

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA
DE ELECTRONES AUGER DE SUPERFICIES
METÁLICAS RECUBIERTAS CON
NANOCOMPUESTOS DE ALTA DUREZA”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN FÍSICA

ELABORADO POR:

AMPUERO TORRES JOSE LUIS

ASESOR:

Prof. Dr. habil **CARSTEN BENNDORF**

LIMA – PERÚ

2016

A mis queridos padres

Jose Ampuero Collantes y Norka Torres

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento al Dr. Carsten Benndorf, asesor directo de este trabajo, por sus consejos, paciencia e infundirme ánimos en la elaboración de esta tesis. También al Dr. Arturo Talledo Coronado, jefe del Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por permitirme ser parte de él e incluirme en sus proyectos de investigación.

Asimismo, agradezco al profesor MSc Juan Asmat Rodríguez por sus consejos y aporte en el presente trabajo de investigación y al profesor Dr. Alcides López por los diagramas de difracción.

Mi fraterno agradecimiento a Javier Suárez, Abel Huaranga, Jhonatan Villalobos y Junior Asencios por la amistad y los constantes intercambios de ideas.

Esta es una tesis desarrollada dentro del proyecto *Recubrimientos de piezas metálicas con nanocompuestos de alta dureza por técnica rf magnetron sputtering para mejorar acabado y prolongar tiempo de vida útil*, con código PIAP-1-P-214-13, financiado por FINCyT según contrato N° 139-FINCyT-IA-2013.

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

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	Página
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I	
CONCEPTOS BÁSICOS	3
1.1 Recubrimientos Duros	3
1.1.1 Nitruro de Titanio.....	3
1.1.2 Nitruro de Cromo.....	5
1.1.3 Nitruro de Vanadio	6
1.1.4 Recubrimientos con Estructura de Multicapas	6
1.2 Crecimiento de Películas Delgadas por Pulverización Catódica	7
1.2.1 Proceso de Pulverización Catódica.....	8
1.2.2 Pulverización Catódica Asistida por Campo Magnético.....	9
1.2.3 Pulverización Catódica Reactiva y no Reactiva	11
1.3 Técnicas de Caracterización	12
1.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)	12
1.3.2 Espectroscopía de Electrones Auger (AES)	14
1.3.2.1 Proceso de Emisión de Electrones Auger.....	15
1.3.2.2 Instrumentación	21
A. Fuente de Electrones.....	21
B. Analizador de Electrones	21
C. Detector de Electrones	23
1.3.2.3 Análisis Cuantitativo	23
1.3.3 Medida de la Dureza.....	26
1.3.3.1 Dureza Vickers.....	26

CAPÍTULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	28
2.1 Sistema de Pulverización Catódica.....	28
2.2 Detalles Experimentales.....	30
2.2.1 Producción de Multicapas de TiN/Cr-N.....	30
2.2.2 Pulverización Catódica Conjunta de Ti y Cr.....	31
2.2.3 Producción de Multicapas de TiN/V-N.....	32
2.2.4 Pulverización Catódica Conjunta de Ti y V.....	33
2.2.5 Pulverización Catódica Conjunta de Ti y Si.....	34
2.2.6 Recubrimiento de Ta-N.....	35
2.2.7 Recubrimiento de Nb-N.....	35
2.3 Técnicas de Caracterización.....	36
2.3.1 Análisis de Difracción de Rayos X (XRD).....	36
2.3.2 Espectroscopía de Electrones Auger (AES).....	38
2.3.3 Microindentación.....	40

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	42
3.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	42
3.1.1 Multicapas de TiN/Cr-N y Nanocompuestos de Nitruro de Titanio Cromo (Ti-Cr-N).....	42
3.1.2 Multicapas de TiN/V-N y Nanocompuestos de Nitruro de Titanio Vanadio (Ti-V-N).....	47
3.1.3 Nanocompuesto de Nitruro de Titanio Silicio (Ti-Si-N).....	51
3.1.4 Recubrimiento de Nitruro de Tántalo (Ta-N).....	52
3.1.5 Recubrimiento de Nitruro de Niobio (Nb-N).....	53
3.2 Espectroscopía de Electrones Auger (AES).....	54
3.2.1 Multicapas de TiN/Cr-N y Pulverización Catódica Conjunta de Ti y Cr.....	54
3.2.2 Multicapas de TiN/V-N y Pulverización Catódica Conjunta de Ti y V.....	64
3.2.3 Nanocompuesto de Nitruro de Titanio Silicio (Ti-Si-N).....	70

3.2.4	Recubrimiento de Nitruro de Tántalo (Ta-N).....	71
3.2.5	Recubrimiento de Nitruro de Niobio (Nb-N)	72
3.3	Microindentación	74
3.3.1	Multicapas de TiN/Cr-N y Recubrimiento de Nitruro de Titanio Cromo (Ti-Cr-N)	74
3.3.2	Multicapas de TiN/V-N y Recubrimiento de Nitruro de Titanio Vanadio (TiVN)	75
3.3.3	Nanocompuesto de Nitruro de Titanio Silicio (Ti-Si-N).....	76
CAPÍTULO IV		
	CONCLUSIONES.....	78
	BIBLIOGRAFÍA	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Propiedades Físicas del TiN y Ti a temperatura ambiente.....	4
Tabla 1.2	Notación usada para la fluorescencia de rayos X (XPS) y emisión de electrones Auger (AES).....	17
Tabla 2.1	Condiciones de crecimiento de multicapas de TiN/Cr-N.....	30
Tabla 2.2	Condiciones de crecimiento para la pulverización catódica conjunta de Ti y Cr.....	31
Tabla 2.3	Condiciones de crecimiento del multicapas de TiN/V-N.....	33
Tabla 2.4	Condiciones de crecimiento para la pulverización catódica conjunta de Ti y V	34
Tabla 2.5	Condiciones de crecimiento para la pulverización catódica conjunta de Ti y Si	34
Tabla 2.6	Condiciones de crecimiento del Ta-N	35
Tabla 2.7	Condiciones de crecimiento del Nb-N	36
Tabla 3.1	Razón de concentración del nitrógeno y del titanio de la muestra 1	56
Tabla 3.2	Picos, el factor de sensibilidad y las concentraciones de la muestra 1.....	56
Tabla 3.3	Concentración de diferentes elementos en la muestra 1.....	57
Tabla 3.4	Picos de los diferentes elementos con sus respectivas energías luego de 2 horas de limpieza (multicapas de TiN/Cr-N)	58
Tabla 3.5	Picos de los diferentes elementos encontrados en el espectro Auger de la muestra 4	59
Tabla 3.6	Razones en las concentraciones de las muestras 1, 2 y 4	60
Tabla 3.7	Se muestra las razones en las concentraciones de las muestras 1, 2 y 4	60
Tabla 3.8	Picos Auger de los diferentes elementos con sus respectivas energías de la muestra 3	63
Tabla 3.9	Razones de concentración del nitrógeno del respecto al titanio en la muestra 5	64
Tabla 3.10	Se muestran los picos, el factor de sensibilidad y las concentraciones de la muestra 5	64
Tabla 3.11	Concentración de los diferentes elementos de la muestra 5.....	66
Tabla 3.12	Razón de concentraciones C (N ₂)/C (Ti) de las muestras 5, 6, 7 y 8	66
Tabla 3.13	Concentración de los diferentes elementos en las muestras 5, 6, 7 y 8.....	67

Tabla 3.14	Picos Auger de los diferentes elementos encontrados en la muestra 6	69
Tabla 3.15	Picos Auger de los diferentes elementos encontrados en la muestra del compuesto de TiN-SiN	70
Tabla 3.16	Picos Auger de los diferentes elementos encontrados en la muestra 10	72
Tabla 3.17	Picos de los diferentes elementos encontrados en el espectro Auger de la muestra 11	73
Tabla 3.18	Medidas de la dureza de las multicapas TiN/Cr-N y el compuesto	75
Tabla 3.19	Medidas de la dureza de las multicapas TiN/V-N y el compuesto	75
Tabla 3.20	Medidas de la dureza del compuesto de Ti-Si-N para diferentes cargas	76
Tabla 3.21	Medidas de la dureza del sustrato sin recubrimiento, sustrato recubierto con TiN y el sustrato recubierto con el compuesto de Ti-Si-N	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama de fase de Ti-N	5
Figura 1.2	Esquema de la estructura multicapas.....	7
Figura 1.3	Representación esquemática de los diferentes procesos físicos que tienen lugar en un experimento de pulverización catódica	8
Figura 1.4	Esquema del funcionamiento de la pulverización catódica asistida por campo magnético	10
Figura 1.5	a) Esquema de la zona de desgaste en el blanco. b) Desgaste de un blanco de titanio. (Foto Laboratorio de Sputtering, Facultad de Ciencias, UNI)	10
Figura 1.6	Esquema del funcionamiento de pulverización catódica asistido por campo magnético.	12
Figura 1.7	Esquema para explicar la Ley de Bragg	13
Figura 1.8	Esquema del equipo de espectroscopía de electrones Auger usado en la investigación.....	14
Figura 1.9	Esquema de los procesos de fluorescencia de rayos X (XRF) y emisión de electrones Auger (AES).....	16
Figura 1.10	Los elementos ligeros poseen una alta sección transversal para la emisión de electrones Auger.....	17
Figura 1.11	Espectro Auger de Al_3Mg_2 obtenida por la emisión de electrones con energías de 10 keV, a) espectro directo, b) espectro diferenciado	18
Figura 1.12	Espectro Auger: a) TiN sobre vidrio, b) NbN sobre silicio.....	19
Figura 1.13	Principales líneas Auger	20
Figura 1.14	Esquema de un analizador de campo retardante (RFA).....	22
Figura 1.15	Esquema de un analizador de espejos cilíndricos (CMA).....	23
Figura 1.16	Sensibilidades relativas Auger a $E_p = 3 \text{ keV}$	26
Figura 1.17	a) Penetrador de diamante en forma de pirámide. b) Impresión del penetrador luego de aplicar una carga, d son las diagonales y h es la profundidad	27
Figura 2.1	a) Vista exterior de la cámara de vacío. b) Interior de la cámara de vacío, dos blancos y el portamuestra	29
Figura 2.2	a) Multicapas de TiN y Cr-N, donde se han crecido 19 capas de Cr-N y 20 capas de TiN. b) Esquema del proceso de pulverización catódica para obtener recubrimientos de TiN, Cr-N y V-N	31

Figura 2.3	Esquema del proceso de pulverización catódica para obtener los nanocompuestos de Ti-Cr-N	32
Figura 2.4	Esquema de los multicapas de TiN y V-N, donde se han crecido 20 capas de TiN y 19 capas de V-N.....	32
Figura 2.5	Esquema del proceso de pulverización catódica para obtener los nocompuestos de Ti-V-N	33
Figura 2.6	Esquema del proceso de pulverización catódica para obtener los nocompuestos de Ti-Si-N.....	34
Figura 2.7	Esquema del proceso de pulverización catódica para obtener recubrimientos de Ta-N.....	35
Figura 2.8	Esquema del proceso de pulverización catódica para obtener recubrimientos de Nb-N	36
Figura 2.9	Esquema de la geometría Bragg-Brentano	37
Figura 2.10	Limpieza de la muestra antes de realizar la espectroscopia de electrones Auger	38
Figura 2.11	Equipo usado para la detección de electrones Auger en la Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Sputtering .	40
Figura 2.12	Equipo comercial BUEHLER para obtener la dureza de la muestra	41
Figura 3.1	Difractograma de rayos X de las multicapas de TiN/Cr-N (muestra 1).....	43
Figura 3.2	Difractograma de rayos X de las multicapas de TiN/Cr-N (muestra 2).....	44
Figura 3.3	Difractograma de rayos X de las multicapas de TiN/Cr-N (muestra 3).....	46
Figura 3.4	Difractograma de rayos X de la muestra 4 obtenida mediante la pulverización catódica conjunta de Ti y Cr.....	47
Figura 3.5	Diagrama de difracción de las multicapas de TiN/V-N (muestra 5).....	48
Figura 3.6	Difractograma de rayos X de las multicapas de TiN/V-N (muestra 7).....	49
Figura 3.7	Difractograma de rayos X de las multicapas de TiN/V-N (muestra 8).....	50
Figura 3.8	Difractograma de rayos X de la muestra 6 obtenida mediante la pulverización catódica conjunta de Ti y V	51
Figura 3.9	Difractograma de rayos X del composito de Ti-Si-N (muestra 9)	52
Figura 3.10	Diagrama de difracción del recubrimiento de Ta-N sobre el sustrato de silicio	53
Figura 3.11	Difractograma de rayos X del recubrimiento de Nb-N sobre el sustrato de silicio	54
Figura 3.12	Espectro Auger del TiN en la muestra 1 para diferentes tiempos de Limpieza	

.....	55
Figura 3.13 Espectro Auger de la muestra 2 luego de 2 horas de limpieza.....	58
Figura 3.14 Espectro Auger de la muestra 4 luego de 2 horas de limpieza.....	59
Figura 3.15 Espectro Auger de la muestra 3 luego de 2 horas de limpieza.....	62
Figura 3.16 Espectro Auger de la muestra 5 para diferentes tiempos de limpieza.....	65
Figura 3.17 Espectros Auger luego de 2 horas de limpieza. a) muestra 6, b) muestra 7 y c) muestra 8	68
Figura 3.18 Espectro Auger de la muestra del compuesto de Ti-Si-N sobre el sustrato HSS	70
Figura 3.19 Espectro Auger de la muestra de Ta-N sobre el sustrato de silicio.....	71
Figura 3.20 Espectro Auger de la muestra de Nb-N sobre el sustrato de silicio	73
Figura 3.21 Medidas de la dureza en función de la carga para el compuesto de Ti-Si-N..	77

RESUMEN

En esta tesis se ha puesto en funcionamiento el equipo de alta tecnología para realizar Espectroscopía de Electrones Auger (AES) donado por la Universidad de Hamburg a la Universidad Nacional de Ingeniería. Hemos utilizado la Espectroscopía de Electrones Auger para realizar el análisis de la cuantificación química de las superficies de tres tipos de recubrimiento duros: a) multicapas de TiN/Cr-N, TiN/V-N, b) nanocompuestos de Ti-CrN, Ti-V-N y Ti-Si-N, todas crecidas sobre un sustrato de acero de alta velocidad Böhler S700, c) monocapas de Ta-N y Nb-N sobre sustrato de silicio (001). Tanto las monocapas, multicapas y los nanocompuestos fueron obtenidas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva DC. Estos recubrimientos también fueron analizados mediante la difracción de rayos X para obtener información de la estructura y de las fases obtenidas en los recubrimientos. Así como también se realizó la medida de la dureza mediante la microindentación Vickers.

ABSTRACT

In this thesis we have put into operation the equipment for Auger Electron Spectroscopy (AES) donated by the University of Hamburg to the National Engineering University. We have used the Auger Electron Spectroscopy for the analysis of chemical quantification of the surfaces of three types of hard coating: a) multilayer TiN/Cr-N, TiN/V-N, b) nanocomposite Ti-Cr-N, Ti-V-N and Ti-Si-N, all grown on a substrate of high speed steel Bohler S700, c) monolayers of Ta-N and Nb-N on the silicon substrate (001). All of the monolayers, multilayers and nanocomposites were obtained by the technique of reactive dc magnetron sputtering. These coatings were also analyzed by XRD for information on the structure and the phases obtained in the coatings. And the hardness measurement was also performed by Vickers microindentation.

INTRODUCCIÓN

La Espectroscopía de Electrones Auger (AES) es una técnica no destructiva para el análisis de superficies en los materiales, la cual proporciona la composición química de los materiales conductores. En esta tesis, la espectroscopía de electrones Auger se usa para el análisis y la cuantificación química de recubrimientos duros tales como nitruro de tántalo (TaN), nitruro de niobio (Nb-N), multicapas de TiN/Cr-N, multicapas de TiN/V-N, recubrimiento de nitruro de titanio cromo (Ti-Cr-N), recubrimiento de nitruro de titanio vanadio (Ti-V-N) y recubrimiento de nitruro de titanio silicio (Ti-Si-N).

Los recubrimientos duros con buenas propiedades mecánicas son necesarias para aplicaciones en la ingeniería, como en las herramientas de corte, dispositivos médicos, así como también en la nanotecnología. Por tal motivo, los nitruros de metales de transición (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta y W) son investigados debido a sus propiedades químicas y físicas tales como alta dureza, resistencia a la corrosión y buena adherencia (Sundgren, 1985), (Ettmayer and Lenguer, 1994), (Randhawa, 1988), (Subramanian and Strafford, 1993).

El nitruro de cromo es considerado como uno de los candidatos prometedores como recubrimiento duro debido a una buena resistencia a la oxidación y anticorrosivo. Sin embargo, este recubrimiento tiene una baja dureza comparada con el nitruro de titanio. Por tal razón, para mejorar la dureza se combina con otros nitruros, en esta tesis se obtienen multicapas combinando diferentes nitruros, todas crecidas mediante pulverización catódica con magnetrón en un ambiente mixto de argón y nitrógeno (pulverización catódica reactiva). Tales multicapas son TiN/Cr-N sobre un sustrato de acero de alta velocidad comercial Böhler S700 (HSS: *High Speed Steel*), en la cual se varía el tiempo de crecimiento y la concentración de nitrógeno de las capas de TiN y CrN. Estas multicapas de TiN/CrN poseen mejores propiedades mecánicas y tribológicas que las monocapas de TiN y CrN (Nordin, 1998; Nordin, 1999; Yashar, 1998; Zhou, 1999). También se obtienen multicapas de TiN/V-N sobre un sustrato de acero de alta velocidad, en la cual se varía el tiempo de crecimiento de las capas de TiN y V-N; estas multicapas poseen mejores propiedades mecánicas que las monocapas de TiN y VN (Helmersson, 1987). Además, se

realiza una pulverización catódica conjunta de titanio y cromo, titanio y vanadio, titanio y silicio para obtener recubrimientos de Ti-Cr-N, Ti-V-N y Ti-Si-N. Por último, se obtienen recubrimientos de Ta-N y Nb-N sobre sustrato de silicio (001).

El análisis estructural se realiza mediante difracción de rayos X (XRD), el análisis químico se realiza mediante la espectroscopía de electrones Auger (AES) y, por último, se realiza un análisis de dureza mediante la microidentación usando un microdurómetro Vickers.

CAPÍTULO I

CONCEPTOS BÁSICOS

1.1 Recubrimientos Duros

Los recubrimientos duros más conocidos y usados son el TiN y CrN debido a que presentan una alta dureza. El TiN es uno de los recubrimientos duros más usados ya que exhibe varias propiedades para su aplicación como recubrimiento en herramientas de corte, equipos médicos y en la nanotecnología, tales como alta dureza, buena adhesión, alto punto de fusión, resistencia a la reacción química y bajo coeficiente de fricción. Tales propiedades dependen del tipo de método que se use para la obtención de la película delgada y las condiciones de crecimiento. Los recubrimientos de nitruro de titanio son usualmente preparados mediante técnicas físicas (*Physical Vapor Deposition*, PVD). Otros recubrimientos duros son el nitruro de cromo (CrN), nitruro de vanadio (VN), nitruro de silicio (SiN), nitruro de tántalo (TaN) y nitruro de niobio (NbN), los cuales también poseen una alta dureza y una resistencia a la reacción química.

1.1.1 Nitruro de Titanio (TiN)

Películas delgadas de nitruro de titanio TiN pertenecen a los recubrimientos duros (*hard coatings*) cuya dureza está entre 25-29 GPa (Costellamo, 1992). Varios estudios han demostrado que la dureza está relacionada con el *stress* de compresión (Ishibachi, 1990). La máxima dureza con un *stress* de compresión se encuentra para la estequiometría TiN cuyo color es dorado (Chopra, 1983). Aunque el nitruro de titanio posee varias fases tal como Ti₂N, la fase TiN posee la misma estructura que el cloruro de sodio (Fm3m) con un parámetro de red de 0,424 nm, la cual indica que hay un aumento en el número de electrones de valencia de Ti a TiN de acuerdo a la teoría de Engel-Brewer (Oyama, 1996). La otra fase del nitruro de titanio es el Ti₂N (Massalski, 1990; Toth, 1971), la cual posee un color amarillo suave a diferencia del color dorado del TiN. Esto nos conduce a inferir que se puede saber indirectamente la fase obtenida sin hacer un análisis previo de composición ya que el color del TiN varía según la composición, con el incremento de contenido de nitrógeno el color cambia de gris a amarillo suave (Ti₂N), a dorado (TiN), a

marrón y finalmente a rojo (Ohring, 1992; Wittmer, 1981); con presencia de H₂O u O₂ se tiene un color morado (Mumtaz, 1982). Al variarse el contenido de nitrógeno en las muestras se produce la presencia de subfases de TiN lo cual conduce a la formación de microestructuras. Las propiedades del TiN son sensibles no solo al cambio en la cantidad de nitrógeno, sino también a las impurezas, especialmente al oxígeno, de tal manera que controlar el contenido de oxígeno es de extrema importancia ya que la energía libre en la formación de óxido de titanio es mucho más favorable que el de TiN (Dean, 1992), (NIST, 1998). La presencia de oxígeno afecta las propiedades tales como la conductividad, dureza, adhesión, así como también las propiedades ópticas.

Tabla 1.1. Propiedades Físicas del TiN y Ti a temperatura ambiente (Pierson, 1996), (Oyama, 1996), (Toth, 1971).

Propiedad	TiN	Ti
Estructura	fcc (NaCl)	hcp
Color	dorado	gris
Densidad	5,40 g/cm ³	4,54 g/cm ³
Punto de ebullición	2950°C	1940 °C
Calor específico	37,0 J/mol.K	25,0 J/mol.K
Conductividad térmica	30 W/m.K	13 W/m.K
Resistividad eléctrica (<i>bulk</i>)	20 μΩ.cm	39 μΩ.cm
Dureza	21-24 GPa	0,55-2,5 GPa
Módulo de elasticidad	612 GPa	110 GPa
Módulo de Young	590 GPa	120 GPa

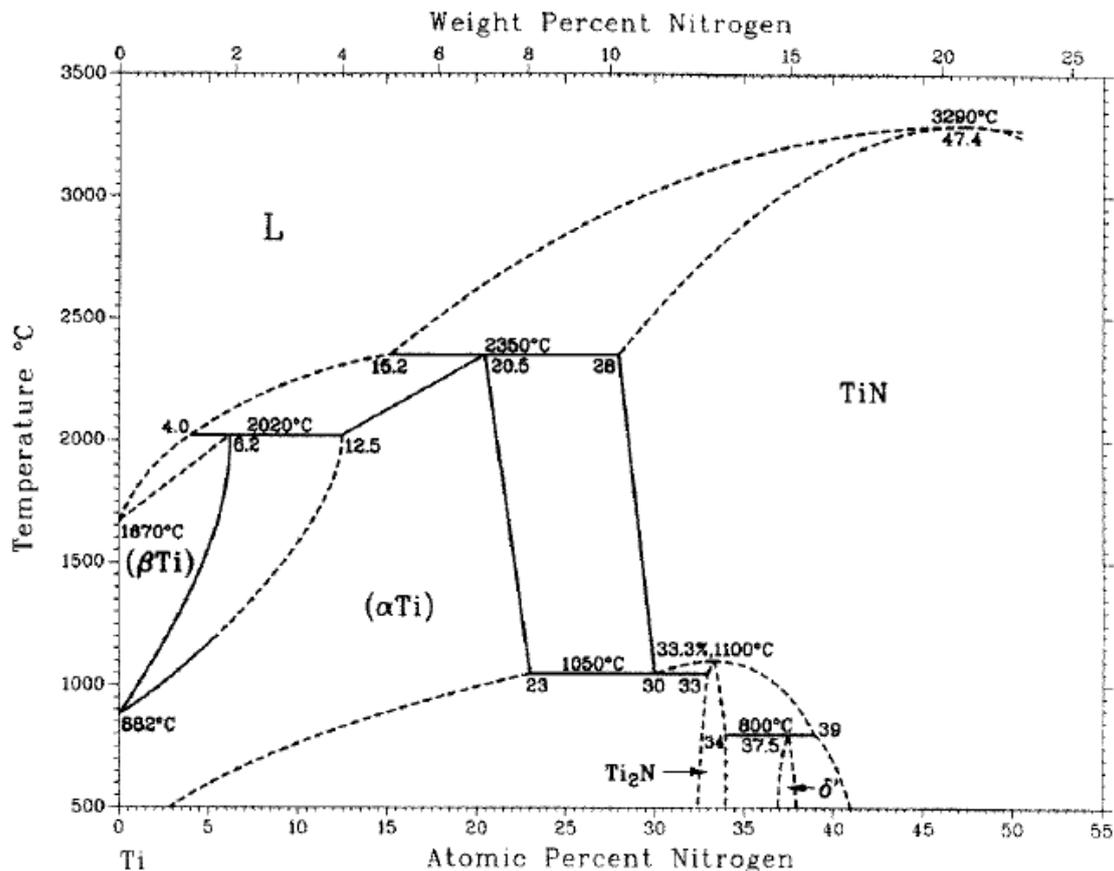


Figura 1.1. Diagrama de fase de Ti-N (Massalski, 1990).

1.1.2 Nitruro de Cromo (CrN)

El nitruro de cromo (CrN) posee una alta dureza, una resistencia a la reacción química, así como también interesantes propiedades magnéticas, ópticas y electrónicas (Nouveau, 2001; Wiklund, 1997). Estas propiedades dependen de la composición química y la fase, así como también de la microestructura, la fatiga y de la arquitectura del recubrimiento (multicapas). Se encuentran dos tipos de fase para el nitruro de cromo CrN y Cr₂N las cuales dependen de la concentración del nitrógeno en el proceso de crecimiento de las películas, los valores de la dureza son 18 y 28 GP, respectivamente. La estructura del CrN es también el del cloruro de sodio, es decir fcc con un parámetro de red de 0,413 nm. El CrN puede ser obtenido mediante diferentes técnicas físicas (PVD) tal como la pulverización catódica (Romero, 2004), *metal vapour vacuum arc* (Chen, 2004) y *arc discharge* (Shen, 2008). La dureza de CrN depende del *stress* de la película.

1.1.3 Nitruro de Vanadio (VN)

Otro nitruro basado en metales de transición es el nitruro de vanadio (VN), el cual pertenece a los recubrimientos refractarios cuyas aplicaciones son, por ejemplo, como barrera de difusión en interconexiones de Cu y Si para dispositivos electrónicos (Qu, 2006), recubrimientos duros, películas resistentes a la corrosión y abrasión. Sus propiedades tales como alta dureza, alto punto de fusión, buena resistencia química y buena conductividad eléctrica dependen de los parámetros de crecimiento de las películas en las diversas técnicas de crecimiento. La estructura del VN es también la del cloruro de sodio, es decir fcc con un parámetro de red de 0,4137 nm. Las capas de VN son típicas como componentes en estructuras de superredes como, por ejemplo, en multicapas (Musil, 2000; Yashar, 1999).

1.1.4 Recubrimientos con Estructura de Multicapas

La formación de multicapas y nanocapas, en especial aquellas a base de nitruros/nitruros presentan un aumento en la dureza (Yang, 2002) debido a los efectos mencionados por Hall-Petch y Keohler (Hall, 1951; Koehler, 1970; Petch, 1953) y excelentes propiedades tribológicas como la resistencia al desgaste. Estas multicapas se obtienen fácilmente mediante métodos físicos rotando la muestra de un blanco a otro. El incremento en la dureza y las propiedades tribológicas dependen de la orientación de crecimiento, tamaño de grano, estructura de la interfaz, periodo de las bicapas: es decir, del espesor de la bicapa (λ). Los multicapas debido a su estructura en la cual se intercalan capas delgadas de diferentes materiales (Figura 1.2) presentan ventajas tales como un aumento en la dureza, el *strength* debido a la disminución en el tamaño de grano, resistencia en la propagación de *crack* debido a la interfaz entre las capas, resistencia al desgaste, en comparación con las monocapas de los materiales.

Yang y sus colaboradores muestran que la máxima dureza que se obtiene en las multicapas de TiN/CrN es aproximadamente de 4000 kg/mm² (40 GPa) para $\lambda = 10$ nm y con la orientación (002). Mientras que para la orientación (111) la dureza es aproximadamente de 2650 kg/mm² (25 GPa) también para $\lambda = 10$ nm (Yang, 2002). Estos

resultados también fueron obtenidos por C. Mendibide en la cual para la orientación del multicapas en (111) se obtiene una dureza de 23 GPa (Mendibide, 2006). Otros ejemplos son los sistemas de multicapas de Ti-N/NbN y Ti-N/VN en los cuales la máxima dureza para λ está en el rango de 5,0-8,5 nm.

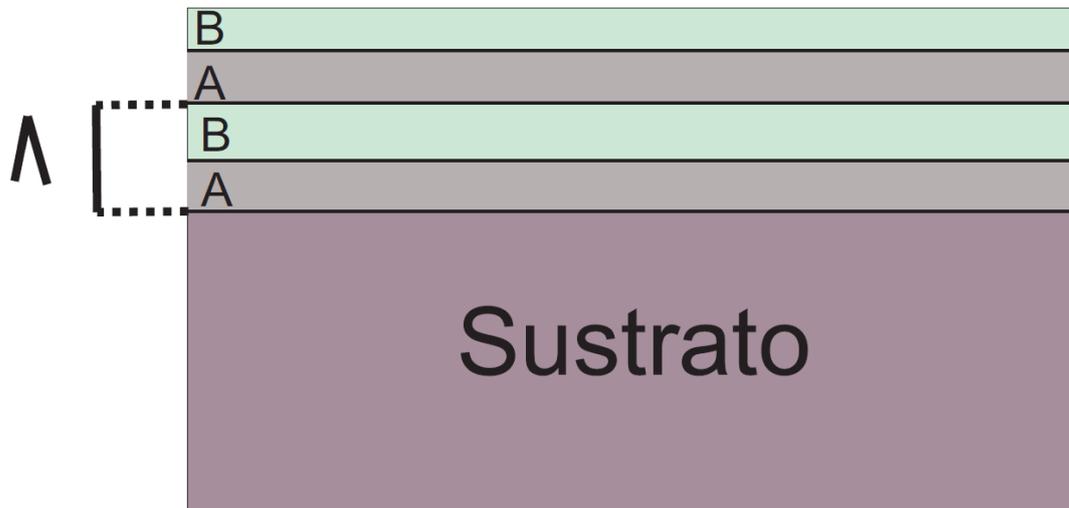


Figura 1.2 Esquema de la estructura multicapas.

1.2 Crecimiento de Películas Delgadas por Pulverización Catódica (Sputter Deposition)

La pulverización catódica es uno de los métodos físicos de crecimiento de películas delgadas (*Physical Vapour Deposition*, PVD), el cual consiste en la vaporización de átomos de la superficie de un blanco por transferencia energía y *momentum* mediante el bombardeo de átomos energéticos, donde estos en realidad son iones de un gas. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas sean acelerados hacia el cátodo (en el cual se encuentra un blanco) con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del blanco, los cuales alcanzan el sustrato y se condensan sobre él. En la Figura 1.3 se muestra un esquema que explica este proceso (Mattox, 1998; Ohring, 1992).

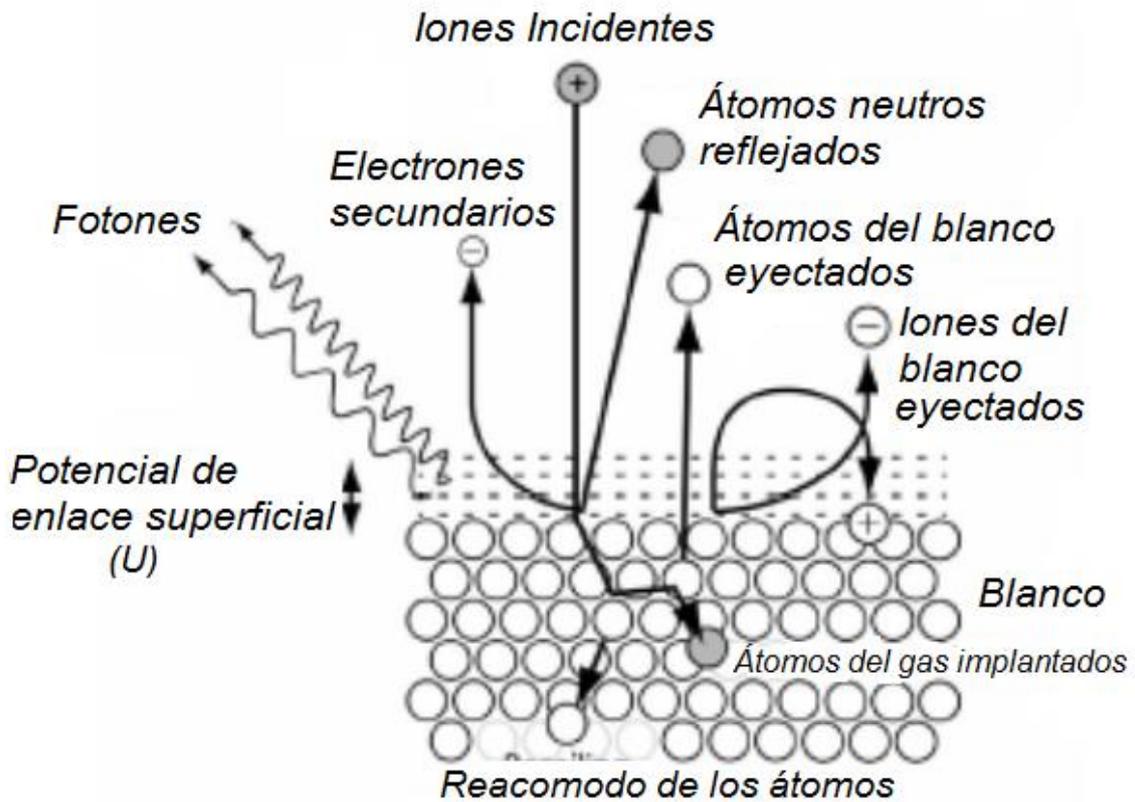


Figura 1.3 Representación esquemática de los diferentes procesos físicos que tienen lugar en un experimento de pulverización catódica (Mattox,1998; Ohring,1992).

1.2.1 Proceso de Pulverización Catódica

Al aplicar un campo eléctrico intenso a un gas enrarecido, los átomos del gas se ionizan (también es posible tener iones a causa de la radiación externa) y pasan a denominarse iones positivos primarios, los cuales serán acelerados hacia el blanco generando una colisión en cascada. Cuando estos iones positivos impactan en la superficie hay transferencia de energía y *momentum* lo que a su vez origina varios efectos (Mattox, 1998; Ohring, 1992):

- Los iones positivos primarios impactan en la superficie y desprenden átomos cargados del blanco. Estas especies serán tanto positivas como negativas. Las

especies positivas serán atraídas por el blanco y las negativas serán aceleradas fuera de la superficie hacia el sustrato.

- Los iones positivos primarios impactan en la superficie y producen: reacomodo de los átomos del blanco, ingreso de los átomos de gas en la estructura cristalina del blanco (implantación de los átomos del gas) y emisión de átomos neutros del blanco.
- Los iones positivos primarios impactan en la superficie y producen electrones secundarios que ionizarán a otros átomos del gas; además neutralizan los iones del blanco o del gas produciendo emisión de luz. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del gas y por tanto provoca que el bombardeo sea más intenso. Este efecto se aprovecha para aumentar la eficiencia del proceso, mediante la utilización de imanes que confinan el movimiento de estos electrones secundarios.

Si los átomos del blanco son mucho más pesados que los átomos o iones incidentes, la especie incidente puede ser reflejada de la superficie. En general, la probabilidad de reflexión es considerable cuando la masa de los átomos del blanco es aproximadamente dos veces la de los átomos incidentes.

1.2.2 Pulverización Catódica Asistida por Campo Magnético

El aumento en el grado de ionización del gas se obtiene mediante la aplicación de campos magnéticos colocando imanes debajo del blanco. De esta forma, los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo, de modo que se consigue ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso (debido al choque entre los átomos del gas de proceso y los electrones) con el consiguiente aumento de la corriente iónica y el resultado de un mayor ritmo de crecimiento.

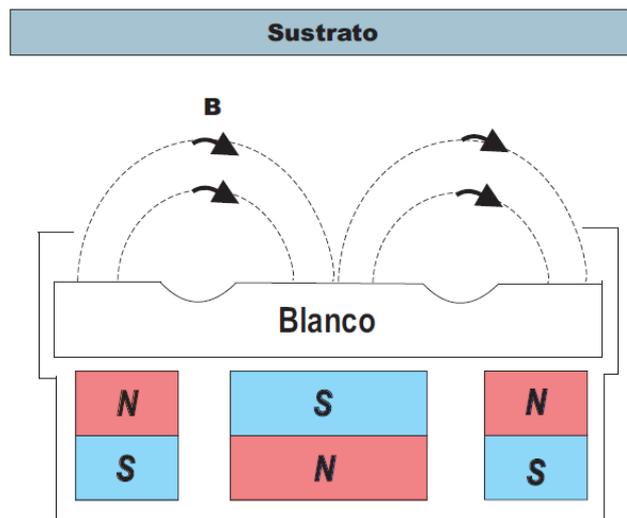


Figura 1.4. Esquema del funcionamiento de la pulverización catódica asistida por campo magnético.

Una desventaja de la pulverización catódica asistida por campo magnético es que la erosión del material no es uniforme y produce un gran desaprovechamiento del material. Esto es debido a que la pulverización catódica es más intensa donde las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie del cátodo.

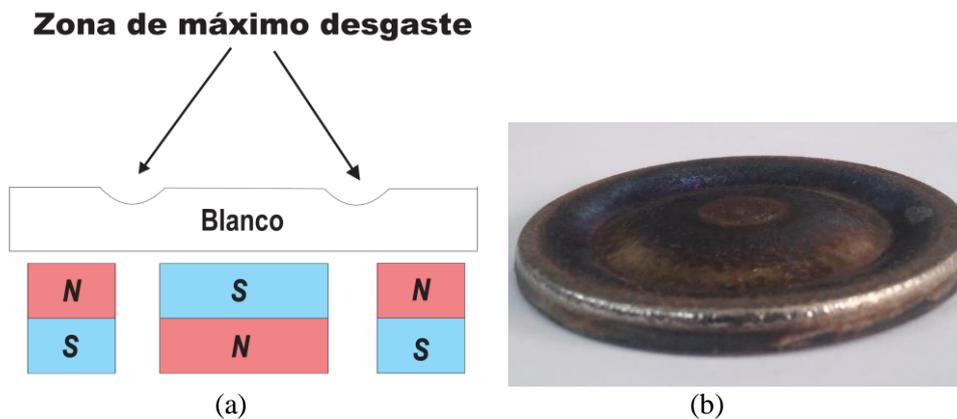


Figura 1.5. a) Esquema de la zona de desgaste en el blanco. b) Desgaste de un blanco de titanio. (Foto Laboratorio de Sputtering, Facultad de Ciencias, UNI)

1.2.3 Pulverización Catódica Reactiva y no Reactiva

Se denomina pulverización catódica no reactiva a aquella en la cual el gas que se usa en el proceso no reacciona químicamente con los átomos eyectados del blanco (Mattox, 1998; Ohring, 1992). Habitualmente como gas inerte se utiliza el argón ya que consigue rendimientos altos y es una opción más económica que otros tipos de gases.

Si el proceso se realiza en presencia de un gas reactivo como oxígeno, nitrógeno, etc., la pulverización catódica es del tipo reactiva. Por ejemplo en el caso se use nitrógeno, la presencia de nitrógeno ionizado provoca la nitruración del material depositado sobre el sustrato cuyas propiedades dependen de la concentración de gas reactivo en la cámara durante el proceso. Además, cuando la presencia del gas reactivo en la cámara es abundante, provoca que el compuesto se forme también sobre el blanco, y modifica de esta forma las características tanto de la descarga como del material obtenido en el sustrato. Habitualmente en este tipo de procesos se utiliza una mezcla de dos tipos de gas con concentraciones diferentes: uno es un gas inerte (argón) y el otro es el gas reactivo deseado. La razón de ello es que los gases reactivos habituales son menos efectivos en el proceso de pulverización catódica, es decir, se obtiene una baja tasa de crecimiento.

La formación de compuestos (en nuestro caso nitruros) sobre el blanco es una de las razones de la existencia de diferentes modos de crecimiento mediante la pulverización catódica reactiva la cual afecta en la tasa de crecimiento debido a los compuestos (nitruros) poseen menor rendimiento de pulverización catódica que los materiales metálicos.

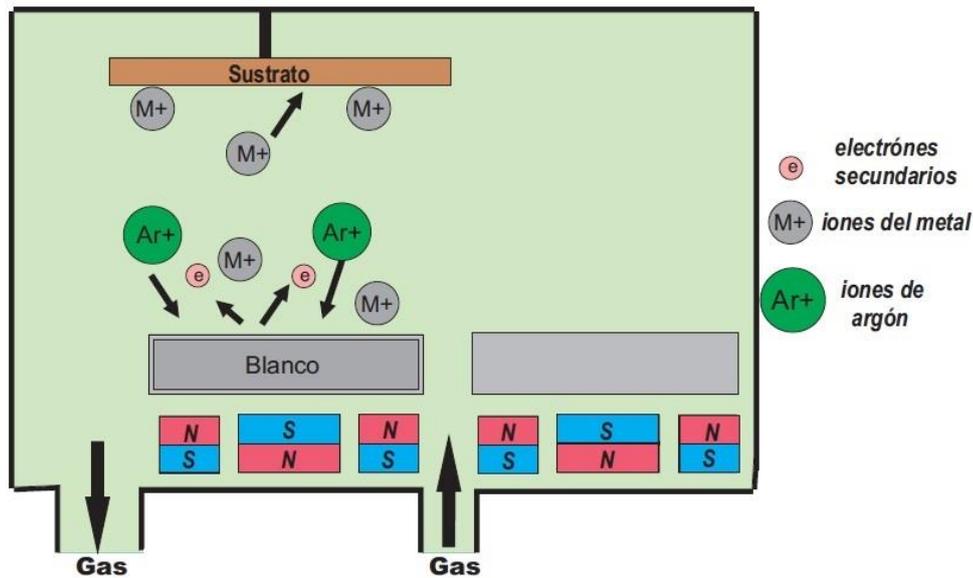


Figura 1.6 Esquema del funcionamiento de pulverización catódica asistido por campo magnético.

1.3 Técnicas de Caracterización

En esta subsección se describe las técnicas de caracterización usadas en la investigación tales como la Difracción de Rayos X (XRD), la Espectroscopía de Electrones Auger (AES) y la Microidentación.

1.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

En un experimento de Difracción de Rayos X, un haz monocromático de rayos X de longitud de onda λ incide sobre una muestra de algunos mm^3 , generalmente policristalina. Como consecuencia de la interacción radiación-materia, los electrones de la muestra reemiten rayos X de la misma longitud de onda (λ) (dispersión elástica), en todas direcciones posibles. Los rayos dispersados son detectados por un detector móvil colocado a una distancia del orden de un metro de la muestra. La radiación que llega al detector es la superposición de la radiación emitida por todos los electrones de la muestra. Esta superposición será constructiva solo en ciertas posiciones del detector, concretamente, cuando se satisface la condición de Laue:

$$\mathbf{K}_{desv} = \mathbf{K}_{inc} + \mathbf{g} \quad (1)$$

donde \mathbf{K}_{inc} y \mathbf{K}_{disp} son los vectores de onda de los rayos incidente y dispersado respectivamente y \mathbf{g} es un vector de la red cristalina de la muestra.

Es más común analizar este fenómeno considerando que la muestra está constituida por familias de planos paralelos semitransparentes como se muestra en la figura 1.7. La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia de camino óptico entre los rayos 1 y 2 es el producto de un número entero por la longitud de onda de los rayos X. La diferencia de camino entre los rayos incidentes 1 y 2 es BD , mientras que para los rayos difractados 1 y 2 es BC :

$$\overline{BC} + \overline{BD} = n\lambda \quad (2)$$

donde $\overline{BD} = d \sin \theta$ y $\overline{BC} = d \sin \theta$, por lo tanto:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3)$$

La ecuación (3) es conocida como la ley de Bragg (Guinebretière, 2007).

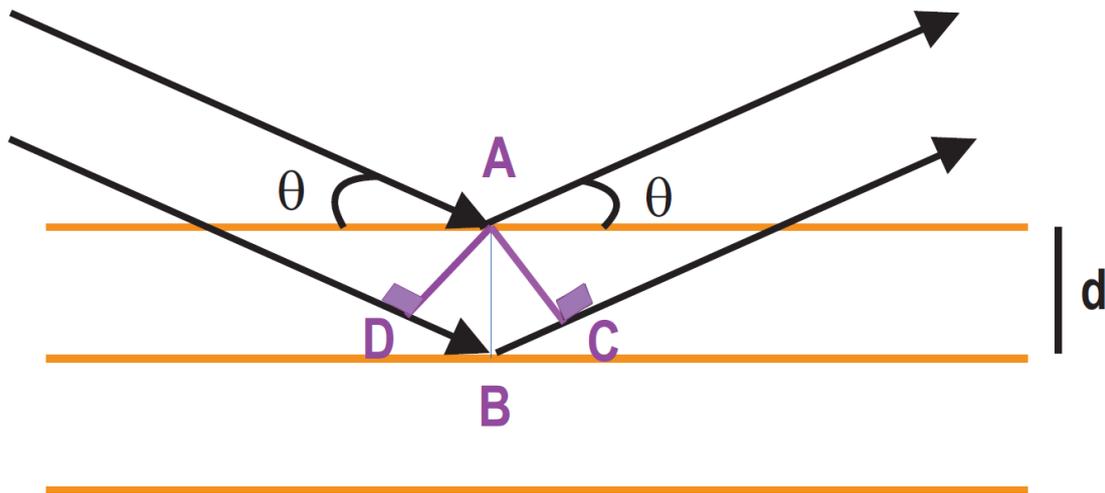


Figura 1.7. Esquema para explicar la Ley de Bragg (René, 2007).

1.3.2 Espectroscopia de Electrones Auger (AES)

Es una técnica analítica no destructiva en la cual se obtiene el análisis composicional para regiones en la superficie de hasta 3 nm de profundidad, por lo cual se considera como una técnica de análisis de superficies. Esta se basa en la detección y el análisis de los electrones característicos que son emitidos debido a la relajación de los niveles próximos del núcleo, las cuales son excitados por una fuente de rayos X o de electrones con energías en el rango de 2-10 keV.

Para obtener resultados confiables se necesita de una sofisticada instrumentación; para el transporte de electrones e iones se requiere de un buen vacío (*ultra high vacuum*, 10^{-10} - 10^{-9} torr), el cual previene la contaminación en la superficie durante el análisis. Además se debe contar con buenos lentes magnéticos que ayuden a enfocar el haz de electrones. Es necesario contar con un espectrómetro de electrones para medir la distribución de la energía de los electrones emitidos desde la superficie de la muestra. Si se desea limpiar la superficie de la muestra es necesario contar con una fuente de iones, la cual no solo permitirá limpiar la superficie de la muestra sino también analizar la composición química en función de la profundidad, Figura 1.8.

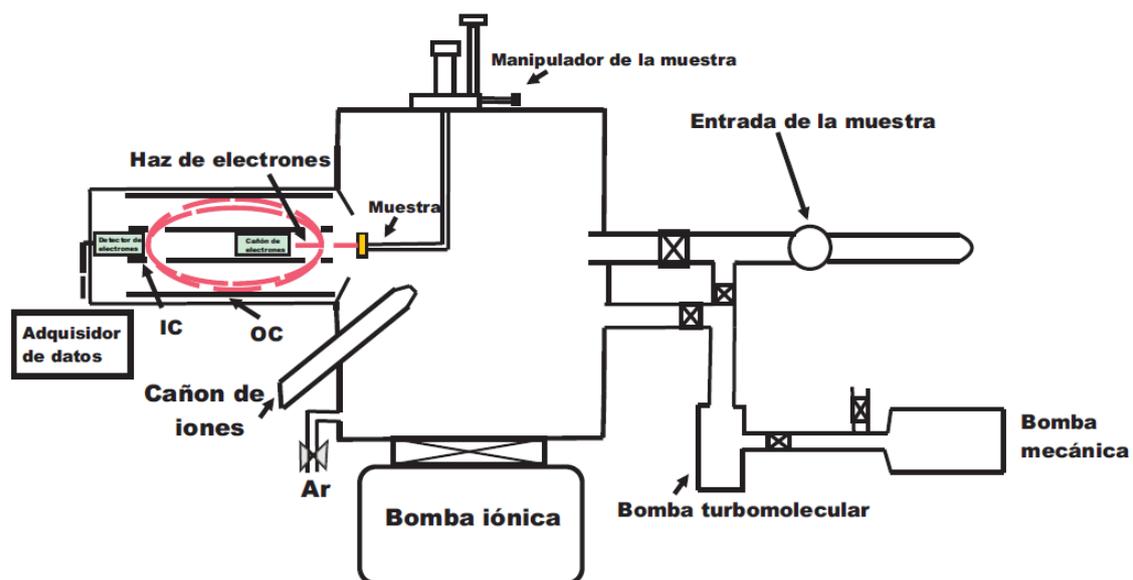


Figura 1.8. Esquema del equipo de espectroscopía de electrones Auger usado en la investigación.

1.3.2.1 Proceso de Emisión de Electrones Auger

Cuando un haz de rayos X o un haz de electrones alcanzan la superficie de la muestra, los átomos liberan un electrón de su capa interna (generación de un hueco). Como el átomo alcanza un nivel excitado va a decaer vía dos mecanismos (Figura 1.9):

- a) Fluorescencia de rayos X (*X-ray fluorescense*), donde un electrón de la capa superior ocupa en lugar del hueco, la energía restante se emite en forma de rayos X. Este caso es más frecuente para niveles internos con mayor energía de enlace (*binding energy*), es decir, para elementos pesados (Z grande), Figura 1.10.
- b) Emisión Auger, frecuentemente para niveles internos con menor energía de enlace (*binding energy*), es decir para elementos ligeros (Z pequeño menor a 15), Figura 1.10.

En este último caso, un electrón de las capas superiores llena el hueco y simultáneamente otro electrón es emitido (electrón Auger) como se muestra en la Figura 1.9. La energía debido a la transición electrónica de una capa electrónica exterior a una interior se transfiere a un electrón de las capas superiores, esta energía es suficiente para que el electrón sea emitido. En el proceso de emisión de electrones Auger se tiene la participación de 3 electrones dejando al átomo doblemente ionizado, es por esta razón que no se puede analizar los elementos como el hidrógeno y el helio. El análisis de muestras aislantes es complicado debido a que en la muestra se producen fenómenos de acumulación de carga, lo que conlleva a la aparición de campos eléctricos que desplazan el espectro de los electrones Auger, lo que dificulta la identificación de los picos. La transición que ocurre en la emisión de electrones Auger se escribe como ABC, donde A indica el nivel en que ocurre el primer hueco (emisión de un electrón de la capa interna), B es el nivel de donde proviene el segundo electrón que interviene en la transición y C es el nivel de donde proviene el electrón Auger emitido. Para A, B y C se usa la notación mencionada en la Tabla 1.2. Por ejemplo, para la transición que se muestra en la Figura 1.9 se escribe como $KL_1L_{2,3}$. La energía cinética (E_{ABC}) de los electrones Auger en la transición ABC está dada por la relación empírica:

$$E_{ABC} = E_A(Z) - \frac{1}{2}[E_B(Z) + E_B(Z+1)] - \frac{1}{2}[E_C(Z) + E_C(Z+1)] \quad (5)$$

donde E_i es la energía de enlace del i -ésimo nivel atómico y Z es el número atómico del átomo.

En general, puede haber muchas transiciones para un elemento dado, algunas de las cuales serán muy intensas y otras no. Cada elemento dará un espectro característico a varias energías cinéticas (donde los picos se encuentran sobre una radiación de fondo, la cual se debe a la presencia de electrones secundarios) las cuales se originan debido a procesos de dispersiones inelásticas. La Figura 1.11 muestra un ejemplo del espectro Auger de Al_3Mg_2 (Agterveld, 2001) de dos modos diferentes.

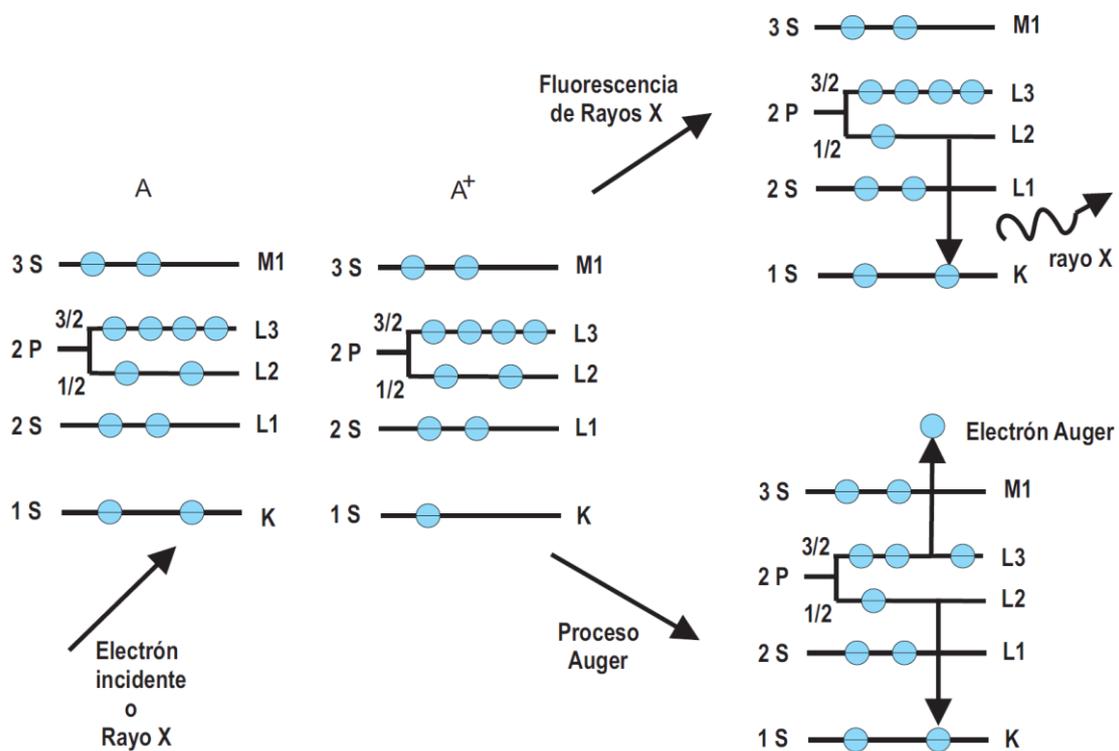


Figura 1.9. Esquema de los procesos de fluorescencia de rayos X (XRF) y emisión de electrones Auger (AES) (Carlson, 1975).

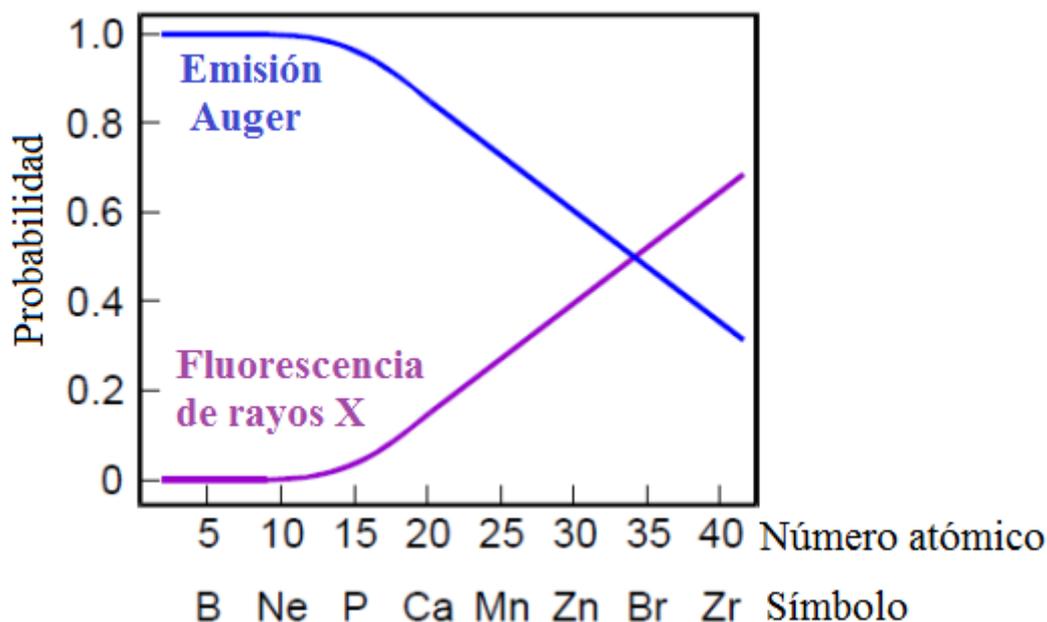


Figura 1.10. Los elementos ligeros poseen una alta sección transversal para la emisión de electrones Auger.

Tabla 1.2. Notación usada para la fluorescencia de rayos X (XPS) y emisión de electrones Auger (AES).

Números cuánticos			Notación	
n	l	j	XPS	X-ray
1	0	1/2	1s _{1/2}	K
2	0	1/2	2s _{1/2}	L ₁
2	1	1/2	2p _{1/2}	L ₂
2	1	3/2	2p _{3/2}	L ₃
3	0	1/2	3s _{1/2}	M ₁
3	1	1/2	3s _{1/2}	M ₂
3	1	3/2	3p _{3/2}	M ₃
3	2	3/2	3d _{3/2}	M ₄
3	2	5/2	3d _{5/2}	M ₅
	etc.		etc.	etc.

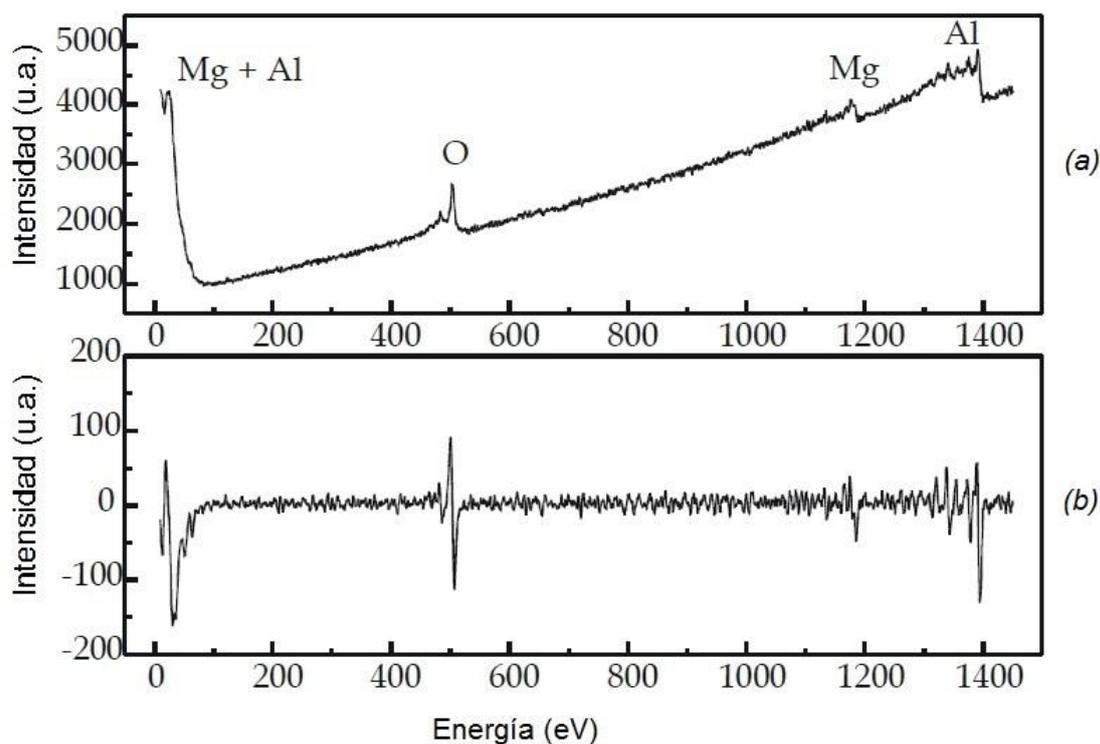
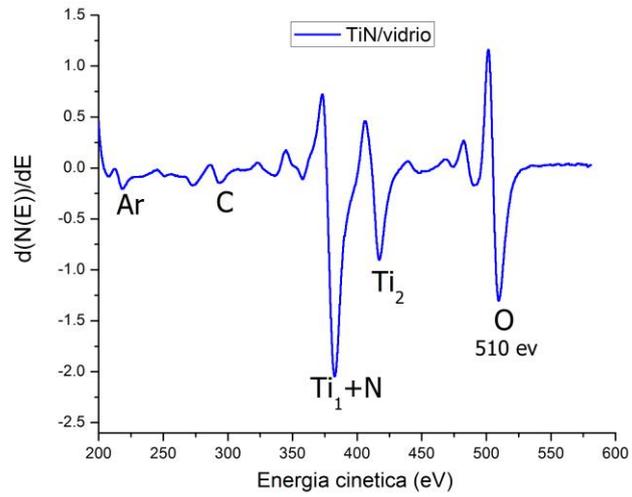
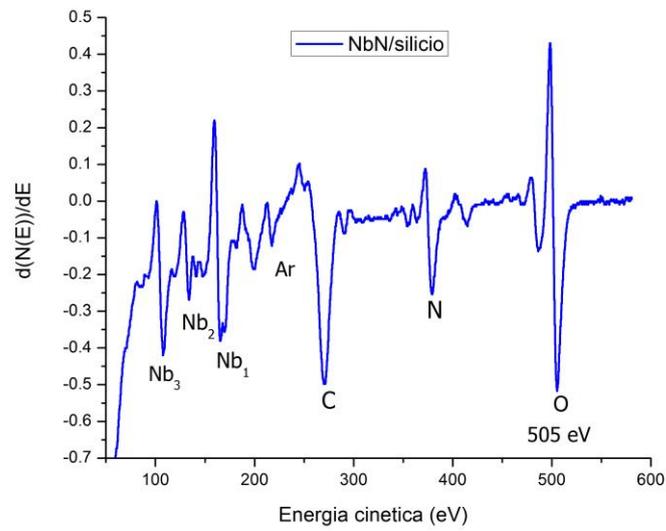


Figura 1.11. Espectro Auger de Al_3Mg_2 obtenida por la emisión de electrones con energías de 10 keV, a) espectro directo, b) espectro diferenciado. (Agterveld, 2001)

El desfase de los picos del espectro se debe al ambiente que rodea al átomo, es decir, depende de los otros átomos que rodean al primero. La fuente del desfase en AES es difícil de atribuir. Por ejemplo en Figura 1.12 se muestra como varía el pico del oxígeno dependiendo en que compuesto se encuentre. Para el compuesto de TiN, el pico de oxígeno se encuentra en 510 eV mientras que para el compuesto de NbN el pico de oxígeno se encuentra en 505 eV.



a)



b)

Figura 1.12. Espectro Auger: a) TiN sobre vidrio, b) NbN sobre silicio. En ambas muestras se encuentra la presencia de oxígeno.

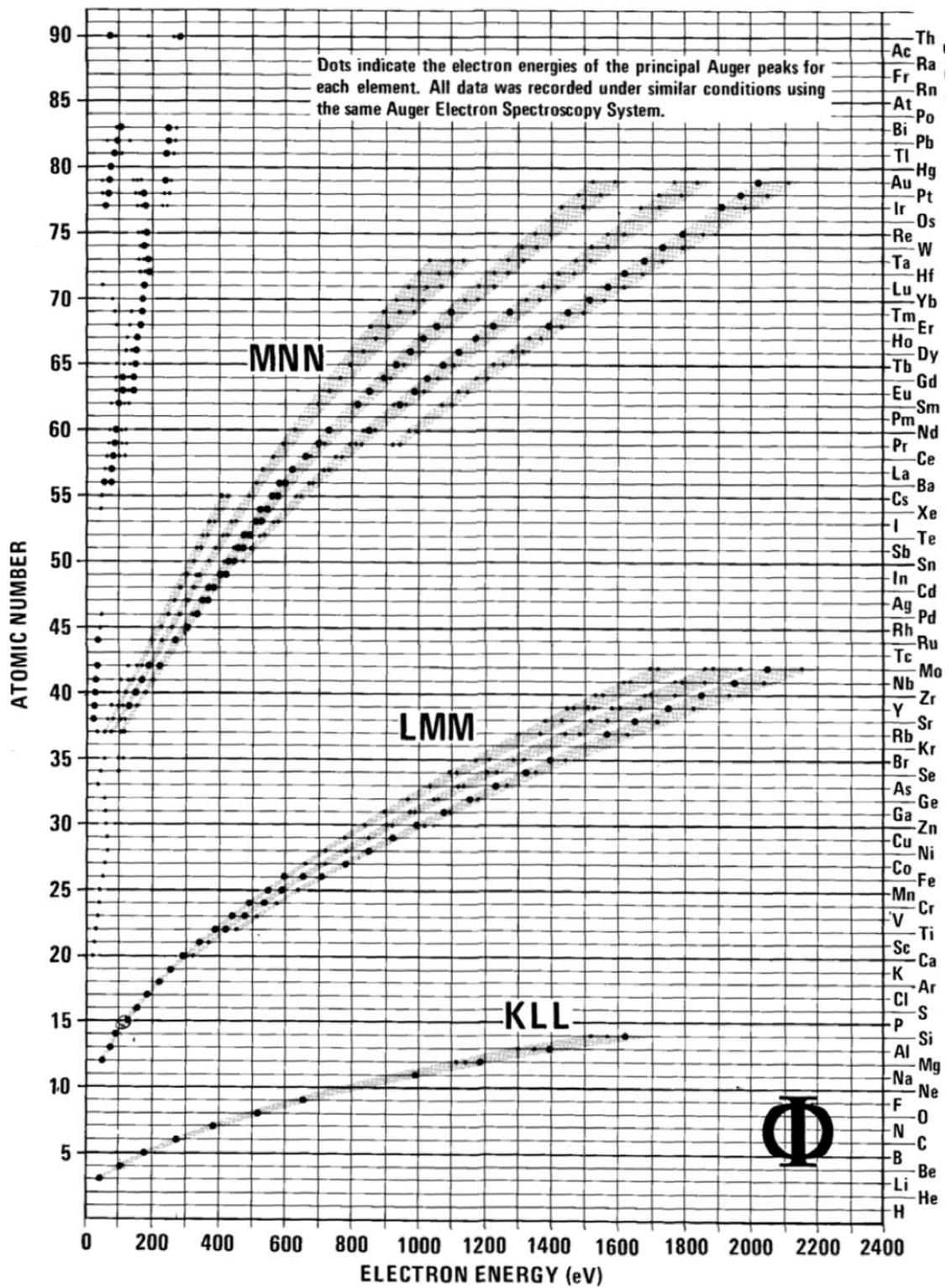


Figura 1.13. Principales líneas Auger (Lawrence, 1976).

1.3.2.2 Instrumentación

Un espectrómetro Auger posee elementos importantes como un sistema de vacío, fuente de electrones y un detector.

A. Fuente de electrones

El cañón de electrones tiene dos componentes críticos: la fuente de electrones y los lentes destinados al enfoque. En la mayoría de los casos la fuente de electrones es termoiónica, pero para una alta resolución espacial la emisión de campo brillante es la más usada. La fuente termoiónica más común es la de filamento de tungsteno o la de lantano hexaboroidal (LaB_6), ésta última más brillante que la de tungsteno pero más cara y difícil de manipular. Los lentes que se usan para enfocar los electrones pueden ser magnéticos o eléctricos: los magnéticos poseen baja aberración, aunque son complicados y caros, mientras que los electrostáticos son fáciles de encajar en los sistemas de alto vacío. Para una resolución espacial del orden de $1 \mu\text{m}$ los lentes electrostáticos son los más empleados, pero para una resolución espacial menor a 100 nm los más usados son los magnéticos.

B. Analizadores de electrones

B.1 Analizador de Campo Retardante (RFA)

Consta en cuatro electrodos esféricos concéntricos en forma de rejilla y un plato colector concéntrico con las rejillas, de los cuales los dos intermedios se encuentran a un potencial negativo y los otros electrodos esféricos concéntricos en forma de rejilla, exterior y interior se encuentran a Tierra (Narumand, 1999) (Figura 1.14). Los dos electrodos intermedios constituyen un filtro de energía para los electrones que son emitidos por la muestra y recolectados por el plato colector. La corriente en el electrodo externo está dada por:

$$I(E) = I_p \int_E^{E_p} N(E) dE \quad (4)$$

por lo que:

$$N(E) = - \left(\frac{dI(E)}{dE} \right) \quad , \quad (5)$$

donde $N(E)$ es la distribución de la emisión secundaria, E es el potencial retardador aplicado a la rejilla y E_P es la energía del haz de electrones primarios. Mientras que la transmisión de este analizador es alta, tiene una baja resolución en la energía y una baja razón entre la señal y el ruido comparado con el CMA.

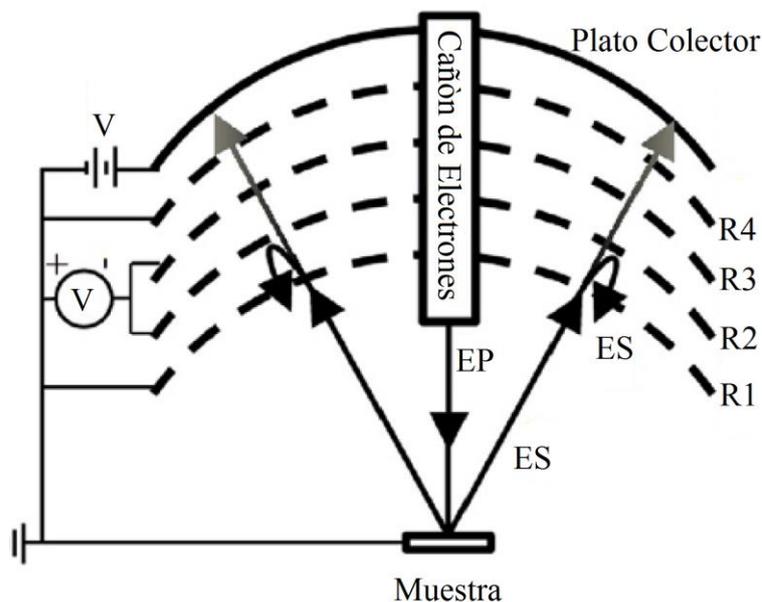


Figura 1.14. Esquema de un analizador de campo retardante (RFA) (Narumand, 1999).

B.2 Analizador de espejos cilíndricos (CMA: cylindrical mirror analyzer)

El analizador básico consiste de dos cilindros concéntricos (Figura 1.15). 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. La fuente de electrones genera electrones, los cuales alcanzan la muestra, hecho que genera a su vez electrones emitidos por la muestra, los cuales entran al espacio entre los cilindros interior y exterior (IC y OC, respectivamente). 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 (Narumand, 1999) (Figura 1.15).

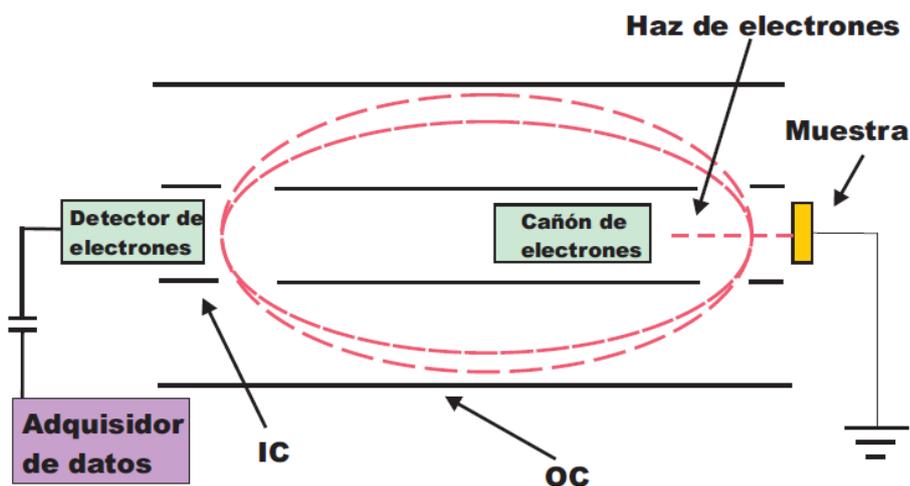


Figura 1.15. Esquema de un analizador de espejos cilíndricos (CMA)
(Narumand, 1999).

C. Detector de Electrones

Una vez que los electrones llegan al analizador, los electrones con cierta energía son separados de otros que poseen diferente energía. Entre los diversos detectores usados, los más comunes son el detector de un solo canal (*single channel detector*, SCD) o el detector multicanal (*multichannel detector*, MCD). Los electrones que salen del CMA producen un corriente que no puede ser fácilmente detectada, por tal motivo se usa el detector, el cual aumenta el número de electrones por un factor de hasta 10^7 que es suficiente para producir un voltaje en mV y ser detectado. Por el contrario, si el número de electrones que llegan al detector es muy grande, se obtiene una corriente DC (modulada), el cual se puede medir mediante un *Lock-In amplifier*.

1.3.2.3 Análisis Cuantitativo

Los electrones incidentes penetran la muestra una profundidad de 1 a 2 μm (depende de la densidad del material) y originan dispersión elástica e inelástica. El análisis cuantitativo a partir de la señal Auger nos brinda información de la composición química de las primeras capas atómicas de la muestra. Este análisis cuantitativo depende de la concentración promedio del elemento y de cómo se encuentra distribuido dentro de las primeras capas atómicas en la superficie. Los electrones Auger de la superficie son más sensibles a ser detectados que los provenientes de las capas interiores debido a la fuerte

dispersión inelástica. Asimismo, dichos electrones producidos por un haz de electrones de diámetro d y energía E_p producen una corriente correspondiente a la transición ABC del elemento x , el cual tiene la forma:

$$I(ABC) = \int_{\Omega} \int_{E_A}^{E_p} \int_0^{\infty} I_p(E_p, Z) \sigma_x(E_p, E_A) N_x(Z) \gamma_x(ABC) e^{\left(-\frac{Z}{\lambda}\right)} d\Omega dE dZ, \quad (6)$$

donde $I_p(E_p, Z)$ es la densidad de flujo electrónico, $\sigma_x(E_p, E_A)$ es la sección transversal de la región ionizada de la capa A, N_x es la densidad atómica del elemento x a una profundidad Z de la superficie, $e^{(-Z/\lambda)}$ es la probabilidad que el electrón Auger escape, λ es el camino libre medio de los electrones y $\gamma_x(ABC)$ es el factor de probabilidad de la transición ABC. Para simplificar la ecuación anterior se asume que la composición química es homogénea en la muestra. También, el flujo electrónico puede ser separado en dos componentes:

$$I_p(E_p, Z) = I_p + I_B(E_p, Z) \quad (7)$$

donde $I_B(E_p, Z)$ es el flujo excitado debido los electrones secundarios retrodispersados e I_p es la corriente de electrones primaria. Con estas simplificaciones, la corriente Auger toma la forma:

$$I_x(ABC) = I_p T N_x(Z) \gamma_x(ABC) \sigma_x(E_p, E_A) \lambda (1 + r_x(E_p)) \quad (8)$$

donde $r_x(E_p)$ es el coeficiente de los electrones retrodispersados y T es el factor debido al instrumento de medición. Por lo que conociendo la sección transversal de ionización, el factor de probabilidad de la transición y el coeficiente de los electrones retrodispersado se puede realizar un análisis cuantitativo exacto. Para obtener una estimación en la concentración se puede usar el método del factor de la sensibilidad relativa, en la cual no se toma en consideración $\sigma_x(E_p, E_A)$, $\gamma_x(ABC)$, $r_x(E_p)$ y λ .

Usando este método la concentración (C) de elemento x en la muestra está dada por (Lawrence, 1976):

$$C_x = \frac{I_x / S_x}{\sum_{i=1}^n (I_i / S_i)} \quad (9)$$

donde I_x es la intensidad pico a pico de la señal Auger, S_i es la sensibilidad relativa de elemento puro i y n es el número de componentes. Como no se considera el coeficiente de los electrones retrodispersados y la profundidad de escape en el material, se considera que este método es semicuantitativo. Esta ecuación se usa en la investigación para determinar las concentraciones de los elementos presentes en la superficie de las muestras.

El espectro Auger estándar se usa para la cuantificación elemental, para tal objetivo es necesario conocer el efecto de los instrumentos usados para medir la señal Auger. Los parámetros importantes son la corriente del haz de electrones I_p , la energía del haz incidente E_p y la energía de la modulación E_m (cuando se considera el espectro en la derivación). La señal Auger varía con E_p y como los espectros estándares han sido obtenidos mediante una energía entre 3 y 5 keV es recomendable el uso de estas energías para el haz incidente. Las sensibilidades relativas Auger de los elementos para una energía de 3 keV para el haz incidente se muestran en la Figura 1.16. Cuando los átomos eyectados provienen de la banda de valencia, los picos son anchos.

En nuestra investigación, en la cual la muestra se obtiene en un ambiente de vacío diferente de aquel donde se realiza el análisis de espectroscopía Auger, se tiene que transportar la muestra a través del ambiente, con lo cual la muestra puede quedar contaminada.

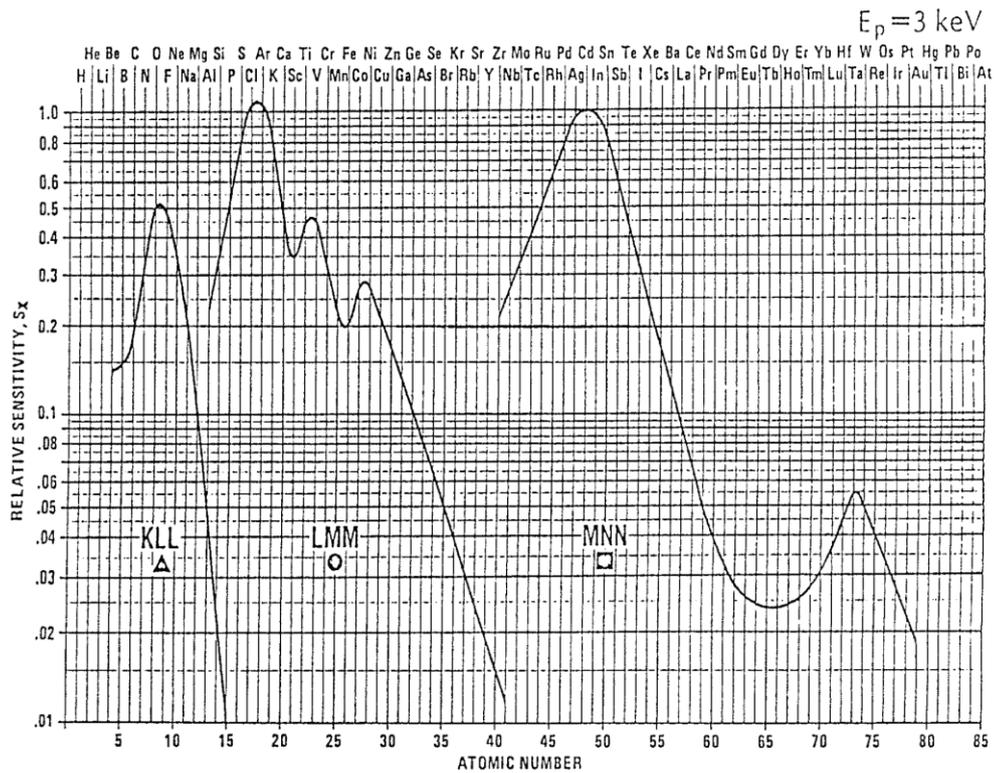


Figura 1.16. Sensibilidades relativas Auger a $E_p = 3 \text{ keV}$ (Lawrence, 1976).

1.3.3 Medida de la Dureza

La dureza se define como la propiedad de un material de resistir a la deformación plástica o elástica al ser puesto en contacto con otro objeto más duro, el cual no sufre deformaciones de determinada forma y dimensiones, a este objeto llamaremos indentador o penetrador.

1.3.3.1 Dureza Vickers

Para obtener la dureza se usa un penetrador de diamante en forma de pirámide al cual se le aplica una carga, luego se retira la carga y se mide el área de la impresión sobre el material, Figura 1.17. La dureza se determina dividiendo la carga por el área, de lo que se obtiene la siguiente relación:

$$HV = \frac{P}{8l^2} 2 \operatorname{sen} \left(\frac{136^\circ}{2} \right) \quad (10)$$

Como $l^2 = \frac{d^2}{2}$, entonces la expresión anterior toma la forma:

$$HV = \frac{1,854P}{d^2} \quad (11)$$

Además, la expresión anterior puede ser expresada en función de la profundidad de penetración h de la siguiente manera:

$$HV = \frac{P}{4h^2 \tan\left(\frac{136^\circ}{2}\right) \sqrt{1 + \tan^2\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}} \quad (12)$$

El valor de d es el promedio de ambas diagonales. Las cargas pueden variar según el espesor y el tipo de material. La carga debe actuar durante 10 s aunque en algunos casos puede llegar hasta 30 s. El espesor mínimo de la probeta debe ser de 1,5 veces la longitud de la diagonal de la impresión o, lo que es lo mismo, 7 veces la profundidad de penetración (Franck, 2005; Gonzales, 1973). En este tipo de ensayos de microdureza la penetración es del orden de micrones, por lo que se puede medir sobre películas delgadas.

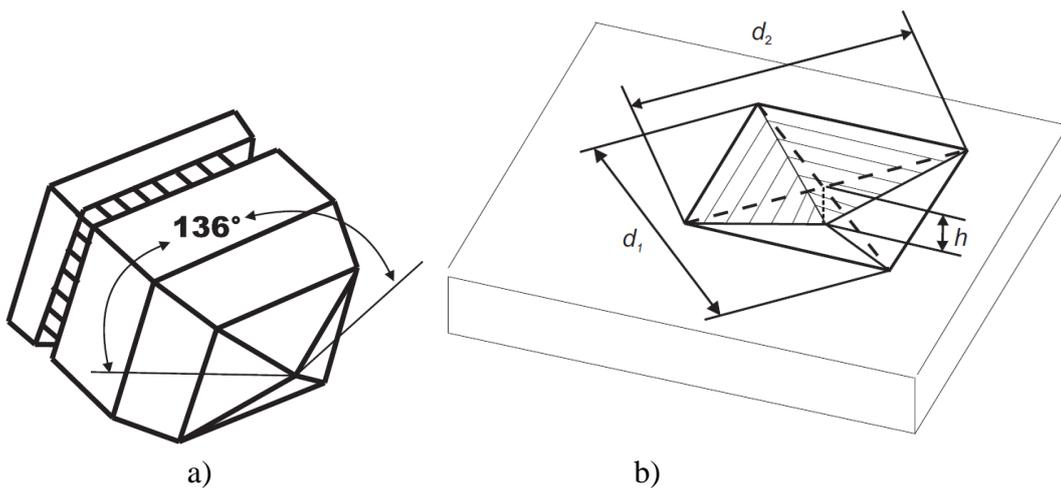


Figura 1.17. a) Penetrador de diamante en forma de pirámide. b) Impresión del penetrador luego de aplicar una carga, d son las diagonales y h es la profundidad.

CAPÍTULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Sistema de Pulverización Catódica

Las películas delgadas crecidas en esta tesis han sido producidas mediante la técnica pulverización catódica reactiva DC asistida por campo magnético sobre acero de alta velocidad y silicio monocristalino. El equipo utilizado es una modificación del UNIVEX 300, que consta de una cámara de 50 cm de altura por 50 cm de diámetro. Para la evacuación del aire dentro de la cámara se usó un sistema de vacío constituido por una bomba mecánica de paletas rotatorias de 10 m³/h (Pfeiffer Duo 10M) y dos bombas turbomoleculares, una Turbovac 151 de 151 l/s y otra Pfeiffer HiPace 400 de 320 l/s. Para la medición de la presión se usa un vacuómetro compacto de la compañía Leybold en el cual posee un Pirani gauge (que mide presiones de hasta 10⁻³ mbar) y un manómetro tipo Penning (que mide presiones en el rango de 10⁻³ hasta 10⁻⁹ mbar). Como fuente DC se usa una fuente construida en el laboratorio que no es más que un rectificador de onda completa; para calentar el sustrato se usa una fuente AC de 62 V (Figura 2.1a).

En el interior del sistema se encuentran tres cátodos para blancos de un diámetro de 7,6 cm; un portamuestra que se coloca debajo de un calentador (el cual funciona con una fuente AC) que alcanza una temperatura de 410 °C. La temperatura de la muestra se mide con una termocupla tipo K (chromel-alumel) conectado a un controlador PID digital. La distancia sustrato cátodo es de 8 cm (Figura 2.1b). Antes de introducir los sustratos en la cámara de vacío se realiza un proceso de limpieza mediante un baño de alcohol durante 6 minutos en ultrasonido.



a)



b)

Figura 2.1. a) Vista exterior de la cámara de vacío. b) Interior de la cámara de vacío, dos blancos y el portamuestra.

2.2 Detalles Experimentales

Los recubrimientos se han crecido sobre discos de acero de alta velocidad S700 (HSS: *High Speed Steel*) y sobre silicio (001), el sustrato de acero se ha elegido debido a su uso comercial en la industria. Debido a diferencias en el coeficiente de expansión térmica, en los parámetros de red y en el alto *stress* no hay una buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato. Gerth muestra la influencia de la película delgada metálica en la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento de TiN (Gerth, 2008), por lo que antes de crecer los multicapas sobre el sustrato se crece una película de Ti durante 2 minutos en un ambiente de argón cuya presión es $5,2 \times 10^{-3}$ mbar a una temperatura de 384° C para tener una buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato en todas las muestras. Los blancos de titanio, cromo y vanadio tienen una pureza de 99,995 %.

2.2.1 Producción de Multicapas de TiN/Cr-N

En esta tesis se han obtenido multicapas de TiN/Cr-N (Figura 2.2 a) mediante la técnica pulverización catódica reactiva DC usando blancos de titanio y cromo en un ambiente mixto de argón y nitrógeno (Figura 2.2 b). La Tabla 2.1 muestra las condiciones de crecimiento para la multicapas de TiN/Cr-N. En las muestras 1, 2 y 3 la corriente en el blanco de Ti es 0,6 A y 0,3 A para el blanco de Cr.

Tabla 2.1. Condiciones de crecimiento de multicapas de TiN/Cr-N. Para las muestras

1 y 2 son 20 capas de TiN y 19 capas de Cr-N. Mientras que para la muestra 3 son 20 capas de TiN y 20 capas de Cr-N.

	TiN (min)	CrN (min)	P_{N2} (mbar)	P_{N2+Ar} (mbar)	Temperatura Sustrato (°)	Voltaje Bias (V)
Muestra 1	3	1	$1,7 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-3}$	384	-120
Muestra 2	1	3	$1,7 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-3}$	384	-120
Muestra 3	3	3	$2,7 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-3}$	384	-120

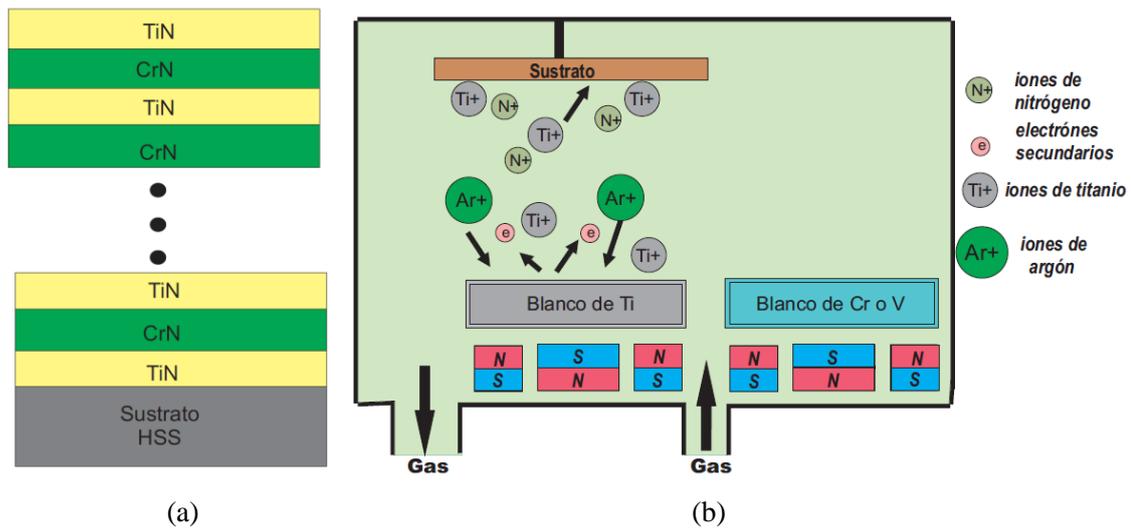


Figura 2.2. a) Multicapas de TiN y Cr-N, donde se han crecido 19 capas de Cr-N y 20 capas de TiN. b) Esquema del proceso de pulverización catódica para obtener recubrimientos de TiN, Cr-N y V-N.

2.2.2 Pulverización Catódica Conjunta de Ti y Cr

Los nanocompuestos de Ti-Cr-N se obtienen mediante la técnica pulverización catódica reactiva DC usando blancos de titanio y cromo en un ambiente mixto de argón y nitrógeno simultáneamente (Figura 2.3). La corriente para el blanco de Ti es 0,5 A y 0,3 A para el Cr.

Tabla 2.2. Condiciones de crecimiento para la pulverización catódica conjunta de Ti y Cr, la cual denominaremos muestra 4.

Ti y Cr (min)	P_{N_2} (mbar)	P_{N_2+Ar} (mbar)	Temperatura Sustrato (°)	Voltaje Bias (V)
60	$2,7 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-3}$	384	-120

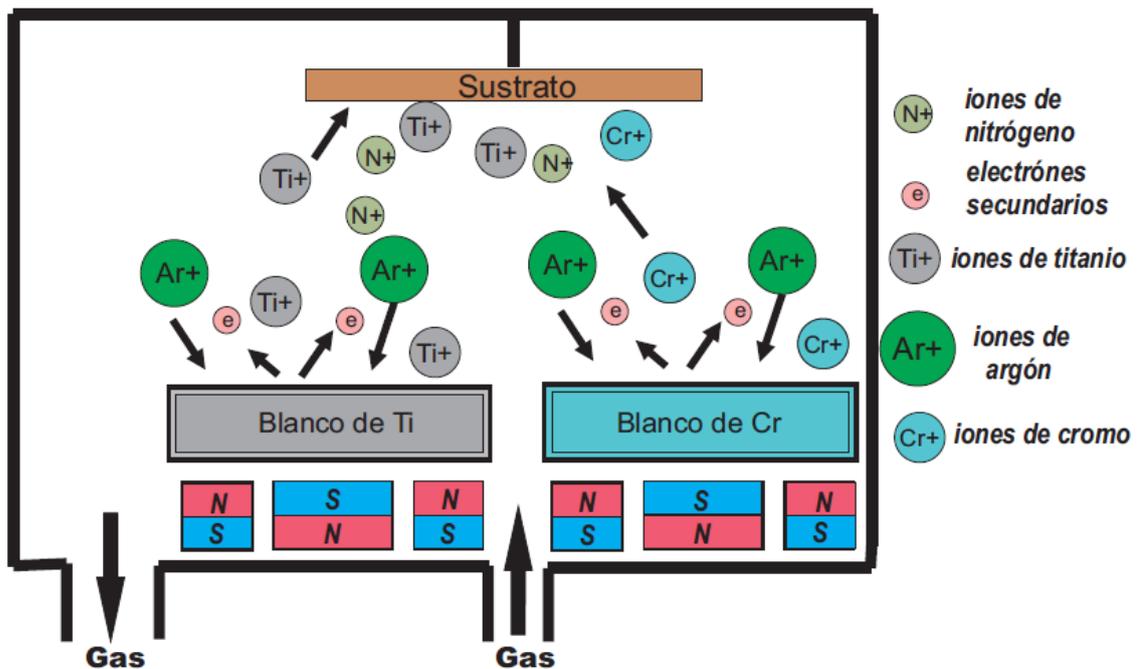


Figura 2.3. Esquema del proceso de pulverización catódica para obtener los nanocompuestos de Ti-Cr-N.

2.2.3 Producción de Multicapas de TiN/V-N

En esta tesis se han obtenido multicapas de TiN/V-N (Figura 2.4) mediante la técnica pulverización catódica reactiva DC usando blancos de titanio y cromo en un ambiente mixto de argón y nitrógeno, La Tabla 2.3 muestra las condiciones de crecimiento para la multicapas de TiN/V-N.

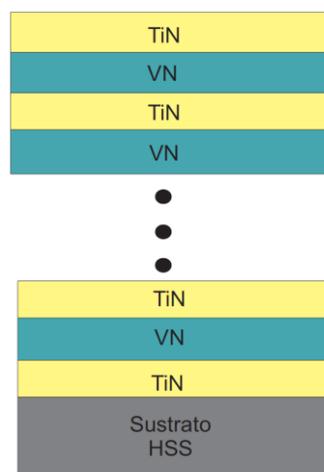


Figura 2.4. Esquema de los multicapas de TiN y V-N, donde se han crecido 20 capas de TiN y 19 capas de V-N.

Tabla 2.3 Condiciones de crecimiento del multicapas de TiN/V-N. 20 capas de TiN y 19 capas de V-N, la cual denominaremos muestra 5.

	TiN		VN		P_{N_2} (mbar)	P_{N_2+Ar} (mbar)	Temperatura Sustrato (°)	Voltaje Bias (V)
	tiempo	I	tiempo	I				
	(min)	(A)	(min)	(A)				
Muestra 5	3	0,6	1	0,3	$1,6 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-3}$	384	-120
Muestra 7	3	0,6	3	0,3	$2,8 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-3}$	361	-120
Muestra 8	1	0,6	3	0,5	$2,8 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-3}$	367	-120

2.2.4 Pulverización Catódica Conjunta de Ti y V

Los nanocompuestos de Ti-V-N se obtienen mediante la técnica pulverización catódica reactiva DC usando blancos de titanio y cromo en un ambiente mixto de argón y nitrógeno simultáneamente (Figura 2.5). La Tabla 2.4 muestra las condiciones de crecimiento. La corriente para el blanco de titanio es 0,6 A y 0,3 A para el blanco de vanadio.

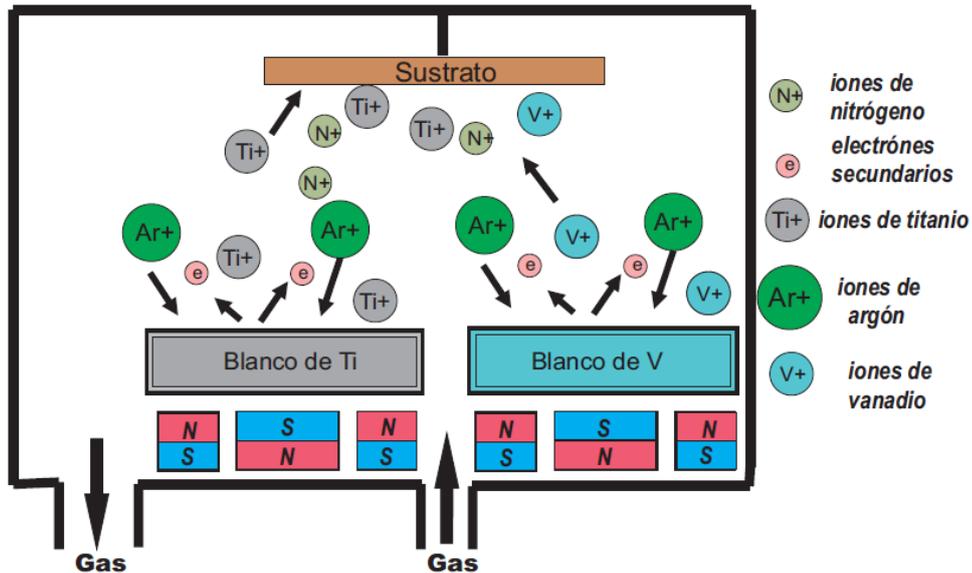


Figura 2.5. Esquema del proceso de pulverización catódica para obtener los nanocompuestos de Ti-V-N.

Tabla 2.4. Condiciones de crecimiento para la pulverización catódica conjunta de Ti y V, la cual llamaremos como muestra 6.

Ti y V (min)	P _{N₂} (mbar)	P _{N₂+Ar} (mbar)	Temperatura Sustrato (°)	Voltaje Bias (V)
70	2,7×10 ⁻⁴	5,5×10 ⁻³	384	-120

2.2.5 Pulverización Catódica Conjunta de Ti y Si

Los nanocompuestos de Ti-Si-N se obtienen mediante la técnica pulverización catódica reactiva DC usando blancos de titanio y cromo en un ambiente mixto de argón y nitrógeno simultáneamente (Figura 2.6). La Tabla 2.5 muestran las condiciones de crecimiento. La corriente para el blanco de titanio es 0,6 A y 0,4 A para el blanco de silicio.

Tabla 2.5. Condiciones de crecimiento para la pulverización catódica conjunta de Ti y Si, la cual llamaremos como muestra 9.

Ti y Si (min)	P _{N₂} (mbar)	P _{N₂+Ar} (mbar)	Temperatura Sustrato (°)	Voltaje Bias (V)
70	1,8×10 ⁻⁴	5,3×10 ⁻³	361	-120

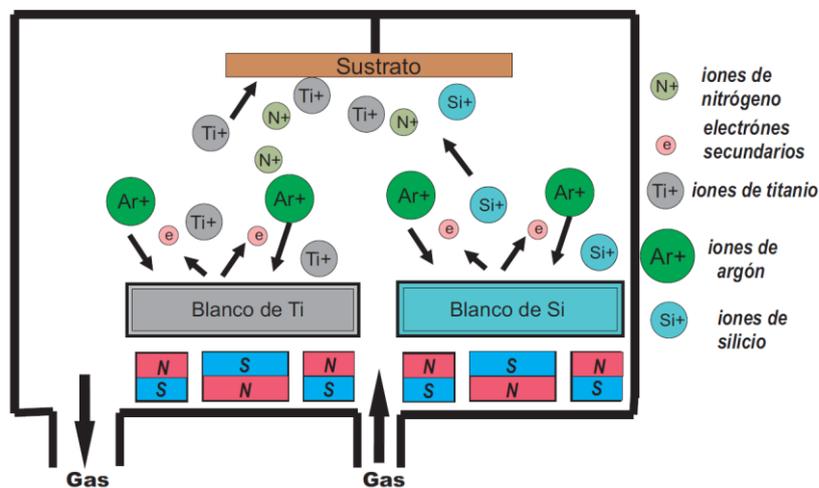


Figura 2.6. Esquema del proceso de pulverización catódica para obtener los nanocompuestos de Ti-Si-N.

2.2.6 Recubrimiento de Ta-N

Los recubrimientos de Ta-N fueron obtenidos mediante la técnica pulverización catódica usando un blanco de tántalo en un ambiente mixto de argón y nitrógeno (Figura 2.7). En la Tabla 2.6 se muestran las condiciones de crecimiento. La corriente en el blanco de tántalo es 0,4 A.

Tabla 2.6. Condiciones de crecimiento del Ta-N, el cual denominaremos muestra 10.

TaN (mint)	P _{N₂} (mbar)	P _{N₂+Ar} (mbar)	Temperatura Sustrato (°)	Voltaje Bias (V)
10	3,5×10 ⁻⁴	5,7×10 ⁻³	400	-150

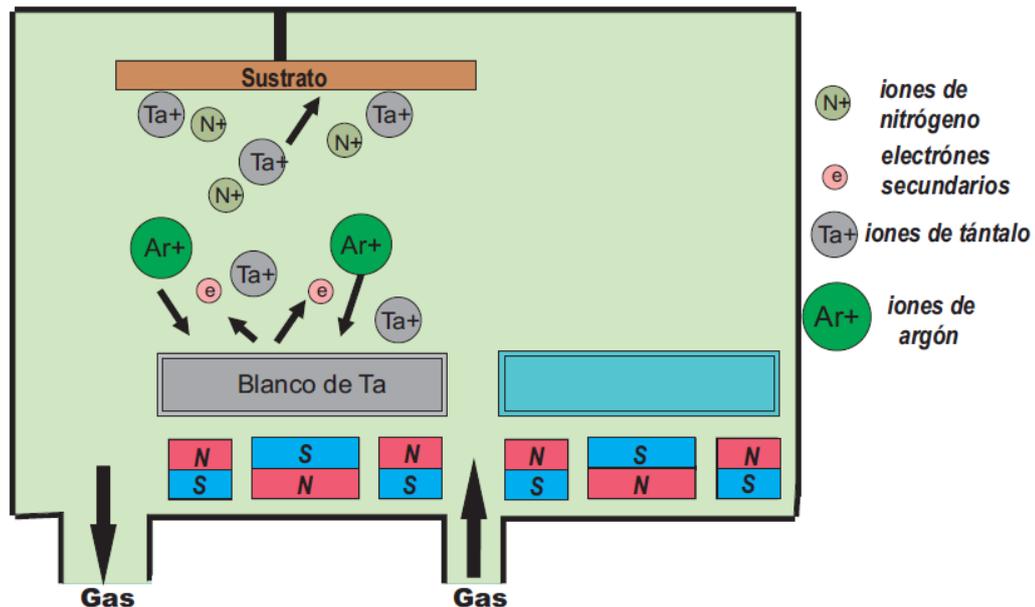


Figura 2.7 Esquema del proceso de pulverización catódica para obtener recubrimientos de Ta-N.

2.2.7 Recubrimiento de Nb-N

Los recubrimientos de Nb-N fueron obtenidos mediante la técnica pulverización catódica reactiva DC usando un blanco de niobio en un ambiente mixto de argón y nitrógeno (Figura 2.8). En la Tabla 2.7 se muestran las condiciones de crecimiento. La corriente en el blanco de niobio es 0,4 A.

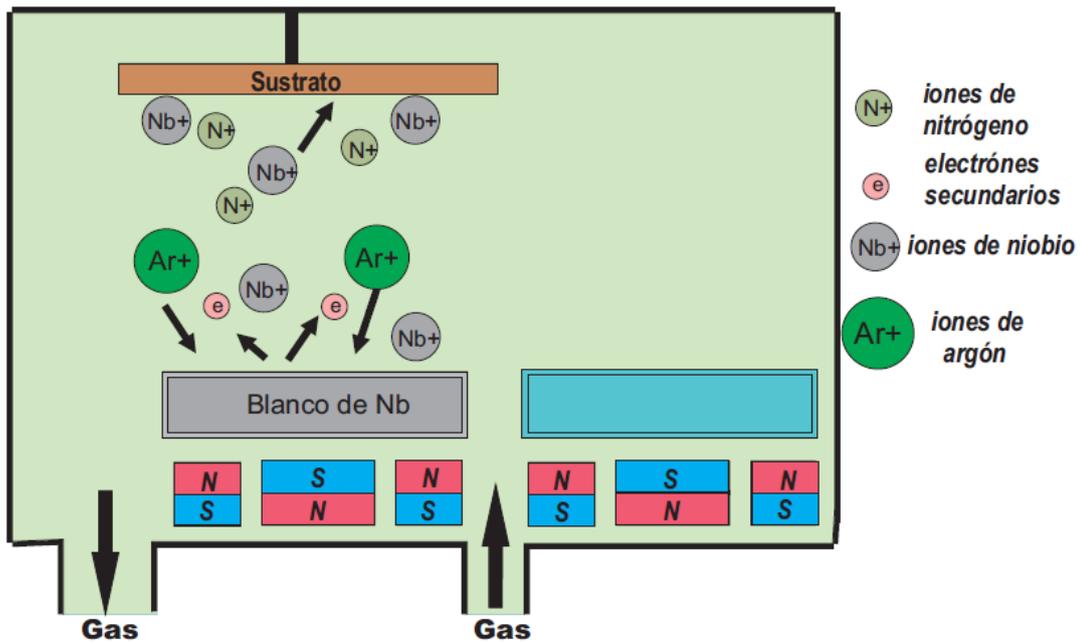


Figura 2.8 Esquema del proceso de pulverización catódica para obtener recubrimientos de Nb-N.

Tabla 2.7 Condiciones de crecimiento del Nb-N, la cual llamaremos muestra 11.

NbN (min)	P _{N₂} (mbar)	P _{N₂+Ar} (mbar)	Temperatura Sustrato (°)	Voltaje Bias (V)
20	3,6x10 ⁻⁴	5,6x10 ⁻³	395	-150

2.3 Técnicas de Caracterización

2.3.1 Análisis de Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de los rayos X para las muestra del 1 al 9 se llevó a cabo en la geometría Bragg-Brentano (Figura 2.9) usando el difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex II con un radiación monocromática CuK α 1 de $\lambda = 0.154060$ nm, la cual se encuentra en el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN). Para la muestra 10 y 11 se usa el difractómetro Phillips Xpert 2000 con una radiación monocromática CuK α 1 de $\lambda = 0.154060$ nm en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, en la cual para la muestra 10 se usa la geometría Bragg-Brentano, mientras que para la muestra 11 se usa la difracción con incidencia rasante con un ángulo de 5° para atenuar los picos

correspondiente al sustrato. Se usa el software X'Pert HighScore (Plus) para realizar el análisis de los datos y la identificación de las fases se llevó a cabo con la base de datos PDF4+ ICDD. En la geometría Bragg-Brentano (Figura 2.9) la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra. El tamaño de grano se considera como una de las más importantes propiedades de los materiales con estructura manométrica. El método de Scherrer es el método más usual para la determinación del tamaño de grano a partir del patrón de difracción. La fórmula de Scherrer está dada según la relación:

$$D_{scherrer} = \frac{c\lambda}{W \cos \theta} \quad , \quad (14)$$

donde $D_{scherrer}$ es el tamaño de grano promedio, W es el ancho del pico a la mitad del pico máximo en radianes, y c es una constante el cual depende de la forma del cristal.

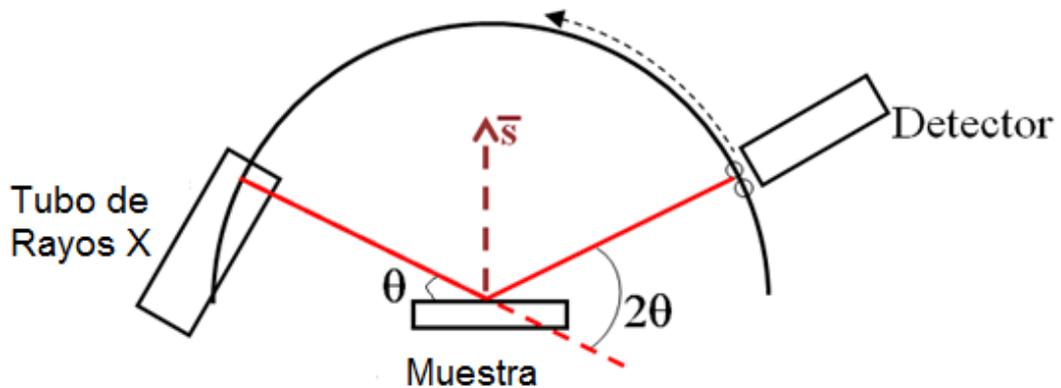


Figura 2.9. Esquema de la geometría Bragg-Brentano, donde θ es ángulo definido entre el rayo X y la superficie de la muestra, y 2θ es el ángulo definido entre el rayo X incidente y el ángulo del detector.

2.3.2 Espectroscopía de Electrones Auger (AES)

Los análisis se han llevado a cabo en una cámara de vacío en condiciones de vacío ultra alto (*ultra high vacuum*, UHV) con una presión base de 10^{-9} mmbar, estas condiciones se han obtenido mediante la acción combinada de una bomba iónica (Riber modelo 401 150) y una bomba de sublimación de titanio (Leybold-Heraeus NV12). La presión se mide con un vacuómetro (IONIVAC IM 510). Antes de introducir la muestra, ésta se coloca en un portamuestra de aluminio usando pintura de carbono para tener un buen contacto, de tal manera que la muestra no se carga durante el análisis. Luego se introduce la muestra a través de una precámara evacuada por una bomba turbomolecular Leybold Turbovac 151 (151 l/s) apoyada por una bomba rotatoria Leybold Trivac D4B (4 m³/h). La muestra se limpia impactando átomos de argón sobre la superficie, la cual extrae material de la muestra (sputtering) durante una hora (Figura 2.10). Esta limpieza se logra mediante un cañón de iones de Ar con una corriente de 10 mA, la energía de los iones de Ar es aproximadamente de 1500 eV y la corriente de 10^{-6} A. La presión de Ar es aproximadamente de 8×10^{-5} mbar cuando en el sistema se evacua con una bomba turbomolecular Leybold Turbovac 151 (151 l/s) apoyada por una bomba rotatoria Leybold Trivac D4B (4 m³/h).



Figura 2.10. Limpieza de la muestra antes de realizar la espectroscopia de electrones Auger.

El cañón de electrones está constituido de un alambre de tungsteno, en las condiciones típicas de trabajo se obtienen emisiones entre 400-1000 μA con una corriente de 2A. Dicho haz de electrones puede ser acelerado con energías de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 y 5.0 kV (mediante un *electron gun control* Perkin Elmer 11-010) e incide perpendicularmente a la muestra, el cual esta acoplado a un manipulador que permite desplazamientos de ± 10 mm en las direcciones X e Y (en el plano de la muestra). Para este trabajo se usa un haz de electrones con energías de 2,5 keV.

Los electrones Auger emitidos por la muestra son colectados por un detector que discrimina en función de la energía mediante un analizador cilíndrico (CMA) de paso simple. La rampa de voltaje del CMA está 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 (DAQFactory-Express, Labjack U12) con una resolución de 12 bits, el cual se conecta a la computadora. De tal manera que en la computadora se obtiene el espectro derivado $dN(E)/dE$.

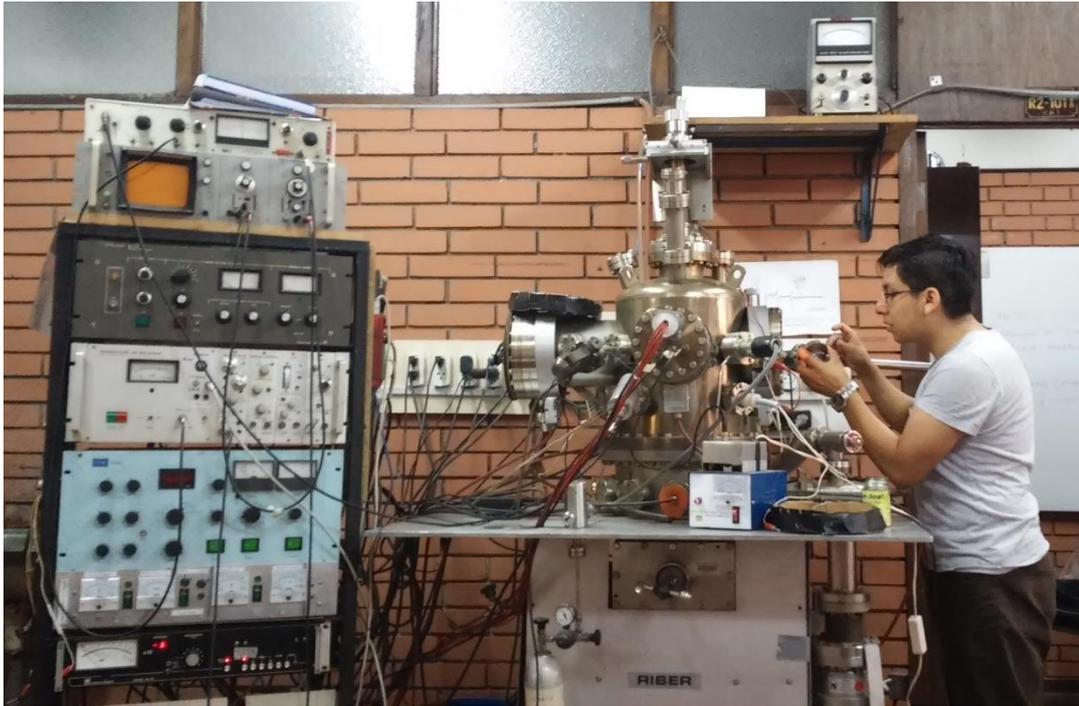


Figura 2.11. Equipo usado para la detección de electrones Auger en la Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Sputtering.

2.3.3 Microidentación

La microidentación se realiza mediante un microidentador comercial BUEHLER, el cual usa una punta de diamante en forma de pirámide de base cuadrada con 136° en la punta. El indentador se aplica perpendicular a la muestra bajo la acción de una carga la cual puede ser de 0,005 kgf; 0,010 kgf; 0,020 kg; 0,050 kgf o 0,100 kgf. Esta carga se mantiene durante 30 s, después de los cuales se retira y se mide la diagonal de la impresión que quedó en la superficie de la muestra. Las diagonales se miden con un microscopio que se encuentra instalado en el equipo, las cuales se deben promediar para obtener el valor d y según la ecuación (12) se obtiene la dureza. Para obtener un valor confiable en la medida de la dureza se deben realizar varias medidas sobre la superficie de la muestra. La Figura 2.12 muestra el equipo usado para realizar la medida de la dureza.



Figura 2.12. Equipo comercial BUEHLER para obtener la dureza de la muestra.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados experimentales, además de la discusión de los mismos. Los resultados experimentales que se presentan son difractogramas de rayos X, espectrogramas de electrones Auger y resultados de medidas de microdureza Vickers.

Las muestras analizadas son las multicapas TiN/Cr-N, TiN/VN, recubrimientos ternarios tales como nitruro de titanio cromo, nitruro de titanio vanadio y nitruro de titanio silicio sobre sustratos de acero HSS (*High Speed Steel*). También recubrimientos de Nb-N y Ta-N sobre sustrato de silicio. Los difractogramas de rayos X nos darán información de la estructura cristalina de las capas delgadas obtenidas, así como también si están presentes una fase o varias fases del material. El espectro de electrones Auger nos brindará información de la composición química cualitativa y cuantitativamente. La microidentación brindará información de la dureza de las muestras.

3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

3.1.1 Multicapas de TiN/Cr-N y Nanocompuestos de Nitruro de Titanio Cromo (Ti-Cr-N)

Los difractogramas de rayos X muestran que, según las condiciones de crecimiento, se obtienen diferentes resultados. La muestra 1 presenta picos pertenecientes al Cr, al sustrato Fe, a la fase cúbica del TiN y a la fase hexagonal Cr₂N. Los picos de TiN y Cr₂N están muy cercanos y como se muestra en el difractograma estos se superponen por lo que no podemos diferenciarlos, lo cual es coherente con una estructura de superredes. Los picos en $2\theta = 36,55^\circ$, $42,50^\circ$ indican que se obtienen el multicapas de TiN/Cr₂N pertenecientes a los planos del TiN (111)/ Cr₂N (110) y TiN (002)/Cr₂N (111), respectivamente (Figura 3.1). Además se muestra picos del TiN en $2\theta = 60,56^\circ$ perteneciente al plano (022) y del Cr₂N en $2\theta = 55,06^\circ$, $65,93^\circ$ pertenecientes a los planos (112) y (030), respectivamente. El pico en $42,50^\circ$ presenta una mayor intensidad indicando la preferencia de crecimiento del

multicapas. En películas policristalinas se presenta esfuerzos debido al esfuerzo intrínseco causado por la técnica de crecimiento y a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento. Como se observa en el difractograma los picos se mueven hacia ángulos menores, lo cual nos indica que el recubrimiento posee un alto esfuerzo compresivo debido a los granos columnares, y también este corrimiento en los picos nos indica que el periodo del bicapa es muy grande. De investigaciones previas se tiene que la capa de TiN crecida con los mismos parámetros que la muestra 1 tiene un espesor aproximado de 120 nm, por lo cual la bicapa del multicapa debe ser mayor a 100 nm.

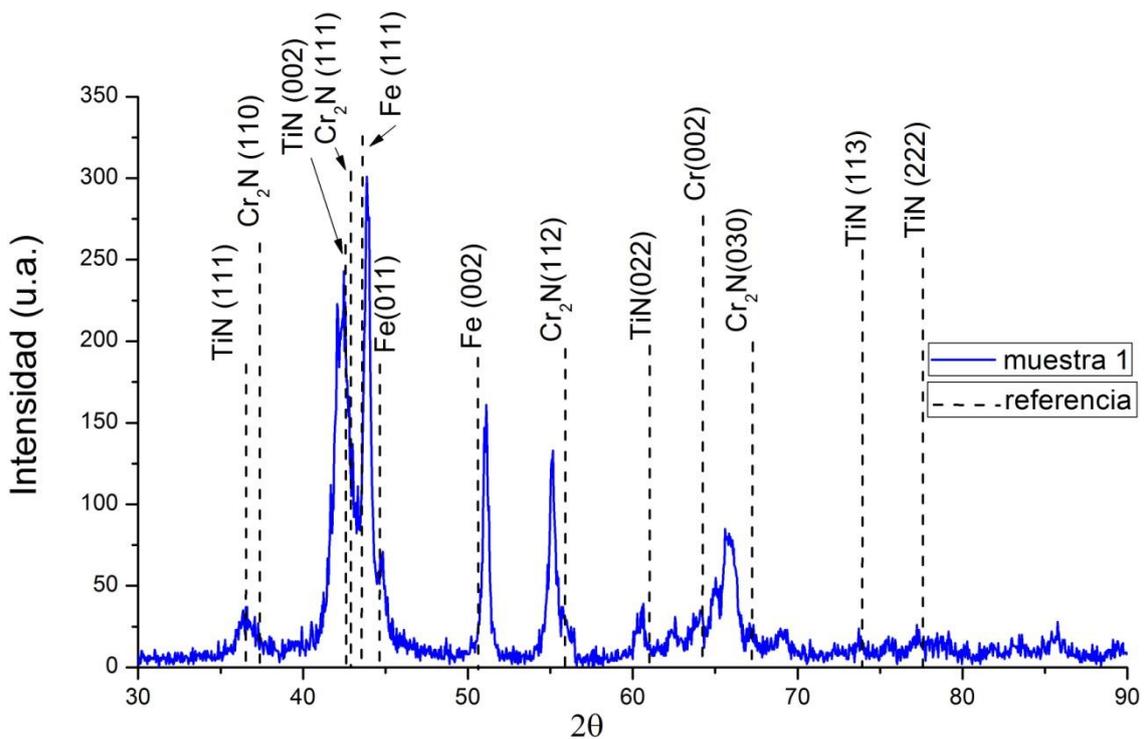


Figura 3.1. Difractograma de rayos X de las multicapas de TiN/Cr-N (muestra 1). Los picos de TiN se han comparado con la referencia JCPDS 98-060-1248 y los picos de Cr₂N se han comparado con la referencia JCPDS 98-015-7966.

El difractograma de la Figura 3.2 que pertenece a la muestra 2 presenta picos correspondientes al Cr, al sustrato de Fe, a la fase cúbica del TiN y a la fase hexagonal Cr₂N. Al igual que la muestra 1, los picos de TiN y Cr₂N están muy cercanos y se superponen como se muestra en el difractograma por lo que el multicapas presenta una

estructura de superredes. Los picos en $2\theta = 36,51^\circ$ y $42,21^\circ$ correspondiente al multicapas de TiN/Cr₂N pertenecientes a los planos TiN(111)/Cr₂N(110) y TiN(002)/Cr₂N(111), respectivamente. Además de picos de Cr₂N en $2\theta = 55,72^\circ$ y $65,45^\circ$ pertenecientes a los planos (112) y (030), respectivamente. También picos de TiN en $2\theta = 59,35^\circ$ y $77,53^\circ$ correspondientes a los planos de (022) y (222), respectivamente. El pico en $42,21^\circ$ presenta una mayor intensidad indicando la preferencia de crecimiento del multicapas. Los picos de la muestra 2 se mueven hacia ángulos mucho menores que la muestra 1, de tal manera que el multicapas presenta un alto esfuerzo compresivo y cuyo periodo del bicapa es mayor que el de la muestra 1. Este comportamiento del aumento en el esfuerzo compresivo al aumentar el periodo de la bicapa también ha sido reportado por otros investigadores (Nordin, 1999; Zhou, 2000). Hay una disminución en la intensidad del pico TiN(111) y un aumento en la intensidad del pico TiN(002) con respecto a la muestra 1.

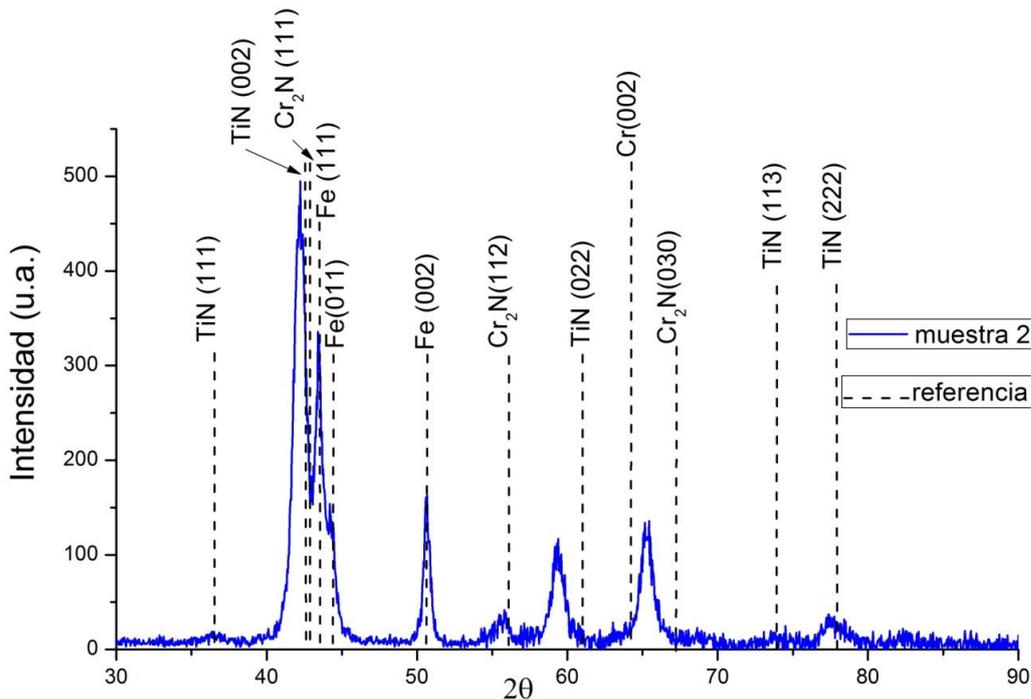


Figura 3.2. Difractograma de rayos X de las multicapas de TiN/Cr-N (muestra 2). Los picos de TiN se han comparado con la referencia JCPDS 98-060-1248 y los picos de Cr₂N se han comparado con la referencia JCPDS 98-015-7966.

La muestra 3 (Figura 3.3) presenta picos que pertenecen al sustrato de Fe, a la fase cúbica TiN, a la mezcla de las fases cúbica CrN y hexagonal Cr₂N. Debido a que los picos de TiN, Cr₂N y CrN son muy cercanos y como se muestra en el difractograma estos se superponen por lo que no podemos diferenciarlos, lo cual es coherente con una estructura

de superredes. Se obtienen las fases de Cr_2N y CrN , ya que ha aumentado la concentración de nitrógeno en el crecimiento del multicapas en comparación con la muestra 1 y 2. Los picos en $2\theta = 37,23; 42,67^\circ$ y $75,20^\circ$ corresponden al multicapas de TiN/CrN pertenecientes a los planos $\text{TiN}(111)/\text{Cr}_2\text{N}(110)$, $\text{Cr}_2\text{N}(111)$, $\text{TiN}(002)/\text{Cr}_2\text{N}(111)$ y $\text{TiN}(113)/\text{CrN}(113)$, respectivamente. Además estos picos no presentan corrimiento hacia ángulos menores, de tal manera que no hay un esfuerzo compresivo en pequeño. También se presentan picos en $2\theta = 56,02$ y $63,42^\circ$ correspondientes a los planos $\text{Cr}_2\text{N}(112)$ y $\text{CrN}(022)$, respectivamente, con lo cual coexisten la fase hexagonal Cr_2N y la fase cúbica CrN . El pico en $42,67^\circ$ presenta una mayor intensidad indicando la preferencia de crecimiento del multicapas. La mixtura en las fases $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{N}$ y $\text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ son obtenidos generalmente en los procesos físicos de crecimiento dependiendo de la concentración de nitrógeno y del bombardeo iónico H Hurkmans, 1999; Jung, 2003; Mayrhofer, 2001; Seok,2001; Wei,2001; Zhang, 2008).

Este pequeño esfuerzo compresivo y la presencia de las fases de CrN y Cr_2N podrían beneficiar a un aumento en la dureza.

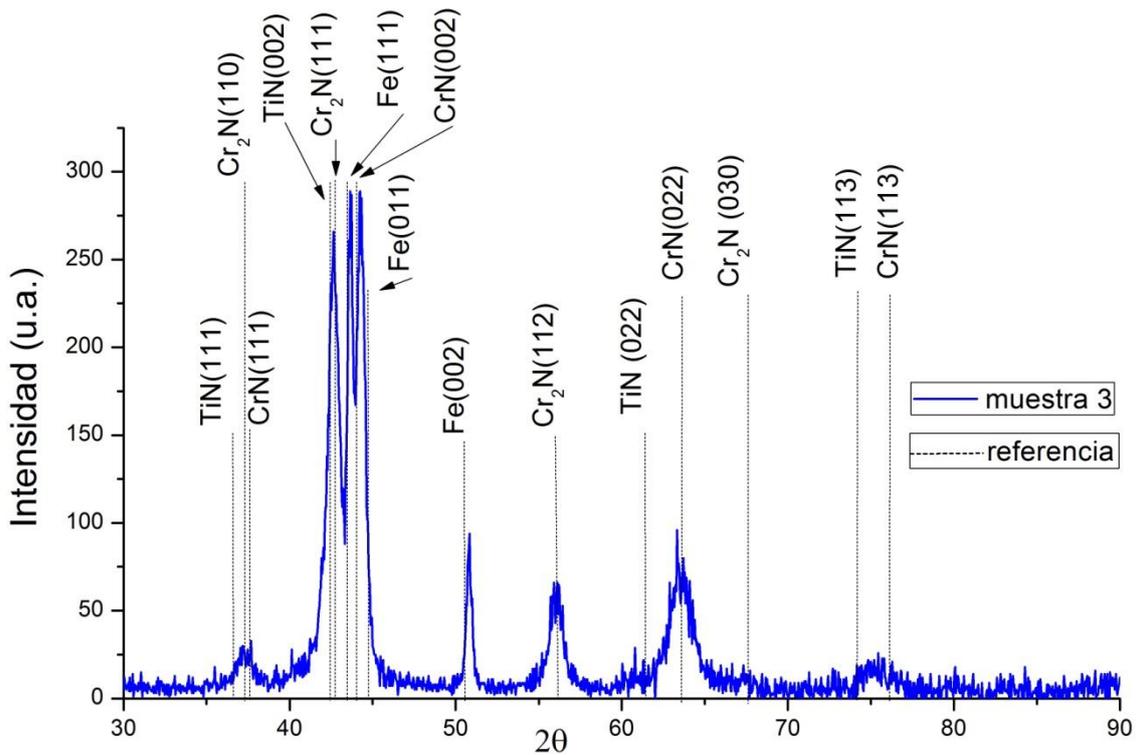


Figura 3.3. Difractograma de rayos X de las multicapas de TiN/Cr-N (muestra 3). Los picos de Ti-N se han comparado con la referencia JCPDS 98-060-1248, los picos de Cr-N se han comparado con la referencia JCPDS 98-015-2809 y los picos de Cr₂N se han comparado con la referencia JCPDS 98-015-7966.

La muestra 4 (Figura 3.4) obtenida mediante la pulverización catódica conjunta de Ti y Cr en un ambiente mixto de Ar y N₂ presenta picos de Ti en $2\theta = 38,01^\circ$ con la orientación (111) con un ancho muy grande correspondiente a una fase amorfa. También picos de la fase cúbica de TiN en $2\theta = 60,80^\circ$ perteneciente a la orientación preferencial (022), y dos picos pertenecientes al sustrato Fe en $2\theta = 43,36^\circ$ y $50,46^\circ$ correspondientes a los planos (111) y (002), respectivamente. Además se presentan picos de la fase hexagonal del Cr₂N en $2\theta = 54,49^\circ$ y $65,31^\circ$ pertenecientes a los planos (112) y (030). No se presentan picos del compuesto ternario Ti-CrN, lo cual indicaría que las condiciones usadas no fueron las adecuadas para obtener el compuesto cristalino ternario Ti-CrN de ninguna fase. Los picos del TiN y Cr₂N se mueven hacia ángulos mucho menores, lo que indica la presencia de un alto esfuerzo compresivo.

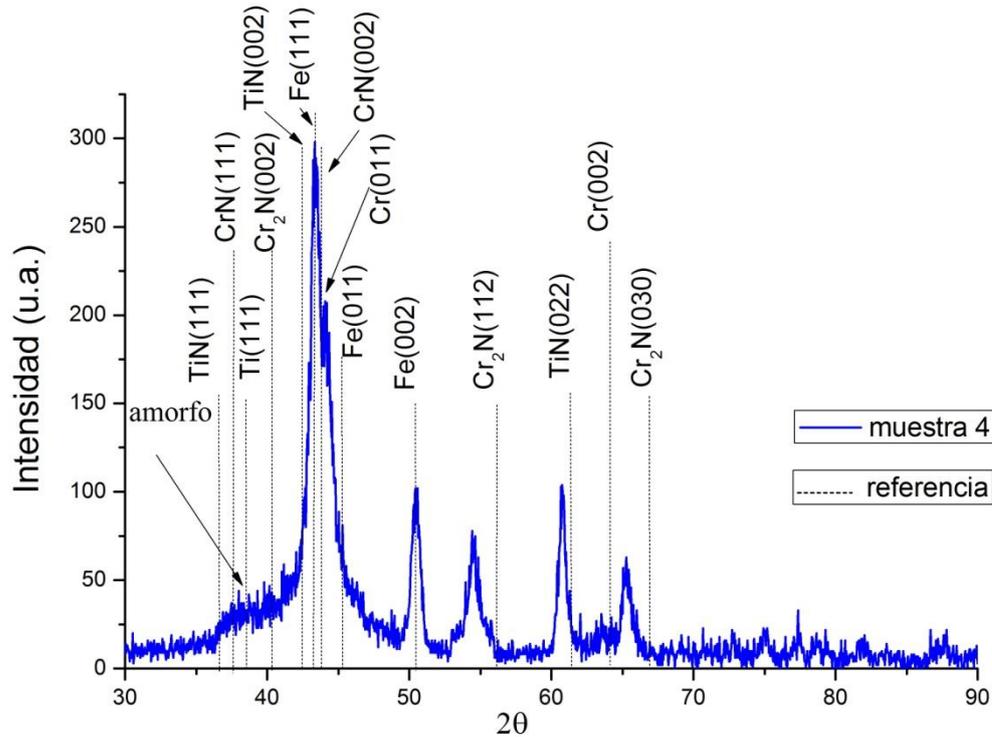


Figura 3.4. Difractograma de rayos X de la muestra 4 obtenida mediante la pulverización catódica conjunta de Ti y Cr. Los picos de TiN se han comparado con la referencia JCPDS 98-060-1248, los picos de CrN se han comparado con la referencia JCPDS 98-015-2809 y los picos de Cr₂N se han comparado con la referencia JCPDS 98-015-7966.

3.1.2 Multicapas de TiN/V-N y Nacompuestos de Nitruro de Titanio Vanadio (Ti-V-N)

De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, Figura 3.5, la muestra 5 presenta picos de la fase cúbica del TiN en $2\theta = 36,23^\circ$ y $41,99^\circ$ pertenecientes a las orientaciones (111) y (200), respectivamente; determinándose un parámetro de red de 0,429 nm con un tamaño de grano promedio de 9,55 nm. Además se presentan picos del sustrato de Fe en $2\theta = 43,26^\circ$, $44,26^\circ$ y $50,43^\circ$ correspondientes a los planos (111), (011) y (002), respectivamente. No se encuentran picos correspondientes a la fase cúbica VN ni a la fase hexagonal V₂N.

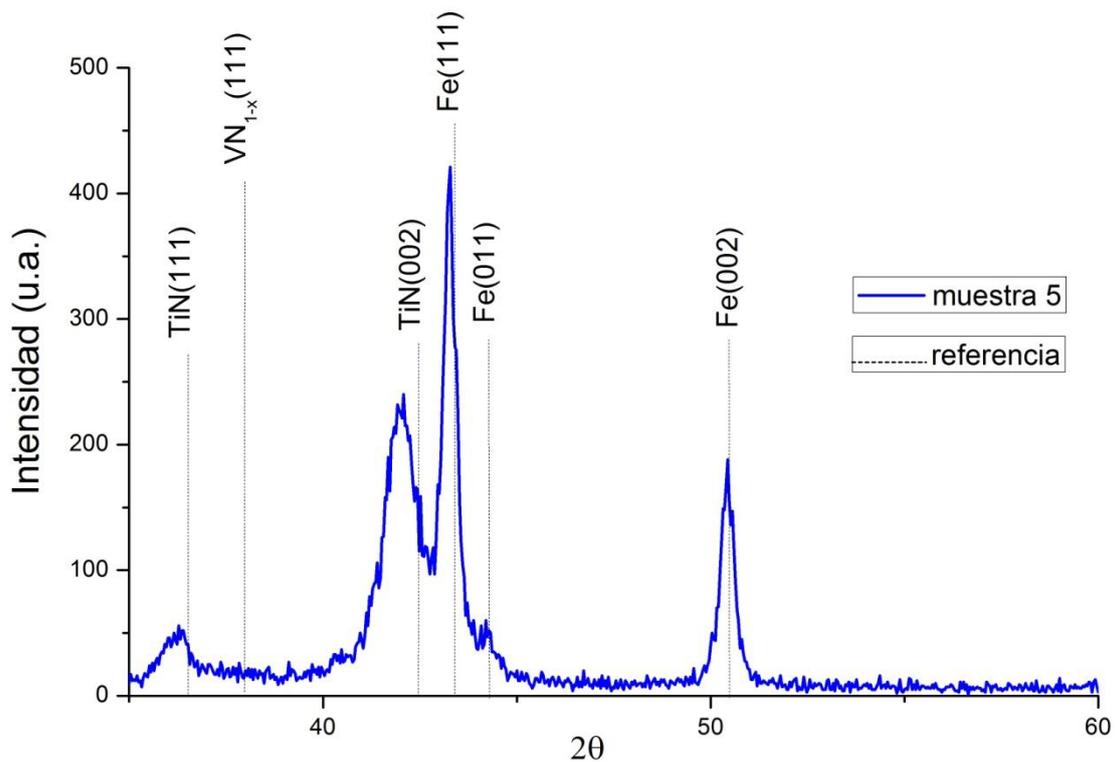


Figura 3.5. Difractograma de rayos X de las multicapas de TiN/V-N (muestra 5). Los picos de TiN se han comparado con la referencia JCPDS 98-060-1248 y el pico de VN se ha comparado con la referencia JCPDS 98-064-4854.

La muestra 7 (Figura 3.6) presenta picos en $2\theta = 36,59^\circ$ y $42,41^\circ$ pertenecientes a la fase cúbica TiN en las orientaciones (111) y (002), respectivamente, del cual se determina un parámetro de red de 0,425 nm con un tamaño de grano promedio de 7,72 nm. Con el aumento en la concentración de nitrógeno se obtiene un pico en $2\theta = 38,11^\circ$ que pertenecen a la fase cúbica VN_{1-x} en la orientación (111) obteniéndose un parámetro de red de 0,407 nm A y un tamaño de grano promedio de 5,63 nm. Hay un aumento considerable en la intensidad de la orientación (111) del TiN cuando aumenta la concentración de nitrógeno, lo cual también fue observado por otros investigadores. También el tamaño de grano promedio disminuye al aumentar la concentración de nitrógeno. Además, se muestra un pico de Fe en $2\theta = 44,43^\circ$ perteneciente al plano (011) correspondiente al sustrato.

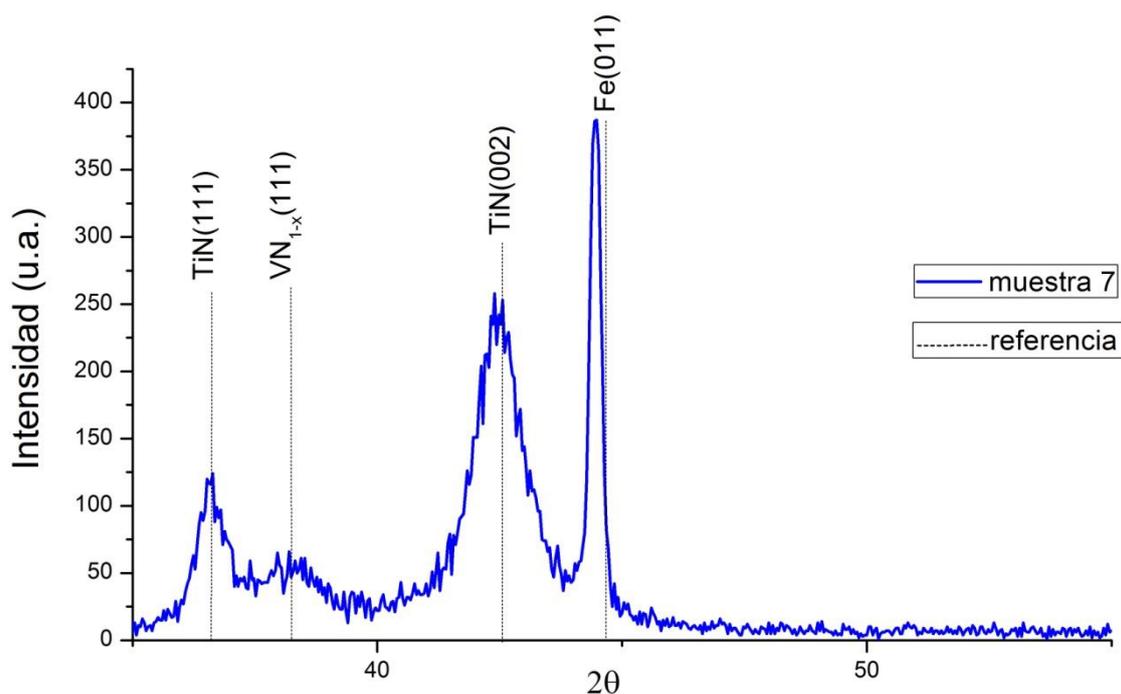


Figura 3.6. Difractograma de rayos X de las multicapas de TiN/V-N (muestra 7). Los picos de TiN se han comparado con la referencia JCPDS 98-060-1248 y el pico de VN se ha comparado con la referencia JCPDS 98-064-4854.

La muestra 8 presenta picos en $2\theta = 36,42^\circ$ y $42,13^\circ$ pertenecientes a la fase cúbica TiN en las orientaciones (111) y (002), respectivamente (Figura 3.7); determinándose un parámetro de red de 0,428 nm con un tamaño de grano promedio 7,99 nm. El TiN tiene una orientación preferencial en (002). Debido al aumento en la corriente en el crecimiento del recubrimiento se muestran picos en $2\theta = 39,89^\circ$ y $54,16^\circ$ que pertenecen a la fase hexagonal V_2N_{1-x} . Además se muestra tres picos de Fe correspondiente al sustrato en $2\theta = 43,31^\circ$; $44,33^\circ$ y $50,36^\circ$ que pertenecen al sustrato cuyos planos son (111), (011) y (002), respectivamente.

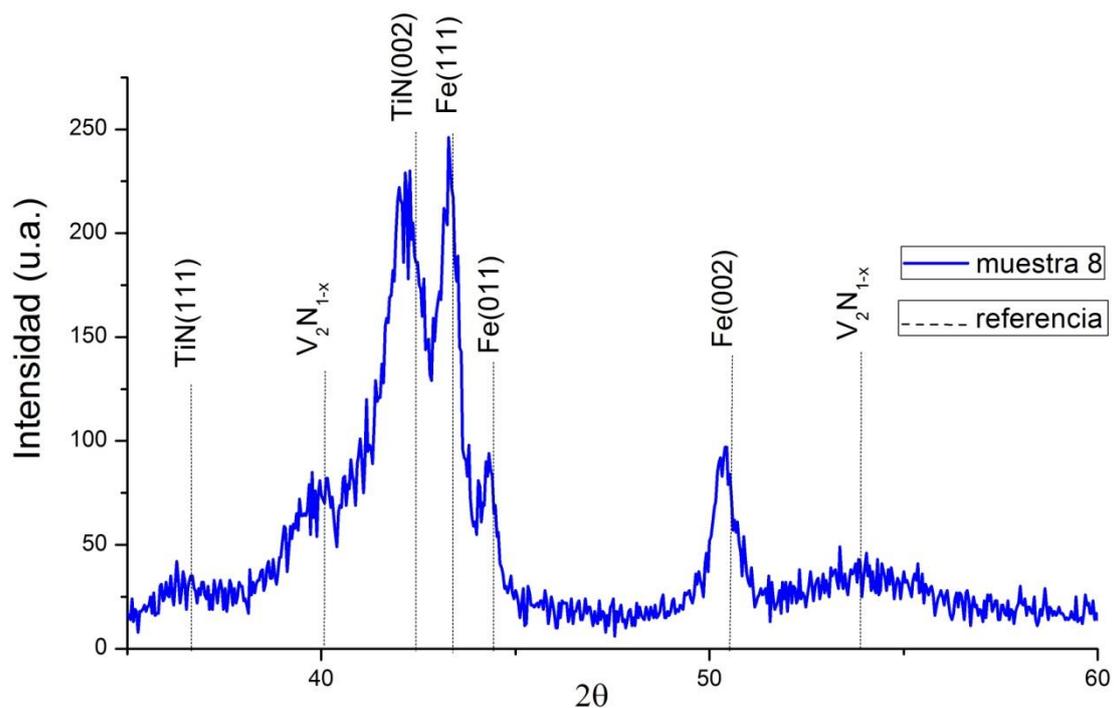


Figura 3.7. Difractograma de rayos X de las multicapas de TiN/V-N (muestra 8). Los picos de TiN se han comparado con la referencia JCPDS 98-060-1248 y el pico de VN se ha comparado con la referencia JCPDS 98-064-4854.

En la muestra 6 obtenida mediante la pulverización conjunta de Ti y V presentan picos de la fase cúbica TiVN en $2\theta = 37,18^\circ$ y $43,05^\circ$ correspondiente a los planos (111) y (002), respectivamente (Figura 3.8), con un parámetro de red de 0,419 nm y un tamaño de grano promedio de 15,58 nm. La orientación preferencial del recubrimiento le corresponde a (002). Está claro que los picos del TiVN se encuentran entre las posiciones del TiN y VN sugiriendo que la muestra posee una estructura cristalina fcc similar al TiN y VN sugiriendo que la muestra posee una estructura cristalina fcc similar al TiN y VN. Estos resultados indican que las condiciones de crecimiento no conduce a obtener TiN y VN policristalinos, sino más bien nos conlleva a obtener a un compuesto ternario similar resultado fue obtenido por Deeleard mediante la pulverización catódica reactiva (Deeleard, 2013). También los picos están muy cercanos a la posición de VN lo cual sugeriría que el recubrimiento es rico en vanadio. Además se muestran tres picos de Fe pertenecientes al sustrato en $2\theta = 43,48^\circ$, $44,39^\circ$ y $50,48^\circ$ correspondiente a los planos (111), (011) y (002), respectivamente.

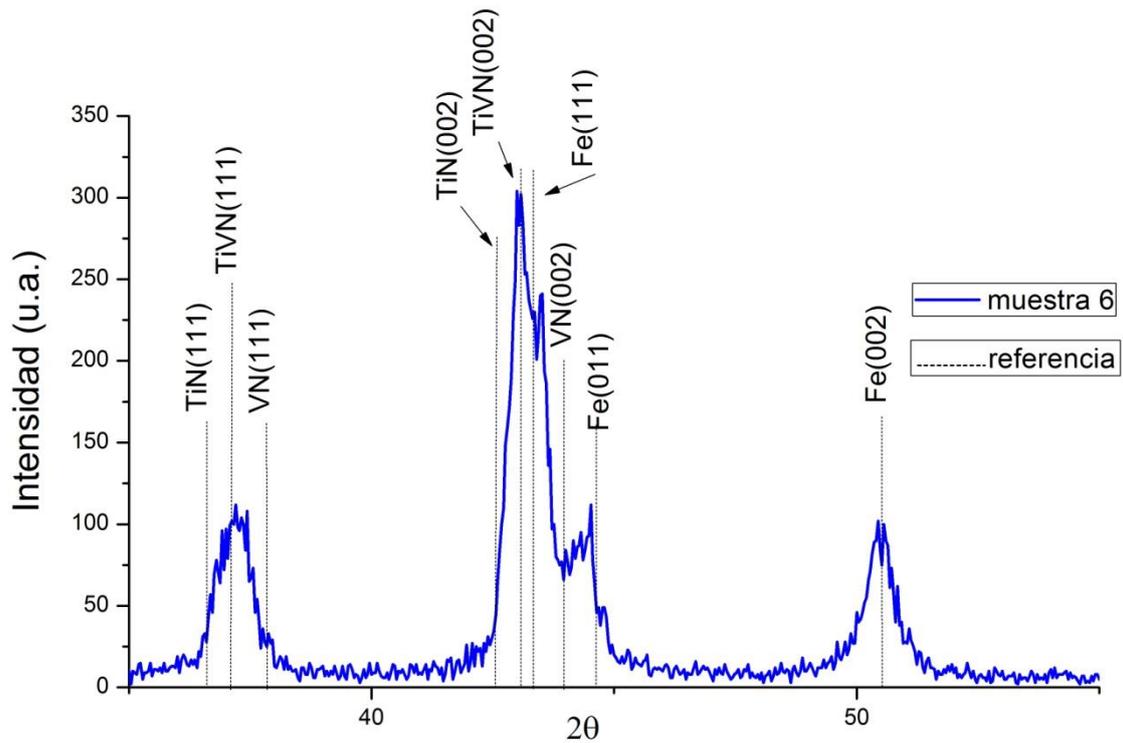


Figura 3.8. Difractograma de rayos X de la muestra 6 obtenida mediante la pulverización catódica conjunta de Ti y V. Los picos de TiN se han comparado con la referencia JCPDS 98-060-1248 y el pico de VN se ha comparado con la referencia JCPDS 98-064-4854.

3.1.3 Nanocompuesto de Nitruro de Titanio Silicio (Ti-Si-N)

Los resultados de la muestra 9 (Figura 3.9) muestran que se presentan picos en $2\theta = 36,09^\circ$ y $41,81^\circ$ que pertenecen a la fase cúbica TiN de estructura cristalina fcc y grupo espacial $fm-3m$ pertenecientes a los planos en las orientaciones (111) y (002), respectivamente, el cual indica que el TiN es policristalino. El parámetro de red obtenido de los picos es 0,431 nm con un tamaño de grano promedio de 7,83 nm. También se muestran picos en $2\theta = 43,05^\circ$, $44,02^\circ$ y $50,13^\circ$ pertenecientes al sustrato de Fe cuyos planos son (111), (011) y (002). No se obtienen picos que corresponden al SiN lo cual indicaría que se encuentran en fase amorfa o las condiciones de crecimiento no son las adecuadas para obtenerlas.

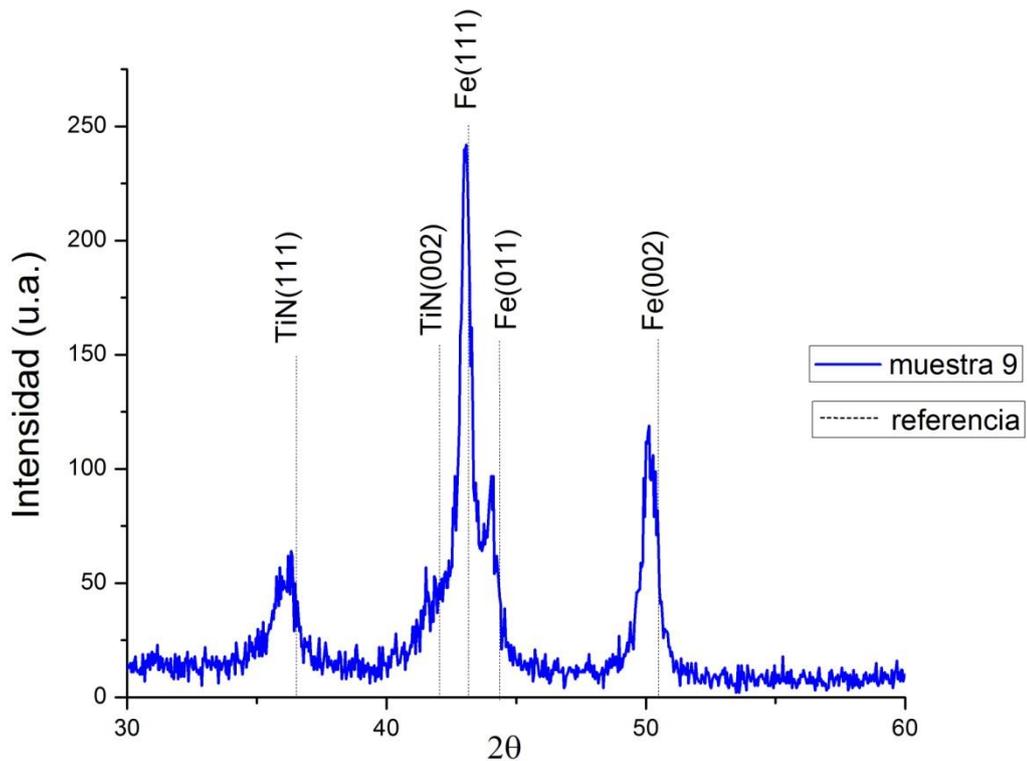


Figura 3.9. Difractograma de rayos X del compuesto de Ti-Si-N (muestra 9). Los picos de TiN se han comparado con la referencia JCPDS 98-006-4907.

3.1.4 Recubrimiento de Nitruro de Tántalo (Ta-N)

El difractograma de rayos X (Figura 3.10) muestra que el recubrimiento presenta picos en $2\theta = 35,55^\circ$, $41,31^\circ$ y $60,21^\circ$ que pertenecen al TaN de estructura cristalina fcc y grupo espacial $fm-3m$ pertenecientes a los planos en las orientaciones (111), (022) y (002), respectivamente, el cual indica que el TaN es policristalino. Además, se muestra un pico de Ta metálico en $2\theta = 38,54^\circ$ en la orientación (111) y un pico del sustrato (silicio) en $2\theta = 47,18^\circ$ en la orientación (111) determinándose un parámetro de red de 0,435 nm y tamaño de grano de 6,58 nm.

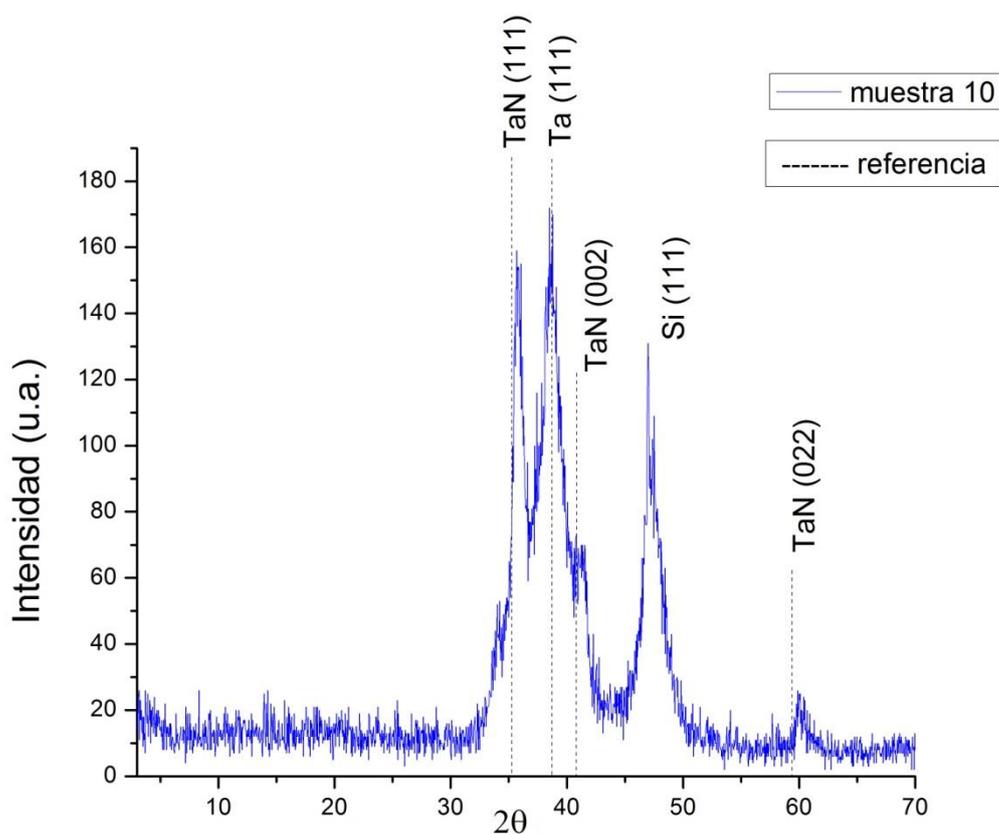


Figura 3.10. Difractograma de rayos X del recubrimiento de Ta-N sobre el sustrato de silicio. Los picos de TaN se han comparado con la referencia ICDD PDF 16-7860.

3.1.5 Recubrimiento de Nitruro de Niobio (Nb-N)

El difractograma de rayos X (Figura 3.11) muestra que el recubrimiento presenta picos en $2\theta = 35,56^\circ$, $41,40^\circ$ y $59,97^\circ$ que pertenecen al NbN de estructura cristalina fcc y grupo espacial $fm-3m$ pertenecientes a los planos en las orientaciones (111), (022) y (002), respectivamente, el cual indica que el NbN es policristalino, con parámetros de red de 0,444 nm y tamaño de grano de 6,11 nm.

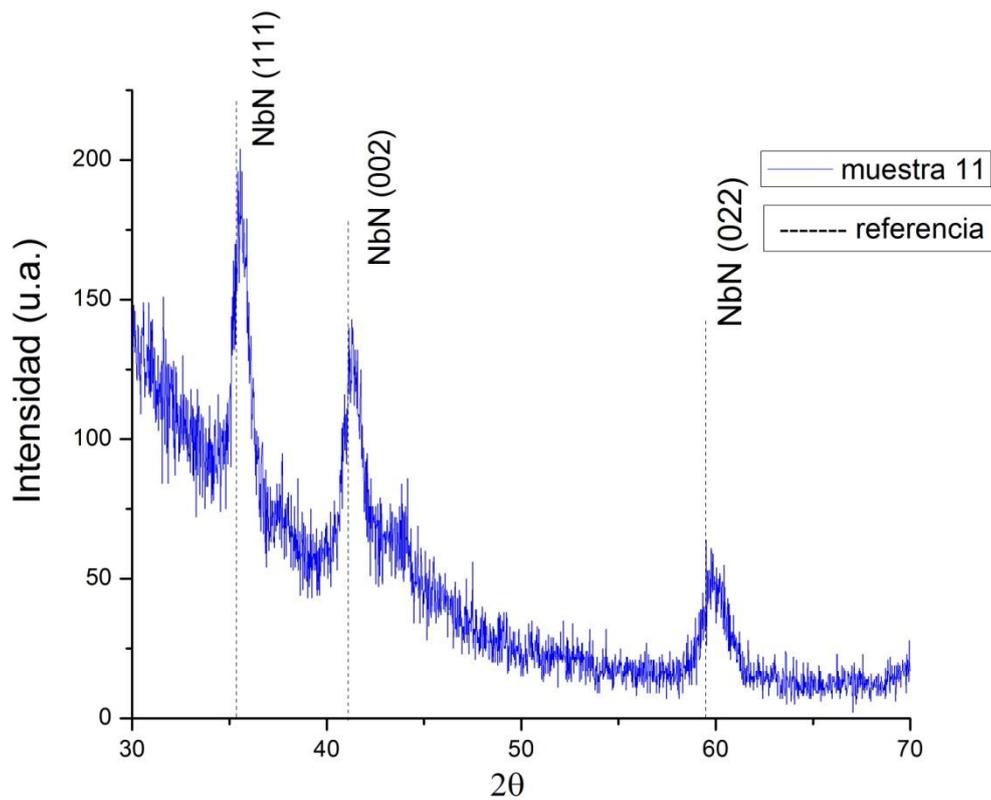


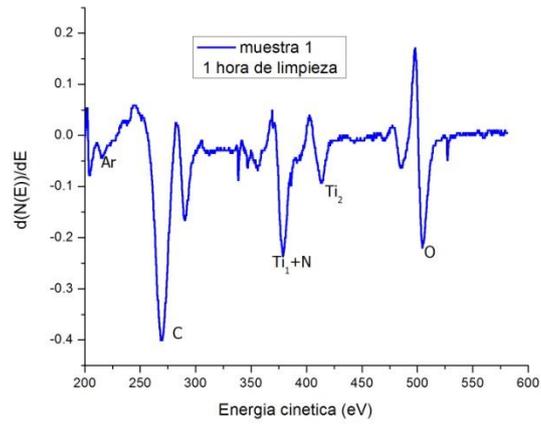
Figura 3.11. Difractograma de rayos X del recubrimiento de Nb-N sobre el sustrato de silicio. Los picos de NbN se han comparado con la referencia ICSD PDF 16-7852.

3.2 Espectroscopía de Electrones Auger (AES)

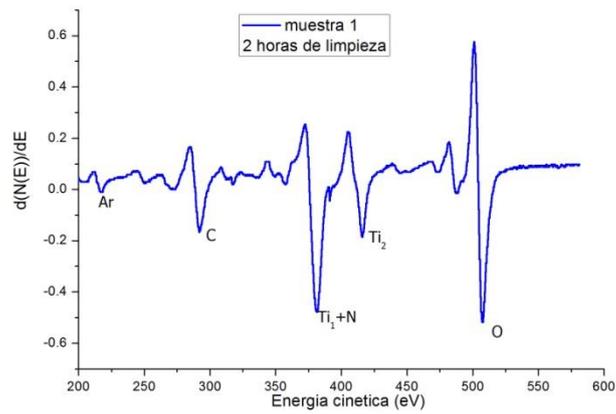
3.2.1 Multicapas de TiN/Cr-N y Pulverización Catódica Conjunta de Ti y Cr

La Figura 3.12 muestra el espectro Auger, el cual indica la presencia de Ti en los picos con energía 378 eV, el cual llamaremos Ti_1 ($L_3M_{23}M_{23}$), y 413 eV, el cual llamaremos Ti_2 ($L_3M_{23}V$); el pico Ti_1 ($L_3M_{23}M_{23}$) se superpone con el pico de nitrógeno ($KL_{23}L_{23}$) por lo cual lo llamaremos Ti_1 ($L_3M_{23}M_{23}$) + N ($KL_{23}L_{23}$). Debido a la superposición, para obtener las concentraciones de todos los elementos primero se determina la razón en las concentraciones de Ti y N₂ mediante la siguiente relación (Melnik, 1999):

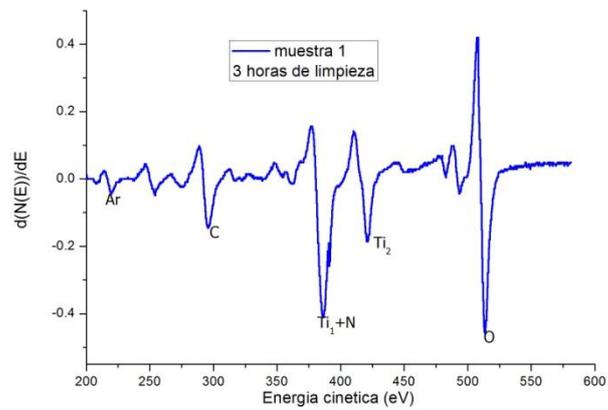
$$\frac{C(N_2)}{C(Ti)} = \frac{(1,5Ti_1 - Ti_2)}{2Ti_2} \quad (14)$$



a)



b)



c)

Figura 3.12. Espectro Auger del TiN en la muestra 1 para diferentes tiempos de limpieza:

a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas .

Según la ecuación (14) las razones en la concentraciones C (N₂)/C (Ti) se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Razón de concentración del nitrógeno y del titanio de la muestra 1 para diferentes tiempos de limpieza sobre la muestra.

Muestra 1	C (N₂)/C (Ti)
1 hora	1,04
2 horas	0,85
3 horas	0,80

Al conocer la razón entre el nitrógeno y el titanio, el factor de sensibilidad y la intensidad pico a pico se puede obtener las concentraciones de los otros elementos mediante la ecuación (10) como lo muestra la Tabla 3.2 para la muestra 1 con 1 hora de limpieza.

Tabla 3.2. Picos, el factor de sensibilidad y las concentraciones de la muestra 1 con 1 hora de limpieza.

Muestra 1	Picos (eV) 1 hora de limpieza	Factor de sensibilidad	Concentración %
Ti ₁ (L ₃ M ₂₃ M ₂₃) + N (KL ₂₃ L ₂₃)	379	0,30	7,9
Ti ₂ (L ₃ M ₂₃ V)	413	0,43	7,6
O (KLL)	505	0,50	19,6
Ar	216	1,10	0,6
C	269	0,18	64,3

Después de una hora de limpieza sobre la superficie de la muestra se obtiene que la razón en las concentraciones de C (N₂)/C (Ti) es aproximadamente de 1:1.

Tabla 3.3. Concentración de diferentes elementos en la muestra 1 en función del tiempo de limpieza.

Muestra 1	1 hora de	2 horas de	3 horas de
Elementos	limpieza	limpieza	limpieza
	%	%	%
N ₂	7,9	14,0	16,0
Ti	7,6	16,5	19,8
O ₂	19,6	37,2	46,0
Ar	0,6	1,2	1,7
C	64,3	31,0	16,5

De la Tabla 3.3 se observa la presencia de carbono, ya que para realizar un buen contacto de la muestra con el portamuestra se usa pintura de carbono. A mayor profundidad en la muestra, la concentración de este elemento disminuye, lo cual es coherente con otras investigaciones. Además se encuentra presencia de Ar debido a que en la limpieza previa al análisis Auger, la muestra se limpia realizando pulverización catódica con argón, y átomos de este elemento son implantados sobre la muestra. Esta concentración de Ar aumenta debido a que el tiempo de limpieza es mayor, entonces hay mayor implantación de dicho elemento sobre la muestra. También se observa que las concentraciones de titanio, nitrógeno y oxígeno aumenta con lo cual se mantiene la razón en las concentraciones de C (N₂)/C (Ti), la cual es de aproximadamente 1:1.

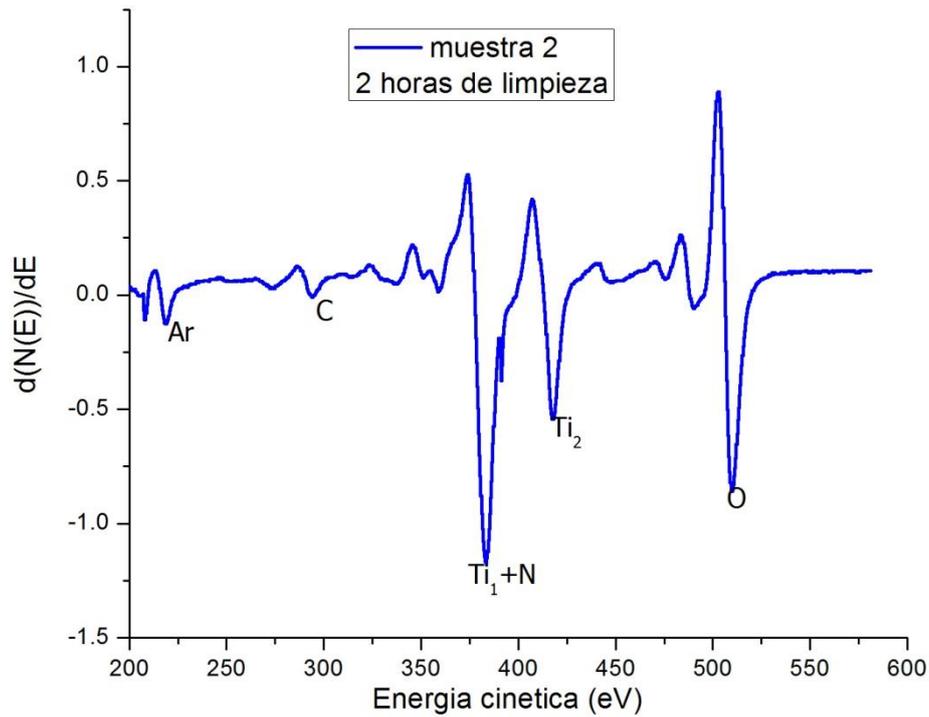


Figura 3.13. Espectro Auger de la muestra 2 luego de 2 horas de limpieza.

Tabla 3.4. Picos de los diferentes elementos con sus respectivas energías luego de 2 horas de limpieza (multicapas de TiN/Cr-N).

Picos	Muestra 1 (eV)	Muestra 2 (eV)
Ti ₁ (L ₃ M ₂₃ M ₂₃)+ N (KL ₂₃ L ₂₃)	382	383
Ti ₂ (L ₃ M ₂₃ V)	416	418
O (KLL)	507	510
Ar	217	219
C	292	294

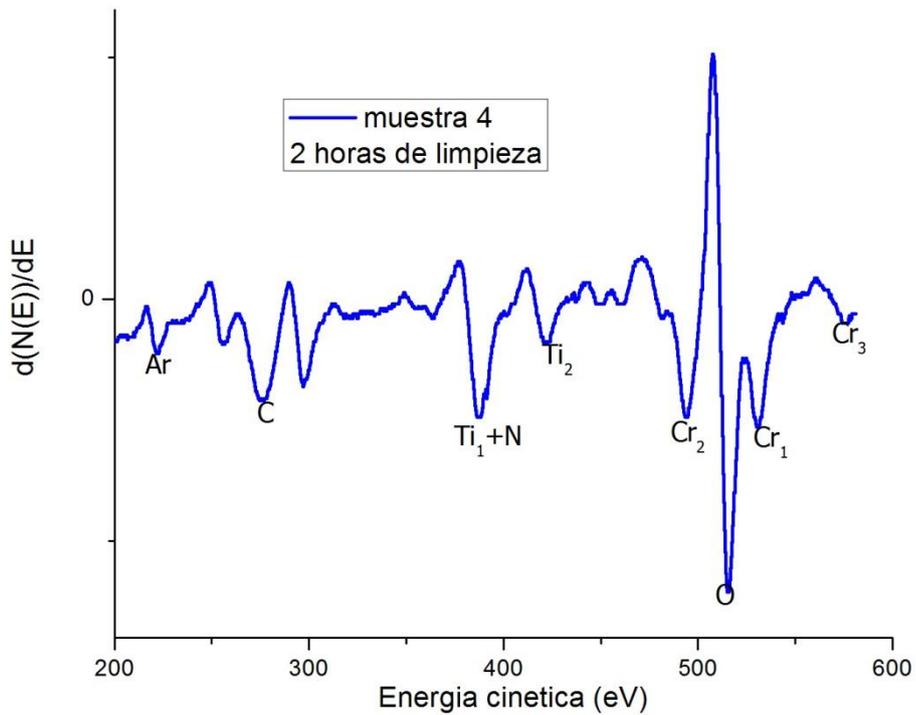


Figura 3.14. Espectro Auger de la muestra 4 luego de 2 horas de limpieza.

Tabla 3.5. Picos de los diferentes elementos encontrados en el espectro Auger de la muestra 4 luego de 2 horas de limpieza obtenida por la pulverización catódica de Ti y Cr en un ambiente de Ar + N₂.

Muestra 4	Picos (eV)
Ti ₁ (L ₃ M ₂₃ M ₂₃) + N (KL ₂₃ L ₂₃)	387
Ti ₂ (L ₃ M _{2,3} V)	422
Cr ₁ (L ₂₃ M ₂₃ M ₂₃)	531
Cr ₂ (L ₃ M ₂₃ M ₄₅)	494
O (KLL)	513
Ar	222
C	276

Al realizar el mismo procedimiento se obtienen las concentraciones para las demás muestras, por lo que primero se obtiene la razón en las concentraciones de C (N₂)/C (Ti) la cual se muestra en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Razones en las concentraciones de las muestras 1, 2 y 4 luego de una limpieza de 2 horas a cada muestra.

Muestra	C (N₂)/C (Ti)
Muestra 1	0,85
Muestra 2	0,83
Muestra 4	1,09

Una vez obtenida la razón entre el nitrógeno y el titanio se puede obtener las concentraciones de los otros elementos usando el pico del Ti₂ y los picos de los otros elementos encontrados en las muestras mediante la ecuación (10), por lo que en la Tabla 3.7 muestra las concentraciones obtenidas de los elementos.

Tabla 3.7. Se muestra las razones en las concentraciones de las muestras 1, 2 y 4 luego de una limpieza de 2 horas a cada muestra.

Concentraciones	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 4
Elementos	%	%	%
N	14,0	21,7	6,8
Ti	16,5	26,0	6,2
O	37,2	41,0	40,2
Cr	----	----	21,3
Ar	1,2	2,5	2,1
C	31,0	8,7	23,4

Las muestras según los espectros Auger muestran cierto contenido de oxígeno, lo cual indicaría que en el crecimiento de los recubrimientos ya sea en multicapas o la

pulverización conjunta de Ti y Cr existe en el ambiente una cantidad de oxígeno residual, el cual podría quedar atrapado en la estructura del TiN o del Cr-N debido a que la tasa de crecimiento es pequeña permitiendo que el oxígeno se incorpore en la estructura de las películas. Según los difractogramas no se encuentran picos de algún óxido, y la señal del oxígeno no sería debido a la presencia de óxidos. Según los resultados de la cuantificación química de Ti y N₂ la razón en las concentraciones $C(N_2)/C(Ti)$ es aproximadamente de 1:1. Se encuentra presencia de argón debido a que en la limpieza previa al análisis Auger, la muestra se limpia realizando pulverización catódica con argón, y átomos de argón son implantados sobre la muestra. También se muestra presencia de carbono ya que para realizar un buen contacto de la muestra con el portamuestra (a fin de evitar acumulación de carga en la muestra) se usa pintura de carbono.

Según los resultados, la muestra 4 correspondiente a la pulverización conjunta de Ti y Cr contiene Ti, Cr, C, N₂ y O₂. La cuantificación elemental es difícil de obtener según la ecuación (10) debido a que hay una superposición entre el titanio y nitrógeno, por lo que se usa la relación (14) para obtener la razón entre las concentraciones de $C(N_2)/C(Ti)$, para luego usar la relación (10) y obtener las concentraciones de los elementos. Se obtiene mayor concentración de Cr que de Ti, lo cual es coherente con los resultados de difracción de rayos X. Esto se debe a que el rendimiento en la pulverización catódica del cromo es aproximadamente el doble que para el titanio, lo que quiere decir que se debe disminuir la corriente en el blanco del cromo para poder obtener el compuesto ternario TiCrN.

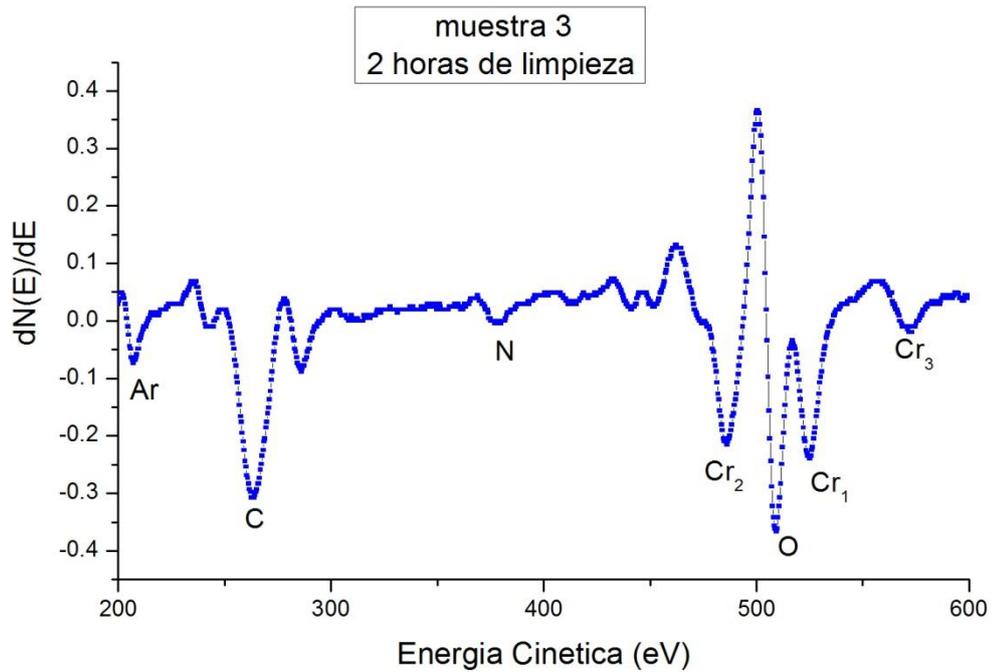


Figura 3.15. Espectro Auger de la muestra 3 luego de 2 horas de limpieza.

Luego de una limpieza de 6 horas en la muestra 1 todavía no se llega a la capa de Cr-N, por tal motivo no se puede realizar el análisis por medio de los electrones Auger a la capa de Cr-N en las muestras 1 y 2. Así, en la muestra 3 la última capa es CrN, por lo que se puede usar la espectroscopia de electrones Auger.

Al realizar una limpieza de 2 horas sobre la superficie de la muestra 3 se obtiene el espectro Auger (Figura 3.15). Debido a que no hay superposición en los picos de los elementos que constituyen la capa, las concentraciones se determinan a partir de la ecuación (10) la cual se muestra en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Picos Auger de los diferentes elementos con sus respectivas energías de la muestra 3 luego de 2 horas de limpieza (multicapa TiN/Cr-N).

Picos	Muestra 3 (eV)	Factor de sensibilidad	Concentración
N (KL ₂₃ L ₂₃)	379	0,30	6 %
Cr ₁ (L ₃ M ₂₃ M)	526	0,325	14 %
O (KLL)	510	0,50	33 %
Ar	208	1,10	2 %
C	264	0,18	45 %

Los resultados indican que la capa presenta Cr, N₂, O₂, Ar y C. Hay una cantidad apreciable de carbono debido a la contaminación con el medio ambiente y la pintura de carbono. También se observa que la razón en las concentraciones de C (N₂)/C (Ti) es aproximadamente de 1:2, lo cual es coherente con los resultados de rayos X en la cual se obtiene señales provenientes de CrN y Cr₂N.

3.2.2 Multicapas de TiN/V-N y Pulverización Catódica Conjunta de Ti y V

Debido a la superposición en los picos Ti₁ (L₃M₂₃M₂₃) y N (KL₂₃L₂₃), para obtener las concentraciones de todos los elementos primero se determina la razón en las concentraciones de Ti y N₂ mediante la relación (14) la cual se muestra en la Tabla 3.9.

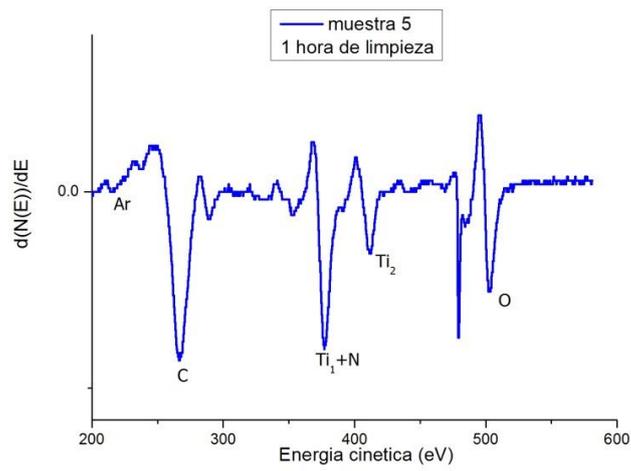
Tabla 3.9. Razones de concentración del nitrógeno del respecto al titanio en la muestra 5 para diferentes tiempos de limpieza sobre la muestra.

Muestra 5 C (N₂)/C (Ti)	
1 hora	1,12
2 horas	1,07
3 horas	1,06

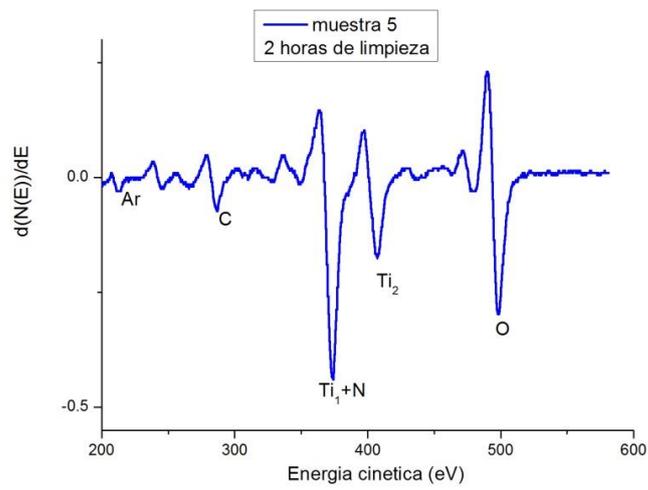
Al conocer la razón entre el nitrógeno y el titanio, el factor de sensibilidad y la intensidad pico a pico se puede obtener las concentraciones de los otros elementos como lo muestra la Tabla 3.10 para la muestra 1 con 1 hora de limpieza.

Tabla 3.10. Se muestran los picos, el factor de sensibilidad y las concentraciones de la muestra 5 con 1 hora de limpieza.

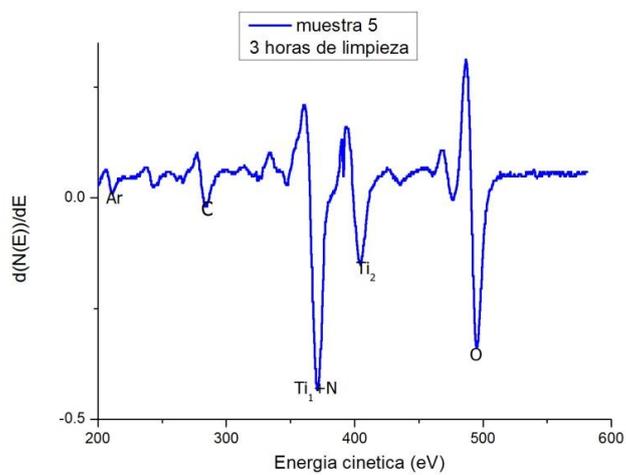
Muestra 5	Picos (eV) 1 hora de limpieza	Factor de sensibilidad	Concentración %
Ti ₁ (L ₃ M ₂₃ M ₂₃) + N (KL ₂₃ L ₂₃)	377	0,30	12,3
Ti ₂ (L ₃ M ₂₃ V)	412	0,43	11,0
O (KLL)	503	0,50	18,0
Ar	216	1,10	0,7
C	267	0,18	58,0



a)



b)



c)

Figura 3.16. Espectro Auger de la muestra 5 para diferentes tiempos de limpieza:

a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas.

En Tabla 3.11 se muestra los resultados de cómo varía las concentraciones de los elementos en función del tiempo de limpieza.

Tabla 3.11. Concentración de los diferentes elementos de la muestra 5 en función del tiempo de limpieza.

Muestra 5 Elementos	1 hora de limpieza %	2 horas de limpieza %	3 horas de limpieza %
N ₂	12,3	22,0	21,8
Ti	11,0	20,9	20,5
O ₂	18,0	33,8	36,8
Ar	0,7	1,3	1,5
C	58,0	22,0	19,4

Al realizar el mismo procedimiento se obtiene las concentraciones para las demás muestras, por lo que primero se obtiene la razón en las concentraciones de C (N₂)/C (Ti) la cual se muestra en la Tabla 3.12.

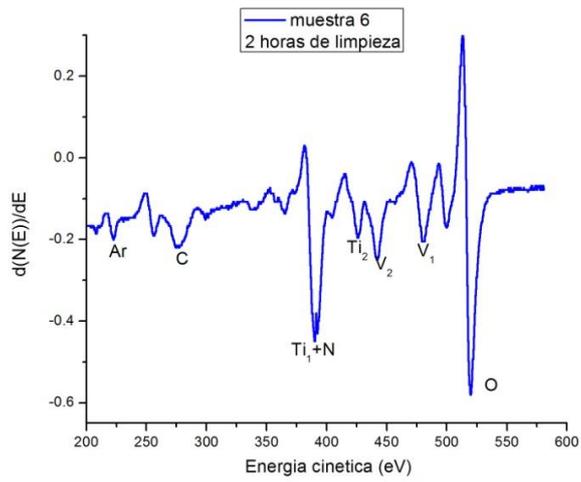
Tabla 3.12. Razón de concentraciones C (N₂)/C (Ti) de las muestras 5, 6, 7 y 8 luego de una limpieza de 2 horas a cada muestra.

Muestra	C_{N2}/C_{Ti}
Muestra 5	1,07
Muestra 6	0,45
Muestra 7	1,22
Muestra 8	1,08

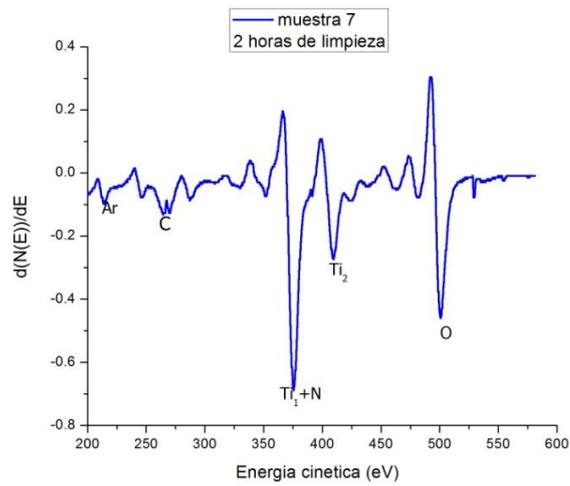
Una vez obtenida la razón entre el nitrógeno y el titanio se puede obtener las concentraciones de los otros elementos usando el pico del Ti_2 y los picos de los otros elementos encontrados en las muestras mediante la ecuación (10), por lo que en la Tabla 3.13 muestra las concentraciones obtenidas de los elementos.

Tabla 3.13. Concentración de los diferentes elementos en las muestras 5, 6, 7 y 8 luego de una limpieza de 2 horas a cada muestra.

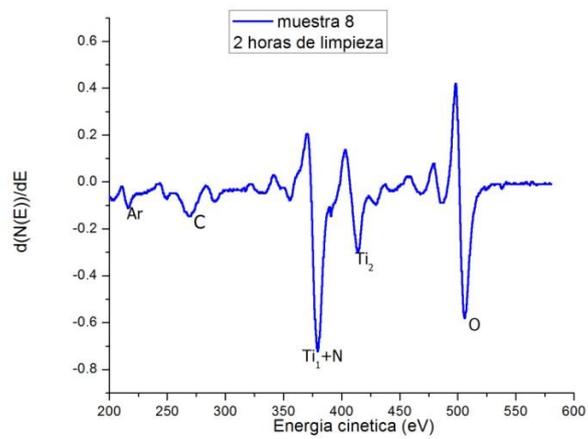
Concentraciones	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8
Elementos	%	%	%	%
N ₂	22,0	16,1	26,4	22,9
Ti	20,9	9,3	21,6	21,1
O ₂	33,8	45,4	36,9	41,3
V	----	16,0	----	----
Ar	1,3	1,6	1,8	2,0
C	22,0	11,6	13,3	12,7



a)



b)



c)

Figura 3.17. Espectros Auger luego de 2 horas de limpieza. a) muestra 6, b) muestra 7 y c) muestra 8.

Tabla 3.14. Picos Auger de los diferentes elementos encontrados la muestra 6 luego de 2 horas de limpieza obtenida por la pulverización conjunta de Ti y V en un ambiente de Ar+N₂.

Muestra 6	Picos (eV)
Ti ₁ (L ₃ M ₂₃ M ₂₃)+ N (KL ₂₃ L ₂₃)	392
Ti ₂ (L ₃ M _{2,3} V)	426
V ₁ (L ₂₃ M ₂₃ M ₂₃)	480
V ₂ (L ₃ M ₂₃ M ₄₅)	442
O (KLL)	520
Ar	223
C	276

En todas las muestras (Tabla 3.12) se observa la presencia de carbono ya sea debido a la contaminación con el ambiente o la contaminación con la pintura de carbono usada para realizar el contacto de la muestra con el portamuestra para evitar que la muestra se cargue. A mayor profundidad en la muestra, la concentración de carbono disminuye (Tabla 3.11) lo cual es coherente con otras investigaciones. Además, se encuentra presencia de Ar debido a que en la limpieza previa al análisis Auger la muestra se limpia realizando pulverización catódica con argón y átomos de argón son implantados sobre la muestra. Esta concentración de Ar aumenta debido a que el tiempo de limpieza es mayor (Tabla 3.11), entonces hay mayor implantación de argón sobre la muestra. También se observa que las concentraciones de titanio, nitrógeno y oxígeno aumentan manteniéndose la razón en las concentraciones de C (N₂)/C (Ti), la cual es aproximadamente de 1:1 al aumentar el tiempo de limpieza en la muestra 5 (Tabla 3.11).

En la muestra 6 correspondiente al recubrimiento de nitruro de titanio vanadio se obtiene una baja concentración de nitrógeno, esto quiere decir que hay una baja incorporación de nitrógeno en el recubrimiento, lo cual es debido a la baja afinidad del nitrógeno con los átomos de vanadio (Cavaleiro, 2006).

3.2.3 Nanocompuesto de Nitruro de Titanio Silicio (Ti-Si-N)

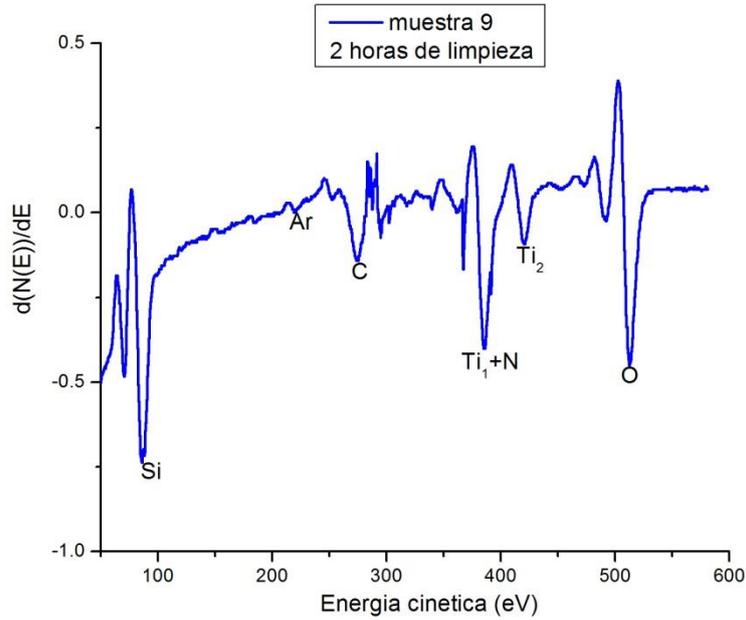


Figura 3.18. Espectro Auger de la muestra del compuesto de Ti-Si-N sobre el sustrato HSS.

Tabla 3.15. Picos Auger de los diferentes elementos encontrados en la muestra del compuesto de Ti-Si-N.

Pulverización Conjunta de Ti-Si	Picos (eV)	Factor de Sensibilidad	Concentración %
$Ti_1 (L_3M_{23}M_{23})+ N (KL_{23}L_{23})$	385	0,30	11,3
$Ti_2 (L_3M_{2,3}V)$	420	0,43	8,2
$Si_1 (L_{23}M_{23}M_{23})$	86	0,35	35,6
O (KLL)	513	0,50	26,0
Ar	219	1,10	0,5
C	296	0,18	18,4

Al usar la ecuación (14) y la intensidad pico a pico de titanio y nitrógeno obtenemos la razón en las concentraciones de $C(N_2)/C(Ti) = 1,39$; para luego usar estos resultados y los picos de los otros elementos para determinar las concentraciones, las cuales se muestran en la Tabla 3.15. Debido a que hay presencia de silicio, entonces el nitruro de silicio es amorfo y además hay silicio amorfo. Hay presencia de carbono debido a la contaminación con el ambiente y en el uso de la pintura de carbono. Además hay presencia de oxígeno, la cual se debería a la contaminación con el ambiente o al gas residual en la cámara de vacío del sistema Auger. La presencia de argón se debe a que en la limpieza de la superficie se hace impactar dicho elemento, de tal manera que ciertos átomos de este son implantados en la superficie de la muestra.

3.2.4 Recubrimiento de Nitruro de Tántalo (Ta-N)

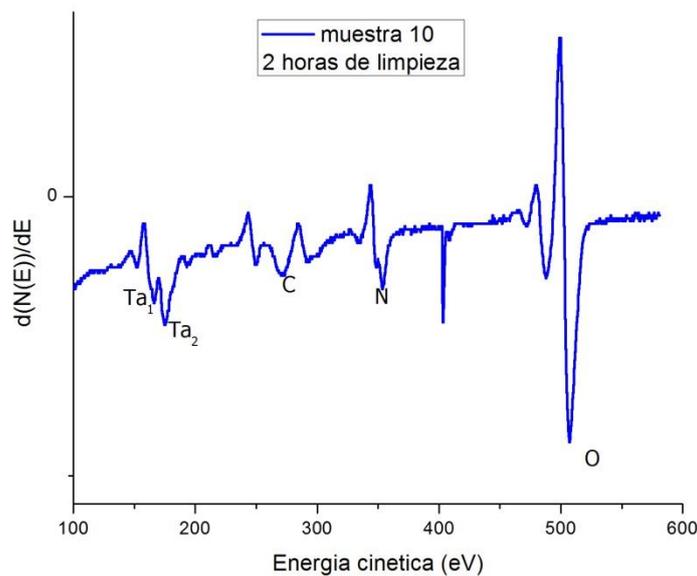


Figura 3.19. Espectro Auger de la muestra de Ta-N sobre el sustrato de silicio.

Tabla 3.16. Picos Auger de los diferentes elementos encontrados en la muestra 10 luego de 2 horas de limpieza.

Muestra 10	Picos (eV)	Factor de sensibilidad	Concentración
N (KL ₂₃ L ₂₃)	382	0,30	12,4 %
Ta ₁ (MNN)	169	0,055	52,5 %
O (KLL)	506	0,50	28,5 %
Ar	219	1,10	0,4
C	276	0,18	6,2 %

El espectro Auger muestra la presencia de los elementos Ta, N₂, O₂, Ar y C (Figura 3.19). Al usar la sensibilidad y el tamaño de la intensidad pico a pico de cada elemento se obtiene la concentración de cada elemento mediante la ecuación (10). Estos resultados se muestran en la Tabla 3.16, los cuales indican que la razón en las concentraciones es C (N)/C (Ta) = 0,24; es decir, hay mayor concentración de Ta, lo cual indica que en el recubrimiento se encuentra tanto TaN y Ta metálico, el mismo resultado que fue obtenido mediante el análisis de rayos X. Se encuentra carbono debido a la contaminación con el ambiente y la pintura de carbono. Además hay presencia de oxígeno debido a la contaminación con el ambiente o al gas residual en la cámara de vacío del sistema Auger. La presencia de argón se debe a que en la limpieza de la superficie se hace impactar este elemento, de tal manera que ciertos átomos de él son implantados en la superficie de la muestra.

3.2.5 Recubrimiento de Nitruro de Niobio (Nb-N)

El espectro Auger indica que la muestra presenta Nb, N₂, O₂, Ar y C (Figura 3.20). Reemplazando la sensibilidad y el tamaño de la intensidad pico a pico de cada elemento en la ecuación (10) se obtiene la concentración de cada elemento. Estos resultados indican que la razón en las concentraciones de nitrógeno y niobio es C (N)/C (Nb) = 0,56; es decir, que la concentración de Nb es aproximadamente el doble que la de nitrógeno con lo cual el nitruro de niobio es bajo en nitrógeno obteniéndose NbN_{1-x}. Al igual que en las demás

muestras, se encuentra cierta cantidad de oxígeno debido a la contaminación con el ambiente y a la baja tasa de crecimiento. La señal de carbono es debido a que, para mejorar el contacto entre el portamuestra y la muestra, se usa pintura de carbono que contamina la superficie. Por lo tanto, antes de realizar el análisis Auger se limpia la muestra haciendo incidir un haz de argón, por lo que ciertos átomos de este quedan implantados generando la señal que se muestra en el espectro Auger.

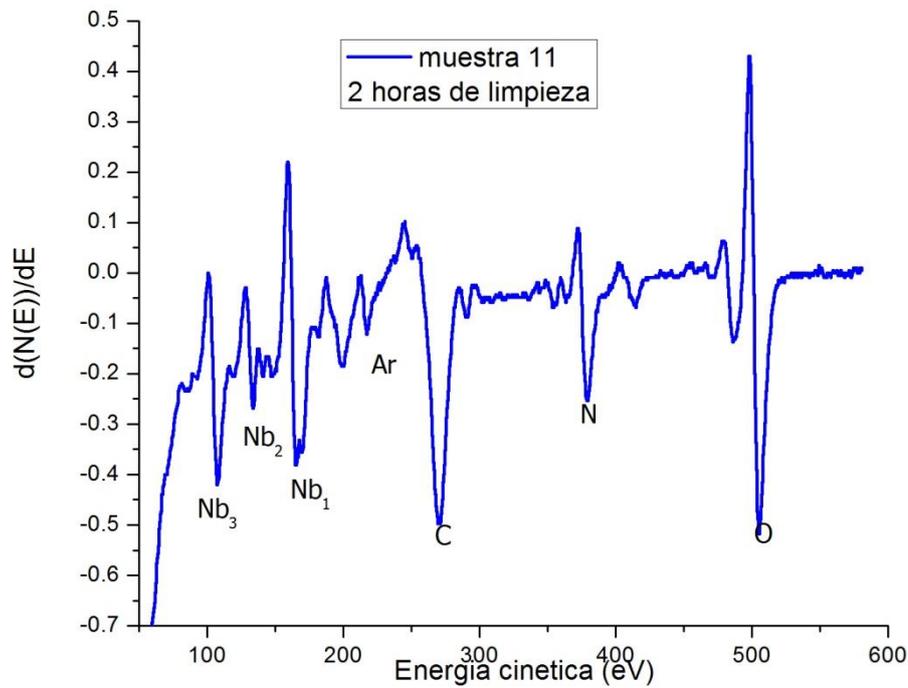


Figura 3.20. Espectro Auger de la muestra de Nb-N sobre el sustrato de silicio.

Tabla 3.17. Picos de los diferentes elementos encontrados en el espectro Auger de la muestra 11 luego de 2 horas de limpieza.

Muestra 11	Picos (eV)	Factor de Sensibilidad	Concentración %
N (KL ₂₃ L ₂₃)	380	0,30	14,0
Nb ₁ (MNN)	167	0,27	25,0
O (KLL)	507	0,50	23,0
Ar	218	1,10	1,0
C	270	0,18	37,0

3.3 Microidentación

La dureza depende de la temperatura del sustrato durante el proceso de pulverización catódica. La dureza aumenta al aumentar la temperatura del sustrato, esto podría deberse a la reducción de la porosidad del recubrimiento. Petrov et al. reportó que la porosidad disminuye al aumentar la temperatura para un voltaje bias fijo (Petrov, 1989). Una temperatura moderada en el sustrato reduce la incorporación de átomos de argón en los sitios intersticiales en los recubrimientos obtenidos mediante pulverización catódica (Vossen, 1978). Para temperaturas superiores a 400° la dureza disminuye debido a la interdifusión entre la capa de TiN y la capa de CrN, la cual incrementa la rugosidad en la interfaz y deteriora el carácter de superredes del recubrimiento. Para una temperatura de 400° se obtiene la mayor dureza del multicapas de TiN/CrN (Harish, 2004), por tal motivo la temperatura del sustrato se mantiene a 360-384°. Otro parámetro que afecta a la dureza es el voltaje bias, para un voltaje entre -100 y -200 V el multicapas de TiN/CrN presenta la mayor dureza (Harish, 2004; Wong, 2000; Zeng, 1999). Para voltajes menores a -100 V la dureza disminuye, lo que se debería a la densificación inducida por iones. Asimismo, al aumentar el voltaje bias la dureza disminuye, lo que podría deberse a los efectos de entremezclar los haces de iones en las interfaces y en la rugosidad de la interfaz, la cual deteriora el carácter de superredes del recubrimiento, por lo que el voltaje bias en nuestros procesos de pulverización catódica se mantiene a -120 V.

Un promedio de 10-15 medidas se han realizado para determinar la dureza de las muestras. La Tabla 3.18 muestra la dureza obtenida.

3.3.1 Multicapas de TiN/Cr-N y Recubrimiento de Nitruro de Titanio Cromo (Ti-Cr-N)

La dureza del sustrato sin recubrir es 7,3 GPa y aumenta cuando se recubre con el multicapas y el compuesto como se muestra en la Tabla 3.18. Según Yeng et al (2002) la

máxima dureza del multicapas de TiN/CrN es 38,2 GPa, en cambio para nuestras multicapas la máxima dureza es 30,54 GPa. En cambio para la pulverización conjunta de Ti y Cr se obtiene la menor dureza. La muestra 1 y 2 presentan aproximadamente la misma dureza de 20 GPa, es decir, que aunque el tiempo de crecimiento de la capa de CrN se incrementa, aumentando su espesor, por ende el periodo de la bicapa aumenta, la dureza no se incrementa.

Tabla 3.18. Medidas de la dureza de las multicapas TiN/Cr-N y el compuesto.

Muestra	Carga (kg)	Diagonal (μm)	Dureza HV (kg/mm^2)	Dureza (GPa)
Muestra 1	0,010	$3,07 \pm 0,11$	1967 ± 141	$19,29 \pm 1,38$
Muestra 2	0,010	$3,01 \pm 0,23$	2046 ± 307	$20,07 \pm 3,01$
Muestra 3	0,010	$2,44 \pm 0,14$	3114 ± 346	$30,54 \pm 3,40$
Muestra 4	0,010	$3,57 \pm 0,23$	1455 ± 190	$14,27 \pm 1,86$

3.3.2 Multicapas de TiN/V-N y Recubrimiento de Nitruro de Titanio Vanadio (Ti-V-N)

De acuerdo a la Tabla 3.19 la dureza del sustrato mejora con el recubrimiento ya sea del multicapas o del compuesto, obteniéndose que la mayor dureza es 24,22 GPa para el multicapas mientras que la menor dureza es 9,56 GPa correspondiente a la pulverización conjunta de Ti y V. Para este tipo de multicapas la dureza es 56 GPa, la cual es mucho mayor a las obtenidas en esta tesis.

Tabla 3.19. Medidas de la dureza de las multicapas TiN/V-N y el compuesto.

Muestra	Carga (kg)	Diagonal (μm)	Dureza HV (kg/mm^2)	Dureza (GPa)
Muestra 5	0,010	$4,10 \pm 0,18$	1340 ± 218	$13,14 \pm 2,14$
Muestra 6	0,010	$4,36 \pm 0,17$	975 ± 78	$9,56 \pm 0,76$
Muestra 7	0,010	$3,47 \pm 0,13$	1540 ± 113	$15,10 \pm 1,10$
Muestra 8	0,010	$2,74 \pm 0,13$	2470 ± 471	$24,22 \pm 4,62$

3.3.3 Nanocompuesto de Nitruro de Titanio Silicio (Ti-Si-N)

De las huellas obtenidas por el indentador se obtienen las medidas de las diagonales con la cual se determine la dureza en HV. En la Tabla 3.20 se muestra la dureza para diferentes cargas, obteniéndose que la mayor dureza sea 26,1 GPa para una carga de 0,010 kg.

Tabla 3.20. Medidas de la dureza del compuesto de Ti-Si-N para diferentes cargas.

Carga (kg)	Diagonal (μm)	Dureza HV (kg/mm^2)	Dureza (GPa)
0,010	$2,67 \pm 0,26$	2660 ± 506	$26,1 \pm 4,9$
0,050	$8,63 \pm 0,85$	1244 ± 245	$12,9 \pm 2,4$
0,100	$12,90 \pm 1,89$	1114 ± 163	$10,8 \pm 1,6$

En la Tabla 3.21 se muestra las comparaciones en las durezas del sustrato solo, luego con el multicapas de TiN/Si-N y por último con el compuesto de Ti-Si-N.

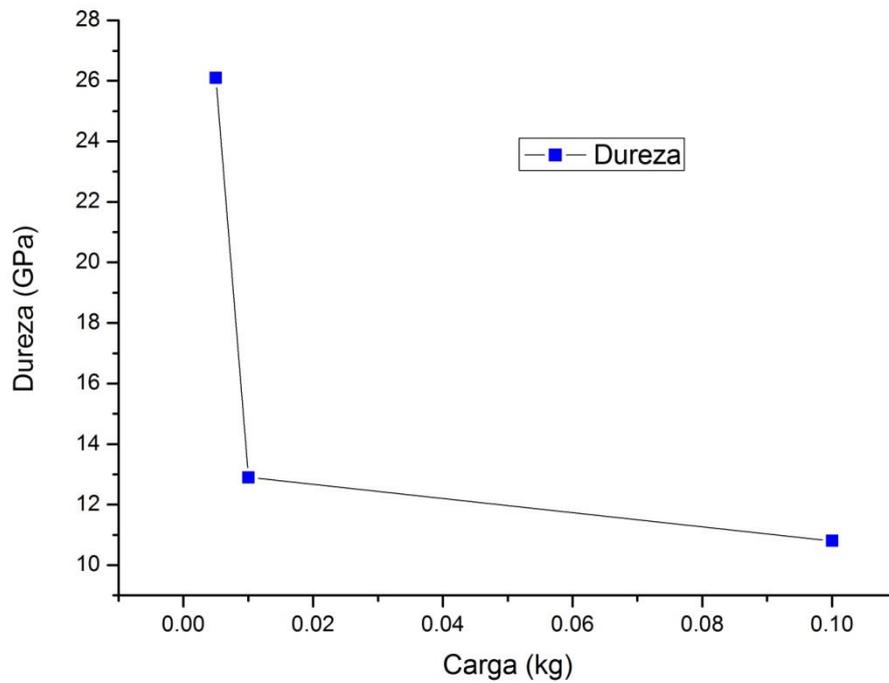


Figura 3.21. Medidas de la dureza en función de la carga para el compuesto de Ti-Si-N.

Tabla 3.21. Medidas de la dureza del sustrato sin recubrimiento, sustrato recubierto con TiN y el sustrato recubierto con el compuesto de Ti-Si-N.

Muestra	Carga (kg)	Dureza HV (kg/mm ²)	Dureza (GPa)
HSS	0,005	740	7,3 ± 0,5
TiN/HSS	0,005	2091	20,5 ± 0,2
compósito/HSS	0,010	2660	26,1 ± 4,9

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

1. Se ha puesto en operación el equipo de Espectroscopía de Electrones Auger donado por Hamburg University de Alemania a la Universidad Nacional de Ingeniería.
2. Este equipo ha sido utilizado para estudiar la composición química superficial (hasta 5 nm por debajo de la superficie) de tres tipos de recubrimientos duros: a) multicapas TiN/V-N, TiN/Cr-N, b) nanocompuestos Ti-Si-N, c) monocapas de Ta-N, Nb-N; todos ellos producidos mediante la pulverización catódica reactiva DC.
3. La estructura cristalina de todas las muestras fue estudiada por difracción de rayos X y la dureza fue medida mediante la microdureza Vickers.
4. Según los resultados de XRD, en las multicapas de TiN/CrN obtenidas sobre el sustrato de acero de alta velocidad Böhler S700, el TiN crece en la orientación preferencial (200). El espectro AES de la capa delgada tiene cierta cantidad de oxígeno, es decir, el oxígeno se incorpora en la estructura del multicapas en el proceso de pulverización catódica. Además, el análisis de AES indica que la razón en las concentraciones C_N/C_{Ti} es aproximadamente 1, esto quiere decir que obtenemos la capa de TiN. El espectro Auger del Cr-N solo se obtiene para la muestra 3, de lo cual obtenemos que la capa es una mixtura de fases CrN+Cr₂N. La mayor dureza es para la muestra 3, es decir, para el multicapas de TiN y la mixtura de CrN+Cr₂N cuya dureza es 30,61 GPa. La menor dureza es para la muestra 4 cuya dureza es 14,27 GPa.
5. Según el resultado de XRD en las multicapas de TiN/V-N obtenidas sobre el sustrato de acero de alta velocidad Böhler S700, el TiN crece en la orientación preferencial (200) con un parámetro de red de 0,419-0,428 nm. Según sea la concentración de nitrógeno y la corriente en el proceso de pulverización catódica, se obtienen las fases VN_{1-x} y V₂N_{1-x}. El análisis AES indica que todas las muestras presentan presencia de oxígeno. Además la razón en las concentraciones C_N/C_{Ti} es aproximadamente de 1:1, confirmando que se obtiene TiN. La mayor dureza es para el multicapas de TiN y V₂N_{1-x} con una dureza de 24,22 GPa, mientras que la menor dureza es para el compuesto ternario Ti-V-N con una dureza de 9,56 GPa.

6. Para los nanocompuestos Ti-Si-N obtenidos sobre el sustrato de acero de alta velocidad Böhler S700, el análisis de rayos X muestra que se encuentra solo la fase cúbica de TiN con parámetro de red de 0,431 nm. El análisis Auger evidencia que hay una buena cantidad de silicio, lo que sugiere que el SiN_{1-x} y el silicio se encuentran en fase amorfa. Además la razón entre las concentraciones C_N/C_{Ti} es aproximadamente de 1:1, confirmando que se obtiene TiN.
7. El análisis de rayos X muestra que la capa de Ta-N obtenida sobre el sustrato de silicio (001) crece en las orientaciones (111), (022) y (002) por lo que obtiene un parámetro de red de 0,435 nm. Según el análisis Auger la capa presenta tántalo, nitrógeno y oxígeno. La presencia de este último se debe a que ha quedado atrapado en el proceso de crecimiento del Ta-N del gas residual. La razón en las concentraciones de TaN es aproximadamente de 4,2:1, por lo que se encuentra en la muestra tántalo metálico.
8. Según el análisis de rayos X la capa de Nb-N obtenida sobre el sustrato de silicio (001) crece en las orientaciones (111), (022) y (002) lo que determina un parámetro de red de 0,444 nm. Según el análisis Auger la capa presenta niobio, nitrógeno y oxígeno. La presencia de este último se debe a que ha quedado atrapado en el proceso de crecimiento del Nb-N del gas residual. La razón en las concentraciones de Nb-N es aproximadamente de 2,2:1.

BIBLIOGRAFÍA

- (Barshilia, 2004) Barshilia, H. C., Anjana J., Rajam, K.S., Structure, hardness and thermal stability of nanolayered Ti-N/Cr-N multilayer coating, *Vacuum*, 72, (2004) 241-248.
- (Carlson, 1975) Carlson T., *Photoelectron and Auger spectroscopy*, Springer-Plenum Press, New York (1975).
- (Cavaleiro, 2006) Cavaleiro, A., Trindade, B., Vieira, M. T., The Influence of the Addition of a Third Element on the Structure and Mechanical Properties of Transition-Metal-Based Nanostructured Hard Films: Part I-Nitrides, En: Cavaleiro, A., De Hosson, J. Th. M. (Eds.), *Nanostructured Coatings*, Springer, New York, (2006) 261-314.
- (Chen, 2004) Chen, H. Y., Han, S., Shih, H. C., *Materials Letters*, 582924 (2004).
- (Chopra, 1983) Chopra, K. L., Das S. R., *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press, New York (1983) 321.
- (Costellamo, 1992) Costellamo, J. E., *Handbook of Display Technology*, Academic Press, New York (1992).
- (Dean, 1992) Dean J. A., *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, New York (1992).
- (Deeleard, 2013) Deeleard, T., Chaiyakun, S., Pokaipisit, A., Limsuwan P., *Effects of Vanadium Content on Structure and Chemical State of TiVN Films Prepared by Reactive DC Magnetron Co-Sputtering*, *Materials Sciences and Applications*, 4, (2013) 556-563.

- (Doerner, 1986) Doerner, M. F., Nix, W. D., A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, *J. Mater. Res.*, 1 (1986) 601-609.
- (Ettmayer y Lenguer, 1994) Ettmayer, P., Lenguer, W., Transition metal nitrides: solid state chemistry en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 2nd edition (1994).
- (Franck, 2005) Franck, S., *Mobile Hardness Testing: Applications Guide for Hardness Testers*, GE Inspections Technology (2005).
- (Gonzales, 1973) Gonzales, A., Palazon, A. C. A., *Ensayos Industriales, Ediciones Litenia (1973)*.
- (Guinebretière, 2007) Guinebretière, R., *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, ISTE Ltd. (2007).
- (Hall, 1951) Hall, E.O., The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results, *Proc Phys Soc*, B, 64 (1951) 747-753.
- (Helmersson, 1987) Helmersson, U., Todorova, S., Barnett, S. A., Sundgren, J. E., Markert, L. C., Greene, J. E., Growth of single-crystal Ti-N/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness, *Journal Apply Physics*, 62 (1987) 481-487.
- (Hertz, 1882) Hertz, H., *On the contact of rigid elastic solids and on hardness, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses*, (1882) 90-156.
- (Ishibashi, 1990) Ishibashi, S., Higuchi, Y., Ota, Y., Nakamura, K., Low resistivity indium–tin oxide transparent conductive films. I. Effect of

introducing H₂O gas or H₂ gas during direct current magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A8 (1990), 1399.

- (Koehler, 170) Koehler, J. S., *Phys. Rev. B*, 2 (1970) 547.
- (Lawrence, 1976) Davis, L. E., MacDonald, N. C., Palmberg, P. W., Riach, G. E., Weber, R. E., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Second Edition, Physical Electronics Division Perkin, Elmer Corporation, Minnesota (1976).
- (Massalski, 1990) Massalski, T. B. (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Volume 3, ASM Int'l, Materials Park, Ohio (1990) 2705-2707.
- (Mattox, 1998) Mattox D. M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Noyes Publications, New Jersey (1998).
- (Melnik, 1999) Melnik V., Popov V., Kruger D., Oberemok O., AES and XPS characterization of Ti-N layers formed and modified by ion implantation, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2(3) (1999) 81-85.
- (Mendibide, 2006) Mendibide, C., Steyer, P., Fontaine, J., Goudeau, P., Improvement of the tribological behaviour of PVD nanostratified Ti-N/Cr-N coatings-An explanation, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 4119-4124.
- (Mumtaz, 1982) Mumtaz, A., Class, W. H., Color of Titanium Nitride Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 20(3) (1982) 345-354.
- (Musil, 2000) Musil, J., *Surface Coating Technology*, 125 (2000) 322.

- (Narumand, 1999) Narumand, D. H., Childs, K. D., Auger Spectrometers: A Tutorial Review, *Applied Spectroscopy Reviews*, 34(3) (1999) 139-158.
- (NIST, 1998) National Institute of Standards and Technology, *NIST Chemistry Webbook*, 69 (1998).
- (Nordin, 1998) Nordin M., Larsson M., Hogmark S., *Surface Coating Technology*, 106 (1998) 234.
- (Nordin, 1999) Nordin, M., Larsson, M., Hogmark, S., *Wear*, 232 (1999) 221.
- (Nouveau, 2001) Nouveau, C., Djouadi, M. A., Banakh, O., Sanjinés, R., Lévy, F., Stress and structure profiles for chromium nitride coatings deposited by r.f. magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 398 (2001) 490-495.
- (Ohring, 1992) Ohring, M., *The Materials Science of Thin Films*, Academic, New York (1992).
- (Oliver, 1992) Oliver, W. C., Pharr, G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 1564-1583.
- (Oyama, 1996) Oyama, S. T., *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie Academic and Professional, New York (1996).
- (Petch, 1953) Petch N. J., The cleavage strength of polycrystals, *J Iron Steel Inst.*, 174 (1953) 25-28.
- (Petrov, 1989) Petrov I., Hultman L., Helmersson U., Sundgren J. E., Greene J. E., *Thin Solid Films*, 169 (1989) 299.

- (Pierson, 1996) Pierson, H. O., *Handbook of Refractory Nitrides and Carbides*, Noyes Publ., New York (1996).
- (Qu, 2006) Qu, X. P., Zou, M., Chen, T., Xie, Q., Ru, G. P., Li, B. Z., *Microelectronic Engineering*, 83 (2006) 236–240.
- (Randhawa, 1988) Randhawa H., Hard coatings for decorative applications, *Surface and Coating Technology*, 36 (1988) 829–836.
- (Romero, 2004) Romero, J., Martinez, E., Esteve, J., Lousa, A., Nanometric chromium nitride/chromium carbide multilayers by r.f. magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 180-181 (2004) 335-340.
- (Shen, 2008) Shen, L., Xu, S., Sun, N., Cheng, T., Cui, Q., *Materials Letters*, 621469 (2008).
- (Sneddon, 1965) Sneddon, I. N., The relation between load and penetration in axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *Int. J. Eng. Sci.*, 3 (1965) 47-57.
- (Subramanian Strafford, 1993) Subramanian, C., Strafford, K. N., Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological applications, *Wear*, 165 (1993) 85-95.
- (Sundgren, 1985) Sundgren J. E., Structure and properties of Ti-N coatings, *Thin Solid Films*, 128 (1985) 21-44.
- (Toth, 1971) Toth, L. E., *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic, New York (1971).

- (Vossen, 1978) Vossen, J. L., Cuomo, J. J., en: Vossen J. L., Kern, W., *Thin Film Processes*, Academic Press, New York (1978) 58.
- (Wiklund, 1997) Wiklund, U., Bromark, M., Larsson, M., Hedenqvist, P., Hogmark, S., Cracking resistance of thin hard coatings estimated by four-point bending, *Surface and Coating Technology*, 91 (1997) 57-63.
- (Wittmer, 1981) Wittmer, M., Studer, B., Melchiar, H., Electrical Characteristics of Ti-N contacts to N Silicon, *Journal Apply Physics*, 52, (1981), 5722-5726.
- (Wong, 2000) Wong M. S., Hsiao G. Y., Yang S. Y., *Surface Coating Technology* (2000) 133-134.
- (Yang, 2002) Yang Q., He C., Zhao L.R., Immarigeon, L-P. Preferred orientation and harness enhancement of Ti-N/Cr-N superlattice coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Scripta Materialia*, 46 (2002) 293-297.
- (Yashar, 1998) Yashar P., Barnett S.A.,Rechner J., Sproul W.D., *Journal Vacuum Technology*, A, 16 (1998) 2913.
- (Yashar, 1999) Yashar, P.C., Sproul, W.D., *Vacuum*, 55, (1999) 179.
- (Zeng, 1999) Zheng X.T., *Surface Coating Technology*, 113 (1999) 75.
- (Zhou, 1999) Zhou Y., Asaki R., Soe W. H., Yamamoto R., Chen R., Iwabuchi A., *Wear*, 236 (1999) 159.