterización, para propiciar la transformación ordenada de sus fases Magneli en rutilo.

6. En el caso de la fabricación de blancos por APS, evitar el corte de los blancos del sustrato y proyectar sobre un material con propiedades adecuadas para servir como *backplate*.

7. Controlar el procedimiento de fijación con epóxica de los blancos sinterizados a los *backplates* para disminuir las probabilidades de falla de los blancos durante las deposiciones y

para evitar el exceso de epóxica que conduce a la contaminación del reactor y de la película a obtener.

8. El análisis de los efectos de los parámetros de fabricación de blancos y películas delgadas sobre sus microestructuras se vuelve más fluido con el acceso en el laboratorio a técnicas de microscopía que permitan obtener micrografías aptas para un posterior procesamiento imágenes.

9. Incluir sistemas de diagnóstico en los procesos de fabricación de blancos y de películas delgadas, por ejemplo, conteo de partículas desprendidas o de la estabilidad del plasma durante las pulverizaciones para encontrar el punto de *burn-in*, donde la pulverización es estable y así contribuir a la obtención de películas más homogéneas y con espesores y resistividades a la medida.

BIBLIOGRAFÍA

[1] N. Neves et al., "Sintering behavior of nano- and micro-sized ZnO powder targets for rf magnetron sputtering applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 1, pp. 204–210, 2012.

[2] N. Nadaud, M. Nanot, and P. Boch, "Sintering and Electrical Properties of Titania- and Zirconia-Containing In₂O₃-SnO₂ (ITO) Ceramics," *Commun. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 3, pp. 843–846, 1994.

[3] J. L. H. Chau, Y.-H. Chou, S.-H. Wang, and C.-C. Yang, "Preparation of Ag-AZO Nanocomposite Powder Compact for RF Magnetron Sputtering Target Application," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, no. 6, pp. 879–886, 2013.

[4] D. Zhong, J. J. Moore, J. Disam, S. Thiel, and I. Dahan, "Deposition of NiAl thin films from NiAl compound target fabricated via combustion synthesis," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 120–121, pp. 22–27, 1999.

[5] M. P. Besland et al., "Comparison of lanthanum substituted bismuth titanate (BLT) thin films deposited by sputtering and pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 495, pp. 86–91, 2006.

[6] A. Bendavid, P. J. Martin, and E. W. Preston, "The effect of pulsed direct current substrate bias on the properties of titanium dioxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc deposition," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 2, pp. 494–499, 2008.

[7] H. Jung, C. Park, J. Lee, and Y. S. Park, "Tribological and electrical properties of TiO₂

thin films for polymer insulator as the dielectric coating of electric railroad,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 58, pp. 44–48, 2014.

[8] K. T. Lin and J. M. Wu, “Rf-Magnetron Sputtering of Titanium Dioxide for Microelectronic Applications,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 43, no. 1, pp. 232–236, 2004.

[9] C. H. Heo, S.-B. Lee, and J.-H. Boo, “Deposition of TiO₂ thin films using RF magnetron sputtering method and study of their surface characteristics,” *Thin Solid Films*, vol. 475, no. 1–2, pp. 183–188, 2005.

[10] R. F. Bunshah, Ed., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 2nd ed. Los Angeles, California: Noyes Publications, 1994.

[11] A. Salam, H. Makhlof, and I. Tiginyanu, Eds., *Nanocoatings and Ultra-Thin Films*. Woodhead Publishing, 2011.

[12] B.-C. Choi, D.-Y. Park, and K.-A. Lee, “Effect of powder alloy composition on the microstructure and properties of kinetic sprayed Cu-Ga based coating materials,” *Met. Mater. Int.*, vol. 22, no. 4, pp. 649–657, 2016.

[13] Y. M. Jin, J. H. Cho, D. Y. Park, J. H. Kim, and K. A. Lee, “Manufacturing and macroscopic properties of cold sprayed Cu-In coating material for sputtering target,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 20, no. 3, pp. 497–507, 2011.

[14] R. Bamola, “Thermal Spray Applications in the Solar Industry,” *Adv. Mater. Process.*, vol. 168, no. 5, pp. 48–50, 2010.

[15] D. M. Mattox, Ed., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Albuquerque, New Mexico: Noyes Publications, 1998.

[16] O. J. Gregory, M. A. Downey, S. Wnuk, and V. Wnuk, “An intermediate TCE nanocomposite coating for thermal barrier coatings,” *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, vol. 791, pp. 99–104, 2003.

[17] D. Zhong, E. Sutter, J. Moore, G. G. Mustoe, E. Levashov, and J. Disam, “Mechanical properties of Ti–B–C–N coatings deposited by magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 398–399, pp. 320–325, 2001.

[18] K. Hartman et al., “SnS thin-films by RF sputtering at room temperature,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7421–7424, 2011.

[19] J. Sarkar, *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices*, 1st ed. Waltham, USA: Elsevier Inc., 2014.

[20] F. Craciun, “Growth of piezoelectric thin films with fine grain microstructure by high energy pulsed laser deposition,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 74, no. 1–3, pp. 35–40, 1999.

- [21] J. H. Cho, Y. M. Jin, D. Y. Park, H. J. Kim, I. H. Oh, and K. A. Lee, "Manufacture and properties of cold spray deposited large thickness Cu coating material for sputtering target," *Met. Mater. Int.*, vol. 17, no. 1, pp. 157–166, 2011.
- [22] D. J. Sordelet, M. F. Besser, and F. M. Kustus, "Deposition of Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂ and composite quasicrystalline PVD thin film coatings," *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, vol. 643, pp. K9151–K9156, 2001.
- [23] M. Müller, R. B. Heimann, F. Gitzhofer, M. I. Boulos, and K. Schwarz, "Radio Frequency Plasma Processing to Produce Chromium Sputter Targets," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 9, no. 4, pp. 488–493, 2000.
- [24] K. J. Lesker Company, "Practical Process Tips - Sputtering," *Lesker Tech*, vol. 7, no. 1, pp. 1–4, 2010.
- [25] K. Yoshikawa, Y. Yoneda, and K. a. Koide, "Spray formed aluminum alloys for sputtering targets," *Powder Metall.*, vol. 43, no. 3, pp. 198–199, 2000.
- [26] M. Kuwabara et al., "The microstructure, mechanical and electrical properties of Niobium pentoxide-doped Titanium oxide ceramic targets," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 755, p. 011001, 2016.
- [27] J. J. Li, L. F. Hu, F. Z. Li, M. S. Li, and Y. C. Zhou, "Variation of microstructure and composition of the Cr₂AlC coating prepared by sputtering at 370 and 500oC," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 23, pp. 3838–3845, 2010.
- [28] G. Haacke, W. E. Mealmaker, and L. A. Siegel, "Sputter deposition and characterization of Cd₂SnO₄ films," *Thin Solid Films*, vol. 55, no. 1, pp. 67–81, 1978.
- [29] B. R. Braeckman et al., "High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets," *Thin Solid Films*, vol. 580, pp. 71–76, 2015.
- [30] A. F. Jankowski, J. P. Hayes, D. M. Makowiecki, and M. A. McKernan, "Formation of cubic boron nitride by the reactive sputter deposition of boron," *Thin Solid Films*, vol. 308–309, pp. 94–100, 1997.
- [31] K. Kutschej, P. H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, and C. Mitterer, "A new low-friction concept for Ti_{1-x}Al_xN based coatings in high-temperature applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 188–189, no. 1–3 SPEC.ISS., pp. 358–363, 2004.
- [32] D. V. Shtansky et al., "Structure and properties of CaO- and ZrO₂-doped TiC_xN_y coatings for biomedical applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 182, no. 1, pp. 101–111, 2004.
- [33] W. Shao, R. Ma, and B. Liu, "Fabrication and properties of ZAO powder, sputtering target materials and the related films," *J. Univ. Sci. Technol. Beijing Miner. Metall. Mater. (Eng*

Ed), vol. 13, no. 4, pp. 346–349, 2006.

[34] D. Fasquelle et al., “Lanthanum titanate ceramics: Electrical characterizations in large temperature and frequency ranges,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12 SPEC. ISS., pp. 2085–2088, 2005.

[35] Compañía proveedora de equipos y asesorías para la manufactura de Materiales, “The library of manufacturing.” [En línea]. Disponible en: http://thelibraryofmanufacturing.com/alt_powder_processes.html. [Accedido: 07-May-2016].

[36] Plasmaterials Inc., “Sputtering Targets.” [En línea]. Disponible en: http://www.plasmaterials.com/sputtering_targets.php#em. [Accedido: 30-Abr-2016].

[37] E. A. Levashov, V. I. Kosayanin, L. M. Krukova, J. J. Moore, and D. L. Olson, “Structure and properties of Ti-C-B composite thin films produced by sputtering of composite Tic-TiB₂ targets,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 92, pp. 34–41, 1997.

[38] I. Vandriessche, “Comparison of plasma sprayed and flame sprayed YBa₂Cu₃O_{7-x} targets for rotatable magnetron sputtering,” *Phys. C Supercond.*, vol. 372–376, pp. 1221–1224, 2002.

[39] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, 2003.

[40] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, “Review of the anatase to rutile phase transformation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, 2011.

[41] Y. Wang, F. Li, B. Yan, T. Fan, M. Xu, and H. Gong, “Kinetic study on preparation of substoichiometric titanium oxide via carbothermal process,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 122, no. 2, pp. 635–644, 2015.

[42] G. Gassner, P. H. Mayrhofer, K. Kutschej, C. Mitterer, and M. Kathrein, “A new low friction concept for high temperatures: Lubricious oxide formation on sputtered VN coatings,” *Tribol. Lett.*, vol. 17, no. 4, pp. 751–756, 2004.

[43] Y. Huang and J. Huang, “Stabilized Magneli phase of titanium suboxides.”

[44] J. R. Smith and F. C. Walsh, “Electrodes based on Magneli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex materials,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, no. 50, pp. 1021–1033, 1998.

[45] M. N. Gardos, “Magnéli phases of anion-deficient rutile as lubricious oxides. Part II. Tribological behavior of single-crystal and polycrystalline rutile,” *Tribol. Lett.*, vol. 8, no. 2/3, pp. 65–78, 2000.

[46] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.

- [47] Universidad de Antioquia, "Sinterización en Cerámicos Avanzados," Medellín, Colombia, 2014.
- [48] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide," *Tech. L'ingénieur Fondam. en Chim.*, vol. 33, no. 0, pp. 1–20, 2005.
- [49] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques Partie 2 : frittage en phase liquide," *Techniques l'ingénieur Fondam. en Chim.*, vol. 33, no. 0, pp. 1–12, 2014.
- [50] G. S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*, 1st ed. Cambridge International Science Publishing, 1998.
- [51] M. N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, 1st ed. Taylor and Francis Group, LLC., 2007.
- [52] M.-W. Wu and Y.-C. Chen, "The Sintering Trajectory and Electrical Properties of Niobium-Doped Titania Sputtering Targets," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 170, no. 35178, p. n/a-n/a, 2014.
- [53] M. W. Wu, C. H. Chang, and Y. C. Chen, "Improving the electrical properties of niobium-doped titania sputtering targets by sintering in oxygen-deficient atmospheres," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 7, pp. 8856–8860, 2015.
- [54] Glass Canada magazine, "Thermal spray as a sputter target production method." 2007.
- [55] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, and M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*. 2014.
- [56] S. Garcia-Segura, S. Dosta, J. M. Guilemany, and E. Brillas, "Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO₂ photoanode synthesized by atmospheric plasma spray," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 132–133, pp. 142–150, 2013.
- [57] M. Vicent, E. Sánchez, A. Moreno, and R. Moreno, "Preparation of high solids content nano-titania suspensions to obtain spray-dried nanostructured powders for atmospheric plasma spraying," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 1, pp. 185–194, 2012.
- [58] Y. F. Lin, K. L. Tung, Y. S. Tzeng, J. H. Chen, and K. S. Chang, "Rapid atmospheric plasma spray coating preparation and photocatalytic activity of macroporous titania nanocrystalline membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 389, pp. 83–90, 2012.
- [59] M. Bozorgtabar, M. Rahimpour, M. Salehi, and M. Jafarpour, "Surface & Coatings Technology Structure and photocatalytic activity of TiO₂ coatings deposited by atmospheric plasma spraying," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, pp. S229–S231, 2011.
- [60] M. Zakeri, E. Hasani, and M. Tamizifar, "Mechanical properties of TiO₂-hydroxyapatite

nanostructured coatings on Ti-6Al-4V substrates by APS method,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 20, no. 4, pp. 397–402, 2013.

[61] J. Domaradzki, D. Kaczmarek, E. L. Prociow, and Z. J. Radzimski, “Study of structure densification in TiO₂ coatings prepared by magnetron sputtering under low pressure of oxygen plasma discharge,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 120, no. 1, pp. 49–52, 2011.

[62] C. Simons, A. Kastner, and G. Kiriakidis, “Ceramic Target Materials for Sputtering Applications,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 638–642, pp. 805–811, 2010.

[63] Kurt J. Lesker Company, “Sputtering Targets.” [En línea]. Disponible en: http://www.lesker.com/newweb/menu_depositionmaterials.cfm?section=target&init=skip. [Accedido: 30-Abr-2016].

[64] D. M. Makowiecki and M. A. McKernan, “Fabrication of boron sputter targets,” US5392981, 1995.

[65] C. E. Liu, M. Richard-Plouet, M. P. Besland, D. Albertini, C. Estournès, and L. Brohan, “Dip-coated La₂Ti₂O₇ as a buffer layer for growth of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ films with enhanced (0 1 1) orientation,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 10, pp. 1977–1985, 2009.

[66] The Chemours Company, “Información sobre el producto DuPont™ Ti-Pure R-105®.” [En línea]. Disponible en: https://www.chemours.com/Titanium_Technologies/es_US/products/902plus/R902plus_product_information.pdf. [Accedido: 21-Sep-2017].

[67] Sulzer Metco, “Thermal Spray Materials Guide,” 2015.

[68] Oerlikon metco, “Material Product Data Sheet Pure Titanium Thermal Spray Powders,” 2014. [En línea]. Disponible en: https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon_DSM_TS-0065.5_TiO2.pdf. [Accedido: 01-Sep-2016].

[69] V. Nelea, C. Morosanu, M. Iliescu, and I. N. Mihailescu, “Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron sputtering: Comparative study,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 228, no. 1–4, pp. 346–356, 2004.

[70] V. Nelea, C. Morosanu, M. Iliescu, and I. N. Mihailescu, “Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 173, no. 2–3, pp. 315–322, 2003.

[71] C. Palacio, D. Jaramillo, S. Correa, and M. Arroyave, “Study of the suitability of a commercial hydroxyapatite powder to obtain sintered compacts for medical applications,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 850, pp. 191–194, 2017.

[72] G. Y. Onoda, *In Ceramic Processing Before Firing*. New York: Wiley, 1978.

[73] J. A. Arias Gómez, F. Vargas Galvis, and M. E. López, “Aglomeración de partículas nanométricas de ZrO₂ mediante peletización en tambor para uso en proyección térmica por

llama oxiacetilénica,” *Rev. Colomb. Mater. N*, vol. 5, pp. 290–295.

- [74] G. S. Upadhyaya, *Sintering Fundamentals*, 1st ed. Zurich, Switzerland: Trans Tech Publications LTD, 2009.
- [75] O. Atak, O. İçten, H. Ö. Toplan, and N. Toplan, “Enhancement of wear resistance of rasp parts used in the paper industry,” *Sakarya Turkey*, 2014.
- [76] C. C. Palacio Espinosa, “Étude du comportement élastique et plastique de revêtements élaborés par projection thermique: Mise au point d’une méthode de caractérisation des propriétés mécaniques par perforation et comparaison avec les propriétés obtenues par indentation,” *Université de Limoges*, 2016.
- [77] C. Monterrubio-Badillo, H. Ageorges, T. Chartier, J. F. Coudert, and P. Fauchais, “Preparation of LaMnO₃perovskite thin films by suspension plasma spraying for SOFC cathodes,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 12–13, pp. 3743–3756, 2006.
- [78] C. C. Palacio Espinosa, “Informe final del desarrollo de nuevos materiales como recubrimientos funcionales, a partir de resultados de simulación computacional y síntesis por técnicas de plasma,” *Medellín*, 2015.
- [79] ASTM International, “E1920-03 Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings.” pp. 1–5, 2003.
- [80] ASTM International, “E2109-01 Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings.” pp. 1–5, 2001.
- [81] P. Mazzolini, “Functional Properties Control of Doped TiO₂ for Transparent Electrodes and Photoanodes,” *Politecnico di Milano*, 2015.
- [82] L. H. Edelson, “The role of particle substructure in the sintering of monosized titania,” *University of California*, 1982.
- [83] S. Samal, B. K. Mohapatra, P. S. Mukherjee, and S. K. Chatterjee, “Integrated XRD, EPMA and XRF study of ilmenite and titania slag used in pigment production,” *J. Alloys Compd.*, vol. 474, no. 1–2, pp. 484–489, 2009.
- [84] G. Chen, J. Chen, Z. Song, C. Srinivasakannan, and J. Peng, “A new highly efficient method for the synthesis of rutile TiO₂,” *J. Alloys Compd.*, vol. 585, pp. 75–77, 2014.
- [85] J. A. Eastman, Y. X. Liao, A. Narayanasamy, and R. W. Siegel, “Processing and Properties of Nanophase Oxides,” *MRS Proc.*, vol. 155, p. 255, Jan. 1989.
- [86] L. C. De Jonghe and M. N. Rahaman, “Sintering of Ceramics,” *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties*, vol. 1–2. pp. 187–264, 2003.
- [87] E. Slamovich and F. F. Lange, “Densification Behavior of Single-Crystal and Polycrystalline Spherical Particles of Zirconia,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, pp. 3368–3375,

1990.

- [88] D. Sporer, "Coatings for Gas Turbine Applications," Busan, Republica de Corea, 2013.
- [89] M. N. Rahaman, L. C. De Jonghe, and M. -Y Chu, "Effect of Green Density on Densification and Creep During Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, , pp. 514–519, 1991.
- [90] M. Gasik, A. Keski-Honkola, Y. Bilotsky, and M. Friman, "Development and optimisation of hydroxyapatite- β -TCP functionally gradated biomaterial," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 30, pp. 266–273, 2014.
- [91] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, and C. Tegenkamp, "The 100th anniversary of the four-point probe technique: The role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 22, 2015.
- [92] M. Bauccio and D. R. Lide, "Titanium Dioxide, Rutile Data Sheet," 1994. [En línea]. Disponible en: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=5db351c27977411d930c27de7624012b&ckck=1>. [Accedido: 16-Oct-2018].
- [93] C. C. Palacio, H. Ageorges, F. Vargas, and A. F. Díaz, "Effect of the mechanical properties on drilling resistance of Al₂O₃-TiO₂ coatings manufactured by atmospheric plasma spraying," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 220, pp. 144–148, 2013.
- [94] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, and M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*. Springer, 2014.
- [95] P. Roumihac, "Contribution to the metrology and understanding of the DC plasma spray torches and transferred arcs for reclamation at atmospheric pressure," Université de Limoges, 1990.
- [96] P. Roumihac, J.-F. Coudert, and P. Fauchais, "Designing parameters of spraying plasma torches," *Proc. Natl. Therm. spray Conf. ASM Int.*, vol. Bernecki T, pp. 11–19, 1990.
- [97] M. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal plasmas, fundamentals and applications*. New York: Plenum Press, 1994.
- [98] A. Igartua et al., "Biolubricants and triboreactive materials for automotive applications," *Tribol. Int.*, vol. 42, no. 4, pp. 561–568, 2009.
- [99] R. S. Lima and B. R. Marple, "From APS to HVOF spraying of conventional and nanostructured titania feedstock powders: a study on the enhancement of the mechanical properties," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, pp. 3428–3437, 2006.
- [100] A. Vaidya, V. Srinivasan, T. Streibl, M. Friis, W. Chi, and S. Sampath, "Process maps for plasma spraying of yttria-stabilized zirconia: An integrated approach to design, optimization and reliability," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 497, no. 1–2, pp. 239–253, 2008.
- [101] J. L. DEVORE, *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*, 6th ed. Ciudad de

México, 2005.

[102] B. B. Weiner, "What is a Continuous Particle Size Distribution?" Brookhaven Instruments Corporation, pp. 1–3, 2011.

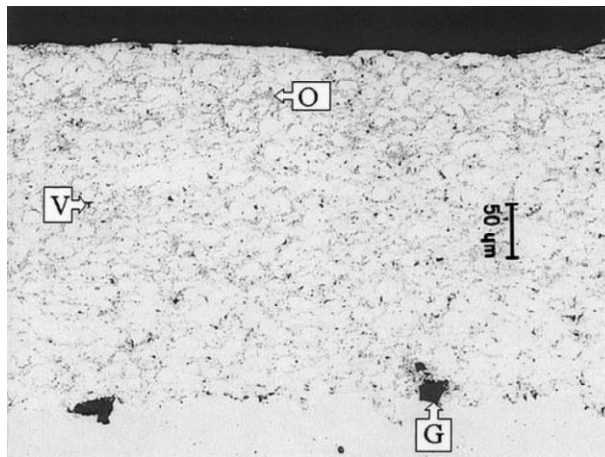
[103] A. K. A. Mohammed, "Convert oxide to element," 2018. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/profile/Abbas_Mohammed8/post/How_can_I_calculate_elemental_weight_percent_from_oxide_weight_percent_given_by_XRF/attachment/59d65a4079197b80779af655/AS%3A545454170611712%401507057816422/download/convert+oxide+to+element.xls. [Accedido: 02-Ene-2018].

ANEXOS

ANEXO 1: SELECCIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL MÉTODO PARA DETERMINAR DEL PORCENTAJE DE DEFECTOS DE LOS BLANCOS

Los parámetros del método para cuantificar el porcentaje de defectos de los blancos fabricados por sinterización y ASP consisten en la técnica de microscopía con la que se capturan las micrografías y la magnificación. La norma ASTM E2109-01 recomienda el uso de microscopía óptica, en la cual la captura solo se basa en la reflectividad de la luz, y una magnificación que permita llenar mejor la imagen con el espesor total del material sin dejar de resolver los defectos, como se indica en la Figura 67.

Figura 67. Ejemplo de una muestra preparada adecuadamente para la cuantificación del porcentaje de defectos, magnificación 200X, V: poros, O: óxido y G: residuo del granallado (tomada de [80]).

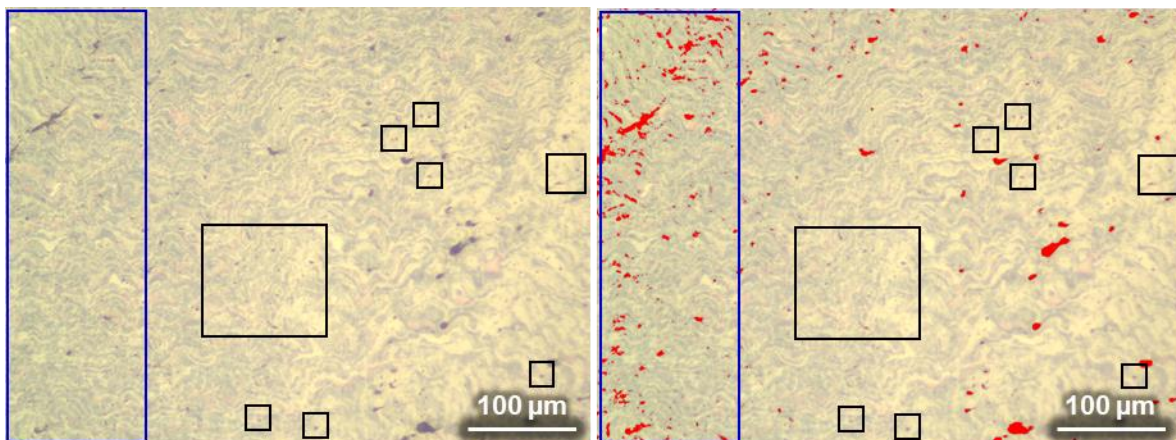


Dado que la magnificación determina el tamaño mínimo de defectos a resolver, pero los blancos sinterizados tienen espesores entre 2 y 3 mm y no se podría llenar la imagen con la totalidad del espesor sin perder la resolución de los defectos, para seleccionar la magnificación, se buscó en la literatura la magnificación que se utiliza en la caracterización de blancos de sputtering con este método, encontrando un único reporte [21], en el cual, se tomaron micrografías ópticas a 100X cerca de la superficie, en el centro y cerca de la interfase del material con el soporte.

En el presente trabajo, no se discriminó entre estas tres partes, debido a que los blancos fabricados por sinterización presentan la misma microestructura a lo largo de la dirección del espesor y la no uniformidad de los blancos fabricados por APS se distribuye al azar; y se realizaron mediciones aleatoriamente sobre la sección transversal de todos los blancos sinterizados con microscopio óptico a una magnificación de 200X, resolviendo adecuadamente cada tipo de componente de la microestructura (fase principal, defectos e impurezas), como se presenta en la Figura 7(a) y (c). Luego, para estudiar los blancos fabricados por APS, los cuales presentan espesores entre 600 y 900 μm , y se detectaran defectos a partir del mismo tamaño mínimo que en el estudio de los blancos fabricados por sinterización, se capturaron micrografías con microscopio óptico a 200X de la sección transversal de los blancos, encontrando mayormente en los bordes de las imágenes un efecto indeseado reportado en la literatura como efecto halo, el cual, según la norma ASTM E2109 se puede minimizar con una función de edición binaria durante el procesamiento de las imágenes.

El efecto conlleva a la cuantificación inadecuada del porcentaje de defectos, debido a que las lamelas oscuras de fases Magneli (señaladas en azul en la Figura 68) comienzan a ser contadas como defectos, cuando la totalidad de defectos no han sido detectados al momento (se señalan algunos de ellos en negro); lo anterior ocurrió para todas las combinaciones de enfoque y brillo que se probaron y puede ser causado posiblemente por la ocurrencia de algunas aberraciones ópticas en las imágenes y por la tonalidad gris oscura de las fases Magneli presentes muy parecida a la tonalidad de los defectos. A continuación, se siguió la segunda solución propuesta por la norma para facilitar la diferenciación de los defectos y

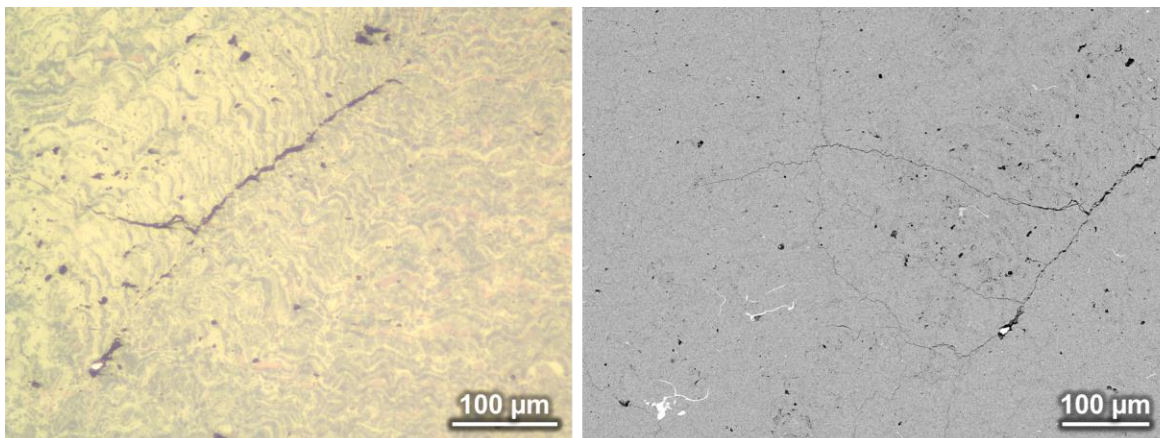
Figura 68. Efecto halo en la determinación del porcentaje de defectos de los blancos fabricados por APS cuando se usa microscopio óptico y magnificación de 200X.



demás componentes de la microestructura: utilizar una técnica de microscopía alternativa. La técnica consistió en MEB usando electrones retrodispersados y con magnificaciones entre 130 y 250X, dependiendo del espesor del blanco, magnificaciones que están de acuerdo con lo sugerido por la norma y lo reportado en la literatura para la caracterización de blancos.

La Figura 69 presenta una micrografía óptica y otra de MEB de la misma zona de un blanco fabricado por APS, y evidencia el aumento en la resolución de los defectos y eliminación de la diferenciación entre las fases Magneli de óxidos de titanio (lamelas oscuras) y las fases de TiO_2 (lamelas claras) que estaban dificultando la cuantificación del porcentaje, esta eliminación se da debido a que la formación de imágenes por MEB con electrones retrodispersados no discrimina entre fases cristalinas sino entre composiciones elementales. Finalmente, con base en las elecciones descritas anteriormente, el porcentaje de defectos de todos los blancos fabricados por APS y sinterización se pudo cuantificar adecuadamente, según la norma ASTM E2109-01 (Figura 67) y lo reportado en la literatura sobre el uso de este método en el estudio de blancos para sputtering [21].

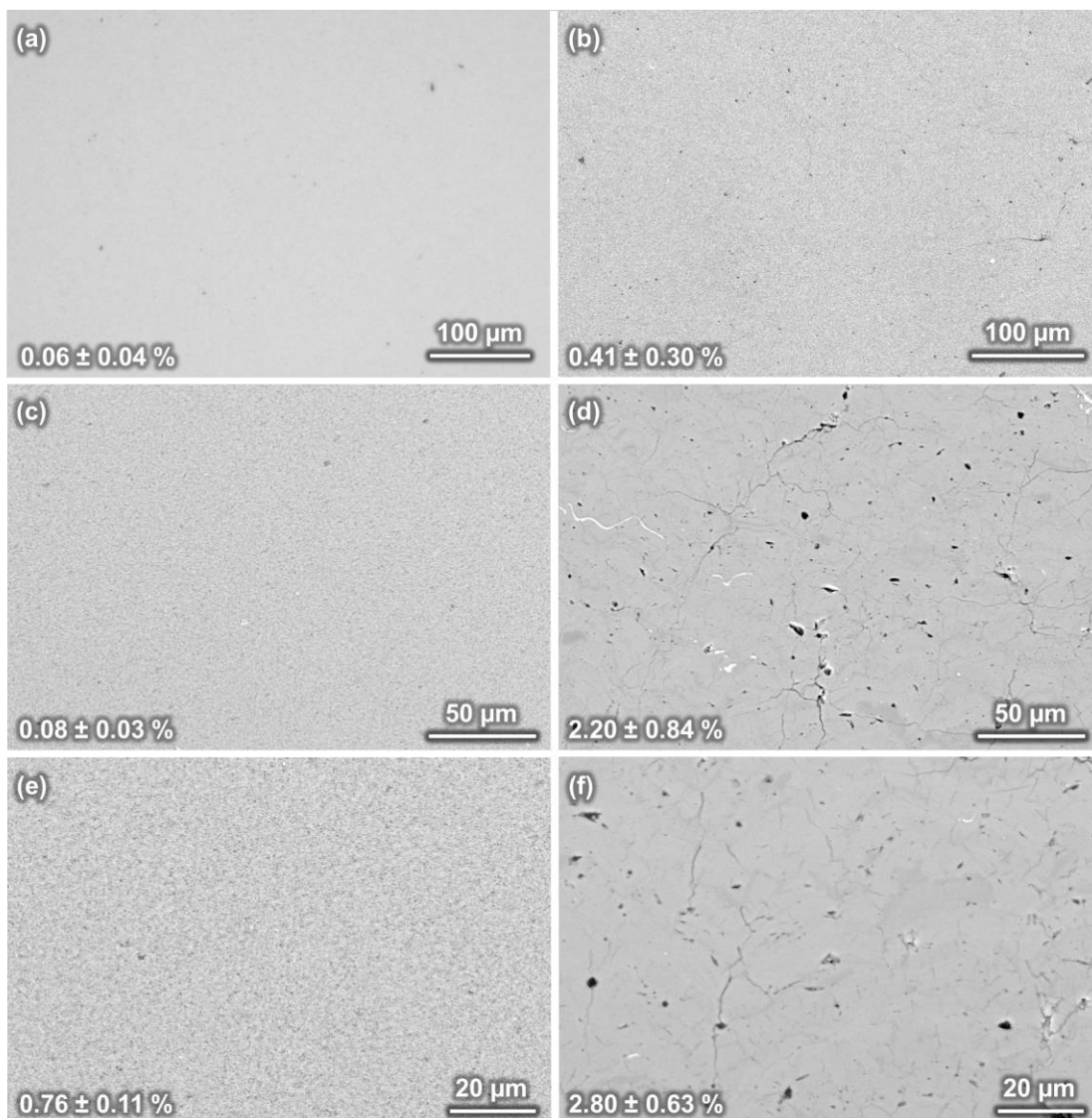
Figura 69. Microscopías óptica y MEB con magnificaciones de 200X de la misma zona de la sección transversal de un blanco fabricado por APS.



Es así como al final de la investigación se evaluó un porcentaje de defectos con un límite mínimo de tamaño de defectos detectables más bajo que el sugerido por la norma y la literatura revisada, con el ánimo de comprobar que aun considerando defectos más pequeños, el blanco con el menor porcentaje de defectos fabricado por sinterización (0.06 ± 0.04 %) presenta un porcentaje de defectos menor que el blanco con el menor porcentaje de defectos fabricado por APS (0.41 ± 0.30 %). La Figura 70 presenta los resultados obtenidos, los cuales

confirman el resultado que se obtuvo con magnificaciones mayores, el blanco con el menor porcentaje de defectos fabricado por APS presenta más defectos microestructurales que el blanco con menor porcentaje de defectos fabricado por sinterización. Por otro lado, esta prueba permitió confirmar que las magnificaciones seleccionadas con base en la revisión teórica son la causa de que algunos porcentajes de defectos estimados sean de la misma orden de magnitud que sus desviaciones estándar. Con bajos aumentos las desviaciones son del orden del 90 %, mientras que a altos aumentos las desviaciones están entre el 14 y 23 %.

Figura 70. Micrografías de los blancos con menor porcentaje de defectos fabricados: por sinterización a (a) 200X con microscopio óptico y con MEB a (c) 500X y (e) 1000X y por APS con MEB a (b) 130X, (d) 500X y (f) 1000X.



ANEXO 2: ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

5.4.1 Estimación puntual

El objetivo de la estimación puntual consiste en usar estadísticos, los cuales son variables aleatorias cuyo valor se calcula a partir de los datos de la muestra, para estimar el valor del parámetro poblacional de interés, el número resultante se denomina estimación puntual. Estas estimaciones sirven para concluir acerca de una población o de más de una población. En el mejor de los casos se tiene que $\hat{\theta} = \theta$, siendo θ el parámetro de interés y $\hat{\theta}$ el estimador o estadístico utilizado, sin embargo $\hat{\theta}$ es una variable aleatoria, función de los datos muestrales aleatorios, y en ocasiones produce valores más pequeños o grandes que θ , lo que se puede escribir como $\hat{\theta} = \theta + \text{error de estimación}$. Un estimador preciso entonces es aquel que da como resultado errores de estimación relativamente pequeños, y un estimador que tenga propiedades de sesgamiento y varianza mínima suele ser preciso en ese sentido [101].

5.4.2 Intervalos estadísticos

Una estimación puntual al ser solo un número no es capaz de proporcionar información acerca la precisión y confiabilidad de la estimación. Una forma proporcionada por la estadística para informar acerca de lo anterior consiste en reportar no un único valor sino un intervalo completo de valores posibles, una estimación de intervalo o intervalo de confianza (IC). Un IC se basa en un nivel de confianza seleccionado, que es una medida del grado de confiabilidad del intervalo. Un nivel de confianza de 95 % indica que un 95 % de las muestras darían un intervalo que incluye μ_x , o cualquier parámetro que este siendo estimado, y solo 5 % producirían un intervalo erróneo.

La precisión de una estimación la da entonces la extensión del intervalo, si el nivel de confianza es alto y el intervalo es reducido, el conocimiento del valor del parámetro es razonablemente preciso, y de la misma forma si el nivel de confianza es alto y el intervalo es amplio, hay una incertidumbre alta respecto al valor estimado. Para introducir los conceptos y propiedades básicas de los IC, considérese inicialmente que el parámetro de interés es una media poblacional μ , que la distribución de la población es normal y que además se conoce el valor de la desviación estándar σ . Sin tomar en cuenta el tamaño de muestra n , la media muestral \bar{X} tiene, según las suposiciones, una distribución normal con valor esperado μ y desviación estándar σ/\sqrt{n} . La estandarización de \bar{X} restando primero su valor esperado y dividiendo después entre su desviación estándar produce la variable:

$$Z = \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} \quad (1)$$

que tiene una distribución normal estándar. Para que la probabilidad sea del 95 %, es decir, el área bajo la curva normal estándar sea 0.95, la variable Z debe estar entre -1.96 y 1.96:

$$P\left(-1.96 < \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} < 1.96\right) = 0.95 \quad (2)$$

El paso siguiente en el desarrollo es manipular las desigualdades dentro del paréntesis para que aparezcan en la forma equivalente $l < \mu < u$, donde los puntos extremos l y u tienen que ver con \bar{X} y σ/\sqrt{n} . Esto es:

$$\bar{X} - 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{X} + 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Debido a que cada conjunto de desigualdades de la secuencia es equivalente al original, la probabilidad relacionada con cada uno es 0.95. Es decir:

$$P\left(\bar{X} - 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{X} + 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right) = 0.95 \quad (4)$$

Interpretando la ecuación anterior, considérese el intervalo aleatorio:

$$\left(\bar{X} - 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \bar{X} + 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right) \quad (5)$$

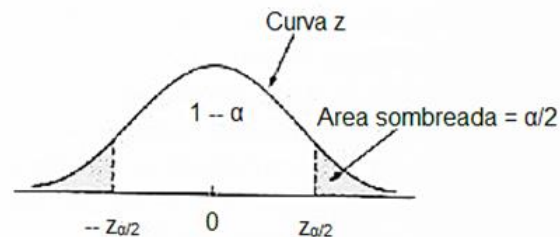
El intervalo es aleatorio pues está centrado en la variable aleatoria media muestral \bar{X} y se extiende a cada lado $1.96\sigma/\sqrt{n}$ que no es aleatorio. El intervalo puede interpretarse como: la probabilidad es de 0.95 de que el intervalo aleatorio incluya el valor verdadero de μ , es decir, que, si el experimento se efectúa una y otra vez, a la larga un 95 % de las veces μ estará dentro del intervalo, lo cual es una interpretación que se deriva de la probabilidad de frecuencia relativa a largo plazo.

El nivel de confianza de 95 % se heredó de la probabilidad 0.96 para las desigualdades presentadas. Si se desea un nivel de confianza de 99 %, se debe reemplazar la probabilidad por 0.99, lo que requiere cambiar el valor crítico z de 1.69 a 2.58. Cualquier nivel de confianza se logra reemplazando estos valores críticos por el valor crítico normal estándar apropiado:

$$\left(\bar{X} - z_{\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \bar{X} + z_{\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right) \quad (6)$$

Si se observa la Figura 71, una probabilidad de $1-\alpha$ se logra si se utiliza $z_{\alpha/2}$ en lugar de 1.96:

Figura 71. $P(-z_{\alpha/2} < Z < z_{\alpha/2}) = 1-\alpha$ (tomada de [101]).



El precio que se paga por el nivel de confianza mayor es un intervalo más amplio, es decir se tiene más confianza en el intervalo de 99 % precisamente porque es más amplio. Si se considera que la extensión del intervalo especifica su precisión, entonces el nivel de confianza (o con fiabilidad) del intervalo tiene una relación inversa con su precisión [101].

5.4.3 Pruebas de hipótesis

A partir de una estimación puntual o de un intervalo completo de posibles valores, es posible estimar un parámetro de interés. Sin embargo, en algunas ocasiones el objetivo no es estimar un parámetro sino decidir cuál de dos afirmaciones contrarias acerca de un parámetro es correcta. Los métodos estadísticos inferenciales que permiten lo anterior se encuentran dentro de lo que se denomina pruebas de hipótesis.

Una hipótesis estadística es una afirmación acerca del valor de uno o de varios parámetros. La hipótesis nula, denotada con H_0 , es la afirmación que se supone al principio como cierta. La hipótesis alternativa, denotada por H_a , es la aseveración contradictoria a H_0 . La hipótesis nula se rechaza en favor de la alternativa solo si la evidencia muestral hace pensar que H_0 es falsa.

Si la muestra no contradice de forma contundente a H_0 , se continúa con la creencia de que H_0 es verdadera.

La prueba de hipótesis es una forma de usar los datos de la muestra para decidir si se debe rechazar la hipótesis nula. Si θ denota el parámetro de interés, la hipótesis nula tendrá la forma $H_0: \theta = \theta_0$, donde θ_0 es un número especificado denominado valor nulo del parámetro. La alternativa a la hipótesis nula $H_0: \theta = \theta_0$ se asemeja a una de las tres afirmaciones siguientes: i) $H_a: \theta > \theta_0$ (en cuyo caso la hipótesis nula implícita es $\theta \leq \theta_0$) y se denota como prueba de extremo superior, ii) $H_a: \theta < \theta_0$ (así que la hipótesis nula implícita es $\theta \geq \theta_0$), prueba de extremo inferior; o bien iii) $H_a: \theta \neq \theta_0$, denotada como prueba de dos extremos.

Un procedimiento de prueba es una regla con base en datos muestrales para decidir si se rechaza H_0 y se especifica mediante lo siguiente: i) una estadística de prueba, una función de los datos muestrales en la que se basará la decisión (rechazar H_0); ii) una región de rechazo, el conjunto de los valores de la estadística de prueba para los que se rechazará H_0 . Entonces, la hipótesis nula será rechazada si y solo si el valor de la estadística de prueba observada o calculada cae en la región de rechazo.

La base para elegir una determinada región de rechazo radica en entender los errores que uno podría enfrentar al sacar una conclusión. Los tipos de errores se definen como: i) error de tipo I, consiste en rechazar la hipótesis nula H_0 cuando es verdadera; y ii) error de tipo II que consiste en no rechazar H_0 cuando H_0 es falsa. La probabilidad de que estos errores ocurran se denota por lo común con α y β , respectivamente. Debido a que H_0 especifica un valor único del parámetro, hay un solo valor de α , y su valor resultante se conoce como nivel de significación de la prueba. Una prueba de hipótesis con nivel de significación α es una para la cual la probabilidad de error de tipo I se controla al nivel especificado [101].

5.4.4 Valores P

El reportar el resultado de un análisis de prueba de hipótesis diciendo simplemente que se rechazó la hipótesis nula a un nivel de significación especificado, es un poco inadecuado, porque no dice nada acerca de si el valor calculado del estadístico de prueba apenas cae en la región de rechazo, o si excede el valor crítico por una gran cantidad. Una dificultad relacionada con este tipo de informe permite que cada individuo seleccione su nivel de significación y de acuerdo con eso, lleguen a diferentes conclusiones desde los mismos datos.

Recuérdese que para una prueba z de extremo superior, por ejemplo, α es el área bajo la curva z a la derecha del valor crítico z_α . Es decir, una vez que se especificó α , se elige el valor crítico para captar el área α del extremo. El valor P (o nivel de significación observado) es el nivel de significación más pequeño al cual se rechazaría H_0 cuando se emplea un procedimiento de prueba específico en un determinado conjunto de datos. Una vez determinado el valor P , la conclusión a algún nivel α particular resulta de comparar el valor P con α : i) valor $P \leq \alpha$, entonces se rechaza H_0 al nivel α , ii) valor $P > \alpha$, entonces no se rechaza H_0 al nivel α .

Considere una prueba de extremo superior y denote z con el valor calculado de la estadística de prueba Z . La hipótesis nula se rechaza si $z \geq z_\alpha$, y el valor P es la α más pequeña para la cual éste es el caso. Puesto que z_α se incrementa cuando disminuye α , el valor P es el valor de α para el cual $z = z_\alpha$. Es decir, el valor P es el área que capta el valor z calculado en el extremo superior de la curva normal estándar. El área acumulada correspondiente es $\Phi(z)$, así que en este caso el valor $P = 1 - \Phi(z)$. Mediante un desarrollo como el último, se tiene que para una prueba de extremo inferior $P = \Phi(z)$, y para una prueba de dos extremos $P = 2[1 - \Phi(|z|)]$ [101].

5.4.5 Modelo de regresión

Los ítems anteriores trataron acerca de la comparación de valores de parámetros, pero no se intentó usar información de una variable para estudiar la otra variable. Este es precisamente el objeto del análisis de regresión: explotar la relación entre dos o más variables para obtener información acerca de alguna de ellas.

Se llega a una relación probabilística lineal al generalizar la relación matemática determinística más simple entre dos variables x y y , una relación lineal $y = \beta_0 + \beta_1 x$. La generalización apropiada del modelo determinístico a uno probabilístico da por hecho que el valor esperado de Y es una función lineal de x , pero que, para x fija, la variable Y difiere de su valor esperado por una cantidad aleatoria. Así en el modelo de regresión probabilístico hay parámetros, β_0 , β_1 y σ^2 tal que la variable Y se relaciona con x por medio del modelo:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x + \epsilon \quad (7)$$

La cantidad ϵ es una variable aleatoria, que se supone tiene una distribución normal con $E(\epsilon) = 0$ y $V(\epsilon) = \sigma^2$. La variable ϵ se conoce como la desviación aleatoria o término de error aleatorio en el modelo. Respecto a lo anterior es posible demostrar que el valor esperado o medio de Y , y no Y , es una función lineal de x , $\mu_{Y,x} = \beta_0 + \beta_1 x$, y por lo tanto la recta de regresión real $y = \beta_0 + \beta_1 x$ es la línea de valores medios o esperados. Así, la recta de regresión que se estime se puede usar para dos propósitos distintos. Para un valor de x fijo, $x = x^*$ la regresión proporciona ya sea: i) una estimación puntual del valor esperado de Y cuando x toma tal valor, o ii) una predicción puntual del valor de Y que da como resultado una nueva observación hecha en $x = x^*$.

La estimación de $y = \beta_0 + \beta_1 x$ debe ser una recta que en cierto sentido proporcione un mejor ajuste a los datos observados, de acuerdo con el principio de los mínimos cuadrados, una recta proporciona un buen ajuste cuando las distancias verticales (desviaciones) de los puntos observados a la recta son pequeños. La desviación vertical al punto (x_i, y_i) de la recta $y = \beta_0 + \beta_1 x$ es: altura del punto – altura de la recta $= y_i - (b_0 + b_1 x_i)$; entonces la suma de desviaciones verticales al cuadrado de los puntos $(x_i, y_i), \dots, (x_n, y_n)$ a la recta es:

$$f(b_0, b_1) = \sum_{i=1}^n [y_i - (b_0 + b_1 x_i)]^2 \quad (8)$$

Las estimaciones puntuales de β_0 y β_1 denotadas por $\widehat{\beta}_0$ y $\widehat{\beta}_1$ y conocidas como estimaciones de mínimos cuadrados, son los valores que minimizan $f(b_0, b_1)$. Así la recta de regresión estimada o recta de mínimos cuadrados es la recta cuya ecuación es:

$$y = \widehat{\beta}_0 + \widehat{\beta}_1 x \quad (9)$$

La estimación de mínimos cuadrados del coeficiente β_1 (la pendiente) de la recta de regresión es:

$$b_1 = \widehat{\beta}_1 = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad (10)$$

Las fórmulas de cálculo para el numerador y el denominador de $\widehat{\beta}_1$ son:

$$S_{xy} = \sum x_i y_i - \left(\sum x_i \right) \left(\sum y_i \right) / n \quad (11)$$

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (12)$$

La estimación de mínimos cuadrados de la ordenada al origen β_0 de la recta de regresión verdadera es:

$$b_0 = \widehat{\beta}_0 = \frac{\sum y - \widehat{\beta}_1 \sum x}{n} = \bar{y} - \widehat{\beta}_1 \bar{x} \quad (13)$$

Ahora, la suma de cuadrados denotado como SS se expresa de la siguiente manera:

$$SS = \sum (y_i - \widehat{y}_i)^2 = \sum [y_i - (\widehat{\beta}_0 + \widehat{\beta}_1 x_i)]^2 \quad (14)$$

o al sustituir $\widehat{y}_i = \widehat{\beta}_0 + \widehat{\beta}_1 x_i$, en $\sum (y_i - \widehat{y}_i)^2$, elevar al cuadrado el sumando, aplicar la suma a los tres términos resultantes y simplificar:

$$SS = \sum y_i^2 - \widehat{\beta}_0 \sum y_i - \widehat{\beta}_1 \sum x_i y_i \quad (15)$$

y la estimación de la varianza σ^2 es:

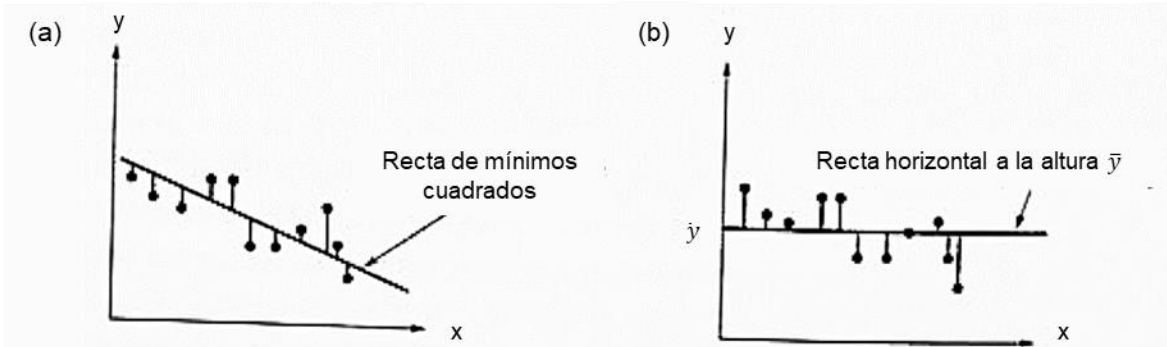
$$\hat{\sigma}^2 = s^2 = \frac{SS}{n - 2} \quad (16)$$

La suma de los cuadrados del error SS se puede interpretar como una medida de la variación en y que el modelo deja sin explicar, es decir, cuanto no se puede atribuir a una relación lineal. Una medida cuantitativa de la cantidad total de variación en los valores observados de y la proporciona la suma total de cuadrados:

$$SST = S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y}_i)^2 = \sum y_i^2 - \left(\sum y_i \right)^2 / n \quad (17)$$

La suma total de cuadrados es la suma de las desviaciones cuadradas respecto a la media muestral de los valores y observados. SS y SST se ilustran en la Figura 72.

Figura 72. Suma de cuadrados ilustradas: (a) SS y (b) SST (tomada de [101]).



El coeficiente de determinación, representado con R^2 , se determina mediante:

$$R^2 = 1 - \frac{SS}{SST} \quad (18)$$

y se interpreta como la proporción de variación de y observada, que se explica mediante el modelo de regresión lineal simple (atribuida a una relación lineal simple entre y y x).

Existen relacionadas con las regresiones lineales estimadas, IC y test de hipótesis para β_1 , IC para el valor esperado de y : μ_{Y,x^*} , e IP para un valor futuro de y : Y_{n+1} , que se deducen de la misma forma en la que se dedujeron los IC, IP y test de hipótesis anteriores. Estos se presentan a continuación:

- Un IC de $100(1 - \alpha)\%$ para la pendiente β_1 de la regresión lineal verdadera es:

$$\widehat{B}_1 \pm t_{\frac{\alpha}{2}, n-2} \cdot s_{\widehat{B}_1} \quad (19)$$

con $s_{\widehat{B}_1} = s / \sqrt{S_{xx}}$, la desviación estándar estimada o error estándar estimado de \widehat{B}_1 .

- La hipótesis nula en la prueba respecto a β_1 será un enunciado de igualdad. El valor nulo se denota con β_{10} . El par de hipótesis encontradas con más frecuencia respecto a β_1 es $H_0: \beta_1 = 0$ contra $H_a: \beta_1 \neq 0$. Cuando esta hipótesis nula es verdadera, el valor esperado de y , $\mu_{Y,x} = \beta_0$ independientemente de x , por lo que conocer x no proporciona información respecto de la

variable dependiente, una prueba con estas dos hipótesis toma el nombre de prueba de utilidad del modelo en una regresión lineal simple.

En resumen: Hipótesis nula $H_0: \beta_1 = \beta_{10}$; valor del estadístico de prueba: $t = (\widehat{B}_1 - \beta_{10}) / s_{\widehat{B}_1}$; hipótesis alternativas $\beta_1 > \beta_{10}$, $\beta_1 < \beta_{10}$ y $\beta_1 \neq \beta_{10}$; regiones de rechazo para la prueba de nivel α : $z \geq z_{\alpha, n-2}$, $z \leq z_{\alpha, n-2}$, y ya sea $z \geq z_{\alpha, n-2}$ o $z \leq z_{\alpha, n-2}$, respectivamente. Un valor P basado en $n-2$ grados de libertad se calcula como se hizo antes para las pruebas z.

- Siendo x^* un valor especificado de la variable independiente x . Una vez calculadas las estimaciones de \widehat{B}_0 y \widehat{B}_1 , $\widehat{B}_0 + \widehat{B}_1 x^*$ se considera como una estimación puntual de μ_{Y, x^*} , el valor promedio esperado o verdadero de Y cuando $x = x^*$ o como una predicción del valor de Y que resulta de una sola observación hecha cuando $x = x^*$. La estimación puntual o predicción por sí misma no proporciona información de con cuanta precisión se estimó μ_{Y, x^*} o se predijo Y . Esto se remedia al obtener un IC para μ_{Y, x^*} y un IP para un solo valor de Y [101].

ANEXO 3: PROTOCOLO PARA LA FABRICACIÓN DE BLANCOS DE APROXIMADAMENTE 3 mm DE ESPESOR Y 50,8 cm DE DIÁMETRO A PARTIR DEL POLVO DUPONT R-902

Prensado para la obtención de la pieza en verde:

Paso 1: ubicar 17 g de polvo dentro de la matriz de compresión.

Paso 2: cerrar la matriz con el embolo de compresión y ubicarla en la prensa hidráulica.

Paso 3: aplicar una fuerza de 500 KN a la matriz, lo que son cerca de 250 MPa de presión.

Paso 4: recuperar el compacto en verde de la matriz con ayuda de la prensa hidráulica y los accesorios de la matriz que tienen este propósito y guardarlo.

Sinterizado para la obtención de la pieza sinterizada:

Paso 5: verificar que el horno se encuentra a temperatura ambiente y ubicar la pieza en verde sobre el recipiente de alúmina dentro de la mufla en atmósfera de aire.

Paso 6: programar el siguiente tratamiento térmico: a una tasa de 10 °C/min alcanzar 130 °C y que esta temperatura se sostenga durante 2 horas, luego a una tasa de 5 °C/min alcanzar 1150 °C y a esta temperatura sostener el compacto por 2 horas, finalmente a 3 °C/min bajar hasta 500 °C y a 1 °C/min bajar hasta temperatura ambiente.

Paso 7: sacar el blanco de la mufla con ayuda de una paleta y guardarla.

Obtención del blanco:

Paso 8: fijar el blanco a un backplate de cobre de 3 mm y 50,8 cm de diámetro con la epóxica conductora y dejar secar por lo menos durante 24 horas.

Paso 9: con la ayuda de un mototool y un accesorio de lija eliminar los bordes de la pieza sinterizada y epóxica que exceden las dimensiones del backplate.

Paso 10: tomar el blanco con guantes, soplar con hidrogeno y limpiar con alcohol isopropílico todas sus superficies.