

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Estudio, desarrollo y fabricación de recubrimientos de
carburo de silicio (SiC), como protección de sistemas y
componentes de uso en reactores nucleares (*)**

Por Lic. Sergio Woloj

**Directores:
Dr. Carlos Lasorsa
Dr. Raul Versaci**

(*) Tesis para optar al título de *Magíster en Ciencias y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2017

Resumen

En el presente trabajo se detalla la ejecución y el desempeño de los recubrimientos de carburo de silicio (SiC) en sustratos de aluminio tipo Camplo (aluminio para mecanizar), para su uso en reactores nucleares de baja potencia. Los recubrimientos se realizaron utilizando la técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), deposición química asistida por plasma.

Con este objetivo se buscó desarrollar recubrimientos duros de basado en el Carburo de silicio que posean las características de ser resistentes a la radiación neutrónica, mejoren la dureza superficial del sustrato y también incrementen la resistencia al desgaste y posean una buena adherencia con el mismo.

A ese efecto, a un grupo de 3 muestras se las irradió con un flujo de $0,5 \times 10^{12}$ neutrones/cm²s durante 70 hs (Potencia 10 kW) y a la totalidad de ellas se les realizaron ensayos de Microscopia de barrido (SEM), Espectrometría Infrarroja (FTIR), Rayos X, Adherencia (Scratch Test y Tape test), Desgaste, a fin de realizar una comparación del efecto de la radiación sobre sus propiedades mecánicas.

Los resultados fueron recubrimientos con buen comportamiento frente a la radiación neutrónica, demostrando la viabilidad de esta técnica para su uso nuclear; sin embargo, debido a la ausencia de estadística de los ensayos, estos no son concluyentes y deberán realizarse más mediciones.

Abstract

In this thesis, the execution and performance of silicon carbide (SiC) coatings on Camplo aluminum substrates (aluminum for machining) are described, for use in low power nuclear reactors. The coatings were made using the PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) technique, plasma assisted chemical deposition.

With this objective, we tried to develop hard coatings based on Silicon Carbide that have the characteristics of being resistant to neutron radiation, improve the surface hardness of the substrate and also increase the resistance to wear, have a good adhesion therewith.

To that effect, a group of samples were irradiated with a flow of $0,5 \times 10^{12}$ neutron/cm²s during 70 hs (power 10 kW) and over all of this samples some assay where performed: adherence, Scanning Electron Microscope (SEM), Wear and Scratch Test, tin order to make a comparison of the effect of the radiation on its mechanical properties.

The results have been coatings with good behavior, against neutron radiation, demonstrating the feasibility of this technique for its nuclear use; However, due to the lack of statistics of the trials, these are not conclusive and more measurements should be made.

Agradecimientos

Deseo agradecer a todas las personas que contribuyeron con este trabajo, a mi mujer Natasha incansable cebadora de mates, y a mis padres y hermanos que me dieron un gran apoyo durante la misma.

Al Dr. Carlos Lasorsa que sin su apoyo esto nunca hubiera sido posible y a mi compañero de trabajo Mg. Pedro Pineda Ramos por su gran aporte a esta tesis.

A mis compañeros de maestría que me acompañaron y apoyaron permanentemente.

Índice

Resumen	2
Abstract	2
Agradecimientos	3
1. Introducción	6
1.1. Estructura del Carburo de Silicio (SiC).....	7
1.2. El proceso de deposición por plasma	9
1.2.1. Mecanismos de Nucleación	10
1.2.2. Mecanismos de crecimiento.....	14
1.2.3. Adherencia	16
1.3. Deposición química en fase vapor asistida por plasma (PACVD)	20
1.3.1. Fundamentos de las descargas eléctricas	23
1.3.1.1. Curvas de Paschen [29].....	23
1.3.2. Tipos de reacción	27
1.3.3. Química del plasma CVD.....	28
1.3.4. Mecanismos de Ionización [28].....	29
1.3.5. Procesos de recombinación [28].....	31
1.4. Daño por radiación	35
1.5. Métodos de caracterización del depósito	39
1.5.1. Desgaste [32]	39
1.5.2. Ensayos de adherencia	39
2. Desarrollo experimental	41
2.1. Puesta a punto de los procesos de plasma.....	41
2.1.1. Proceso 1 - Deposición de muestras de Aluminio Camplo, muestras individuales de geometría redonda en reactor tipo horizontal.....	44
2.1.2. Proceso 2 - Deposición sobre muestras de acero inoxidable AISI 316 con 9 muestras separadas con reactor vertical (geometría redonda).....	49
2.1.3. Proceso 3 - Deposición sobre muestras de acero inoxidable AISI 316 de 9 muestras juntas y de 12 muestras juntas con reactor vertical (geometría redonda).....	58
2.1.4. Proceso 4 - Deposición sobre aluminio Camplo de 25 muestras juntas con reactor vertical (geometría cuadrada)	61
3. Resultados.....	62
3.1. Deposición sobre aluminio Camplo de 25 muestras juntas en reactor vertical (geometría cuadrada).....	62
3.2. Resultados de las mediciones realizadas	63
3.2.1. Análisis composicional y micro estructural	63
3.2.2. Ensayos tribológicos.....	67
4. Discusión de los resultados	69
4.1.1. Identificación de la estructura cristalina	69

5. Conclusiones	75
6. Referencias.....	76
7. Apéndice 1: Polítipos del SiC, datos de referencia.....	79

1. Introducción

La ingeniería de superficies tiene como objetivo mejorar el comportamiento de éstas frente a solicitaciones de corrosión, desgaste y fatiga, así como reducir pérdidas energéticas durante la operación de componentes de máquinas, equipos y herramientas diversas.

Este proyecto se propone introducir mejoras en el comportamiento de superficies, mediante el uso de tecnologías asistidas por plasma. Estas son las tecnologías más modernas a nivel internacional, están en desarrollo continuo y tienen, entre otras, las ventajas siguientes: permiten obtener resultados de calidad superior y en muchos casos propiedades únicas frente a otros métodos convencionales de recubrimiento; además, NO son contaminantes; hacen uso eficiente de la energía; son aplicables a mayor cantidad de materiales y tienen máxima seguridad operativa.

Una característica de las tecnologías asistidas por plasma es que se aplican al componente, herramienta o pieza cuando ya están terminados, es decir que forman parte de la última etapa de fabricación y por lo tanto influyen directamente sobre elementos que ya tienen alto valor agregado. Más aún, por ser tecnologías que operan a menores temperaturas que otras convencionales, son ideales para aplicar en componentes de alta precisión como son: engranajes, válvulas, contenedores, y cualquier otro elemento, metálico o no, inmersos en ambientes corrosivos, o de altas presiones, temperaturas, etc.

En el Laboratorio de Procesamiento por Plasma de la UTN Facultad Regional Haedo se están realizando exitosamente recubrimientos de carburo de silicio (SiC) y nitruro de silicio (Si₃N₄). En virtud a diferentes publicaciones consultadas sobre su aplicación en áreas nucleares [1;2], específicamente en el interior de reactores, por su capacidad de protección anticorrosiva, extremada dureza (dureza de ~9 en la escala de Mohs), y una excelente resistencia a altas presiones y temperaturas, estos recubrimientos, producidos por una técnica de avanzada, no convencional, y con alto grado de especificidad, plantean una solución innovadora, y de gran potencial en el área nuclear.

Con este objetivo se busca desarrollar recubrimientos duros basado en el Carburo de Silicio que posean las características de ser resistentes a la radiación neutrónica, mejore la dureza del sustrato, incremente la resistencia al desgaste, y posean una buena adherencia con el mismo.

A ese efecto, a un grupo de muestras se las irradió con un flujo de $0,5 \times 10^{12}$ neutrones/cm²s durante 70 hs (potencia 10 kW) y a la totalidad de ellas se les realizaron ensayos de dureza, adherencia, microscopía de barrido (SEM), desgaste y scratch test, a fin de realizar una comparación del efecto de la radiación sobre sus propiedades mecánicas.

Los resultados obtenidos en la presente tesis, podrían servir de base para estudios específicos en el área nuclear de este tipo de recubrimientos, sometiéndolos a procesos de irradiación y estudios del daño producido, así como la optimización de un recubrimiento específico para ese cometido; tal profundización en el estudio, daría lugar a nuevas investigaciones a partir de las cuales se pudiera obtener un producto terminado para uso nuclear, con la correspondiente certificación por parte de los organismos competentes a tal fin.

1.1. Estructura del Carburo de Silicio (SiC)

El SiC es una aleación binaria de tipo IV-IV que constituye el único material compuesto semiconductor estable en el sistema Si-C y muestra una tendencia a cristalizar en multitud de politipos.

La Figura 1-A muestra el diagrama de fases Si-C, este presenta una estructura morfológica de β -SiC (Cúbico), y para el caso α -SiC (Hexagonal) se observan cinco modificaciones o politipos principales [1].

La unidad básica de construcción de estos politipos, son tetraedros de pares Si-C de empaquetamiento cerrado donde un átomo de C está rodeado por cuatro átomos de Si, y a su vez, cada átomo de Si está rodeado de cuatro átomos de C, como se representa en la Figura 1. B. En el cristal de SiC los tetraedros están dispuestos de forma que todos los átomos quedan en planos paralelos a los vértices de redes regulares hexagonales.

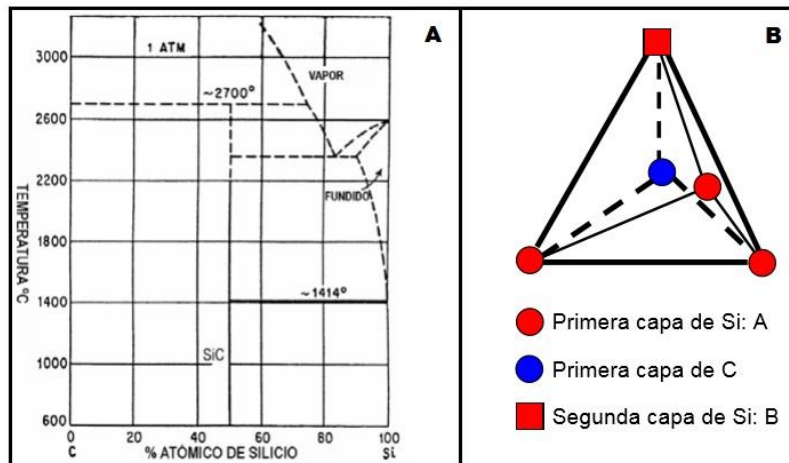


Figura 1 A – Diagrama de fases del SiC, B – Tetraedro elemental del SiC

La característica física entre los diferentes politipos reside en el orden de apilamiento de estos tetraedros elementales [1]. Existen dos secuencias básicas de apilamientos posibles:

- (i) Si las proyecciones de átomos de Si en tres capas sucesivas están en tres posiciones distintas (A, B y C), la estructura que se forma es cúbica de tipo zinc-blenda.
- (ii) Si la proyección de los átomos en la tercera capa de Si coincide con la posición A de los átomos en la primera capa, resulta la estructura hexagonal de tipo wurtzita.

En la Figura 2 se presentan los sitios de ocupación de los pares Si-C en un sistema de empaquetamiento compacto y en la Figura 3, se observan las estructuras zinc-blenda, del politipos cúbico, y la wurtzita, del hexagonal, así como otros 3 ejemplos de los politipos más comunes

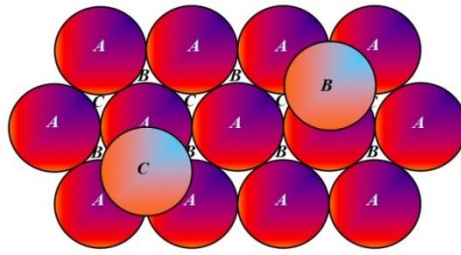


Figura 2 Apilamiento compacto del SiC

Como se ha mencionado, los pares Si-C pueden ocupar en cada plano uno de los tres lugares denominados A, B o C y la variación de los sitios de ocupación a lo largo de un eje trae consigo diferentes estructuras cristalinas o politipos.

Los politipos, generalmente se catalogan de acuerdo a la nomenclatura de Ramsdell [4], se representan por el número de capas de la celda unidad (periodicidad) en el sistema cristalino seguido de una letra (C para el cúbico, H para el hexagonal y R para el romboédrico).

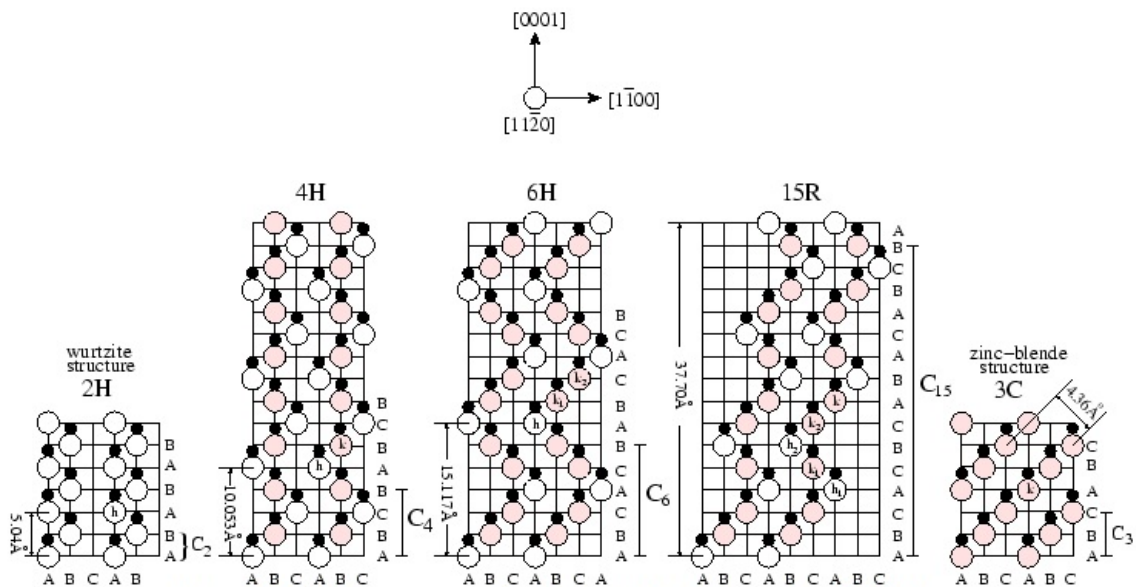


Figura 3 Fallas de apilamiento de diferentes politipos del SiC para la dirección [1120]

Por ejemplo, el politipos denominado 6H (Figura 3) posee una red de tipo hexagonal con una disposición de seis capas diferentes de SiC hasta que el patrón vuelve a repetirse. De esta forma, el politipos 3C-SiC tiene tres capas en la celda unidad y su sistema cristalino es cúbico. En total ha sido descrita la existencia de más de 250 politipos diferentes, algunos con patrones que no se repiten en cientos de capas.

Por ejemplo, una de las secuencias de apilamiento, la del politipos 2H, es ABAB..., mientras que la del 3C es ABCABC. La Figura 3 muestra las 5 secuencias de apilamiento más comúnmente encontradas [4].

El politipo 3C es completamente cúbico y el 2H es la única estructura totalmente hexagonal. Todos los demás politipos son una mezcla de capas enlazadas cúbica y hexagonalmente.

Así, el politipo 4H consta de una capa hexagonal y otra cúbica, mientras que el 6H tiene una hexagonal y dos cúbicas. Otros politipos que aparecen con frecuencia son el 8H, el 15R, el 21R y el 33R. En la figura 1 se utiliza la notación A, B, C y se listan algunas propiedades importantes de cinco de los politipos más comunes.

El número de átomos por celda unidad varía de un politipo a otro y esto afecta significativamente al número de bandas de energía electrónica y a los estados vibracionales posibles. Esta diversidad de estructuras de bandas vibracionales y electrónicas afecta en gran medida a las propiedades físicas de los diferentes politipos.

Otra característica importante es el número de sitios no equivalentes en los distintos politipos del SiC. Por ejemplo, los dos politipos hexagonales de mayor interés, 4H y 6H-SiC, tienen 2 y 3 sitios no equivalentes respectivamente. Esto quiere decir que el 4H-SiC tiene la posibilidad de dos donantes y dos aceptores para una impureza sustitucional específica mientras el 6H-SiC podría tener tres donantes y tres aceptores (esto es de mucha importancia en las aplicaciones de microelectrónica)

	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC
Lattice a [Å]	4.36	3.08	3.08
Lattice c [Å]	n.a.	10.05	15.12
Bond length [Å]	1.89	1.89	1.89
TEC [$10^{-6}/K$]	3.0	4.5	-
Density [gm/cm^3]	3.2	3.2	3.2
Ther. cond. [W/cmK]	5	5	5
Melting point [$^{\circ}C$]	2830	2830	2830
Mohs hardness	9	9	9
Bandgap energy E_g [eV]	2.4	3.03	3.26

TEC = thermal expansion coefficient

Tabla 1 Propiedades mecánicas de algunos politipos y sus respectivos band gaps

Cerrando esta etapa descriptiva del SiC, se observa en la Tabla 1, para los politipos más relevantes, una comparación de sus propiedades físicas y de interés cristalográfico.

1.2. El proceso de deposición por plasma

El principio operativo de esta técnica consiste en el transporte de especies gaseosas (los reactivos) al seno de un reactor. Dentro de este, las diferentes especies gaseosas a reaccionar ingresan dentro de una zona donde se genera el plasma, los

precursores se descomponen térmicamente en átomos o radicales, combinándose sobre la superficie del sustrato para producir la capa del recubrimiento buscado.

En los procesos Chemical Vapour Deposition (CVD) intervienen una serie de variables a tener en cuenta, por ejemplo: el flujo de los gases, escoger correctamente los precursores (una química adecuada), el gas de transporte (gas de carrier) de ser necesario y el imprescindible gas de proceso, así como seleccionar adecuadamente el o los materiales empleados dentro de las zonas de calentamiento para que no se degraden y no contaminen el proceso y/o el sistema.

También es importante considerar 2 puntos:

1. Para cada proceso tienen lugar muchas reacciones superficiales y que participan distintas especies dentro del plasma.
2. Las características del sustrato son muy importantes a la hora de considerar qué tipo de materiales se pueden formar en su superficie; no todos los recubrimientos son compatibles con el sustrato sobre el que se lo quiere depositar.

Esta técnica es utilizable en un rango de presiones desde ultra alto vacío (UHV) hasta presión atmosférica.

Para comprender los mecanismos físicos asociados al proceso de deposición por plasma, se detallarán algunos de estos.

1.2.1. Mecanismos de Nucleación

La nucleación y el crecimiento de las películas delgadas determinan tanto la estructura del recubrimiento, como sus propiedades. Por ejemplo, el SiC 3C posee la mayor movilidad electrónica, mientras que el 6H es el más fácilmente sintetizado. Otra característica destacable (en particular para la microelectrónica) es su gran diferencia en los band gaps que van del 2,3 eV para el 3C, 3 eV para el 6H y 3,3 eV para el 2H [4].

A partir de estas diferencias físicas (de interés en microelectrónica), se desarrollaron los modelos de la nucleación y el crecimiento, a fin de obtener parámetros que permitan controlar el tipo de estructura cristalina obtenida.

Existen 2 formas de modelizar la nucleación y el crecimiento:

- 1) Termodinámico, que se emplea para la solidificación de aleaciones fundidas;
- 2) Cinético, que se emplea para la descripción del crecimiento de películas delgadas a partir de un tratamiento atómico de la estructura.

En este apartado desarrollaremos el segundo caso, que es el que describe mejor el proceso CVD. [4]

Para poder desarrollar este modelo, se deben tener en cuenta las distintas partes involucradas en el mismo.

- 1- El sustrato (considerado como una sola fase)
- 2- La interfaz sustrato-gas
- 3- La atmosfera a reaccionar
- 4- La interacción del gas inerte que forma parte del plasma en el medio
- 5- La disposición geométrica de las muestras, el flujo de gas y el sistema de plasma
- 6- La diferencia de potencial aplicada
- 7- La temperatura de trabajo
- 8- Los tratamientos previos realizados a las muestras

Todos estos parámetros afectan la forma de nucleación y crecimiento, y también, su morfología final.

Formación y crecimiento de los núcleos

Es de vital importancia en todo proceso de deposición determinar la forma de nucleación, ya que éste domina la forma de la estructura final. Es suficiente un depósito de 2 nm para determinar las propiedades físicas de un film depositado [4], por este motivo, estudiar la formación de un depósito en sus primeras etapas de crecimiento es fundamental, debido a que el posterior crecimiento mantendrá las propiedades de este primer estadio.

Las reacciones principales que ocurren sobre el sustrato durante el proceso de deposición se aprecian en la Figura 4;

El proceso se caracteriza por tener átomos con una tasa de impacto o adsorción "R" (en $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$); en la superficie estos átomos pueden difundirse una cierta distancia para luego re-evaporarse, dependiendo de las condiciones de trabajo.

Tanto la tasa de adsorción como la de difusión dependen de las energías de activación de las especies consideradas para un dado proceso; en el caso de tener una baja tasa de adsorción se produce un equilibrio entre el proceso de adsorción y desorción superficial para el cual no se produce nucleación en la superficie.

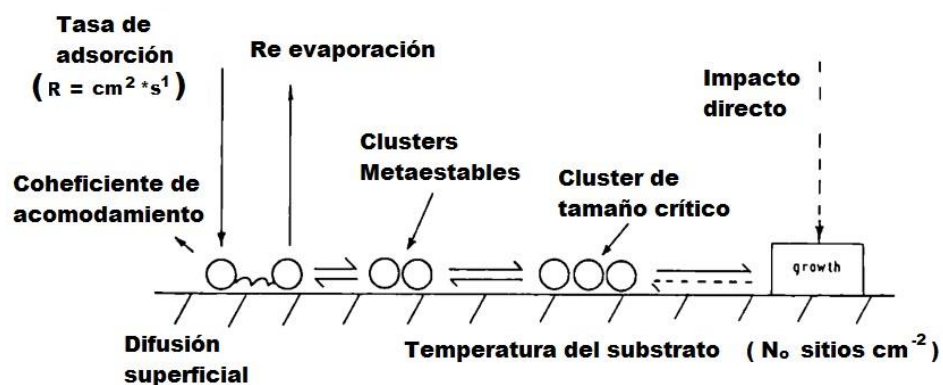


Figura 4 : Proceso de nucleación y crecimiento de cristales en la superficie

A una tasa alta de adsorción, se produce la nucleación en la superficie y los clústeres estables o meta estables pueden crecer a través de unión (binding) de núcleos que difunden a través de la superficie. Luego el crecimiento estable de la capa se da través de una coalescencia entre los nuevos átomos adsorbidos y los núcleos estables presentes en el sustrato.

Desde el punto de vista de la teoría atomística el crecimiento del film, las energías de activación de la difusión y las energías de ligadura entre el film – film y entre film – sustrato son importantes. Se consideran para esto 3 tipos de energías de ligadura. [4]

- 1 – Energía de adsorción del sustrato (E_a).
- 2 – Energía de adsorción en la cara superior del depósito (E_a')
- 3 – Energía de ligadura entre 2 átomos adyacentes (E_2)

La Figura 5 muestra un modelo de energías de ligadura para un sistema triangular [4], en esta imagen simplificada, se observan las energías totales obtenidas para los casos:

- a) Átomos adsorbidos en sustrato aislados, (E_a)
- b) Átomo en una esquina de la estructura del sustrato en crecimiento (E_a+3E_2)
- c) Átomo adsorbido en la película (E_a')
- d) Átomo adsorbido en una esquina de la estructura del film ($E_a'+6E_2$)
- e) Átomo difundido (E_a-E_d)
- f) Clúster 2D ($4E_a+5E_2$)
- g) Clúster 3D ($3E_a+6E_2$)

Modos de nucleación y crecimiento de la estructura del film.

Para el caso baja temperatura de sustrato y alta velocidad de impacto ($R/N_o^2D \geq 1$) (R = tasa de adsorción, N_o = número de sitios, D coeficiente de difusión). Para este caso, los átomos adsorbidos prácticamente se quedan fijos en el sitio en el que se condensó, resultando en una estructura del film desordenada, como se observa en la Figura 6-A.

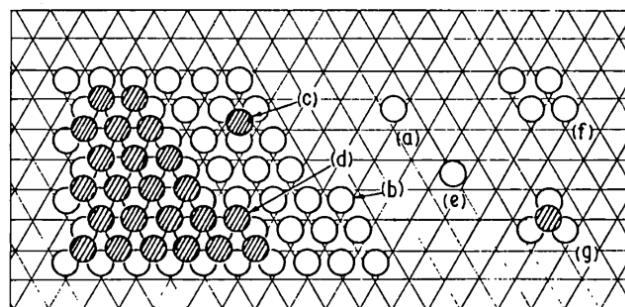


Figura 5 Modelo de energías de ligadura para vecinos cercanos de clúster y átomos en una estructura triangular

En el caso de enlaces fuertes directos entre los átomos depositados, nuevamente para el caso ($R/N_0^2D \geq 1$), se observan estructuras largas y amorfas, y si se observan enlaces no directos, se observa una estructura poli-cristalina. [4]

Para temperaturas algo mayores, y tasas de deposición un poco menores ($R/N_0^2D \leq 1$), se aprecia una alta energía de ligadura del sustrato ($E_a > E_a'$) y se ven capas atómicas como las observadas en la Figura 6-B, observando en la misma que la desorción de átomos de la segunda capa es de baja energía y por tanto altamente probable.

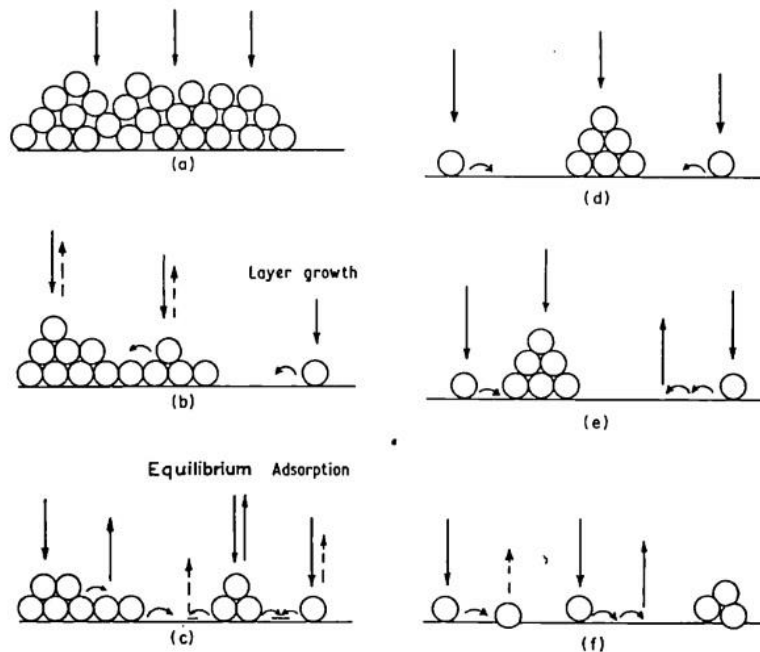


Figura 6 Tipo de nucleación y crecimiento [4]

Además, E_a' disminuye a medida que se incrementa el espesor del depósito

En el caso de estar a mayores temperaturas y bajas tasas de deposición, si la energía de ligadura entre adatoms* es baja ($E_2 > E_a'$), el depósito llega a un equilibrio entre adsorción y desorción, generando que el film solo pueda crecer hasta cierto punto, como se observa en la Figura 6-C.

Ahora, si la energía de ligadura entre adatoms* es alta ($3E_2 > E_a$), se observa una preferencia a la formación de estructuras 3D sobre las 2D (Modo Volmer-Weber). Y dependiendo de si los átomos individuales pueden des-sorberse de la superficie, el proceso puede mostrar una condensación completa Figura 6- D o incompleta, como se observa en las Figura 6- E.

El tamaño crítico para la nucleación y crecimiento se encuentra determinado por la energía de ligadura (E_2); a menor energía de ligadura, menor tamaño crítico. Por otro lado, si E_a y E_2 son bajos, o sea, si tengo poca energía de ligadura y tengo poca energía de unión entre adatoms, se observa que no se presenta nucleación. En este caso, los defectos superficiales actúan como ancla para la nucleación de la película, como se observa en la Figura 6 f. [4]

**(se le llama adatoms a los átomos adyacentes en una superficie durante el proceso de crecimiento)* [4]

1.2.2. Mecanismos de crecimiento

En el inicio del depósito, la condensación, la difusión superficial y la desorción, son fundamentales para el crecimiento del film. Se observa que, a mayor temperatura del sustrato, la difusión superficial se ve favorecida, con lo que, el crecimiento del film está dominado por la temperatura del sustrato y por la tasa de condensación.

Los átomos y moléculas adsorbidos pueden des-sorberse y difundir entre el metal solidificado durante el crecimiento de la película. [4]

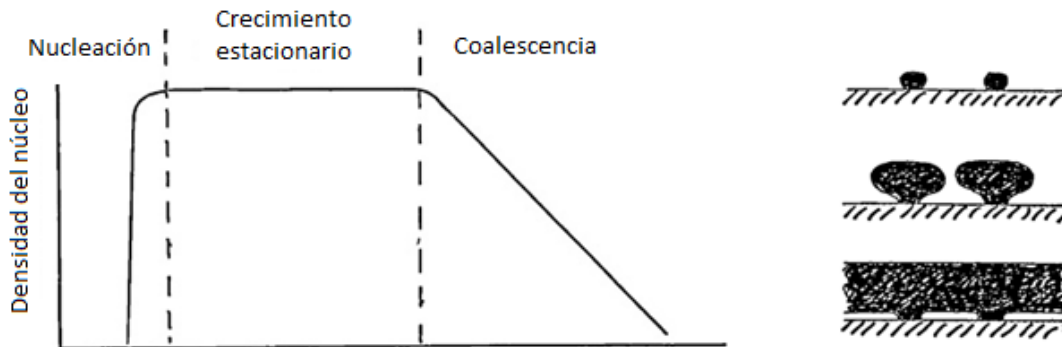


Figura 7 Esquema de crecimiento de densidad del film [4]

Los pasos parciales del proceso se detallan en la Figura 7, sin embargo, el tratamiento riguroso del proceso es complicado en general, porque no se conoce la química de los pasos intermedios y los radicales presentes en la reacción.

Durante el proceso de deposición, existe una sobresaturación de especies activas, esto produce una gran densidad de núcleos al inicio del tratamiento, como se observa en la Figura 7.

Luego de llegar a un máximo de núcleos, la densidad del depósito permanece constante (estacionario o 'steady growth'), i.e., no se formarán nuevos núcleos para este proceso. Para tiempos mayores, comienza la coalescencia de los núcleos, disminuyendo de esta manera la densidad superficial (Figura 7) para dar lugar al recubrimiento final. [4]

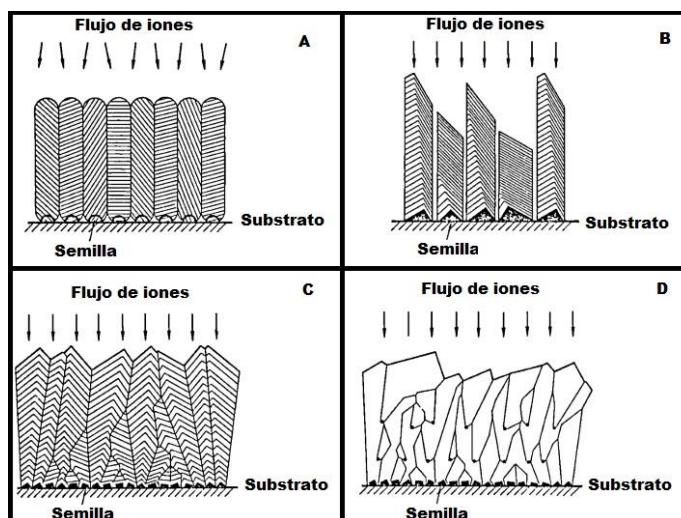


Figura 8 : Formas de crecimiento cristalino en diferentes condiciones de reactor [4]

En la Figura 8 se observan distintos modos de crecimiento cristalino para depósitos CVD y PACVD. [4]

Caso A: Flujo paralelo y temperatura de sustrato baja

En este caso, al tener baja temperatura, se presenta una baja difusión superficial de los átomos adsorbidos. Motivo por el cual, se obtiene cristales libres individuales, orientados en los planos cristalinos de alta probabilidad de cristalización. Con estas condiciones se observa un depósito con una topografía rugosa, como se observa en la Figura 8-A.

Caso B: Flujo de crecimiento ligeramente inclinado y condensación completa.

Para estas condiciones, se observa una condensación esférica con crecimiento columnar y topografía lisa, como se destaca en la Figura 8-B. La orientación de los cristales es la misma que la orientación de las semillas que dieron origen al crecimiento.

Caso C: A temperatura de sustrato elevadas

A mayores temperaturas de sustrato, se favorecen los procesos de difusión superficiales, y de esta manera, se observa un crecimiento de todos los planos cristalinos a la misma velocidad. Estructuras densas, con superficies suaves pero facetadas se presentan en este caso, como se observa en la Figura 8-C.

Caso D: A temperaturas muy bajas

La difusión superficial desaparece, la condensación se observa en donde impacta el átomo, generando semillas individuales para la condensación. El crecimiento se da en forma porosa y con baja densidad, como se observa en la Figura 8-D. [4]

Modelo de estructura de Zona del crecimiento del film.

La descripción fenomenológica del modelo tiene correlación con la física del proceso (condensación, difusión superficial y del bulk, y la recristalización), en particular, con la temperatura del sustrato, pero también con otros parámetros del proceso.

Movchan y Demchisin [5], definieron 3 zonas estructurales de crecimiento, que dependen de la temperatura de fusión del depósito y de la temperatura del sustrato (T_s/T_m en donde T_s = Temperatura del sustrato y T_m es la temperatura de fusión del material a depositar).

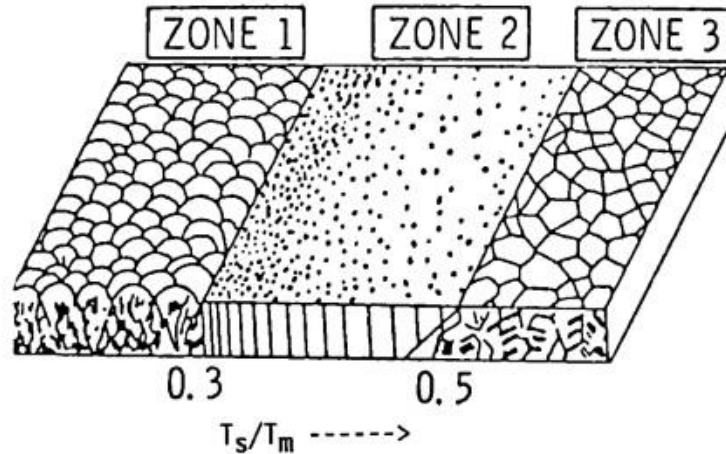


Figura 9 Estructura de Zonas de Movchan y Demchisin

ZONA 1– $T_s/T_m < 0,3$ - Es caracterizada por una estructura porosa, formada por columnas cristalinas independientes de puntas redondeadas.

La estructura interna se encuentra pobremente definida, con una gran cantidad de dislocaciones y se observa que el diámetro de los cristales se incrementa con la temperatura. Este tipo de estructuras se obtiene a bajas temperaturas, cuando la difusión superficial es baja.

ZONA 2– $0,3 < T_s/T_m < 0,45$ - A temperaturas más altas, los átomos pueden difundir rellenando los espacios en la estructura, dando lugar a estructuras más compactas que las anteriores. La superficie del depósito ZONA 2, es más lisa que en la ZONA 1, y nuevamente el tamaño de los cristales se incrementa con la temperatura.

ZONA 3 – $0,45 < T_s/T_m$ - A mayores temperaturas, el proceso de recristalización puede ocurrir durante el crecimiento de la película, dando lugar a estructuras más densas, compactas y de granos de mayor tamaño. [4]

1.2.3. Adherencia

Continuando con la descripción del proceso de deposición, describiremos los diferentes mecanismos de adherencia; es extremadamente importante que los depósitos realizados posean una buena adherencia, para poder entregar un producto final de buena calidad.

A fin de poder entender los resultados de los ensayos de adhesión, necesitaremos establecer claramente las partes del recubrimiento que componen la capa adhesiva o adherente. Por tanto, definiremos a la propiedad de adhesión, acorde con ASTM [6], como “El estado en el cual dos superficies se encuentran sujetas a través de fuerzas de valencia, intermoleculares o ambas a la vez”. La naturaleza de estas fuerzas puede ser: Van de Waals, Electrostática o química.

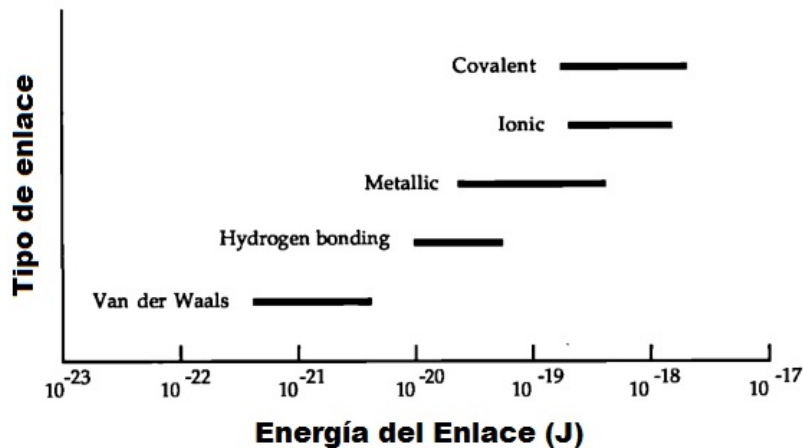


Figura 10 Energía de enlace vs tipo de enlace (teórico) [7]

En la Figura 10, se puede apreciar diferentes valores de energía de enlace para los diferentes tipos de enlaces, sin embargo, este valor es teórico. Existen diferentes parámetros que pueden llegar a afectar este valor, como número que cuantía el parámetro 'adhesión', en la práctica. [4]

Definimos:

BA: Adhesión Básica o fundamental, al valor esperado teórico para el tipo de enlace.

El tipo de enlace puede ser iónico, covalente, coordinado, metálico, Van der Waals, puente de hidrógeno, Debye o London. [20].

PA: Adhesión Práctica, El valor del enlace real modificado por diferentes parámetros físicos de interacción.

IS: Stress interno, Es el stress residual del depósito debido las diferencias de crecimiento o morfológicas de la muestra

MSM: Error de medición.

Con estas definiciones podemos definir el parámetro de adherencia [8], como:

$$PA = BA - IS \mp MSM \quad (1)$$

De esta manera, Bull et al. [9] mencionan que es muy difícil determinar experimentalmente el factor de adhesión de un depósito.

Se observa que cuando los átomos colisionan en la superficie, estos no son adsorbidos inmediatamente, sino que puede variar el proceso dependiendo del tipo de adhesión que tenga el átomo impactando con el substrato [9]. En principio, este átomo impacta en la superficie (adatom) y se va moviendo por ella, hasta que es adsorbido.

Si la interacción substrato-adatom es grande, esta resultara en una baja movilidad del adatom sobre la superficie, dando lugar a una gran densidad de núcleos. Mientras

que, si es una interacción débil, resultara en una densidad de núcleos baja, dando lugar a depósitos menos compactos que los primeros.

Entonces, en la práctica se observa que la densidad de los depósitos se puede incrementar incrementando el bombardeo iónico (reduciendo la presión de la cámara incrementa la energía de los átomos que impactaran en la superficie), así como también la presencia de defectos superficiales (favorece la nucleación).

Por otro lado, la presencia de impurezas superficiales [10] y contaminación [11], tiene la tendencia a reducir la densidad de los depósitos, y por ende su adherencia al sustrato.

Existen diversos tipos de estructuras interfaciales que se pueden dar en un recubrimiento físico de una superficie, los distintos tipos de estructuras posibles se mencionan en la Figura 11



Figura 11 Tipos de estructuras interfaciales [7]

El entrecruzamiento mecánico, se puede obtener incrementando la rugosidad superficial a depositar; este entrecruzamiento produce una adherencia muy buena del sustrato, sin embargo, necesariamente va a haber una segunda condición de adherencia, como ser una adherencia por enlace químico o por fuerzas interatómicas. Este tipo de unión se puede realizar en depósitos gruesos, y como una mejora adicional a la adherencia depósito sustrato ya lograda.

En depósitos de baja temperatura y en ausencia de especies iónicas que puedan generar una adherencia química, también existe una ausencia de solubilidad entre sustrato y depósito. Se puede encontrar estructuras tipo monocapa – monocapa, en las cuales las fuerzas de unión son intermoleculares; el tipo de adherencia para estos depósitos suele ser baja.

En el caso de depósitos a altas temperaturas, no necesariamente se va a dar una formación de enlace químico entre capas, sin embargo, sí puede haber una buena interdifusión entre capas, produciendo un cambio composicional a lo largo del depósito y observándose una buena adhesión entre estos.

También se observa que, a altas temperaturas, y en presencia de iones, la formación de uniones químicas es muy probable, un proceso con estas características posee una buena adhesión. [7]

Técnicas para mejorar la adhesión

A fin de mejorar la adhesión de los recubrimientos, se deben conocer y controlar los parámetros que afectan la misma. Algunos de los parámetros que afectan la adherencia de un depósito son:

- 1) Tipos de uniones sustrato – recubrimiento
- 2) Fases interfaciales (óxidos y reacciones durante el recubrimiento)
- 3) Rugosidad superficial
- 4) Contaminación
- 5) Temperatura de deposición
- 6) Tensión superficial (producto del proceso)

De esta manera, es fundamental realizar una adecuada selección de sustrato y recubrimiento a fin de obtener buenos resultados para los distintos recubrimientos que se quieran realizar.

Existen 2 técnicas fundamentales que se pueden emplear para mejorar los resultados del proceso, mediante la eliminación de residuos (parámetro 4).

1. Se realizan pretratamientos; Como son la limpieza con solventes y el desengrasado de las piezas.
2. Tratamientos in situ; Tratamientos por plasma o por reacciones químicas in situ

Y existe una tercera técnica empleada para mejorar el recubrimiento mejorando la calidad de la interfaz (parámetro 2).

3. Capas adherentes; recubrir el sustrato con una capa intermedia muy adherente entre sustrato - capa y también muy adherente entre sustrato – depósito.

El desarrollo de este tipo de técnicas requiere del conocimiento del tipo de contaminante presente en las piezas a recubrir. Un esquema de la estructura de las capas de contaminación comúnmente encontradas se observa en la Figura 12. [7]

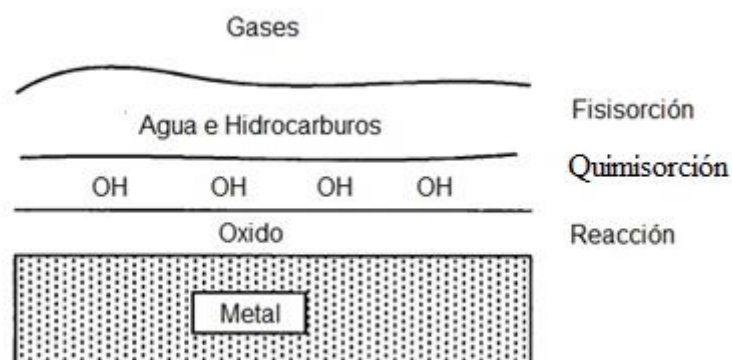


Figura 12 Capas de contaminación presentes en una muestra a depositar

La mayor parte de los metales poseen naturalmente una capa de óxidos sobre su superficie que es muy difícil de remover; como paso previo a realizar el tratamiento,

estos óxidos son removidos y se protege inmediatamente la pieza a depositar mediante el uso de atmósferas con baja proporción de oxígeno.

También es muy común que se encuentren presentes diversas capas de contaminantes adsorbidos químicamente, como ser el agua (en forma de oxhidrilos); adherida a esta capa de oxhidrilos se encuentran capas de hidrocarburos (grasas y aceites principalmente) adsorbidos físicamente.

Una vez conocidos los tipos de contaminantes se podrá seleccionar el tratamiento específico para cada uno de ellos y así mejorar la calidad de los recubrimientos realizados. [7]

1.3. Deposición química en fase vapor asistida por plasma (PACVD)

La introducción de compuestos orgánicos, como ser polímeros, dentro de un reactor a alta temperatura en vacío, produce que el polímero se rompa en varios fragmentos del mismo, esto ocurre independientemente si se encuentra en una atmósfera inerte o no.

Durante muchas décadas se consideró algo indeseado en el proceso de deposición química en fase vapor, sin embargo, en la década de los 80 se encontró que, si se controlaban adecuadamente los parámetros de reacción, se podría darle un uso a esta indeseada reacción química [22,23].

El proceso de crecimiento de las películas de SiC desarrollado en esta tesis, se da dentro de un reactor de fase vapor (CVD), que se encuentra asistido por una descarga Glow (ver 1.3.1.1) para optimizar el proceso del mismo.

En un reactor tipo Plasma asistido Chemical Vapour Deposition (PACVD) se ingresan distintos compuestos a este, pudiendo ser orgánicos, inorgánicos y gases inertes los elementos que se ingresan en el mismo. Estos gases reaccionan entre sí, formando sobre una superficie en caliente el compuesto deseado.

En la Figura 13 se observa el esquema de uno de los tipos de reactores empleados para el crecimiento de films para la industria microelectrónica a través de un proceso PACVD.

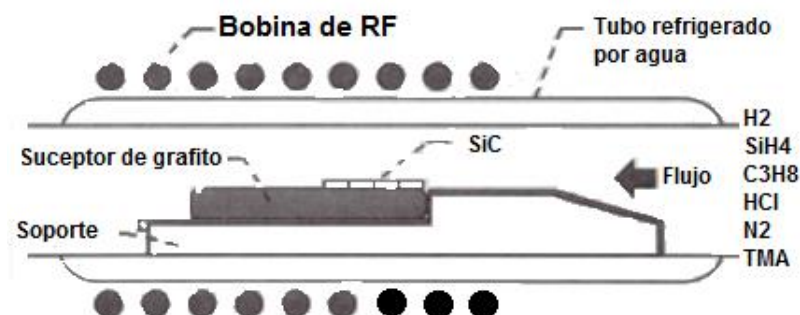


Figura 13 Esquema de un equipo tipo PACVD empleado para el crecimiento de SiC para la industria electrónica [4]

En este esquema se emplea un tubo de cuarzo lateral, en el cual se ingresan H_2 , SiH_4 y CH_4 como gases de reacción; se emplea un sistema de radiofrecuencia como elemento de calefacción del sustrato. La temperatura de formación del film es aproximadamente $1500\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de hidrógeno, para limitar el proceso de oxidación.

Este tipo de procesos se emplean en microelectrónica para el crecimiento selectivo de películas de SiC, para los politipos 3C y 6H en particular. Sin embargo, temperaturas de trabajo del orden de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ exceden ampliamente las temperaturas aceptables de trabajo tanto para el aluminio, como para el acero. [24]

De esta manera se comenzó a emplear reactores asistidos por plasma, que poseen el inconveniente de ser empleados en vacíos medios y altos (mayor costo y tiempo de operación), sin embargo, tienen la ventaja de mejorar la eficiencia del proceso (menor uso de reactivos) y la menor temperatura de trabajo (que permite trabajar con nuevos tipos de materiales como sustrato).

El plasma es muy usado en la industria química moderna porque posee tres beneficios principales:

1. Las temperaturas de algunos de sus componentes y las densidades de energía que poseen exceden ampliamente las observadas en la química convencional
2. El plasma es capaz de generar una gran concentración de especies químicas activas, como ser, electrones, iones, radicales libres y otros.
3. Los sistemas que emplean plasma pueden estar muy alejados del equilibrio termodinámico, proveyendo de una gran concentración de especies activas a temperatura ambiente.

En los reactores o sistemas que emplean plasma, los gases presentes en la mezcla se encuentran parcialmente ionizados.

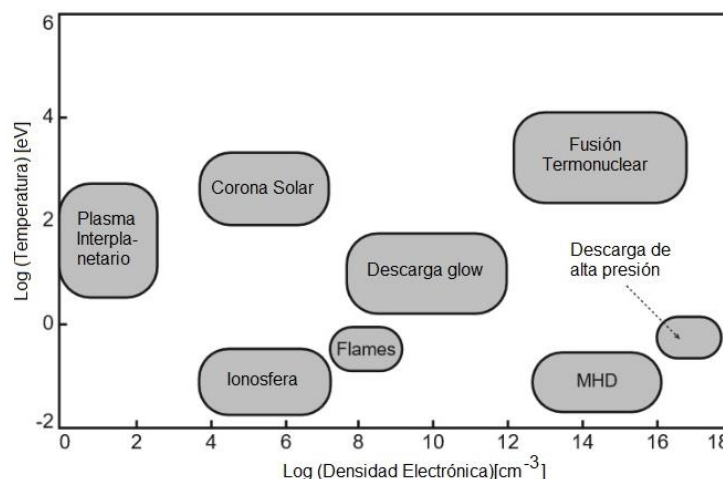


Figura 14 Temperatura vs densidad electrónica para distintos procesos del plasma [28]

El grado de ionización (es decir, la cantidad de especies ionizadas presentes en un sistema de plasma) se encuentra comúnmente entre 10^{-7} y 10^{-4} . Cuando este valor se encuentra cercano a la unidad, se le dice plasma completamente ionizado (usualmente empleado en reactores nucleares). En el presente desarrollo se trabajó

con plasmas débilmente ionizados, que son útiles para la síntesis en procesos químicos.

En la Figura 14 se observa una comparación entre las temperaturas del plasma y las densidades electrónicas para los distintos tipos de plasma conocidos. Se observa que los procesos desarrollados en este texto se encuentran en un rango de densidad electrónica de 8 a 12 cm⁻³, y una 'temperatura de plasma' (no del sistema físico) de 2 a 20 eV.

En el proceso del plasma los electrones son acelerados por el campo eléctrico originando colisiones con las diferentes partículas que encuentran en el medio.

En los casos de los iones, neutrones y protones, como la masa de los mismos es mucho mayor que la de los electrones adquieren menor energía durante la colisión, observándose entonces que la temperatura electrónica del plasma es mucho mayor que la iónica.

La diferencia de temperatura entre los electrones y las partículas pesadas (neutrones e iones) es debida al calentamiento Joule; para el caso plasmas débilmente ionizados, es convencionalmente proporcional al cuadrado de la relación entre el campo eléctrico (E) y la presión (p). Sólo en el caso de valores pequeños de E/p, las temperaturas de los electrones y partículas pesadas se aproximen entre sí. Por lo tanto, que la relación E/p sea pequeña es un requisito básico para el equilibrio termodinámico local (LTE) en el plasma (**para el caso plasma térmico**).

Las condiciones de LTE requieren, además de un equilibrio térmico del plasma, de un equilibrio químico, así como restricciones sobre los gradientes. El plasma LTE sigue las principales leyes de la termodinámica en equilibrio, y se puede caracterizar por una única temperatura en cada punto del espacio.

La ionización y procesos químicos en dichos plasmas se encuentran determinados por la temperatura (y sólo indirectamente por los campos eléctricos a través del calentamiento de Joule). El plasma de cuasi-equilibrio de este tipo por lo general se llama plasma térmico, usualmente encontrado en el sol.

Un segundo tipo de plasma conocido es el **plasma no térmico**, en éste la temperatura de los electrones es mayor que la temperatura de las partículas pesadas (neutrones e iones); debido a la ionización y los procesos químicos en este tipo de plasma el factor dominante es la temperatura electrónica.

En plasmas no térmicos, es común que la temperatura electrónica se encuentre en el orden del eV ~ 10000 °K, mientras que la temperatura del sistema se encuentra cercana a la temperatura ambiente [28].

Así, se pueden obtener procesos de síntesis de SiC a una temperatura de 600 °C para procesos asistidos por plasma, mientras que para procesos realizados por CVD (sin plasma) la temperatura es del orden de los 1400 °C.

Dentro de la descripción del sistema de plasma tendremos que estudiar distintos aspectos del mismo:

- Tipos de reacción
- Química del plasma CVD
- Transporte gaseoso
- Cinética del crecimiento
- Tipos de sistemas Plasma CVD

1.3.1. Fundamentos de las descargas eléctricas

1.3.1.1. Curvas de Paschen [29]

En este apartado se explicará el funcionamiento de las descargas tipo Glow. La descarga Glow es una descarga auto sostenida en la cual los electrones son emitidos principalmente por bombardeo iónico de un cátodo frío, y se observa un brillo emitido por el sistema durante la descarga (Glow).

Para tal fin, se empleará a modo de ejemplo, un cilindro de vidrio como se observa en la Figura 15. Dentro de este cilindro (reactor), se adicionan electrodos a través de los cuales se aplica una diferencia de potencial. Para las descargas tipo Glow, se trabaja con niveles de presión por debajo de la atmosférica, permitiendo así que se produzca la descarga entre dichos electrodos. Los usuales, "niveles de vacío" encontrados en bibliografía para este tipo de descargas, oscilan entre los 10mTorr y los 10 Torr.

En esta técnica es una práctica común emplear inicialmente niveles de vacío menores a 1 Torr (si el equipo en cuestión lo permite) a fin de eliminar los restos de aire que puedan permanecer en el reactor, para luego introducir gases de alta pureza (Ar, He, O₂, H, etc) y reactivos que serán empleados durante la reacción.

Para poder iniciar la descarga Glow, se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos, usualmente del orden de los Kv. La tensión aplicada sobre el cátodo será negativa, y la aplicada sobre el ánodo será positiva.

Se puede apreciar en la Figura 15 que el sistema se encuentra formado por distintas regiones físicas, con característica y comportamientos diferentes, que se describirán en este apartado.

Se debe tener en consideración que todas las regiones del sistema son dependientes de la presión del recinto, de la tensión aplicada entre electrodos y de la distancia entre electrodos.

Columna positiva:

La uniformidad del plasma es mantenida por la energía J.E (corriente y tensión aplicadas) integrada sobre la sección del electrodo, que es la que compensa la pérdida de energía que se produce por cada par electrón-ion producido en la misma.

La descarga Glow estándar tiende a tener características V-I negativas ($dV/di < 0$), que son estabilizadas por una resistencia externa, mediante la cual se hace variar la corriente que circula por el sistema hasta que se produce la corriente requerida.

Una vez que E es suministrada, se puede calcular la velocidad de deriva de los electrones a lo largo de la columna, usando la movilidad electrónica de los electrones; Luego, a partir de J, la densidad electrónica puede obtenerse. (la densidad electrónica es un parámetro de control del proceso de deposición elegido)

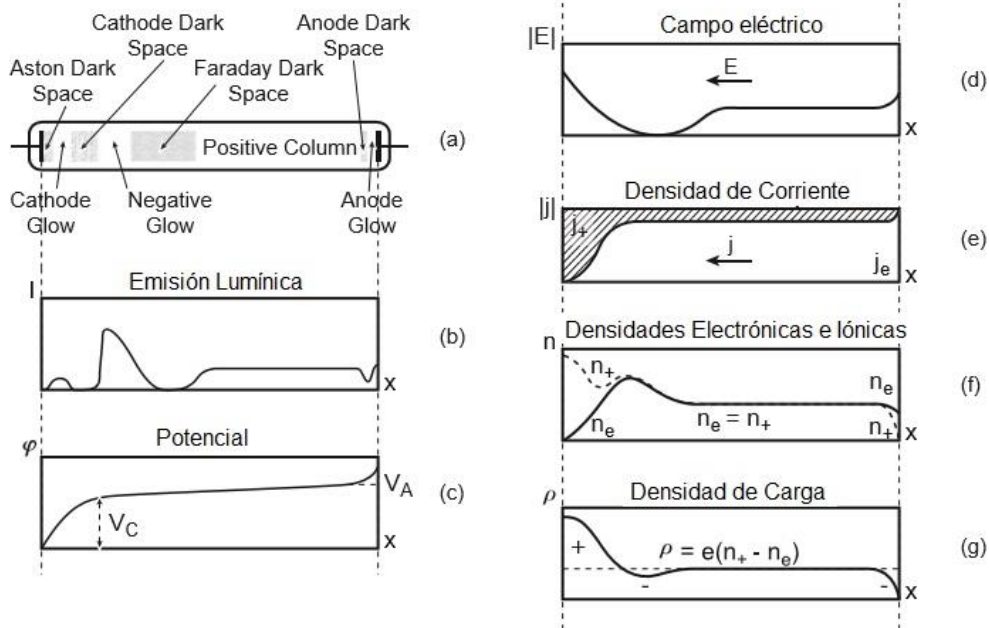


Figura 15 Características físicas típicas de una descarga Glow [29]

Región oscura del cátodo:

Esta región es conocida como región oscura de Crookes, es la región en la cual ocurre la mayor caída de tensión. Los electrones que son los que transportan la corriente por el sistema y en la columna positiva, son impedidos de alcanzar el cátodo.

Los iones que se encuentran en el cátodo no pueden hacer circular la corriente del sistema, que es llevada por los electrones secundarios que se producen en el cátodo debido al impacto de los iones.

La densidad electrónica y el flujo electrónico crecen exponencialmente desde el cátodo; este coeficiente exponencial es conocido como el primer coeficiente de Townsend, y este mecanismo es importante para la descarga, y para comprender el fenómeno de ruptura de Townsend.

En este proceso de ruptura, la región entre el cátodo y el ánodo participan del mismo, y requiere de mucha más energía que el proceso estabilizado.

Glow negativo y zona oscura de Faraday:

El incremento exponencial de la densidad en el cátodo de los electrones de alta velocidad, llevan al mismo a brillar intensamente (fenómeno conocido como Glow “resplandeciente”).

El campo eléctrico cae rápidamente al final de esta región, en donde ocurre la transición con la región de la columna positiva luego, la alta velocidad de los electrones debe ser disipada por colisiones elásticas o inelásticas.

Esto se lleva a cabo en un proceso complicado en el que los electrones pierden casi toda su energía, para luego ser re-acelerados en un campo débil, en una región en

donde encontrará un camino libre medio casi ideal. Esta región es conocida como zona oscura de Faraday.

Caída al Ánodo (Fall)

La velocidad de deriva de los electrones en un campo débil es menor que la velocidad térmica de estos en dicha región, por este motivo debe haber un campo retardado en el entorno del ánodo para prevenir que los electrones lleguen al mismo. Y además, debe ocurrir que el ánodo en sí mismo debe ser positivo.

Columna positiva [28, 29]

El método de control de la descarga típicamente se da por un control de la corriente que circula por el medio, esta densidad de corriente se encuentra en el orden de los 10^{-5} a 10^{-3} A/cm², como se observa en la Figura 16

Dentro del sistema de plasma, la tensión es una característica de la descarga, i.e. la corriente nos va a dar el parámetro de control del crecimiento del depósito y de las velocidades de reacción, mientras que la tensión nos dará el parámetro de inicio e ionización del sistema.

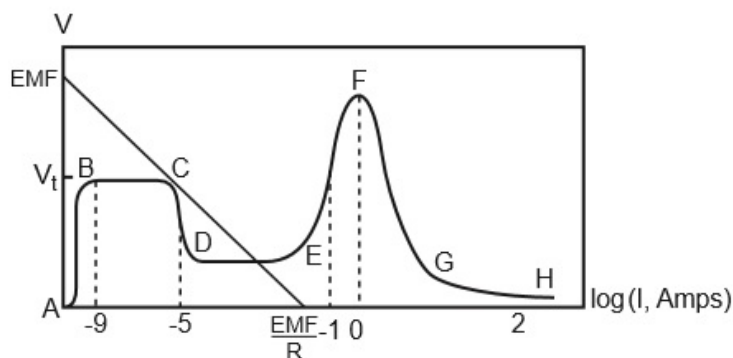


Figura 16 Curva tensión corriente para una descarga Glow [29]

Si analizamos la Figura 16, observamos una primera región, AB, para la cual no se encuentra descarga alguna, debido a que necesitamos un mínimo potencial para ionizar el medio, la región comprendida desde 10^{-9} a 10^{-5} (región B-D de dicha figura) corresponde a la región de descarga oscura de Townsend.

En esta **descarga de Townsend**, no se puede emplear en el uso de los recubrimientos debido a que los **electrones del sistema son poco energéticos**, sin embargo, se observara una pequeña corriente en el sistema, que nos da la pauta del inicio del proceso de plasma.

El inicio de la descarga estará asociado a la tensión aplicada entre los electrodos del sistema y a la presión del sistema. A partir de la ecuación de Paschen (2), podremos determinar la tensión de ruptura a una dada presión del sistema.

La ley de Paschen afirma que existe una tensión de ruptura característica para cada combinación de las variables (especie gaseosa, tensión de ruptura, distancia entre electrodos) para la cual la descarga gaseosa comenzara a darse en el sistema.

En resumen, sabemos que existe una función $V/V = f(p,d)$, en donde d es la distancia entre placas y p es la presión de vacío del sistema.

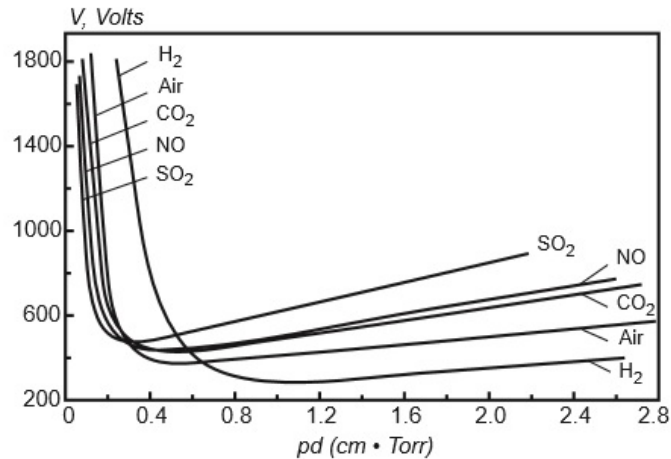


Figura 17 Curva de Paschen para distintos gases [29]

La ecuación de Paschen (2) nos dice que

$$V_{BD} = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln\left(\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right)} \quad (2)$$

En donde V_{BD} es la tensión de ruptura, $A = \sigma/k_B T$, con σ la conductividad eléctrica del medio, $B = U\sigma / ek_B T$, con k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura del gas, U es la energía para ionizar un átomo neutro y e es la carga de un electrón. γ es un parámetro asociado a la emisión secundaria de electrones y empíricamente y da un valor de entre 0,01 y 0,1.

Observando la Figura 17 apreciamos un mínimo para cada gas, que es a fines prácticos lo que nos predice la ecuación de Paschen. Esta ecuación nos da el valor de la presión de trabajo requerido para minimizar la energía que emplea la fuente de alimentación en comenzar a ionizar el gas.

Para fines prácticos, esta ecuación (2) nos determina el mínimo de tensión (Figura 17) que se deberá aplicar para conseguir el inicio de la descarga a una dada presión del sistema. Esto se emplea para dimensionar los parámetros de la fuente de alimentación.

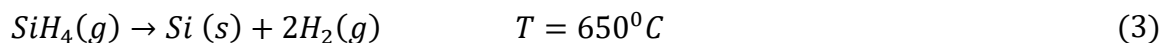
Regulando el caudal total y la mezcla de gases fácilmente se puede adecuar la presión del sistema a los valores requeridos, para luego de iniciada la descarga, bajar el caudal de los mismos en caso de requerirse en el proceso de deposición, ya que, una vez iniciada la descarga, el sistema ionizado requiere de una energía menor para sostener la descarga.

Observemos que la ecuación tiene crecimientos abruptos en los valores de tensión requeridos para la ionización del sistema, por ende, es fundamental un adecuado control del mismo para la deposición.

1.3.2. Tipos de reacción

Pirólisis [25], [26]

La pirólisis, envuelve la descomposición térmica de la especie gaseosa, como pueden llegar a ser los hidruros, carbonilos y compuestos órgano-metálicos, en una superficie caliente. Un ejemplo de reacción química de compuestos sobre superficies calientes se aprecia en (3)

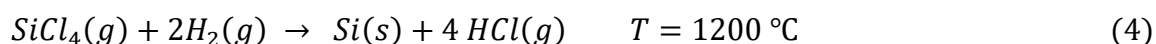


El cual se suele emplear para la deposición de silicio sobre diversos sustratos o se agrega un gas de reacción para dar compuestos (¡se debe tener en cuenta que el Silano es altamente explosivo!)

Reducción [25], [26]

Para este tipo de reacción se suele emplear gas hidrógeno como agente reductor para afectar especies químicas como ser los haluros, haluros carbonilos, oxihaluros y compuestos con oxígeno.

Un ejemplo importante de este tipo de reacción es la reducción del tetracloruro de silicio, que se emplea en la industria microelectrónica para la formación de silicio cristalino sobre diversos sustratos.



Oxidación [25], [26]

En este caso se emplea el gas oxígeno para oxidar las especies gaseosas presentes en el reactor. Un ejemplo importante es la oxidación del gas Silano que da oxido de silicio.



Este proceso también es empleado en la industria microelectrónica para producir obleas de silicio con una capa de óxido de silicio como aislante eléctrico.

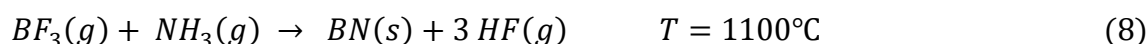
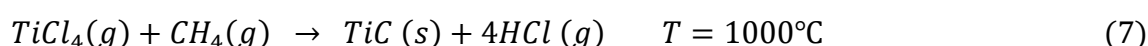
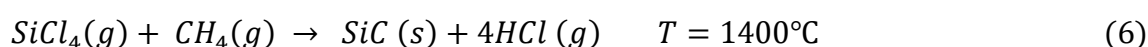
Formación de compuestos [25], [26]

Una gran variedad de carburos, nitruros y boruros pueden ser formados mediante la técnica de CVD asistida por plasma.

Esta técnica requiere que los elementos del compuesto se encuentren presentes en forma gaseosa, y que estén a la temperatura adecuada de formación del compuesto específico deseado.

Para ello se deberán conocer las energías de ruptura del compuesto gaseoso que sirve como fuente de las especies reactivas a buscar, y las temperaturas de ruptura y de formación de los compuestos buscados para el proceso seleccionado.

Algunos ejemplos de reacciones importantes de recubrimientos duros empleados en procesos CVD son



Estas reacciones se ejemplificaron para los casos de deposición por el método CVD, sin embargo, las temperaturas de reacción para el proceso asistido por plasma son significativamente menores en todos los casos.

1.3.3. Química del plasma CVD

El plasma químicamente activo es un sistema multicomponente, altamente reactivo debido a la presencia de una gran concentración de partículas cargadas, moléculas excitadas, átomos activados, radicales libres y fotones UV. Cada subsistema, en un plasma químicamente activo, tiene su rol en la cinética química.

Los electrones son los primeros en recibir la energía eléctrica aportada al sistema, luego estos lo distribuyen a lo largo de los elementos que conforman el plasma. La modificación de los parámetros del gas electrónico (densidad, temperatura, distribución), permiten controlar y optimizar la cinética del proceso químico buscado.

Los iones son partículas cargadas que pueden realizar una contribución significativa al proceso químico debido a su gran energía cinética. Una vez acelerados, estos permiten suprimir barreras de activación en las reacciones químicas; Este proceso es llamado catálisis iónica.

La excitación vibracional de las moléculas suele realizar contribuciones a la cinética de las reacciones debido a que los electrones de energía del orden de 1eV suelen transferir esta energía a los gases presentes usualmente en los sistemas de plasma (N_2 , CO_2 , CO , H_2), entonces al transmitir esta energía a las moléculas de los gases, éstos vibran. Estas vibraciones favorecen las reacciones químicas lentas.

Como se mencionó previamente, los electrones son los primeros en recibir energía del sistema eléctrico, debido a su baja masa y alta movilidad. Luego estos transmiten esa energía al resto de los componentes del sistema.

La velocidad de reacción de los procesos que se dan en un reactor de plasma depende de si los electrones tienen la suficiente energía para realizar el trabajo. La energía de los electrones de un plasma puede ser descrita a través de la función distribución de energía electrónica, que nos relaciona la densidad de probabilidad de que un electrón tenga energía ϵ , con la temperatura electrónica del mismo.

La función distribución depende fuertemente del campo aplicado al plasma y de la mezcla de gases presente en este; usualmente puede estar lejos del equilibrio. A veces esta distribución se puede correlacionar con la T_e (temperatura electrónica) descrita por la distribución de Maxwell Boltzmann.

$$f(\epsilon) = 2 \sqrt{\frac{\epsilon}{\pi(kT_e)^3}} e^{\left(-\frac{\epsilon}{kT_e}\right)} \quad (9)$$

En donde k es la constante de Boltzmann, y T_e es la temperatura electrónica del gas.

La energía media para esta distribución será

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} T_e \quad (10)$$

Dentro de un sistema químico asistido por plasma, tendremos 2 tipos de formas de transmitir energía a lo largo del sistema, las colisiones elásticas e inelásticas:

- Una colisión elástica se define, como aquella en la cual se cumple la conservación del momento, y la conservación de la energía cinética. . Esto implica que no hay fuerzas disipativas actuando durante la colisión, y que toda la energía cinética de los objetos antes de la colisión se encuentra todavía en la forma de energía cinética después de la misma.
- Las colisiones inelásticas, sin embargo, presentan un cambio en la energía de las partículas que chocan entre sí (generalmente a través de la pérdida de energía cinética de una en la otra), dando lugar al proceso de ionización, que no es más que la transferencia de energía de una partícula a otra.

1.3.4. Mecanismos de Ionización [28]

Por otro lado, dentro de los mecanismos de ionización nos encontraremos con que las moléculas y los iones son excitados mediante los mecanismos de:

- 1) **Ionización directa por impacto electrónico:** Es la ionización de moléculas, debido al impacto de un electrón que posee suficiente energía para cambiar el estado de la molécula en un impacto simple.
- 2) **Ionización de Moléculas Vibracionales:** Es el proceso de ionización que se produce en moléculas que ya poseen un cierto grado de energía de excitación (vibración), pero que no es suficiente para que se produzca el desprendimiento del electrón y la ionización de la misma.

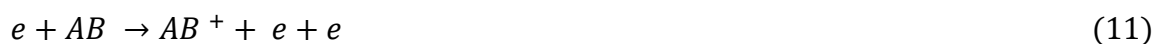
- 3) **Ionización por impacto de moléculas pesadas:** Se da por el impacto de moléculas, protones o neutrones acelerados en el plasma. Este proceso es importante porque da lugar al proceso de ionización asociativo, que puede generar una reacción química.
- 4) **Photo-ionización:** Es el proceso en el cual se ioniza una molécula cuando incide sobre ésta un fotón (importante en plasmas térmicos)
- 5) **Ionización Superficial:** Es producto del impacto de fotones, iones contra superficies, o por efecto térmico de emisión termoiónica.

Por otra parte, los procesos de scattering electrón-electrón, electrón-ion e ion-ion son llamadas colisiones de coulomb. La sección transversal (ver [60]) para este tipo de colisiones suele ser grande, si se las compara con las colisiones que involucran elementos neutros, pero son mucho menos probables en descargas con bajo grado de ionización.

Otro proceso usualmente observado es el de ionización directa de Thompson, en éste, un electrón de energía ε colisiona con un átomo o molécula neutra. La ionización se produce cuando en una colisión inelástica se transfiere un $\Delta\varepsilon$ al electrón, si este $\Delta\varepsilon$ es mayor al potencial de ionización I , entonces la ionización del átomo ocurre.

La comprensión de estos mecanismos de transferencia energética, descritos en los párrafos anteriores, es de mucha importancia, debido a que esta transferencia energética influye fuertemente en los procesos químicos y de excitación molecular que se describirán a continuación.

Para el caso de la ionización de moléculas en forma no disociativa, i.e., se desprende un electrón (como en el caso anterior), se observa que (tomando el caso de moléculas diatómicas) (11).



Puede apreciarse en la Figura 18, un resultado que se desprende del proceso de ionización aquí descrito. En esta imagen contrastan, por un lado, el potencial de Lennard Jones de la molécula sin ionizar, y el potencial de la molécula ionizada (pero sin que ocurra una ruptura de la misma, (i.e. $A + B^+$).

Si consideramos los tiempos de los procesos moleculares, los procesos más rápidos son los de las vibraciones moleculares que se encuentran entre los 10^{-14} y 10^{-13} segundos, sin embargo, las interacciones entre el plasma (más explícitamente entre los electrones del plasma y las moléculas) están en el orden de 10^{-16} a 10^{-15} segundos, que es un período mucho más corto.

De esta manera se puede considerar que el movimiento atómico dentro de la molécula se encuentra congelado, si se lo compara con el choque entre el electrón y la molécula (principio de Franck – Condon). De esta manera, la excitación observada en la Figura 18, es a través de líneas verticales, dando lugar a esta manera a la **formación de un ion excitado en forma vibracional**

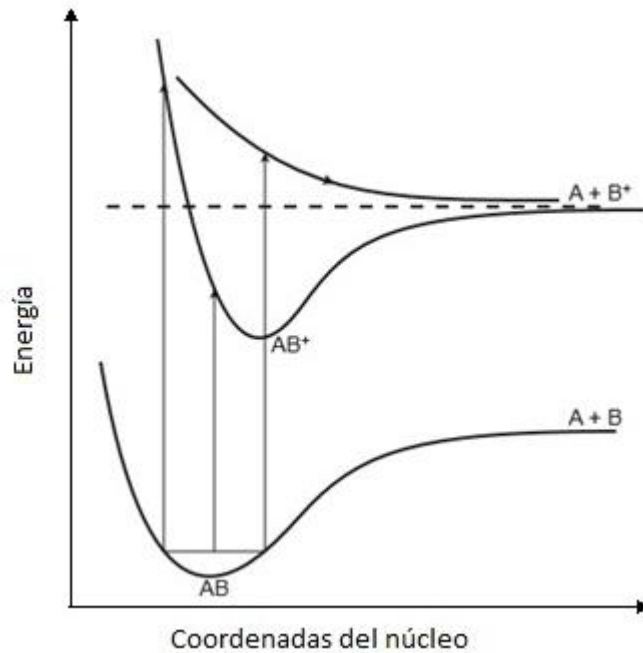


Figura 18 Potencial de Lennard Jones para moléculas sin ionizar y moléculas ionizadas

Cuando la energía es un poco mayor, y el proceso de ionización es disociativo, (12) puede producirse



Esto significa que en el primer proceso que se observa en la Figura 18, la línea alcanzada es la inferior AB^+ , mientras que, en el segundo proceso cuando el electrón es más energético, se puede alcanzar la segunda línea $A + B^+$ que se encuentra a una energía superior.

1.3.5. Procesos de recombinación [28]

Dentro de los procesos que dan lugar dentro del plasma se encuentra el proceso de recombinación; este proceso da una variedad de reacciones químicas posibles.

Recombinación disociativa ion – electrón: Es el mecanismo más veloz que se da dentro de los procesos de recombinación.

Un electrón en presencia de un ion colisiona para dar una molécula neutra pero excitada energéticamente (13). En donde se indica AB^+ es un ion cargado positivamente y AB^* es una molécula excitada a un nivel de energía superior.



Neutralización ion – Electrón: Es un proceso de recombinación de 3 cuerpos, que se da en ausencia de iones moleculares. El exceso de energía, en este caso, se absorbe en forma de energía cinética en el electrón libre, el cual participa como el tercer miembro de la reacción.



Recombinación radiativa electrón – ion: En este proceso, colisionan un electrón con un ion para dar una molécula excitada con suficiente energía de excitación para que la misma decaiga en forma de radiación electromagnética, (15).



Este último mecanismo es el que da la iluminación presente en las descargas Glow, y que permiten identificar las reacciones químicas de un sistema asistido por plasma, mediante la técnica de espectrometría de absorción

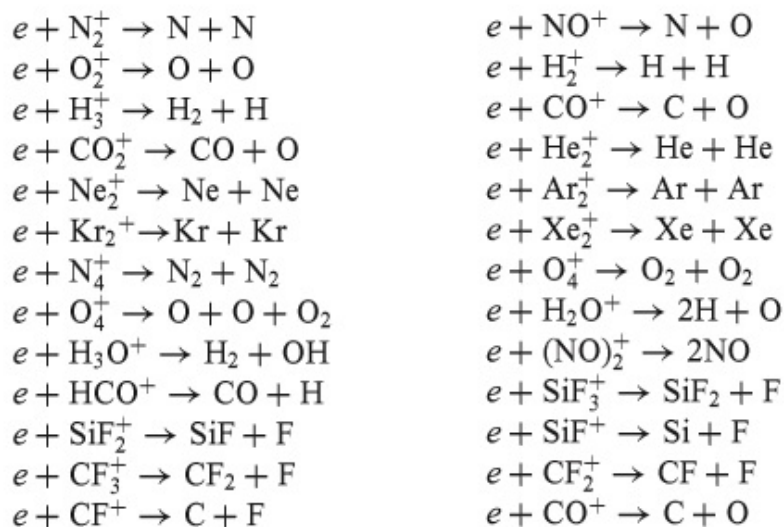


Tabla 2 Reacciones de combinación más comunes en procesos de plasma [28]

En la Tabla 2 se observan algunas de las reacciones químicas más comunes que se dan por procesos de recombinación en reactores de plasmas débilmente ionizados.

Como se puede apreciar, en la química del plasma pueden ocurrir un sinnúmero de tipos de reacciones químicas; en este apartado no se mencionan todas las posibles.

Vamos a tomar como caso testigo el ejemplo de la Figura 19, donde se presentan 3 tipos de excitación posibles para un electrón que incide con una energía dada.

Tendremos la transición A, para la cual se produce una excitación electrónica del mínimo estado de energía, a uno repulsivo debido a la disociación de la molécula. Este mecanismo genera fragmentos neutros de la molécula original.

La transición B, incluye una excitación directa de la molécula desde el mínimo estado de energía hasta uno repulsivo (a diferencia del anterior que era atractivo), que excede el umbral de disociación. Se observa, que se requiere de una menor energía para generar este estado.

La transición C, Es una excitación directa desde el estado base hasta un estado atractivo, con disociación y electrónicamente excitado uno de los mismos. Este estado puede dar un decaimiento radiactivo de fotones.

Transición D, Es similar a la observada en C, solo que se llega a un estado atractivo que no tiene posibilidad de liberar energía en forma de radiación electromagnética.

Transición E, Similar a la transición A, solo que se llega a un estado repulsivo, pero en la que la separación de la molécula se encuentra asegurada.

En este caso se ejemplificó un sistema comúnmente encontrado en los reactores de plasma; mediante este se da lugar a múltiples compuestos, ya que la ruptura de grandes moléculas por este mecanismo genera un reordenamiento de las moléculas acorde a las reacciones favorecidas por las condiciones del plasma.

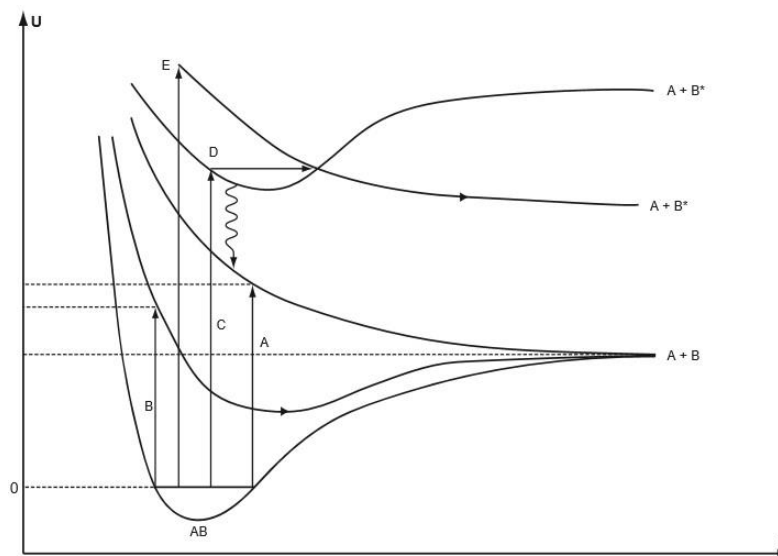


Figura 19 Ejemplo de posibles excitaciones debido al impacto de un electrón [28]

Por lo expuesto previamente, se aprecia que el control de la temperatura efectiva del estado electrónico del plasma presenta un gran interés. La presión del sistema, junto con la tensión de la descarga, controlan la temperatura electrónica del sistema.

La temperatura efectiva del sustrato (afecta el proceso de deposición), la mezcla de los gases (que controla la tasa de creación de moléculas de interés), también son de gran importancia en los procesos PACVD

Electrodinámica del plasma

Dentro de la rama de la electrodinámica del plasma se encuentran diversos fenómenos descriptos que son relevantes en la química de los procesos estudiados en este ensayo. Solo se discutirán algunos aspectos generales de ellos, y su influencia en los fenómenos asociados a los recubrimientos.

En un plasma ideal los iones y electrones se comportan como partículas en un estado fluido similar al estado gaseoso al colisionar entre sí. Esto significa que, para una determinada presión de vacío y T_e , la energía potencial asociada a la distancia media entre electrones e iones es mucho menor que la energía cinética de estos.

$$\frac{n_e e^6}{(4\pi\epsilon_0)^3 T_e^3} \ll 1 \quad (16)$$

En donde n_e es la densidad electrónica, T_e es la temperatura electrónica y ϵ_0 es la permitividad del medio. Los plasmas que satisfacen esta condición se consideran ideales

Polarización del plasma

Los campos externos aplicados inducen la polarización del plasma; esto previene la penetración del mismo (el campo) dentro del plasma generado. Se observa (17)

$$r_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 T_e}{n_{e0} e^2}} \quad (17)$$

En donde r_D es el radio de Debye. Este es un parámetro que caracteriza la difusión en el plasma, en función de su cuasi-neutralidad.

Éste representa el radio característico de la separación de cargas; si la densidad electrónica es alta y el radio de Debye es pequeño, entonces la desviación de la cuasi-neutralidad es baja y por lo tanto los electrones y los iones se mueven juntos. Mientras que, si es al revés en ambas variables, entonces los iones y los electrones se mueven separados y la difusión es libre.

Si el radio de la difusión excede las dimensiones de la cámara, entonces los electrones y los iones difunden muy rápidamente (a tasas mucho mayores que la convección producto de los gases). Si esto ocurre, el flujo de gases no determina hacia donde van las partículas cargadas.

También este radio nos da la escala a partir del cual se encuentra el plasma aislado del campo externo; en cierto punto nos dice si el plasma que estamos tratando se parece o no al ideal. Entonces, para que el plasma sea cuasi-neutro y se aisle de los campos externos, la distancia entre placas debe ser mayor al radio de Debye.

Otro fenómeno observado en los plasmas es el de las zonas oscuras del plasma, que son producto de las láminas de partículas cargadas en los bordes. Estas láminas se forman debido a que los electrones se mueven mucho más rápido que los iones;

estos electrones rápidos se pegan a las paredes de los electrodos generando una zona libre de iones cerca de los electrodos, como se observa en la Figura 20.

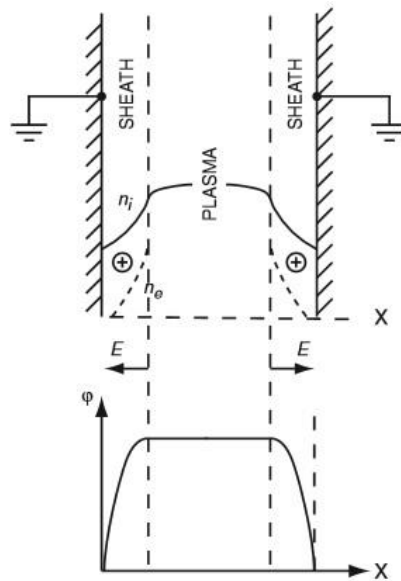


Figura 20 Láminas del plasma [28]

El plasma es cuasi neutro, sin embargo, sobre los bordes no lo es, esto produce un campo eléctrico muy intenso, que tiene como resultado la aceleración de las partículas cargadas que van a impactar sobre la superficie de los electrodos.

Esta aceleración de los iones es algo deseado (en algunos casos) ya que produce una adherencia superior de los depósitos sobre las muestras que se desea recubrir, y modifica la cinética de adsorción de las moléculas, como se mencionó anteriormente.

1.4. Daño por radiación

El uso de la energía nuclear ha intensificado la búsqueda de materiales que puedan conservar (o mejorar) satisfactoriamente sus propiedades en un ambiente de radiación. Cuando un material es sometido a radiación se crean defectos e imperfecciones en su estructura. El arreglo espacial de defectos y su naturaleza después de haber sido irradiado es la base de lo que constituye el llamado "Daño por radiación".

Dentro de lo que sería la interacción de la radiación con la materia, tendremos:

- Los rayos Gamma.
- Partículas Beta
- Partículas Alfa
- Neutrones

En este apartado solo se tratará la interacción de los neutrones, que es el tipo de radiación a través de la cual se intentó producir daño en el material.

El daño producido por neutrones es, de lejos, el más importante desde el punto de vista del cambio en las propiedades de los materiales en un reactor nuclear.

Los neutrones son partículas sin carga que pueden penetrar la nube electrónica de un átomo e interactuar con su núcleo. Como resultado de la interacción, el núcleo puede ser desplazado por este proceso de dispersión elástica, lo que da como resultado la mayor parte de los cambios físicos y químicos de los materiales irradiados.

Daño por radiación neutrónica

El efecto del bombardeo neutrónico sobre un material puede describirse teniendo en cuenta las características siguientes: los neutrones no tienen carga eléctrica, no necesitan sobrepasar fuerzas coulombianas repulsivas y pueden actuar directamente con los núcleos.

Los átomos del blanco pueden ser desplazados de su sitio en las redes por 2 mecanismos

- 1) Una colisión del neutrón con un núcleo, el núcleo no cambia de naturaleza
- 2) El neutrón es capturado por el núcleo produciendo un núcleo compuesto excitado con masa mayor que el original, que es inestable y que decae en unos 10^{-16} s.

Estos procesos se dan a lo largo de una interacción, como se muestra en la Figura 21

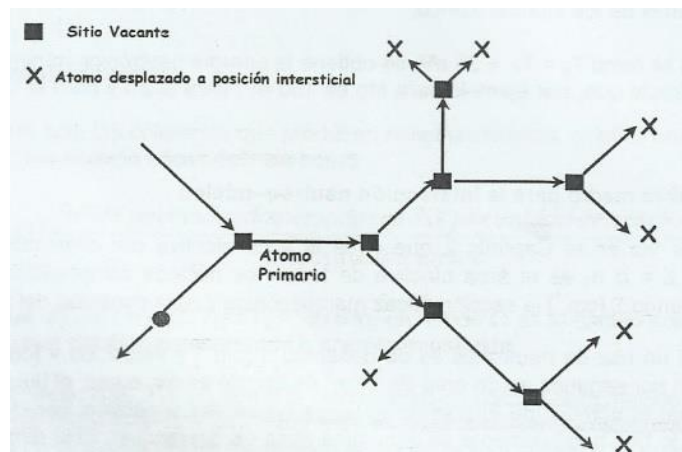


Figura 21 El comienzo de la cascada de colisiones – [46]

En este proceso (Figura 22), la formación del primer átomo colisionado y desplazado (PKA, primary knock-on atom) es equivalente a un par intersticial vacancia y constituye la estructura básica del daño. La totalidad del daño se produce en un tiempo muy corto ($\sim 10^{-13}$ s)

Durante la primera parte de la cascada de colisiones, cuando la energía PKA es todavía alta, las colisiones individuales están relativamente lejos una de otra y el movimiento se puede expresar a través de colisiones binarias individuales. A medida que esta energía remanente va disminuyendo, decrece la distancia entre colisiones, hasta ser comparable con la distancia interatómica.

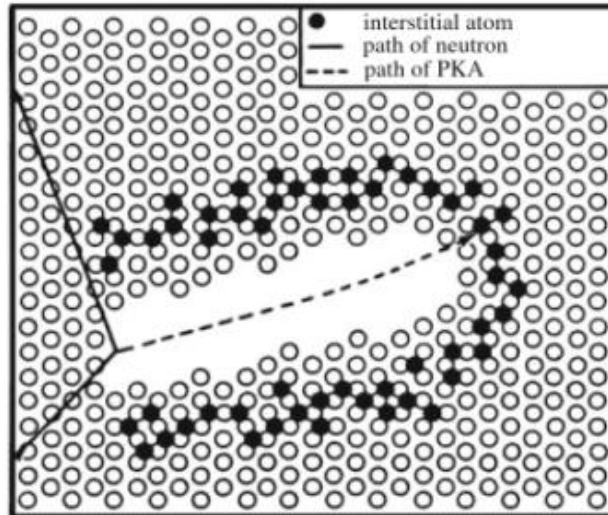


Figura 22 Esquema de la zona desnuda según Brinkman [46]

Una considerable energía se concentra en la parte final del camino del PKA en un intervalo de tiempo muy corto (10^{-13} a 10^{-12} s) y en un volumen muy pequeño (10^4 átomos). Esto lleva a un desarreglo colectivo en esa región y a la formación al azar e irregular de aglomerados de vacancias rodeados por una capa de intersticiales que escapan de la región perturbada (llamada zona desnuda según Brinkman - Figura 23).

Si la energía de la partícula incidente es muy grande, la cascada exhibe tendencia a separarse en subcascadas

Entonces, este proceso lo podemos separar en 2 etapas

- 1) En la primera fase, se produce un movimiento atómico dinámico colectivo; la reubicación se produce al azar. Esta fase transitoria se conoce como pico de desplazamiento.
- 2) Cuando la energía entre átomos durante las colisiones decrece debajo de la energía de umbral para producir un desplazamiento, se disipa como un incremento de las vibraciones atómicas. El correspondiente pico de calor se denomina pico térmico, pudiendo alcanzarse localmente el punto de fusión.

El posterior desarrollo de la cascada suele llamarse fase de relajación y sigue después que el pico de desplazamiento llega al equilibrio térmico y a la formación de una cuasi-distribución de defectos en la región dañada. En la fase final ocurre el colapso de la cascada, resultado de un cierto número de mecanismos, entre ellos el termotransporte (vacancias) y el movimiento de intersticiales a lo largo de los gradientes de temperatura y concentración.

En principio se debe tener en cuenta que gran número de propiedades de los metales se modifica por la acción de los neutrones rápidos, es decir, aquellos capaces de producir desplazamientos en cantidades considerables.

Es frecuente encontrar variación de propiedades en función del flujo integrado de neutrones (fluencia neutrónica).

Efecto de la radiación sobre las propiedades

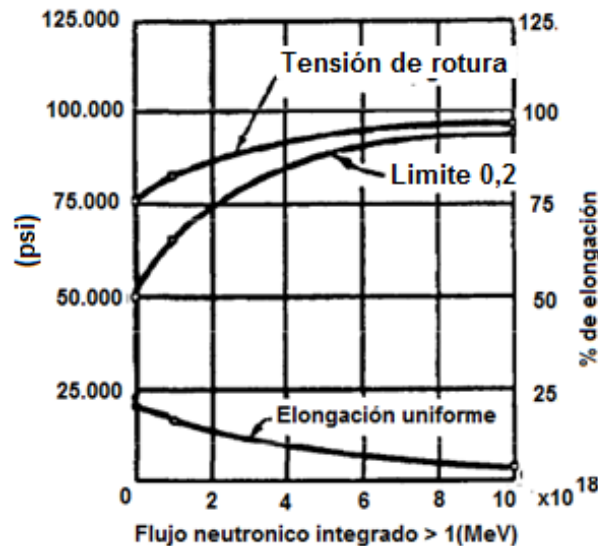


Figura 23 Efecto de la radiación sobre las propiedades mecánicas en función del flujo neutrónico, Acero al carbono A212b [45]

Los ensayos de tracción muestran que la radiación neutrónica produce un incremento en el Tensión de Rotura y en el Limite 0,2, junto con un detrimento de la ductilidad del material estudiado, según se ve en la Figura 23

Acompañando este incremento se encuentra un aumento de la dureza del material debido a la gran formación de dislocaciones y defectos puntuales que produce la radiación.

Por lo expuesto anteriormente, el estudio del daño por radiación se vuelve de vital importancia para todas las piezas sometidas a daño neutrónico. En particular se debe comprobar el desempeño de dichas piezas en forma exhaustiva.

El carburo de silicio es considerado una buena opción para aplicaciones nucleares de microelectrónica y mecánicas por ser un material de alta/baja conductividad térmica (dependiendo del proceso de manufactura), alta tensión de ruptura, alta dureza, resistente a la radiación [44]

1.5. Métodos de caracterización del depósito

A continuación, se realizará una breve descripción de los distintos métodos de caracterización de los depósitos empleados en este trabajo.

1.5.1. Desgaste [32]

En el caso del ensayo de desgaste, se emplea un sistema como el que se observa en la Figura 24. Para este ensayo, se emplea un carro móvil y un indentador con bola de acero de entre 1 a 20 μm , el objetivo de usar este tipo de indentador es de no rayar la superficie por la presión aplicada sino el de generar una tensión sobre el recubrimiento.

El ensayo se realiza a carga constante aplicando sobre una superficie de la misma una carga superficial similar a la que recibirá en servicio, luego se realizará un movimiento cíclico sobre la superficie a fin de ir desgastando la misma, la ruptura se dará a una cierta cantidad de ciclos de desgaste y dará una idea de la vida útil del recubrimiento como protección de la pieza frente al desgaste.

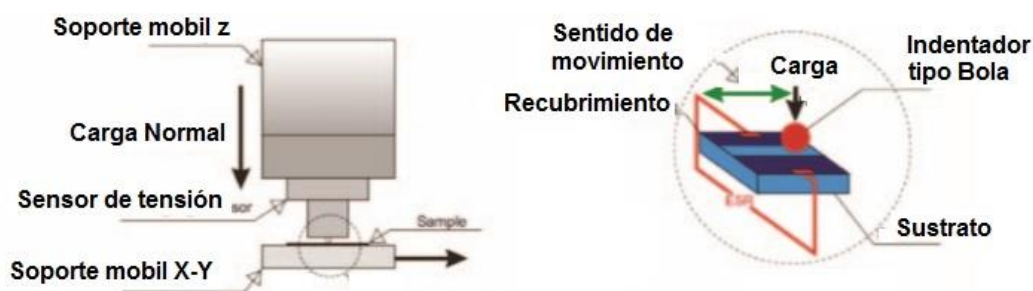


Figura 24 Esquema de un sistema de medición del desgaste [32]

En el ensayo, junto con la medición de cargas aplicadas, se medirá la emisión acústica del sistema, dicha emisión definirá el punto de ruptura del recubrimiento.

1.5.2. Ensayos de adherencia

Los ensayos de adherencia más conocidos son:

- ✓ Tape test – ASTM D3359 [12].
- ✓ Abrasión test [13]
- ✓ Bend test [14].
- ✓ DirectPull off method [15]
- ✓ Láser spallation test [16]
- ✓ Scratch test [17]
- ✓ XRD [18]
- ✓ Térmico [19]

En el presente trabajo solo se explicarán los ensayos de tape test y de scratch test, ya que son los que fueron accesibles durante el mismo.

Tape test; Sin lugar a dudas es el ensayo más fácil de implementar para estimar la adhesión de un recubrimiento, y uno de los métodos empleados de mayor antigüedad.

Una cinta adherente de buena calidad (al menos 10 g de fuerza para poder desprenderse del sustrato) de 25 mm, se pega a la superficie recubierta y se la retira moderadamente ($t = 1s$), se obtienen tres resultados posibles.

- 1- No se retira ningún depósito
- 2- Se retira parte del depósito
- 3- Se remueve todo el depósito

Este test se emplea como parámetro mínimo para los recubrimientos, y se aplica a los casos de baja adherencia. Con lo que, si el recubrimiento es de mala calidad, inmediatamente se puede determinar empleando una cinta adhesiva; si se desprende material el depósito es de mala calidad.

Si el recubrimiento es de calidad media, puede medirse con este test un parámetro comparativo de cuantos espacios vacíos se observan en el microscopio, en el patrón como el que se observa en la Figura 25

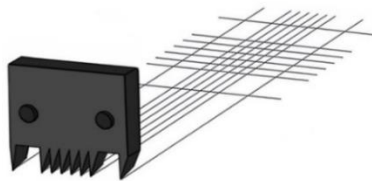


Figura 25 Patrón empleado en el método tape test [12]

De esta manera uno puede cuantiar la calidad del recubrimiento, y en los casos límites, se determina que está fuera del rango de medición del mismo. Para el caso en que se retira todo el depósito, el recubrimiento es de muy mala calidad y debe revisarse todo el proceso.

Para el caso en el que no se retira ningún cuadrado ni se observan defectos debido a la aplicación de la cinta adhesiva, el depósito es de buena calidad y se debe usar algún método que permita aplicar cargas mayores, como ser usar el método del Scratch test.

Scratch test; En este test, una punta de acero ó de diamante (0,003 – 0,005 cm de radio) es arrastrada a lo largo de la superficie del depósito, a medida que se emplea una carga que se incrementa gradualmente hasta el punto en que la superficie del depósito se raya. Un esquema del dispositivo empleado se observa en la Figura 26

La carga crítica a partir de la cual la superficie se rompe se lo considera como medida de la adherencia de este a la superficie. Este ensayo se consideró semi

cuantitativo hasta que Benjamín y Weaver [21] encontraron una forma simple de cuantiar la relación entre la carga crítica y la adhesión de la película [20].

Un análisis detallado de los ensayos mostró que la acción de la punta sobre la superficie deviene en una deformación plástica del sustrato, y que esta deformación produce una fuerza de cizallamiento sobre la interfaz film-sustrato, en el borde de la región de ruptura, producida por la punta de indentación.

Entonces se puede estimar la relación entre la carga y la adherencia a través de la fórmula (4)

$$F = \frac{a \cdot P}{\sqrt{r^2 - a^2}} \quad (27)$$

En donde

$$a = \sqrt{\frac{W}{\pi \cdot P}} \quad (28)$$

W = Carga crítica

r = Radio del indentador

F= Es la carga de lateral debida a la deformación

a = Es el radio del círculo de contacto.

P = Es la dureza del sustrato

Para poder aplicar este método se debe tener un espesor mínimo de 80 nm, y la carga no depende directamente de las propiedades mecánicas de los materiales a estudiar, sino que a la naturaleza de la interfaz film-sustrato [20].

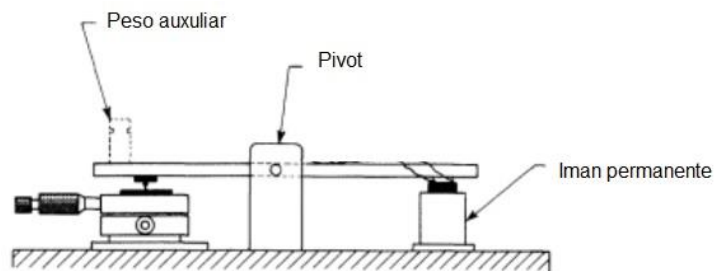


Figura 26 Esquema del equipo empleado en el ensayo scratch test

2. Desarrollo experimental

2.1. Puesta a punto de los procesos de plasma

Durante el desarrollo de la tesis se ensayaron procesos de crecimiento de SiC mediante el uso de la técnica de "deposición química asistida por plasma" (PACVD). Para ello se tuvieron en consideración 4 casos.

Procesos

En el desarrollo de esta tesis, se hizo necesario implementar cuatro procesos de deposición hasta obtener los resultados buscados, siendo los mismos:

Los procesos mencionados son los siguientes:

1. Deposición sobre muestras de aluminio Camplo, muestras individuales de geometría redonda en reactor tipo horizontal.
2. Deposición sobre muestras de acero inoxidable AISI 316 con 9 muestras separadas con reactor vertical (geometría redonda).
3. Deposición sobre muestras de acero inoxidable AISI 316 de 9 muestras juntas y de 12 muestras juntas con reactor vertical (geometría redonda).
4. Deposición sobre aluminio Camplo de 25 muestras juntas con reactor vertical (geometría cuadrada).

En el primer proceso, se encontraron problemas de oxidación en las muestras y falta de repetibilidad en el mismo, por lo que se lo desechó pasándose a un segundo proceso.

Segundo proceso: en el mismo se comprobó que en el caso de utilizarse muestras redondas, se observaba falta de uniformidad en el recubrimiento, razón por la que también fue desechado.

Tercer proceso: se mejoró la homogeneidad del recubrimiento al juntar las muestras y disminuir el espacio entre muestras, aun así, no resultó ser satisfactorio.

En el cuarto proceso se obtuvieron los resultados esperados en cuanto a uniformidad y repetibilidad de resultados, adoptando el mismo como proceso definitivo para la obtención de los recubrimientos buscados.

A continuación, se describen los distintos ensayos sobre el proceso de deposición de SiC, y se pormenorizan los inconvenientes de cada uno de los mismos, estudiando y detallando las modificaciones efectuadas, hasta llegar a un procedimiento con el que se obtuvieron resultados repetitivos y de las características buscadas.

Se debe aclarar que los procesos 1 y 4 fueron realizados en aluminio Camplo, mientras que los procesos 2 y 3 fueron realizados en un acero inoxidable AISI 316. Esto se debe a que se propuso a ambos materiales como objeto de estudio para esta tesis, ya que ambos eran de interés nuclear. Inicialmente se comenzó con aluminio y después se colocaron las muestras de acero inoxidable debido a que estas muestras ya se encontraban mecanizadas en el laboratorio, y se estaba poniendo a punto el proceso (ambos materiales poseen buena adherencia para el proceso empleado, y por experiencia previa, se sabe que los diferentes materiales del sustrato no van a afectar las características del recubrimiento).

Durante el desarrollo de la tesis los expertos del área de reactores sugirieron que el acero inoxidable puede tener elementos que poseen un decaimiento demasiado largo para poder realizarse en el tiempo de una tesis de maestría, razón por la cual fue descartado este material. Sin embargo, los procesos 2 y 3 ya habían sido ensayados y no fueron repetidos con aluminio dado que ambos dan resultados similares.

En el laboratorio se dispone de 2 equipos con capacidad de vacío distinta, el primero es un reactor de tubo horizontal (reactor tipo horizontal), el cual alcanza un vacío máximo de 10^{-1} mBar (si bien una bomba mecánica llega a 10^{-3} mBar, por diseño el reactor nunca alcanza vacíos superiores a este). El segundo es un equipo de metalización en alto vacío con capacidad de hasta 5×10^{-6} mBar (posee una bomba difusora); debido a los resultados del proceso 1, que se detallan más adelante, se consideró adaptar el segundo a fin de poder realizar los depósitos con mayor repetitividad (a este se lo llamará reactor tipo vertical por poseer un tubo de vidrio en posición vertical).

Durante la planificación del trabajo de tesis se decidió recubrir 50 muestras de las cuales 25 iban a ser irradiadas y 25 no; se planificó 5 tipos de ensayos sobre el recubrimiento, empleando 5 muestras por cada tipo de ensayo. Cada ensayo iba a ser realizado con muestras irradiadas y con muestras no irradiadas para su comparación.

Se puso gran énfasis en el desarrollo del proceso de deposición, para poder asegurar la repetibilidad del proceso, y que el recubrimiento depositado tuviese la misma calidad y características en todas las muestras, a fin de que los ensayos sobre diferentes muestras pudiesen compararse.

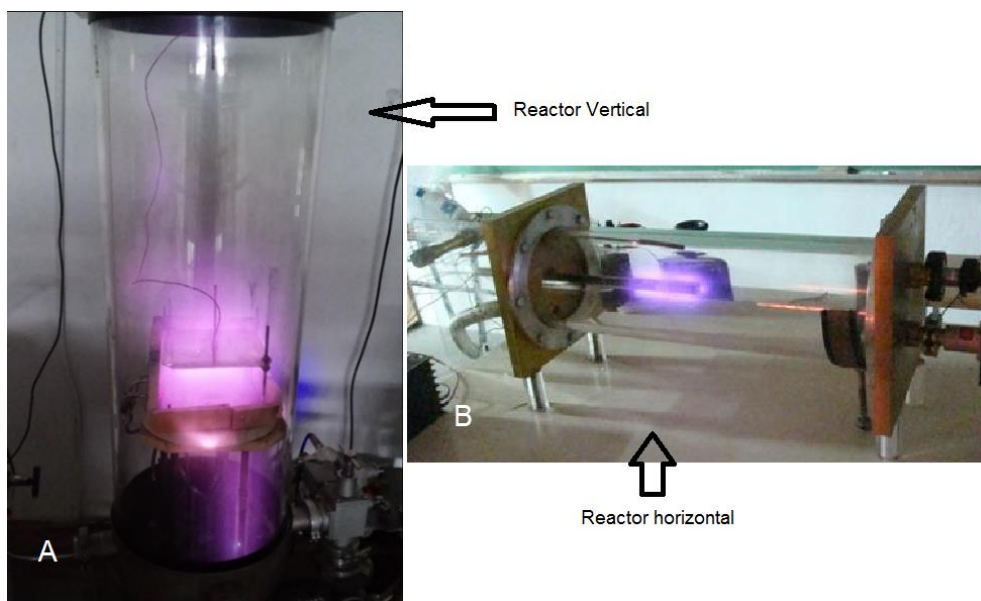


Figura 27 A - Se observa el reactor vertical funcionando en un proceso de deposición

B - Se observa el reactor horizontal funcionando en un proceso de deposición

Debido a esto, se llevaron a cabo las experiencias proceso 1, 2, 3 y 4 que permitieron producir las muestras de la Figura 46, 2 veces, dando el total de 50 muestras que fueron las esperadas para el desarrollo de la tesis.

Lamentablemente, solo pudieron irradiarse 3 muestras por falta de tiempo de reactor; debido a ello, no hubo repetición de ensayos, ni estadística de medición. Las mediciones de caracterización de los depósitos como ser las de XRD, FTIR y SEM solo se realizaron sobre muestras no irradiadas.

También estaba contemplado para la tesis el desarrollo de recubrimientos de nitruro de silicio. Debido a que se dispuso de poco tiempo de reactor para el carburo de

silicio, se realizó únicamente la irradiación sobre éste, descartando la posibilidad de realizar otro tipo de recubrimiento, con lo que se redujo significativamente el tiempo de conclusión del trabajo planificado.

Un detalle a considerar antes de comenzar a describir los procesos sobre la geometría de las muestras, es el siguiente: inicialmente se consideró una geometría redonda por ser la de más fácil manufactura, sin embargo, como se muestran en los procesos 2 y 3, esta geometría presenta el inconveniente de afectar la homogeneidad del depósito, y debido a ello, se decidió realizar una prueba con muestras cuadradas las cuales dieron los resultados esperados.

2.1.1. Proceso 1 - Deposición de muestras de Aluminio Camplo, muestras individuales de geometría redonda en reactor tipo horizontal

Este primer proceso se realizó en el reactor de geometría horizontal que se observa en detalle en la Figura 27-B y la Figura 28; para el mismo, se seleccionó un aluminio tipo Camplo con las siguientes características [3].

CAMPLO Aluar 2005 T3, Para maquinado de Alta Productividad

Camplo es un producto diseñado en aleación Al-Cu-Pb, trefilada y envejecida naturalmente. Su actual denominación 2005 - T3 surge de los códigos para aleación y temple internacionales (AA) y nacionales (IRAM). Cubre los requisitos de producción de piezas por maquinado, en especial por torneado, combinando dos características fundamentales: Excelente maquinabilidad y alta resistencia mecánica

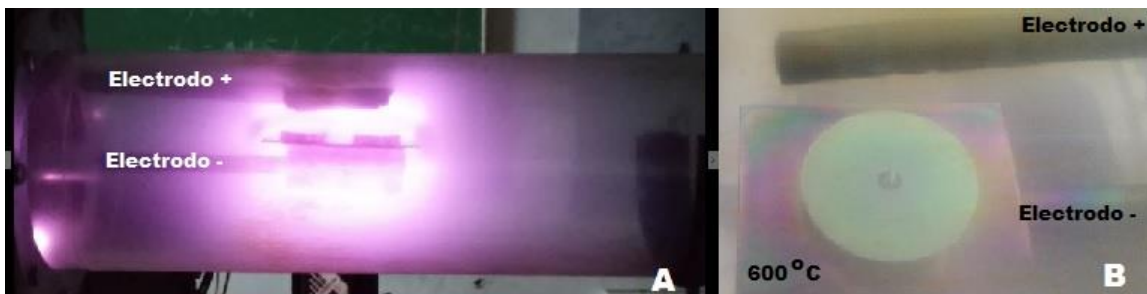


Figura 28 A - Se observa el reactor horizontal funcionando en un proceso de deposición de SiC desarrollado en el Laboratorio de plasma de Haedo

B - Se observa el detalle del mismo, para el caso de una muestra de geometría redonda

El esquema del sistema empleado para este proceso se observa en la Figura 29; en éste se observa que en el reactor se inyecta gas, 'argón'.

Este gas se emplea por diversos motivos: uno es el de alcanzar el nivel de vacío buscado (evitando el ingreso de oxígeno que puede contaminar el proceso), por otro lado, el argón modifica la conductividad del medio permitiendo la circulación de una corriente mayor por el sistema, y por ende produciendo una ionización mayor; asimismo, sirve como agente de limpieza a través de un proceso de Sputtering.

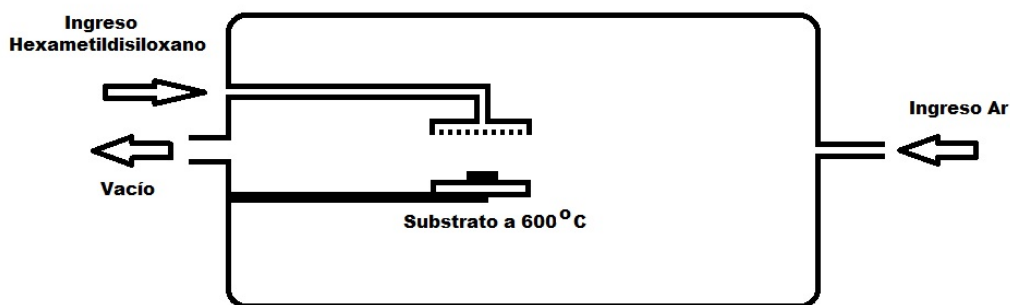


Figura 29 Esquema del equipo de deposición tipo horizontal

Por otro lado, se ingresa en forma gaseosa el Hexametildisilazano (HDMS) [49].

El HDMS viene en forma líquida y se evapora cuando se lo conecta al sistema de vacío, este se inyecta directamente sobre la muestra en fase de vapor, y se ioniza al ingresar al reactor por efecto del campo eléctrico creado entre los electrodos del mismo, como se detalla en la Figura 29. El HDMS (Figura 30) se emplea como gas de reacción, llamado precursor y a partir de este se forma el recubrimiento de SiC.

Formula	Energía de ligadura (eV)
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{N} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	Si-C 3.12 Si-N 3.42 Si-H 3.35 N-H 4.05 C-H 4.31 H-H 4.52

Figura 30 Formula de la molécula HDMS

Este proceso consiste en una descarga tipo Glow, como la que se aprecia en la Figura 28, a partir de la cual se produce una ruptura del HDMS (Figura 30), y mediante a los procesos estudiados en el punto 1.3 de la introducción, se da una recombinación del mismo dando lugar a la formación del recubrimiento de SiC realizado.

El proceso se lleva a cabo a una temperatura de 600 °C, a una presión (de vacío) de 10^{-1} mBar, y colocándose en el reactor solo una muestra cada vez (debido a las características físicas del equipo). Cada deposición requiere un tiempo aproximado de 4 hs (considerando la limpieza, y tareas de preparación previas), dependiendo del espesor del depósito buscado.

El proceso completo de recubrimiento consistió en los pasos que se describen a continuación:

Proceso de preparación de las muestras

1. Corte de la muestra a las medidas especificadas (geometría cilíndrica)
2. Pulido de las muestras hasta grano 1000
3. Lavado con H₂O
4. Lavado con Solución 1 a 60 °C durante 15 min (Elimina óxidos)

5. Lavado de posibles residuos con H₂O
Para el procedimiento de limpieza se empleó la solución 1 que se detalla a continuación

Solución 1: Ácido nítrico 40 ml
 Amoniaco 10 ml
 H₂O 200 ml

Proceso de deposición

6. Se coloca y alinea la muestra en el reactor
7. Se realiza vacío hasta 10⁻¹ mBar y se calienta hasta 500°C
8. Se limpia el precursor HDMS(l) (para eliminar una sobrepresión inicial)
9. Se inyecta Ar (P=3x10⁻¹ mBar)
10. Se enciende el plasma a con un campo de 900V alterno
11. Se inicia la inyección del HDMS (P=6x10⁻¹mBar) por 2 Hs
12. Se cierra el flujo de precursor y se apaga el calefactor (enfriamiento natural)

Durante el proceso de deposición, se emplea un campo paralelo al flujo del gas precursor, mientras que el barrido del mismo con argón se encuentra perpendicular al campo; con esta configuración el flujo de gas sobre la muestra es turbulento.

A pesar de que el gas presenta un flujo turbulento sobre la muestra para las condiciones dadas, los mecanismos de transporte del sistema [28], corresponden a uno en el cual el flujo de especies iónicas se encuentra dominado por el campo aplicado y no por la inhomogeneidad del flujo de los gases.

Resultado del proceso 1

En la Figura 31 se aprecian los resultados de deposición para 6 depósitos realizados mediante el proceso 1.

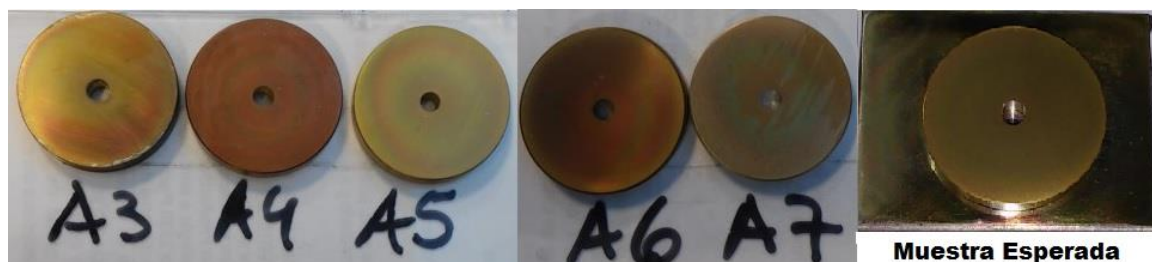


Figura 31 : Se observan distintos resultados de depósitos de SiC en el proceso 1

En las muestras A4 y A5 (Figura 32) se aprecia un crecimiento concéntrico, que no coincide con las líneas de pulido (las cuales se aprecian claramente en la muestra A3) o un crecimiento caótico, por ende, corresponde a la geometría asociada al mecanismo de crecimiento del SiC sobre el sustrato, que es de simetría radial.

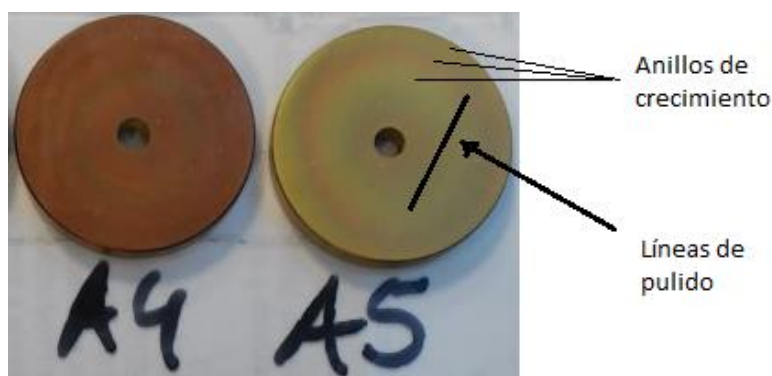


Figura 32 : Depósitos de SiC para las muestras A4 y A5 en el proceso 1. – Crecimiento diferencial

Por otro lado, podemos enumerar una serie de inconvenientes de esta tanda de depósitos que requirieron de la modificación del tipo de reactor empleado, y el procedimiento.

- 1) En la Figura 33, muestra A7 se observa un desprendimiento del depósito realizado, esto corresponde a una mala limpieza del sustrato, este problema es bastante común en recubrimientos superficiales y estéticos; se soluciona mejorando o siendo más estricto en el proceso de limpieza de muestras.

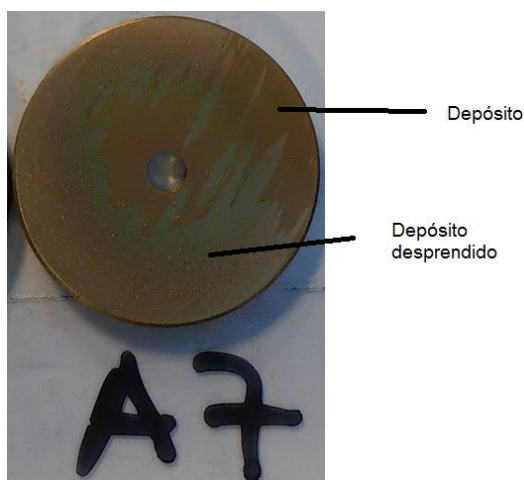


Figura 33 : Depósito de SiC muestra A7, en el proceso 1. Desprendimiento del recubrimiento.

- 2) En la Figura 34, A3 se observa un defecto de crecimiento en el depósito, que no es un problema de adherencia (mencionados en el punto 1.2.3).

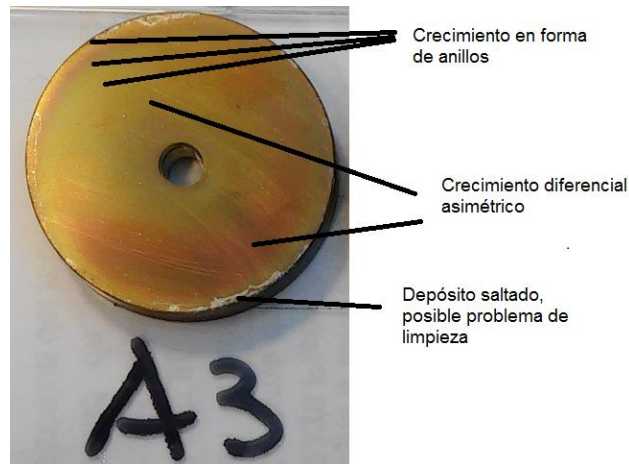


Figura 34 : Depósito de SiC muestra A3, en el proceso 1. Múltiples fallas del recubrimiento.

Esto se puede deber a:

- Un problema de calentamiento (falta de homogeneidad o de temperatura)
- Falla en el campo aplicado para esta muestra (si es menos intenso la corriente de Ar domina el proceso)
- A un pequeño incremento en la corriente de Ar debido a fluctuaciones en la presión de entrada del gas (una falla en la reguladora nuevamente puede generar un dominio del flujo de Ar sobre el campo).

Cualquiera de estos defectos, generan una falla en el crecimiento del depósito de SiC (u otro empleado). Por este motivo se rediseñó el sistema de deposición, modificando su configuración geométrica.

- 3) Se observa en la Figura 31, que todas las muestras presentan una opacidad visual, dicha opacidad se puede asociar a un pequeño porcentaje de oxígeno presente en la cámara durante el proceso de deposición.

Este oxígeno presente produce una contaminación del depósito con óxidos de silicio, que se van a encontrar presentes en la estructura del SiC, en alguna de las formas conocidas de defectos cristalinos.

De esta manera se debió incrementar el nivel de vacío a fin de mejorar las características del depósito y del plasma empleado, también veremos que permite realizar un procedimiento de limpieza extra sobre las muestras, mejorando significativamente la calidad del recubrimiento.

- 4) Se observa en la Figura 35 un problema de picado, que se identificó como un problema con la dureza del agua.

Inicialmente se empleaba agua de la canilla para eliminar los restos de las soluciones desoxidantes empleadas, sin embargo, luego de analizar por EDAX las muestras, se observó un residuo de calcio producto del agua empleada. Por este motivo se modificó la misma y se empleó agua desionizada de 18 MΩ para los siguientes recubrimientos.

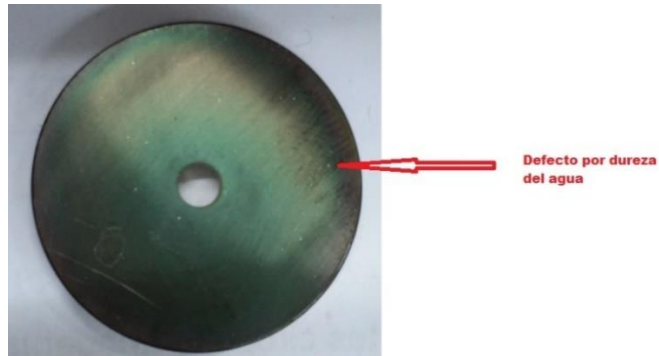


Figura 35 : Defecto por dureza del agua de limpieza.

Por otro lado, en la Figura 36, se observan los resultados de la deposición de SiC a diferentes tiempos para el proceso 1. Se observa que a 2,5 hs el depósito es completamente opaco, y además se observa una falta de adherencia del SiC sobre el sustrato, con lo cual, se encontró el límite de crecimiento potencial del SiC sobre el aluminio.

También se observa que se puede conseguir un crecimiento adecuado para este tipo de reactor, sin embargo, obtener muestras repetitivas para ensayos de laboratorio es casi imposible debido a la falta de control sobre los parámetros del mismo. Estos controles de proceso se detallarán en los sucesivos ensayos de crecimiento.

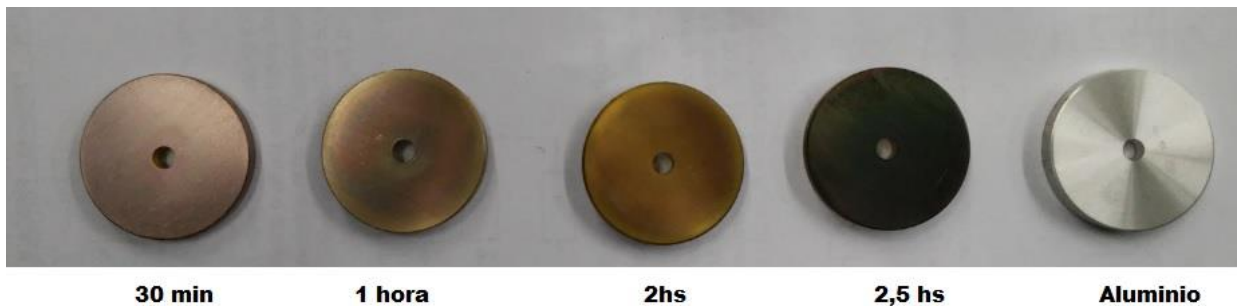


Figura 36 : Deposición de SiC sobre aluminio a diferentes tiempos.

(En la Figura 36 se observa un cambio de color en los diferentes depósitos, este efecto se debe a la interferencia de la luz por lámina delgada)

2.1.2. Proceso 2 - Deposición sobre muestras de acero inoxidable AISI 316 con 9 muestras separadas con reactor vertical (geometría redonda).

Debido a los problemas encontrados en el proceso 1, se decidió modificar el reactor siguiendo los siguientes lineamientos:

1. Se considera que el sistema de calefacción del reactor horizontal es demasiado pequeño (de dimensiones similares al tamaño de la muestra);

esto pudo afectar los resultados de la muestra A3 (Figura 34); Además este sistema solo puede entregar 650 °C; considerando ambas cosas se planificó un sistema de calefacción que pudiese soportar hasta 800 °C, y que las dimensiones del calefactor superasen las de todas las muestras colocadas.

2. Debido a la opacidad observada en las muestras realizadas (Figura 36), se consideró que las mismas podrían estar teniendo depósitos de óxido de Silicio (esto se analiza en el punto 3.2.1, en la Figura 50 y la Figura 51). Por este motivo, se decidió adaptar el equipo de metalización que nos permitirá alcanzar vacíos superiores; también se tuvo que desarrollar un sistema de ingreso de gases con control de flujo.
3. Tomando en consideración el problema observado en la muestra A3 (Figura 34), se decidió que, además del sistema de calefacción, se debía modificar el sistema de generación del campo de plasma; para tal fin se dispuso de placas paralelas aisladas eléctricamente y que fuesen compatibles con el sistema de vacío. También se modificó la fuente de alimentación adicionando sistemas de control mejores que los empleados en el proceso 1.

Los parámetros de diseño requeridos son

1. Sistema de calefacción de al menos 800 °C
 2. Sistema de alto vacío (10^{-5} mBar)
 3. Sistema de generación de plasma homogéneo
 4. Sistema de ingreso de gases con mezcla externa y flujo perpendicular al campo
 5. Sistema de control de corriente.
-
1. Sistema de calefacción de 800 °C

Como se menciona previamente, a fin de obtener un depósito adecuado se rediseñó el sistema de calefacción.

Para el rediseño de este sistema se deben tener ciertas consideraciones: el equipo empleado en el proceso 1 trabaja con un vacío de 10^{-1} mBar (vacío medio a bajo), mientras que el nuevo equipo (el del proceso 2) trabaja con un vacío de 10^{-5} mBar (alto vacío).

Los sistemas de alto vacío presentan el fenómeno de desgasificación* en los materiales que se encuentran sometidos a éste, por tal motivo, los elementos a emplear dentro del sistema no deben ser susceptibles a dicho fenómeno (debiendo ser lo más compactos y libres de porosidad). Si se emplease alguno de estos materiales que desgasifican, el sistema nunca alcanzará el vacío requerido para el proceso, a pesar de disponer de bombas que sean capaces de alcanzar estos valores.

**(Desgasificación: extracción de gases existentes en el interior o exterior de los materiales).*

Por otra parte, se debe considerar que en vacío no existe la convección, por lo cual solo se podrán emplear sistema de calefacción que empleen como método de transmisión de calor, la radiación o la conducción.

Durante las primeras pruebas realizadas se emplearon lámparas de IR (infrarrojo); Las mismas presentaron resultados prometedores ya que alcanzan la temperatura adecuada, sin embargo, se observó que son de difícil implementación en un sistema de alto vacío (por cuestiones físicas y geométricas).

Por ello, se consideró el uso de calefactores de resistencia eléctrica; Estos se fabricaron en el laboratorio, debido a que los distintos proveedores locales emplean usualmente materiales que suelen estar sujetos a la desgasificación.

Inicialmente, se consideró colocar una placa de grafito entre la resistencia de calefacción y las muestras (Figura 37), esto se consideró debido a que la gran conductividad térmica del grafito conseguiría una homogeneidad térmica.

Dicha placa tenía las dimensiones de 250 x 250 x 0,3 mm (espesores mayores a 0,3 mm no dan los resultados térmicos esperados).

Luego de algunas pruebas, ésta tuvo que desecharse, debido a que el grafito disipa una gran cantidad de calor por radiación al resto de la cámara; motivo por el cual, se recalentaban las distintas partes del equipo, además se sobre exigía el elemento calefactor (el alambre de la resistencia se quemaba luego de 8 usos o menos). Si bien cabe destacar que para la deposición, el grafito cumplió su objetivo y se apreció una homogeneidad térmica muy alta en el sistema.

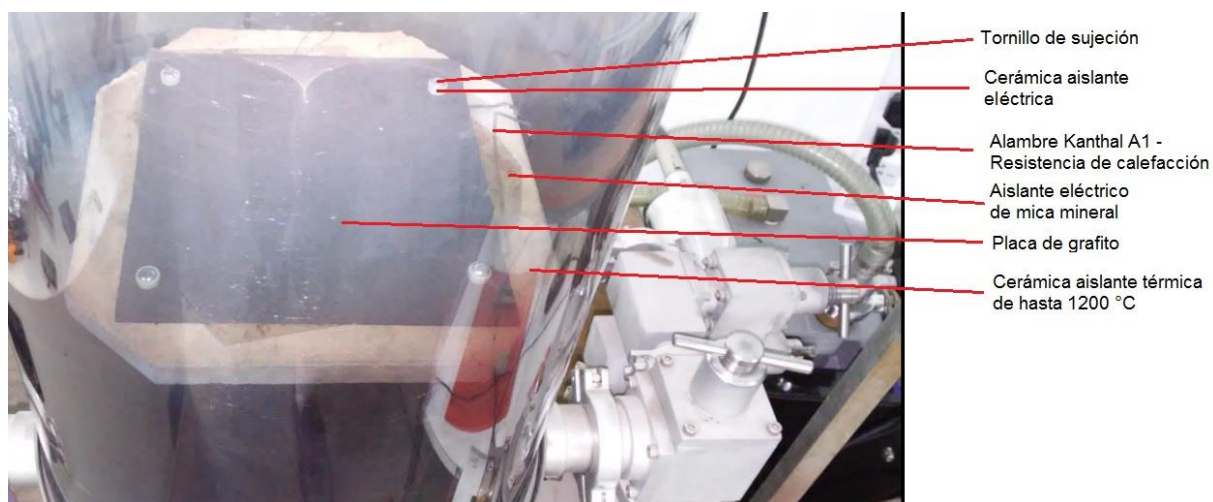


Figura 37 : Sistema de calefacción a resistencia eléctrica de hasta 800 °C

Para la deposición se terminó empleando una chapa de acero inoxidable, que si bien no es tan buena como el grafito a la hora de homogeneizar térmicamente el sistema, no produce los inconvenientes asociados al grafito (fragilidad, inercia térmica), y además posee mejores propiedades mecánicas.

2. Sistema de alto vacío (10^{-5} mBar)

Para el desarrollo del sistema de alto vacío, se reacondicionó un equipo de metalización por alto vacío que se encontraba disponible en el laboratorio.

Se acondicionaron:

- Puertos de entrada de gases
- El sistema de control de acceso de gases
- El acceso de línea eléctrica para controlar el elemento calefactor
- Línea de medición para controlar la temperatura con una termocupla tipo k
- El sistema de acceso de alta tensión

Todos estos sistemas fueron desarrollados en el laboratorio debido al inconveniente de la limitación de importaciones observadas durante los años de trabajo de esta tesis, ya que, si se esperaba a que lleguen las partes adecuadas para dicho trabajo, los tiempos de tesis se hubieran prolongado al menos un año más.

3. Sistema de generación de campo homogéneo

Para el sistema de generación de plasma homogéneo (simplifica la física del proceso estudiado en el punto 2.1.1), se modificó la fuente de alimentación de AC a una de DC, y se incrementó el valor nominal de la tensión alcanzada de 0,9 kV a 2 kV a fin de poder trabajar en sistemas de alto vacío.

Para conseguir esto se empleó un duplicador de tensión en cascada de 3 etapas y un Variac como elemento de control, como se esquematiza en la Figura 38

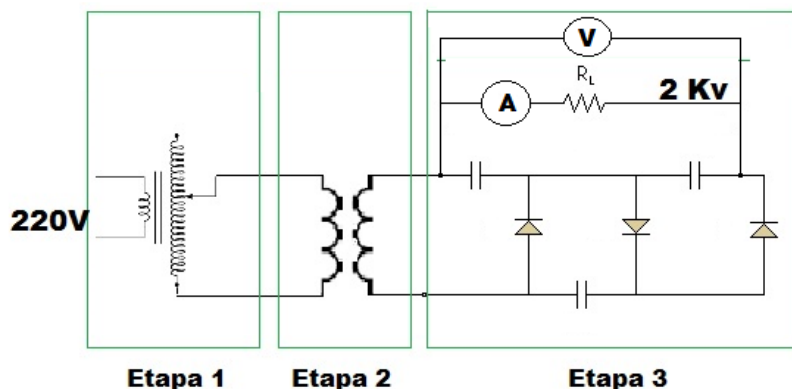


Figura 38 Diagrama esquemático de la fuente de alimentación de 2 Kv empleada

En la Figura 38, se puede observar que la fuente de alimentación se encuentra comprendida en por 3 etapas

- La etapa 1 comprendida por un Variac, el cual nos provee de una tensión de salida regulable entre 0 v y 220 V
- La segunda etapa tendremos un transformador duplicador de tensión que nos lleva de 220 V a 480 V
- La tercera etapa tendremos un sistema multiplicador de tensión de etapa múltiple que rectifica y permite llegar a tensiones de al menos 2 Kv.

- Además, se agregó una etapa de control de tensión y de corriente con instrumentos de aguja (esto instrumentos analógicos se seleccionaron debido a que las fluctuaciones del plasma producen un retorno de alta tensión sobre los instrumentos, lo cual devenía en la rotura de los mismo; los instrumentos de aguja resisten mejor este tipo de fluctuaciones)

Esta tercera etapa se emplea por 2 motivos, el primero nos permite trabajar con alta tensión sin la necesidad de transformadores pesados y costosos, pero además nos permite regular la tensión de salida dentro del sistema de baja tensión (cosa que es mucho más simple que realizarlo en el sistema de alta tensión).

El agregado de la etapa de control de la corriente (controla la velocidad de deposición), es crucial para el proceso de deposición ya que se tendrá valores de corriente distintos a una misma tensión aplicada entre las placas del sistema. Cuando se hace ingresar 2 gases distintos Ar y luego HDMS cambia la conductividad del medio, esta diferencia de corriente modifica los parámetros de deposición.

4. Sistema de ingreso de gases con mezcla externa y flujo perpendicular al campo

En el caso del sistema de gases, se observó que las direcciones del flujo del sistema original, (punto 2.1.1, Figura 29) eran perpendiculares, y esto generaba un flujo turbulento sobre las muestras. En general este flujo no afectaba a las deposiciones de SiC; sin embargo, en ciertas condiciones de trabajo el sistema se veía afectado y generaba depósitos no uniformes sobre las mismas.

Para ello se propuso el esquema de flujo que se detalla en la Figura 39, en el mismo se observa en la imagen A la disposición que inicialmente se adoptó, con una ventana de inspección para poder determinar si el proceso se estaba llevando a cabo adecuadamente, y un sistema de confinamiento del plasma que optimiza el proceso de deposición.

El sistema de confinamiento se realizó con ladrillos refractarios por 4 razones

- 1) Mejora la performance térmica del sistema
- 2) Incrementa el tiempo de residencia de los iones en la zona de deposición (confina el gas en el mismo y evita perdidas por los laterales del sistema que se aprecia en la Figura 37)
- 3) Es compatible con el sistema eléctrico del equipo, i.e. es aislante eléctrico
- 4) Presenta un proceso de desgase compatible con sistemas de alto vacío.

En la Figura 39, B y D se observa un detalle del flujo de gases del sistema, en el mismo se observa que el flujo de gas es perpendicular al campo de la descarga Glow, pero debido a que la disposición del sistema de vacío respecto de la ventana de inspección genera un flujo preferencial sobre una zona de las muestras, esto produce un depósito no uniforme a lo largo del dispositivo. Esto se observa claramente en Figura 39 – D en la que se puede apreciar una diferencia entre los depósitos de la derecha, respecto de los de la izquierda.

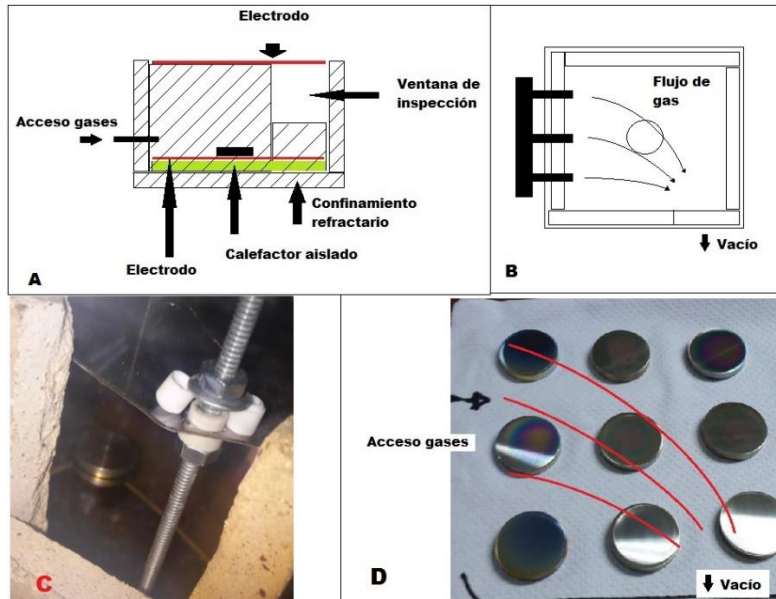


Figura 39 Diagrama esquemático del flujo de gases empleado en las pruebas iniciales del proceso 2 del nuevo sistema de deposición

En la Figura 40, se observa el esquema modificado para que el flujo de gases se encuentre orientado en función del sistema de vacío. En el mismo se agregaron 2 elementos, una ventana de inspección (de vidrio de boro, permite trabajar a temperaturas de 600 °C) y para restringir el flujo de gas en la dirección perpendicular al sistema de vacío y así evitar zonas preferenciales de deposición, y se agregó una cerámica agujereada tipo panal de abejas, que permite un flujo lo más suave o laminar posible, una vez entrado en régimen el sistema.

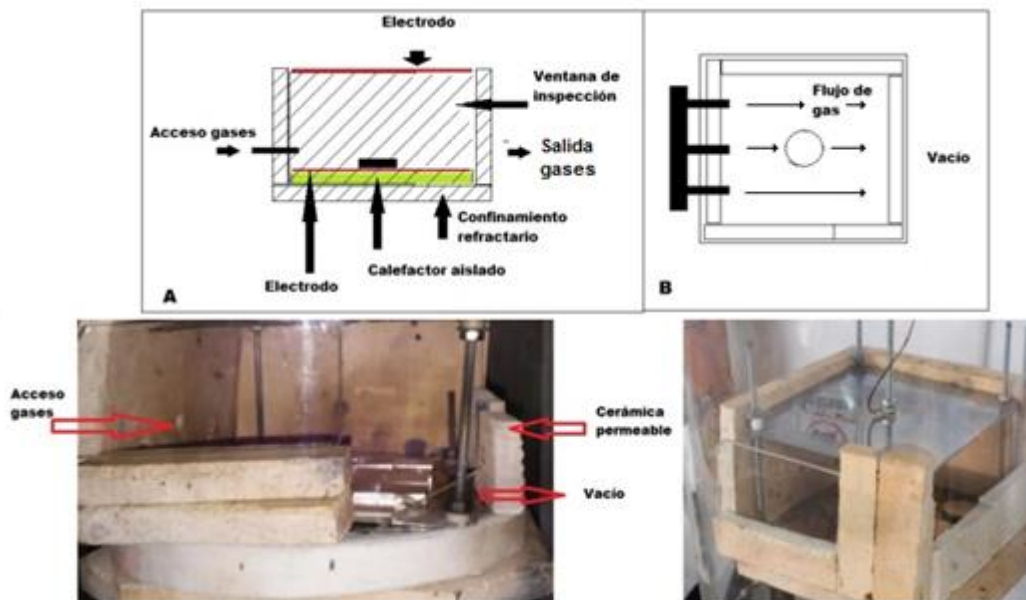


Figura 40 Diagrama esquemático del flujo de gases empleado en el experimento 1 del nuevo sistema de deposición

5. Sistema de control de corriente

En la Figura 38 se observa el diagrama esquemático del sistema electrónico de control desarrollado para llevar a delante las deposiciones. En el mismo se observa el agregado de un amperímetro para el seguimiento de la intensidad de la corriente que circula por el sistema de deposición.

La corriente que circula por el sistema es proporcional a la cantidad de moléculas ionizadas dentro del plasma [28], motivo por el cual se hace necesario buscar un parámetro físico que permita determinar la cantidad de especies ionizadas que se van a encontrar dentro del mismo, a fin de controlar la tasa de crecimiento de la película estudiada.

Esta mejora se propuso durante el proceso 1; cuando se realiza plasma con Ar la intensidad de la descarga poseía una cierta intensidad lumínica, luego se ingresa el HDMS y esta intensidad se redujo a la mitad aproximadamente. Esto se debe a que el ingreso de HDMS modifica la resistividad del sistema, modificando la corriente que circula por el mismo.

En virtud que la tasa de deposición es controlada por la corriente que circula por el plasma [28], entonces, tomando como variable de control el voltaje aplicado entre placas e incorporando el control de corriente, se pudo compensar la variación en la tasa de deposición, que es producto de las fluctuaciones en el ingreso de gases al sistema.

Cuando aparece una fluctuación de gas en la entrada del sistema de inyección (que puede ser debido a una mayor tasa de evaporación del precursor, o por variación en la presión del argón, el sistema es muy sensible a ello) se compensa incrementando o reduciendo la corriente del mismo, pudiendo hacerse esta compensación de forma electrónica y casi instantánea, dando lugar a plasmas mucho más estables y controlados.

Recubrimiento de nuevas muestras

Una vez finalizadas las modificaciones al sistema físico, se diagramó la nueva metodología de recubrimiento. Dentro de esta nueva metodología se modificó el proceso de limpieza de las muestras a depositar a fin de mejorar la adherencia del depósito sobre el sustrato y mejorar la calidad del recubrimiento.

El nuevo procedimiento de deposición se detalla a continuación

Proceso de preparación de las muestras

1. Corte de la muestra a las medidas especificadas (geometría cilíndrica)
2. Pulido de las muestras hasta grano 1000
3. Lavado con H₂O
4. Lavado con solvente de grasas
5. Lavado de posibles residuos con H₂O
6. Lavado con alcohol (remoción de solvente)

7. Lavado de posibles residuos con H₂O
8. Secado con secador de pelo

Proceso de recubrimiento

9. Se colocan las muestras en el reactor
10. Inicia proceso, vacío hasta 10⁻⁵mBar y temperatura 200 °C
11. Limpieza del precursor, HDMS(l) (para eliminar una sobrepresión inicial)
12. Inyección de Ar (P=3x10⁻³mBar)
13. Inicia el plasma a con un campo de 1400V DC (limpieza con Ar)
14. Reducción del vacío a 3 x 10⁻² mbar, Caudal de Ar (P = 3x10⁻¹ mbar)
15. Inyección del precursor (HDMS, P=6x10⁻¹mBar) por 2,5 Hs
16. Fin del proceso, cierre del flujo de precursor y procedimiento de apagado (enfriamiento natural)

Comparando los procedimientos empleados, podemos observar que en el proceso 2, se eliminó el uso de soluciones ácidas para la limpieza de las muestras; se procedió a hacer una limpieza con Ar que elimina los restos metálicos posibles y los óxidos superficiales también (la limpieza en “seco” con gases no deja residuos producto de precipitados).

Se procedió a realizar el depósito sobre 9 muestras de inoxidable, en este caso separadas, como se observa en la Figura 41.

Como se mencionó previamente, se emplea inoxidable en vez de aluminio por tener resultados similares en depósitos de SiC. También se separaron las muestras porque originalmente se consideró que la separación entre estas iba a evitar la superposición de las líneas de campo del plasma.

En la Figura 41 se muestran los resultados de esta prueba, en ella se observa un depósito homogéneo en volumen i.e. todas las muestras poseen crecimientos similares, sin embargo, se puede apreciar una estructura de anillos de crecimiento en cada muestra, a medida que el crecimiento avanza.

Debido a la disposición geométrica y a la forma de las muestras se produce una inhomogeneidad del campo, observándose una mayor concentración de líneas de en los bordes de las muestras.

En la región de mayor concentración de líneas de campo se observará un crecimiento preferencial del recubrimiento, como se puede apreciar en la Figura 41, y como se detalla en la Figura 42, en esta se puede apreciar el efecto de interferencia correspondiente a diferentes espesores.

Es oportuno mencionar que la coloración de la Figura 41 y Figura 42 fue adaptada para su mejor visualización, y mejorando su contraste.

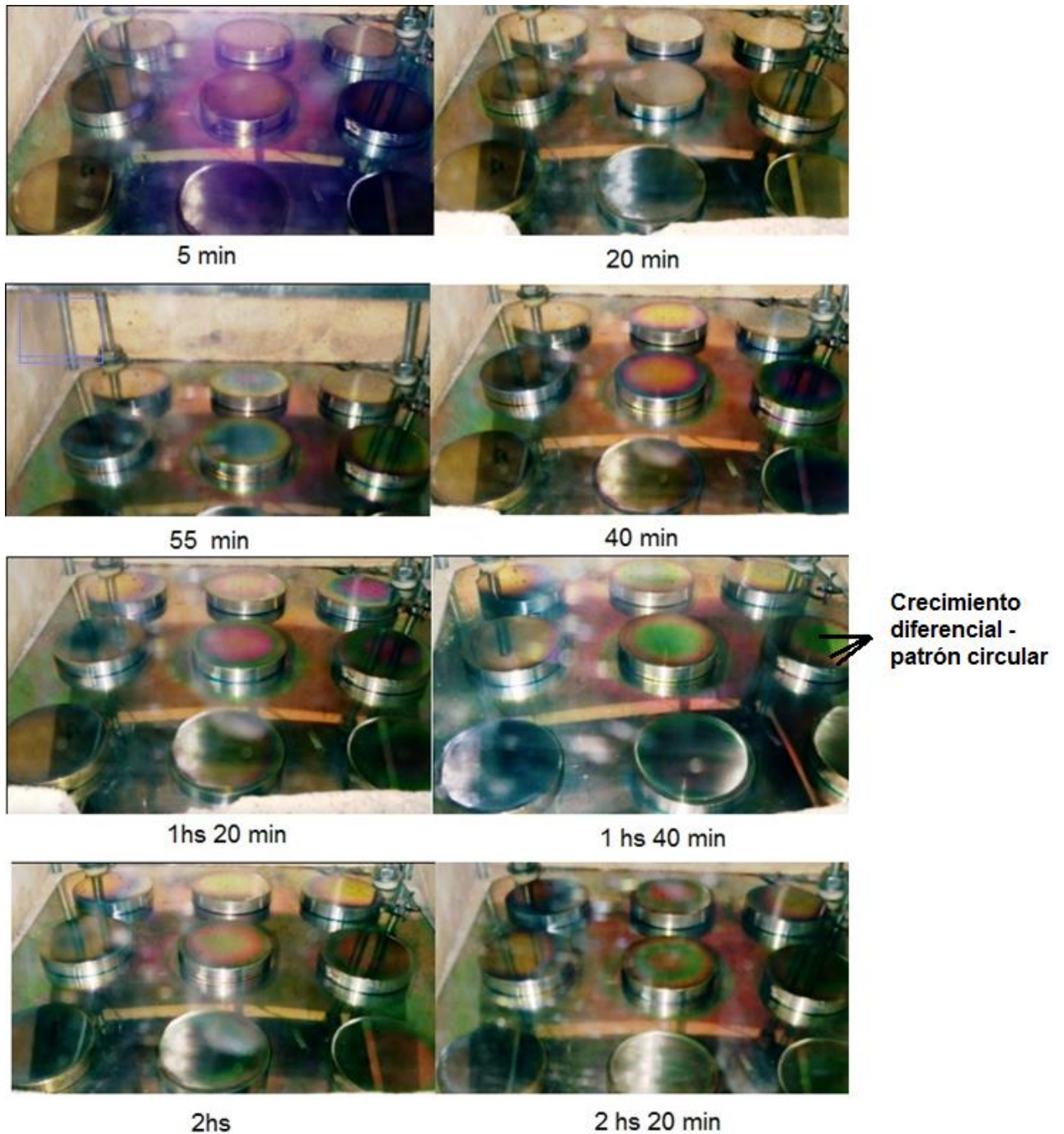


Figura 41 Se observa el comportamiento de las muestras durante el segundo proceso ensayado.

Puede llegarse a objetar que la cinética de la reacción puede afectar el crecimiento de la deposición, y que la geometría no debería haber afectado el patrón de deposición o que es un efecto de segundo orden. Para que esto fuese cierto, debería observarse un patrón similar en las distintas geometrías estudiadas (procesos 2, 3 y 4) esto no fue observado.

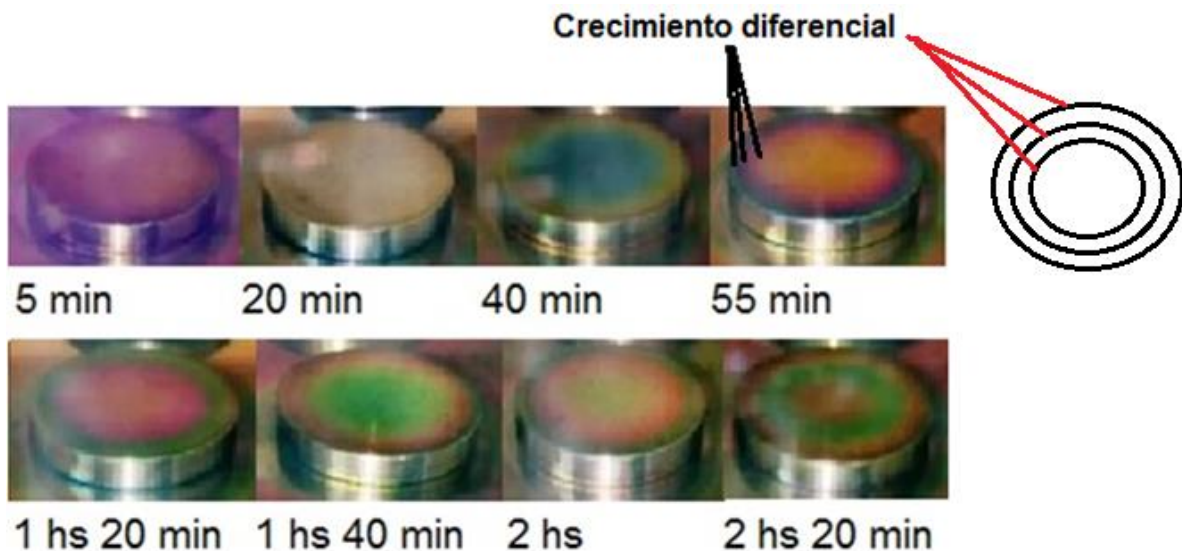


Figura 42 Se aprecia el detalle del proceso de crecimiento del recubrimiento para la muestra central – Proceso 2, Figura 41

Otro detalle que se destaca es que este patrón de interferencia repetitivo nos permite determinar (aproximadamente) el espesor depositado de las muestras mediante la técnica de Fizeau [51]. Midiendo la distancia entre 2 colores iguales (cuando el patrón se repite) se puede estimar el espesor, que en este caso es de 400nm aproximadamente.

2.1.3. Proceso 3 - Deposición sobre muestras de acero inoxidable AISI 316 de 9 muestras juntas y de 12 muestras juntas con reactor vertical (geometría redonda)

Como se detalló en 2.1.2 (proceso 2), se observa que el crecimiento del depósito es uniforme a lo largo del nuevo sistema empleado, o sea, todas las muestras poseen el mismo patrón de crecimiento a lo largo del reactor, independientemente de su ubicación dentro del mismo.

Se puede apreciar en el proceso 2 que el crecimiento es preferencial en la región de mayor concentración de líneas de campo; para comprobar esta hipótesis se realizaron los depósitos del proceso 3, en el cual primero se depositaron 9 muestras (Figura 43), y luego 12 muestras (Figura 45) en un arreglo más compacto.

Se observa en la Figura 43 que la geometría de las muestras, y su disposición generan una inhomogeneidad del campo electromagnético en la región de mayor cercanía entre estas. Dicha inhomogeneidad produce un crecimiento preferencial en la zona de mayor densidad de líneas de campo electromagnético, que es la zona de los bordes (en forma de cruz en este caso Figura 44).

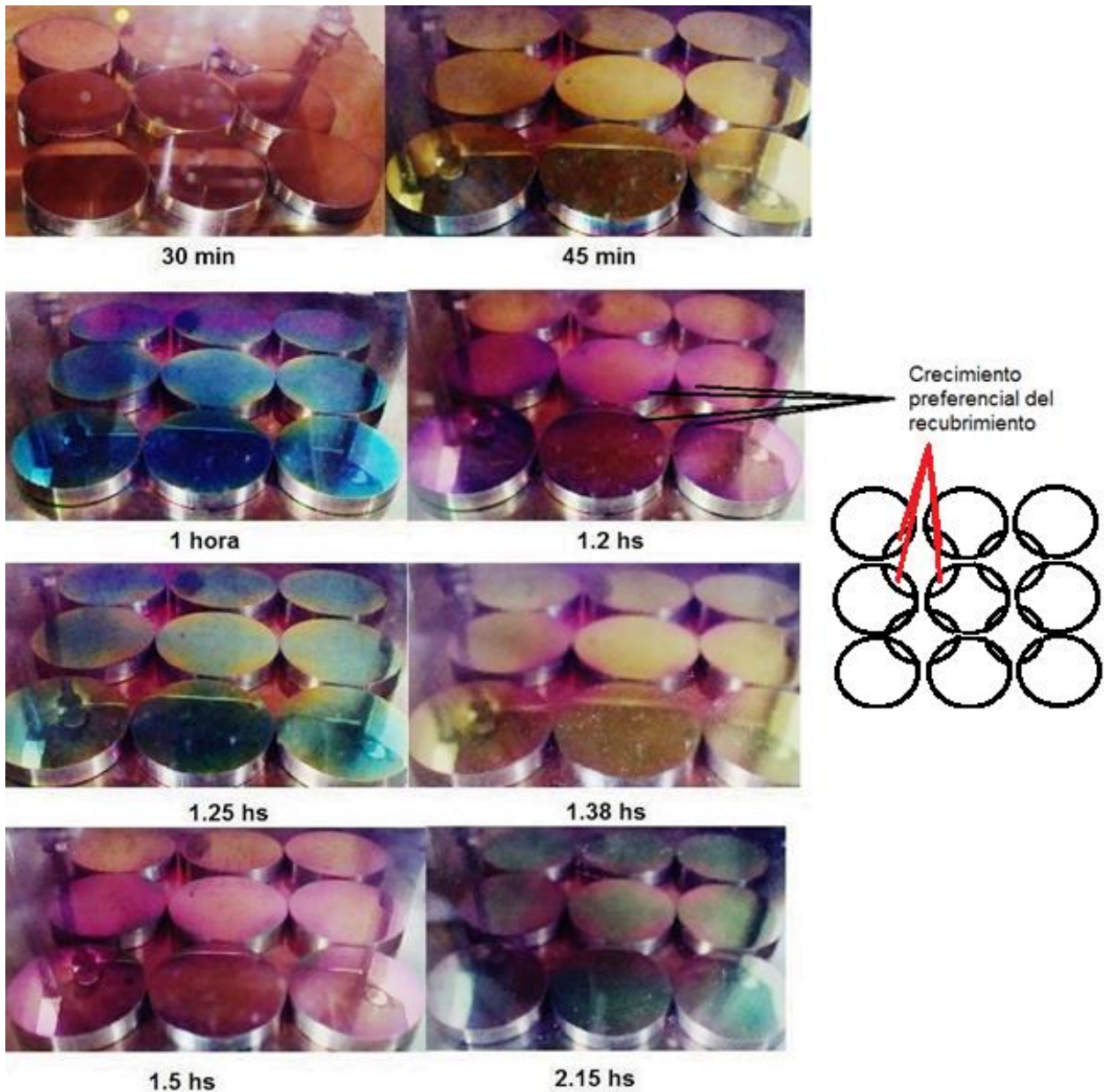


Figura 43 : Se observa el comportamiento de las muestras durante el proceso 3, con 9 muestras

Un detalle que se puede apreciar comparando la Figura 44 (proceso 3), y la Figura 42 (proceso 2) es que a medida que se juntan las muestras las líneas de campo se incrementan en la zona de menor separación entre muestras, como resultado de este incremento, se aprecia un crecimiento preferencial en dicha región.

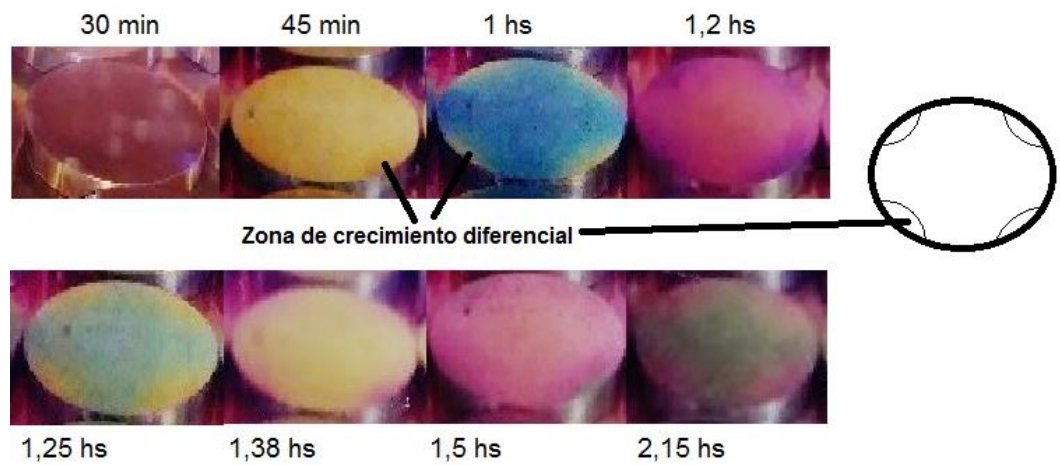


Figura 44 : Detalle de la muestra central de la Figura 43, proceso 3 con 9 muestras

La confirmación de que el depósito en esa zona es mayor que en el centro se puede obtener por simple inspección visual. La secuencia de colores que se obtuvo según el espesor de la muestra es azul, amarillo y rojo [47]. Podemos observar muestras con coloración central azul y bordes amarillos, lo cual demuestra que el borde posee un espesor mayor que el centro de la muestra y confirma la teoría.

(Esta inspección visual se basa en el fenómeno de difracción, y para diferentes colores se aprecia un espesor diferente, esto es cualitativo y puede llegar a dar un orden de magnitud, pero no un valor exacto)

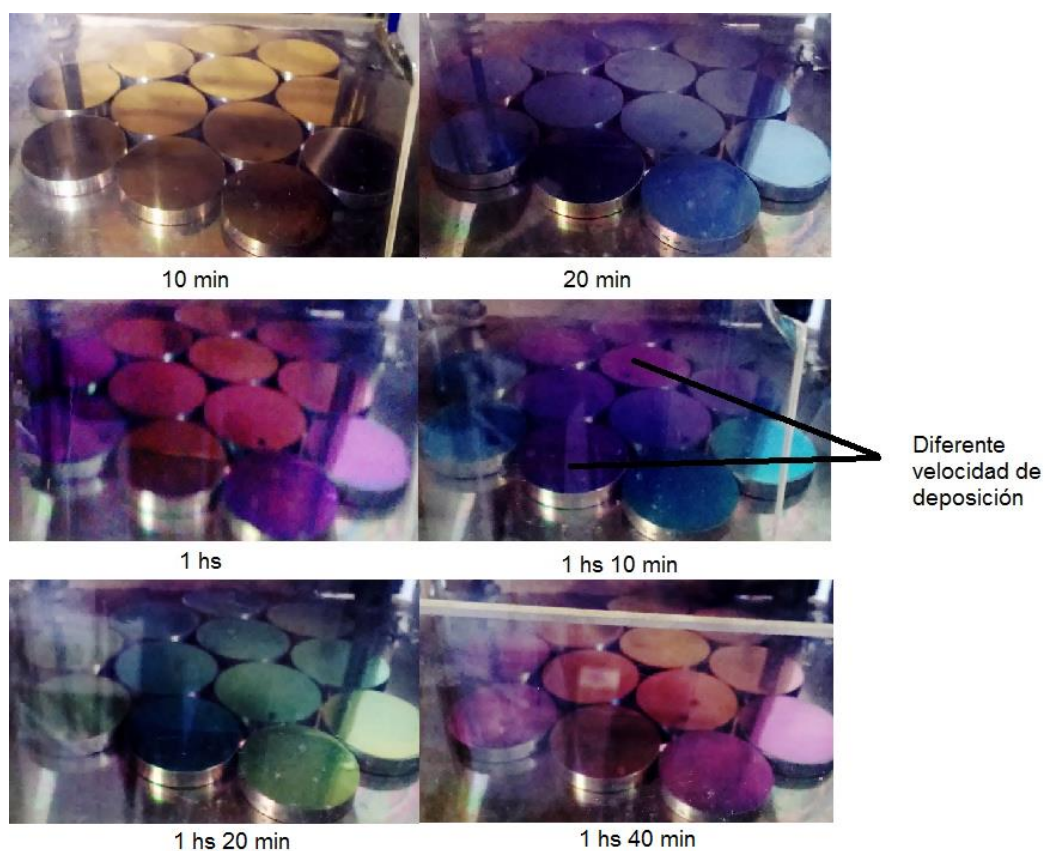


Figura 45 : Se observa el comportamiento de las muestras durante el proceso 3, con 12 muestras juntas

En la Figura 45, podemos observar el resultado del crecimiento de 12 muestras para el proceso 3. Al igual que en el proceso anterior, el de 9 muestras, se observa que en la zona de los bordes el depósito se encuentra en una etapa posterior de crecimiento.

Sin embargo, también se aprecia que a medida que avanza el crecimiento, las muestras dentro del reactor van creciendo en forma despareja a través del mismo. Hasta que, en el punto final se encuentran desfasadas en 1 longitud de onda completa. O sea, aproximadamente 50nm.

Para un depósito robusto esto no representa ningún inconveniente, pero para depósitos de poco espesor esto podría generar problemas. En nuestro caso esto no producirá mayores inconvenientes, sin embargo, se realizarán los próximos ensayos sobre muestras de geometría cuadrada a fin de eliminar completamente el efecto de borde y tener muestras completamente homogéneas.

Como se mencionó al inicio del capítulo, se presentó el inconveniente de que el acero inoxidable posee cromo, elemento susceptible a la activación luego de irradiarse con neutrones, pudiendo dar un decaimiento muy prolongado hasta poder manipular las muestras. Por este motivo se propuso modificar el sustrato a depositar y se consideró un sustrato de aluminio Camplo, el cual posee un tiempo de decaimiento menor que el acero inoxidable.

2.1.4. Proceso 4 - Deposición sobre aluminio Camplo de 25 muestras juntas con reactor vertical (geometría cuadrada)

En el último proceso desarrollado, se empleó una geometría cuadrada que mejora la técnica de deposición en 2 características principales:

- 1) Ocupa la mayor parte del área disponible
- 2) No posee ninguna zona preferencial de líneas de Campo electromagnético

Asimismo, se empleó aluminio para poder realizar los ensayos luego del decaimiento en tiempos razonables para este trabajo. Debido al uso de aluminio, se realizó un depósito a 550°C. Los demás parámetros de deposición los mismos del proceso 3, la única modificación que se efectuó es la geometría de las muestras.

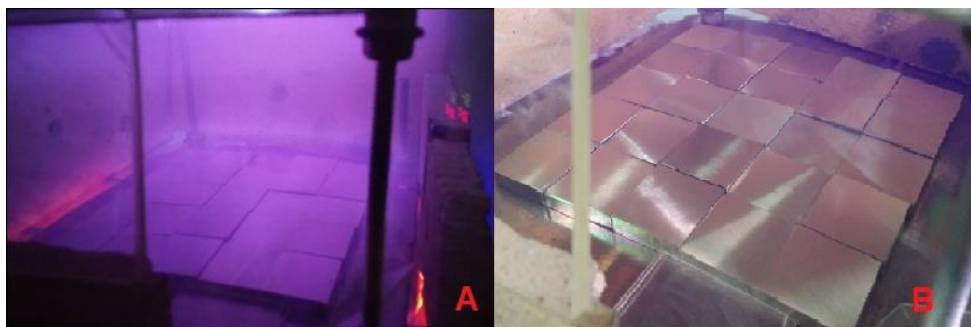


Figura 46 : Se observa el proceso 4 para la deposición del SiC sobre muestras cuadradas de aluminio, A: El plasma de color violáceo B: Las muestras de aluminio recubriéndose.

En la Figura 41 B, se aprecia el proceso de deposición de SiC para muestras de aluminio cuadradas. En este caso, no se aprecia cambio de color durante el crecimiento (la muestra corresponde a 1 hs de proceso).

Acorde a lo que se esperaba obtener, la ausencia de bordes entre muestras mejora la homogeneidad del depósito y previene el crecimiento diferencial de las mismas. Hay que hacer la aclaración de que las muestras finales poseen una pequeña diferencia de coloración, pero no se observó el cambio de color rojo, azul, verde observado en los procesos anteriores.

3. Resultados

3.1. Deposición sobre aluminio Campo de 25 muestras juntas en reactor vertical (geometría cuadrada).

En este capítulo se detallarán los resultados de los ensayos realizados sobre las muestras. Nuevamente se quiere aclarar que solo se pudieron irradiar 3 muestras de las 25 preparadas, en la Figura 47 se detalla las muestras irradiadas.



Figura 47 : Se aprecia las muestras de aluminio antes y después del proceso 4, se detalla que muestras fueron enviadas al reactor para ser irradiadas con neutrones.

En la Figura 46 se observa el detalle del proceso 4, en el mismo se empleó el proceso 2 (2.1.2) para la realización del recubrimiento, este proceso cuatro duró 2,5hs. El espesor alcanzado en este proceso es de 1,1 micrones.

Se puede apreciar la gran uniformidad de las muestras depositadas, a pesar de las pequeñas diferencias de tonalidad presente entre estas.

En el laboratorio de UTN – Haedo se realizaron recubrimientos de SiC sobre distintos materiales, en particular, se realizaron sobre aceros 316 y 304 y sobre diversos tipos de aluminio resultando estos depósitos satisfactorios tanto en adherencia como en desempeño. Por este motivo, se emplearon los materiales sobre los que se tenía experiencia en el laboratorio.

Las muestras fueron irradiadas con un flujo neutrónico de $0,5 \times 10^{12}$ n/cm²seg habiéndose colocado en el loop del criostato; el tiempo de irradiación fue de 70 Hs,

siendo la fluencia total recibida por la muestra fue de $1,26 \times 10^{17}$ n/cm². Las mismas fueron colocadas el 9/9/2015 y se retiraron con menos de 0,2 mrem/h luego de 2 meses. (cuando el personal de seguridad consideró que eran aptas para ser manipuladas).

La temperatura de irradiación fue de 305 °K en promedio, y la energía de irradiación media fue de 2MeV. (Según lo informado por el personal del reactor). El flujo neutrónico y la dosis fue adoptada teniendo en cuenta como referencia [59], a fin de poder producir un efecto real sobre las muestras.

Asimismo, se advirtió al personal de seguridad que las muestras se almacenarían en el laboratorio de UTN – Haedo hasta la finalización de la tesis. Luego serían devueltas para su custodia.

Las posibles aplicaciones son: En el caso del acero se emplearía como elemento estructural, por ejemplo, los recubrimientos de calandria, canales de acceso, etc. Donde podrían llegar a usarse aceros del tipo 316L; en el caso del aluminio, para componentes menores del reactor y accesorios, como cajas contenedoras de elementos a irradiar, etc.

En este trabajo no se buscó realizar un análisis exhaustivo del daño por radiación sobre muestras de SiC, sino que se pretendió ganar experiencia en el tema; con la misma se espera poder proyectar ensayos más minuciosos y extensos que no son posibles en el plazo de una tesis de maestría.

3.2. Resultados de las mediciones realizadas

Para el desarrollo de esta tesis se empleó acero inoxidable y aluminio tipo Camplo A-U4Pb de composición Cu=3,5-5; Mg=0,2-1; Mn=0,1-0,8; Si=0,1-0,8; Fe=0,1-0,8; y trazas de otros elementos, acorde a lo informado en su ficha técnica (en peso porcentual).

3.2.1. Análisis composicional y micro estructural

Análisis de Rayos X

En el presente trabajo se realizó un análisis de rayos X a fin de identificar las fases cristalinas presentes en la muestra. Se obtuvieron los difractogramas para la cara depositada y para la cara sin depósito a fin de poder identificar los picos de difracción correspondientes al depósito.

Para poder identificar tales picos se compararon las muestras sin depósito y las depositadas y los picos resultantes de la resta corresponden a la estructura que se cristalizó durante la deposición. En la Figura 48 se observa el difractograma correspondiente a la muestra de aluminio, detallándose los picos principales de ésta.

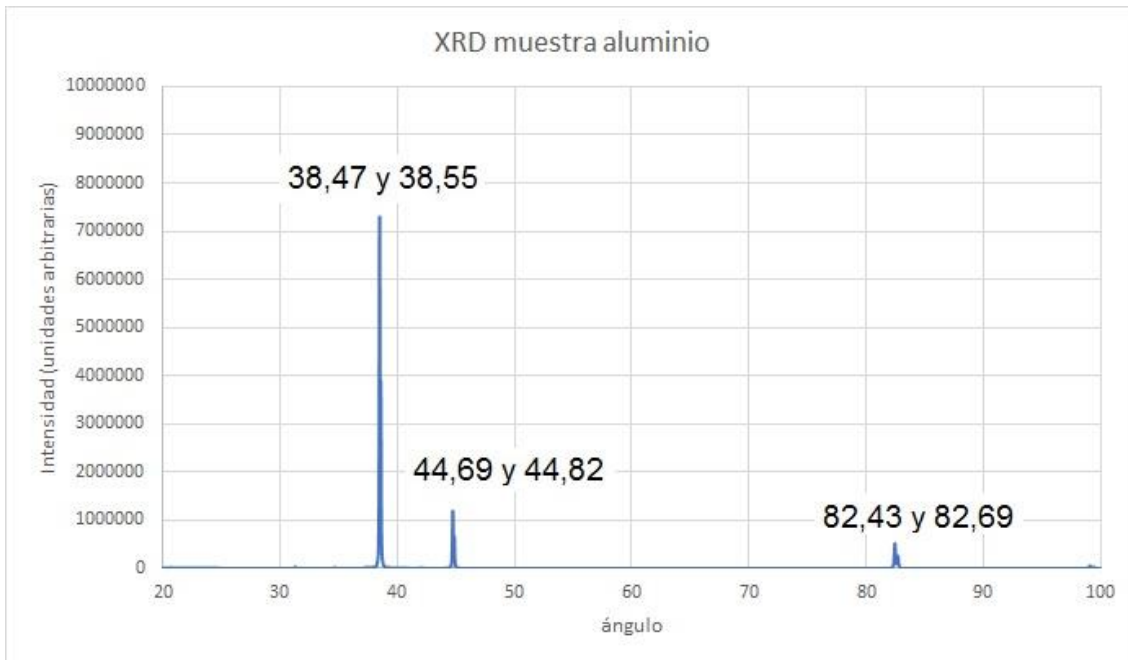


Figura 48 : XRD del sustrato de aluminio, picos principales

A partir de este difractograma se muestra en la Figura 49 la comparación de los picos correspondientes a los difractogramas sustrato vs depósito; esto se debe realizar debido a que los Rx son muy energéticos y al ser el depósito de capa delgada, la mayor parte del mismo corresponde al difractograma del sustrato, teniéndose picos secundarios que corresponden a la estructura presente en el recubrimiento.

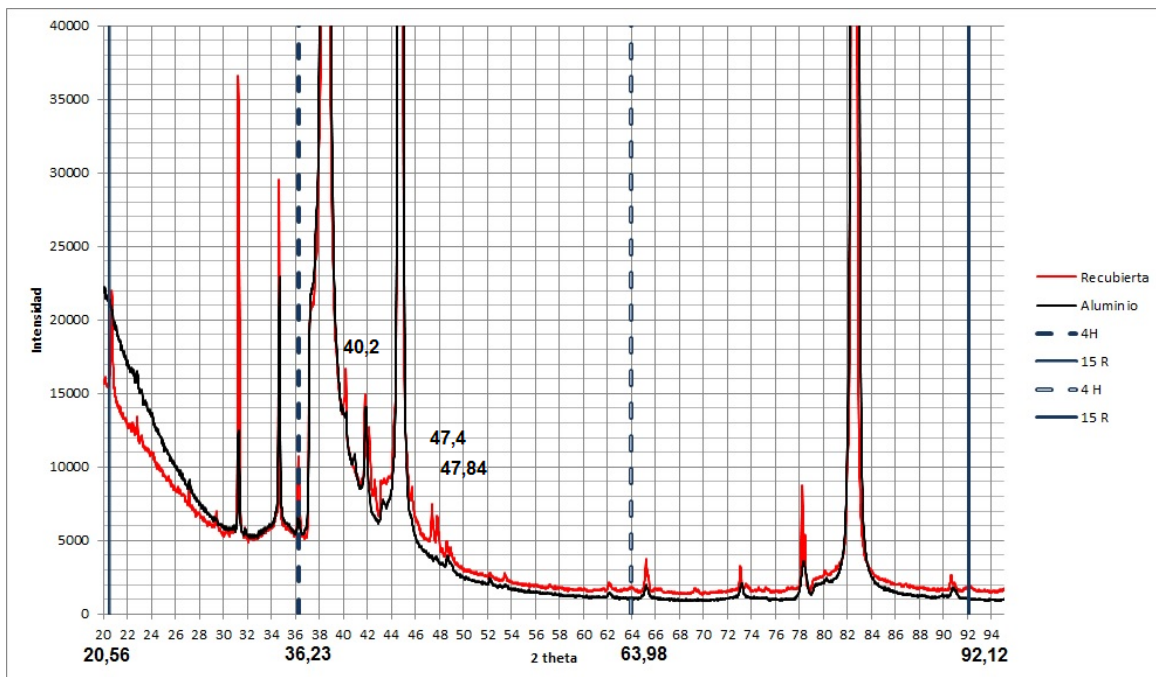


Figura 49 : XRD; Comparación entre el sustrato de aluminio y el depósito

El análisis se realizará en el punto 4.1.1

Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Como parte de la serie de ensayos realizados sobre las muestras, se comparó los depósitos realizados para los procesos 1 y 4, realizadas en el proceso 1 (a vacíos de 10^{-1} mBar, o sea, con contaminación de oxígeno) y en el proceso 4 (a vacíos de 10^{-5} mBar, o sea, sin esta contaminación).

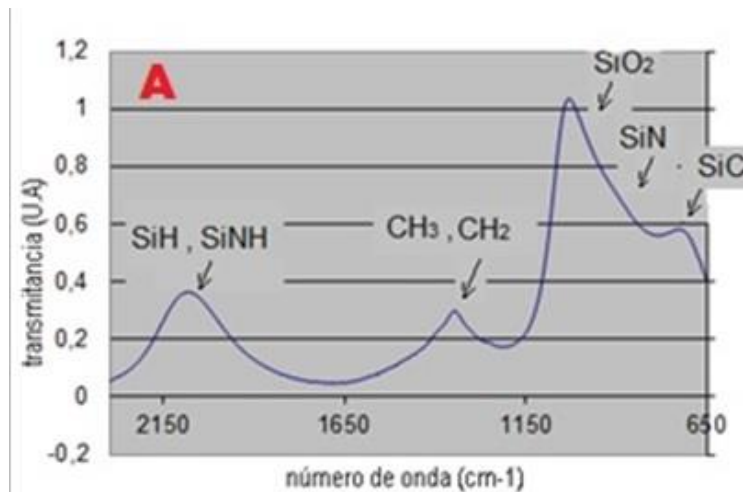


Figura 50 : Se observa el análisis FTIR de la muestra de SiC del punto 2.1.1

Para todas las mediciones relevantes para el presente trabajo se utilizó un espectrómetro Nicolet Mod. MAGNA 560 equipado con un separador de haz de KBr ($7000-350$ cm^{-1}) y un detector de telururo de cadmio y mercurio enfriado con nitrógeno líquido. El software utilizado fue el Omnic. Se registraron espectros IR por transmisión de recubrimientos depositados sobre discos de KBr, utilizando discos sin recubrir como fondo. Cada espectro fue el resultado del promedio de 256 barridos.

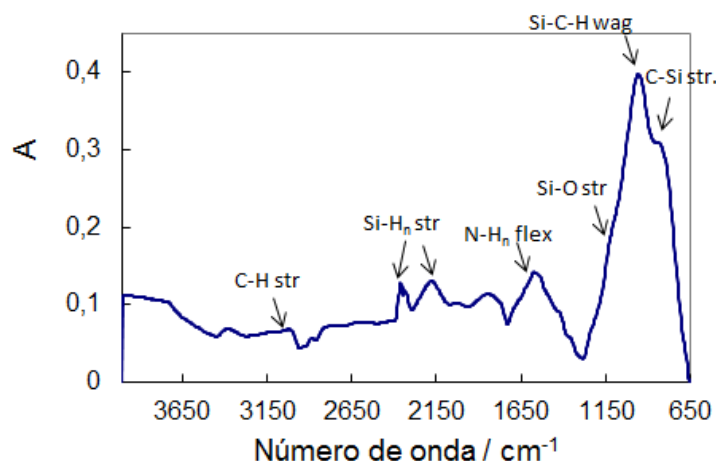


Figura 51 : Espectroscopia FTIR del depósito realizado en el proceso 3.1 [39, 40, 41, 42, 43]

Se observa en la Figura 50, el análisis de espectrometría infrarroja (FITR) realizado sobre la muestra; se puede apreciar en la misma los picos característicos del

SiC y del SiO₂ marcados, y algunos picos correspondientes a alguna adsorción de subproductos del proceso de deposición.

De dicha imagen se puede determinar la presencia del depósito esperado, pero además se encuentran subproductos de la reacción los cuales posiblemente se deben a la baja temperatura de trabajo del reactor para el proceso estudiado.

Microscopía electrónica de barrido

Se realizó una microscopía de barrido electrónico (SEM) a fin de determinar el tipo de crecimiento desarrollado en el proceso.

En la Figura 52 se puede apreciar el detalle de la micrografía SEM del recubrimiento, siguiendo lo expuesto en el punto 1.2.1 de la teoría del crecimiento de Movchan y Demchisin, al ser el proceso realizado dentro de la zona 1, o sea, a una $T_s/T_m < 0,3$ se obtiene una estructura granular.

Por otro lado, dentro de los mecanismos de crecimiento se observa que corresponde al caso A, flujo paralelo y temperatura de substrato baja. Esto se puede apreciar en la morfología superficial plana y los cristales con crecimiento paralelo (que corresponden a dicho caso).

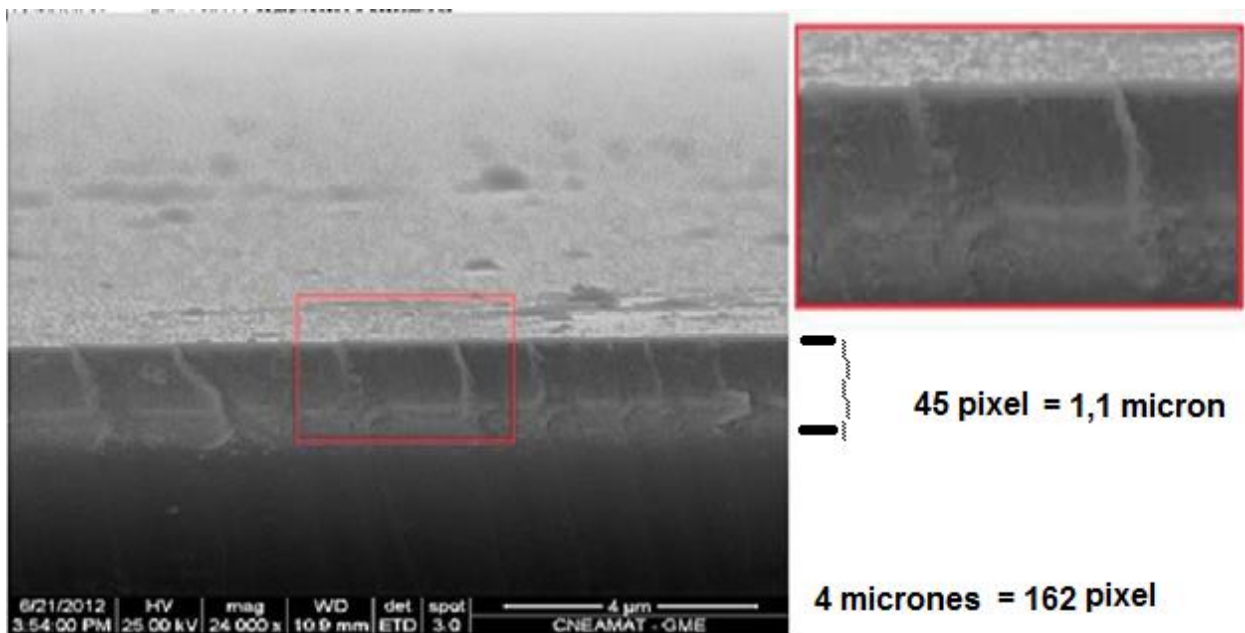


Figura 52 : Microscopía SEM del recubrimiento – con aumento de contraste

Un detalle interesante es que, como se menciona al principio del capítulo, los cálculos de fizeau dan un espesor de unos 500 nm, mientras que la imagen SEM da 1,1 micrones de espesor de recubrimiento. Un posible motivo de esto es que los primeros depósitos, los más finos, pueden no observarse dando por ello un resultado erróneo en la medición.

No se tendrán en cuenta en futuros trabajos estas estimaciones para determinar los espesores de los recubrimientos.

3.2.2. Ensayos tribológicos

Tape test

Dentro de los análisis efectuados durante las mediciones se propuso realizar un ensayo de adherencia básico, (descrito en el punto 1.2.3 de la introducción) a fin de poder determinar las prestaciones del mismo. Acorde con ellos se realizó un ensayo tape test que determina si el depósito es de mala calidad de manera muy económica.

En la Figura 53 se observa el detalle del mismo para una muestra irradiada, se aprecia que no se produjo ningún desprendimiento de película luego de retirada la cinta (para el caso más severo, alta velocidad de remoción).

Del mismo se puede determinar que el depósito es de calidad buena, esto se llega a esta conclusión a partir de la ausencia de desprendimientos del substrato luego de retirada la cinta adhesiva, por tanto, se recomienda realizar el scratch test a fin de determinar un rango de calidad del mismo y comparar el efecto de la radiación sobre la adherencia de la película.

Este ensayo se realizó sobre 2 muestras no irradiadas, y sobre 1 muestra irradiada.

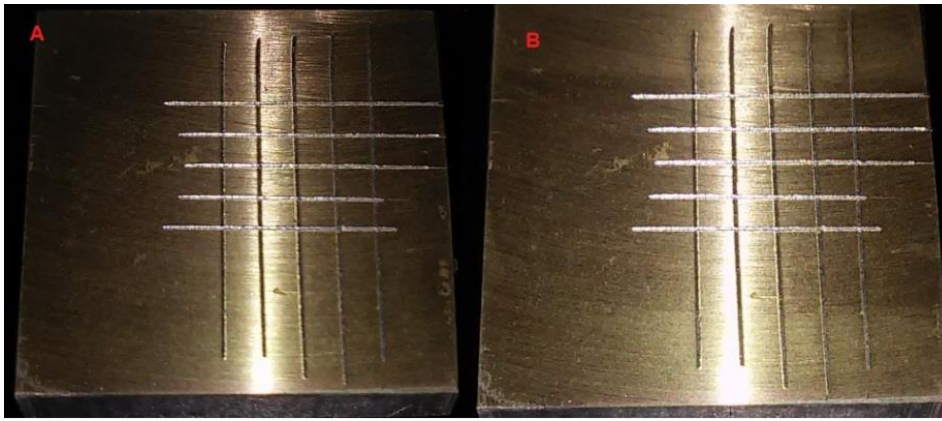


Figura 53 Detalle de la medición de tape test de las muestras irradiadas

A - Antes del ensayo, B – Después del mismo

Para el ensayo se empleó una cinta adhesiva de 25 mm de ancho x 50 mm de largo, se empleó un tiempo de asentamiento de 1 minuto.

Scratch test

Como se menciona en el punto anterior, se realizó un ensayo de scratch test acorde a lo descrito en el punto 1.5.2. Para este se empleó un equipo Csem revetest, ensayándose una muestra irradiada y una sin irradiar, con parámetros de ensayo de:

Parámetros $dy/dt = 10 \text{ mm/min}$
 $Dz/dt = 100 \text{ N/min}$
 $L_{\text{max}} = 60 \text{ N}$

Los resultados de la medición se encuentran en la Tabla 3

	R1(N)	R2(N)	R3(N)	Promedio(N)
Sin Irradiar	1,5	1,4	1,4	1,46
Irradiada	1,4	1,5	1,4	1,43

Tabla 3 Resultados para la medición de la scratch test lado recubierto

Ensayo de desgaste

El último ensayo a realizar es el de desgaste, para dicho fin se construyó un equipo que pudiese realizar un ciclado sobre la muestra, para dicho ciclado se empleó una bola de acero (fuera de norma), la cual se cargó sobre la muestra y se realizó el ciclado. Este ensayo se realizó sobre una muestra irradiada y sobre una muestra no irradiada.

Para el control de carga se empleó una balanza de precisión de 0,01g, pudiendo controlarse la carga aplicada con una precisión de +/- 5g.

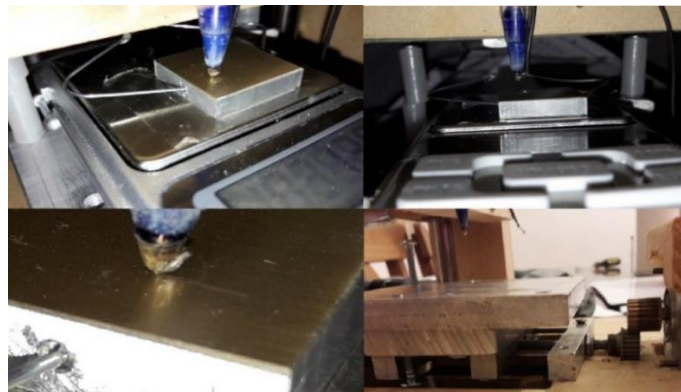


Figura 54 Dispositivo desarrollado para el ensayo de desgaste

Como se aprecia en la Figura 54, el sistema se encuentra estabilizado mediante ejes lineales y el nivel del sistema de movimiento lineal se realiza a través de 3 tornillos que alinean la pieza para el ensayo.

Aprovechando la conductividad del medio de soporte y la falta de ésta en el carburo de silicio, se empleó un circuito eléctrico que mide la resistencia de la misma en 10 puntos equiespaciados a lo largo del ensayo. Cuando se encuentra conductividad en los 10 puntos, el ensayo finaliza.

El resultado se observa en la Figura 55; como se aprecia en la misma la diferencia de desgaste que se percibe en las muestras irradiadas y las no irradiadas es de aproximadamente 20%.

Se puede apreciar que, para los casos de baja carga, el desgaste se produce por un daño del recubrimiento (cargas < 60g), en estos casos se puede apreciar el efecto de la radiación sobre el recubrimiento.

En los casos de cargas altas (cargas \geq 60g) se observa que la ruptura del recubrimiento se da porque el substrato no soporta la carga aplicada y cede, dejando al recubrimiento con una ruptura frágil.

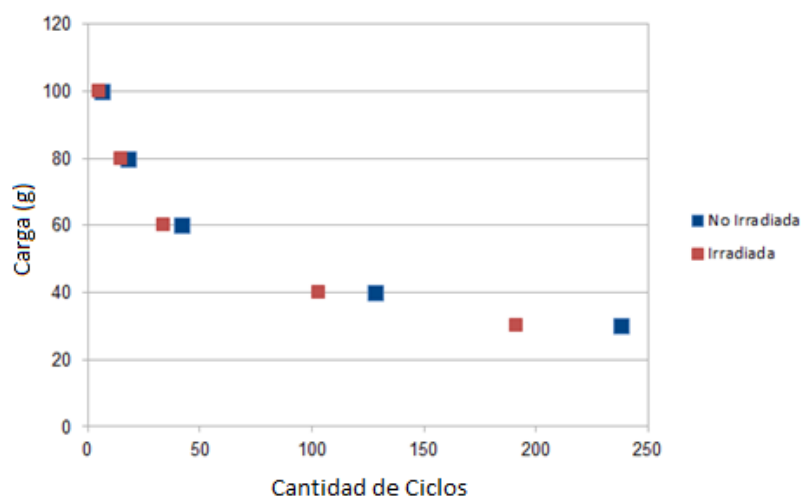


Figura 55 Resultado ensayo de desgaste

4. Discusión de los resultados

4.1.1. Identificación de la estructura cristalina

Los picos identificados en la Figura 49, se ordenan en la Tabla 4, y a partir de estos, y usando la ecuación de Bragg [30], para una longitud de onda de radiación de 1,54059994 de Rx, se calcularon las distancias entre planos correspondientes a los picos identificados.

ángulo	seno(theta)	d(h,k,l)	plano	Estructura	Grupo espacial
20,56	0,351188	2,193	1010	15R	R3m
36,23	0,591028	2,607	100	4H	C6mc
63,98	0,89864	2,572	101	4H	C6mc
92,12	0,999315	2,312	018	15R	R3m

Tabla 4 Resultados de las estructuras cristalinas obtenidas para los recubrimientos realizados

Se debe aclarar que si bien se observa la presencia de otros picos de difracción que aparecen en la Figura 49, estos no se pudieron identificar adecuadamente en este trabajo; sin embargo, se debe tener en cuenta que este análisis es cualitativo, solo se busca determinar la presencia del SiC (como se puede determinar por la técnica FTIR) pero además nos dice que existe más de 1 polítipo presente.

En el caso en que se quisiera identificar estos, debería incrementarse el espesor depositado e incrementar el tiempo de exposición para mejorar la estadística de los Rx obtenidos y así mejorar selección de los picos correspondientes al SiC.

Espectrometría FTIR

Comparando los depósitos los espectros de las Figura 50 y Figura 51, podemos observar

- 1) La presencia del pico de oxígeno desaparece casi por completo
- 2) Los picos de número de onda más altos $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ y los del SiHN casi no se aprecian, con lo cual, los subproductos de las reacciones que se pueden observar en la Figura 50 ya no se encuentran presentes, esto es debido al incremento de la temperatura de reacción del sistema, y de la mejora de las características del plasma empleado.

De esta manera, los cambios propuestos para el proceso de recubrimiento y en el hardware mejoran las características físicas y químicas de los depósitos y su estudio posterior.

Desgaste

Uno de los ensayos más importantes realizados es el de desgaste, el mismo permite analizar la vida útil del recubrimiento en servicio y estimar la viabilidad de su uso en reactores nucleares de baja potencia.

Se realizó una serie de ensayos sobre el recubrimiento de SiC; en estos ensayos se colocó una muestra sobre el dispositivo que se aprecia en la Figura 54, se alineó el mismo para que se genere sobre todo el recubrimiento la misma carga aplicada ($\pm 5\text{g}$). Luego de la alineación se realizó el proceso de ciclado a lo largo de unos 3 cm de muestra para la carga seleccionada.

En la Figura 56, se observa una comparación de las huellas de desgaste, las mismas se producen por el paso de la bola de acero a distintas cargas, en ella se puede apreciar la ruptura de la película por sobrecarga (cede el substrato); esta sobrecarga se da para cargas de 100g o más.



Figura 56 Análisis del desgaste superficial, comparación de superficies (muestra no irradiada).

Este efecto se puede apreciar con más detalle en la Figura 57, en este se aprecia claramente que en los puntos negros de la imagen de microscopio se deben a una acumulación de material por arrastre del mismo.

Además, se observa la coloración plateada correspondiente al sustrato de aluminio. Se concluye: a cargas tan elevadas un recubrimiento de este espesor tiene una vida útil demasiado corta para resultar de utilidad en aplicaciones nucleares y no nucleares.

En la Figura 58 y en la Figura 59 se detalla la huella de desgaste de la bola de acero sobre muestras una muestra no irradiada y sobre una muestra irradiada con el objetivo de apreciar las características micro estructurales del ensayo, que permitan apreciar con un poco más de detalle la forma de interacción de la radiación con la película.

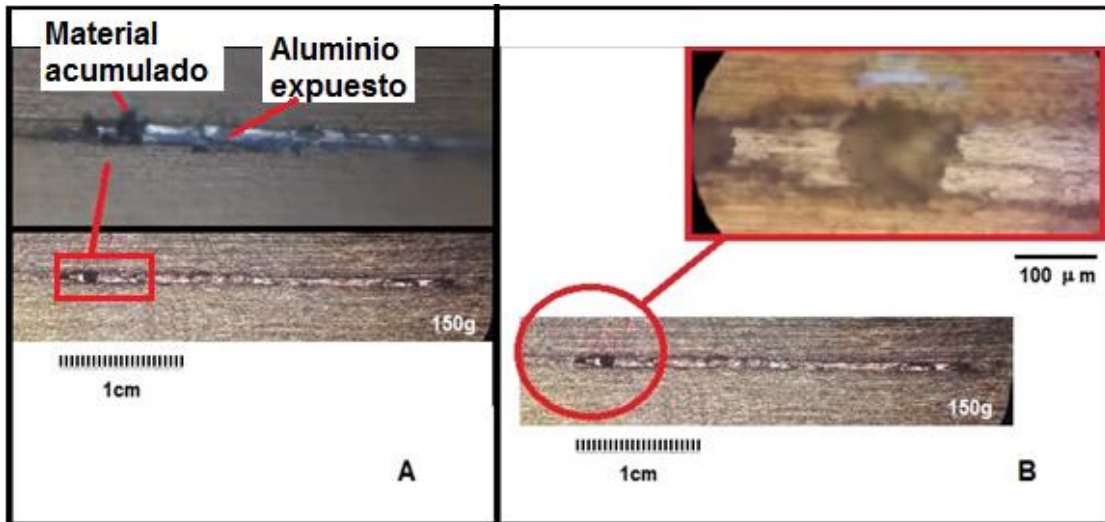


Figura 57 Análisis del desgaste superficial, perfil de desgaste (muestra no irradiada)

Se puede apreciar en la Figura 58 una muestra no irradiada, la misma presenta un surco correspondiente al hundimiento del recubrimiento debido al paso de la bola de acero empleada para este ensayo, y se aprecia una línea correspondiente a la ruptura del recubrimiento en la región central.

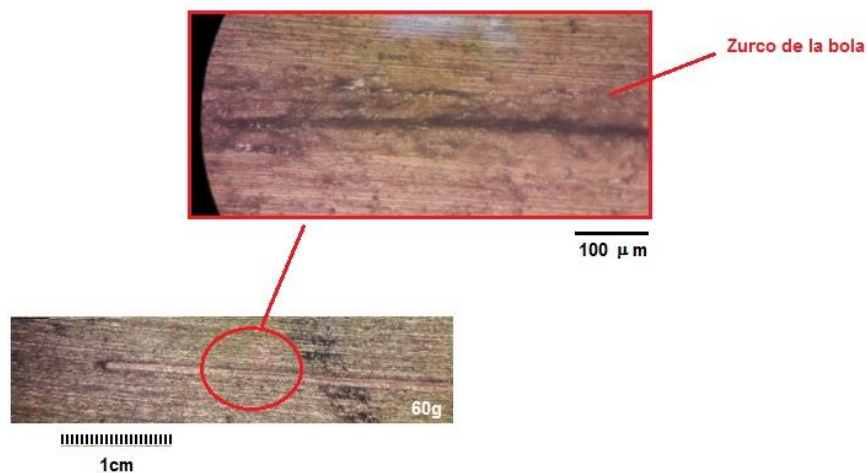


Figura 58 Análisis del desgaste superficial, muestra no irradiada 60g

Por otro lado, se aprecia en la Figura 59 una muestra irradiada; en la región aledaña al surco central se realizó un zoom y se aprecia una zona por la cual la bola produjo un desgaste y al lado la bola produjo la ruptura del recubrimiento (con apariencia de ruptura frágil).

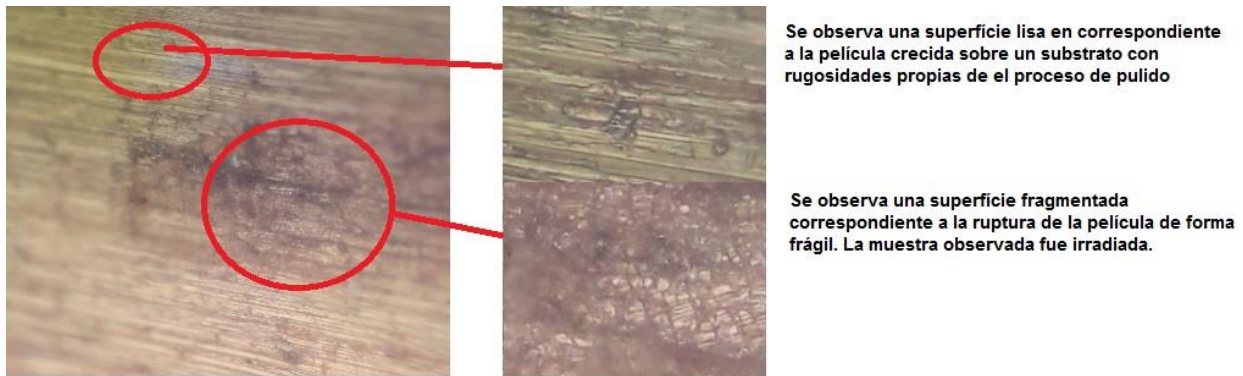


Figura 59 Análisis del desgaste superficial, muestra irradiada 60g

Finalmente, si bien el daño por radiación acorta la vida útil del recubrimiento, el uso del mismo puede ser una alternativa viable para piezas sometidas a desgaste en cargas bajas (>60g). Para ello deberá realizarse un ajuste en los parámetros de deposición, y así, optimizar el mismo (incrementar el tamaño del depósito a 2 micrones o más entre otros parámetros).

Estado del arte

Se realizó una búsqueda bibliográfica a fin de poder comparar los resultados obtenidos en este trabajo y el estado del arte actual en el tema. Se encontró que:

En [52] se estudia la fibra de SiC reforzando una matriz cerámica (SiCf /SiC), y la menciona como un buen candidato para reactores de fusión por su buena performance a altas temperaturas, buenas características termomecánicas, su buena estabilidad al ser expuesta a la radiación y su baja activación.

Sin embargo, también menciona que se produce una producción de gases debido a la transmutación nuclear y una degradación de propiedades debido a la exposición a la radiación.

También destaca que el grafito es mucho menos tolerante que el SiC al daño neutrónico, [53] menciona que el daño neutrónico en este tipo de estructuras produce un desplazamiento de los átomos de Si y de C formando defectos del tipo vacancias, antisitios e intersticiales, dependiendo de la temperatura de irradiación y la dosis.

Los efectos de la irradiación sobre el SiC es la amorfización, hinchazón producto de defectos puntuales, formación de cavidades, estos fenómenos afectan seriamente la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas del SiC [54].

Se menciona que los estudios que se realizaron en [54] se hicieron sobre beta silicio (cúbico), mientras que los observados en este trabajo son hexagonales o romboédricos, sin embargo, es posible que estudios más detallados revelen este tipo de fenómenos en el recubrimiento. Más ensayos deben ser realizados en este sentido.

Un review interesante [55], muestra los resultados de diversos trabajos sobre reactores de cuarta generación y el uso de recubrimientos de SiC para encapsular el combustible nuclear y evitar contaminación por derrame de residuos.

Se menciona en este que el SiC es un material interesante porque retiene muchas de sus características a alta temperatura, en particular su dureza y su resistencia a la corrosión. Y se considera al SiC como un buen material nuclear debido a la baja absorción neutrónica y a que los isótopos ^{12}C , ^{28}Si and ^{29}Si conducen a isótopos estables. El SiC da rigidez estructural y soporte mecánico a las esferas de combustible, previniendo de esta manera posibles fugas en caso de derrame (el review hace referencia a los trabajos [56] y [57] que miden propiedades mecánicas del SiC).

Nuevamente se menciona en este review la selección de las condiciones de deposición CVD para que se forme beta SiC (cúbico), y en el trabajo desarrollado en la tesis se encontraron otros politipos.

En [58] se realizan estudios del daño por radiación

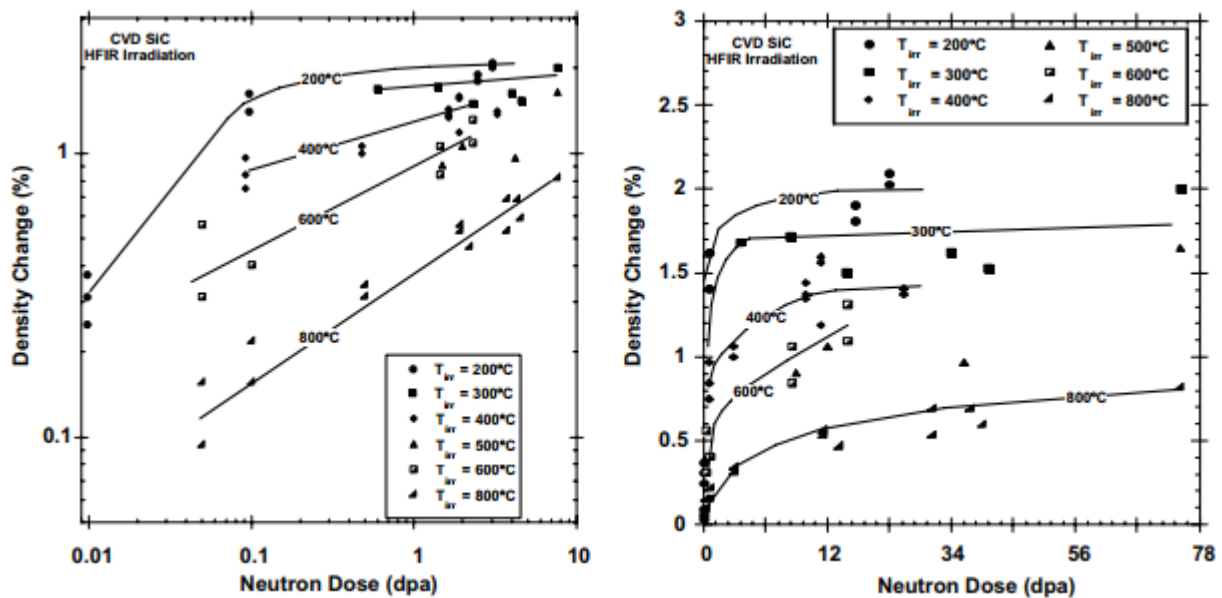


Figura 60 Hinchazón y saturación de SiC en el régimen de hinchamiento por defectos puntuales. [58]

Se puede apreciar en la Figura 60 el cambio de densidad debido al daño por radiación en función de la dosis neutrónica (dpa = desplazamiento por átomo). A medida que se incrementa la dosis, se aprecia una disminución en la densidad atómica, hasta que se llega a una relación de equilibrio.

No se pueden realizar comparaciones de este trabajo de tesis con los datos aportados por las referencias, pero pueden llegar a dar ideas para futuros trabajos sobre los recubrimientos.

En [58] se muestra la medición de dureza relativa generada por distintos autores, como se aprecia en la Figura 61, en ella se puede apreciar la tendencia al endurecimiento que posee el SiC cuando se lo irradia con neutrones, en un amplio rango de dosis y de temperaturas de irradiación.

Junto con este incremento de la dureza por irradiación se observará un cambio en la densidad de las muestras irradiadas, como se aprecia en la Figura 60, que en particular es más significativa a baja temperatura de irradiación que a alta temperatura de irradiación por recuperación del daño.

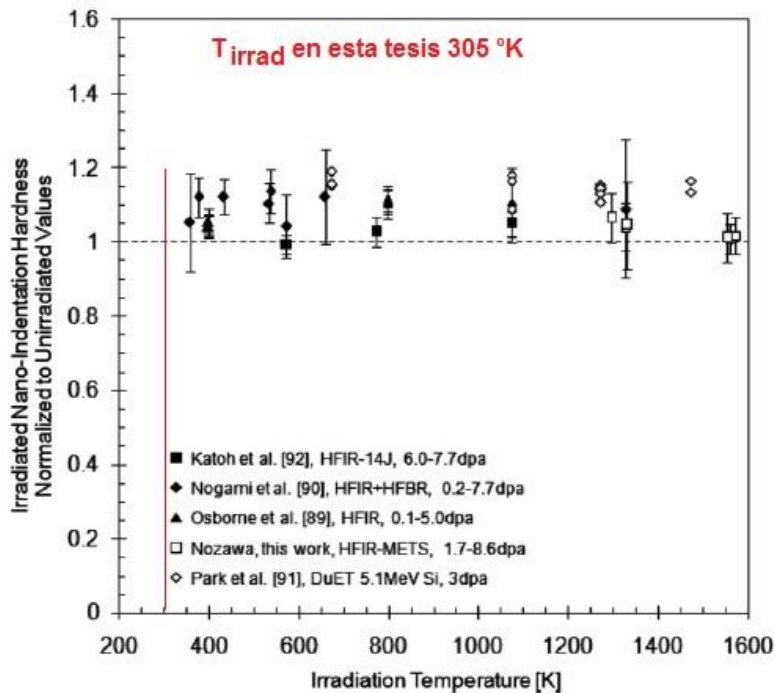


Figura 61 Dureza del SiC normalizada según la temperatura de irradiación. [58]

Por otro lado, se observa en la Figura 59, ensayo de desgaste (3.2.2), una tendencia a la fragilización localizada de los recubrimientos desarrollados. Este comportamiento es coherente con un endurecimiento y fragilización debido al daño neutrónico reportado por los diversos autores que se mencionan en [58].

5. Conclusiones

Se observa una adherencia buena del depósito de SiC sobre sustratos de aluminio y de Acero inoxidable siendo la misma de 1.46 N (scratch test).

La cantidad de ciclos para una carga de 80 g es de 20 ciclos hasta apreciarse daño sobre el recubrimiento, sin embargo, a cargas menores a 60g la cantidad de ciclos se incrementa significativamente. Y prácticamente no se produce un desgaste a cargas $\leq 40g$. (Figura 55 y Figura 56).

Si bien el daño por radiación afecta levemente al recubrimiento, se considera que el uso del mismo, puede ser una alternativa viable para aumentar la vida útil de piezas sometidas a radiación.

Es posible mejorar los resultados optimizando las condiciones de recubrimiento, contemplando la posibilidad de ensayarlas en condiciones más severas de radiación.

6. Referencias

1. *Morphological and Structural Crystallography and optical properties of SiC_ Thibault N_ AmerMiner_ Vol 29_1944_249*
2. W. Suttrop, G. Pensl, W. J. Choyke, R. Stein, and S. Leibenzeder, "Hall Effect and Infrared Absorption Measurements on Nitrogen Donors in 6H-Silicon Carbide," *J.Appl.Phys.*, vol. 72, no. 8, pp. 3708-3713, 1992.
3. ALUAR. (s.f.). http://www.aluar.com.ar/es/contenido.php?id_categoria=31.
4. Advanced techniques for Surface engineering, Vol 1, Jehn, H. A., pp5
5. Movchan, B.A. and Demchisin, A.V. (1969) 'Study of the structure and properties of vacuum condensates of Ni, Ti, W, Al, *Fiz. Metal. Metalloved.* 28: 653-60,
6. ASTM Definition of Term Relating to Adhesion D907-70, ASTM, Philadelphia, PA, 1970
7. R.J. Good, *J. Adhes*, 8 (1976) 1
8. H.K. Pulker, A.J. Perry and R. Berger, *Surf. Technol.*, 14 (1981) 25.
9. Advanced techniques for Surface engineering, Vol 1, Bull, S. J., pp44
10. R.C. Sunahl, *J.Vac. Sci. Technol.*, 9 (1972) 181.
11. A.G. Elliot, *Surf. Sci.*, 51 (1975) 489.
12. D.S. Campbell in L.L. Maissel and R. Glang (eds) "Handbook of Thin Film Technology", MacGraw Hill, New York, (1970) Chapter 12.3.
13. E.M. Ruggiero, *Proc. 14th Ann. Microelectronics Symp.*, St. Louis Section IEEE, May 24-26, 1965, IEEE, New York, 6B-1.
14. D. Davies and B. Whittaker, *Metall. Rev.*, 12 (1976) 15.
15. R. Jacobsson, *Thin Solid Films*, 34 (1976) 191.
16. J.L. Vossen in K.L. Mittal (ed) "Adhesion Measurement of thin films, thick films and bulk coatings", *Special Tech. Pubi.* 640, ASTM, Philadelphia, 1978, 122.
17. A.J. Perry, *Surface Eng*, 3 (1986) 183.
18. K.L. Chopra, "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill, New York, 1969, p313.
19. B.N. Chapman, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11 (1974) 106
20. *Electrocomponen science and technology*, 1976, Vol 3, pp 21-42, K. L. Mittal
21. P. Belajamin and C. Weaver, Measurement of adhesion of thin films, *Proc. Roy. Soc.* 254A, 163-176 (1960).
22. d' Agostino R., Cramarossa F., Fracassi F., Illuzzi F., Caporiccio G., European Patent Application no. 230993 (1987)
23. d' Agostino R., Cramarossa F., Fracassi F., De Simoni E., Sabbatini L., Zambonin P.G., Caporiccio G., *Thin Solid Film*, 143, 163, (1986).
24. *Advances in Silicon Carbide Chemical Vapor Deposition (CVD) for Semiconductor Device Fabrication*, J. Anthony Powell, NASA Technical Memorandum 104410 (1991). pp 1 - 6.
25. W. Kern and V. S. Ban. in *Thin Film Processes*. eds. J. L. Vossen and W. Kern. Academic Press, New York (1978).
26. J. W. Hastie. *High Temperature Vapors - Science and Technology* Academic Press, New York (1975).
27. J. M. Blocher. in *Deposition Technologies for Films and Coatings*, ed. R. F. Bunshah. Noyes. Park Ridge. NJ (1982).
28. *Plasma chemistry*, Alexander Friedman, 2008, Cambridge University Press.

29. Principles of plasma discharges and materials processing, M. Lieberman, A. Lichtenberg, 1994, Wiley Interscience Publication
30. Basics of X-Ray Powder Diffraction, Training to Become an Independent User of the X-Ray SEF at the Center for Materials Science and Engineering at MIT, Scott A Speakman, Ph.D.
31. Physical principles of Electron Microscopy, An introduction to TEM, SEM and AEM, Ray F. Egerton, Springer
32. Tribology and mechanics of Magnetic storage devices - Apendix A, Bharat Bhushan, Springer 1949
33. <http://www.crystallography.net/cod/1011031.html>
34. <http://www.crystallography.net/cod/1538515.html>
35. <http://www.crystallography.net/cod/2310588.html>
36. <http://www.crystallography.net/cod/2310851.html>
37. <http://www.crystallography.net/cod/1011053.html>
38. <http://www.crystallography.net/cod/9000036.html>
39. T Kaneko, D Nemoto, A Origuchi and N. Miyacawa; "FTIR analysis of a -SiC:H films grown by plasm enhanced CVD" J of Crystal Growth 275 (2005) e1097-e1101
40. B.P Swain, "Influence of process pressure on HW-CVD deposited a -SiC:H films", Surface & Coatings Technology 201 (2006) 1132-1137.
41. S. Zhang, L Raniero, E. Fortunato, L Pereira, I. Martins, P. Canhola, I. ferreira, N Nedev, H. Águas and R. Martins, " Characcterization of sylicon carbide thin films prepared by VHF-PECVD technology", J of Non Crystalline Solids 338-340 (2006) 530-533
42. Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies., Tables and Charts, 3rd ed.; John Wiley & Sons Inc.: New, York, 2001.
43. Y.Q.Wang, I.G. Wang, L. Cao and Z.X. Cao, High efficiency visible photoluminescence from amorphous silicon nanoparticles embedded in silicon nitride", Applied Physics Letters 83 (2003) 3474-3476
44. Impact of Ionizing Radiation on 4H-SiC Devices, Doctoral thesis, Muhammad Usman, Microelectronics and Applied Physics School of Information and Communication Technology (ICT) KTH Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden 2012
45. <https://canteach.candu.org/> - Training Course 228 - Module 4 - Radiation Damage to Materials (curso para profesionales del area nuclear).
46. Radiation effects in solids, Kurt E., Kotomin, E. Uberuaga B., Mathematics, Physics and Chemistry - Vol. 235, Springer, Berlin, 2007, pp. 65-98.
47. Handbook of semiconductor manufacturing technology, Nishi Y, Doering, R. Marcel Dekker editor (2000) p.174
48. Daño por radiación - Fortis, A. Apunte de Cátedra Daño por Radiación - Instituto Sábado
49. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440191?lang=es®ion=AR>
50. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/326739?lang=es®ion=AR&gclid=CjwKEAjwjunJBRDzl6iCpoKS4G0SJACJAx-V-L8ueNDodyd8_Ujr12U4UMBBtW5ZWHbdyuCJtkAkNRoCkizw_wcB
51. Measurement of Aluminum Thin Film Thickness by Fizeau Interferometer Technique - Jittima Kongsakul*, Nirun Witit-anun**, Surasing Chaiyakun**and Pakorn Kaewtrakulpong, http://www.ecti-thailand.org/assets/papers/411_pub_24.pdf

52. Issues and advances in SiCf/SiC composites development for fusion reactors, *Journal of Nuclear Materials* 329–333 (2004) 56–65.
53. Structure-related property changes in polycrystalline graphite under neutron irradiation, *Carbon*, Vol. 32, No. 3, pp. 499-505. 1994.
54. Neutron irradiation induced voids in beta silicon carbide, R.J. Price, *J. Nucl. Mater.* 33 (1969) 17.
55. Diffusion of fission products and radiation damage in SiC, Johan B. Malherbe, Department of Physics, University of Pretoria, Pretoria, 0002, South Africa.
56. G.T. van Rooyen, R. du Preez, J. de Villiers and R. Cromarty. *J. Nucl. Mater.* 403 (2010) 126.
57. J. Tan, P.J. Meadows, D. Zhang, X. Chen, E. López-Honorato, X. Zhao, F. Yang, T. Abram and P. Xiao, *J. Nucl. Mater.* 393 (2009) 22.
58. Handbook of SiC properties for fuel performance modeling, Lance L. Snead a,*, Takashi Nozawa a, Yutai Katoh a, Thak-Sang Byun a, Sosuke Kondo a, David A. Petti, *Journal of Nuclear Materials* 371 (2007) 329–377.
59. The flow effect in the irradiation embrittlement in pressure vessel steels of nuclear power plants, Kempf1 R. A., Fortis2 A. M., Cativa Tolosal S., 36. Reunion anual de la Asociacion Argentina de Tecnologia Nuclear (AATN), 2009, http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/44/098/44098473.pdf?r=1.
60. Fundamental electro interactions with plasma processing gases, G. Christophorou, James K. Olthoff, Springer, (2004), capitulo 2

7. Apéndice 1: Polítipos del SiC, datos de referencia

Referencia 33

Chemical name	Silicon carbide
Mineral name	Moissanite 3C
Formula	Si C
Calculated formula	C Si
Title of publication	The Atomic Structure of Carborundum Determined by X-Rays
Authors of publication	Burdick, C L; Owen, E A
Journal of publication	Journal of the American Chemical Society, 1918,v40,
Pages of publication	1749 - 1759
A	4.358 Å
B	4.358 Å
c	4.358 Å
α	90°
β	90°
γ	90°
Cell volume	82.8 Å ³
Number of distinct elements	2
Hermann-Mauguin symmetry space group	F -4 3 m
Hall symmetry space group	F -4 2 3

Tabla 5 Estructura Moissanite 3C del SiC

Referencia 34

Chemical name	Si C
Formula	C Si
Calculated formula	C Si
Title of publication	A new hexagonal polymorph of silicon carbide, 19H
Authors of publication	Ramsdell, L.S.; Mitchell, R.S.
Journal of publication	American Mineralogist, 1953, vol38, p. 5-59
A	3.073 Å
B	3.073 Å
C	47.75299 Å
A	90°
B	90°
Γ	120°
Cell volume	390.532 Å ³
Number of distinct elements	2
Hermann-Mauguin symmetry space group	P 3 m 1
Hall symmetry space group	P 3 -2"

Tabla 6 Estructura Hexagonal 19H del SiC

Referencia 35

Chemical name	Si C
Formula	C Si
Calculated formula	C Si
Title of publication	The structure of a silicone carbide polytype 24R
Authors of publication	Gomes de Mesquita, A.H.
Journal of publication	Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)
Year of publication	1965
Journal volume	18
Pages of publication	128 - 128
a	3.082 Å
b	3.082 Å
c	60.49 Å
α	90°
β	90°
γ	120°
Cell volume	497.599 Å ³
Number of distinct elements	2
Hermann-Mauguin symmetry space group	R 3 m :H
Hall symmetry space group	R 3 -2"

Tabla 7 Estructura Rombohedrica 24R del SiC**Referencia 36**

Chemical name	Si C
Formula	C Si
Calculated formula	C Si
Title of publication	Disagreement between crystal symmetry and x-ray diffraction data as shown by a new type of silicon carbide, 10H
Authors of publication	Ramsdell, L.S.; Kohn, J.A.
Journal of publication	Acta Crystallographica (1,1948-23,1967), (1951),V4, 111-113
a	3.079 Å
b	3.079 Å
c	25.183 Å
α	90°
β	90°
γ	120°
Cell volume	206.756 Å ³
Number of distinct elements	2
Hermann-Mauguin symmetry space group	P 3 m 1
Hall symmetry space group	P 3 -2"

Tabla 8 Estructura Hexagonal 10H del SiC

Referencia 37

Chemical name	Silicon carbide - II.
Mineral name	Moissanite 6H
Formula	Si C
Calculated formula	C Si
Title of publication	Die Gitterstruktur des Karborunds (Si C) I.
Authors of publication	Ott, H
Journal of publication	Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977)
Year of publication	1925
Journal volume	61
Pages of publication	515 - 531
a	3.095 Å
b	3.095 Å
c	15.17 Å
α	90°
β	90°
γ	120°
Cell volume	125.8 Å ³
Number of distinct elements	2
Hermann-Mauguin symmetry space group	P 63
Hall symmetry space group	P 6c

Tabla 9 Estructura Hexagonal 6H del SiC

TABLE I Calculated intensities for X-ray diffraction lines

3C: space group $F\bar{4}3m$, $a = 0.436$ nm, $V = 0.082\ 256$ nm³

hkl	$d(\text{nm})$	F	(F/V)	m	L. P.	I_n
1 1 1	0.251 09	41.73	0.5073	8	18.52	38.132
2 0 0	0.217 45	22.03	0.2678	6	13.3	5.728

4H: space group $C6mc$, $a = 0.3073$ nm, $c = 1.0053$ nm, $V = 0.082\ 215$ nm³

hkl	$d(\text{nm})$	F	(F/V)	m	L. P.	I_n
1 0 0	0.266 13	14.18	0.1725	6	21.1	3.766
1 0 1	0.257 27	20.70	0.2518	12	19.5	14.834
0 0 4	0.251 33	41.74	0.5077	2	18.56	9.568
1 0 2	0.235 20	21.45	0.2609	12	15.9	12.988

6H: space group $C6mc$, $a = 0.3073$ nm, $c = 1.5079$ nm, $V = 0.123\ 32$ nm³

hkl	$d(\text{nm})$	F	(F/V)	m	L. P.	I_n
1 0 1	0.262 08	22.78	0.1847	12	20.6	8.435
0 0 6	0.251 32	62.58	0.5075	2	18.5	9.5281
1 0 2	0.250 95	31.29	0.2537	12	18.5	14.292
1 0 3	0.235 20	24.79	0.2010	12	15.9	7.710
1 0 4	0.217 41	16.51	0.1339	12	13.5	2.7861

15R: space group $R\bar{3}m$, $a = 0.3073$ nm, $c = 3.770$ nm, $V = 0.308\ 317$ nm³

hkl	$d(\text{nm})$	F	(F/V)	m	L. P.	I_n
1 0 1	0.265 47	30.28	0.0982	6	21.0	1.215
0 1 2	0.263 52	57.16	0.1854	6	20.66	4.261
1 0 4	0.256 12	30.12	0.2920	6	19.33	9.909
0 0 15	0.251 33	156.54	0.5077	2	18.55	9.564
0 1 5	0.250 96	62.52	0.2028	6	18.5	4.564
0 1 7	0.238 59	80.28	0.2604	6	16.5	6.712
0 1 8	0.231 73	68.19	0.2212	6	15.4	4.520
1 0 10	0.217 42	33.11	0.1074	6	13.3	.9230

Tabla 10 Distancia dhkl para los politipos del SiC más comunes