

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE INGENIERIA GEOLOGICA, MINERA Y METALÚRGICA**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
NANOCOMPUESTOS Y PELÍCULAS DELGADAS  
DE TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> PARA AUMENTAR LA DUREZA  
SUPERFICIAL DE ACEROS HSS BÖHLER S700 y  
SAE 5210**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:  
INGENIERO METALURGISTA**

**ELABORADO POR:  
JEYSSON ABEL HUARANGA CORDOVA**

**ASESOR:**

**MSc. Ing. Arturo Leoncio Lobato Flores**

**LIMA – PERÚ  
2016**

*A la memoria de mi padre*  
*Abel A. Huaranga Tello (1955-2011)*

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi más profundo y sincero agradecimiento al Dr. Arturo Talledo Coronado asesor directo de este trabajo, por permitirme ser parte del Laboratorio Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por la guía experimental, sugerencias, sus incontables apoyos fuera y dentro del laboratorio, consejos y paciencia.

Agradezco al profesor MSc Juan Asmat Rodriguez, por sus notas, referencias bibliográficas, consejos y aporte en el presente trabajo de investigación, que junto a la profesora Dra. Karín María Paucar Cuba hicieron respaldada los trabajos experimentales con su experiencia en la física aplicada. Al Dr. Carsten Benndorf por su empeño a explicar a todo aquel que le pregunte sobre ciencia, gracias por la caracterización Auger y valiosos consejos.

Mi fraterno agradecimiento a José Luis Ampuero, Tatiana León, Javier Suarez y Junior Asencios por la amistad y constantes intercambios de sugerencias, no sólo en lo académico, sino también en lo personal.

Agradezco a la Concytec y Fincyt por el apoyo a la investigación en este proyecto PIAP-1-P-214-13.

Mi gratitud a Fernando de la Cruz Calvo de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por todas las sesiones con el microscopio de electrónico de barrido.

Mis sinceros agradecimientos a la Dra. Celia Olivero de Horiba Scientific por la caracterización GDOES.

Al personal técnico de la Facultad de Ciencias, gracias al apoyo por los valiosos aportes y detalles para el laboratorio.

## RESUMEN

Desde 1969 la compañía sueca Sandvik Coromant introdujo la idea de recubrir superficialmente herramientas de corte, dichas herramientas hechas de acero de alta velocidad HSS fueron recubiertas en un inicio de carburo de titanio por la técnica de CVD (chemical vapor deposition), todo ello, con el objetivo de producir recubrimientos duros. Desde los años ochenta se viene sintetizando el carburo de titanio y otros compuestos con la técnica PVD (physical vapor deposition) a nivel internacional.

En el presente trabajo establecemos los parámetros óptimos para la fabricación del nitruro de titanio TiN por la técnica de DC Magnetron Sputtering, en un inicio, trabajamos con hojas de bisturíes para dicho propósito, para luego depositar sobre dos tipos de acero, el acero HSS S700 Böhler usado ampliamente en fabricación de herramientas de corte y el acero SAE 5210.

Se trabajó entonces con recubrimientos de monocapa de TiN, para luego recubrir multicapas de TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con dos tipos de relación de modulación (relación de espesores de capas  $I_{TiN}/I_{Si_3N_4}$  10:15 y 3:15) encontrándose diferencias en la dureza.

Posteriormente se trabajó con compósitos nanoestructurados de titanio, silicio y nitrógeno, obteniéndose durezas cercanas a las catalogadas como superduras, atribuyéndose esta al tamaño de los granos.

La caracterización morfológica fue hecha por SEM para la monocapa de TiN y también las multicapas en los laboratorios de la Universidad de Uppsala. La composición química fue hecha por EDS para el sustrato de acero SAE 5210 y para la monocapa de TiN así como la cuantificación de especies por la matriz ZAF para esta última, para las multicapas se usó espectroscopia Auger y GDOES. Para la caracterización cristalina se usó DRX para las multicapas y compósitos, calculándose el parámetro de red y el tamaño de grano, excepto para la monocapa.

Finalmente como ejemplo de aplicación, se recubrió moletas o rolas para la industria del consumo humano, esto es enlatados de conservas el cual cuadruplicó la vida útil de las moletas reduciendo los tiempos muertos en el recambio.

## ABSTRACT

Since 1969 the Swedish company Sandvik Coromant introduced the idea of surface coat cutting tools, these tools made of high speed steel HSS were initially coated tungsten carbide by chemical vapor deposition technique, all with the purpose of producing hard coatings. Since the eighties have been synthesized titanium carbide and other compounds with the physical vapor deposition technique.

In this work we establish the optimal parameters for the production of titanium nitride TiN by the technique of DC Magnetron Sputtering, initially work with leaves scalpels for this purpose, then deposited on two types of steel, steel HSS S700 Böhler widely used in manufacturing of cutting tools and steel SAE 5210.

Initially work with monolayer coatings of titanium, then coated multilayers TiN/SiN<sub>x</sub> with two types of modulation ratio finding differences in hardness.

Finally we worked with composites nanostructured titanium, silicon and nitrogen; thus we obtained superhard hardness, attributing this to the size of the grains.

The morphological characterization was made by SEM for TiN monolayer and multilayers in the laboratories of the Uppsala University.

The chemical composition was made by EDS for SAE 5210 steel substrate and the monolayer of TiN and quantification of species by the ZAF matrix, for the multilayers and GDOES Auger spectroscopy was used. XRD for crystalline characterization was used for the multilayers and composites, calculating the lattice parameter and the grain size, except for the monolayer.

Finally as an example of application, we have covered parts for the canning industry, thus the usefull life cicle of the parts will be increased.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO I:

|                    |   |
|--------------------|---|
| INTRODUCCIÓN ..... | 6 |
|--------------------|---|

## Capítulo II

|                   |   |
|-------------------|---|
| FUNDAMENTOS ..... | 9 |
|-------------------|---|

|   |    |
|---|----|
| 2.1. Métodos de Deposición de Películas Delgadas..... | 10 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| 2.1.1. Deposición Química en Fase Vapor (CVD) ..... | 11 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| 2.1.2. Deposición Física en Fase Vapor (PVD)..... | 11 |
|---|----|

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 2.2. El Proceso Sputtering ..... | 17 |
|----------------------------------|----|

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 2.2.1. DC magnetrón sputtering..... | 18 |
|-------------------------------------|----|

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 2.2.2. La descarga sputtering ..... | 19 |
|-------------------------------------|----|

|  |    |
|--|----|
| 2.2.3. El rendimiento sputtering ..... | 19 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| 2.2.4. Energía de distribución de los átomos sputtering..... | 22 |
|--|----|

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 2.2.5. Proceso de Colisión. .... | 23 |
|----------------------------------|----|

|  |    |
|--|----|
| 2.3. Mecanismo de Crecimiento de las Películas Delgadas..... | 25 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| 2.4. Morfología Estructural de Películas y Capas..... | 31 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| 2.4.1. Proceso de condensación básica en películas..... | 31 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| 2.4.2. SZM para películas hechas por evaporación..... | 32 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| 2.4.3. SZM en películas sputtering..... | 33 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| 2.5. Tipo de configuración teórica de las capas y como medirlas..... | 35 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| 2.6. Películas Delgadas (Thin Films) y Multicapas (Multilayers)..... | 36 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| 2.7. Propiedades de los Recubrimientos Duros..... | 38 |
|---|----|

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 2.7.1. Nitruro de Titanio ..... | 39 |
|---------------------------------|----|

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 2.7.2. Nitruro de Silicio ..... | 43 |
|---------------------------------|----|

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 2.8. Fundamentos de Dureza..... | 44 |
|---------------------------------|----|

## Capítulo III

|                          |    |
|--------------------------|----|
| PARTE EXPERIMENTAL ..... | 49 |
|--------------------------|----|

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 3.1 El Sistema Sputtering ..... | 51 |
|---------------------------------|----|

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 3.2 Tipo de sustratos usados..... | 55 |
|-----------------------------------|----|

|  |    |
|--|----|
| 3.2.1 Acero de alta velocidad HSS S700 Böhler..... | 56 |
|--|----|

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 3.2.2 Acero SAE 5210..... | 56 |
|---------------------------|----|

|                                     |  |           |
|-------------------------------------|--|-----------|
| 3.3                                 | Fabricación de monocapas de TiN. ....  | 57        |
| 3.4                                 | Fabricación de multicapas TiN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....                          | 58        |
| 3.4.1                               | Multicapas TiN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en sustrato HSS S700 Böhler. ....              | 59        |
| 3.4.2                               | Multicapas TiN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en sustrato SAE 5210. ....                     | 59        |
| 3.5                                 | Fabricación de nanocompuestos Ti-Si-N ....   | 61        |
| 3.6                                 | Microscopía de Barrido Electrónico (SEM). ....   | 61        |
| 3.7                                 | Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS). ....   | 62        |
| 3.8                                 | Espectroscopia electrónica Auger (AES) ....  | 65        |
| 3.8.1                               | Haz primario de electrones. ....   | 66        |
| 3.8.2                               | Analizador de electrones Auger. ....   | 66        |
| 3.8.3                               | Sistema de Vacío. ....   | 67        |
| 3.9                                 | Espectroscopia óptica de emisión de descarga luminiscente (GD-OES). ....                     | 68        |
| 3.10                                | Difracción de Rayos Röntgen (DRX). ....  | 68        |
| 3.11                                | Dureza de las películas. ....  | 72        |
| <b>Capítulo IV</b>                  |  |           |
| <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b> |  | <b>74</b> |
| 4.1                                 | Morfología .....   | 75        |
| 4.2                                 | Composición química por espectroscopia de energía dispersa (EDS) .....                       | 78        |
| 4.3                                 | Composición química por espectroscopia electrónica Auger (AES) .....                         | 80        |
| 4.4                                 | Composición química por espectroscopia óptica de emisión de descarga luminosa (GD-OES). .... | 82        |
| 4.5                                 | Estructura cristalina. ....  | 84        |
| 4.5.1.                              | Para monocapas de TiN. ....  | 85        |
| 4.5.2                               | Para multicapas TiN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....                                    | 86        |
| 4.5.3                               | Para compósitos TiN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....                                    | 87        |
| 4.6                                 | Dureza. ....   | 89        |
| 4.6.1                               | Dureza de nitruro de titanio sobre acero HSS S700 Böhler. ....                               | 89        |
| 4.6.2                               | Dureza de las multicapas sobre acero SAE 5210. ....  | 91        |
| 4.6.3                               | Dureza de nanocompuestos sobre acero HSS S700 Böhler. ....                                   | 93        |
| <b>CONCLUSIONES.....</b>            |  | <b>98</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>            |  | <b>99</b> |

## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUCCIÓN**

Al referirse a películas delgadas nos referimos a materiales con espesores en el rango de nanómetros y pequeños micrómetros fabricado de diferentes materiales, como silicio, óxidos, nitruros, metales y polímeros, en donde la estructura puede ser diseñada a nivel atómico originando nuevas propiedades. Así mismo, es estudiada en el marco de investigaciones multidisciplinarias como: ciencia del vacío, estado sólido físico y químico, ciencia de superficies, crecimiento cristalino, física computacional y métodos avanzados de caracterización.

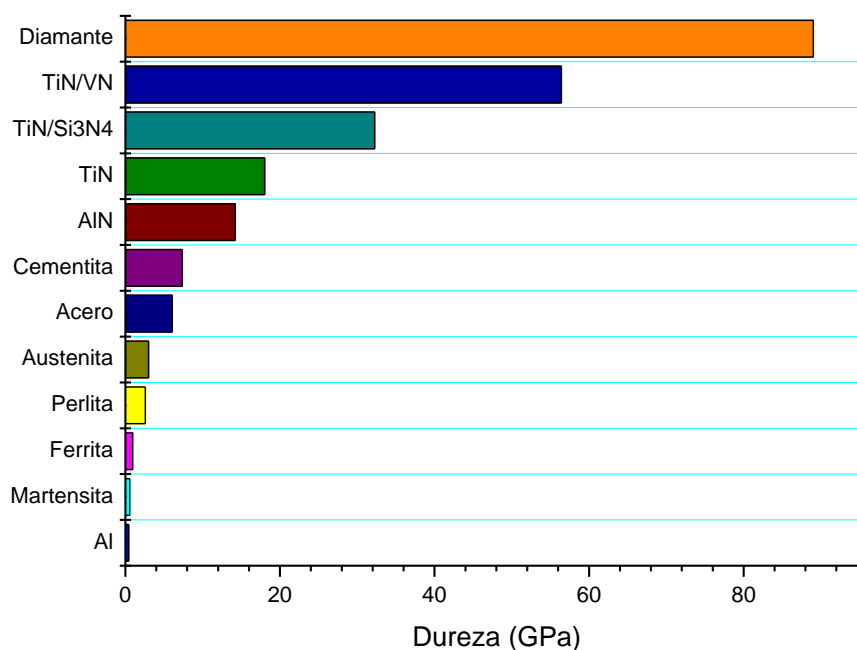
Las películas delgadas (thin films) que son fabricadas usando la tecnología PVD son ampliamente usados en la industria, dado que forman la base para productos de avanzada tecnología, comúnmente aplicados en semiconductores, así como también en óptica, por ejemplo revestimientos conmutables se han desarrollado con aplicaciones para ventanas. Con interés relevante para metalurgia desde los años de 1980 se ha desarrollado recubrimientos duros para herramientas de corte en trabajo en frío y caliente.

El señor J.E. Greene menciona: “Del mismo modo que los avances rápidos en la tecnología de vacío eran necesarias para poner en marcha la era moderna de la tecnología de películas delgadas, fue el fenomenal crecimiento de la ciencia de superficie y sus aplicaciones, junto con el desarrollo continuo y creciente



disponibilidad de la alta resolución en microscopía electrónica de transmisión, que permitió el campo emergente de películas delgadas, evolucionando lentamente e impulsado beneficios económicos y sociales”.

El propósito de la presente tesis es desarrollar capas delgadas por la técnica PVD en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la UNI, que alcancen nuevas propiedades gracias al tamaño de los granos, es decir a escala nanométrica; lo que se espera demostrar es el aumento sucesivo de dureza de películas delgadas, empezando por el “monolito” de nitruro de titanio TiN, estudiado ya hace muchos años, siguiendo por las multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y demostrando al final que, la capa fabricada del compuesto TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de granos a escala nanométrica presenta la mayor dureza, para ello usamos el acero como sustrato a recubrir, en este caso acero de alta velocidad HSS S700 Böhler y acero alto en cromo SAE 5210.



**Figura 1.1:** Valores de dureza de algunas sustancias y materiales [1.1].

En el campo de la nano ingeniería las películas delgadas han estado en primera línea desde décadas, en la figura 1.1 se compara la dureza de algunos materiales, en la parte inferior encontramos metales como el aluminio de menor dureza, sin

embargo, al combinarlo en su estructura al nitrógeno adquiere una mejora referente a la dureza, toma interés también las multicapas, todos en comparación con la sustancia más dura conocida, el diamante.

El método de investigación usada es el denominado método científico, las marchas experimentales comienzan por obtener los parámetros óptimos para la mejor obtención del nitruro de titanio, inicialmente con bisturíes (acero inoxidable BSI tipo F) otros parámetros, así como temperatura y presiones parciales de los gases argón y nitrógeno fueron optimizadas con el fin de obtener el compuesto deseado, para finalmente sintetizar el TiN, luego las multicapas y finalmente el compuesto.

Posteriormente la tarea es la de caracterizar las películas fabricadas, para ello se hace uso de la mayor cantidad de herramientas de caracterización como son microdureza, SEM, DRX, EDS, AES, perfilómetro; sin embargo, otros métodos de caracterización fueron realizadas en el extranjero como son GDOES, y SEM de mejor resolución.

Todas estas técnicas fueron realizadas con el fin de complementarlas y reforzar los resultados obtenidos, de manera de no contradecir los resultados obtenidos unas a otras. Tal vez, podría considerarse como limitación los pocos especialistas para la sintetización y caracterización de materiales de tamaño nanométrico, así como equipos de última generación.

## **CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTOS**

Los materiales masivos a los que estamos acostumbrados tienen propiedades características que suelen referirse a la “unidad de volumen”, suponiendo de forma implícita que las propiedades estudiadas son independientes de la cantidad de volumen del material. Esta suposición es legítima siempre que las dimensiones estén dentro de límites macroscópicos. Sin embargo esta hipótesis deja de ser válida en el momento en que una de las dimensiones se hace pequeña y que al aumentar considerablemente la relación superficie/volumen del material, las propiedades del material cambian respecto a las del material masivo. Estos cambios son todavía mucho más notables cuando se reducen a la vez las otras dos dimensiones. Por ejemplo, las partículas de dimensión muy reducidas (nanopartículas) inmersas en la matriz de otro material, o las películas extremadamente delgadas que son discontinuas muestran desviación importante en su comportamiento cuando se les compara con el material masivo.

El origen de estos cambios está tanto en la naturaleza del enlace de las capas delgadas como en la microestructura y morfología de las capas, derivadas de la técnica de fabricación. Por un lado, en el volumen de un cristal perfecto, o incluso de un material amorfo, los átomos están sujetos a fuerzas de enlace en todas las direcciones, provenientes de sus átomos vecinos, esto sin embargo no ocurre en los átomos de la superficie, en cuyo caso existe una asimetría en la dirección de fuerzas

de enlace, esto conlleva a que los estados de energía de los átomos de la periferia sean diferentes a los del interior. Debido a ello muchas de las propiedades físico-químicas de los átomos de la superficie son también diferentes. Por otro lado, la razón para explicar el diferente comportamiento de las capas delgadas: es la microestructura y morfología del material que compone la película, las condiciones impuestas en el crecimiento, estas condiciones impuestas generalmente impiden que se alcance una situación de equilibrio en los átomos que alcanzan una superficie durante la etapa de formación. Esto es debido, a que los procesos de condensación de los átomos normalmente se realizan en condiciones de supersaturación, lo cual implican que los átomos se acomoden en la superficie antes de alcanzar las posiciones de mínima energía. Resulta así, un gran número de casos, compuestos cuya composición y estructura de enlace es metaestable y, por tanto, muy diferente a la que se obtiene por los métodos ordinarios de síntesis del material masivo. Estas dos circunstancias, efecto de la superficie y presencia de defectos, permiten interpretar la diferencia de comportamiento de las capas delgadas cuando se compara con el material masivo [2.1].

## **2.1. Métodos de Deposición de Películas Delgadas**

Los métodos más comunes para transportar material átomo por átomo son la deposición física en fase vapor (physical vapor deposition PVD) y deposición química en fase vapor (Chemical vapor deposition CVD), desde una o más fuentes para el crecimiento de películas sobre la superficie de cualquier sustrato. La deposición es normalmente llevada a cabo en una cámara de vacío para permitir el control de la composición del vapor, si el vapor es creado por medios físicos sin una reacción química, entonces el proceso es clasificado como PVD; si el material depositado es el producto de una reacción química, el proceso es clasificado como CVD. Muchas variaciones de estos métodos básicos de deposición se crearon en esfuerzos para balancear las ventajas y desventajas de las propiedades, basadas en los requisitos de pureza, calidad estructural, tasa de crecimiento, limitaciones de temperatura y otros factores.

### **2.1.1. Deposición Química en Fase Vapor (CVD)**

La deposición química en fase vapor (chemical vapor deposition) es un proceso químico, el cual el sustrato es expuesto a uno o más precursores volátiles, todo ello se lleva a cabo en la fase vapor, esta reacción puede suceder cerca al sustrato o sobre el sustrato, el producto de la reacción se depositará sobre el sustrato. Esta deposición puede ser metal, semiconductor, aleaciones o refractarios compuestos [2.2]. Sin embargo la técnica CVD presenta algunas limitaciones, quizás la más importante es la viabilidad de las reacciones para obtener el producto deseado, ya que la lista de compuestos sintetizables es prácticamente limitada, es más, en un gran número de casos, existe subproductos de las propias capas depositadas que dan lugar a impurezas.

Cabe señalar que existe una importante aplicación de CVD, en las películas de carbono con estructuras de diamante partiendo de una mezcla de metano e hidrógeno, con mucho potencial aplicables a recubrimientos duros y antidesgaste, y las películas de compuestos ternarios semiconductores, de alta temperatura crítica, que pueden sustituir ventajosamente a las obtenidas por otros procedimientos [2.3].

### **2.1.2. Deposición Física en Fase Vapor (PVD)**

El proceso de deposición física PVD engloba un amplio rango de tecnologías en fase vapor, y es en general el término usado para describir cualquiera de los muchos métodos usados para depositar películas delgadas. Esto se da por la condensación de una forma vaporizada, desde un material sólido hacia una o varias superficies.

PVD involucra la expulsión de un material, en forma de átomos o moléculas, y luego; la condensación y nucleación de estos sobre un sustrato. El material en fase vapor puede estar constituido de iones, en conjunto llamado plasma, muy a menudo reactiva químicamente con gases introducidos dentro de la cámara, llamada

deposición reactiva, todo este proceso conlleva a la formación de nuevos compuestos. Los Procesos de PVD incluyen:

- Evaporación Térmica.
- Evaporación por haz de electrones (e-beam) y evaporación por haz de electrones reactiva.
- Sputtering (magnetron plano, magnetron cilíndrico, magnetron dual, magnetron por pulsos de alta potencia, magnetron desbalanceado, magnetron de campo cercano, sputtering de haz de iones, diodo, triodo) y Sputtering Reactivo.
- Deposición por arco catódica filtrada y no filtrada (reactiva y no reactiva)
- Ion plating.
- Deposición por pulsaciones de laser

Las variantes de estos procesos son:

- Bias Sputtering
- GLAD
- Deposición por ion-asistida
- Procesos híbridos

Los procesos híbridos combinan los mejores atributos de los procesos PVD y CVD [2.4]. En general los procesos de PVD pueden ser divididos en:

- (i) Aquellos que involucran transferencia de pequeñas gotas como el pulverizado de plasma, arco spraying, wire-explosionspraying, detonationguncoating, etc.
- (ii) Aquellas que involucran el modo de transferencia de átomo por átomo, como la deposición física de vapor (PVD), ion plating y sputtering, deposición química de vapor (CVD) y electrodeposición.

Para la primera categoría su principal desventaja es la porosidad, para la formación de cualquier depósito existen tres pasos:

1. La síntesis del material a ser depositado:

- a. Transición de la fase condensada (sólido o líquido) hacia la fase vapor.
  - b. Para la formación de compuestos, una reacción entre los componentes de un compuesto, algunos de los cuales pueden ser introducidos dentro de la cámara como gas o vapor.
2. Transporte del vapor entre la fuente y el sustrato.
  3. La condensación del vapor en el sustrato seguido por la película de nucleación y crecimiento.

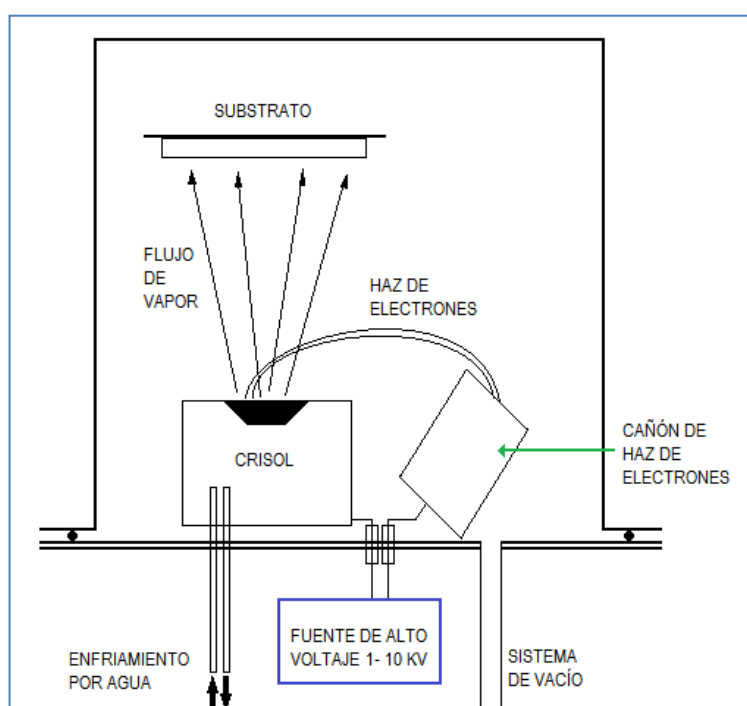
En las deposiciones CVD y en los procesos de electro-deposición, todos estos tres pasos mencionados arriba tienen lugar simultáneamente en el sustrato y no pueden ser controladas independientemente. Así, si se hace una elección para un parámetro de proceso como la temperatura del sustrato (el cual gobierna el ratio de deposición en CVD) se quedará fija con la microestructura y las propiedades resultantes. De otra manera, en los procesos PVD, estos pasos particularmente los del 1 al 3 pueden ser controlados independientemente y por lo tanto puede incrementar el grado de flexibilidad para controlar la estructura y propiedades, y el rango de deposición [2.2]. Los tres procesos de PVD denominados: Evaporación, Ion Plating y Sputtering serán detallados a continuación:

#### **2.1.2.1. Evaporación**

En el proceso de evaporación los vapores son producidos desde un material colocado en una fuente el cual es calentado por una resistencia, radiación, haz de electrones, haz de laser o descarga por arco. El proceso es usualmente realizado en un vacío de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  torr de manera que los átomos evaporados se someten a un transporte lineal sin colisiones antes de la condensación sobre el sustrato.

En el caso de usar haz de electrones, en el cual se utiliza la emisión termoeléctrica de electrones producidos por un filamento incandescente (cátodo). Los electrones emitidos son acelerados hacia el ánodo por una elevada diferencia de potencial (kilovoltios). El propio crisol o un disco perforado cerca pueden actuar

como ánodo, un campo magnético se aplica a menudo para doblar la trayectoria de los electrones. Como los electrones pueden ser focalizados, es posible obtener un calentamiento muy localizado sobre el material a evaporar, con una alta densidad de potencia de evaporación (varios kW). Esto permite controlar la velocidad de evaporación, de baja a valores muy altos, y lo mejor de todo, la posibilidad de depositar materiales con alto punto de fusión (W, Ta, C, etc.). El enfriamiento del crisol evita problemas de contaminación de calentamiento y desgasificación.



**Figura 2.1:** Diagrama del equipo de evaporación por cañón de electrones

#### 2.1.2.2. Recubrimiento Iónico (Ion Plating)

En el ion plating el material es vaporizado de manera similar que el proceso de evaporación, solo que la fase gaseosa atraviesa por una descarga luminosa en su camino hacia el sustrato, debido a ello se ionizarán algunos de los átomos vaporizados. La descarga luminosa es producida por la polarización del sustrato con un potencial negativo muy elevado (-2 a -5 KV) y se admite gas dentro de la cámara



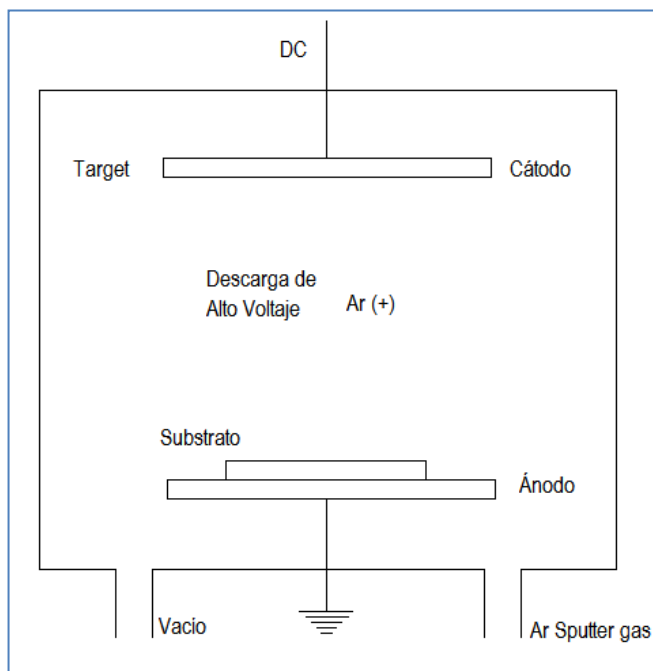
usualmente argón a una presión de 5 a 200 mTorr, el substrato será bombardeado con el material del target con ayuda del gas inerte y la diferencia de potencial.

### **2.1.2.3. Deposición por pulverización catódica (Sputtering Deposition)**

Sputtering es una técnica de deposición en vacío preferentemente usado en semiconductores, discos compactos, discos duros y dispositivos ópticos. Sus películas muestran excelente uniformidad, densidad, pureza y adhesión, con esta técnica es posible producir aleaciones precisas en composición, como óxidos, nitruros, en nuestro caso, y otros compuestos por sputtering reactivo.

El substrato que es el material que se quiere recubrir (ánodo), es colocado dentro de la cámara de vacío luego se bombea hacia fuera para crear un vacío de 0.001 Pa o menos, luego introducimos un gas inerte como el argón, llegando a una presión de  $10^{-1}$  Pa aproximadamente. El proceso comienza cuando se aplica un potencial negativo (500 V a 3000 V) al target que es el material usado (cátodo) como recubrimiento del substrato, esto genera un campo eléctrico el cual ioniza los átomos de argón, causando una descarga luminosa.

La carga positiva de los cationes generados en la región del plasma son atraídos por la polaridad negativa del cátodo o target a una elevada velocidad, se genera entonces una colisión creando una transferencia de momento y arrancando los átomos y partículas desde el target hacia el substrato. Las partículas luego son depositadas como pequeñas películas sobre la superficie del substrato. En resumen podemos decir que es remover material (normalmente átomos) desde la superficie de un target por el bombardeo energético de iones.



**Figura 2.2:** Diagrama esquemático que muestra las características básicas de un sistema de deposición DC Sputter.

Existen muchas diferencias entre el proceso Sputtering y el proceso de Evaporación, citamos a Ohring (1992) por ejemplo. La evaporación es un proceso termal en el cual los átomos de un material a depositar llegan a la superficie de crecimiento con una baja energía cinética. En el Sputtering, por otro lado, el bombardeo de los iones  $\text{Ar}^+$  hacia el target imparte una alta energía cinética, aunque el proceso Sputtering promueve alta difusividad, también conduce a un mayor defecto por nucleación y daños en la superficie de deposición por la alta energía de los átomos.

Las tasas de deposición de los diferentes procesos son indicados en la tabla 2.1. Los índices de deposición del recubrimiento iónico (proceso ion plating) son más altos que el de pulverización catódica (sputtering).

**Tabla 2.1:** Índices de deposición del recubrimiento iónico

| <b>Método</b>                       | <b>Rates (Å/min)</b> |
|-------------------------------------|----------------------|
| Evaporación                         | 100 – 250 000 *      |
| Recubrimiento Iónico (Ion Plating)  | 100 – 250 000        |
| Pulverización Catódica (Sputtering) | 25 – 10 000          |

\*En casos especiales alrededor de 500 000Å/min

La tasa de deposición más alta para el sputtering se puede conseguir con targets de alta conductividad térmica como el cobre, ya que la extracción de calor es un parámetro limitante.

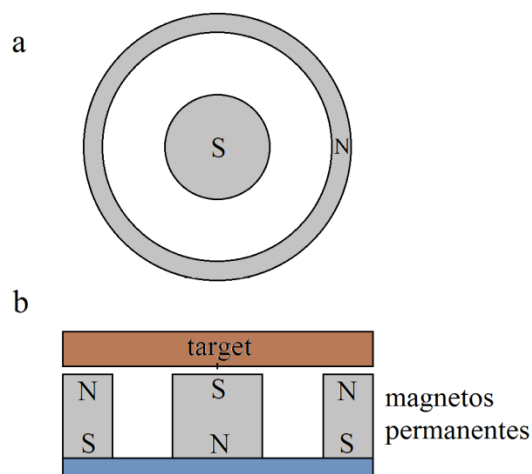
## 2.2. El Proceso Sputtering

La formación de películas delgadas se fabrica usando el método DC magnetron sputtering, en la sección anterior ya se habló del principio de operación que es remover átomos del target por impacto del gas ionizado, el proceso está ilustrado en la figura 2.2. El voltaje negativo DC es aplicado al cátodo, el cual es material metálico que luego será depositado. Se deposita en la cámara el gas inerte, normalmente argón. El efecto del voltaje negativo es para provocar la aceleración de los iones argón hacia el cátodo, esto conduce a la eyección de átomos del target por bombardeo iónico. La emisión de electrones del cátodo permite la amplificación del proceso de ionización y por lo tanto el aumento del material desprendido del target, en este punto podemos hablar de la eficiencia de pulverización catódica o eficiencia del sputtering, el cual es definido como el número promedio de átomos eyectados por partícula incidente [2.5].

$$Y = \frac{\text{número de átomos eyectados}}{\text{partícula incidente}} \quad (2.1)$$

### 2.2.1. DC magnetrón sputtering

En el proceso DC Sputtering sufre el hecho de que el número y la distribución espacial de los electrones son bajos, el cual repercute en la ionización para el gas argón. Por esta razón, la tasa de deposición en el DC Sputtering es baja, a pesar de los voltajes en el cátodo, también es alta la presión de argón. Para superar esta desventaja se utiliza magnetos debajo del cátodo, como se muestra en la figura 2.3. El efecto total del arreglo magnético es para confinar los electrones secundarios generándose la vecindad de la superficie del cátodo. En este caso el comportamiento de los electrones, causado por la fuerza de Lorentz, movimientos helicoidales a lo largo del campo magnético. Estos electrones secundarios contribuyen aún más a la ionización de la descarga [2.5].



**Figura 2.3:** A la izquierda fotografía de la configuración de los imanes de neodimio debajo del target configuración magnética debajo del target. A la derecha (a) Vista de planta (b) Sección transversal de los magnéticos circulares. Cortesía del laboratorio Sputtering FC-UNI.

Debido a la baja presión en el sputtering el flujo de partículas que llegan al sustrato están sometidas a menores eventos de dispersión en el plasma, y por lo tanto, conduce a altos promedios de energía de partículas incidentes y altos rangos de deposición. El principal problema del sistema magnetrón es la no uniformidad del cátodo [2.5].

### 2.2.2. La descarga sputtering

Para entender las características de una descarga nosotros debemos considerar un gas inerte, típicamente argón, localizado entre dos electrodos, el cátodo y el ánodo. Aplicando un pequeño voltaje hacia el cátodo, una baja corriente empezará a fluir, debido a una pequeña densidad de electrones libres en el gas. El voltaje negativo aplicado al target (cátodo) conduce a la ionización de los átomos de argón. Para iniciar la ionización es necesaria una tensión de ruptura (breakdown)  $U_b$ , el cual está dado por la ecuación:

$$U_b = \frac{pdB}{\ln(pdA) - \ln(\ln(1 + \gamma^{-1}))} \quad (2.2)$$

Donde  $p$  es la presión total,  $d$  es la distancia desde el cátodo hacia el sustrato (ánodo),  $A$  y  $B$  son constantes, el cual depende del gas específico usado y  $\gamma$  es el coeficiente de emisión del electrón secundario [2.5].

### 2.2.3. El rendimiento sputtering

En esta sección trataremos la dependencia del rendimiento del sputtering con varios parámetros, como la energía del proyectil y la energía de enlace superficial del material del target.

#### 2.2.3.1. La energía del proyectil.

Para iniciar el proceso de Sputtering es necesaria una energía incidente, que es llamado umbral de energía (threshold energy). Sobre el umbral de energía el rendimiento del sputtering es incrementado hacia un máximo valor (para energías alrededor de 5 a 50 KeV) y declina a una mayor energía que de las partículas incidentes. El decaimiento del rendimiento del sputtering para una energía mayor que de los iones incidentes es causado por la disipación de energía dentro de las regiones

profundas del material target y por lo tanto una menor energía es transferida de la región de la superficie del material.

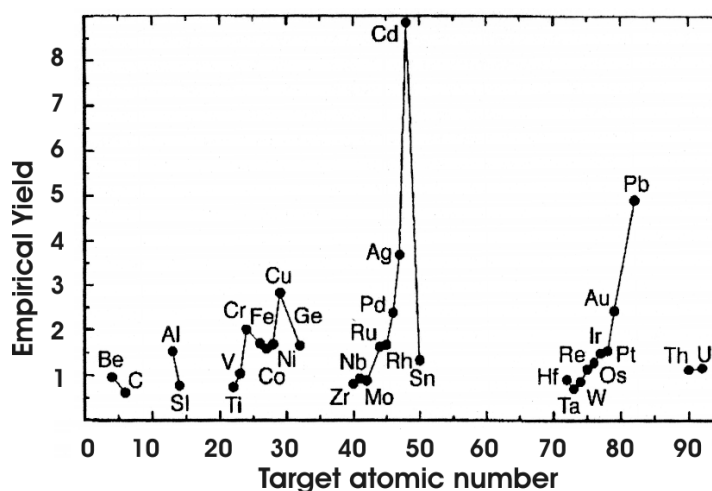
Una expresión empírica, para combinación ion/target, para el rendimiento del sputtering  $Y$  fue propuesto por Bohdansky como:

$$Y \sim E^{1/4} \left(1 - \frac{E_{th}}{E}\right)^{7/2} \quad (2.3)$$

Donde  $E$  es la energía de la partícula incidente y  $E_{th}$  es la anteriormente mencionada energía de umbral con unidades de electro voltios.

### 2.2.3.2. Energía de enlace superficial.

El rendimiento del sputtering debe tener también una dependencia del material que se pulveriza, debido al hecho de que se requiere la energía de umbral para sacar o desalojar a los átomos de la superficie de un material, el cual es caracteriza por la energía de enlace superficial del target correspondiente. Por esta razón, ha sido encontrado experimentalmente que existe una fuerte correlación entre el rendimiento sputtering y la energía de enlace de superficie.



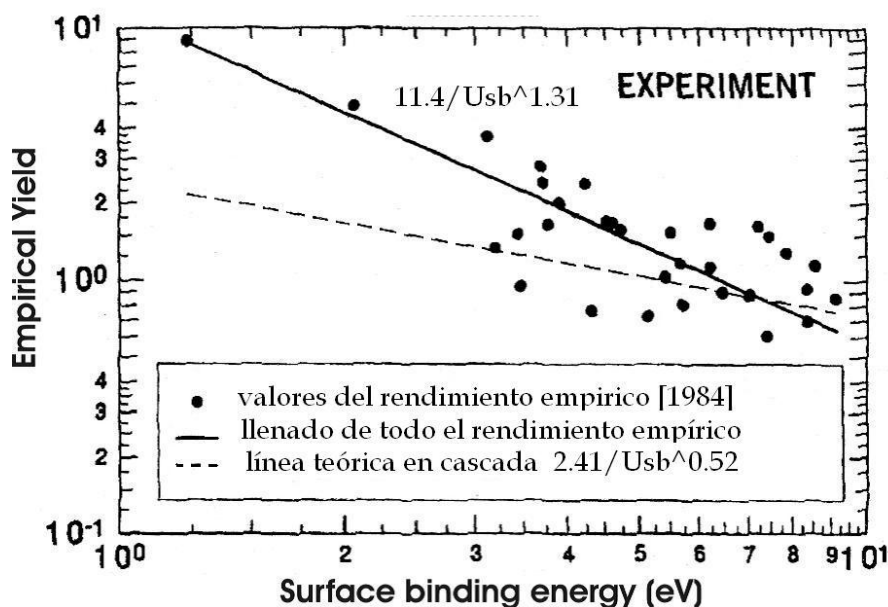
**Figura 2.4:** Rendimiento del Sputtering para varios targets metálicos para condiciones de 1KeV [2.6].

Esto se observó representando gráficamente el rendimiento del sputtering versus el número atómico  $Z$  del material, el cual es mostrado en la figura 2.4.

El rendimiento del sputtering  $Y$ , es simplemente, inversamente proporcional a la energía de enlace de la superficie  $U_s$ ,  $Y \sim 1/U_s$ . Recientemente Mahan compila los datos de Matsunami referente al rendimiento del sputtering como una función del material del target con 1KeV de ion de argón. Los datos empíricos del rendimiento como una función de la energía de enlace superficial revela la siguiente relación, la cual es representada en la figura 2.5.

$$Y \sim \frac{1}{U_{sb}^{1.3}} \quad (2.4)$$

De la ecuación 2.4  $U_{sb}$  es la energía de enlace superficial del target esta ecuación resulta de la regresión no lineal de los datos del rendimiento experimental de la energía de enlace de superficie, como se muestra en la figura 2.5 con 1KeV de iones argón [2.5].



**Figura 2.5:** Regresión no lineal del rendimiento experimental del sputtering para varios targets versus la energía de enlace de superficie, sputtering con 1KeV de gas argón [2.6].

La ecuación 2.4 contiene también contribuciones del régimen cascada no lineal, el cual viene de los datos experimentales. Para el régimen de cascada lineal se obtuvo la ecuación:

$$Y \sim \frac{1}{U_{sb}^{0.52}} \quad (2.5)$$

La energía de enlace superficial  $U_{sb}$  puede ser aproximada por el calor de sublimación  $\Delta_{sub}H$  como:

$$U_{sb} = \frac{\Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H}{N_a} = \frac{\Delta_{sub}H}{N_a} \quad (2.6)$$

Donde  $\Delta_{fus}H$  y  $\Delta_{vap}H$  son el calor de fusión y el calor de vaporización, respectivamente [2.5].

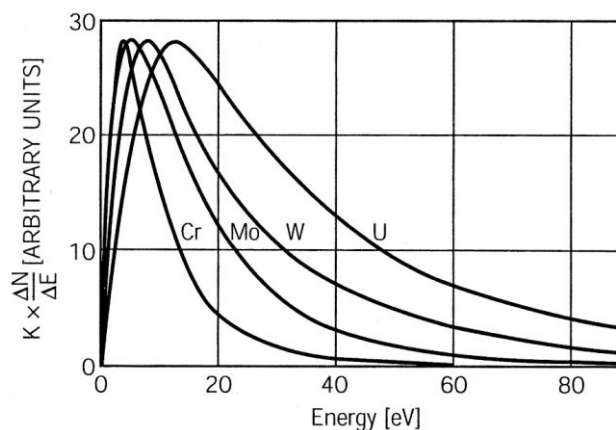
#### 2.2.4. Energía de distribución de los átomos sputtering.

Los átomos del proceso sputtering posee por ejemplo altos promedios de energía para evaporar los átomos. La distribución de energía de las partículas del sputtering está bien descrita por la expresión de Thompson, el cual es derivado del régimen de cascada lineal [2.5].

$$\frac{dY}{dE} \sim \frac{EU_{sb}}{(E + U_{sb})^3} \quad (2.7)$$

Donde  $E$  es la energía de los átomos sputtering, y  $U_{sb}$  es la energía de enlace superficial. En general, los átomos sputtering tienen una energía máxima entre casi la totalidad y el total de la energía de enlace superficial. La distribución de energía medida experimentalmente para varios targets policristalinos con iones kriptón de 1200 eV es mostrada en la figura 2.6.



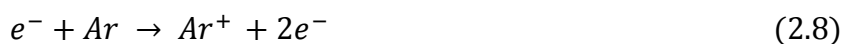


**Figura 2.6:** Distribución de energía de los átomos de sputtering para 1.2 KeV Kr-iones para un target policristalino de Cr, Mo, W y U [2.5].

### 2.2.5. Proceso de Colisión.

Las colisiones entre electrones y todas las otras especies (cargadas o neutras) conforman el fenómeno de descarga luminiscente. Las colisiones son elásticas o inelásticas, dependiendo si la energía interna de estas colisiones se conserva. También en una colisión elástica se conserva el momento y la energía cinética de traslación. La energía potencial básicamente reside con la estructura electrónica de los iones colisionantes, átomos, moléculas, etc. Y el incremento de la energía potencial es manifestado por la ionización u otros procesos de excitación. En una colisión elástica, no se produce la excitación atómica y la energía potencial es conservada. Una gran diversidad de colisiones inelásticas es posible, sólo algunos son presentados a continuación [2.7]:

- *Ionización.* El más importante proceso más importante para sostener la descarga, es la ionización por impacto de electrones, la ecuación típica es:



El Ar queda cargado positivamente, pese a tener una alta energía de ionización; ahora bien, estos dos electrones en los reactantes pueden ionizar más átomos de argón. La reacción inversa, en el cual un electrón al combinarse con catión de argón da como resultado la forma neutral es llamada *recombinación*.

- *Excitación.* Cuando un átomo o molécula al interactuar con un electrón no es ionizado, existiendo así una transición cuantizada entre los estados vibracionales, rotacionales o electrónicos, dejando así a tal molécula en estado excitado (denotado por un asterisco).



- *Disociación.* En este caso se presenta la rotura o fragmentación de una molécula, por ejemplo:



- *Disociación Ionización.* Durante la disociación una de las especies excitadas puede ser ionizada:



- *Electrón Adjunto.* Cuando las moléculas neutras se convierten en aniones después de la captura de algún electrón.

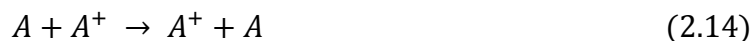


- *Disociación Adjunta.*



Adicionalmente a la colisión de electrones, un ion neutro así como excitado o excitado en estado metaestable, y colisiones entre átomos excitados y neutros pueden ocurrir:

- *Transferencia de Carga Simétrica.*



- *Transferencia de Carga Asimétrica.*



- *Ionización Metaestable* – Neutral (Penning).



- *Ionización Metaestable*.



### 2.3. Mecanismo de Crecimiento de las Películas Delgadas.

Como ya se mencionó antes para cualquier proceso de deposición involucra tres pasos:

- Producción de especies atómicas, moléculas o iones.
- Transporte de estas especies al sustrato a través de un medio.
- Condensación en el sustrato, ya sea PVD o CVD formando así un depósito sólido.

Para la formación de una película, que es a través de la nucleación y crecimiento el panorama general del proceso de crecimiento paso a paso surge de los diversos estudios experimentales y teóricos, que pueden resumirse en:

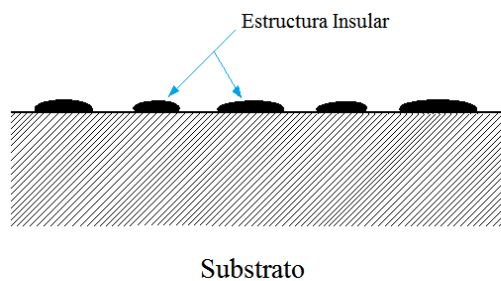
- a) Las partículas al impactar el sustrato transforman su energía cinética el cual es absorbido en la superficie del sustrato.
- b) La especie que llega a ser absorbida se encuentra en un desequilibrio termodinámico con el sustrato, en este proceso de interacción se formará los llamados bigger clusters (inicio de la germinación).
- c) Los cluster recién formados son termodinámicamente inestables y poseen la tendencia a disolverse nuevamente. De acuerdo con los parámetros del proceso, si los parámetros de deposición son tales que un cluster choca con otras especies adsorbidas antes de ser desorbido, esta comenzará a crecer en tamaño. Después de alcanzar un tamaño crítico, el cluster llegará a ser estable termodinámicamente y

la barrera de nucleación se dice que ha sido superado. Este paso que involucra la formación de un cluster estable, quimisorción, tamaño crítico del núcleo es llamado la etapa de nucleación.

- d) Los clusters ya formados y estables crecen en número así como en tamaño hasta alcanzar una densidad de saturación, esta densidad de saturación depende de varios parámetros tales como la energía de las especies que inciden, ratio de bombardeo, la energía de activación de la adsorción, desorción, la difusión térmica, la temperatura, la topografía y la naturaleza química del sustrato, entre otros. Un núcleo puede crecer por difusión de la partícula absorbida tanto en paralelo a la superficie del sustrato como perpendicular a ella a través por el choque directo de las especies incidentes. En general, sin embargo, la tasa de crecimiento lateral en esta etapa es mucho mayor que el crecimiento perpendicular. Los núcleos crecientes se llaman islas o insulares.
- e) La siguiente etapa en el proceso de formación de la película es la etapa de coalescencia, en el cual las pequeñas islas comienzan a unirse con otras, de manera de reducir su área superficial. Esta tendencia de formar grandes islas se denomina aglomeración y es reforzada por un incremento en la movilidad de las partículas absorbidas, por ejemplo, mediante un incremento de la temperatura del sustrato a recubrir.
- f) Las grandes islas crecen juntas, dejando canales y poros descubiertos en el sustrato. En esta etapa la estructura de la película cambia desde una isla discontinua hasta una red porosa. La película completamente continua es formada por el llenado de los canales y huecos.

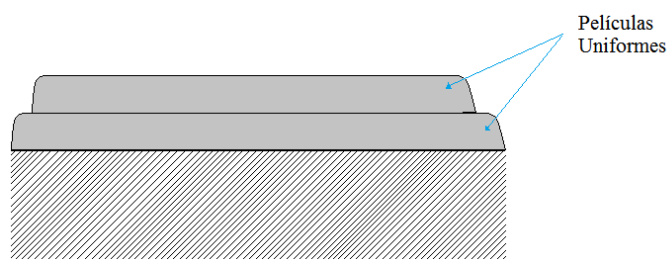
El proceso de crecimiento se puede resumir como un proceso estadístico de la nucleación, la formación de redes estructurales y el posterior llenado para dar una película continua. Depende de los parámetros termodinámicos de la deposición y la superficie del sustrato, la nucleación inicial y la etapa de crecimiento pueden ser descritas como: (a) tipo insular o isla llamados tipo Volmer Weber, (b) tipo capa

llamados tipo Frank-van der Merwe, y (c) tipo mixta llamado Stranski-Krastanov. Se muestra la ilustración en la figura 2.7. En casi todos los casos prácticos el crecimiento toma lugar en la formación insular [2.8].



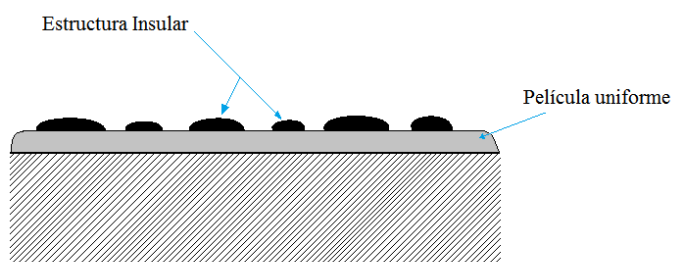
Substrato

(a) Tipo Volmer - Weber



Substrato

(b) Tipo Frank-van der Merwe

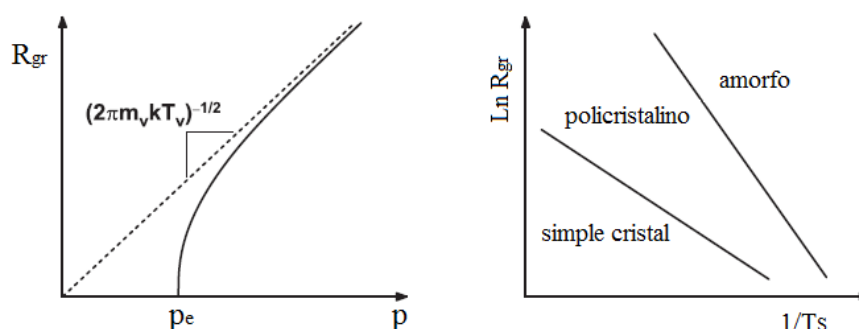


Substrato

(c) Tipo Stranski - Krastanov

**Figura 2.7:** Ilustración de los tres modos del proceso de crecimiento de películas [2.8]

Sobre el mecanismo de crecimiento de las películas delgadas podemos abordarlo desde la perspectiva de la termodinámica, al parecer los diferentes modos de crecimiento son posibles, en condiciones ideales de crecimiento; el modo de crecimiento que domina en una situación dada depende principalmente de los materiales involucrados, la temperatura del sustrato y el grado de supersaturación del vapor. En general, la evolución de la estructura de la película depende de los procesos cinéticos los cuales aún no son completamente entendidos.



**Figura 2.8:** A la izquierda dependencia del flujo de crecimiento  $R_{gr}$  sobre presión de vapor  $P$ , donde  $P_e$  es la presión de equilibrio del vapor,  $m_v$  es la masa atómica del vapor,  $T_v$  es la temperatura del vapor, y  $k$  es la constante del Boltzmann. A la derecha se presenta un mapa estructural que sugiere la influencia de la temperatura del sustrato  $T_s$  y el flujo de crecimiento de la estructura de la película.

Cuando el flujo del crecimiento  $R_{gr}$  es muy grande y la temperatura del sustrato  $T_s$  es moderado, el modo común de inicio del crecimiento de la película es el modo Volmer Weber. El material depositado se aglomera en pequeños grupos sobre la superficie del sustrato, estos grupos aumentan de tamaño antes que incidan el uno sobre el otro para formar una película continua. Para películas semiconductoras, la estructura epitaxial es esencial para el mejor desempeño del material. Por otra parte, para películas de metal, la conductividad eléctrica de una película policristalina es casi tan grande como la una sola película de cristal.

El crecimiento de una película policristalina generalmente comienza con la actividad térmica, la nucleación de átomos o grupos de átomos (clusters) sobre la superficie de crecimiento. La energía de activación y el tamaño crítico del cluster, representada en términos de del número  $n$  de la película de átomos o volumen de la

película del material, fueron estimados en ambos casos. El número  $N_c$  de clusters nucleados por unidad de área por unidad de tiempo es habitualmente asumido de la siguiente regla de Arrhenius. Esta regla proporciona una base útil de correlación de datos, fundamentalmente entendiendo los procesos que sigue siendo difícil de alcanzar.

Quizá los dos parámetros más importantes que influyen en la estructura final del grano de una película depositada en fase vapor para un sistema determinado sean: la temperatura del sustrato  $T_s$  y el flujo de crecimiento  $R_{gr}$  entendiéndose por el flujo de crecimiento la cantidad que representa el flujo de masa o volumen del recubrimiento de la película, esto es relativamente cercano al grado de saturación del vapor. El flujo de material sobre la superficie de crecimiento puede ser estimado por la mecánica estadística, el comportamiento cualitativo está ilustrado en la figura 2.8 el diagrama a la derecha en la figura es la ilustración esquemática de la manera en la cual la microestructura depende del flujo de crecimiento  $R_{gr}$  y la temperatura del sustrato  $T_s$ . En general, el incremento del flujo de deposición tiende a promover la formación de una microestructura de escala fina, mientras el incremento de la temperatura del sustrato tiende a promover una microestructura gruesa o el crecimiento de un cristal simple.

Como regla, temperaturas altas en el sustrato y bajas tasas de deposición conducen a un mayor tamaño inicial como las de tipo insular, estas islas inciden para formar una película policristalina. Para una temperatura de sustrato fija, materiales con un alto punto de fusión y baja superficie de difusividad desarrollan inicialmente pequeños granos durante la incidencia de las islas. La fuerza motriz para el crecimiento de granos es la reducción en el área de la superficie límite de grano total y la consiguiente reducción en la energía total asociada con la superficie límite de grano.

Movchan y Demchishin [2.9] en 1969 demostraron usando observaciones experimentales que la microestructura de películas de metales y dieléctricos, es determinada primordialmente por la razón de la temperatura del sustrato sobre la temperatura del punto de fusión del material de la película,  $T_s/T_m$ . Si dicha relación



está por debajo de 0.45, se producirá una microestructura columnar. Este coeficiente es también el mejor indicador de la difusividad.

## **2.4. Morfología Estructural de Películas y Capas.**

En un primer acercamiento, la morfología estructural de películas de un metal, semiconductor y cerámico poseen similares características, la influencia de variables de deposición sobre dichas características estructurales se desarrollan en la física de recubrimientos y han sido universalmente descritas en términos de diagramas de zonas de estructura (structure-zone diagrams SZDs) el cual trata de revelar la interacción íntima entre la deposición y procesos de crecimiento de películas. Los modelos de la zona de estructuras por evaporación y sputtering se pueden clasificar como sigue:

### **2.4.1. Proceso de condensación básica en películas.**

La condensación atómica o vapor atómico involucra átomos incidentes que luego se difunden sobre la superficie de la película (adatoms), para después desorberse que comúnmente son atrapados en espacios de baja energía. Finalmente los átomos incorporados llegan a establecerse en posiciones de equilibrio de la red por difusión en el bulk, todo esto lo podemos esquematizar en cuatro procesos básicos: (1) shadowing, (2) difusión en la superficie, (3) difusión en el bulk, y (4) desorción.

Las tres últimas mencionadas son cuantificadas por las características de difusión y sublimación, la activación de energía del cual es directamente proporcional con el punto de fusión  $T_M$ . Shadowing es un fenómeno derivado de la restricción de la geometría impuesto por la aspereza, debido al crecimiento de las películas. El dominio de una o más de estos cuatro procesos como una función de la temperatura del sustrato  $T_s$  es manifestada por diferentes morfologías estructurales.

Esto es la base de los modelos de las zonas de estructura (SZMs) el cual ha sido ideado para caracterizar las películas y estructurarlas en las capas de granos.

#### **2.4.2. SZM para películas hechas por evaporación.**

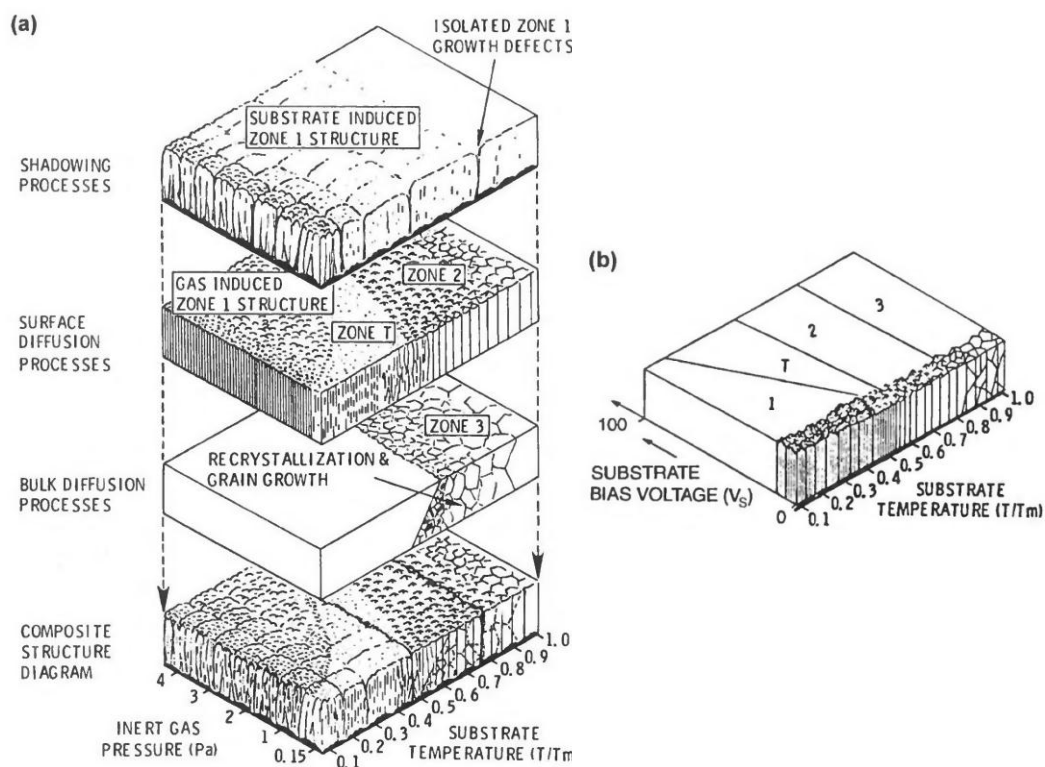
Los primeros en proponer un modelo de zonas de estructuras fueron Movchan y Demchishin basados en la observación de pequeñas capas evaporadas (0.3 mm a 2mm) en metales (Ti, Ni, W, Fe) y óxidos ( $ZrO_2$  y  $Al_2O_3$ ) depositados en rangos de 12000 a 18000 Å/min. Las estructuras fueron identificadas como pertenecientes a una de las tres zonas (1, 2, 3) basadas en la relación  $T_S/T_M$  en este esquema, la zona 1 ( $T_S/T_M < 0.3$ ) son columnares. Algunas veces la estructura toma forma de coliflor. La zona 2 ( $0.3 < T_S/T_M < 0.45$ ) es también columnar pero con un grano metalúrgicamente más estricto, los límites de grano son alrededor de 0.5mm de ancho.

La superficie o la difusión de límite de grano aparentemente juega un rol importante en la evolución de la estructura, porque el tamaño del grano columnar aumenta con la relación  $T_S/T_M$  en concordancia con la activación de energía de los mecanismos masa-transporte. El crecimiento de los granos epitaxiales por difusión bulk se caracterizan en la zona 3 ( $T_S/T_M > 0.5$ ).

Sanders sugiere una quinta zona descrita para la evaporación de películas basada en el dominio del proceso físico. Pertenece al punto de fusión aquellas tres zonas paralelas a las zonas de Movchan y Demchihin. Si en la zona 1 ( $T_S/T_M < 0.1$ ) domina el crecimiento shadowing, resultando en columnas aisladas. Granos columnares similares pero con límites impermeables resulta de la difusión superficial descrita en la zona 2 ( $0.1 < T_S/T_M < 0.3$ ) en la zona 3 ( $0.3 < T_S/T_M < 1$ ) se observa la recristalización acelerada, crecimiento de grano, con gran movilidad de dislocaciones.

### 2.4.3. SZM en películas sputtering.

Un esquema de una zona similar fue introducido por Thornton para deposiciones por la técnica Sputtering en depósitos metálicos pero con 4 zonas (1, T, 2, 3). Este modelo estructural es basado en el desarrollo de morfologías desarrolladas de 20 a 250  $\mu\text{m}$  de espesor en capas de Ti, Cr, Fe, Cu, Mo y Al en rangos de crecimiento desde 50 a 20000  $\text{\AA}/\text{min}$ . La figura 2.9 ilustra el efecto del proceso físico sobre la estructura y como ellos dependen de la temperatura del sustrato, y la presión interna del gas en el proceso Sputtering (P).



**Figura 2.9:** (a) Representación esquemática de estructuras generadas por sputtering, muestran la superposición de shadowing, difusión de superficie, y difusión bulk; procesos que dan estabilidad estructural [2.10] (b) SZM para películas de RF-sputtering que muestran los efectos de bombardeo iónico y la movilidad térmica inducida [2.11].

Para comparar entre las estructuras generadas por evaporación y las de sputtering se muestra la tabla 2.2:

**Tabla 2.2:** Clasificación de zonas de estructuras para películas por evaporación y sputtering

| Zona | $T_s/T_M$                            | Característica estructural   | Propiedades en la película  |
|------|--------------------------------------|--|---|
| 1(E) | < 0.3                                | Incipientes cristales, se forma las tapas de cúpulas.                  | Alta densidad de dislocaciones, dureza alta.                                  |
| 1(S) | 0.1 con 0.15Pa –<br>0.5 con 4 Pa     | Granos fibrosos, zona 1 formada por la rugosidad y deposición oblicua. | Película dura   |
| T(S) | 0.1-0.4 a 0.15 Pa,<br>0.4-0.5 a 4 Pa | Granos fibrosos, formación de límites de granos densos.                | Alta densidad de dislocación, dureza buena, alta rugosidad y baja ductilidad. |
| 2(E) | 0.3 – 0.5                            | Granos columnares, límites de granos densos.                           | Buena dureza, baja ductilidad   |
| 3(E) | 0.5 – 1                              | Grandes granos equiaxiales, superficie brillante                       | Baja densidad de dislocaciones, suaves granos recristalizados.                |

Nota: (E) referido a evaporación (S) referido a sputtering

En la zona 1, la estructura aparece de depósitos amorfos como cristalinos, es el resultado de los efectos de shadowing. En la zona 2 la estructura es el resultado del crecimiento de la difusión controlada. La difusión en los límites de granos dominan las altas temperaturas del sustrato. En la zona 3 se caracteriza por el aumento de la recristalización equiaxial. En la zona T consiste en una densa forma mal llamada “como granos fibrosos”, el cual puede ser visto como una transición entre las regiones 1 y 2.

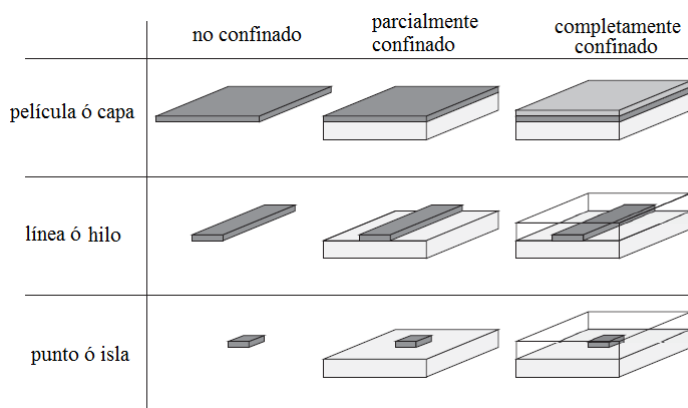
En contraste de los metales, los materiales cerámicos tienden a tener baja dureza en cuanto descende la relación  $T_s/T_M$ , indicando que su dureza es afectada negativamente por las redes y las imperfecciones en los límites de grano. Los cerámicos también pueden ser duros in zonas 2 y 3 a pesar de ser calentadas a altas temperaturas.

## 2.5. Tipo de configuración teórica de las capas y como medirlas.

Si queremos describir el comportamiento mecánico de una película delgada o multicapa, es conveniente clasificar las estructuras en términos de sus configuraciones geométricas, para este propósito las configuraciones se clasifican en términos de la extensión relativa de los cuerpos sólidos en tres direcciones ortogonales. El grado de restricción se determina por la interacción de la estructura de la película delgada con otros sólidos deformables a la que puede estar unida o en contacto.

Las categorías de deformación son denominadas: películas o capas, lineal o hilos, e islas o puntos; las categorías de restricciones se denominan: no confinado, parcialmente confinados, y completamente confinados. Estas clases se ilustran en la figura 2.10 no existe nada fundamental sobre esta clasificación, sin embargo su modo de clasificación facilita su comprensión.

En referencia a la figura 2.10 una estructura en el cual una extensión es más pequeña que las otras dos direcciones son llamada película delgada (thin film), en mecánica estructural dicha configuración es identificada como placa o capa, significa que las dimensiones más grandes son por lo menos veinte veces mayores que la pequeña dimensión, y generalmente son cientos de veces mayor que la pequeña dimensión.



**Figura 2.10:** Algunas configuraciones de como varía el confinamiento y delgadez de las estructuras.

Estas configuraciones de estos esquemas es sólo conceptual, existen muchas situaciones en el cual la estructura exhibe un comportamiento que no está presente en la categorización presentada [2.12].

De entre muchas técnicas usadas para determinar el espesor de las películas delgadas usaremos los métodos directos; de los que se conocen tenemos el perfilado mecánico (mechanical profiling) o por observación directa al microscopio, que es nuestro caso.

Para ello se usa las secciones transversales metalográficas (metallographic crosssections) en el caso de usare un microscopio óptico, esto es, si la película está en el orden de los milímetros, para películas menores al mencionado (menores a  $10\mu\text{m}$ ) usaremos microscopía electrónica. En la microscopía electrónica de transmisión (TEM) la réplica de un paso de la película debe ser trabajada, mientras en la microscopía electrónica de barrido (SEM) de la misma superficie fracturada pueden ser obtenidas las imágenes.

La resolución y el rango métrico dependen del instrumento y la magnificación, con el uso de microscopía óptica con espesores de alrededor de algunos milímetros se tiene una resolución de  $0.1\mu\text{m}$ , con el SEM tenemos una resolución de  $5\text{nm}$  y con el TEM de alta resolución (HRTEM) son posibles  $0.1\text{nm}$  [2.13].

## **2.6. Películas Delgadas (Thin Films) y Multicapas (Multilayers).**

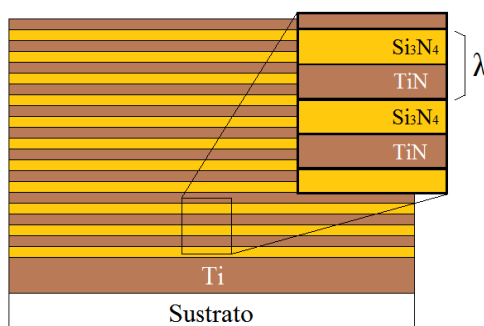
Un término comúnmente usado para denotar las películas delgadas de un solo componente, depositadas en un material, por ejemplo un simple pieza de material o en nuestro caso la monocapa de nitruro de titanio. No está bien definido los límites para películas delgadas, un adecuado límite es a lo mucho un par de decenas de micrómetros. Referente a su fabricación, existen una amplia variedad de técnicas de deposición como las ya mencionadas PVD y CVD.

Las multicapas son una sub-clase de las películas delgadas, su disposición es de capas alternas, estas capas son de diferente material, en la figura 2.11 podemos

apreciar las multicapas de tal manera que dos capas consecutivas son denominadas bicapas, y el espesor es referido a una longitud de onda  $\lambda$ .

En este punto podemos comentar de la adherencia, esta puede ser definida como la capacidad del sistema película-interfase-sustrato para resistir sin fallo bajo condiciones de servicio y sin degradarse en el tiempo [2.14]. Desde el punto de vista de la física, la adhesión depende críticamente de:

- Del mecanismo del enlace atómico de la interface película-sustrato.
- Microestructura de la película.
- Condiciones de stress de la película.
- Existencia de una gran cantidad de los procesos de degradación debido a las impurezas o defectos de la película.



**Figura 2.11:** Ilustración de las multicapas compuestas de capas TiN y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Se pueden obtenerse valores de dureza más altos que las bases constituyentes a través de la combinación de diferentes materiales y la optimización de la microestructura. Tal parece que las durezas altas aparecen cuando las dimensiones se acercan a los nanómetros, esto ha sido demostrado por investigadores en la última década. Estas durezas alcanzadas son observadas en un amplio rango de conjuntos de materiales, por ejemplo multicapas: metal/metal, metal/cerámica y cerámico/cerámico. El común denominador de estos estudios es el incremento de la dureza con el decrecimiento de las dimensiones de las capas. Koehler también sugirió que el espesor de la capa debe ser pequeña, por lo que una fuente de

dislocación no pueda operar en el interior, es decir esté restringido, debido a los campos de esfuerzos en las interfaces coherentes dentro de la estructura.

Diversas explicaciones para este fenómeno han sido propuestas. Uno de los pioneros fue Koehler quien hace 30 años atrás propuso la teoría del incremento de la dureza debido a una estructura laminar en el material. El aumento se debe a las superficies libres (fuerzas de imagen) en las dislocaciones debido a una diferencia del módulo de cizallamiento entre las diferentes capas.

Para algunos autores el aumento de la dureza es el resultado de la reducción del tamaño de grano, por lo tanto un aumento en el área del límite de grano, ciertamente estos límites de grano actuarán posteriormente como obstáculos a las dislocaciones. Sin embargo existen informes que indican que este aumento de dureza pierde validez para pequeños espesores de capa.

Todas las teorías mencionadas anteriormente están diseñadas para materiales cristalinos y policristalinos, mientras que el efecto de las capas amorfas se descuida, cabe mencionar que la teoría de Koehler es válida, sin embargo, no ha sido confirmada.

## **2.7. Propiedades de los Recubrimientos Duros.**

Las condiciones de deposición y crecimiento afectan y tiene relación directa con el recubrimiento y la microestructura, en el caso de PVD existen muchas variables en el proceso que pueden controlarse.

Los factores importantes en el control de la estructura de una película en crecimiento son el flujo de crecimiento o tasa de deposición y la temperatura del sustrato. Se debe tener en cuenta que la tasa de deposición es directamente proporcional al tiempo necesario para depositar una monocapa.

La relación de la temperatura del sustrato con la temperatura de fusión del material de la película es un segundo factor importante en la determinación de la



estructura de un policristalino. Estos factores determinan el grado en que los átomos son capaces de buscar posiciones mínimas de energía, y los límites de grano son capaces de adoptar morfologías de mínima energía.

En este trabajo hacemos uso del Sputtering reactivo, es decir producimos compuestos gracias a la adición de gases reactivos, junto con el argón que erosiona el blanco o target, la adición de estos gases son en una atmósfera controlada, de tal modo, que podemos manipular la estequiometría, algunos de estos gases son:

**Tabla 2.3:** Tipos de gases para el sputtering reactivo

| <b>Gas usado</b>                               | <b>Compuestos obtenidos</b> |
|--|-----------------------------|
| Oxígeno  | Oxido                       |
| Nitrógeno                                      | Nitruros                    |
| Metano, acetileno, propano u otro hidrocarburo | Carburos                    |
| H <sub>2</sub> S                               | Sulfuros                    |
| Nitrógeno + Metano                             | Carbonitruros               |

### 2.7.1. Nitruro de Titanio

El titanio es un elemento de transición de color gris plata, comparada con el acero es mucho más ligera (4.51g/cc sobre 7.8 g/cc) tiene alta resistencia a la corrosión y gran resistencia mecánica, su utilización se ha generalizado con el desarrollo aeroespacial, asimismo, este metal tiene propiedades biocompatibles (revestimiento para el área médica y de la salud), dado que los organismos del cuerpo toleran su presencia. Es el noveno elemento más abundante en la naturaleza; las ocas ígneas, los materiales formados por descomposición de rocas ígneas, muchos minerales, principalmente los que tienen hierro y todos los organismos vegetales y animales, contienen titanio. Primariamente encontrado en elementos como el rutilo (TiO<sub>2</sub>), ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) y titanita o esfena (CaTiSiO<sub>5</sub>).

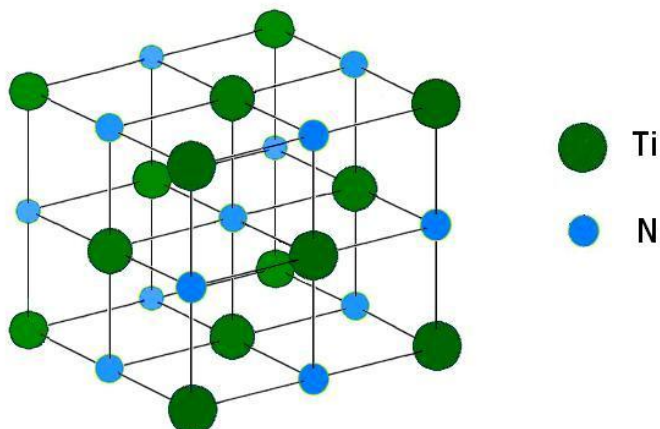
En sus aplicaciones como recubrimiento para herramientas de corte aparecieron desde los años ochenta, tiene buenas propiedades tribológicas resistiendo así al desgaste; usándolo así en herramientas de brocas y corte; sin dejar de mencionar su aplicación como recubrimiento decorativo debido a su color dorado.

La naturaleza del enlace es una función de la configuración electrónica de los elementos constituyentes, el tipo de orbitales disponibles y la polaridad de enlace. En el caso del TiN estos enlaces son una combinación de iónico, covalente y metálico.

- (i) El enlace iónico que resulta de la transferencia de electrones de titanio hacia nitrógeno, ya que este último tiene una electronegatividad mayor (la electronegatividad del nitrógeno es 3.04 y la del titanio es 1.54).
- (ii) El enlace metálico, con una densidad finita de estados en el nivel de energía de Fermi, este enlace metálico se forma entre los iones metal-metal o sea Ti-Ti, el cual depende del punto de fusión y del grupo al que pertenecen dichos elementos.
- (iii) La parte del enlace covalente se debe primordialmente a la superposición de los orbitales  $p$  del nitrógeno con los orbitales  $d$  del titanio, con alguna interacción metal-metal.

El titanio pertenece al grupo IV B de la tabla periódica, cabe resaltar que el punto de fusión del nitruro de titanio es mucho mayor al del titanio, respaldado porque los enlaces metálicos son débiles comparados con los enlaces de los nitruros [2.15].

Su estructura es el de la sal de roca (FCC Bravais) con una celda unitaria que consta de cuatro unidades de fórmula, que se muestran en la figura 2.12. El parámetro de red es 4.24 Å. Su dureza es alrededor de 18 a 24 GPa, su punto de fusión es de 3290 °C y su densidad es de 5.43 g/cm<sup>3</sup>.



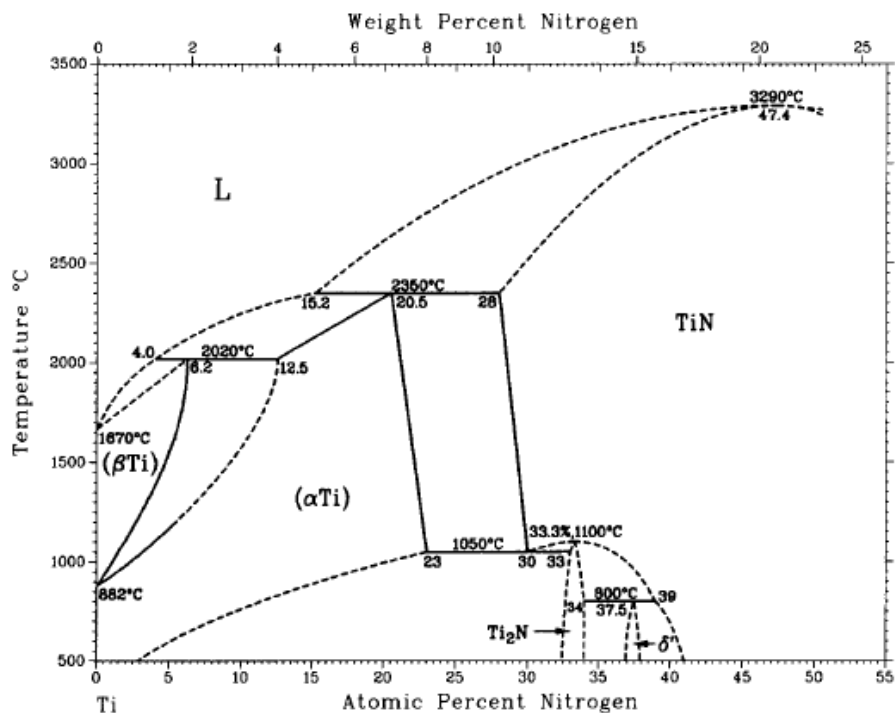
**Figura 2.12:** Ilustración de la red cristalina de TiN pertenece al sistema cristalino FCC

Las características básicas del nitruro de titanio se presentan en la tabla siguiente.

**Tabla 2.4:** Propiedades básicas del nitruro de titanio.

| Formula química         | TiN                    |
|-------------------------|------------------------|
| Masa molecular          | 61.874 g/mol           |
| Apariencia              | del oro                |
| densidad                | 5.22 g/cm <sup>3</sup> |
| Punto de fusión         | 2930 °C                |
| Solubilidad en el agua  | insoluble              |
| Estructura cristalina   | cúbica, cF8            |
| Grupo espacial          | Fm-3m, No 225          |
| Coordinación geométrica | octahedral             |
| Dureza vickers          | 2400                   |
| Módulo de elasticidad   | 251 GPa                |
| Conductividad térmica   | 19.2 W/(m°C)           |

Referente al diagrama de fase del titanio y el nitrógeno, figura 2.13, podemos mencionar sobre las siguientes estructuras:  $\beta$ Ti (bcc) existe a temperaturas superiores a 886°C y la fase  $\alpha$ Ti (hcp) para temperaturas más bajas, siendo estable como solución sólida intersticial hasta un 23% de nitrógeno, mientras que  $\beta$ Ti es estable hasta el 6.2 %.



**Figura 2.13:** Diagrama de fase para el sistema Ti-N [2.16]

Otras fases sólidas en equilibrio en este sistema son:

- El nitruro tetragonal  $Ti_2N$
- El nitruro fcc,  $\delta$  TiN, que es estable para porcentajes de nitrógeno entre el 30% y el 55%
- El nitruro bct,  $\delta'$

Podemos resumir las algunas fases presentes, presentándolas en la tabla 2.5:

**Tabla 2.5:** Estructuras cristalinas reportadas por la literatura [2.16]

| Fase        | Comp. %N | Notación Pearson | Grupo Espacial | Temp. °C | Parámetro de red |   |          | Ref.           |
|-------------|----------|------------------|----------------|----------|------------------|---|----------|----------------|
|             |          |                  |                |          | a                | b | c        |                |
| $\alpha$ Ti | 0-20     | hP2              | $P6_3/mmc$     | 25       | 0.295(a)         | - | 0.468(a) | [2.17]         |
| $\beta$ Ti  | 0-6      | cI2              | $Im3m$         | 886      | 0.33 (a)         | - | -        | [2.18]         |
| $Ti_2N$     | 33       | tP6              | $P4_2/mnm$     | RT(b)    | 0.4943           | - | 0.3036   | [2.19]         |
| TiN         | 30-55    | cF8              | $Fm3m$         | 25       | 0.4241           | - | -        | [2.20],[ 2.21] |
| $\delta'$   | 38       | T112             | $I4_1/amd$     | RT(b)    | 0.4198           | - | 0.8591   | [2.22]         |

Nota: P = 1atm, (a) titanio puro, (b) temperatura exacta no está definida.

La dureza del TiN está en función del nitrógeno que este contenido en el compuesto, obteniéndose así un máximo de 24.5 GPa para un 40% de nitrógeno, descendiendo hasta 17 GPa debido a la composición estequiométrica del mismo [2.23].

### 2.7.2. Nitruro de Silicio

El nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) es polimórfica a temperatura ambiente estando presentes en tres fases: amorfa, cristalina  $\alpha$ , cristalina  $\beta$ , la  $\beta$  es estable a altas temperaturas y se forma durante la sinterización de  $\alpha$ . El nitruro de silicio tienen una excelente resistencia térmica debido a su bajo coeficiente de expansión, también soporta la corrosión, altas tensiones mecánicas, choques térmicos junto a la dureza de aproximadamente 25 GPa hace que sea adecuado para el revestimiento contra al desgaste. En otras áreas, el nitruro de silicio también está presente en la electrónica como una capa aislante, cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de nitrógeno y la distancia entre Si -N es de 1.74 Å.

El punto de fusión del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  es 1900 °C y su densidad es de 3.2 g/cm<sup>3</sup>. Las estructuras de  $\alpha$  y  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  son relativamente iguales, es decir sus parámetros de red  $a\alpha = a\beta$  [2.24].

Como material particulado, es decir a granel, el laboratorio Desunnet® nos presenta las siguientes propiedades: Su color es blanco a gris, su masa molecular es 140.3 g/mol, su densidad es 3.2 g/cm<sup>3</sup> mientras su composición química es  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , posee alta pureza, alto contenido de nitrógeno, alta actividad de sinterización, estabilidad química, resistencia a la oxidación a alta temperatura (herramientas en caliente).

Para la electrónica el nitruro de silicio es muy importante en forma de películas para aplicaciones fotovoltaicas como un aislador en circuitos integrados y por la pasivación de su superficie de las células solares, la pasivación a alta temperatura es

a través del óxido de silicio obtenido por oxidación térmica de las obleas de silicio (900 a 1100 ° C). [2.25], [2.26].

## 2.8. Fundamentos de Dureza.

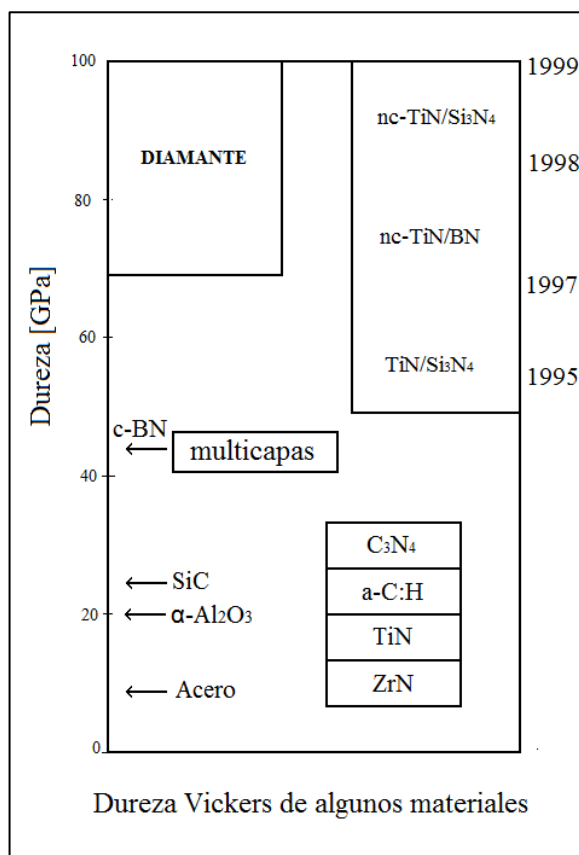
La dureza se puede definir como la resistencia de un cuerpo que se opone a rayarse por otro cuerpo, industrialmente se define como la resistencia que un cuerpo opone a ser penetrado por otro muy duro, cuya forma y dimensiones están normalizadas, formalmente, prefiero definirla como la resistencia de un material a la deformación plástica localizada. Para medirlas existen diversas escalas como la Rockwell, Brinell, Knoop y Vickers; a continuación se verán las durezas de algunos materiales y constituyentes del acero:

**Tabla 2.6:** Dureza de algunos materiales y constituyentes del acero.

| <b>Constituyente o material</b>    | <b>Dureza Vickers</b> | <b>GPa</b> |
|------------------------------------|-----------------------|------------|
| Aluminio                           | 89                    | 0.87       |
| Martensita                         | 50-68                 | 0.49-0.66  |
| Ferrita (Fe $\alpha$ )             | 95                    | 0.93       |
| Perlita                            | 263                   | 2.58       |
| Austenita                          | 316                   | 3.1        |
| Acero común                        | 578                   | 5.67       |
| Cementita (Fe <sub>3</sub> C)      | 749                   | 7.34       |
| TiN                                | 2550-2950             | 25-29      |
| TiN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 3288                  | 32.25      |
| Diamante                           | 10060                 | 98.65      |

Con el objetivo de reducir la fricción y el desgaste y con ello el tiempo de vida. Los sectores tecnológicos más beneficiados son, entre otros, el del automóvil, aeroespacial, electrónica, construcción, medicina y, más en general, la industria metalúrgica. Los recubrimientos duros se usan de forma predominante en herramientas de corte y de conformado para proteger la superficie, debido a las duras condiciones de trabajo en que están sometidas como la alta temperatura, obteniendo así mejoras considerables en el tiempo de vida [2.1].

Los materiales superduros pueden ser divididos en intrínsecos tales como el diamante (mayores a 80 GPa) y posiblemente algunos compuestos ternarios denominados triángulo B-N-C y extrínsecos tales como las multicapas de diferentes materiales y las superredes, las cuales incluyen heteroestructuras y compuestos nanocristalinos (nanocomposites).



**Figura 2.14:** Dureza en giga pascales (GPa) de algunos materiales en comparación con heteroestructuras y compuestos nanocristalinos, los valores a la derecha los años en que fueron caracterizadas.

Los materiales duros (hardmaterials) usualmente son materiales con durezas de alrededor de 20 GPa. Materiales con durezas superiores a 40 GPa son clasificados como superduros (superhard), y cuando la dureza supera a los 80 GPa son llamados materiales ultraduros (ultra-hard). Los nano-compuestos pueden estar en cualquiera de estas categorías dependiendo del diseño de la capa y la aplicación [2.27]. La figura 2.14 muestra los valores de dureza para algunos materiales.

Un método para medir la dureza de los materiales es el ensayo Vickers, llamado el ensayo universal, es una de las pruebas por penetración, el cual se usa una máquina calibrada para aplicar una carga compresiva predeterminada (sus cargas van de 5 a 2000 gF), con un penetrador piramidal de diámetro de base cuadrada, cuyas caras forman un ángulo de 136°. Esta máquina aplica la carga perpendicularmente a la superficie del material, mantenida durante unos segundos.

Como resultado del ensayo, después de retirar la carga, en la superficie del material queda una huella o indentación cuadrada. Para conocer la dureza se miden las diagonales de la huella resultante mediante un microscopio, esta medida se convierte luego en un número de dureza, por:

$$HV = 2 \cos(22^\circ) * \frac{P(KgF)}{d^2(mm^2)} \quad (2.18)$$

$$HV = 2 \cos(22^\circ) \frac{F}{d^2} = \frac{1.8544 * F}{d^2} \quad (2.19)$$

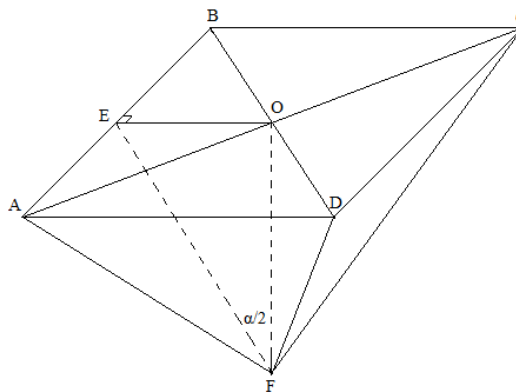
La relación de profundidad y diagonal para la indentación Vickers puede expresarse como:

$$BD = AC = d \quad (2.20)$$

$$OE = \frac{AB}{2} = \frac{d}{2\sqrt{2}} \quad (2.21)$$

$$\alpha = 136^\circ \quad (2.22)$$





**Figura 2.15:** Diagrama de la punta de diamante Vickers

$$OF = \sqrt{FE^2 - EO^2} = \sqrt{\frac{EO^2}{\text{sen}^2(\alpha/2)} - EO^2} = EO \sqrt{\frac{1}{\text{sen}^2(\frac{\alpha}{2})} - 1} \quad (2.23)$$

$$OF = \frac{d}{2\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{\text{sen}(68)^2} - 1} = \frac{d}{2\sqrt{2}} \sqrt{0.163238} = \frac{d}{2\sqrt{2}} (0.404) \quad (2.24)$$

$$OF = h = d(0.1428) \quad (2.25)$$

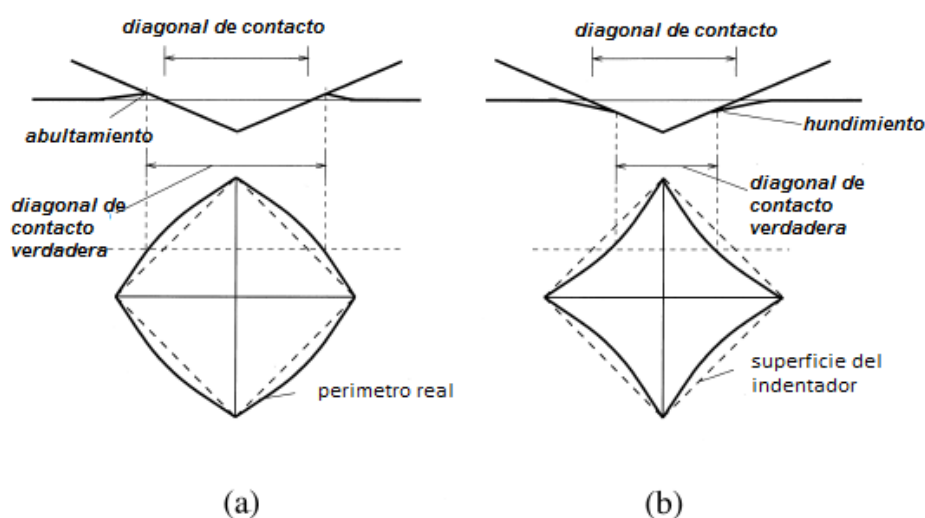
$$\frac{h}{d} = 0.1428 = \frac{1}{7} \quad (2.26)$$

Prácticamente el método de microdureza es una variante del método Vickers y se distingue de él, solo por el uso de cargas menores, entonces obtendremos menores dimensiones de la huella. Este tipo de ensayos han sido relevantes en años recientes debido a las diversas aplicaciones de este método, como por ejemplo identificar propiedades como el módulo de Young, límite elástico, el exponente de endurecimiento por deformación, etc.

Muchas de las aplicaciones de la indentación instrumentada están limitadas por complicaciones en la clara interpretación de los resultados de la indentación, alguna de estas complicaciones yacen por ejemplo en los efectos de “pile-up” y/o “sink-in” (abultamiento y/o hundimiento) en la huella dejada por el indentador, que se presentan debido a las propiedades plásticas del material.

En materiales de baja dureza el material se desplaza plásticamente y es empujada hacia las caras del indentador (pile-up) como se muestra en la figura 2.16 (a), por otro lado si el material es muy duro la región deformada plásticamente es empujada fuera del indentador (sink-in) como el de la figura 2.16 (b).

El conocimiento de la relación entre la carga de indentación y el área de contacto verdadera es esencial para encontrar las propiedades mecánicas desde la indentación instrumentada [2.28].



**Figura 2.16:** Ilustración esquemática de (a) pile-up (b) sink-in de una indentación.

Estas propiedades mecánicas involucran el módulo de Young, el límite elástico y la resistencia a la tracción, debido al estudio de la deformación elastoplástica [2.29].

## **CAPÍTULO III**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

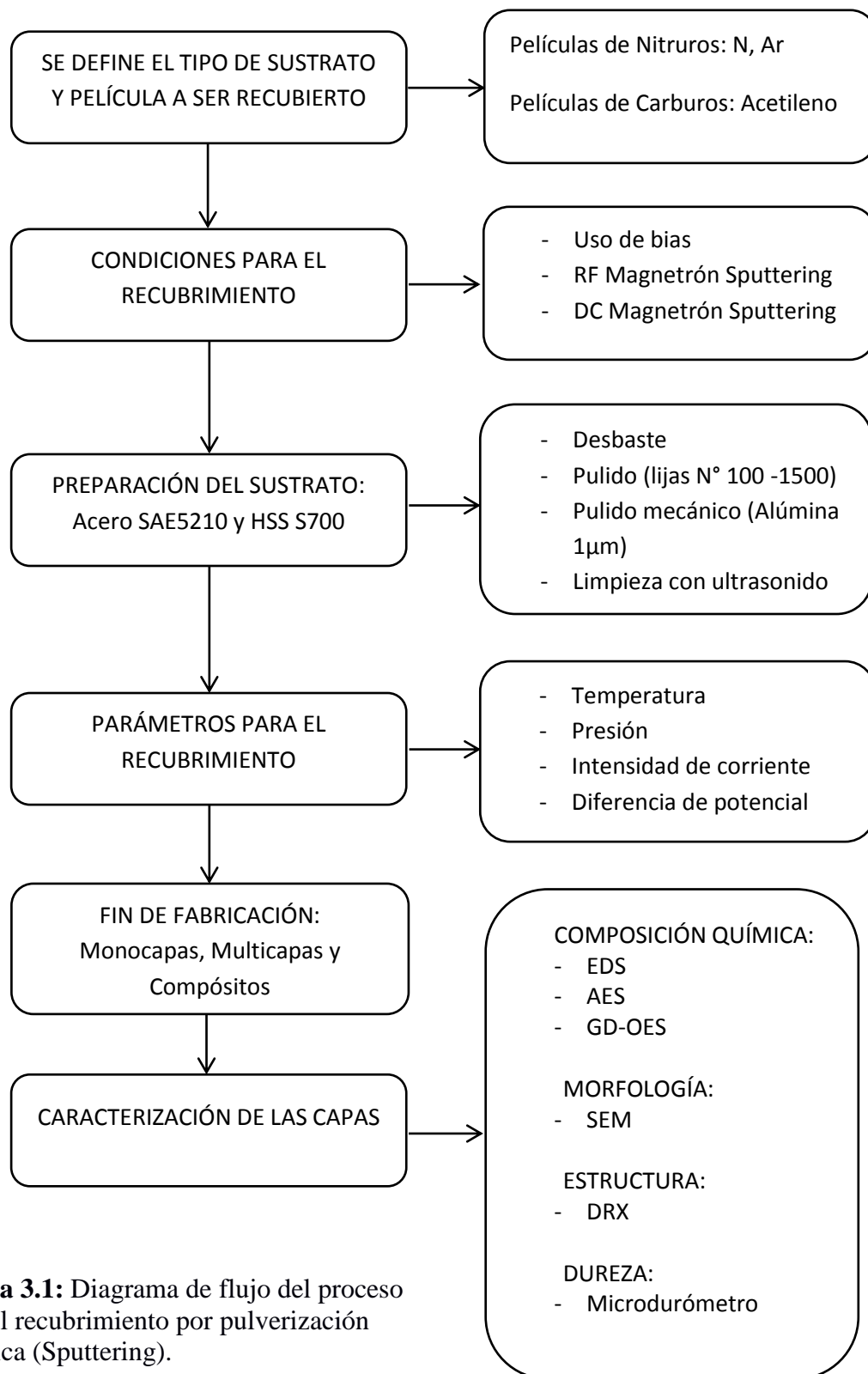
En este proyecto las películas fueron producidas por la técnica DC magnetron sputtering reactivo con los gases de argón y nitrógeno, los sustratos usados son acero de alta velocidad HSS S700 Böhler y acero SAE 5210, previamente se desarrolló experimentos con distintos sustratos, en donde se depositaron nitruro de titanio y nitruro de silicio para encontrar los parámetros óptimos de deposición, para finalmente depositar en los sustratos más duros.

Para su caracterización morfológica se emplea el microscopio de barrido electrónico SEM realizadas en la Facultad de Ciencias Biológicas de la UNMSM, así como también se hizo uso del SEM de los laboratorios de la Universidad de Uppsala – Suecia.

Para la composición química se emplea la técnica espectroscopia de energía dispersa (EDS) que viene incorporada en el SEM, también usamos espectroscopia electrónica Auger (AES), espectroscopia óptica de emisión de descarga luminosa (GD-OES) realizadas en los laboratorios de HORIBA Longjumeau-Francia.

Para la estructura cristalina usamos difracción de rayos Röntgen (DRX) realizadas en el IPEN, y para la caracterización de la dureza usamos el microdurómetro del laboratorio Sputtering de la Facultad de Ciencias UNI.

Se presenta el siguiente diagrama de flujo para sintetizar el proceso:



**Figura 3.1:** Diagrama de flujo del proceso para el recubrimiento por pulverización catódica (Sputtering).

### 3.1 El Sistema Sputtering

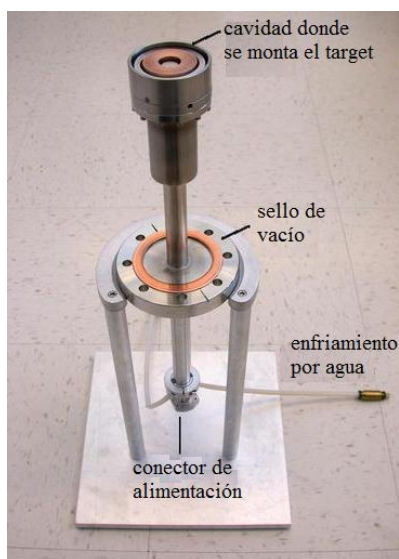
El sistema consta de una campana de acero inoxidable para contener el vacío, sus dimensiones son de 55cm de diámetro por 50 cm de altura, dentro de ella contiene tres cañones del tipo magnetrón sputtering que están refrigeradas por agua, estos cañones poseen receptáculos para el sostenimiento de los cátodos o targets, para generar la diferencia de potencial entre los cátodos usamos una fuente Magnetron Power Supply MP-2 de la compañía Hüttinger Electronic®. Para generar el vacío usamos una bomba mecánica que está conectada en serie con dos bombas turbo-moleculares, dichas bombas turbo-moleculares trabajan en paralelo, para la medición del vacío generado usamos medidores de alta y baja presión (Pirani, cátodo frío). Dentro de la cámara de vacío usamos un brazo movable que sujeta a los sustratos, los targets están ubicados en la parte inferior de la cámara y son fijos, ahora para calentar los sustratos usamos un calentador eléctrico (heater) el cual registramos su temperatura por una termocupla.

El equipo que usamos dispone de tres cañones sputtering DC, en la cámara tiene dos ingresos para los gases de nitrógeno y argón, con ellos hacemos sputtering reactivo, es decir en atmosfera reactiva para así formar los diferentes compuestos, en dicha cámara podemos llegar a presiones de  $1 \times 10^{-6}$  mbar.



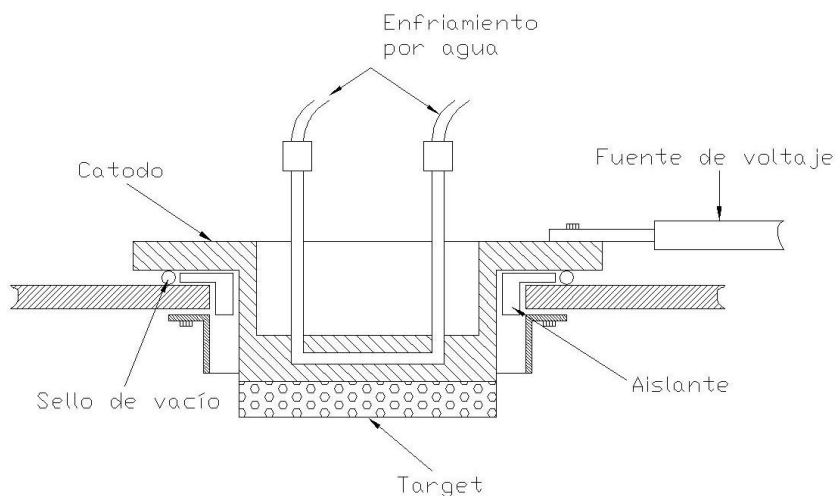
**Figura 3.2:** Configuración a detalle de los 3 cátodos y su disposición dentro de la cámara, en ellos se acoplan los targets. Cortesía Laboratorio Sputtering FC-UNI.

Para la deposición de capas se necesita el material de aporte, targets o blancos; se usaron targets de titanio y silicio el cual tienen un diámetro de 7.4 cm con una pureza de 99.99% con el fin de obtener los nitruros de titanio y silicio respectivamente, el sustrato que está colocado cerca al heater es movable ya que la posición de los targets permanecer fijos, de esta manera, elegimos que target usar, podemos trabajar alternadamente entre los targets de titanio y silicio para crear multicapas, o también, podemos usar todos los targets a la vez para crear “composites” que son los materiales nanocompuestos.



**Figura 3.3:** Disposición de un cañón de sputtering.

Como se muestra en la figura 3.3, el target es colocado en una plataforma que se conecta a la fuente de alimentación, es decir el cátodo, la energía cinética del gas ionizado calienta el target el cual corresponde entre un 70% a 80% de la energía primaria, estos targets deben ser enfriado con agua, el cual fluye a través del cuerpo del metal que es la base donde se ajusta el cátodo [3.1]. La figura 3.4 muestra el esquema de refrigeración del target.



**Figura 3.4:** Configuración a detalle del cátodo refrigerado por agua.

Para poner en marcha la cámara de vacío existen ciertos procedimientos a seguir, el cual tienen fundamentos físicos, para crear el vacío usamos una bomba mecánica (Leybold TriVAC D16B) que evacúa los gases residuales de la cámara hasta un rango de  $1 \times 10^{-1}$  mbar, para luego entrar a tallar la bomba turbo-molecular, en el laboratorio se trabaja con dos de estas bombas (Leybold tipo TURBOVAC 151 y PFEIFFER BALZERS) ambas conectadas en paralelo a la cámara, estas bombas trabajan en un rango de  $1 \times 10^{-1}$  mbar hasta  $1 \times 10^{-6}$  mbar, la velocidad de flujo de una turbo-molecular para gases ligeros está en función de la razón de compresión. La bomba turbo-molecular funciona en base a un principio móvil sólida, es decir, el rotor de turbina gira a gran velocidad y golpea a las moléculas del gas consecutivamente de modo de crear o mantener las condiciones de vacío. Las bombas turbo-moleculares tienen diferentes velocidades para bombear un fluido, estas se muestran en la tabla 3.1 y 3.2.

**Tabla 3.1:** Parámetros de operación para la bomba TURBOVAC 151 de 8 Kg.

| Gases          | Velocidad de Bombeo (l/s) |
|----------------|---------------------------|
| N <sub>2</sub> | 145                       |
| Ar             | 150                       |
| He             | 135                       |
| H <sub>2</sub> | 115                       |

**Tabla 3.2:** Parámetros de operación Para la bomba PFEIFFER BALZERS de 8 Kg.

| <b>Gases</b>   | <b>Velocidad de Bombeo (l/s)</b> | <b>Radio de Compresión</b> |
|----------------|----------------------------------|----------------------------|
| N <sub>2</sub> | 110                              | 3x10 <sup>8</sup>          |
| He             | 120                              | 7x10 <sup>3</sup>          |
| H <sub>2</sub> | 110                              | 500                        |

Una alta diferencia de potencial es aplicada entre el cátodo y el ánodo para producir la descarga luminosa (glow discharge), mientras el sustrato es soportado por una plataforma que a su vez es calentada por el heater, gracias a un filamento de tungsteno que está aislado. Argón y nitrógeno (sputtering-reactivo) son absorbidos por la cámara y no insuflados, haciendo uso de precisas válvulas. Las presiones dentro de la cámara antes y durante el proceso de sputtering son medidas cuidadosamente usando dos vacuómetros, una Leybold Thermovac TM20 para presiones de  $1 \times 10^{-3}$  mbar, y otra, una Leybold Penningvac PM31 para un rango de  $10^{-9}$  a  $10^{-2}$  mbar.

El procedimiento conocido por mis compañeros de laboratorio es el siguiente:

1. Escogemos el tipo de sustrato a insertar en la cámara, esta puede ser metales, vidrio, papel aluminio, entre otros, el sustrato estará sujeta con un brazo móvil y adherido, pero aislado eléctricamente al heater. Es muy importante antes de insertar el sustrato dentro de la cámara de vacío, se aplica etanol con ello removemos suciedad y luego se seca a una temperatura mayor a los 25°C para remover remanentes de agua y otras sustancias volátiles.
2. Evacuar los gases de la cámara para crear vacío del orden de  $10^{-5}$  mbar, la puesta en marcha de las bombas es en orden de su régimen de operatividad es decir, primero la bomba mecánica y luego la turbo-molecular.
3. Una vez llegado a la presión de  $10^{-5}$  mbar, calentamos la cámara con unas cintas eléctricas (calentadores), al igual que encendemos el calentador del cual se sujetan los sustratos, esto con el fin de calentar toda la cámara, por dentro y fuera, la presión entonces ira aumentando, y luego al pasar aproximadamente 2 horas vuelve a la presión del orden de  $10^{-5}$  mbar. Con



ello aseguramos que la cámara quede libre de todo vapor de agua y otros contaminantes, este proceso es llamado desorción.

4. Después del proceso de desorción en la cámara, y antes de realizar el recubrimiento catódico, se realiza un pre-sputtering, es decir realizar la descarga luminosa dentro de la cámara, alejado de los sustratos, esto con el fin de crear más vacío, debido a que se crea vacío por ionización del argón, y eliminar los contaminantes de la superficie del target.
5. Terminado el proceso de recubrimiento, se procede a enfriar manteniendo una atmosfera con la presión parcial del nitrógeno, con el fin de evitar la formación de otros compuestos remanentes.
6. Después de enfriada la cámara, se apaga las bombas, como se mencionó antes siguiendo su estricto rango de trabajo.

Los parámetros a usar para la adhesión de las películas depende del target a usar, algunos detalles se presentan en la siguiente tabla:

**Tabla 3.3:** Parámetros de operación para la fabricación de las capas.

| <b>Material</b> | <b>Target</b> | <b><math>P_{N_2}</math><br/>(mbar)</b> | <b><math>P_{Ar} + P_{N_2}</math><br/>(mbar)</b> | <b>Temperatura<br/>(°C)</b> |
|-----------------|---------------|--|---|-----------------------------|
| Ti              | Ti            | -                                      | $9 \times 10^{-3}$                              | 400                         |
| TiN             | Ti            | $2 \times 10^{-4}$                     | $9.8 \times 10^{-3}$                            | 400                         |
| SiN             | Si            | $1 \times 10^{-4}$                     | $9.8 \times 10^{-3}$                            | 400                         |

### 3.2 Tipo de sustratos usados.

En este proyecto hemos utilizado como sustratos a hojas de bisturíes, para encontrar los parámetros idóneos, así como también nos facilita el análisis de difracción de rayos Röntgen, también usamos papel de aluminio para facilitar el “cross section” para facilitar el análisis con microscopía SEM, con los parámetros óptimos encontrados al inicio se procede a aplicarlos al sustrato de acero de alta velocidad HSS S700 Böhler, y también el acero SAE 5210, se escoge el primer tipo

de acero por su importancia industrial en los aceros herramientas, mientras que el segundo por su contenido de cromo.

### 3.2.1 Acero de alta velocidad HSS S700 Böhler.

Usamos el tipo de acero de alta velocidad que es fabricado para el uso de herramientas de corte y presenta alta dureza. El acero adquirido es un Böhler S700, este tipo de acero presenta altos grados en tungsteno y molibdeno en su composición, su dureza promedio es de 740 HV.

**Tabla 3.4:** Composición química del acero HSS S700 Böhler valores promedios en porcentaje.

| C    | Si   | Mn  | Cr | Mo  | V   | W   | Co |
|------|------|-----|----|-----|-----|-----|----|
| 1.26 | 0.25 | 0.3 | 4  | 3.6 | 3.2 | 9.3 | 10 |

Este tipo de acero tiene equivalencias con normas internacionales como son:

DIN / EN: <1.3207> HS 10-4-3-10

JIS: SKH57

### 3.2.2 Acero SAE 5210.

Este sustrato es un disco de acero en alto cromo SAE 5210, se diseñó una rejilla circular, de modo que limitamos la zona para la deposición que llamamos “spot”, obteniendo con ello pequeñas zonas por cada experimento en la misma probeta como muestra la figura 3.5; esto es ventajoso ya que tenemos una dureza inicial común para muchas deposiciones con diferentes parámetros. Las dimensiones del disco es ¼ de pulgada de diámetro por 9/32 pulgadas de espesor, cabe resaltar que la superficie pulida no solo ayuda a la mejor calidad para medir su dureza, sino también a la caracterización por EDS.



**Figura 3.5:** Substrato de acero en alto cromo SAE 5210, en la fotografía se puede apreciar todas las zonas o spots A, J y X depositadas.

La composición química del sustrato fue caracterizada por espectroscopia de emisión óptica (o de chispa) se usó el SPECTROMAXX SP-10009852, este método permite determinar los elementos presentes en una muestra así como el porcentaje en masa.

**Tabla 3.5:** Composición química en porcentaje del sustrato de acero SAE 5210.

| Elemento | C       | Si      | Mn      | P       | S        | Cr     | Mo     |
|----------|---------|---------|---------|---------|----------|--------|--------|
| % masa   | 0.975   | 0.237   | 0.401   | 0.0089  | 0.0017   | 1.44   | 0.0204 |
|          | Ni      | Al      | Co      | Cu      | Nb       | Ti     | V      |
|          | 0.0872  | 0.0306  | 0.0081  | 0.109   | < 0.001  | 0.002  | 0.0053 |
|          | W       | Pb      | Sn      | As      | Zr       | Bi     | Ca     |
|          | < 0.01  | < 0.003 | 0.0092  | 0.0069  | < 0.0015 | 0.0242 | 0.0005 |
|          | Ce      | B       | Zn      | La      | Fe       | Sb     | Te     |
|          | < 0.003 | 0.0011  | < 0.002 | < 0.001 | 96.6     | 0.0091 | 0.0056 |

### 3.3 Fabricación de monocapas de TiN.

Previamente a la fabricación de cualquier monocapa o multicapa, los sustratos acero de alta velocidad HSS S700 Böhler y acero alto en cromo SAE 5210 son pulidas sucesivamente con lijas desde el número 200 hasta 1200 hasta llegar a pulirlas en paño con alúmina de 0.1  $\mu\text{m}$ , luego lavada con etanol para disolver

partículas de grasa, luego lavada por ultrasonido por un tiempo de 5 a 10 minutos para finalmente secarlas con aire caliente por 30 segundos como mínimo, las muestras preparadas son almacenadas en una cámara desecadora para evitar la humedad.

Para la fabricación de la monocapa usamos el acero de alta velocidad como sustrato (Böhler S700), para crear la película de nitruro de titanio, tenemos la opción de usar los tres targets de titanio, de modo que trabajen en simultáneo o una por una, dependiendo de la estabilidad de las fuentes destinada a cada target.

**Tabla 3.6:** Parámetros de operación para la fabricación de la capa de TiN.

| Material o capa | Target | P fondo (mbar)      | P N <sub>2</sub> (mbar)    | P Ar + PN <sub>2</sub> (mbar) | Temperatura Sustrato (°C) | I (mA) |
|-----------------|--------|---------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------|
| Ti              | Ti     | 1 x10 <sup>-5</sup> | -                          | 1.4 x10 <sup>-2</sup>         | 360                       | 600    |
| TiN             | Ti     | 1 x10 <sup>-5</sup> | (1.5-2.5)x10 <sup>-4</sup> | 1.4 x10 <sup>-2</sup>         | 360                       | 620    |

Para la fabricación de las capas de TiN se inicia con una capa del metal titanio para luego formar la capa siguiente de nitruro de titanio, se depositaron 5 capas sucesivas de TiN con 15 minutos cada uno. La morfología de esta capa se representa en el capítulo de resultados.

### 3.4 Fabricación de multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Las multicapas fueron depositadas en dos tipos de sustratos, la primera que describiremos es sobre acero de alta velocidad (Böhler S700), y por último la de acero alto en cromo SAE 5210.

### 3.4.1 Multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en sustrato HSS S700 Böhler.

El acero de alta velocidad usado es Böhler S700, para crear las multicapas de nitruro de silicio y nitruro de titanio, usamos dos targets de titanio y un target de silicio en atmosfera reactiva.

**Tabla 3.7:** Parámetros de operación para la fabricación de multicapas de TiN y SiN.

| Capa | Target | P fondo (mbar)        | P N <sub>2</sub> (mbar) | P Ar + PN <sub>2</sub> (mbar) | Temperatura Sustrato (°C) | I (mA)  |
|------|--------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------|
| Ti   | Ti     | 1.1 x10 <sup>-5</sup> | -                       | (1.4-1.6)x10 <sup>-2</sup>    | 360                       | 400     |
| TiN  | Ti     | 1.1 x10 <sup>-5</sup> | 4x10 <sup>-4</sup>      | (1.4-1.6)x10 <sup>-2</sup>    | 360                       | 500-510 |
| SiN  | Si     | 1.1 x10 <sup>-5</sup> | 4x10 <sup>-4</sup>      | (1.4-1.6)x10 <sup>-2</sup>    | 360                       | 200-220 |

En todos los casos comenzamos con una capa de titanio metálico para luego depositar la primera capa de nitruro de titanio, en este caso cerramos el ciclo de deposición con una capa de nitruro de titanio. En total son 15 las capas de TiN con 5 minutos en el tiempo de deposición, y 14 capas de nitruro de silicio con 2 minutos en el tiempo de deposición. La morfología de esta capa se representa en el capítulo de resultados.

### 3.4.2 Multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en sustrato SAE 5210

En este depositamos en tres zonas denominamos A, J y X, la fuente de alto voltaje es programada tanto para la formación del TiN y para Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, una vez puesta en marcha el proceso de deposición los parámetros varían debajo de lo establecido.

**Tabla 3.8:** valores programados en la fuente de poder.

| Valores programados en el Magnetron Power Supply |           |            |
|--|-----------|------------|
| P = 250 W  | V = 800 V | I = 600 mA |

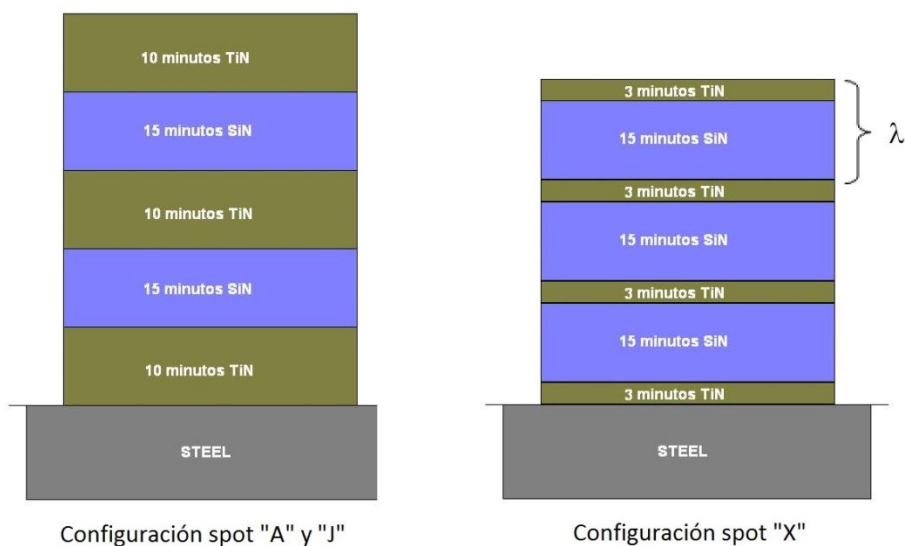
Las zonas A y J tienen condiciones parecidas de recubrimiento, que se muestran en la tabla 3.9, mientras que la zona X presenta diferente configuración,

estas diferencias son llamadas tipos de relación de modulación (relación de espesores de capas).

Para las zonas A y J la relación de modulación  $I_{TiN}/I_{Si_3N_4}$  es 10:15

Para la zona X la relación de modulación  $I_{TiN}/I_{Si_3N_4}$  es 3:15

Esperando encontrar diferencias en la dureza, esto se puede representar en la figura 3.6.



**Figura 3.6:** Representación del crecimiento de las multicapas en la zona A, J y X.

**Tabla 3.9:** Condiciones experimentales para la deposición de multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

| Compuesto              | TiN                       | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> |
|------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Presión de fondo       | $1 \times 10^{-6}$ mbar   | $1 \times 10^{-6}$ mbar        |
| Presión de trabajo     | $4.6 \times 10^{-6}$ mbar | $4.6 \times 10^{-6}$ mbar      |
| P (N <sub>2</sub> )    | $2 \times 10^{-4}$ mbar   | $1 \times 10^{-4}$ mbar        |
| P (N <sub>2</sub> +Ar) | $9.8 \times 10^{-3}$ mbar | $9.8 \times 10^{-3}$ mbar      |
| Temperatura Sustrato   | 370 °C                    | 370 °C                         |
| Potencia Registrada    | 232-240 W                 | 250 W                          |
| Voltaje Registrado     | 326-387 V                 | 750-798 V                      |
| Corriente Registrada   | 596-600 mA                | 238-332 mA                     |
| Sustrato               | SAE 5210                  | SAE 5210                       |
| Método                 | DC Magnetron Sputtering   |                                |

### 3.5 Fabricación de nanocompuestos Ti-Si-N

Los materiales compósitos es el recubrimiento de nanoestructuras combinadas de nitruro de titanio, nitruro de silicio a la vez, es decir usamos todos los targets al mismo tiempo; formando así las capas superduras, según bibliografía deberían alcanzar una dureza mayor a los 40GPa.

La cámara Sputtering tiene capacidad para usar tres cañones al mismo tiempo, es decir en dos de ellos usamos targets de titanio y en el tercero usamos el target de silicio, las condiciones se muestran en la tabla 3.10:

**Tabla 3.10:** condiciones experimentales para fabricar el compósito de TiN y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

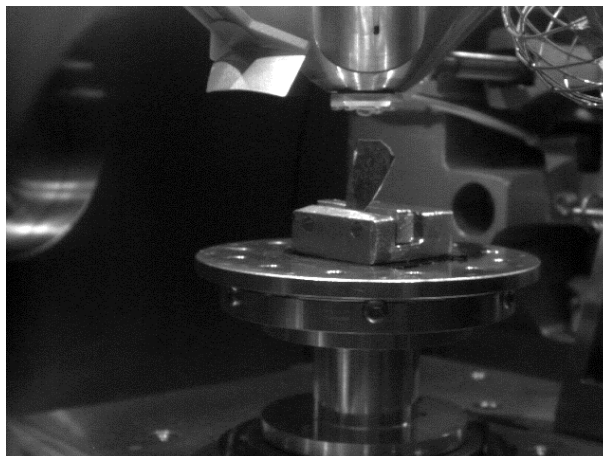
|                               | <b>Target 1<br/>(Ti)</b> | <b>Target 2<br/>(Ti)</b> | <b>Target 3<br/>(Si)</b>       |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Compuesto formado             | TiN                      | TiN                      | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> |
| Intensidad de Corriente (mA)  | 600                      | 600                      | 400                            |
| Tiempo recubrimiento (min)    | 70                       | 70                       | 70                             |
| Temperatura del sustrato (°C) | 361                      | 361                      | 361                            |
| P N <sub>2</sub> (mbar)       | 1.8 x10 <sup>-4</sup>    | 1.8 x10 <sup>-4</sup>    | 1.8 x10 <sup>-4</sup>          |
| P N <sub>2</sub> +P Ar (mbar) | 5.3 x10 <sup>-4</sup>    | 5.3 x10 <sup>-4</sup>    | 5.3 x10 <sup>-4</sup>          |

El sputtering es reactivo, es decir, usamos nitrógeno para formar el compuesto y argón para producir el plasma

### 3.6 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).

El microscopio de barrido electrónico ha sido usado para examinar la morfología de las películas fabricadas, microestructura, calidad de superficie y espesor. Dado que trabajamos con superficies relativamente conductoras no fue necesario depositar películas de oro o grafito, el tamaño de las muestras es importante, dado que, si son de menos de un centímetro cuadrado de superficie es conveniente realizar probetas con resina, a todas las películas se hizo un corte transversal, es más sencillo hacer el corte en muestras con sustratos fácilmente manejables, en nuestro caso al momento de realizar el recubrimiento depositamos

dentro de la cámara una contra-muestra de papel aluminio y otra de bisturí para facilitar el corte transversal, en el caso de analizar las muestras de acero hacemos un corte en la parte no recubierta o parte de atrás del sustrato, luego hacemos un quiebre mecánico para obtener el corte transversal, en el caso de bisturíes usamos el nitrógeno líquido para luego quebrarlos con facilidad.



**Figura 3.7:** Sección transversal de una muestra de bisturí dentro de la cámara de un SEM, muestra analizada en la Facultad de Ciencias Biológicas UNMSM.

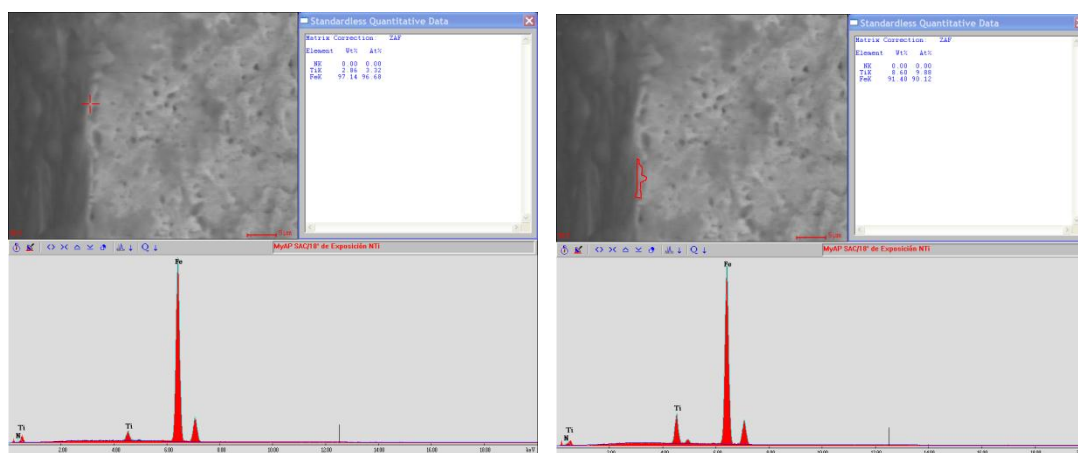
El microscopio electrónico de barrido utilizado es FEI INSPECT modelo XL30/TMP con detector de electrones secundarios y retrodispersados, el microscopio dispone de un sistema de análisis integrado OXFORD INSTRUMENTS analytical-INCA.

### **3.7 Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS).**

Un instrumento que viene acoplado al SEM es el EDS el cual analiza los rayos Röntgen emitidos por la muestra el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos, el volumen de interacción es de 100 nm hasta cerca de 5  $\mu\text{m}$ , en este proyecto lo usamos principalmente para el análisis cualitativo de nuestros sustratos recubiertos. Es sabido el alcance de análisis es debido a la pera de interacción que puede analizar elementos desde el carbono hasta el uranio de materiales inorgánicos como orgánicos.



La forma de como capta los electrones secundarios, retro-dispersados y los rayos Röntgen, el haz de electrones emitidos por el SEM es muy versátil ya que puede barrer desde un punto a otro hasta enfocarse en una zona determinada, esto puede mostrarse en la figura 3.8 obteniendo así la distribución de los elementos que existen en la muestra, asignando un color diferente para cada tipo de elemento. Los datos de rayos Röntgen también nos proporcionan imágenes semicuantitativas de la concentración de los elementos mediante la densidad de puntos en una zona determinada.



**Figura 3.8:** Análisis de EDS para una misma muestra, a la izquierda el haz de electrones es puntual, a la derecha el haz de electrones barre una pequeña superficie, muestra analizada en la Facultad de Ciencias Biológicas UNMSM.

La información recibida de los rayos Röntgen en un determinado tiempo que por lo general son minutos son representados en imágenes de distribución de los elementos químicos, en donde el eje X tiene unidades de energía (kiloelectrovoltios) mientras que el eje Y tiene el número de cuentas o intensidad.

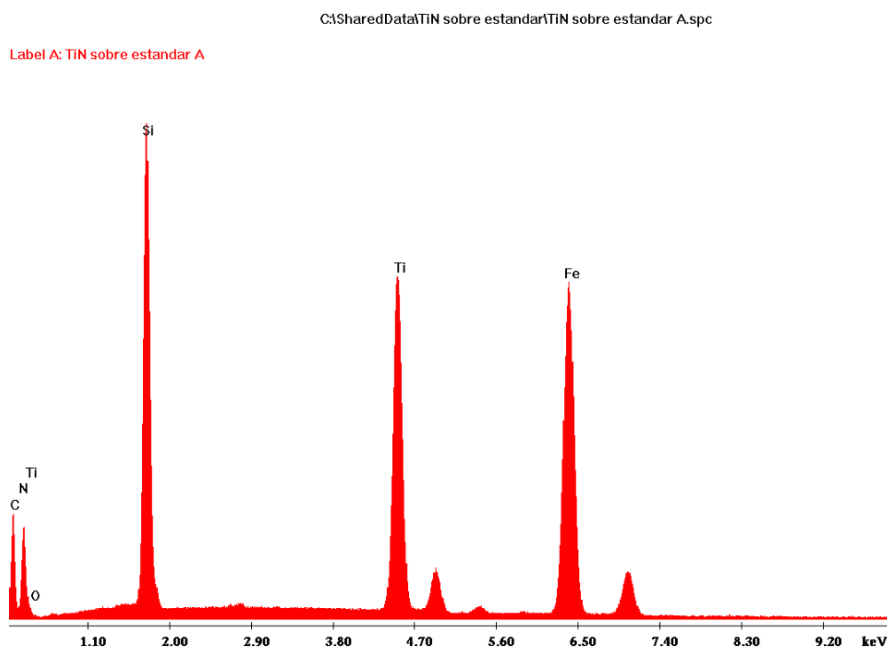
De las micrografías obtenidas por SEM, paralelamente se pueden obtener el análisis químico cualitativo y cuantitativo de las muestras observadas, los rayos Röntgen emitidos por la muestra después de que el haz de electrones interactue con el sustrato son analizados por el SEM usualmente con energías entre 0.1 y 20 KeV, recordemos que la radiación blanca o radiación de ruido son las energías emitidas debido al frenado de los electrones incidentes en la muestra “bremsstrahlung” y la

diferencia de energía de un elemento en el cual su electrón de la capa K pasa a la L debido al haz incidente de los electrones, viene hacer los picos característicos de nuestro espectro EDS, dado que cada energía de transición es única para cada especie, estas líneas son características para cada átomo.

Para relacionar la energía de los rayos Röntgen (KeV) y su longitud de onda asociada  $\lambda$  (nm) podemos usar la siguiente expresión:

$$d = \frac{1.2398}{E} nm \quad (3.1)$$

Para el análisis cualitativo se cuenta con un softward, a veces presenta problemas en el solapamiento de picos debido a la similitud de energías en distintas transiciones electrónicas, para distintos elementos como: la capa L del plomo (2.34 KeV), la capa L del molibdeno (2.29 KeV) y la capa K del azufre (2.31KeV), sin embargo para identificación manual de los picos se tiene la referencia de longitudes de onda de algunos espectros característicos de emisión (apéndice A).



**Figura 3.9:** EDS para las multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> concerniente al spot (A) sobre sustrato de acero alto en cromo SAE 5210 realizadas en la Facultad de Ciencias Biológicas de la UNMSM.

Por ejemplo para las líneas espectrales de la figura 3.8 si quisiéramos reconocer los picos de forma manual y estamos interesados en saber que elemento es el tercer pico, tenemos como dato un valor aproximado de la energía emitida que sería 6.4 KeV a simple vista, usando la ecuación 3.1 tendremos su longitud de onda característica:

$$d = \frac{1.2398}{6.4} nm = 0.19 nm = 1.9 \text{ \AA} \quad (3.2)$$

Según la tabla de las longitudes de onda característica del apéndice A, esta longitud de onda corresponde al elemento hierro, es así que podemos calcular los elementos de todos los picos de nuestro espectro EDS.

Para el análisis cuantitativo en muestras planas se debe trabajar con la aceleración de voltaje mayor a 10 KeV, también el software incorporado en el SEM puede arrojar resultados, sin queremos calcular manualmente la composición química introduciendo los factores de corrección como el ZAF y el  $\phi(\rho z)$ .

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = [ZAF]_i \frac{I_i}{I_{(i)}} = [ZAF]_i k_i \quad (3.3)$$

### 3.8 Espectroscopia electrónica Auger (AES)

El trabajo experimental se llevó a cabo con el espectrómetro Auger que cuenta principalmente con un haz primario de electrones, un analizador de dichos electrones y un sistema de ultra vacío. Las muestras son introducidas en una cámara de vacío, como se muestra en la figura 3.10, previamente pegamos la muestra al portamuestras de aluminio con una pintura de carbono, de tal forma de no aislarlo eléctricamente durante el análisis, quedando fija al portamuestras se introduce a una cámara de intercambio esta evacúa la presión gracias a la bomba rotatoria Leybold Trivac D4B (velocidad de evacuación 1.1 l/s) dentro de la cámara es posible erosionar la superficie (sputtering) para limpiar la muestra con iones de argón, esto puede tardar aproximadamente una hora.

### **3.8.1 Haz primario de electrones.**

Para producir el haz es necesario de un cañón de electrones el cual tiene dos componentes, la fuente propia de electrones y lentes para su enfoque, en la mayoría de los casos la fuente de electrones es termoiónica, sin embargo, para obtener mayor resolución espacial se usa la fuente de emisión de campo brillante. La fuente termoiónica comúnmente usada es la de filamento de tungsteno o hexaboro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ), esta última es más brillante que el tungsteno. Para este trabajo se usó el filamento de tungsteno, en condiciones normales de trabajo se obtienen emisiones que van desde 0.5 KV hasta 5 KV con incrementos de 0.5 KV esto mediante el electron gun control Perkin Elmer 11-010, dicho haz posteriormente incide sobre la muestra perpendicularmente, la muestra es manipulada con desplazamientos perpendiculares al haz de electrones de  $\pm 10$  mm en direcciones x e y, en el presente trabajo se usó el haz de electrones con 2.5 KeV de energía.

### **3.8.2 Analizador de electrones Auger.**

Después de hacer incidir electrones a la muestra, dicha muestra emite electrones Auger los cuales serán detectados o colectados por un analizador de espejos cilíndricos (CMA) de paso simple el cual consta de dos cilindros coaxiales y un detector de electrones, los electrones Auger entran al espacio entre los cilindros interior y exterior (IC y OC, respectivamente), el cilindro interior se encuentra a tierra, mientras que el cilindro exterior se encuentra a un potencial el cual es proporcional a la energía cinética de los electrones. Debido al potencial negativo del cilindro exterior, el electrón es desviado hacia al detector de electrones. La señal detectada es proporcional al número de electrones detectados en función de la energía cinética.



**Figura 3.10:** Cámara del espectrómetro Auger instalada en el Laboratorio Sputtering FC-UNI.

La rampa de voltaje del CMA esta modulada por una señal sinusoidal de amplitud pequeña (1,25 V) y una frecuencia de 1.6 kHz. Luego del analizador la señal esta modulada a dicha frecuencia, la cual se amplifica en un CEM (Channel Electron Multiplier). Al pasar por esta etapa, la señal va a un amplificador lock-in (Princeton Applied Research 128 A), donde se sintoniza el primer armónico, que corresponde a la primera derivada de la señal. La señal analógica se convierte en números de cuenta mediante un adquisidor de datos (DAQ factoty express, Labjack U12), el cual se conecta al ordenador. De esta manera se obtiene en el ordenador el espectro derivado  $dN(E)/dE$  de altura proporcional al número de cuentas, y separados entre ellos por un paso de energía constante.

### 3.8.3 Sistema de Vacío.

Los experimentos se han realizado en condiciones de ultra vacío (UHV), con una presión en el rango de  $10^{-9}$  a  $4 \times 10^{-10}$  torr, medida con un vacuómetro Ionivac IM 510 en la cámara de análisis, las condiciones extremas de vacío se consiguen mediante la acción combinada de una bomba iónica Riber modelo 401 150

(velocidad de evacuación 200 l/s) y una bomba de sublimación de titanio Leybold-Heraeus NV12 (velocidad de evacuación 1600 l/s).

### **3.9 Espectroscopia óptica de emisión de descarga luminiscente (GD-OES)**

La espectroscopía GD-OES fue realizada en los laboratorios de HORIBA Longjumeau Francia, los parámetros de operación fueron:

Tamaño de Ánodo: 2mm, hacer el tamaño del spot es necesario.

Potencia: 15 W. La optimización de la potencia tiene en cuenta la velocidad de análisis, la tasa de pulverización catódica (sputtering) y el efecto sobre la muestra, en particular que tan frágiles o sensibles al calor sean.

Presión: 650 Pa. El ajuste es necesario para obtener cráteres planos, la clave para el análisis de superficies y en particular para la resolución de profundidad.

Por este método se puede determinar la composición en porcentaje de masa y porcentaje atómico.

### **3.10 Difracción de Rayos Röntgen (DRX).**

Las películas fueron caracterizadas en el difractómetro de rayos x del IPEN usando un difractómetro Rigaku con la configuración Bragg-Brentano, modelo Miniflex II haciendo uso de la radiación Cu-Ka1 de una longitud de onda de 1.540562 Å. Para un primer grupo de análisis, todas las multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (depositados en los tres spots A, J y X) fueron evaluadas, se identificó los picos del difractograma y las fases presentes como se muestran en las tablas 3.11, 3.13, 3.15 con el software Match!®, desde ahí, podremos indexar la información pertinente, su parámetro de red y tamaño de grano.

Es común el uso de programas para el indexado, en este trabajo se usó el programa Expo2014®, para verificar los índices de Miller, otra forma de obtenerlos es usando el PDF (powder diffraction files), alternativamente tenemos el Crystallography Open Database que es de libre distribución.

Para el indexado usamos la expresión:

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_1} = \frac{|g_i|}{|g_1|} = \frac{\frac{2\pi}{a} \sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}}{\frac{2\pi}{a} \sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}} \quad (3.4)$$

Para los spots J1, X1, A1 tenemos la configuración de  $\theta - 2\theta$  el rango de datos es de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  grados, el paso de tamaño fue de  $0.02^\circ$  los barridos se repiten para reducir el ruido, esto depende de la cantidad de cristalinidad y de la textura de la película.

Para el spot J1 se encontraron tres fases, nitruro de titanio, nitruro de silicio, y el  $\alpha$ Fe (ferrita); sin embargo el nitruro de silicio encontrado no completa el desarrollo cristalino, es decir, se presenta en 125 picos en el espectro como se muestra en la tabla 3.11, por ello lo consideraremos amorfo.

**Tabla 3.11:** Fases identificadas en el spot J1 por el difractómetro de rayos Röntgen.

|                         | <b>Fase 1</b>                     | <b>Fase 2</b>                  | <b>Fase 3</b>          |
|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Nombre                  | Nitruro de titanio<br>(Osbornite) | Nitruro de Silicio             | Hierro<br>( $\alpha$ ) |
| Formula                 | TiN                               | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Fe                     |
| Número total de picos   | 5                                 | 158                            | 6                      |
| Picos en rango          | 5                                 | 125                            | 6                      |
| Picos identificados     | 5                                 | 38                             | 2                      |
| Factor de intensidad    | 0.25                              | 0.01                           | 0.99                   |
| *Porcentaje en masa (%) | 19.81                             | 50.3                           | 25.45                  |

La bibliografía menciona que el titanio tiene la estructura FCC del sistema cúbico, ahora indexamos para hallar los índices de Miller del nitruro de titanio y ferrita ( $\alpha$ Fe):

**Tabla 3.12:** Fases, indexación y parámetro de red para el spot J1.

| No | 2 $\theta$ [°] | d [Å] | I/I(0) | Fase | sen( $\theta$ ) | $\frac{\text{sen}\theta}{\text{sen}\theta_i}$ | Sist<br>Cristal | hkl | a [Å] |
|----|----------------|-------|--------|------|-----------------|---|-----------------|-----|-------|
| 2  | 36.6           | 2.45  | 77.57  | TiN  | 0.31            | 1   | FCC             | 111 | 4.24  |
| 6  | 42.62          | 2.11  | 329.49 | TiN  | 0.36            | 1.15  | FCC             | 200 | 4.23  |
| 15 | 61.65          | 1.50  | 17.18  | TiN  | 0.51            | 1.63  | FCC             | 220 | 4.25  |
| 19 | 73.99          | 1.28  | 8.31   | TiN  | 0.60            | 1.91  | FCC             | 311 | 4.24  |
| 20 | 77.68          | 1.22  | 8.65   | TiN  | 0.62            | 1.99  | FCC             | 222 | 4.25  |
| 13 | 44.68          | 2.02  | 1000   | Fe   | 0.38            | 1   | BCC             | 110 | 2.86  |
| 16 | 65             | 1.43  | 123.33 | Fe   | 0.53            | 1.41  | BCC             | 200 | 2.8   |

Una vez identificados los índices de Miller, procedemos a calcular el parámetro de red:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.5)$$

Para el spot X1 se encuentran dos fases cristalinas, el procedimiento es similar en la descrita anteriormente:

**Tabla 3.13:** Fases identificadas en el spot X1 por el difractómetro de rayos Röntgen.

|                       | Fase 1                            | Fase 2                 |
|-----------------------|-----------------------------------|------------------------|
| Nombre                | Nitruro de titanio<br>(Osbornite) | Hierro<br>( $\alpha$ ) |
| Formula               | TiN                               | Fe                     |
| Número total de picos | 5                                 | 6                      |
| Picos en rango        | 5                                 | 6                      |
| Picos identificados   | 2                                 | 2                      |
| Factor de intensidad  | 0.11                              | 0.99                   |



**Tabla 3.14:** Fases, indexación y parámetro de red para el spot X1.

| No. | $2\theta$ [°] | $d$ [Å] | $I/I_0$ | fases | $\text{sen}(\theta)$ | $\frac{\text{sen}\theta}{\text{sen}\theta_i}$ | Sist. Cristal | hkl | $a$ [Å] |
|-----|---------------|---------|---------|-------|----------------------|---|---------------|-----|---------|
| 5   | 36.64         | 2.45    | 77.5    | TiN   | 0.31                 | 1   | FCC           | 111 | 4.24    |
| 11  | 42.63         | 2.11    | 107.52  | TiN   | 0.36                 | 1.15  | FCC           | 200 | 4.23    |
| 20  | 44.71         | 2.02    | 1000    | Fe    | 0.38                 | 1   | BCC           | 110 | 2.86    |
| 29  | 64.98         | 1.43    | 154.13  | Fe    | 0.53                 | 1.41  | BCC           | 200 | 2.86    |

Del mismo modo que para el spot X1, para el spot A1 también encontramos dos fases.

**Tabla 3.15:** Fases identificadas en el spot A1 por el difractómetro de rayos Röntgen.

|                        | Fase 1                         | Fase 2              |
|------------------------|--------------------------------|---------------------|
| Nombre                 | Nitruro de titanio (Osbornite) | Hierro ( $\alpha$ ) |
| Formula                | (TiN)0.88                      | Fe                  |
| Número total de picos  | 5                              | 3                   |
| Picos en rango         | 4                              | 2                   |
| Picos identificados    | 3                              | 2                   |
| Factor de intensidad   | 0.33                           | 1                   |
| Porcentaje en masa (%) | 49.89                          | 50.11               |

Para la película del TiN (monocapa) el análisis se realizó en la universidad de Uppsala Suecia con el equipo Siemens D5000 2 theta Bragg-Bretano para polvos y películas delgadas. El instrumento cuenta con un haz paralelo y espejos Gobels, excelente para el paso de incidencia de películas delgadas.

Los valores de 4.2 Å para el parámetro de red del nitruro de titanio se corroboran con publicaciones del mismo.

**Tabla 3.16:** Fases, indexación y parámetro de red para el spot A1.

| No. | $2\theta$ [°] | $d$ [Å] | $I/I_0$ | Fases | $\text{sen}(\theta)$ | $\frac{\text{sen}\theta}{\text{sen}\theta_i}$ | Sist. Cristal | hkl | $a$ [Å] |
|-----|---------------|---------|---------|-------|----------------------|---|---------------|-----|---------|
| 2   | 36.65         | 2.45    | 217.2   | TiN   | 0.31                 | 1   | FCC           | 111 | 4.24    |
| 5   | 42.64         | 2.11    | 410.68  | TiN   | 0.36                 | 1.15  | FCC           | 200 | 4.23    |
| 12  | 61.96         | 1.49    | 13.44   | TiN   | 0.51                 | 1.63  | FCC           | 220 | 4.23    |
| 10  | 44.74         | 2.02    | 1000    | Fe    | 0.38                 | 1   | BCC           | 110 | 2.86    |
| 15  | 65.14         | 1.43    | 141.89  | Fe    | 0.53                 | 1.41  | BCC           | 200 | 2.86    |

### 3.11 Dureza de las películas.

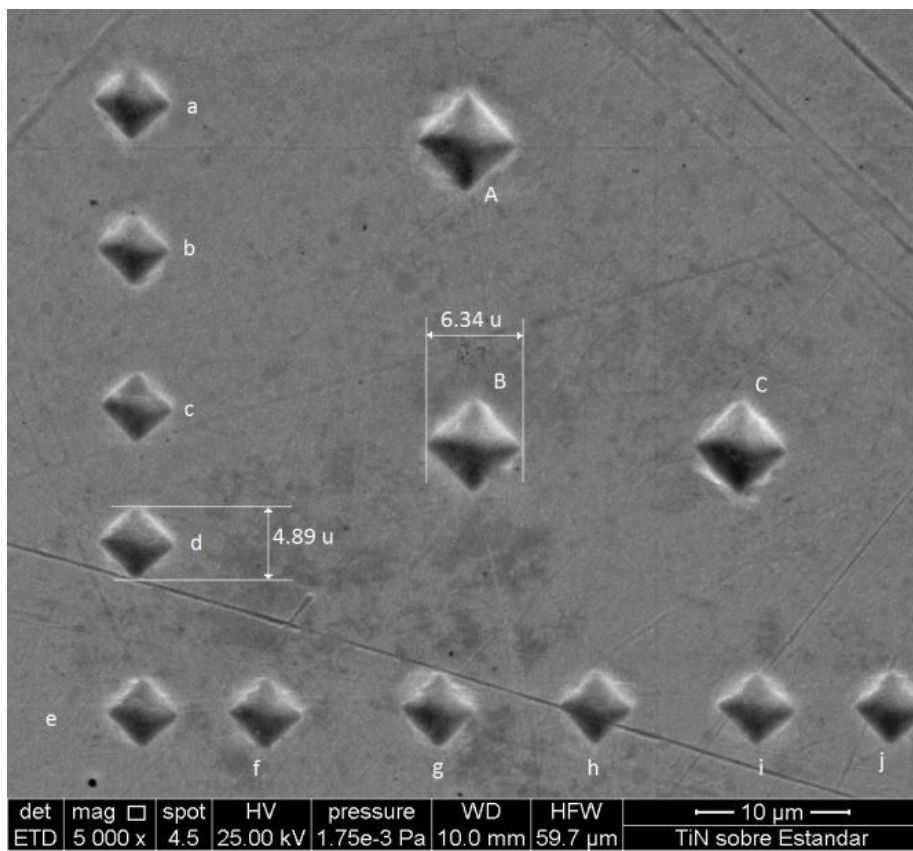
La dureza de las películas del nitruro de titanio, de las multicapas  $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$  y del compuesto  $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$  fueron determinadas haciendo uso de un microdurómetro Vickers el cual está descrita en el primer capítulo de esta tesis.



**Figura 3.11:** Microdurómetro Buehler del Laboratorio Sputtering FC-UNI.

Usamos cargas de 5 gF y 10g F en un tiempo de 60 segundos, esta carga es justificada para no romper dichas películas, de usar cargas mayores tendríamos lecturas equivocadas de dureza. Las diagonales de las indentaciones fueron medidas con la ayuda del microscopio electrónico de barrido SEM. Estos valores fueron promediados y así el valor fue determinado comparándola con el sustrato sin ninguna capa depositada.

Las fotografías obtenidas por el SEM son analizadas posteriormente con el software ImageTools® donde los pixeles son medidos para luego por comparación con la escala transformarlo a micras, el programa permite obtener una desviación estándar cada vez que se efectúa la medición, como se puede apreciar en la siguiente figura:



**Figura 3.12:** Micrografía SEM de las indentaciones de 5 gF (letras minúsculas) y 10 gF (letras mayúsculas) sobre el acero de acero SAE 5210 sin recubrimiento alguno realizadas en el Laboratorio de Ciencias Biológicas UNMSM.

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En el presente capítulo mostraremos los resultados de la caracterización de la de la monocapa TiN, multicapas y compósitos de TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Los resultados de la morfología usando SEM revelan la forma columnar para las monocapas de TiN, así también se pueden apreciar la configuración de multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bien definidas e incluso se pudo medirlas.

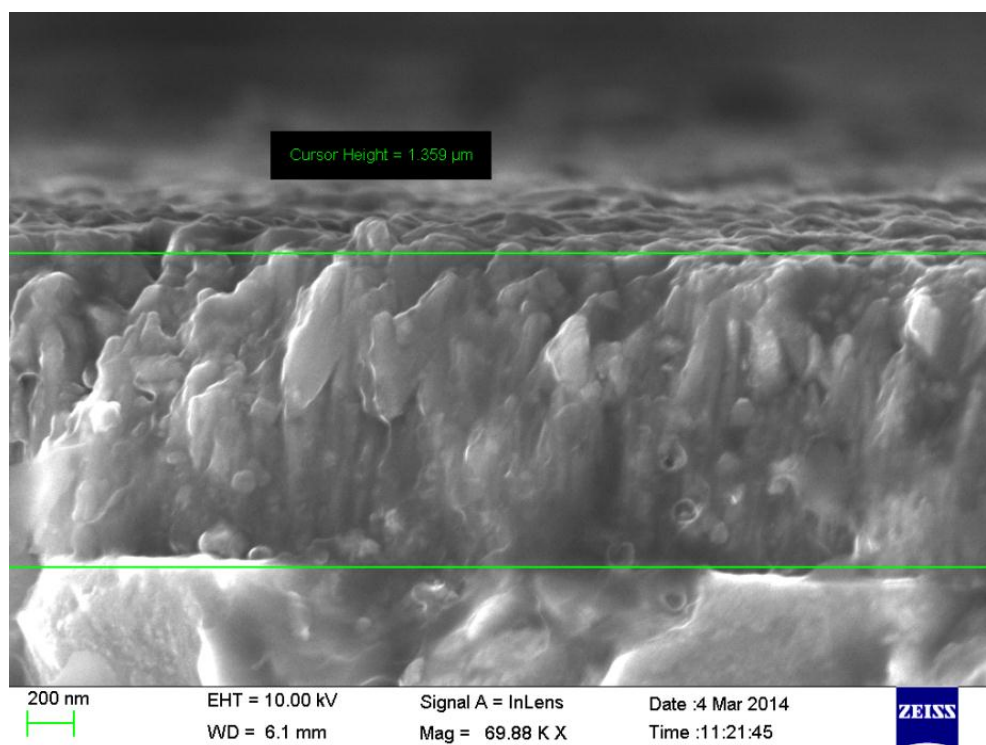
La composición química usando EDS revela la existencia de los elementos constituyentes de la monocapa, en este trabajo se pudo calcular la estequiometría de la monocapa usando la matriz ZAF, también usamos espectroscopia electrónica Auger (AES) para determinar la composición química de las multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la espectroscopia óptica de emisión de descarga luminosa (GD-OES) se usa para obtener el perfil de los espesores de las multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y su composición química en porcentaje atómico.

Para la estructura cristalina usamos difracción de rayos Röntgen (DRX) calculando el parámetro de red de las capas y multicapas y compósitos.

Finalmente la microdureza indica cuanto varía la dureza después de aplicar los diversos recubrimientos a los sustratos.

## 4.1 Morfología

Las muestras que se han fabricado en este trabajo son películas delgadas de nitruro de titanio (TiN), nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), multicapas de estos y un compuesto de nitruro de silicio con nitruro de titanio, los espesores son variables entre 130 nm hasta 1.3  $\mu\text{m}$ , como sustrato hemos utilizado el acero SAE 5210 y acero de alta velocidad HSS S700 Böhler, la morfología de las películas depende en gran medida de la técnica y los parámetros como presión, temperatura, presión parcial de los gases, potencial aplicado y la intensidad de corriente. Se realizaron análisis morfológicos usando un microscopio de barrido electrónico (SEM), para ello se hizo un corte transversal a las películas junto al sustrato, en la figura 4.1 se muestra la presencia de una monocapa de TiN, mientras que en las figuras 4.2 y 4.3 se muestran la morfología de las multicapas, a partir de dichas imágenes se mide el espesor de las películas, por lo que puede ayudar a tener una idea de la tasa de deposición.



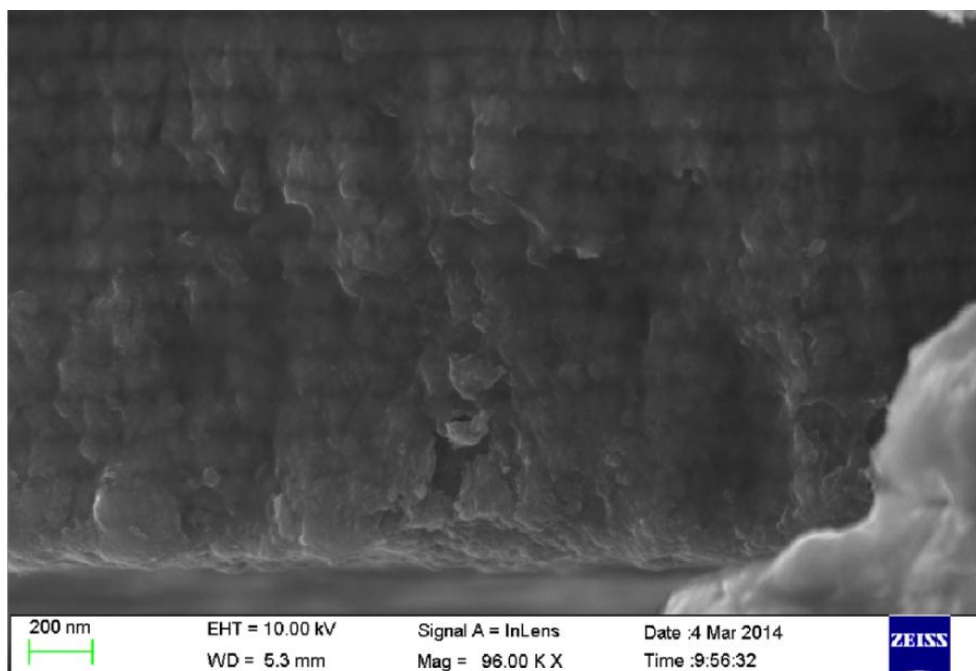
**Figura 4.1:** Micrografía SEM (70000X) de la monocapa TiN sobre sustrato de acero HSS S700 Böhler, realizadas en el Laboratorio de la Universidad de Uppsala.

La temperatura a la cual fueron depositadas estas primeras películas de TiN son del orden de 360 °C (T) y la temperatura de fusión del compuesto TiN es de 2930 °C (T<sub>m</sub>) por lo que:

$$\frac{T}{T_m} = \frac{360}{2930} = 0.12 \quad (4.1)$$

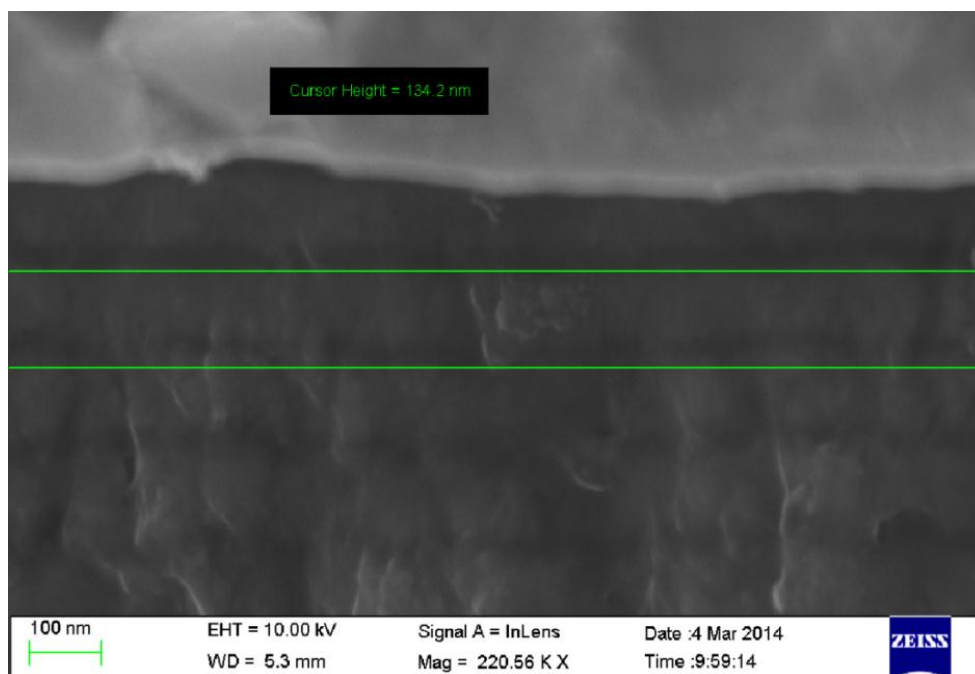
Si seguimos la teoría de Movchan y Demchishin correspondería a una baja movilidad de los adatoms ( $T/T_m < 0.3$ ) y la estructura consistiría cercanamente a columnas cónicas con la forma de domos en la parte superior, para Thornton el cual en su modelo de zonas de estructuras (SZM) la movilidad de adatoms es mayor que la difusión bulk, describe también cristales que terminan en columnas y la rugosidad se irá incrementando debido al incremento de las columnas.

La monocapa de nitruro de titanio TiN formada tiene un espesor de 1.359 μm, en esta experiencia se depositaron 5 capas de 15 minutos cada uno, en total el tiempo de deposición fue de 75 minutos.



**Figura 4.2:** Micrografía SEM de las multicapas alternadas de TiN y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre sustrato de acero de alta velocidad HSS S700 Böhler realizadas en el Laboratorio de la Universidad de Uppsala.

En la figura 4.2 y con un acercamiento en la figura 4.3 se puede distinguir las capas alternadas unas a otras, la de mayor espesor corresponde a la de TiN que en total son 15 capas de 5 minutos de deposición cada una, y la de menor espesor corresponde a la Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que en total son 14 capas con 2 minutos de deposición cada una, en todo el espesor de la película se aprecia la textura de los policristales formados. Las películas obtenidas presentan buena apariencia a nivel macroscópico, así como el color dorado característico, la superficie es reflexiva y homogénea en toda el área depositada, se asegura la adherencia con la primera capa metálica de titanio.



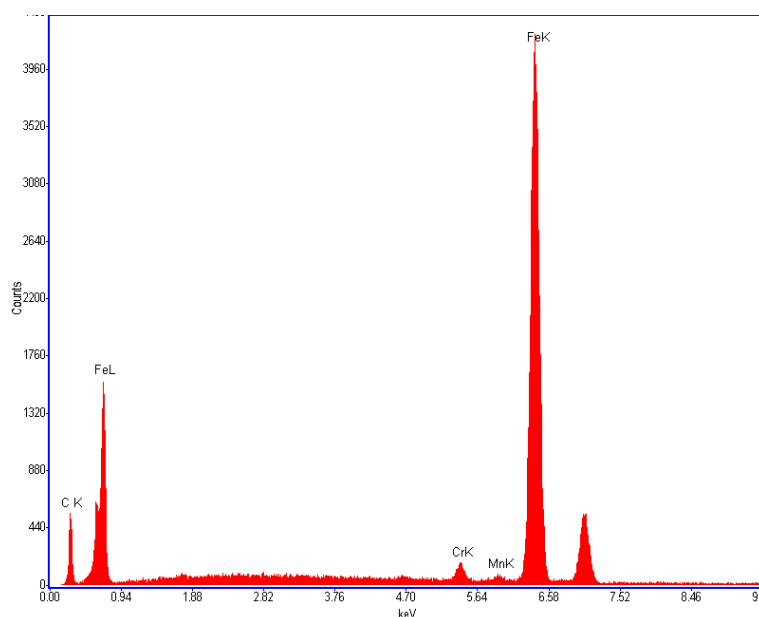
**Figura 4.3:** Micrografía SEM de dos capas de TiN y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre sustrato de acero HSS Böhler S700 realizadas en el Laboratorio de la Universidad de Uppsala.

Se puede apreciar que la medida de 2 capas sucesivas es de 134.2 nm, dado que son 5 minutos de nitruro de titanio y 2 minutos de nitruro de silicio, podríamos aproximar la tasa de deposición a:

$$r = \frac{134.2 \text{ nm}}{7 \text{ minutos}} = 19.17 \frac{\text{nm}}{\text{minuto}} = 191.7 \frac{\text{Å}}{\text{minuto}} \quad (4.2)$$

## 4.2 Composición química por espectroscopia de energía dispersa (EDS)

Para el sustrato donde usamos el acero SAE 5210 se muestra el espectro de la figura 4.4 donde se detectan los siguientes elementos en su composición: Fe, Cr, Mn y el carbono, que son los correspondientes a su clase, las pruebas fueron realizadas con 25 KV de voltaje de aceleración.



**Figura 4.4:** Análisis químico por EDS para el sustrato de acero SAE 5210, realizado con 25KeV de aceleración de voltaje, con un detector tipo SDD Apollo X, realizada en la Facultad de Ciencias Biológicas UNMSM.

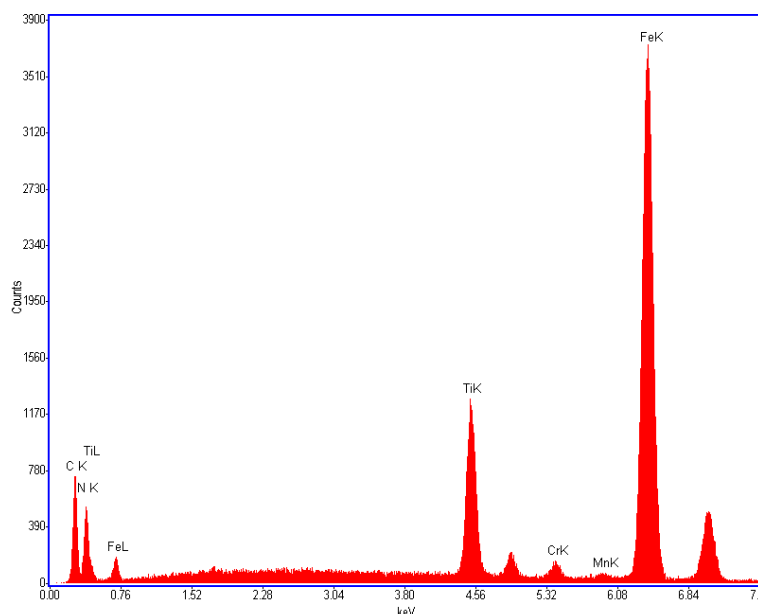
Para el análisis químico cuantitativo del patrón el procedimiento común es usar la matriz de corrección ZAF, donde el porcentaje atómico del cromo 1.59 % y manganeso 0.43% son verificados con el resultado de la espectroscopia de emisión óptica, sin embargo, la cantidad de carbono no es acorde posiblemente a contaminación externa en el momento del análisis.



**Tabla 4.1:** Análisis cuantitativo del acero SAE 5210.

| Elem. | Ar    | Zi   | Ai   | Fi   | ZAFi | ki-ratio | concent | masa % | n    | % At |
|-------|-------|------|------|------|------|----------|---------|--------|------|------|
| C     | 12.01 | 1.05 | 0.34 | 1.00 | 0.36 | 0.234    | 0.085   | 16.6   | 1.3  | 48.1 |
| Cr    | 52    | 0.88 | 1.24 | 1.09 | 1.20 | 0.010    | 0.012   | 2.3    | 0.05 | 1.5  |
| Mn    | 54.94 | 0.87 | 1.25 | 1    | 1.09 | 0.003    | 0.003   | 0.6    | 0.01 | 0.4  |
| Fe    | 55.85 | 0.88 | 1.22 | 1    | 1.09 | 0.377    | 0.411   | 80.2   | 1.4  | 49.8 |

Para el análisis químico de la película de nitruro de titanio sobre el acero SAE 5210 son los correspondientes al spot G donde se depositó exclusivamente nitruro de titanio figura 4.5 se detectan los elementos: Fe, C, Ti, N, Cr, Mn.



**Figura 4.5:** Análisis químico por EDS para la monocapa de TiN sobre sustrato de acero SAE 5210, realizado con 25KeV de aceleración de voltaje, con un detector tipo SDD Apollo X en el laboratorio de Ciencias Biológicas de la UNMSM.

Para el análisis químico cuantitativo de la película de nitruro de titanio sobre acero SAE 5210 se muestra la tabla 4.2 donde se usa la matriz ZAF, se muestra el porcentaje atómico (%At) de los componentes, lo relevante es este análisis es la estequiometría posible del nitruro, que se representa por:

$$Ti_xN_y = TiN_{0.9} \quad (4.3)$$

**Tabla 4.2:** Análisis cuantitativo de la monocapa  $Ti_xN_y$  sobre acero SAE 5210

| Elem. | Ar | Zi  | Ai  | Fi     | ZAFi | ki-ratio | Conc. | masa % | n    | % At  |
|-------|----|-----|-----|--------|------|----------|-------|--------|------|-------|
| C     | 12 | 1.0 | 0.4 | 1.0005 | 0.45 | 0.1577   | 0.071 | 23.3   | 1.95 | 54.55 |
| N     | 14 | 1.0 | 0.1 | 1.0001 | 0.16 | 0.0733   | 0.011 | 3.8    | 0.27 | 7.63  |
| Ti    | 48 | 0.8 | 1.3 | 1.0195 | 1.16 | 0.0379   | 0.044 | 14.4   | 0.30 | 8.45  |
| Cr    | 52 | 0.8 | 1.2 | 1.0387 | 1.09 | 0.004    | 0.004 | 1.4    | 0.03 | 0.77  |
| Mn    | 55 | 0.8 | 1.2 | 1      | 1.05 | 0.0013   | 0.001 | 0.4    | 0.01 | 0.23  |
| Fe    | 56 | 0.8 | 1.2 | 1      | 1.06 | 0.1622   | 0.172 | 56.5   | 1.01 | 28.37 |

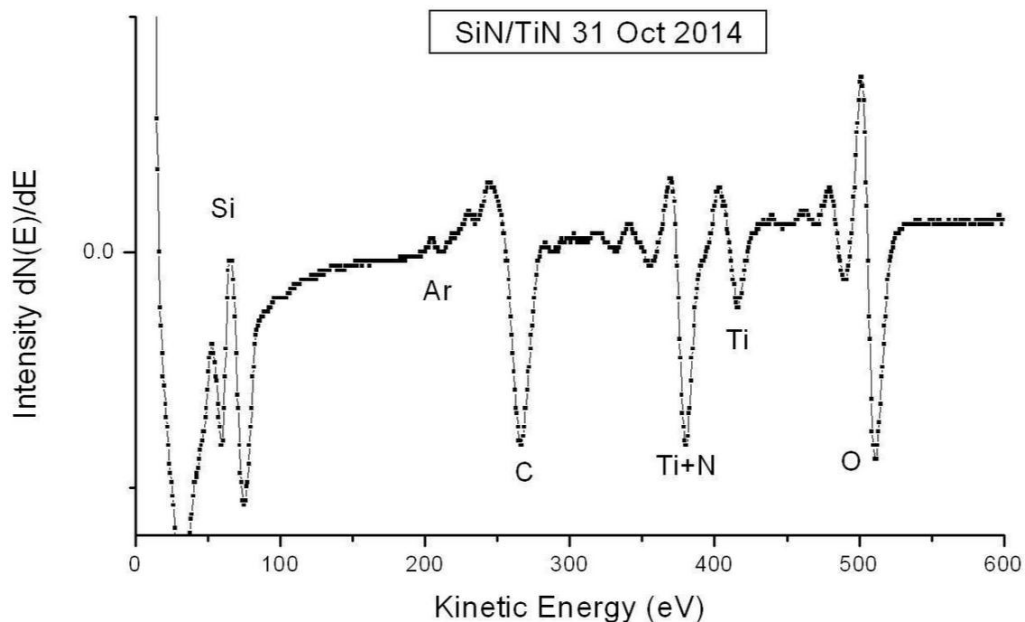
Los subíndices estequiométricos  $x$  e  $y$  según la tabla 4.2 sería 0.27 moles de nitrógeno por cada 0.3 moles de titanio, esto es,  $TiN_{0.9}$  que es muy cercana a la relación 1:1; por lo tanto podemos establecer que obtenemos el compuesto químico de TiN como película de formación. El compuesto  $TiN_y$  ha sido ampliamente estudiada debido al amplio rango composicional ( $0.6 < y < 1.2$ ) [4.1], [4.2].

Debemos considerar estos resultados como una aproximación, dado que la tabla 4.2 muestra alto contenido de carbono, posiblemente a contaminantes en la muestra; por lo tanto, la estequiometría por EDS es aproximada.

### 4.3 Composición química por espectroscopia electrónica Auger (AES)

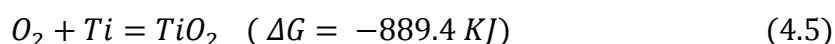
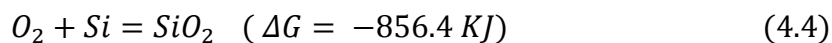
Para el espectro Auger la intensidad de corriente de operación fue de 2.5 KeV, para recopilar los electrones emitidos por la muestra se usó un analizador de espejos cilíndricos (CMA) de paso simple.

La espectroscopia Auger es una poderosa y adecuada técnica para caracterizar películas delgadas, desafortunadamente la cuantificación para el TiN por Auger es algunas veces problemática, porque el pico mayor ( $NKL_{23}L_{23}$ ) que aproximadamente corresponde a 359 eV interfiere con el Ti ( $L_3M_{23}M_{23}$ ) correspondiente a 390 eV [4.3] a pesar de ello, para identificar las energías características del espectro Auger usamos los datos del CNRS Orléans [4.4], el cual presentamos todas las posibilidades para nuestro espectro en la tabla 4.3.



**Figura 4.6:** Espectro de electrones Auger para las multicapas de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  sobre acero HSS Böhler S700, espectro obtenido en el laboratorio Sputtering FC-UNI.

Del espectro Auger en la figura 4.6 obtenemos la composición cualitativa de la multicapa, podemos sustentar ahora la existencia del nitruro del silicio con la estequiometría  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y el nitruro de titanio  $\text{TiN}$ , esta última ya ha sido identificada con la espectroscopia EDS, esto se justifica por las energías cinéticas características Auger presentadas en la tabla 4.3, también es notable la presencia de oxígeno dado que las películas no están exentas de oxidación, como se puede ver en las siguientes reacciones:



Todas ellas son espontáneas a la temperatura ambiente, posiblemente se oxiden cuando no estén dentro de la cámara de vacío. También la presencia de oxígeno es registrada en la espectroscopia EDS lo cual verifica su presencia en las películas. Las energías características referenciales del espectro Auger están dadas en la tabla 4.3,

en ella podemos identificar a los compuestos presentes en la multicapa con sus respectivas transiciones, además de otras sustancias posibles.

**Tabla 4.3:** Energía de enlace características del AES [4.4].

| <b>Energía (eV)</b> | <b>Elemento</b> | <b>Enlace Químico</b>          | <b>Transición</b> | <b>Fuente</b> | <b>Ref.</b> |
|---------------------|-----------------|--------------------------------|-------------------|---------------|-------------|
| 80.1                | Si LVV          | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | L V V             | AES           | [4.5]       |
| 88.5                | Si LVV          | Si <sup>o</sup>                | L V V             | AES           | [4.5]       |
| 88.8                | Si LVV          | Si <sup>o</sup>                | L V V             | AES           | [4.5]       |
| 1610                | Si LMM          | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | L M M             | AES           | [4.5]       |
| 268                 | C KLL           | C graphite                     | K L L             | 1253.6        | [4.6]       |
| 269                 | C KLL           | C graphite                     | K L L             | 1486          | [4.7]       |
| 270                 | C KLL           | SiC                            | K L L             | 1253.6        | [4.6]       |
| 380                 | N KLL           | SiN <sub>x</sub>               | K L L             | 3000          | [4.8]       |
| 383                 | Ti LMM          | Ti <sup>o</sup>                | L3 M2,3 M2,3      | 3000          | [4.9]       |
| 383                 | Ti LMM          | Ti *                           | L3 M2,3 M2,3      | 3000          | [4.9]       |
| 419.1               | Ti LMV          | Ti <sup>o</sup>                | L3 M2,3 V         | XAES          | [4.10]      |
| 420                 | Ti LMV          | TiN                            | L3 M2,3 V         | XAES          | [4.10]      |
| 502.1               | O KLL           | SiO <sub>2</sub>               | K L L             | AES           | [4.5]       |
| 503.4               | O KLL           | TiO <sub>2</sub>               | K L L             | AES           | [4.5]       |

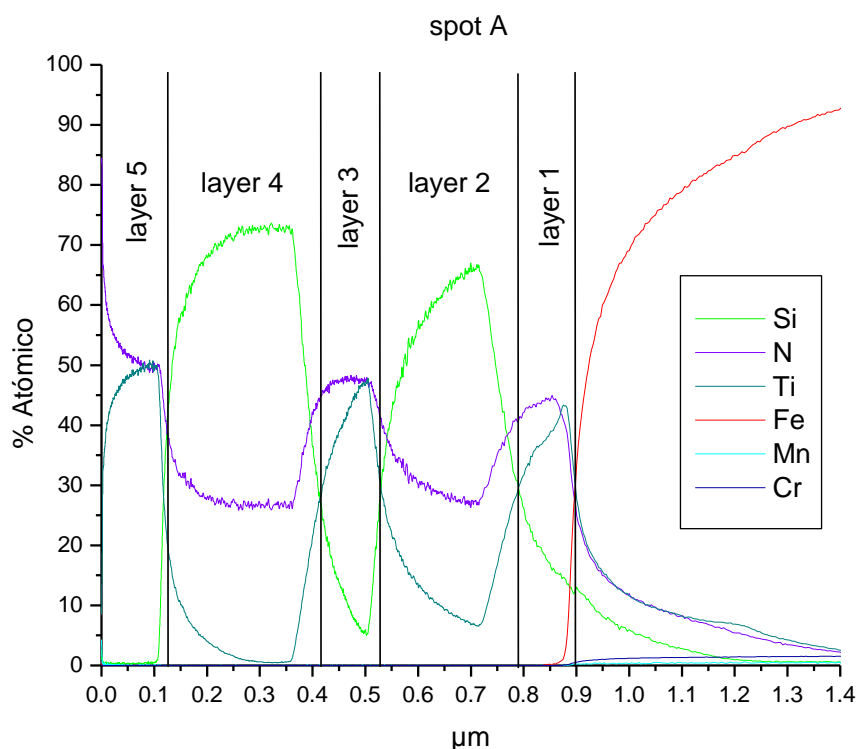
\* Superficie contaminada con oxígeno

<sup>o</sup> Superficie limpia

Los valores de los picos característicos del espectro Auger de la figura 4.6 no son dados en este trabajo, dado que sólo se tiene la imagen del espectro; así que se usa la tabla 4.3 el cual nos muestra los posibles compuestos obtenidos.

#### **4.4 Composición química por espectroscopia óptica de emisión de descarga luminosa (GD-OES).**

Para el sustrato de acero en alto crono SAE 5210 donde se depositaron multicapas alternadas de nitruro de titanio y nitruro de silicio se aplicó la espectroscopia GDOES, esta técnica nos permite apreciar el perfil de deposición junto con el espesor de película así como el análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra.



**Figura 4.7:** Espectro GDOES para las multicapas de TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> referido al spot A sobre sustrato de acero SAE 5210, grafico obtenido a partir de los datos de HORIBA.

De las tres zonas depositadas (spot A, J, X) cuando nuestro sustrato es acero SAE 5210 tenemos en la figura 4.7 el perfil (deep profiling) del spot A que muestra las capas depositadas donde las capas 1, 3 y 5 son de nitruro de titanio donde podemos observar los valores existentes en porcentaje atómico de nitrógeno y titanio, el cual, en promedio tenemos 132 nm de espesor, en la tabla 4.4 vemos que los porcentajes atómicos son muy cercanos por lo que la estequiometría sugerida es la de TiN que es la que se corrobora por la espectroscopia EDX y Auger. Para las capas 2 y 4 el predominio del silicio sobre el nitrógeno nos sugiere una estequiometría Si<sub>1</sub>N<sub>0.38</sub> con un espesor promedio de 251.5 nm.

**Tabla 4.4:** Cuantificación del porcentaje atómico de las multicapas TiN/Si<sub>1</sub>N<sub>0.38</sub> para el spot “A”

| <b>Descripción de las capas del spot “A”</b> |      |      |      |              |
|--|------|------|------|--------------|
| Layer  | Ti   | N    | Si   | Espesor (nm) |
| Layer 1                                      | 42.9 | 42.8 |      | 128          |
| Layer 2                                      |      | 27   | 65   | 228          |
| Layer 3                                      | 46.5 | 47.4 |      | 145          |
| Layer 4                                      |      | 26   | 72   | 275          |
| Layer 5                                      | 49.5 | 50.5 | 74.2 | 123          |

Los datos de la tabla 4.4 muestran la composición atómica de los elementos presentes en cada capa además de las medidas de los espesores para la figura 4.7, dichas medidas son mayores al medido por el microscopio SEM de la figura 4.3 donde se depositaron multicapas sobre acero de alta velocidad donde se obtuvo un espesor aproximado de 134.2 nm para dos capas consecutivas de TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, con parámetros de deposición semejantes. Los valores de espesores y estequiometría tienen una incertidumbre del 5%.

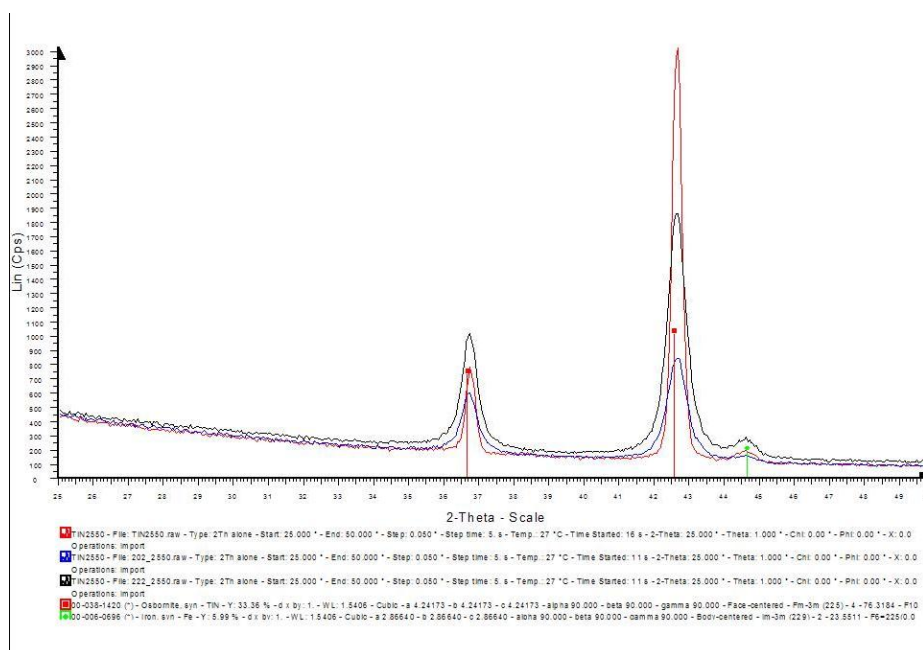
Para esta técnica de caracterización todos los elementos incluyendo elementos ligeros, óxidos e impurezas son captados, utiliza una metodología simple para cuantificar comparada a otras técnicas, la velocidad de erosión por sputtering es rápida, es decir corridas de 2 minutos, puede analizar sustancias conductoras como no conductoras por pulsos de radio frecuencia.

#### 4.5 Estructura cristalina.

Para el análisis de estructura de las películas se utilizó un difractor de rayos Röntgen Rigaku con la configuración Bragg-Brentano, modelo Miniflex II, los espectros fueron tomados haciendo barridos con un paso de 0.02°, el equipo utilizó la línea K $\alpha$  del cobre ( $\lambda=1.540562$  Å) para las fases se identificaron con la base de datos de la ICDD (International Centre for Diffraction Data).

#### 4.5.1. Para monocapas de TiN.

Para el presente difractograma solo se realiza la identificación cualitativa, debido a que no se cuenta con toda la data del espectro. A partir del difractograma identificamos los valores  $2\theta$ , obteniendo su fase respectiva a partir de la indexación de las multicapas como referencia, así como también de la base de datos PDF.



**Figura 4.8:** Difractograma para la monocapa de TiN sobre sustrato de acero, realizada en el Laboratorio de la Universidad de Uppsala.

Del presente difractograma se aprecian tres muestras, en las cuales en las tres se puede identificar las fases de TiN y Fe ( $\alpha$ ) la mayor intensidad ( $2\theta = 42.6$ ) está dado para la orientación (200), que es característica de los recubrimientos DC magnetron sputtering en comparación con otras técnicas, la orientación del Fe ( $\alpha$ ) es (110).

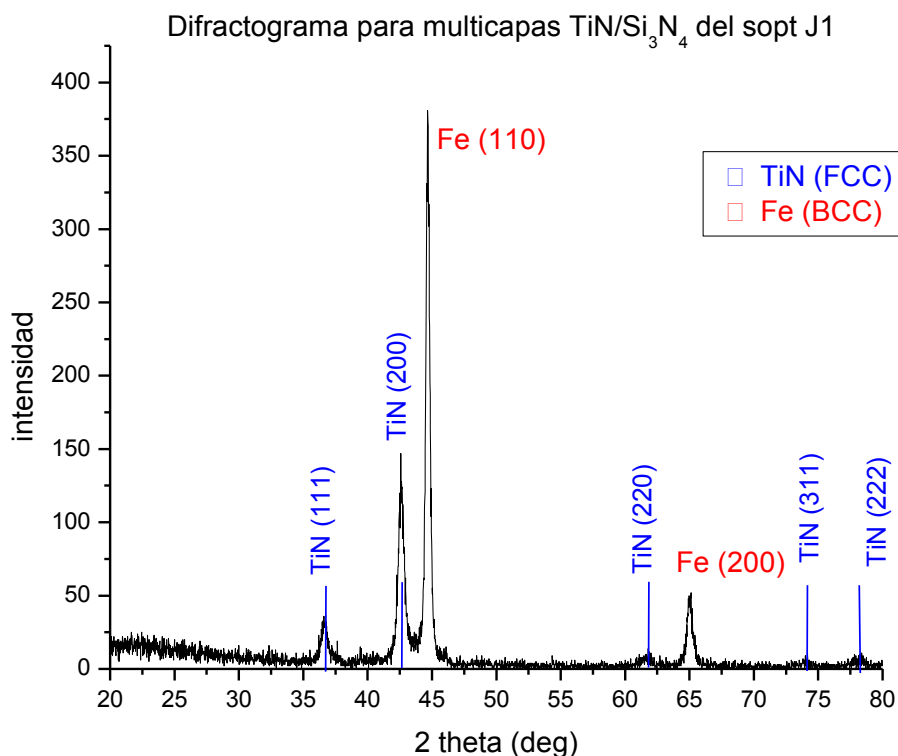
**Tabla 4.5:** Identificación cualitativa del difractograma de la monocapa TiN.

|               | <b>2<math>\theta</math></b> | <b>Fase</b>     | <b>Sist. Cristalino</b> | <b>IM</b> |
|---------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------|-----------|
| <b>pico 1</b> | 36.7                        | TiN             | FCC                     | 111       |
| <b>pico 2</b> | 42.6                        | TiN             | FCC                     | 200       |
| <b>pico 3</b> | 44.6                        | Fe ( $\alpha$ ) | BCC                     | 110       |

Cabe señalar que la estructura queda definida en el análisis de rayos Röntgen, la composición de TiN es del sistema cristalino cúbico de caras centradas, el cual fue mencionado en el diagrama de fase del Ti-N correspondiente a la fase delta  $\delta$  TiN.

#### 4.5.2 Para multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

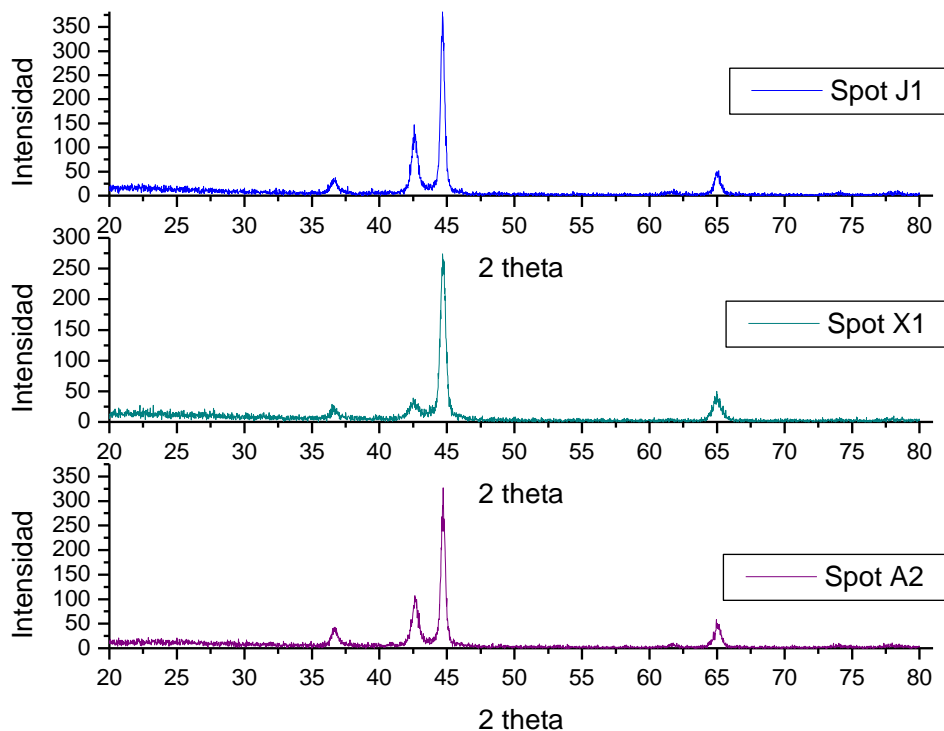
Para las multicapas referidas a los spots J, X, y A sobre el sustrato de acero SAE 5210 se presenta los difractogramas en la figura 4.9 y 4.10.



**Figura 4.9:** Difractograma para las multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, para el spot J sobre sustrato de acero SAE 5210, realizado en el IPEN.



El parámetro de red para el nitruro de titanio FCC es de 4.24 Å en promedio, para todas las concentraciones de nitrógeno, el parámetro de red más alto fue encontrada en la orientación (222) 4.25471Å junto al (111) 4.249038 Å y la menor en el (200) 4.23914 Å.



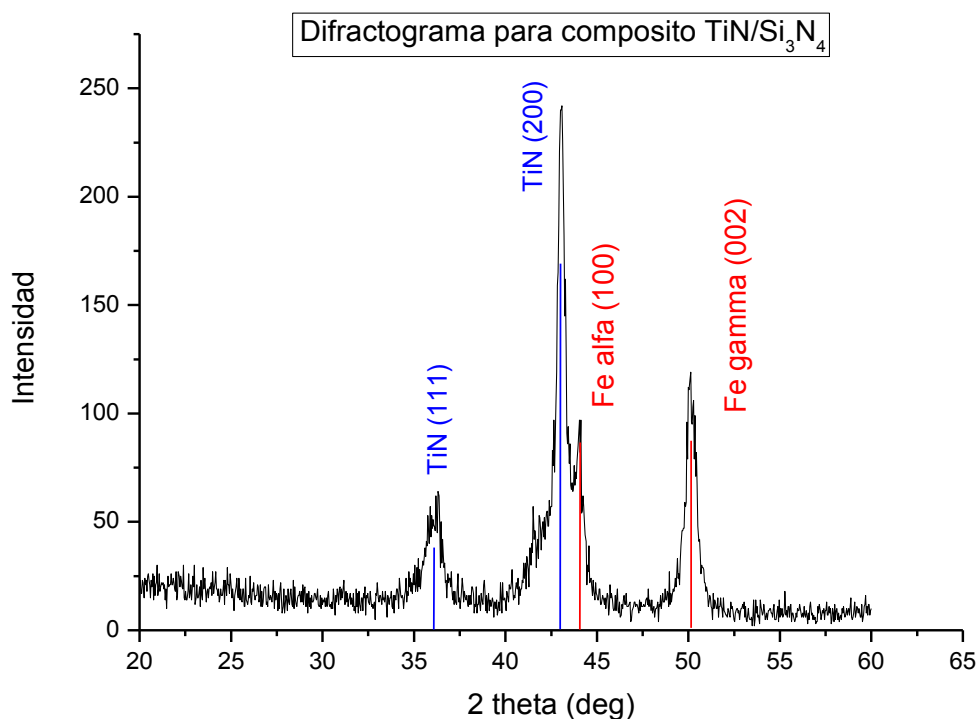
**Figura 4.10:** Difractograma para las multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, para los spots J, X y A sobre sustrato de acero SAE 5210, realizadas en el IPEN.

Al comparar los difractogramas de los tres spots, podemos apreciar que no hay cambios significativos en la posición de los picos, pero si en la intensidad.

#### 4.5.3 Para compósitos TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Los resultados de espectroscopia demuestran la existencia del nitruro de titanio formando granos a escala de tamaño nanométrico, la bibliografía menciona que estos

compuestos nanométricos poseen mejoras en la dureza y resistencia [4.11], hecho que es verificado al calcular el tamaño de grano usando la ecuación de Scherer, así notamos que FWHM (ancho de la altura media) es mayor que los difractogramas de las multicapas, por ejemplo para la orientación (111) del TiN obtenemos un tamaño de grano de 8.23 nm, en comparación al 17.2 nm obtenido para la multicapa del spot J, de acuerdo a la literatura, los tamaños pequeños de granos favorecen a la dureza del material, ya que aumentan los obstáculos para las dislocaciones, con ello se demuestra el aumento de dureza en el compuesto con respecto a las multicapas.



**Figura 4.11:** Difractograma para el compuesto TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre acero HSS S700 Böhler, realizadas en el IPEN.

El nitruro de titanio tiene una orientación preferencial (200), según Joshua Pelleg [4.13] y otros autores se debe al porcentaje de nitrógeno gaseoso, es decir la orientación (200) se manifiesta para porcentajes menores del 10% de nitrógeno, en nuestro caso el porcentaje usado es de sólo 2% por lo que está en esta categoría, todos los difractogramas presentados aquí tienen orientación preferencial (200) tanto

para multicapas y compósitos. Otros autores atribuyen esta orientación a la técnica de recubrimiento siendo ésta (200) característica del proceso DC magnetron sputtering.

#### **4.6 Dureza.**

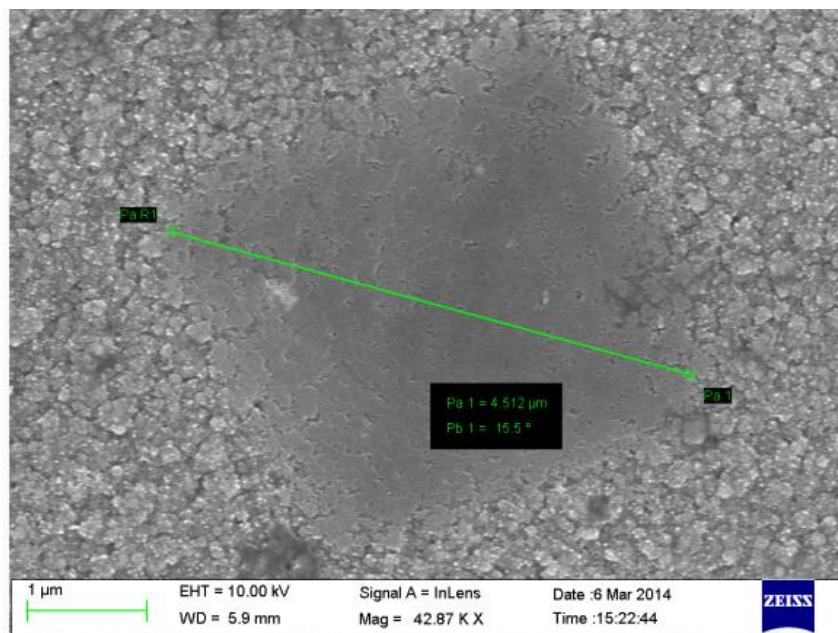
Se caracterizó la dureza de las películas de nitruro de titanio, multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y del compuesto TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por el método Vickers cuyo ángulo de cara piramidal es 136°, el microdurómetro empleado es Buehler. Para obtener las imágenes de las indentaciones se usó SEM de la Facultad de Ciencias Biológicas de la UNMSM, así como también el SEM de la universidad de Uppsala Suecia y las medidas de las diagonales se hicieron con el software UTHSCSA ImageTool®.

##### **4.6.1 Dureza de nitruro de titanio sobre acero HSS S700 Böhler.**

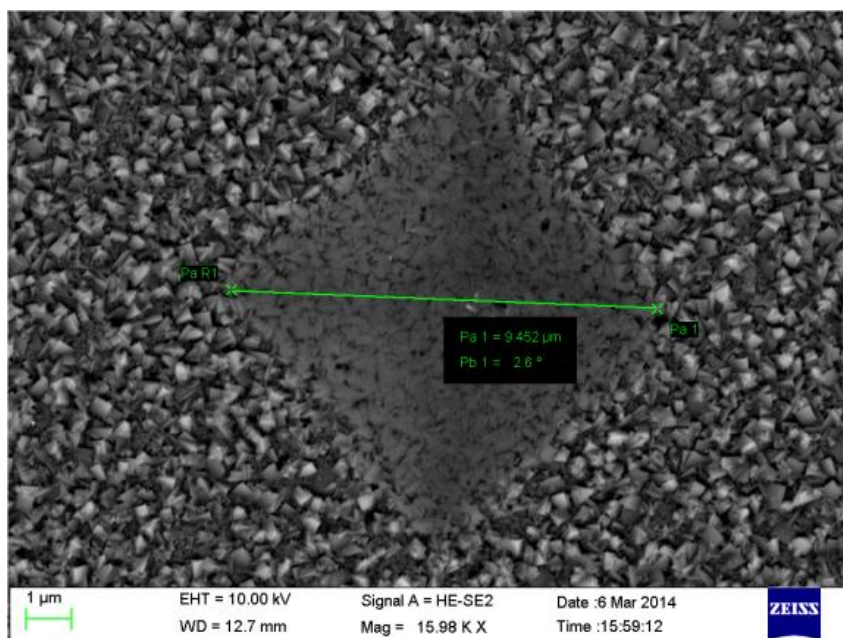
Para las monocapas de TiN se depositaron 5 capas sucesivas de 15 minutos cada una, con el previo recubrimiento de la capa metálica de titanio.

La morfología microestructural observadas en la figura 4.13 es característica de las películas en cuyos procesos de fabricación están presentes los gases Ar y N<sub>2</sub> según Vipin Chawla [4.12] que ha reportado morfologías similares, incluso está ligado a la textura preferencial de (200) del TiN.

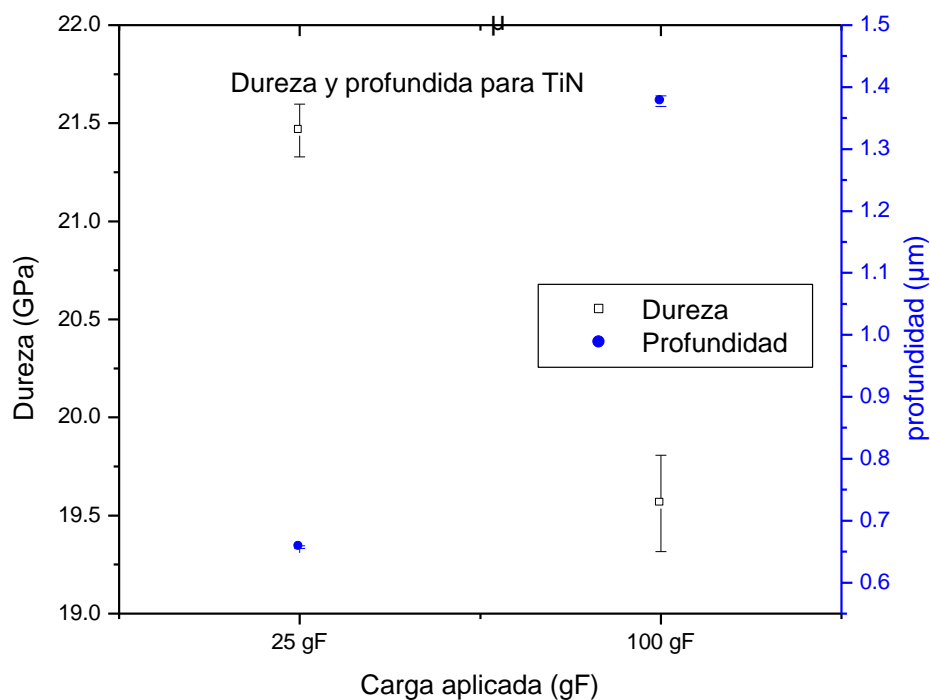
Las durezas encontradas para las indentaciones representadas en la figura 4.12 son de 21.46 GPa es decir 2188.6 HV y para la figura 4.13 es de 19.56 GPa es decir 1994.6 HV; en promedio son 20.5 GPa equivalente a 2092 HV que está en el rango de la dureza para este compuesto. Debemos agregar que para este compuesto TiN presenta una combinación de enlaces iónico, covalente y metálico, los que les otorga excelentes propiedades tribológicas, además de justificar su estabilidad química a la hibridación que se produce en sus enlaces.



**Figura 4.12:** Micrografía SEM de indentaciones de 25gF de la película de TiN sobre sustrato de acero HSS S700 Böhler. Realizada en la Universidad de Uppsala



**Figura 4.13:** Micrografía SEM de indentaciones de 100gF de la película de TiN sobre sustrato de acero HSS S700 Böhler. Realizada en la Universidad de Uppsala.



**Figura 4.14:** Dureza del TiN sobre sustrato de acero HSS S700 Böhler con 25gF y 100 gF junto a profundidad en la indentación, la dureza del acero HSS S700 Böhler sin recubrimiento es 2.2 GPa.

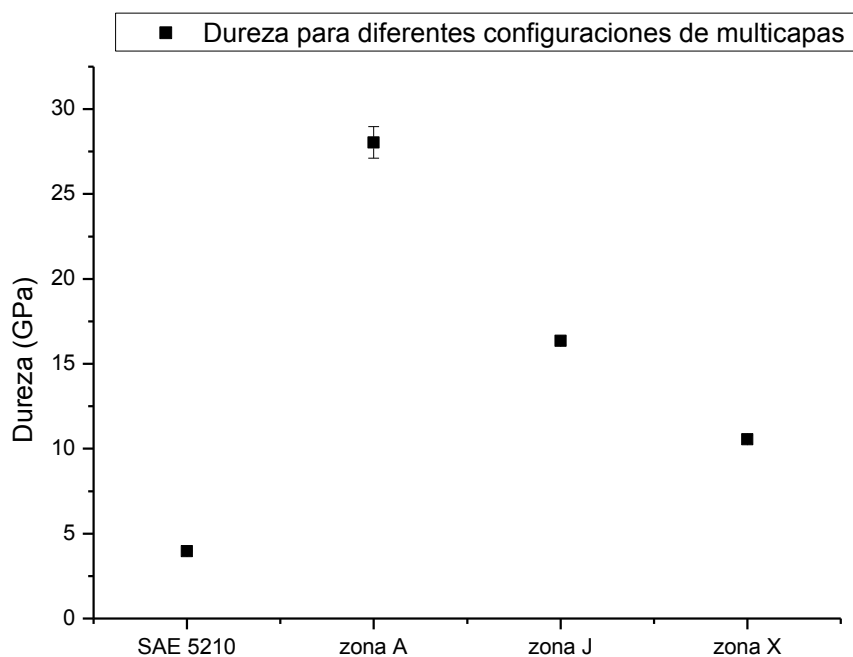
En estudios de microdureza de materiales (aplicando cargas pequeñas) se observa el incremento de la dureza a menudo que disminuimos la carga aplicable, esto explica los resultados de la figura 4.14 y 4.20. Este fenómeno es conocido como el efecto del tamaño de indentación (ISE). El espesor de la monocapa es de 1.36 µm a pesar de usar cargas elevadas como la de 100 gF para la indentación, la profundidad alcanzada no llega a medir por completo al sustrato de acero HSS.

#### 4.6.2 Dureza de las multicapas sobre acero SAE 5210.

Para las multicapas se aprecia un aumento en la dureza (valor representativo 28 GPa) con respecto a la monocapa del TiN, debido a que al usar capas alternadas, en este caso amorfas y cristalinas, se obliga al TiN a recristalizar cada vez que es

interrumpido por la capa amorfa, formando así granos pequeños y aumentando su dureza.

La razón de usar multicapas surge debido a que la propagación de las grietas que se acercan una interfaz entre los materiales con propiedades elásticas similares pero durezas diferentes, depende de la dirección en que las grietas se acercan a la intercapa. Las grietas que se acercan desde los materiales más blandos se detienen o se desvían de la intercapa, mientras que las grietas que vienen del lado duro pueden cruzar la interfaz y entrar en el material más blando. Por lo tanto, incluso una capa relativamente delgada con una dureza algo inferior a su entorno debe ser capaz de funcionar como un impedimento para la propagación de grietas [4.14]. Mejorando no sólo la dureza, sino también, su resistencia a la fractura, que es superior a la monocapa de TiN.



**Figura 4.15:** Durezas en GPa para las multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre acero SAE 5210 para diferentes configuraciones con cargas de 5gF en 60 segundos.

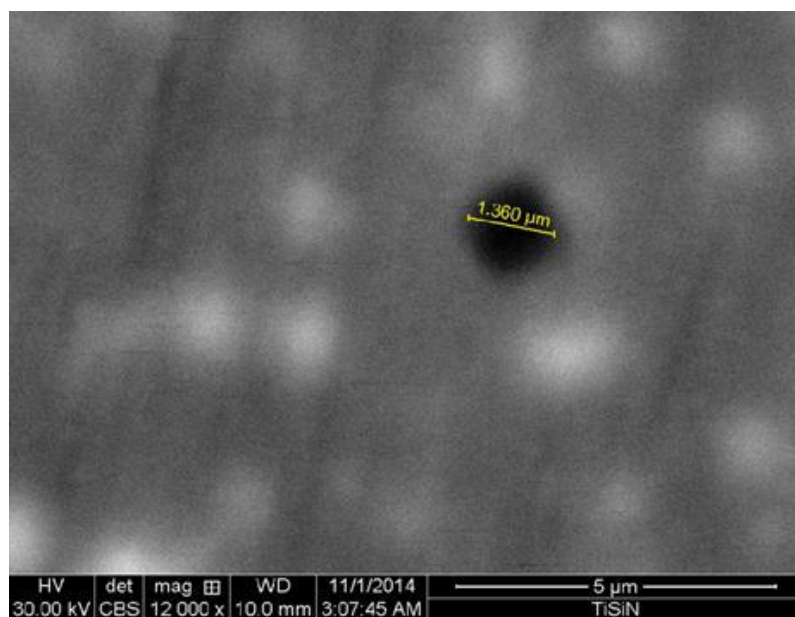
En el presente trabajo las indentaciones fueron tomadas con cargas de 5gF por un tiempo de un minuto y las, Micrografías son realizadas con el SEM con un aumentos que van desde 1277 hasta los 5000 aumentos.

Para los spots A y J tienen la misma cantidad de capas y dimensiones de espesores, sin embargo no muestran durezas muy cercanas, 28 y 16.4 GPa respectivamente, posiblemente se atribuya al tamaño de grano, el spot X presenta menor dureza 10.5 GPa, a pesar de que posee mayor número de capas; esto es debido a que su configuración es 3 minutos de nitruro de titanio y 15 minutos de nitruro de silicio, en total 7 capas; mientras que los spots A y J presentan 10 minutos de nitruro de titanio con 15 minutos de nitruro de silicio, los resultados demuestran que la mayor dureza existe cuanto mayor sea la proporción de nitruro de titanio.

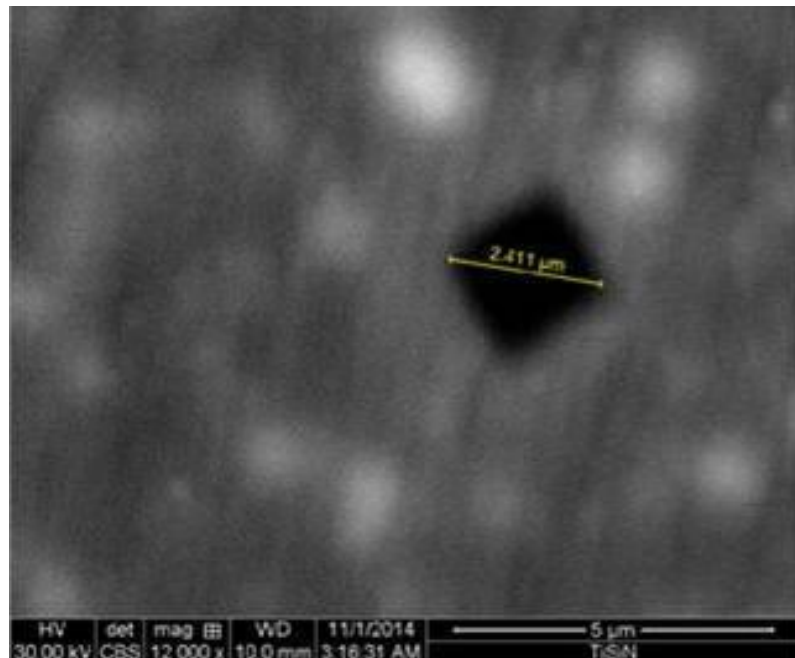
#### **4.6.3 Dureza de nanocompuestos sobre acero HSS S700 Böhler.**

Las capa formada por nanocompuestos comprende al menos dos fases, en este trabajo usamos tres targets simultáneamente formaremos los nanocompuestos, es decir, se recubre con nitruro de titanio junto a nitruro de silicio con los parámetros expuestos en la marcha experimental del capítulo anterior, la dureza caracterizada es mayor en las multicapas como se puede apreciar en la Micrografía 4.16 y si tomáramos el valor de dicha Micrografía, es decir 1.36 $\mu$ m el valor de la dureza sobrepasa los 49GPa, sin embargo, tomaremos varias mediciones para ser modestos con los resultado, entonces nuestra dureza en el compósito se acerca a 35 GPa justificada por el tamaño de grano.

Existe mayor error para medir diagonales que miden menos de 2 micras, sin embargo, los resultados muestran que la mayor dureza obtenida por DC magnetron sputtering es fabricando compósitos, como se muestra en la figura 4.20.

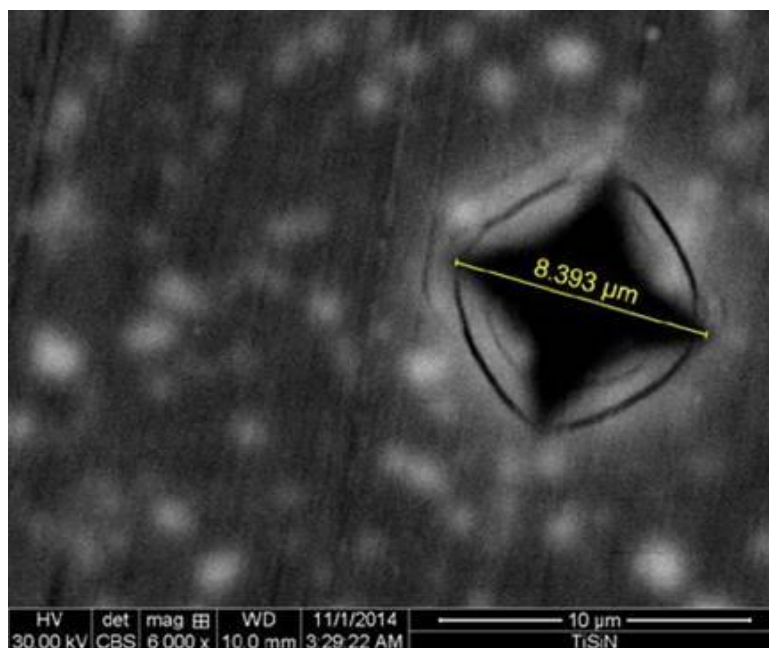


**Figura 4.16:** Micrografía SEM de indentaciones de 5gF para la película de nanocompósito de TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre sustrato de acero HSS S700 Böhler.

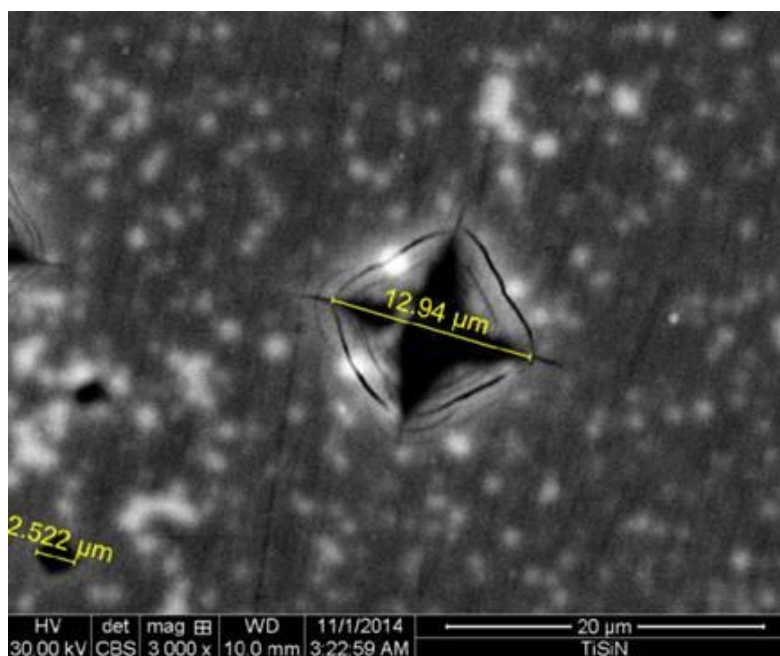


**Figura 4.17:** Micrografía SEM de indentaciones de 10gF para la película de nanocompósito de TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre sustrato de acero HSS S700 Böhler.

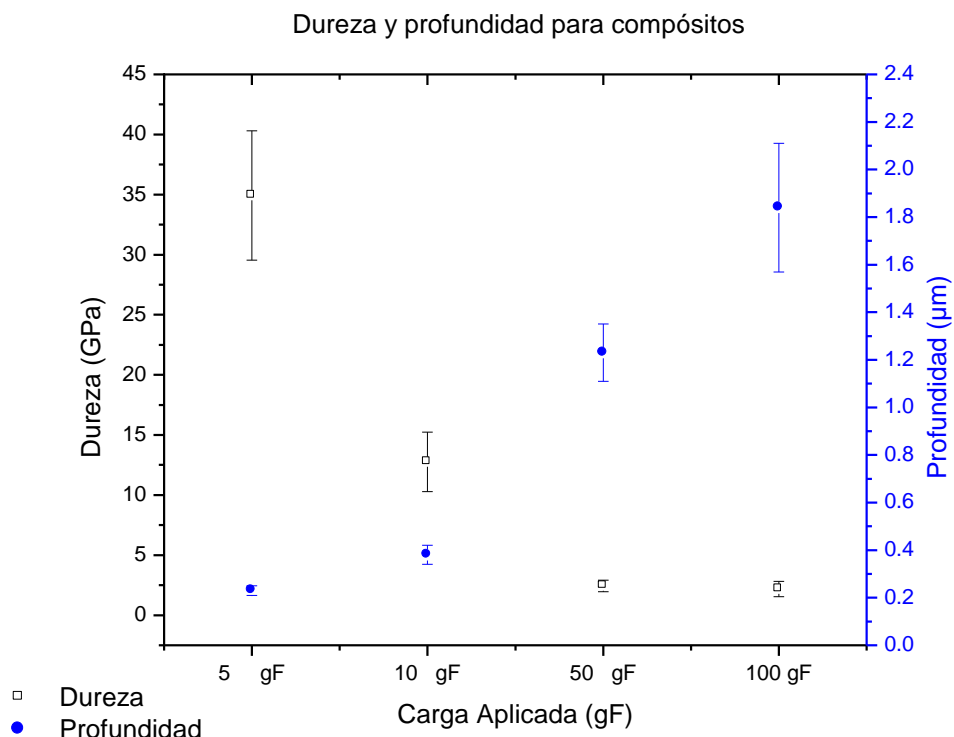




**Figura 4.18:** Micrografía SEM de indentaciones de 50gF para la película de nanocompósito de TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre sustrato de acero HSS S700 Böhler.



**Figura 4.19:** Micrografía SEM de indentaciones de 100gF para la película de nanocompósito de TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre sustrato de acero HSS S700 Böhler.



**Figura 4.20:** Dureza y profundidad de indentación del compuesto  $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$  para diferentes cargas, sustrato usado acero HSS Böehler S700.

Los valores de dureza en la figura 4.20 no son constantes debido a la profundidad del indentador Vickers debe recordarse que la razón de la diagonal y la profundidad es de 7 a 1, es por ello que, para cargas de 5gF y de 10gF tenemos la certeza de estar midiendo la dureza de la película, dado que el espesor de la película está en el orden de una micra, esto puede verse en la figura 4.20, si la profundidad es mínima repercutirá en la medida de la capa formada por nanocompuestos, mientras que, para las cargas de 50gF y 100gF los valores de dureza reflejan la capa en menor medida y el sustrato en mayor medida, es decir se puede considerar que se mide la dureza del sustrato.

La segunda razón es el efecto del tamaño de indentación estudiada por la ley de Meyers y la correlación de Iost & Bigot.

Podemos afirmar entonces que la dureza del compuesto es de alrededor de 35 GPa, que menciono aparte cabe señalar que el valor más alto de dureza alcanzada en este trabajo de investigación. También podemos mencionar que la dureza del sustrato, acero HSS Böhler S700, es de alrededor de 230 HV equivalente a 2.3GPa.

## CONCLUSIONES

1. Se demuestra que el nitruro de titanio es cristalino, mientras el nitruro de silicio es amorfo, mencionado en muchas referencias bibliográficas, así como también la estequiometría del TiN.
2. La orientación cristalográfica preferencial para el TiN es (200), para todas las capas fabricadas en este trabajo, se relaciona entonces el índice de Miller al bajo índice de deposición del recubrimiento iónico, es decir al tipo de proceso PVD, en nuestro caso, pulverización catódica (sputtering).
3. Para el caso de multicapas TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> su dureza (28 GPa) que está por encima de la monocapa de TiN (20.5 GPa) es debido a que el crecimiento de los granos de TiN son interrumpidos cada vez que se alterna con la capa amorfa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, obligando al TiN a re-nuclearse, generando así pequeños granos.
4. La fabricación de materiales nanocompuestos posee pequeños granos, menores a las multicapas, esto a su vez origina una alta densidad de interfaces, que a su vez atenúa el movimiento de las dislocaciones en el material, resultando así materiales con durezas elevadas (34 GPa).
5. Se ha demostrado el aumento sucesivo de dureza, desde la monocapa de TiN, seguido por la multicapa hasta finalmente alcanzar en algunos casos valores de super-dureza cercanos a 40 GPa para materiales nanocompuestos.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1.1] Hans Söderberg “Microstructural Characterization and Hardening Behavior of Reactive Magnetron Sputtered TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Multilayer Thin Films” P. 1, 2004
- [2.1] José M. Albella “Láminas delgadas y recubrimientos” P. 25, 565
- [2.2] Rointan F. Bunshah “Handbook of Hard Coatings” P. 50, 160
- [2.3] Alfonso j. Vázquez Vaamonde – Juan J. Damborenea González “Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos” P. 329
- [2.4] Peter M. Martin, “Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings”, P. 8, 9
- [2.5] Fahri Uslu, Structural and optical properties of copper and nickel-oxynitride films, Aacehn University
- [2.6] J.E. Mahan, A. Vantomme, PRB Vol. 61 (12), 8516 (2000)
- [2.7] Bart Duijvelaar “Production of TiN, TiC and TiCN Coatings” (1998) P. 12, 14
- [2.8] Kiyotaka Wasa and Shigeru Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition (1991) P. 23, 24
- [2.9] B.A. Movchan and A.V. Demchishin, Fizika Metall. Metalloved, 28 (1969) 653.
- [2.10] J.A. Thornton. Ann. Rev. Mater. Sci. 7, 239-1977
- [2.11] R. Messier, A.P. Giri, and R. roy, J. Vac. Sci. Technol. A2, 500-1984.
- [2.12] L.B. Freund, S. Suresh, Thin Film Materials – P. 21, 22
- [2.13] Dr. Christoph Eisenmenger, Lecturas Thin Film Group – Technische Universität Wien
- [2.14] Bart Duijvelaar, Production of and Vickers Hardness Measurements on DC Sputtering TiN, TiC and TiCN Coatings and Nano Indentation on a-C:H
- [2.15] Elisabeth Restrepo Parra, “Some concepts about titanium nitride and titanium carbide”, Universidad Nacional de Colombia
- [2.16] H.A. Wriedt, J.L. Murray, “The N-Ti (Nitrogen-Titanium) System”, Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 8 No. 4 (1987)

- [2.17] R.M. Wood, "The Lattice Constants of High Purity Alpha Titanium," Proc. Phys. Soc., 80, 783-786 (1962). (Crys Structure; Experimental)
- [2.18] P. Skulari and L. Chvátalova, "X-Ray Examination of Titanium," Hutn. Listy, 13, 899-908 (1958) in Czech. (Crys Structure; Review)
- [2.19] B. Holmberg, "Structural Studies on the Titanium-Nitrogen System," Acta Chem. Scand., 16(5), 1255-1261 (1962). (Crys Structure, Equi Diagram; Experimental)
- [2.20] P. Ehrlich, "On the Binary Systems of Titanium with the Elements Nitrogen, Carbon, Boron and Beryllium," Z. Anorg. Chem., 259, 1-41 (1949). (Crys Structure, Equi Diagram; Experimental)
- [2.21] P. Grieveson, "An Investigation of the Ti-C-N System," Proc. Brit. Ceram. Soc., (8), 137-153 (1967). (Crys Structure, Equi Diagram, Thermo; Experimental)
- [2.22] S. Nagakura and T. Kusunoki, "Structure of TiN<sub>x</sub>, Studied by Electron Diffraction and Microscopy," J. Appl. Crystallogr., 10, 52-56 (1977). (Crys Structure, Equi Diagram; Experimental)
- [2.23] M.G. Pérez Artieda, Revisión sobre nitruración laser de aleaciones de titanio, Revista de Metalurgia, Madrid 2010
- [2.24] H. Suematsu, M. Mitomo, E.T. Mitchell, J. J. Petrovic, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 615.
- [2.25] H. Flietner et al., Mater. Sci. For. 73, 185 (1995)
- [2.26] A. Aberle, in Crystalline Silicon Solar Cells: Advance Surface Passivation and Analysis. (University of New South Wales, 1999), p. 90
- [2.27] Sam Zhang, Deem Sun, Yongqing Fu, Hejun Du, *Recent advances of superhardnanocomposite coatings*, Elsevier, Nanyang Technological Universidad, Singapore (2003)
- [2.28] Pérez Reyes Andrés, Tesis: Relación entre curvas de indentación y curvas de tracción en aleaciones Al-Sn con diferentes tratamientos termomecánicos, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma De México.
- [2.29] A. E. Giannakopoulos y S. Suresh, Determination of Elastoplastic Properties by Instrumented Sharp Indentation, Cambridge USA (1999).
- [3.1] General Information Regarding the Cathode Sputtering Process, LEYBOLD SYSTEMS Gmbh
- [3.2] M. Vales Silva, P. Hancock, and J. Nicholls, Advanced Engineering Materials. (2000) Vol. 2, P. 666-667

- [4.1] J.-E. Sundgren, *Thin Solid Films* 128 (1985) 21 (see also); J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, A. Rockett, S.A. Barnett, J.E. Greene, in: J.E. Greene, W.D. Sproul, J.A. Thornton (Eds.), *Physics and Chemistry of Protective Coatings, Ser.*, vol. 149, American Institute of Physics, New York, 1986, p. 95.
- [4.2] J.M. Molarius, A.S. Korhonen, E.O. Ristolainen, *J. Vac. Sci. Technol.* 3 (1985) 2419.
- [4.3] D.G. Watson, W.F. Stickle, A.C. Diebold, *Thin Solid Films* 193/194, 304 (1990).
- [4.4] J. Le Hericy - J.P. Langeron, *Analyse quantitative par spectrometrie Auger* (1981), del sitio web del lasurface:  
<http://www.lasurface.com/accueil/index.php>
- [4.5] Lili Cao - Yongfa Zhu, Auger chemical shift analysis and its applications to the identification of interface species in thin films, *Applied Surface Science*, Vol. 133, 213-220, (1998).
- [4.6] Carl W. Wilmsen - Kent M. Geib - Shogo Nakamura - Tatsuro Miyasato - Yusuke Mizokawa, Comparison of the C (KLL) first-derivate Auger spectra from XPS and AES using diamond, graphite, SiC and diamond-like-carbon films, *Surface Science*, Vol. 182, 431-438, (1987).
- [4.7] J.C. Lascovich - R. Giorgi - S. Scaglione, Evaluation of the sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES, *Applied Surface Science*, Vol. 47, 17-21, (1991).
- [4.8] F. Pavlyak - I. Bertoti - I. Biczó - J. Giber - M. Mohai, AES and XPS characterization of SiN<sub>x</sub> layers, *Surface And Interface Analysis*, Vol. 20, 221-227, (1993).
- [4.9] J. Le Hericy - J.P. Langeron, *Analyse quantitative par spectrometrie Auger, Analisis*, Vol. 9, N° 5, 188-198, (1981).
- [4.10] D. Briggs - M.P. Seah, *Practical surface analysis*, John WILEY & SONS. Vol. 1, second edition (1993).
- [4.11] Ma CH, Huang JH, Chen Haydn, Nanohardness of nanocrystalline TiN thin films, *Surf Coat Technol* 2006;200:3868-75.
- [4.12] V. Chawla, R. Jayaganthan, R. Chandra, Structural characterizations of magnetron sputtered nanocrystalline TiN thin films, (2007).
- [4.13] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, Reactive sputter deposited TiN film on glass substrates, (1990).
- [4.14] S. Suresh, Internal Rep., Brown University, Providence, RI, USA, 1992.