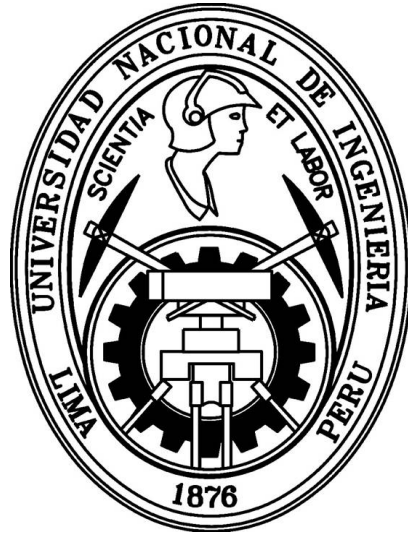


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
MULTICAPAS DE ALTA DUREZA BASADAS EN
NITRURO DE TITANIO POR TÉCNICA DC
MAGNETRON SPUTTERING”**

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

ELABORADO POR:

JUNIOR DAVID ASENCIOS ROJAS

ASESOR:

Dr. ARTURO FERNANDO TALLEDO CORONADO

LIMA – PERÚ

2016

*A Dios, A mi familia y
todas las personas que me ayudaron.*

Agradecimientos

El presente trabajo experimental se ha realizado enteramente en el Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, bajo la asesoría del profesor Dr. Arturo Talledo Coronado. Ha quien debo expresar mi más sincero agradecimiento por haberme permitido participar en su grupo de trabajo, orientándome en cada momento.

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.

Para la caracterización de los diferentes materiales y obtener los resultados, debo mi eterno agradecimiento al profesor Dr. Carsten Benndorf, en colaboración con Fraunhofer Institute, a la empresa HORIBA, al Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), a la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP), Portland State University a los investigadores del laboratorio de sputtering de la facultad de ciencias.

Así mismo debo agradecer el apoyo económico a CONCYTEC por los años de financiamiento él en programa de Maestría en Física.

Índice de contenidos

Agradecimientos.....	ii
Índice de contenidos	iii
Índice de Figuras	v
Índice de Tablas.....	vii
Resumen	viii
Abstract.....	ix
Introducción.....	10
1 Fundamento Teórico.....	11
1.1 DC Sputtering.	11
1.1.2 Bias Sputtering	14
1.1.3 Magnetron sputtering.....	15
1.2 Evolución Estructural de Películas Delgadas	17
1.2.1 Proceso Cinético	18
1.2.2 La nucleación y el crecimiento.....	19
1.2.3 Coalescencia de isla.....	20
1.2.4 Crecimiento de la película	21
1.2.5 Crecimiento del grano	21
1.3 Parámetros de proceso de recubrimiento que afectan a la evolución microestructural	22
1.4 Modelos de estructuras de zonas.....	23
1.5 Recubrimientos Duros	28
1.5.1 Recubrimiento de Multicapas	30
1.5.2 Propiedades Generales de Nitruro de Titanio (TiN).....	30
1.5.3 Nitruro de Tántalo (TaN).....	32
2 MÉTODO EXPERIMENTAL	33
2.1 Descripción del Sistema DC Magnetron Sputtering usado.....	33
2.2 Detalles Experimentales.....	35
2.3 Técnicas de Caracterización	37
2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	37
2.3.2 Análisis de Difracción de Rayos X (XRD).....	37
2.3.3 Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS).....	39
2.3.4 Espectroscopia electrónica Auger (AES)	39
2.3.5 Espectroscopia óptica de emisión de descarga luminiscente (GDOES)...	40
2.3.6 Microindentación.....	40
2.3.7 Nanoindentación.....	41
2.3.8 Corrosión Electroquímica.....	41

3	RESULTADOS Y ANÁLISIS	44
3.1	Análisis Estructural.....	44
3.1.1	Difracción de Rayos X (XRD)	44
3.2	Análisis químico	51
3.2.1	Espectroscopia electrónica Auger (AES)	51
3.2.2	Espectroscopía de Energía Dispersa EDS.	55
3.2.3	Espectroscopia óptica de emisión de descarga luminiscente (GDOES)...	59
3.3	Análisis mecánico.	63
3.3.1	Microdureza.....	63
3.3.2	Nanoindentación.....	71
3.4	Corrosión Electroquímica	78
4	CONCLUSIONES.....	80
	Bibliografía.....	81

Índice de Figuras

Figura 1.1 Esquema interacción de ion con objetivo, GM McCracken.	11
Figura 1.2 Esquema simple que muestra el catodo, anodo y el potencial relativo como función de la posición a lo largo de la linea central de la camara del plasma	13
Figura 1.3 Configuración de sistema dc magnetron sputtering, Arturo Talledo	15
Figura 1.4 Diagrama esquemático que ilustra los procesos fundamentales de crecimiento que controlan la evolución microestructural: nucleación, crecimiento de la isla, el choque y la coalescencia de las islas, crecimiento del grano, la formación de islas policristalinos y canales, el desarrollo de una estructura continua y crecimiento de la película; de P.B. Barna, M. Adamik.	19
Figura 1.5 El crecimiento de grano en un material policristalino bidimensional, C. V. Thompson	22
Figura 1.6 Influencia de la temperatura homóloga en las películas metálicas y óxidos. Modelo de Movchan y Demchishin.	24
Figura 1.7 Influencia de la temperatura del sustrato y la presión de Ar en la microestructura de los recubrimientos metálicos por pulverización catódica, John A. Thornton.	26
Figura 1.8 Películas gruesas muestra los efectos de ambos bombardeo y la movilidad inducida térmicamente, R. Messier.	27
Figura 1.9 Dureza de un material en función del tamaño de grano.	29
Figura 1.10 Diagrama de fase de Ti-N.	31
Figura 1.11 Diagrama de fase de Ta-N.	32
Figura 2.1 Sistema experimental de sputtering en Laboratorio.	34
Figura 2.2 Esquema de una celda electroquímica, Arturo Talledo.	42
Figura 2.3 Esquema de una celda electroquímica, Arturo Talledo.	43
Figura 3.1 Difractograma XRD para una película de AlN.	45
Figura 3.2 Difractograma XRD para una película de NbN.	46
Figura 3.3 Difractograma XRD para una película de TaN.	47
Figura 3.4 Difractograma de Rayos X para un sistema de multicapas TiN/AlN.	48
Figura 3.5 Difractograma de Rayos X para un sistema multicapas TiN/NbN.	49
Figura 3.6 Difractograma Rayos X para un sistema multicapas TiN/TaN.	50

Figura 3.7 Espectro de AES de para la monocapa AlN.....	51
Figura 3.8 Espectro de AES de para la monocapa NbN.....	52
Figura 3.9 Espectro de AES de para la monocapa TaN.	53
Figura 3.10 Espectro de AES de para la monocapa TiN.....	54
Figura 3.11 Espectro de EDS para una la multicapa de TiN/AlN.....	55
Figura 3.12 Espectro de EDX para una la multicapa de TiN/NbN.	57
Figura 3.13 Espectro de EDX para una la multicapa de TiN/TaN.....	58
Figura 3.14 Análisis GDOES de sistemas de multicapas de TiN/AlN sobre acero HSS.	59
Figura 3.15 Análisis GDOES de sistemas de multicapas de TiN/NbN sobre acero HSS.	60
Figura 3.16 Análisis GDOES de sistemas de multicapas de TiN/TaN sobre acero HSS.	61
Figura 3.17 Micrografías SEM de las indentaciones del acero HSS para a) 5gf, b) 10gf, c) 50gf y d)100gf.....	64
Figura 3.18 Micrografías SEM de las indentaciones de la multicapas TiN/AlN para a) 5gf, b) 10gf, c) 50gf y d) 100gf.	65
Figura 3.19 Micrografías SEM de las indentaciones de la multicapas TiN/NbN para a) 5gf, b) 10gf, c) 50gf y d) 100gf.....	66
Figura 3.20 Micrografías SEM de las indentaciones de la multicapas TiN/TaN para a) 5gf, b) 10gf, c) 50gf y d) 100gf.....	67
Figura 3.21 Dependencia de la profundidad de indentación con respecto a la carga.....	69
Figura 3.22 Dependencia de la microdureza con la carga.	70
Figura 3.23 Dureza de la multicapa de TiN/AlN.....	71
Figura 3.24 Módulo de elasticidad de la multicapa de TiN/AlN.....	72
Figura 3.25 Dureza de la multicapa de TiN/NbN.....	73
Figura 3.26 Módulo de elasticidad de la multicapa de TiN/NbN.....	74
Figura 3.27 Dureza de la multicapa de TiN/TaN.	75
Figura 3.28 Módulo de elasticidad de la multicapa de TiN/TaN.	76
Figura 3.29 Muestra la curva de polarización del acero sin recubrimiento HSS y con recubrimiento de múltiples en una solución de 0,10 M Na ₂ SO ₄ - NaCl 0,01.....	79

Índice de Tablas

Tabla 1.1	Propiedades Físicas de Ti y TiN.....	31
Tabla 1.2	Estructura cristalina de Ta-N.....	32
Tabla 2.1	Condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de sputtering de las monocapas.....	36
Tabla 2.2	Condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de sputtering del multicapas.....	36
Tabla 2.3	Fichas ICSD usadas para la identificación de las fases cristalográficas.	38
Tabla 3.1	Intensidades y porcentajes atómicos AES de para la monocapa AlN.....	51
Tabla 3.2	Intensidades y porcentajes atómicos AES de para la monocapa NbN	52
Tabla 3.3	Intensidades y porcentajes atómico AES de para la monocapa TaN.	53
Tabla 3.4	Intensidades pico a pico del Ti y Ti ₂	55
Tabla 3.5	Datos del Análisis químico EDX TiN/AlN.	56
Tabla 3.6	Datos del análisis EDX de TiN/NbN.....	57
Tabla 3.7	Datos del análisis EDX de TiN/TaN.	58
Tabla 3.8	Estimación del espesor de cada capa y el espesor total del recubrimiento por técnica GDOES.....	62
Tabla 3.9	Microdureza Vickers (Kgf/mm ²).....	63
Tabla 3.10	Promedio de dureza obtenida por nanoindentación.....	76
Tabla 3.11	Muestra los valores de E _{corr} y I _{corr} de acero sin recubrir y acero recubierto con cada uno del tipo estudiado de multicapas.....	78

Resumen

En esta tesis se exploran las posibilidades de obtener mejoras en la dureza en tres tipos diferentes de sistemas de multicapa: TiN/AlN, TiN/NbN y TiN/TaN, producidos por la técnica bias-dc magnetron sputtering en las mismas condiciones de deposición. La estructura de las múltiples capas y su composición química fueron confirmadas por GDOES (Espectroscopia de Emisión Óptica en Descarga Luminosa). Se muestran también análisis químicos complementarios por AES y EDS. La estructura cristalina de las capas componentes se estudió mediante XRD (difracción de rayos X). La microdureza se midió mediante el uso de un microdurómetro Vickers clásico y SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), así como, por nanoindentación. La corriente de corrosión se determinó por método de extrapolación Tafel.

Abstract

In this thesis we explore the possibilities to obtain hardness enhancement in three different types of multilayer system: TiN/AlN, TiN/NbN and TiN/TaN, produced by bias-dc magnetron sputtering under the same deposition conditions. Multilayer structure and chemical composition were confirmed by GDOES (Glow discharge optical emission spectroscopy). Complementary chemical analyses were also carried out by AES and EDS. Crystalline structure of component layers was studied by XRD (X-ray diffraction). Microhardness was measured by using a classic Vickers microdurometer and SEM (Scanning electron microscopy), as well as, by nanoindentation. Corrosion current was determined by Tafel extrapolation metho

Introducción

Materiales Superduros y ultraduros son definidos con una dureza Vickers en el rango de 40-80 GPa y superiores a 80 GPa respectivamente. Desde 1995, después del encuentro original de Veprek y Reiprich acerca de la dureza de los nanocompuestos: nc-TiN-a-Si₃N₄, una intensa investigación en estos materiales empezó. Estos materiales son producidos como recubrimientos nanoestructurados para aceros de alta velocidad, silicón y otros sustratos.

Varias estructuras son desarrolladas como recubrimientos nanoestructurados de superdureza y ultradureza tal como: (1) recubrimientos de nanocompuestos, realizados por co-pulverización catódica de dos o más objetivos en una atmósfera de argón y nitrógeno; (2) multicapas a nanoescala o superredes, donde las capas de nitruro de titanio y otro nitruro con longitud de capa menores a 10nm son superpuestas uno debajo del otro; (3) grado de nitruros de metales, donde el contenido relativo de dos metales se cambia gradualmente en el recubrimiento.

En esta tesis se describe la producción por DC pulverización catódica con magnetrón de multicapas de nitruro de titanio sobre sustratos de HSS (High Speed Steel) y silicio. Especialmente reportaremos una producción de multicapas de TiN/AlN, TiN/NbN y TiN/TaN. El análisis químico para cada capa se realizó por GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). También mediante EDS para todo el bulk y la superficie mediante AES. Describiremos la característica estructural por XRD (X-ray diffraction). La dureza fue medida usando un Microdurómetro Vickers y también con un nanoindentador. Las mediciones de corrosión electroquímica son también reportadas [1].

1 FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 DC Sputtering.

En el presente capítulo resumiremos los conceptos básicos del fenómeno sputtering y su aplicación como técnica para producir recubrimientos de superficies sólidas. La Figura 1.1. muestra en un esquema la interacción de los iones con la superficie del blanco. El blanco (fuente del material a depositar) está localizado dentro de la cámara de vacío, donde es conectado a un terminal de suministro DC negativo respecto a la cámara metálica la misma que está concentrada a tierra. La cara del sustrato (objeto a recubrir) puede estar flotando eléctricamente o conectado a un potencial positivo respecto al objetivo. Un gas inerte típicamente Ar, es introducido y ionizado, formando un plasma de Ar^+ . Al aplicar un campo eléctrico, aceleramos iones de argón (Ar^+) hacia el blanco, causando el Sputtering. Los átomos son transmitidos a través del plasma y condensados en el sustrato, así promueve el crecimiento de la película [2].

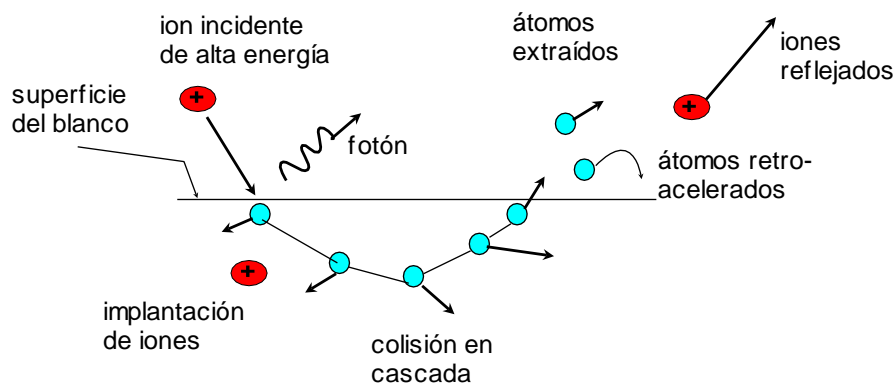


Figura 1.1 Esquema interacción de ion con objetivo, GM McCracken [3].

Cuando aplicamos una diferencia de potencial DC entre los electrodos, un pequeño número de cargas presentes, inicia el transporte en el gas creando una pequeña corriente. Debido a las colisiones inelásticas en el gas, más pares de electrones e iones son creados, y la densidad de corriente aumenta. Los iones de Ar^+ bombardean la superficie del cátodo, resultando en la generación de electrones secundarios. Los electrones secundarios son acelerados fuera del cátodo y aumenta la ionización del gas vía colisiones inelásticas. Esta multiplicación de carga hace que incremente rápidamente la corriente. Cuando la diferencia de potencial aplicada es tan alta que el número de iones Ar^+ producidos por colisiones con electrones secundarios son suficientemente altos para generar otros electrones secundarios, la descarga se convierte en

auto-sostenible y comienza a brillar. La luz emitida por la descarga se debe a la excitación de los átomos a niveles superiores y su inmediato decaimiento [2].

El coeficiente de emisión de electrones secundarios, es decir, el número de electrones secundarios emitidos en el cátodo por la incidencia de un ion Ar^+ , con $\sim 100\text{eV}$, es aproximadamente 0.1 para la mayoría de metales. Así, con el fin de sostener el plasma la probabilidad de colisiones entre los electrones y los átomos del gas neutro tienen que ser suficientemente alta. Si la presión del gas es demasiado baja, la probabilidad de colisión es pequeña debido a un gran recorrido libre medio de electrones, lo que provoca pérdidas de electrones en las paredes de la cámara, y el número de átomos de gas ionizado será insuficiente. Por el contrario, mucha presión impide las colisiones frecuentes de electrones para adquirir energía suficiente para ionizar los átomos del gas, lo que eventualmente apagará la descarga. Esto significa que en cualquiera de los dos extremos la generación de iones es baja y se requieren diferencias de potencial muy altas para sostener el plasma [3,4].

Algunas características del plasma son importantes para entender el flujo de bombardeo de las partículas que golpean a la película en crecimiento, que es un parámetro clave en el control y explica la estructura de la película. Una de las características del plasma es debido exceso de iones positivos (Ar^+) en el espacio cercano al cátodo, causada por la atracción de los iones y repulsión de electrones. En realidad, cualquier superficie aislada dentro del plasma inicialmente se carga negativamente porque el flujo de electrones será más alto que el flujo del ion Ar^+ . Esto es una consecuencia de la diferencia de masas y movilidad entre electrones y iones. La superficie continúa cargada negativamente hasta que el flujo de electrones es igual al flujo de iones. Cuando los flujos son iguales, existe un espacio de carga neta positiva en las proximidades de la superficie, y la superficie estará a un potencial ligeramente inferior a la del plasma. Esto se conoce como el potencial plasma, $V_p \sim 20\text{V}$. Entre la superficie, en el plasma "bulk", el plasma tiene casi cero de carga neta. El exceso de iones positivos adyacentes a una superficie se incrementa considerablemente cuando se aplica un gran potencial negativo externo, como es el caso en el cátodo. Resolviendo la ecuación de Poisson, $\nabla^2 V = -\rho/\epsilon_0$, donde V es el potencial eléctrico, ρ es la distribución de carga, y ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, para la distribución de carga cualitativamente descrito anteriormente, se encontró la distribución de tensión de descarga DC luminiscente, véase la Figura 1.2. Los campos eléctricos ($E = -\nabla V$) están restringidos a las áreas cerca de los

electrodos, en las denominadas regiones sheath. Casi la totalidad de la diferencia de potencial V_0 , está entre los electrodos es confinada a la sheath cátodo, que está típicamente en el orden de unos pocos milímetros de ancho. Los iones Ar^+ son acelerados a través de este sheath, ganando una energía cinética máxima de $e(V_0 + V_p)$, y crean electrones secundarios y sputtering de átomos del objetivo al impactar contra el blanco (cátodo) [2,5].

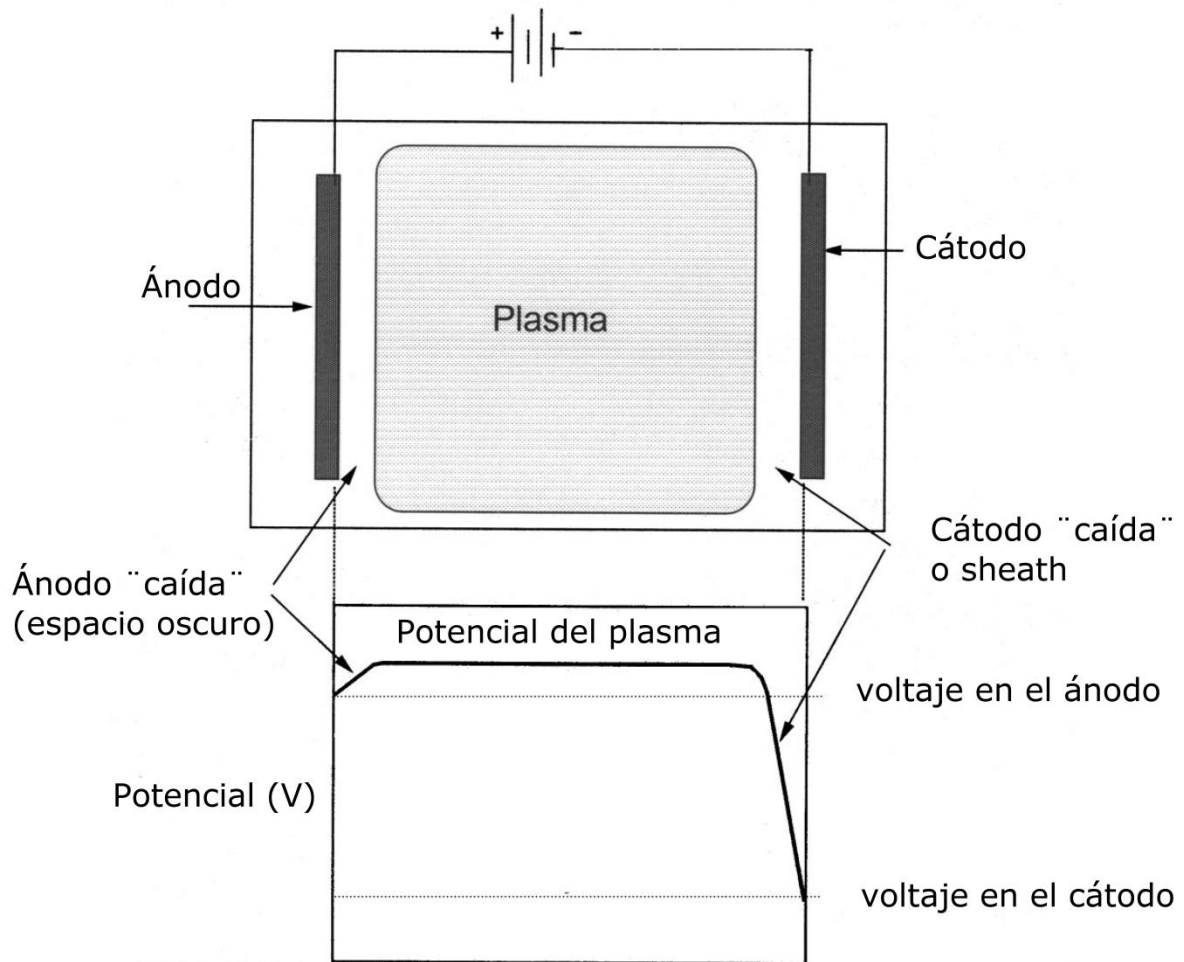


Figura 1.2 Esquema simple que muestra el cátodo, ánodo y el potencial relativo como función de la posición a lo largo de la línea central de la cámara del plasma [6]

1.1.1.1 Sputter Yield

El sputter Yield (S) se define como el número de átomos del blanco que en promedio son extraídos por cada ion incidente. Su valor depende de la energía del ion incidente (E_{ion}), de la energía de enlace de los átomos del blanco (E_b), de la masa atómica del ion incidente (M_i) y de la masa atómica de los átomos del blanco (M_{blanco}). Suponiendo que la energía cinética de los iones (Ar^+) incidentes sean $E < 1Kev$, una expresión teórica propuesta primero por Sigmund nos da el sputter yield de del blanco:

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_{ion}M_{blanco}}{(M_{ion}+M_{blanco})^2} \frac{E_{ion}}{E_b} \quad (1.1)$$

Por lo tanto, de la ecuación (1.1) se observa que el sputter yield es proporcional a la energía de los iones, y que es inversamente proporcional a la energía de enlace de los átomos del blanco. Algunos ejemplos relevantes de sputter yield determinados experimentalmente de objetivos bombardeados con Ar^+ a 300eV son: $S_{Ti} = 0.33$, $S_{Al} = 0.65$, $S_{Nb} = 0.40$, $S_{Ta} = 0.41$ [7]. Generalmente, el sputter yield de compuestos de materiales, por ejemplo, nitruros y óxidos, son más bajos que los de materiales puros, por lo general debido a la mayor energía de enlace de los átomos del blanco [8].

1.1.2 Bias Sputtering

En muchos procesos de recubrimientos, el bombardeo de partículas energéticas concurrente se produce inadvertidamente y sin control o el bombardeo puede ser utilizado deliberadamente para modificar las propiedades de la película. Para tener un control del bombardeo se aplica al sustrato un voltaje negativo (-50 a -300V), es decir polarización negativa del sustrato, variante comúnmente conocida como bias sputtering. Dado que la película que se está produciendo se polariza negativamente, los iones positivos de argón la golpearan produciendo un re-sputtering. Eventualmente, como un efecto secundario algunos gases inertes (Ar) se incorporaran a la película, generalmente en cantidades insignificantes [3].

Bias sputtering ha sido efectivo en modificar una amplio rango de propiedades en la película. Los ejemplos incluyen: la mejora de la adherencia [9] durante la etapa inicial de la formación, altera la morfología (por ejemplo, reemplaza la microestructura columnar del TaN por una compacta estructura de granos finos), [10] mejora la textura,[11,12] aumento en la

densidad,[13] reducción en la velocidad de corrosión,[14] cambio en la dureza y el estrés residual (ya sea aumentando o reduciendo) [15]. Por lo tanto el bombardeo de iones durante el crecimiento de la película es una herramienta adecuada para la mejora de varias propiedades del recubrimiento.

1.1.3 Magnetron sputtering

El sistemas dc sputtering representados en la Figura 1.1 agregamos detrás del cátodo un sistema de imanes que nos permitan obtener un campo magnético como se representa en la Figura 1.3, diremos que tenemos un sistema dc magnetron sputtering.

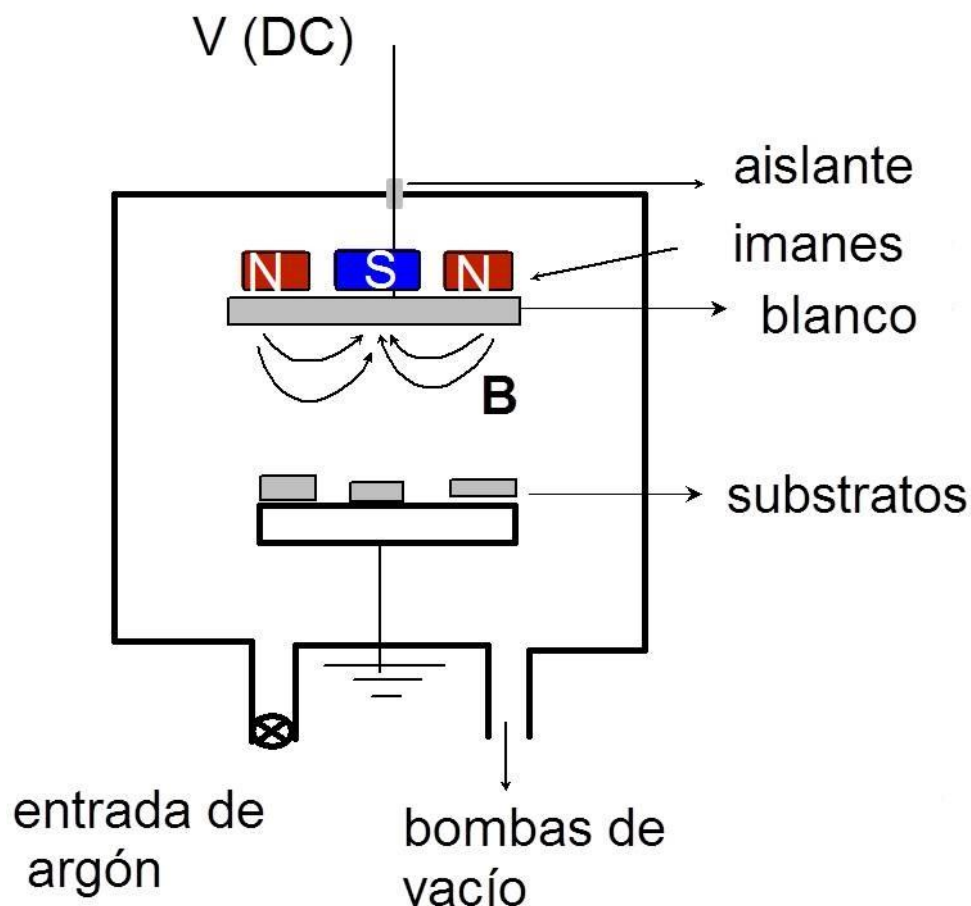


Figura 1.3 Configuración de sistema dc magnetron sputtering, Arturo Talledo [8].

El efecto del campo magnético es cambiar la trayectoria de los electrones del plasma, aumentar su recorrido libre medio y tiempo de permanencia en el plasma. Ya no irán en línea recta hacia el ánodo (substratos) sino que se moverán en trayectorias helicoidales muy cerca

al blanco, lo cual trae dos consecuencias prácticas positivas: (1) Disminuye el calentamiento del substrato porque será menos golpeado por los electrones, (2) aumenta la rapidez de depósito, porque al permanecer más tiempo los electrones en el plasma experimentan más choques con átomos neutros de argón, multiplicando tanto el número de iones positivos como el número de electrones. Es posible entonces obtener corrientes más altas a menores presiones, lo cual implica menos choques de los átomos extraídos del blanco con iones o átomos de argón [8].

1.1.3.1 Magnetron sputtering no reactivo

Como se mencionó anteriormente, una atmósfera de gas de trabajo es necesaria para obtener los procesos de sputtering. Si esta atmósfera es inerte (por ejemplo, argón) el proceso se denomina no reactivo, mientras que mediante el uso de una atmósfera reactiva (por ejemplo, nitrógeno), el proceso se denomina reactivo.

La composición química de una película obtenida por pulverización catódica (sputtering) en una atmósfera inerte es básicamente la misma que la del target. Esto es válido aun para targets compuestos por varios elementos químicos y aun cuando los componentes del sistema pueden diferir considerablemente en sus tasas de pulverización catódica relativos [16].

1.1.3.2 Magnetron sputtering reactivo

Los recubrimientos por pulverización catódica de compuestos como nitruros u óxidos también se pueden producir por reacciones químicas entre los átomos de pulverización catódica del target metálico (por ejemplo, Ti, Al, Nb y Ta) y un gas reactivo introducido en la cámara de deposición. Las reacciones para formar el compuesto pueden ocurrir ya sea en la fase gaseosa o en las superficies sólidas, por ejemplo, el target y el substrato, así como las paredes de la cámara. Sin embargo, la eficiencia de reacción entre los átomos bombardeada y átomos de gas reactivo en la fase gaseosa es muy pequeña. Esto es debido a que la colisión de secciones transversales son pequeñas en las bajas presiones del gas utilizados comúnmente en pulverización catódica con magnetron (magnetron sputtering), también tanto por la conservación de la energía y el momento no es probable en una colisión de dos cuerpos en los que se producen reacciones. En el sputtering reactivo es conveniente tener en mente lo siguiente: Si se aumenta la velocidad de flujo y por consiguiente la presión parcial del gas reactivo entonces la velocidad de deposición disminuye. Esto es causado por la formación de

un compuesto que puede cubrir la totalidad de la superficie del target. Este efecto de “envenenamiento” del target en el proceso reactivo de pulverización depende de la combinación específica entre el metal y el gas reactivo y las propiedades de la capa de compuesto superficie del cátodo que se forma. Así, el compuesto se pulveriza en lugar del material del target original. Esto va a cambiar significativamente las condiciones de descarga y, por tanto, también el proceso de depósito. Las principales razones de este comportamiento son típicamente la diferencia de pulverización catódica, así como los rendimientos de emisión de electrones secundarios de los compuestos en comparación con sus targets puros.

El proceso reactivo preferible es que el compuesto se forme en el sustrato y no en la superficie del target. Esto se puede obtener con mayor probabilidad mediante la introducción de la atmósfera inerte, por ejemplo, cerca de la objetivo, mientras que el gas reactivo se inyecta en las proximidades del sustrato [17–20].

1.2 Evolución Estructural de Películas Delgadas

Se discutirán aquí algunos de los procesos fundamentales, a través de los cuales el micro y nano-estructura de una película policristalina pueden evolucionar durante el depósito y durante el procesamiento posterior al depósito. La discusión es en gran parte descriptiva y se basa principalmente en las referencias, [3,21–23], donde se puede encontrar un tratamiento más detallado del tema. Finalmente, describiremos las relaciones importantes entre parámetros de depósito y microestructura de la película, en términos de modelos de zona de estructura [2].

En general, una película policristalina se compone de granos o cristales con una distribución de tamaño determinado, cada grano que tiene una orientación cristalográfica específica respecto a una dirección de referencia fijo, que es normalmente a la superficie normal de la película. Si la distribución de la orientación no es aleatoria, la película tiene lo que se refiere a la textura como cristalográfica, donde los granos tienden a tener dirección cristalográfica específica normal al plano de la película. Un cierto grado de textura es muy común en películas delgadas, en donde por ejemplo los metales de la FCC a menudo exhiben afinidad de textura (111). En una película policristalina, una variedad de interfaces están presentes, por ejemplo las interfaces entre granos individuales (límites de grano), la interfaz de sustrato de película y la superficie libre de la película.

Las interfaces se caracterizan por un cierto grado de desorden en la disposición atómica, que hace que la energía libre de átomos de las interfaces se eleve. Este exceso de energía libre es el origen de la energía de la interfaz, G . Dado, ya que los límites de grano aumentan la energía libre de un material policristalino (y sobre todo un material nanocristalino!) nunca es una estructura de equilibrio verdadera. Además de las energías interfaciales también las energías de deformación deben ser consideradas en la energía libre total Gibbs. Energías de deformación están asociados con diferentes tipos de defectos de la red, es decir, dislocaciones, vacantes, etc. o inducida por el esfuerzo aplicado externamente, por ejemplo la tensión térmica causada por diferentes coeficientes de expansión térmica de la película y material de sustrato [2].

1.2.1 Proceso Cinético

Durante el depósito de una película policristalina, existen varios procesos cinéticos fundamentales a través de la cual el micro o nanoestructura evoluciona. A menudo, estos procesos se clasifican como [22–24]:

- La nucleación y crecimiento de islas aisladas.
- Impacto y coalescencia de isla.
- Desarrollo de una estructura continua y crecimiento de la película

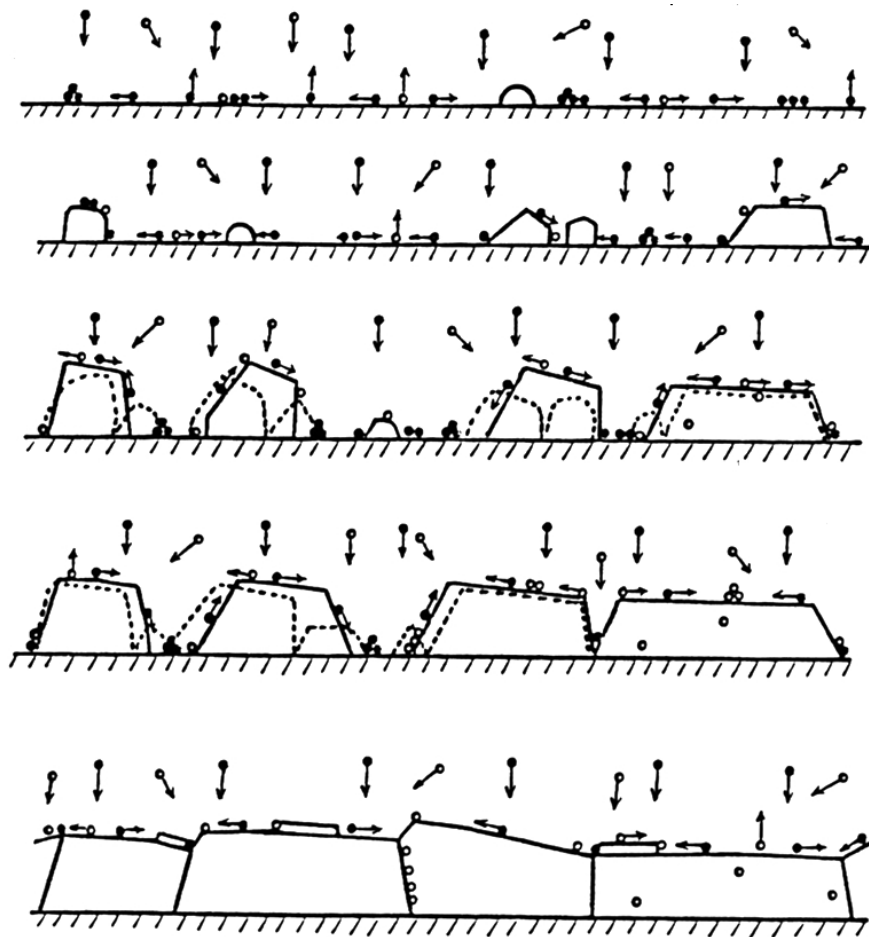


Figura 1.4 Diagrama esquemático que ilustra los procesos fundamentales de crecimiento que controlan la evolución microestructural: nucleación, crecimiento de la isla, el choque y la coalescencia de las islas, crecimiento del grano, la formación de islas policristalinos y canales, el desarrollo de una estructura continua y crecimiento de la película; de P.B. Barna, M. Adamik [23,24].

La forma en que la estructura de película evoluciona durante los diversos procesos es por supuesto muy dependiente de las condiciones de procesamiento exactas: elección de los materiales, la velocidad de depósito, las temperaturas de depósito, el bombardeo de iones etc. Cada una de estas condiciones de procesamiento afecta la difusividad y la movilidad en la película delgada en evolución. Además, si la película en crecimiento se expone a bombardeo de partículas energéticas, como es el caso del depósito por bias-sputtering, una movilidad adicional se suministra a los átomos de la superficie [2].

1.2.2 La nucleación y el crecimiento

A medida que la deposición se lleva a cabo, los átomos llegan a la superficie del sustrato donde algunos son adsorbidos. La nucleación se produce cuando grupos estables de adatoms se forman, que luego pueden seguir creciendo en islas. La velocidad de nucleación y la

velocidad de crecimiento de islas dependen de varios parámetros de procesamiento, es decir, la tasa de deposición, la temperatura del sustrato, y la energía de las partículas que inciden sobre el sustrato. Por ejemplo, en general se encontró que la velocidad de nucleación aumenta con la mayor tasa de deposición y disminuye con el aumento de la temperatura [3]. En el caso de deposición de película nanocrystalina, una alta tasa de nucleación a menudo es deseable ya que promueve una estructura de grano fino.

Una vez que las islas son suficientemente grandes para definir la cristalografía de la fase de nucleación, orientaciones cristalográficas específicas minimizará energías superficiales y de interfaz. (Energías interfaciales son una fuerte función de la orientación cristalográfica de los constituyentes que componen la interfaz, en este caso el sustrato y la isla.) Dado que la velocidad de nucleación y tasa de crecimiento isla son más altos para los grupos que satisfacen las condiciones de energía de minimización, la orientación selectiva de nucleación y crecimiento isla subsiguiente puede ocurrir, que pueden desempeñar un papel importante en la determinación de la estructura de película resultante [2,25].

1.2.3 Coalescencia de isla

A medida que las islas crecientes alcanzan un cierto tamaño eventualmente comienzan a afectar a la otra. Cuando dos islas entrar en contacto, habrá una fuerza impulsora para la formación de un límite de grano a costa de la eliminación de las superficies libres de mayor energía de las dos islas, es decir, las islas se comienzan a juntar y forman una película continua. Si la difusividad es relativamente baja, la atracción entre las islas es acompañado a menudo por el esfuerzo compresivo (intrínseco) de la película en desarrollo, que representa el esfuerzo de tracción intrínseco que se ve a menudo durante las primeras etapas de crecimiento de la película fina [26]. Cuando una diferencia de energía entre dos islas impacta ocurre debido a diferente tamaño y/o diferentes energías interfaciales, existe una fuerza impulsora para el crecimiento de una isla a expensas de la otra. Si la difusividad es suficientemente alta, esto puede ocurrir a través del movimiento del límite de grano, que al final conduce a la eliminación de las islas más pequeñas. Puesto que la energía de las islas individuales depende del tamaño y la orientación, la estructura evoluciona durante la coalescencia puede afectar tanto a la distribución del tamaño de grano en desarrollo y la distribución de la orientación [2].

1.2.4 Crecimiento de la película

Cuando una película policristalina es totalmente coalescida se forma una película continua, el espesor de película aumenta en el depósito. Durante este proceso de crecimiento la estructura puede evolucionar de diferentes maneras, dependiendo nuevamente de las condiciones de depósito real y la movilidad en el sistema. Así la capacidad de difusión atómica en la superficie, en los límites de grano y en el interior de los granos.

Los átomos que llegan a la superficie de la película pueden generar la nucleación de nuevos granos en la parte superior de los granos existentes, o pueden contribuir a "crecimiento epitaxial local", es decir, unirse a un grano ya formado, que sirve como una plantilla como sitios de baja energía para el posterior crecimiento del grano. Para metales puros depositados bajo condiciones con alta movilidad atómica, el modo de crecimiento de este es más común, dando lugar a granos columnares.

Durante el aumento del espesor de la película, el crecimiento de algunos granos puede ser favorecido debido a la interfaz y la minimización de energía de tensión, dando lugar a lo que se conoce como crecimiento competitivo [23]. La oclusión de los granos de crecimiento lento por los granos de crecimiento más rápido puede dar lugar a una evolución a través del grosor del tamaño de grano y la textura. Como ejemplo, metales puros FCC se sabe que presentan un fuerte textura (111) cuando se deposita en condiciones relativamente alta movilidad, ya que la energía superficial es entonces minimizado, como se mencionó anteriormente [2,3].

1.2.5 Crecimiento del grano

Considere una película policristalina totalmente unida con una estructura de grano equiaxial, como la que se muestra en la Figura 1.5. El engrosamiento del grano puede ocurrir a través del movimiento de los límites de grano que resulta en la contracción y la eliminación de pequeños granos que, a su vez, se traduce en un aumento del tamaño medio de los granos. Este es un fenómeno bien conocido llamado crecimiento de grano. Como las propiedades únicas de los materiales nanocristalinos se derivan de sus tamaños de grano fino, el crecimiento del grano puede empeorar algunas propiedades del material, esto es un aspecto crucial de la estabilidad térmica de los materiales nanocristalinos. Una revisión de los mecanismos y modos de crecimiento de grano en las películas delgadas policristalinas ha sido dada por Thompson [27].

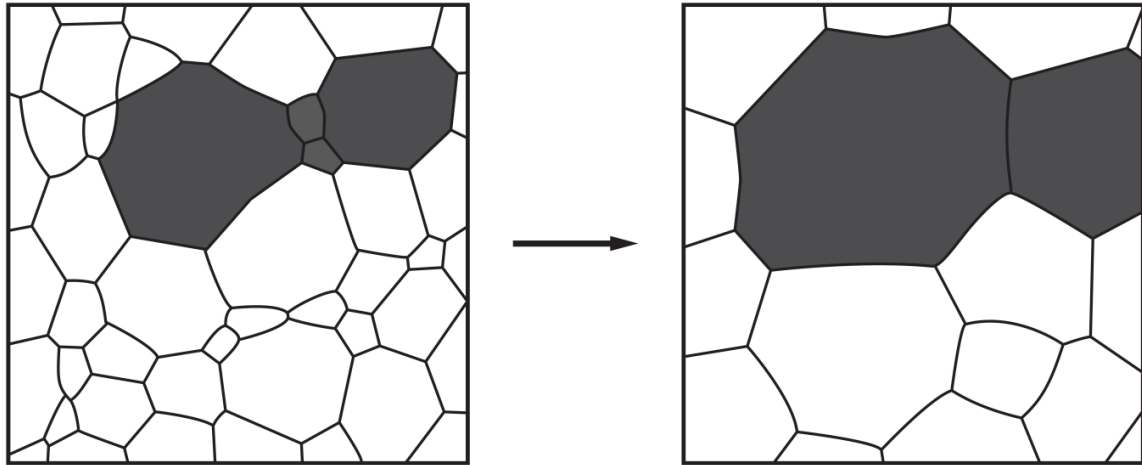


Figura 1.5 El crecimiento de grano en un material policristalino bidimensional, C. V. Thompson [22]

1.3 Parámetros de proceso de recubrimiento que afectan a la evolución microestructural

Dado que la técnica DC magnetron sputtering se utilizó para sintetizar las películas delgadas en el presente estudio, nos centramos aquí en los parámetros de proceso relevantes para esta técnica y sus posibles efectos sobre la evolución microestructural. En general, las propiedades de la película resultantes son altamente dependientes de los parámetros de preparación debido a la naturaleza de no equilibrio del proceso del depósito por sputtering. Los principales parámetros del proceso son: temperatura del sustrato, valor del bias-sustrato, la presión del gas, la tasa de recubrimiento y la presión de fondo.

La temperatura del sustrato es un parámetro crítico, de mucha importancia en los diversos procesos, ya que la temperatura del sustrato afecta a la difusión y por lo tanto la movilidad de los átomos sobre la superficie (adatoms) [22]. Si la movilidad del límite de grano es baja, los tamaños de grano inicial son pequeños y tienden sólo a cambiar a través de crecimiento del espesor de la película en crecimiento. Además, la energía de deformación puede acumularse fácilmente debido a la incorporación de defectos en la red cristalina, ya que la movilidad atómica es insuficiente para la difusión a los sitios de baja energía.

Así como la temperatura del sustrato, la bias-sustrato es importante para controlar la movilidad efectiva de los adatoms [3]. Si se aplica bias-sustrato, los iones energéticos bombardean la película en crecimiento y la transferencia de energía a la superficie de la película, aumentando así la movilidad los adatoms. Sin embargo, si la energía de los iones es suficientemente alta, los iones pueden ser implantadas o producir defectos en la red cristalina.

También la presión del gas de bombardeo iónico afecta a la energía de los adatoms que llegan debido a colisiones entre los átomos bombardeados y los átomos del gas [3]. A grandes rasgos, en magnetron sputtering, los efectos del aumento del bias son equivalentes a una presión de gas, como anteriormente se describió por bias sputtering.

La velocidad del conjunto de nucleación y la característica de tiempo de difusión de los adatoms son afectados por la tasa de depósito [22]. Si la tasa de depósito es relativamente alta, el tiempo durante el cual los adatoms son libres de moverse a los sitios de baja energía antes de ser sepultados por adatoms recién llegados es poco. Una consecuencia puede ser una película muy porosa. Pero si la velocidad de depósito es baja, el contenido de impurezas puede aumentar, debido a un flujo relativamente más grande de restos de partículas de gases [2].

1.4 Modelos de estructuras de zonas

Como se ha mencionado anteriormente, una variedad de posibles condiciones de deposición puede ser elegida, lo que resultará en películas depositadas con diferentes microestructuras. Con el fin de proporcionar una visión general de la relación entre la microestructura de los recubrimientos depositados en vacío y los parámetros más importantes de depósito, se han desarrollado varios modelos de las estructuras de zonas. La importancia de los modelos es de prever el proceso de crecimiento y procede en tres pasos generales. La primera etapa implica el transporte de átomos a la superficie en crecimiento, donde una presión excesiva del gas inerte puede afectar a la formación de la estructura. El segundo paso implica la adsorción y difusión en la superficie, y la tercera etapa implica la difusión en el bulk. En el caso de depósito por pulverización catódica, la etapa de transporte está controlada por parámetros tales como la geometría aparato y la presión de gas de trabajo, mientras que las etapas de difusión están controlados en gran parte por la temperatura del sustrato, también puede estar influenciada significativamente por el bombardeo de las especies energéticas. La energía de activación de la superficie, límite de grano, y la difusión entre bulk y parámetro de red, están típicamente en la relacionadas [28], lo que implica que a temperaturas más bajas tasas de difusión del contorno de la superficie y de grano pueden ser de órdenes de mayor magnitud que las velocidades de difusión del bulk.

El primero de los modelos de zona de estructura fue propuesta por Movchan y Demchishin en 1969. Llegaron a la conclusión de que las microestructuras observadas de películas

evaporadas un espesor de metal y oxido pueden ser categorizadas sistemáticamente en tres zonas de acuerdo a sus temperaturas homologas T/T_m , que se muestra en la figura 1.6. Zona 1 corresponde a las temperaturas de depósito bajas ($\frac{T}{T_m} \leq 0.3$) y se caracteriza por las películas que tienen muy anulada las estructuras columnares. Las columnas generalmente no son los granos individuales, se componen de granos equiaxiales más pequeños (o incluso puede ser amorfo). La estructura interna de los cristales no está bien definida, con una alta densidad de dislocaciones. La estructura de la zona 2 ($0.3 \leq \frac{T}{T_m} \leq 0.5$) se compone de granos columnares grandes separadas por límites de grano denso. Las dislocaciones se encuentran principalmente en las regiones de frontera. Por último, la zona 3 ($\frac{T}{T_m} \geq 0.5$) se caracteriza por el proceso de difusión del bulk tal como el crecimiento y recristalización. La forma del grano puede ser equiaxial o columnar, y los límites de grano son densos. En general, los límites entre las zonas son difusas y la transición de una zona a otra se produce gradual durante de un amplio rango de T/T_m [2].

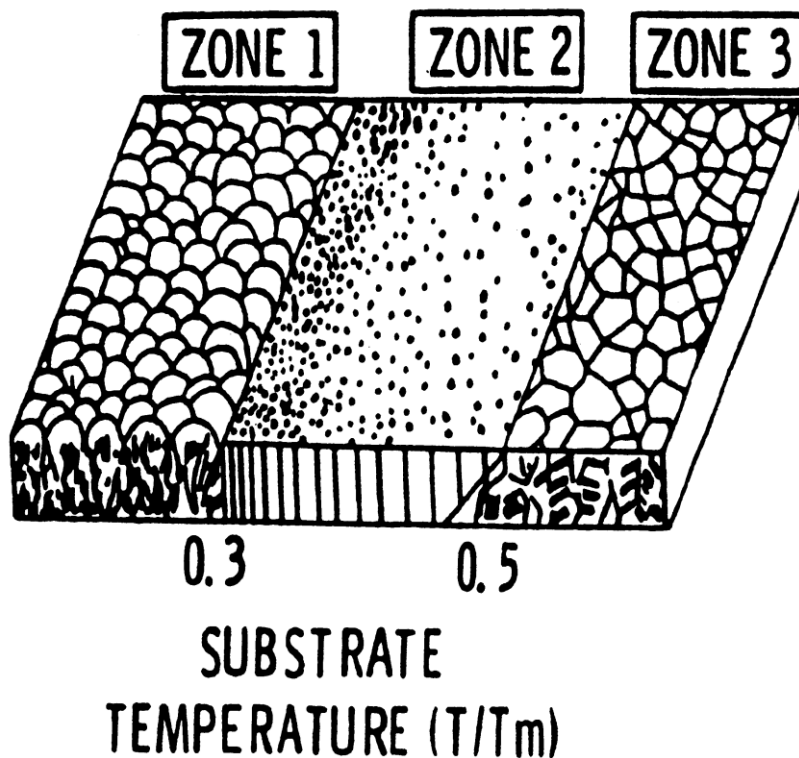


Figura 1.6 Influencia de la temperatura homologa en las películas metálicas y oxidos. Modelo de Movchan y Demchishin.

Para la presente tesis tenemos según el modelo de Movchan y Demchishin, $\frac{T}{T_m} = \frac{400^{\circ}C}{2930^{\circ}C} = 0.13$, nitruro de titanio, $\frac{T}{T_m} = \frac{400^{\circ}C}{2400^{\circ}C} = 0.16$ nitruro de aluminio, $\frac{T}{T_m} = \frac{400^{\circ}C}{3090^{\circ}C} = 0.12$ nitruro de Tántalo, $\frac{T}{T_m} = \frac{400^{\circ}C}{2573^{\circ}C} = 0.15$ nitruro de niobio.

Un modelo de zona similar fue presentado por Thornton [29,30] para películas por sputtering. Aparte la temperatura homóloga, el efecto de la presión del gas del sputtering fue tomada en cuenta adicionalmente. La presión del gas afecta la microestructura de la película debido principalmente al hecho de que el recorrido libre medio de los átomos en el sputtering es inversamente proporcional a la presión del gas. El aumento de la presión reduce la energía bombardeo, lo que disminuye movilidad de los adatoms. El aumento de la presión del gas promueve zona 1. El diagrama de estructuras de zonas de Thornton se muestra en la Figura 1.7. La inclusión de la presión del gas como un parámetro adicional presenta una zona de transición, zona T, entre la zona 1 y 2. La morfología de la zona T se caracteriza por granos columnares con los límites de granos densos y una alta densidad de dislocaciones. A baja presión, la zona T es asciende con respecto a la zona 1, ya que el aumento de la energía de bombardeo que inciden mejora la movilidad superficial, haciendo que la estructura sea más densa. Tenga en cuenta que la zona 2 (y 3) no son casi afectada por la incorporación de el parámetro de presión de gas, ya que la temperatura homóloga es suficientemente alta para la sustancial activación térmica de la difusión superficial [2].

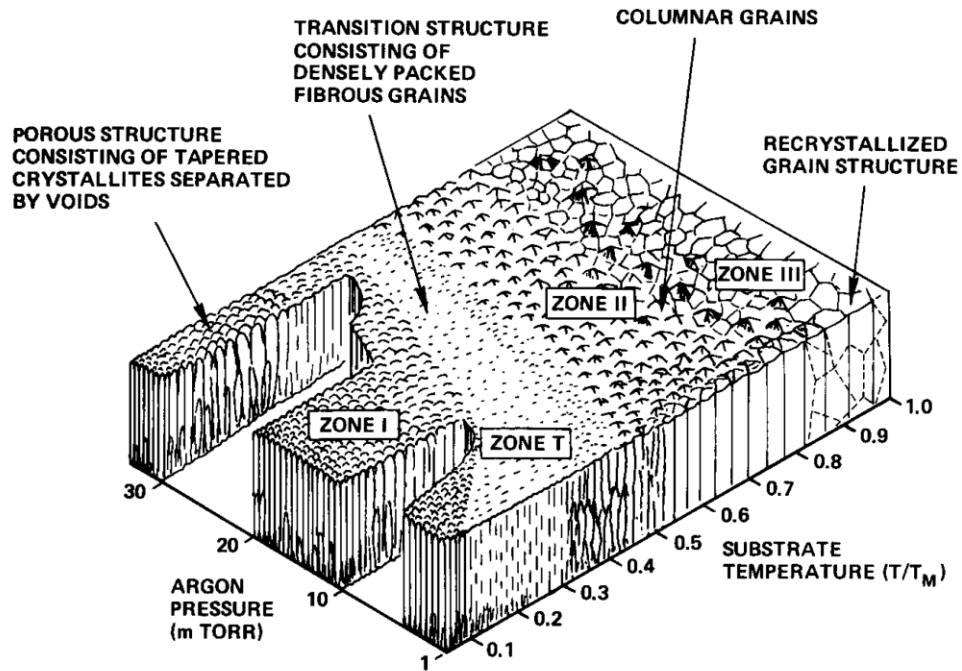


Figura 1.7 Influencia de la temperatura del sustrato y la presión de Ar en la microestructura de los recubrimientos metálicos por pulverización catódica, John A. Thornton [30].

Con el fin de incorporar los efectos de bias-sputtering en la estructura de películas delgadas, Messier [31] propuso un modelo más revisado de zonas. La aplicación de un potencial negativo al sustrato (V_s) aumenta el sputtering en la película, que es esencialmente similar a lo que también se puede lograr mediante la reducción de la presión de gas como se mencionó anteriormente. Así, el diagrama de zonas de Messier, Figura.1.8 es casi idéntica a la del diagrama de las zonas de Thornton (Figura 1.7.) con la presión de gas reemplazado por el bias sustrato.

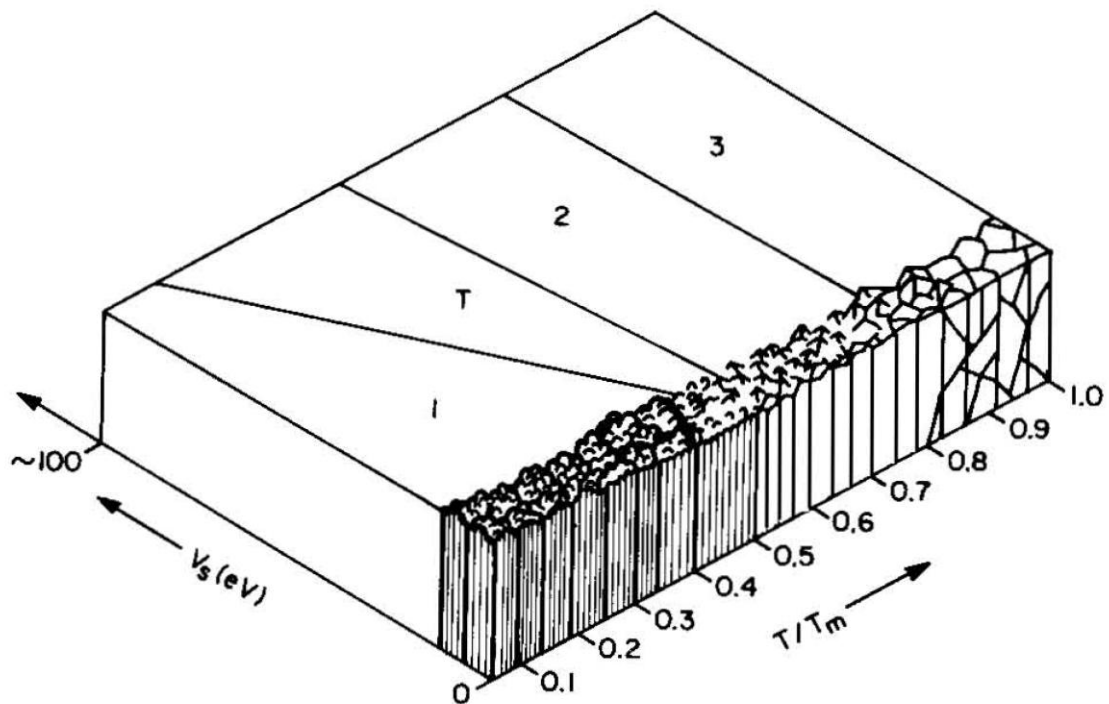


Figura 1.8 Películas gruesas muestra los efectos de ambos bombardeo y la movilidad inducida térmicamente, R. Messier [31].

Los modelos actuales de zonas son una guía semicuantitativa para la expectativas de evolución estructural en función de las variables de depósito para películas depositadas físicamente. Aunque el modelo de zona se basó originalmente en recubrimientos metálicos depositados por magnetron sputtering, las características generales encontradas son bastante universales. Sin embargo es importante señalar que el desarrollo de este tipo de modelos o diagramas para una clase específica de materiales se basa en suposiciones con respecto a las condiciones de procesamiento específicas, tales como contenido de impurezas, la tasa de recubrimiento, etc. Por lo tanto, se debe esperar alguna variación con respecto a las temperaturas homólogas asociados con las transiciones entre diferentes zonas estructurales [24].

1.5 Recubrimientos Duros

Los recubrimientos duros se están utilizando con éxito para la protección de los materiales y, particularmente, para mejorar la vida de las herramientas de corte desde los años 1970. Tanto el proceso tecnológico de su producción y de sus propiedades, es decir, la dureza, el desgaste y resistencia a la oxidación, sin embargo, están siendo continuamente mejoradas. En cuanto a la dureza, los recubrimientos se dividen generalmente en dos grupos: (1) recubrimientos duros que tienen una dureza < 40 GPa, y (2) los recubrimientos superduros que tienen una dureza > 40 GPa [32,33].

Por lo tanto los recubrimientos nanoestructurados han atraído recientemente un interés creciente por las posibilidades de sintetizar materiales con propiedades físico y químicas únicas. Hay muchos tipos de modelos de diseño para recubrimientos nanoestructurados, tales como recubrimientos de nanocompuestos, recubrimiento multicapa, recubrimiento superred, etc. Los diseños de recubrimientos nanoestructurados necesitan consideración de muchos factores como, el volumen de la interfaz, tamaño de los cristalitas, el grosor de una sola capa, la superficie y la energía interfacial, la textura, el esfuerzo y la tensión epitaxial, etc., todos los cuales dependen en gran medida de la selección de materiales, métodos de depósito y parámetros del proceso.

El bulk del material, endurecimiento límite del grano, es una de las posibilidades de mejora de la dureza. Lo mismo es cierto para películas o recubrimientos. Con una disminución en el tamaño de grano, la multiplicación y la movilidad de las dislocaciones son obstaculizadas, y la dureza de los materiales aumenta de acuerdo a la relación del 'Hall-Petch' [34,35]. Este efecto es especialmente prominente para el tamaño de grano hasta decenas de nanómetros. Sin embargo, el movimiento de la dislocación, que determina la dureza y la fortaleza del bulk del material, tiene poco efecto cuando el tamaño de grano es menor 10 nm aproximadamente [36].

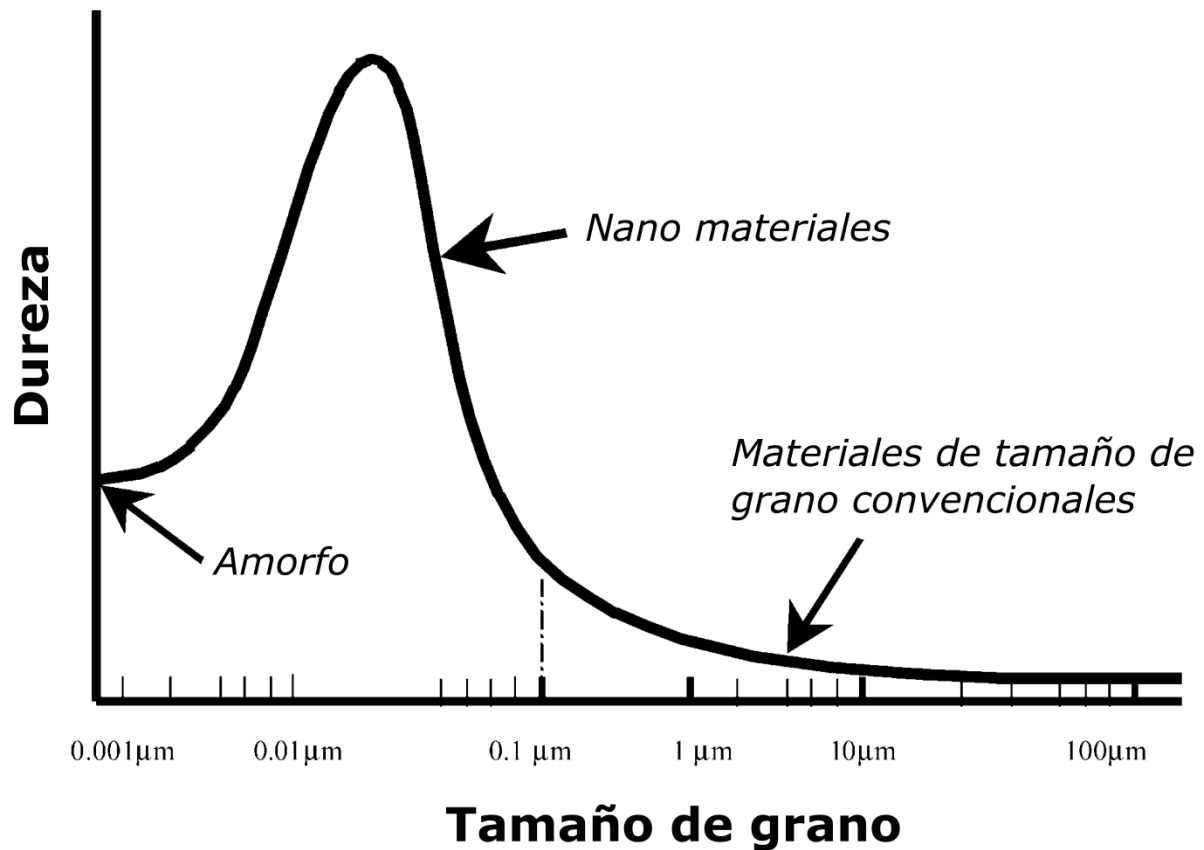


Figura 1.9 Dureza de un material en función del tamaño de grano[36].

La dureza de recubrimientos de superred es mayor que la de los materiales de los componentes individuales de la bicapa, por ejemplo, $H_{TiN/NbN} \approx 52 \text{ GPa}$, $H_{TiN} = 21 \text{ GPa}$, $H_{NbN} = 14 \text{ GPa}$. Esta mejora de la dureza es un fenómeno muy complejo. A pesar de esto, ya se han desarrollado varios modelos que explican el fortalecimiento de las multicapas. El modelo de Shinn muestra que se requiere (i) una diferencia en el módulo de elasticidad entre los dos materiales de la capa para aumentar la dureza de la película superred, y (ii) la capa coherencia en la interfaz entre las dos capas tiene sólo un efecto menor [33].

El énfasis principal se pondrá en los recubrimientos de multicapas de TiN. En la siguiente sección se trata sobre la estructura y propiedades principales de materiales duros como los nitruros.

1.5.1 Recubrimiento de Multicapas

Los recubrimientos de multicapas demuestran una mejor dureza ($H_{Multicapa}$) en comparación con las monocapas, según la ecuación sugerida:

$$H_{Multicapa} = \frac{H_A t_A}{\Lambda} + \frac{H_B t_B}{\Lambda} \quad (1.2)$$

donde H_A , H_B son las durezas de los materiales respectivos y Λ es espesor de la bicapa [37]. Entre las multicapas de nitruros/nitruros de transición han atraído mucha atención últimamente debido a sus sustanciales mejoras de resistencia y dureza. Esta dureza es comparable a la de cúbico-BN y es la segunda más pequeña que el diamante. Varios estudios de recubrimiento han revelado que muchos multicapas de nitruro (TiN/TaN [37,38], TiN/AlN [39] y TiN/Nb [40]) pueden superar el TiN de una sola capa en términos de dureza y resistencia al desgaste [41–44].

1.5.2 Propiedades Generales de Nitruro de Titanio (TiN)

El Nitruro de Titanio (TiN) tiene un interesante de color dorado, extrema dureza y resistencia a la corrosión. Algunas propiedades del TiN comparadas con el Ti se ven en la Tabla 1.1. Un importante punto en el proceso de pulverización catódica es la formación de películas de nitruro, el control del gas reactivo, como el gas N_2 , que mediante presiones parciales se requiere mantener la estequiometría de la película. El rango estequiométrico de Ti:N, que es posible en una película de "TiN" puede verse examinando el diagrama de fase. Donde fases de equilibrio sólidas del sistema Ti-N (Fig. 1) son (1) la solución terminal sólida cph, (αTi), basados en Ti debajo de 800 °C con una amplia gama de composiciones; (2) la solución terminal sólida de bcc, (βTi), basado en Ti por encima de 882 °C también con una amplia gama de composiciones; (3) la fase tetragonal Ti_2N , también llamado Ti_2N (β), ϵ o fase γ , con una pequeña gama de composición de cerca de 33,3% at. N; (4) la fase fcc TiN (también llamado δ , TiN_{1-x} , o TiN_x), con una amplia gama de composiciones; y (5) la fase δ de bct, también llamado Ti_2N (α), con una pequeña gama de composiciones cerca de 37,5% at. N.

Tabla 1.1 Propiedades Físicas de Ti y TiN

Propiedades	TiN	Ti
Estructura	fcc (NaCl)	hcp
Espacio de Grupo	Fm3-m	P63/mmc
Color	Dorado	Gris
Densidad	5.40 g/cm ³	4.54 g/cm ³
Punto de fusión	2950 °C	1940 °C
Expansión térmica	9.36x10 ⁻⁶ /K	11x10 ⁻⁶ /K
Dureza Vickers	21 GPa	0.55 GPa

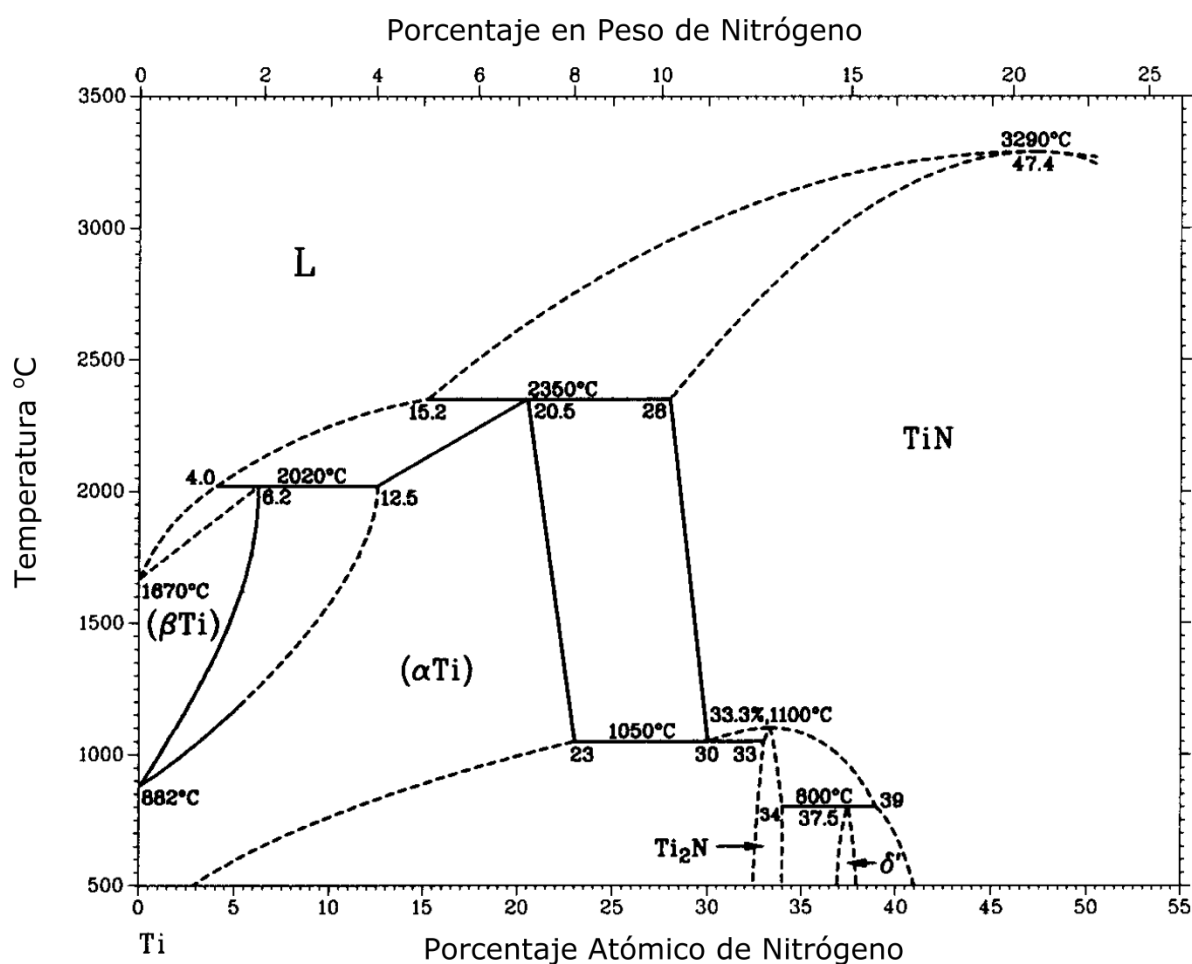


Figura 1.10 Diagrama de fase de Ti-N [45].

1.5.3 Nitruro de Tántalo (TaN)

La Figura 1.11 muestra el diagrama de fases Ta-N obtenido por K. Frisk, mediante análisis termodinámico basado en J. Gatterer, y datos de límites de fase y termodinámicos más recientes. Los datos de la estructura cristalina Ta-N se dan en la Tabla 1.2 [46].

Tabla 1.2 Estructura cristalina de Ta-N

Propiedades	Ta	Ta ₂ N	δ	TaN
Composición (N %)	0-10.5	23-33	41.5 - 50	50
Espacio de Grupo	<i>Im$\bar{3}m$</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	<i>P6/mmm</i>

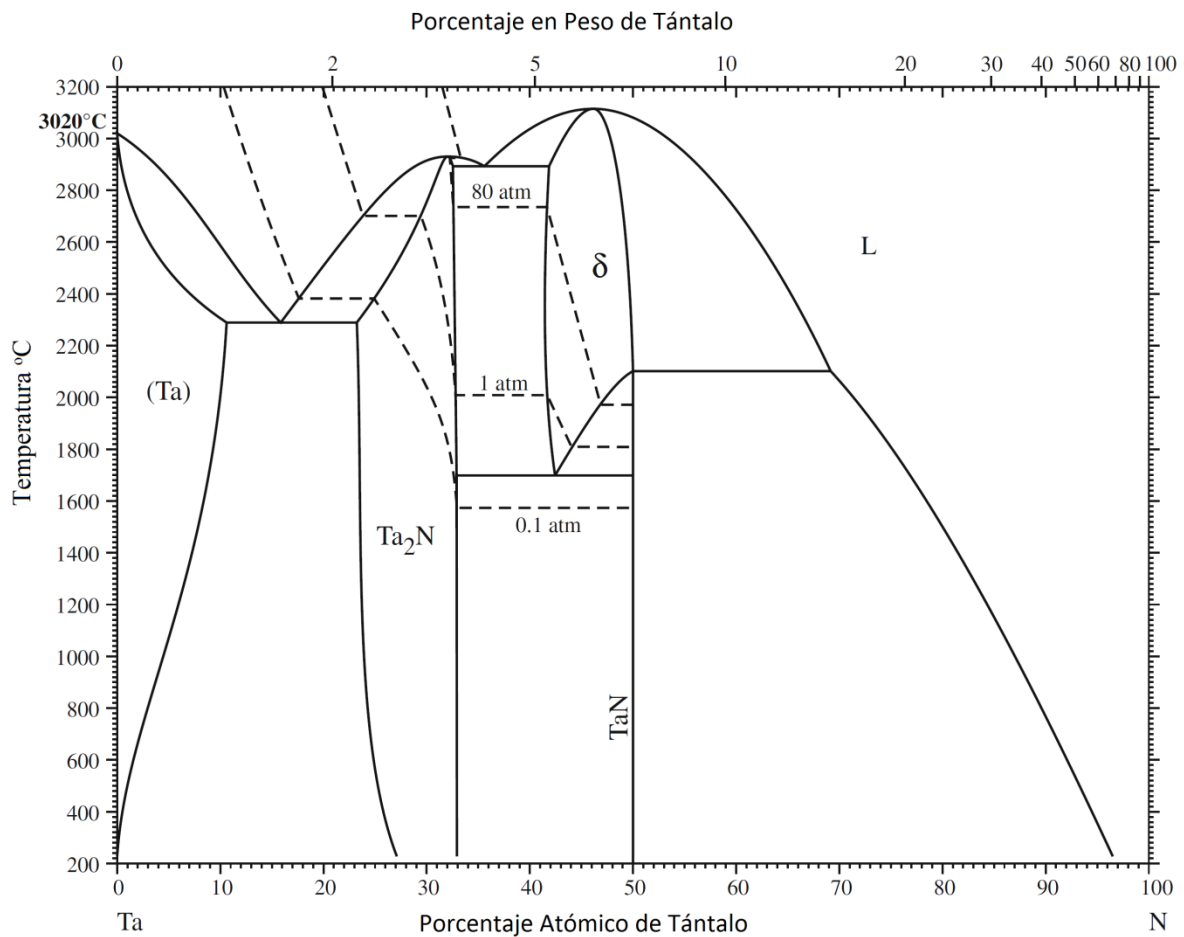


Figura 1.11 Diagrama de fase de Ta-N [46].

2 MÉTODO EXPERIMENTAL

Para este trabajo se desarrolló un método experimental donde se depositaron películas de nitruro de titanio (TiN), nitruro de aluminio (AlN), nitruro de niobio (NbN), nitruro de tantalio (TaN) y multicapas alternadas de TiN/AlN, TiN/NbN y TiN/TaN, utilizando la técnica DC magnetron sputtering reactivo con voltaje negativo (bias) aplicado al sustrato como se hablará en detalle en este capítulo. Para la caracterización de nuestras películas se emplearon diversas técnicas como Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía dispersiva de Rayos X (EDS) and Espectroscopía de Electrones Auger (AES), microdureza y nanoindentación, las cuales son descritas de manera general a lo largo de este capítulo, ya que estas técnicas nos sirvieron para determinar las propiedades, morfológicas, estructurales y mecánicas de dichas películas. Debemos resaltar que las técnicas de caracterización nos brindaron información valiosa para comprender los resultados obtenidos.

2.1 Descripción del Sistema DC Magnetron Sputtering usado

El sistema consta de una cámara de acero inoxidable, sus dimensiones son de 55cm de diámetro por 50 cm de altura, dentro de ella hay tres cañones (sputter guns) del tipo magnetron sputtering que está refrigerada por agua, estos cañones poseen receptáculos para el sostenimiento de los cátodos o targets, para generar la diferencia de potencial entre los cátodos usamos una fuente Figura 2.1. Para generar el vacío usamos una bomba mecánica que está conectada en serie con dos bombas turbomoleculares, cabe hacer notar que dichas bombas turbomoleculares trabajan en paralelo, para la medición del vacío generado usamos medidores de alta y baja presión (Pirani, Penning cátodo frío).

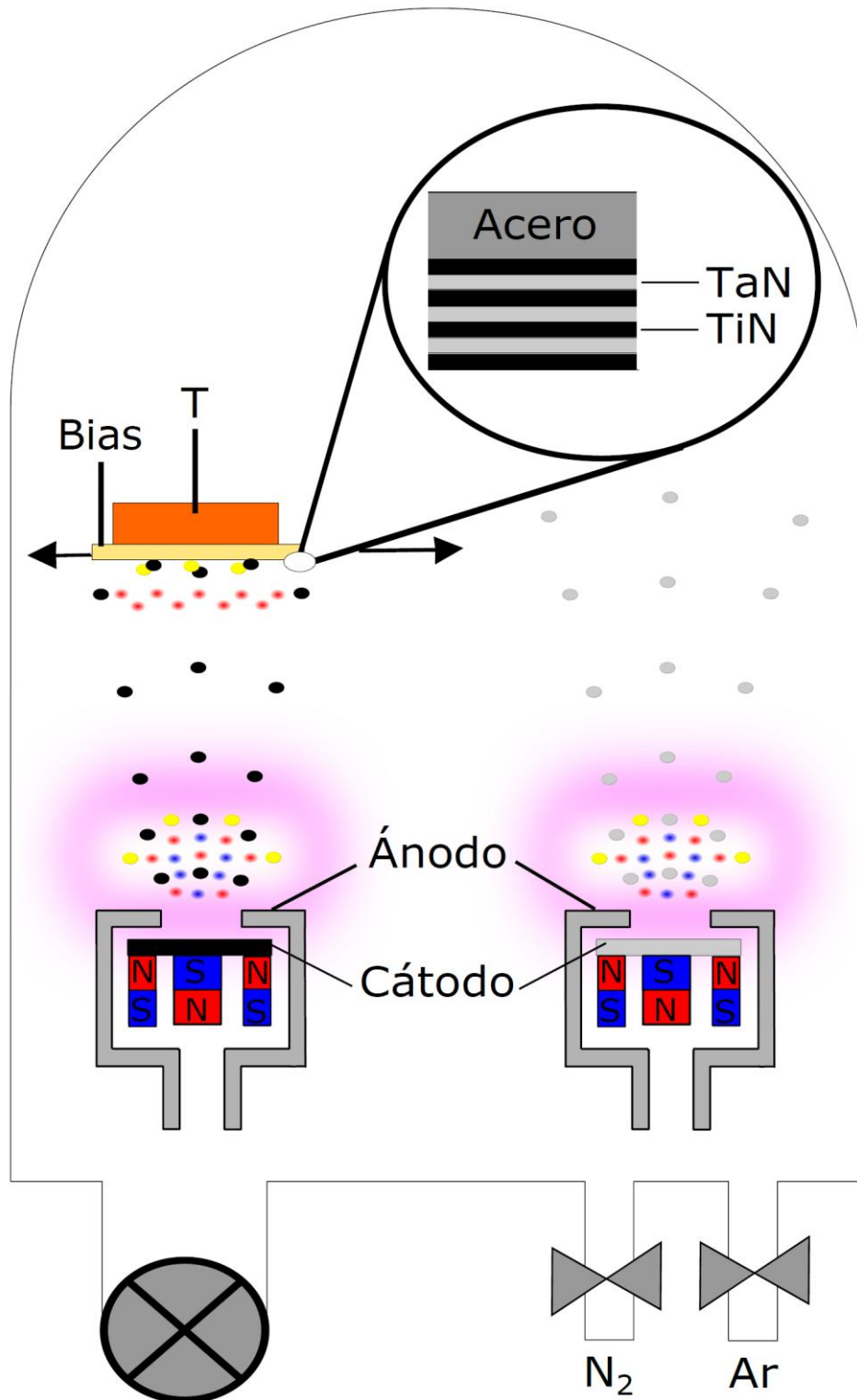


Figura 2.1 Sistema experimental de sputtering en Laboratorio.

Dentro de la cámara de vacío usamos un brazo móvil que sostiene a los sustratos, cabe resaltar que los targets están ubicados en la parte inferior de la cámara y son fijos, ahora para

calentar los sustratos usamos un filamento de micrón o tantaló (heater), la temperatura es medida por una termocupla tipo J. La fuente que alimenta el filamento está conectada al voltímetro que mide la temperatura y aun circuito controlador, de modo que es posible estabilizar la temperatura de los sustratos a la temperatura deseada entre 300 y 400 °C.

La cámara tiene dos ingresos para gases: una para argón y la otra para un gas reactivo. En nuestra tesis el gas reactivo usado ha sido siempre nitrógeno. La presión de fondo típica es de 6×10^{-6} mbar.

2.2 Detalles Experimentales.

En el Laboratorio de Sputtering de la Universidad Nacional de Ingeniería, se recubrieron películas delgadas de TiN, AlN, NbN, TaN y multicapas de TiN/AlN, TiN/NbN y TiN/TaN, sobre sustratos de Silicio (100), acero HSS utilizando la cámara de alto vacío de magnetron sputtering.

Se utilizó dos cañones del magnetron sputtering de tres pulgadas de diámetro (7.6 cm), dos fuentes d.c, sistema de bombeo turbomolecular, medidores de alta y baja presión, sistema de calentamiento, tiene un eje giratorio el cual permite girar el sustrato de esta manera producir las multicapas.

Los cuatro blancos utilizados son Titanio, Aluminio, Niobio y Tántalo, los cuales consisten en discos de tres pulgadas de diámetro y 4mm de espesor y 99.999% de pureza. La cámara de deposición fue evacuada a una presión base de 6×10^{-6} mbar. Se utilizó una presión de 3.5×10^{-4} mbar para el Nitrógeno y una presión de trabajo de 5.6×10^{-3} mbar (Argon + Nitrógeno). Durante los recubrimientos el sustrato se calentó a 400°C y se aplicó un bias de -100V. El blanco fue sometido a pre-sputtering durante 2 minutos con una corriente de 600mA para el Ti y 300mA para los blancos de Al, Nb y Ta iguales condiciones se emplearon durante el proceso de recubrimiento en el caso de las multicapas. El blanco se encuentra a 8 cm de distancia del sustrato.

El proceso de recubrimiento para las bicapas de Ti/TiN, Al/AlN, Nb/NbN y Ta/TaN, se llevó a cabo bajo el depósito continuo de Ti, Al, Nb y Ta con una corriente de 600mA. Para dar lugar a la formación de TiN, AlN, NbN y TaN con presión de trabajo constante.

En el desarrollo de las multicapas alternadas de TiN/AlN, TiN/NbN y TiN/TaN, se llevó a cabo bajo un sistema de rotación del sustrato que permitió situar dichos sustratos de frente a cada blanco, en intervalos de tiempos de cinco minutos para el Ti y un minuto para Al, Nb y Ta, se repitió el proceso hasta que se obtuvo veinte capas de TiN y diecinueve capas para los

otros nitruros. El proceso siempre se inicia con un recubrimiento de una capa de adherencia de titanio por 2 minutos de sputtering.

Los recubrimientos se realizaron sobre silicio (001) y acero HSS. Fueros limpiados en un sistema de ultrasonido, inmersos en una secuencia de etanol durante 3 min por cada ciclo.

En la Figura 2.1 se presenta una fotografía del arreglo experimental en el laboratorio de Sputtering.

La Tablas 2.1 resumen las condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de recubrimiento del bicapa de Ti/TiN, Al/AlN, NbN yTa/TaN. La Tablas 2.2 describen las condiciones de deposición para los recubrimientos multicapas TiN/AlN, TiN/NbN y TiNTaN.

Tabla 2.1 Condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de sputtering de las monocapas.

Condiciones Experimentales			
Monocapa	Gas Utilizado	Corriente aplicada al blanco	Tiempo de sputtering
Al	Ar	600mA	2 minutos
AlN	Ar + N ₂	600mA	10 minutos
Nb	Ar	600mA	2 minutos
NbN	Ar + N ₂	600mA	1 hora
Ta	Ar	600mA	2 minutos
TaN	Ar + N ₂	600mA	1 hora
Ti	Ar	600mA	2 minutos
TiN	Ar + N ₂	600mA	1 hora

Tabla 2.2 Condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de sputtering del multicapas.

Condiciones Experimentales			
Multicapa (TiN/AlN)	Gas Utilizado	Corriente aplicada al blanco	Tiempo de sputtering
Ti	Ar	600mA	2 minutos
TiN	Ar + N ₂	600mA	5 minutos
AlN	Ar + N ₂	300mA	1 minutos
Multicapa (TiN/NbN)			
Ti	Ar	600mA	2 minutos
TiN	Ar + N ₂	600mA	5 minutos
NbN	Ar + N ₂	300mA	1 minutos
Multicapa (TiN/TaN)			
Ti	Ar	600mA	2 minutos
TiN	Ar + N ₂	600mA	5 minutos
TaN	Ar + N ₂	300mA	1 minutos

2.3 Técnicas de Caracterización

2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido ha sido usado para examinar las huellas de las indentaciones. Dado que trabajamos con superficies conductoras no fue necesario depositar películas de oro o grafito.

El equipo usado fue el Quanta S600 que consta con un de barrido en energía de 0.4 hasta 40 keV, una corriente de 1 mA y una resolución de 0.1 μ m a 30 kV, permitió efectuar una cuantificación de la composición química de los recubrimientos depositados de TiN/AlN, TiN/NbN y TiN/TaN.

2.3.2 Análisis de Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos x es una técnica experimental para abordar todas las cuestiones relacionadas con la estructura cristalina de los sólidos, incluyendo constantes de red y la geometría, la identificación de materiales desconocidos, la orientación cristalina individual, y la orientación preferencial de los policristales, estrés, etc. Esta información es fundamental en el estudio de nanoestructuras [47] .

Por medio de esta técnica experimental se pueden identificar las fases existentes en una película delgada como TiN, TaN, NbN y AlN. Al comparar el espectro obtenido con los espectros de cristales almacenados en la base de datos existente (tabla 2.6), se identifican las correspondientes fases con la condición previa del conocimiento de la composición química del recubrimiento.

Si se conoce el ángulo de incidencia de los rayos X para los respectivos picos, la longitud de onda del rayo incidente y mediante la ayuda de la ecuación de Bragg [3] es posible calcular las distancias interplanares del respectivo cristal y mediante una regresión lineal determinar las constantes de la celda unitaria del cristal, cuyos valores son particulares para cada elemento. Medición del valor medio del ancho de los picos y la intensidad del rayo X determina el tamaño de grano de la estructura.

El equipo utilizado para realizar la difracción de rayos x de las muestras ha sido un difracfratometro Phillips diffractometer Xpert 2000. Utiliza una fuente de radiación Cu K α de longitud de onda de 0.15406 nm. Las condiciones de trabajo fueron una diferencia de potencial de 40kV y una intensidad de corriente de 30mA, con un tiempo de interacion de 3

segundos a intervalos de 0.04° (2θ) de un modo continuo, desde 5° a 70° (2θ) (Bragg-Brentano)

En el presente estudio, la identificación de las fases y la indexación de los difractogramas se hicieron por comparación de las fichas cristalográficas relevantes de Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), dado que se conocía aproximadamente cual sería el producto resultante. Las fichas usadas para la comparación se detallan en la Tabla 2.6.

Tabla 2.3 Fichas ICSD usadas para la identificación de las fases cristalográficas.

Ficha ICSD	Fase Cristalografica
98-431-3203	Al_4
98-016-3952	Al_1N_1 (Aluminium Nitride)
98-004-1586	N_1Nb_1 (Niobium(III) Nitride)
98-005-3793	Ta_1 (Tantalum)
98-064-4704	N_1Ta_1 (Tantalum Nitride (1/1))
98-008-2789	Al_1N_1 (Aluminium Nitride - 3c)
98-016-7868	N_1Nb_1 (Niobium Nitride (1/1))
98-064-4783	N_1Ti_1 (Titanium Nitride (1/1))

En este trabajo, el valor de tamaño medio de grano (τ) se calculó según la fórmula de Scherrer

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad (3.1)$$

aquí B es el anchura del pico máximo y K una constante que depende de la forma cristalitas (0,9 valor que utiliza en este trabajo). El análisis de los picos se determinó aproximándolos una curva Lorentziana a los espectros de difracción.

2.3.3 Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS).

La Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) se utiliza través de un Microscopio Electrónico de Barrido. Este método determina la composición química local por medio de haz de electrones interconectados a SEM, donde el haz de electrones sirve para excitar rayos X característicos de cada átomo (Apéndice A). Donde el radio y la profundidad del volumen excitado es relativamente grande (-micras), intervienen en la medición, tanto el sustrato como la película depositada lo que dificulta la cuantificación de la medición. Las composiciones químicas se determinaron mediante el uso de factores de Cliff-Lorimer tabulados. El valor composición química considerado es un promedio de al menos 5 mediciones. La precisión de los resultados es de $\pm 0.1\%$ [3].

El equipo (Quantum S600) consta con un de barrido en energía de 0.4 hasta 40 keV, una corriente de 1 mA y una resolución de $0.1\mu\text{m}$ a 30 kV, permitió efectuar una cuantificación de la composición química de los recubrimientos depositados de TiN/AlN, TiN/NbN y TiN/TaN.

2.3.4 Espectroscopia electrónica Auger (AES)

En general, la cuantificación de la composición de una muestra a partir de su espectro auger se basa en suponer la existencia de una relación lineal entre la composición atómica fraccional y la intensidad de los picos auger. Si se toma como caso de estudio una aleación homogénea, con variaciones lineales espectrales I , el cálculo de la concentración atómica de cada elemento se calcula según la ecuación:

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_{j=1}^n (I_{ji}/S_j)} \quad (3.2)$$

siendo S_i el factor de sensibilidad para cada elemento i y I_i el valor de intensidad del pico para cada elemento i . Este método contiene una serie de aproximaciones que pueden conducir a errores estimables en los resultados. Sin embargo, es prácticamente habitual, dado que es apropiado para casos de análisis rutinario de muestras similares, donde las condiciones del experimento son caso idénticas para todas las muestras.

En el trabajo experimental se llevó a cabo con el espectrómetro Auger que cuenta principalmente con un haz primario de electrones, un analizador de dichos electrones y un sistema de ultra vacío. Las muestras son introducidas en una cámara de vacío, previamente

pegamos la muestra al portamuestras de aluminio con una pintura de carbono, de tal forma de no aislarlo eléctricamente durante el análisis, quedando fija al portamuestras se introduce a una cámara de intercambio esta evacúa la presión gracias a la bomba rotatoria Leybold Trivac D4B (velocidad de evacuación 1.1 l/s) dentro de la cámara es posible erosionar la superficie (sputtering) para limpiar la muestra con iones de argón, esto puede tardar aproximadamente una hora.

2.3.5 Espectroscopia óptica de emisión de descarga luminiscente (GDOES)

La espectroscopía GDOES fue realizada en los laboratorios de HORIBA Longjumeau Francia, los parámetros de operación del Horiba GD-Profilier 2 fueron:

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

Potencia RF: 35 W. La optimización de la potencia tiene en cuenta la velocidad de análisis, la tasa de pulverización catódica (sputtering) y el efecto sobre la muestra, en particular que tan frágiles o sensibles al calor sean.

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

Por este método se puede determinar la composición en porcentaje de masa y porcentaje atómico, de cada capa y verificar el espesor de cada capa [48].

2.3.6 Microindentación

La dureza para nuestros recubrimientos de TiN, AlN se midió bajo el método de Vickers. En este caso el equipo de medida consta de un indentador con punta de diamante cuya geometría es una pirámide regular de base cuadrada y 4 caras con una apertura de 136° entre caras opuestas utilizando una carga de 5 gf, 10gf, 50gf y 100gf. Según la norma (DIN 50 -133) se define la dureza Vickers como la relación de la carga aplicada con respecto al área superficial de la huella dejada sobre la superficie de la muestra en cuestión, después de liberar la carga y que se expresa por la ecuación

$$HV = 0.1891 \times \frac{F}{d^2} \quad (3.3)$$

F = carga aplicada en (gf) y d = diagonal presente en la huella dada en (mm).

El tiempo de aplicación de la carga es de 25 segundos. Las condición se cumple, cuando el espesor del la muestra, es superior a 4 micras. Dado que el acero N678 tiene un espeso del orden de ~2cm cumple con esta condición.

2.3.7 Nanoindentación

Pruebas de indentación están entre los medios más comúnmente aplicado de ensayo de las propiedades mecánicas de los materiales, especialmente la dureza. La dureza de un material depende de su resistencia a deformarse plásticamente, y por lo tanto se puede medir mediante técnicas de indentación, que además permite la medición del módulo de Young. La descripción se basa en el método ampliamente utilizado de Oliver y Pharr [49] , que ha sido aplicado en el análisis de los experimentos de nanoindentación realizados en este estudio.

Los ensayos de dureza se llevaron a cabo en el IST Fraunhofer en Alemania. La dureza y el módulo elástico se registraron para 500 indentaciones (matriz 5x5 multiplicada por 20) por muestra. Se calculó el promedio de los valores. La profundidad de indentaciones fue realizada a menos de 10% del espesor del recubrimiento, de modo que se evita el efecto de la dureza del sustrato subyacente. [50].

2.3.8 Corrosión Electroquímica

Un método para estimar la corriente de corrosión I_{corr} consiste en introducir la muestra en estudio en una solución electrolítica y construir una celda electrolítica como se muestra en la Figura 2.2 [51–54]. Se mide el potencial de equilibrio (E_{corr}) entre la muestra (electrodo de trabajo, ET) y el electrodo de referencia (ER). Con ayuda de un potenciostato y un contraelectrodo inerte se aplica la corriente necesaria para que el potencial del electrodo de trabajo vaya alcanzando sucesivos potenciales más positivos respecto al electrodo de referencia. El respectivo gráfico corriente vs potencial constituye la curva de polarización anódica. Similarmente se aplica la corriente necesaria para que ET vaya disminuyendo su potencial respecto a ER y se obtiene la curva de polarización catódica.

La extrapolación de los valores de corriente de ambas curvas (catódica y anódica) para el valor de $E = E_{\text{corr}}$ es la corriente de corrosión I_{corr} . Este método de estimación de la corriente de corrosión fue propuesto por U. R. Evans en 1932, razón por la cual al conjunto de curvas

de polarización catódica y anódica se llama diagrama de Evans. En la Figura 2.3 se muestra un típico diagrama de Evans. Se usa coordenadas logarítmicas para la corriente porque estas curvas obedecen a la Ley de Tafel

$$\Delta E = a + b \log i \quad (3.4)$$

La extrapolación se facilita aproximando la curva a sus respectivas rectas tangentes para valores pequeños de sobretensión. Estas rectas se llaman rectas de Tafel.

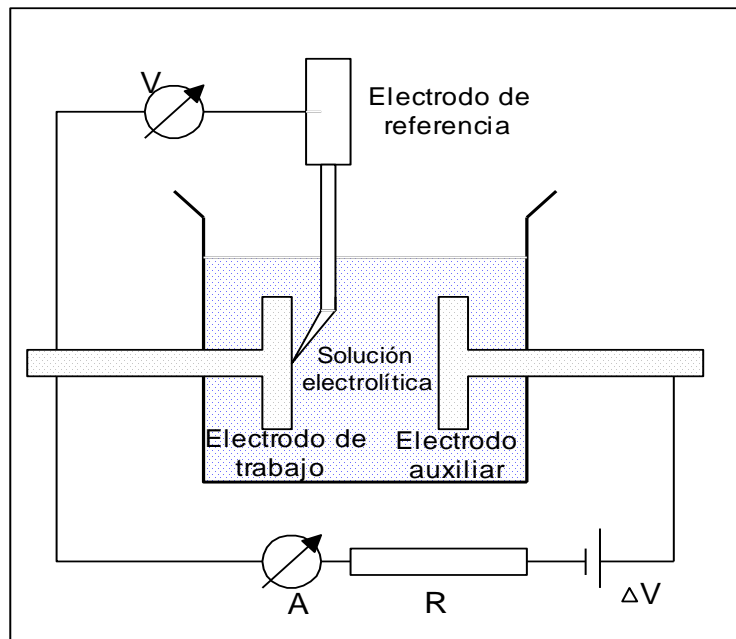


Figura 2.2 Esquema de una celda electroquímica, Arturo Talledo.

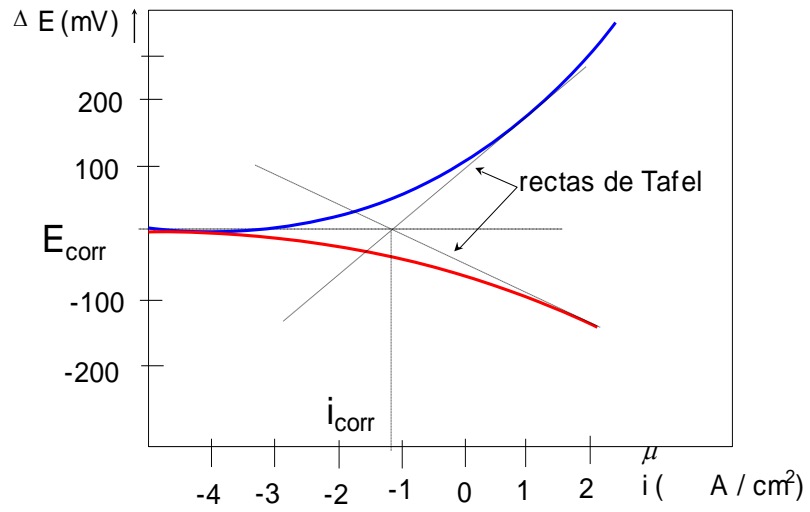


Figura 2.3 Esquema de una celda electroquímica, Arturo Talledo.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Análisis Estructural

3.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

3.1.1.1 Monocapas

La Figura 3.1 muestra el patrón de difracción de una muestra de recubrimientos de AlN. Los espectros de difracción de rayos X muestran la presencia de Aluminio (Al_4) de estructura cristalina FCC y grupo espacial fm-3m de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-431-3203 (Tabla 2.1). Se identificaron picos muy claros en $2\theta=38.61^\circ$, 44.89° y 65.36° , con orientaciones (111), (200), (202) respectivamente, con parámetros de red $a = 4.03 \text{ \AA}$ y tamaño de grano de 37.07nm. También se observa la presencia de Nitruro de Aluminio de estructura cristalina FCC y grupo espacial fm-3m de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-016-3952 (Tabla 2.1). Se identificaron un pico en $2\theta=48.104^\circ$, con orientación (002), con parámetro de red $a = 3.78 \text{ \AA}$ y tamaño de grano de 6.42nm.

La presencia de Aluminio (Al_4) se debe a la corriente que se usó de 600mA, que en caso el de las otras multicapas se usó 300mA. Esto provocó una mayor tasa de deposición y menor reacción con el nitrógeno. Se observa una orientación preferencial (002) para el AlN, con un tamaño de grano más pequeño.

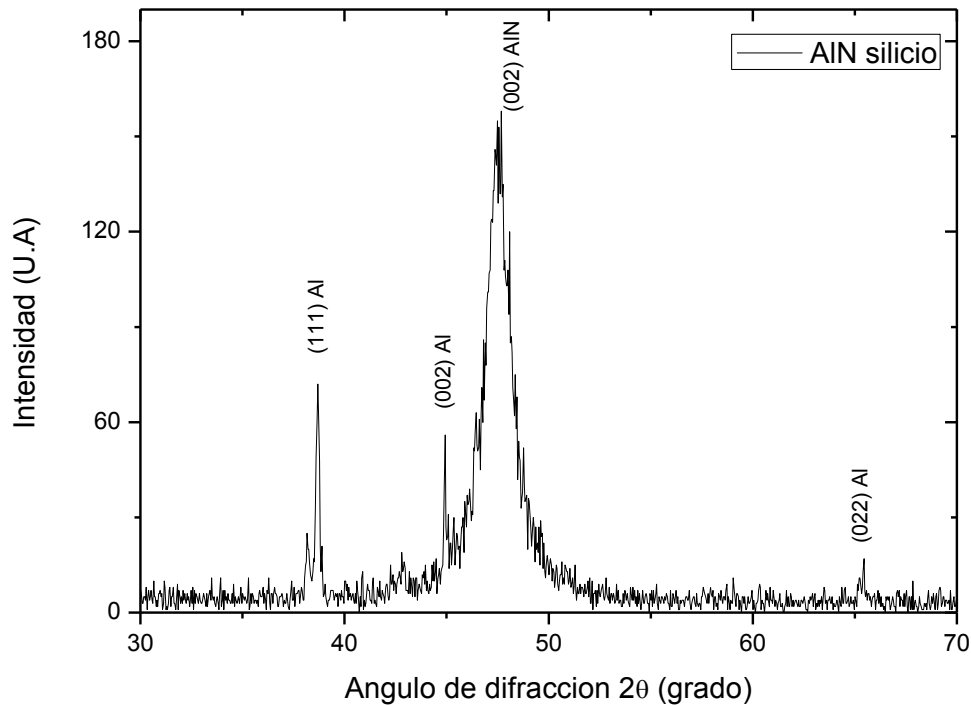


Figura 3.1 Difractograma XRD para una película de AlN.

La Figura 3.2 muestra el patrón de difracción del recubrimiento de NbN. Este difractograma muestra la presencia de Nitruro de Niobio de estructura cristalina FCC y grupo espacial $fm\bar{3}m$ de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-004-1586 (Tabla 2.1). Se identificaron picos muy claros en $2\theta=34.95^\circ$ y 40.58° , con orientaciones (111), (002) respectivamente, con parámetros de red $a = 4.44\text{\AA}$ y tamaño de grano de 6.11 nm.

En este caso sólo se observa NbN con dos orientaciones preferenciales de crecimiento (111) y (002). Los datos muestran una orientación preferencial similar (002) y un tamaño de grano similar al del AlN, pero más abundante, con respecto a la caracterización Auger. La reacción del nitrógeno con el Nb es más eficiente que en el caso del AlN. Nuestro patrón de difracción de NbN es comparable al obtenido por Zhang y también por Alén P [55,56].

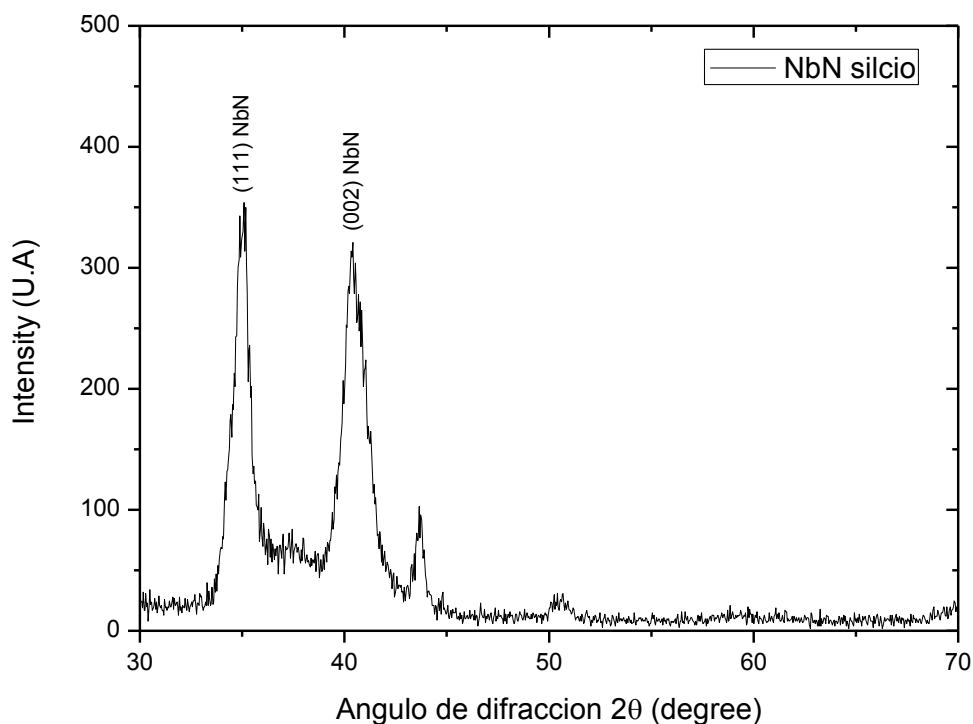


Figura 3.2 Difractograma XRD para una película de NbN.

La Figura 3.3 muestra el patrón de difracción de una muestra de recubrimiento de TaN. Este difractograma muestra la presencia de Tántalo (Ta_1) de estructura cristalina BCC y grupo espacial $Im-3m$ de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-005-3793 (Tabla 2.1). Se identificó un pico muy claro en $2\theta=38.79^\circ$, con orientaciones (011), con parámetros de red $a=3.28\text{\AA}$ y tamaño de grano de 3.07nm . También se observa la presencia de Nitruro de Tántalo de estructura cristalina FCC y grupo espacial $fm-3m$ de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-064-4704 (Tabla 2.1). Se identificaron picos en $2\theta=35.65^\circ$, 41.4° y 59.99° con orientación (111), (002) y (022) respectivamente, con parámetro de red $a=4.35\text{\AA}$ y tamaño de grano de 6.58nm . Estos resultados concuerdan con otros reportados en la literatura por T. Riekkinen y por C-S Shin [57,58].

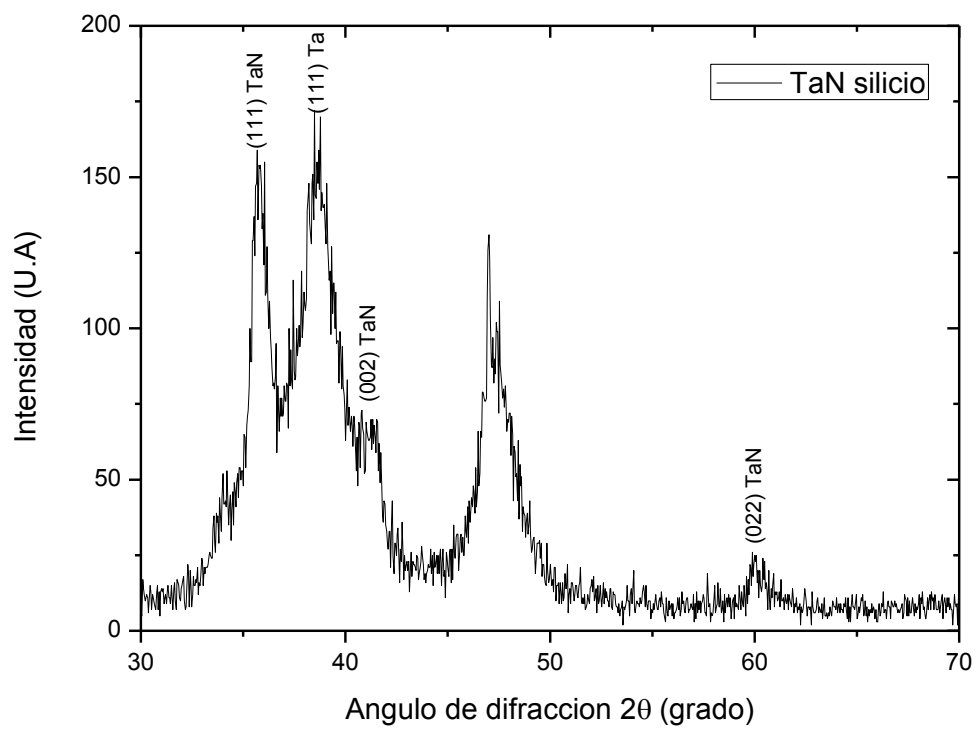


Figura 3.3 Difractograma XRD para una película de TaN.

3.1.1.2 Multicapas

La Figura. 3.4 muestra un difractograma de un recubrimiento multicapa de TiN/AlN, de 10 bicapas. El patrón de difracción muestra la presencia de Nitruro de Titanio de estructura cristalina FCC y grupo espacial $fm-3m$ de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-064-4783 (Tabla 2.1). Se identificaron picos en $2\theta = 36.59^\circ$ y 42.5° , con orientaciones (111) y (002), respectivamente, con parámetro de red $a = 4.25 \text{ \AA}$ y tamaño de grano de 11nm. También se observa la presencia de Nitruro de Aluminio de estructura cristalina FCC y grupo espacial $f-43m$ de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-008-2789 (Tabla 2.1). Se identificaron picos en $2\theta = 35.99^\circ$ y 60.6° , con orientación (111) y (022), con parámetro de red $a = 4.31 \text{ \AA}$ y tamaño de grano de 97.62nm. Luego se identificó el Aluminio (Al_4) de estructura cristalina FCC y grupo espacial $fm-3m$ de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-431-3202 (Tabla 2.1). Identificamos los siguientes picos $2\theta = 38.61^\circ$ y 65.36° , con orientaciones (111) y (002) respectivamente, con parámetro de red $a = 4.03 \text{ \AA}$ y tamaño de grano de 10.21nm. En la toma de picos hubo un corrimiento de 0.8° respecto a 2θ esto se debe al estrés y las deformaciones del ordenamiento. En este caso se observa el crecimiento de los granos de AlN debido a la menor tasa de deposición por este motivo el tamaño de granos de Al fue menor.

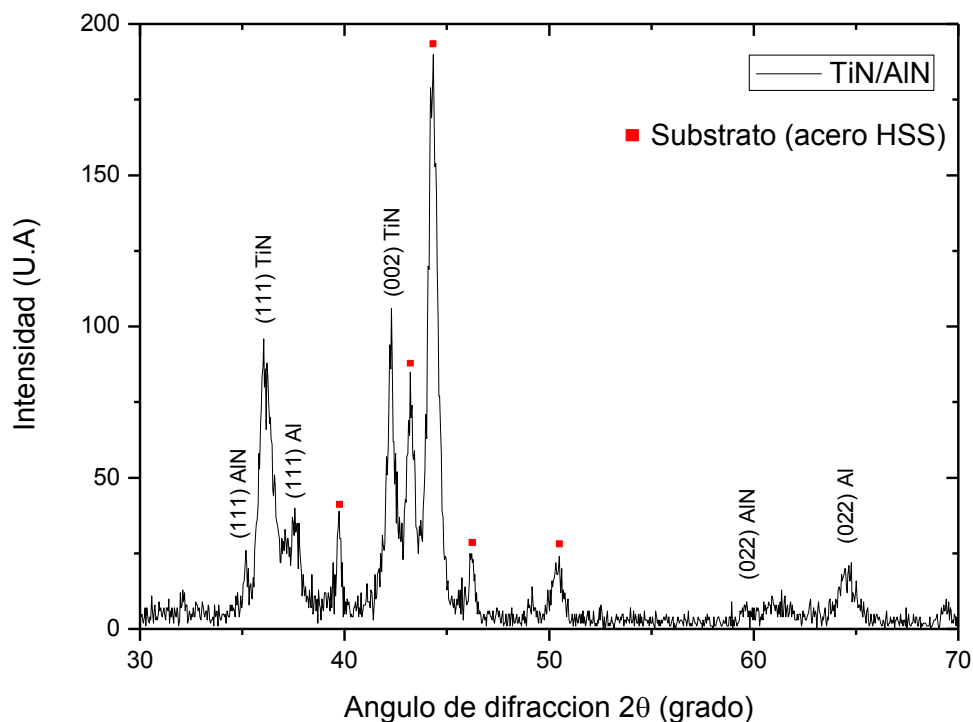


Figura 3.4 Difractograma de Rayos X para un sistema de multicapas TiN/AlN.

La Figura 3.5 muestra el patrón de difracción de un sistema de recubrimiento multicapas de TiN/NbN. El difractograma muestra la presencia de Nitruro de Titanio de estructura cristalina FCC y grupo espacial $fm-3m$ de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-064-4783 (Tabla 2.1). Se identificaron picos muy claros en $2\theta = 36.59^\circ$, con orientación (111), parámetro de red $a = 4.25 \text{ \AA}$ y tamaño de grano de 16 nm. También se observa la presencia de Nitruro de Niobio de estructura cristalina FCC y grupo espacial $f-43m$ de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-016-7868 (Tabla 2.1). Se identificó un pico en $2\theta=32.62^\circ$, con orientación (111), con parámetro de red $a= 4.75 \text{ \AA}$ y tamaño de grano de 7.43nm.

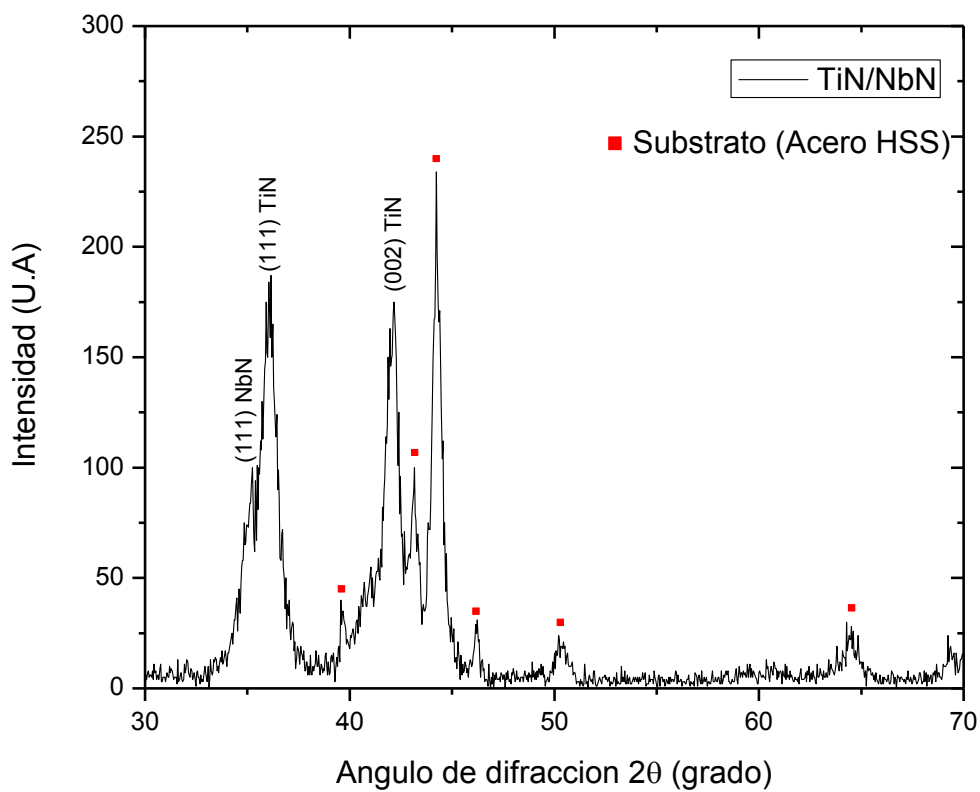


Figura 3.5 Difractograma de Rayos X para un sistema multicapas TiN/NbN.

La Figura 3.6 muestra el patrón de difracción de un sistema de multicapas de TiN/TaN. 20 capas de TiN y 19 capas de TaN intercaladas. El difractograma muestra la presencia de Nitruro de Titanio de estructura cristalina FCC y grupo espacial $fm-3m$ de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-064-4783 (Tabla 2.1). Se identificaron picos en $2\theta=36.59^\circ$ y 42.5° , con orientaciones (111) y (002), respectivamente, con parámetro de red $a=4.25 \text{ \AA}$ y tamaño de grano de 12.13nm. También se observa la presencia de Nitruro de Tántalo de estructura

cristalina FCC y grupo espacial $fm-3m$ de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-064-4704 (Tabla 2.1). Se identificaron un picos en $2\theta=35.65^\circ$ y 41.4° , con orientación (111) y (002), con parámetro de red $a = 4.35 \text{ \AA}$ y tamaño de grano de 8.22nm .

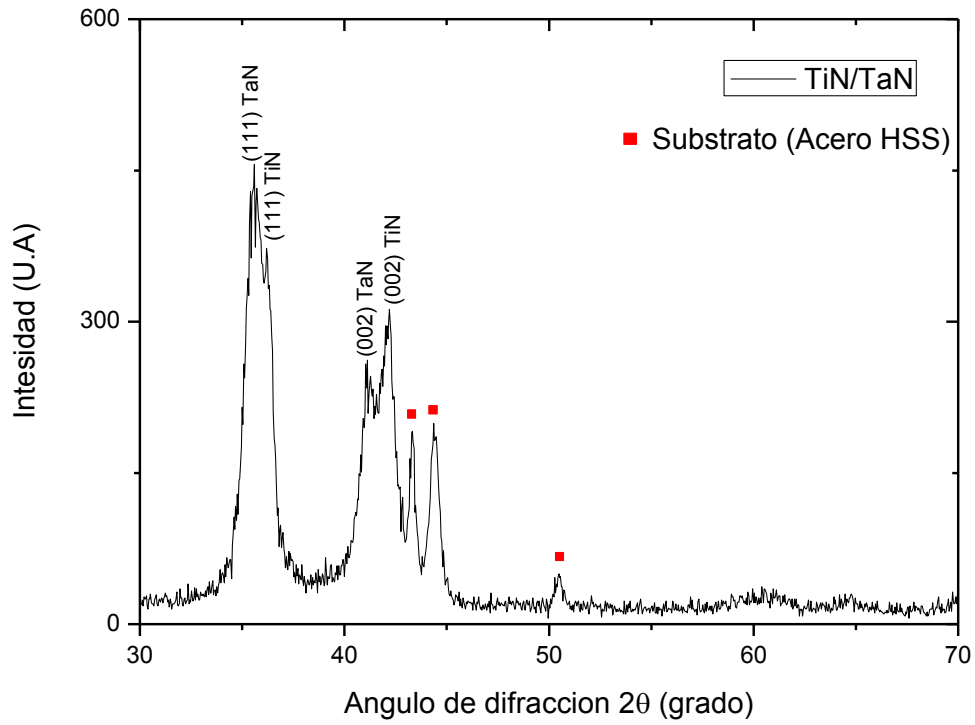


Figura 3.6 Difractograma Rayos X para un sistema multicapas TiN/TaN.

3.2 Análisis químico

En esta sección mostramos los resultados del análisis químico de nuestros recubrimientos por dos técnicas diferentes. Para monocapas usamos Auger Electron Spectroscopy (AES) y para multicapas usamos Espectroscopía de electrones dispersos (EDS). La razón es que AES da sólo información de la composición en la superficie (menos de 10nm de profundidad), mientras que EDS da información de los elementos hasta una profundidad de 1,0 micrón.

3.2.1 Espectroscopia electrónica Auger (AES)

La Figura 3.7 muestra el espectro de AES para una monocapa de nitruro de aluminio y la Tabla 3.1 las intensidades y los factores de sensibilidad de cada elemento [59].

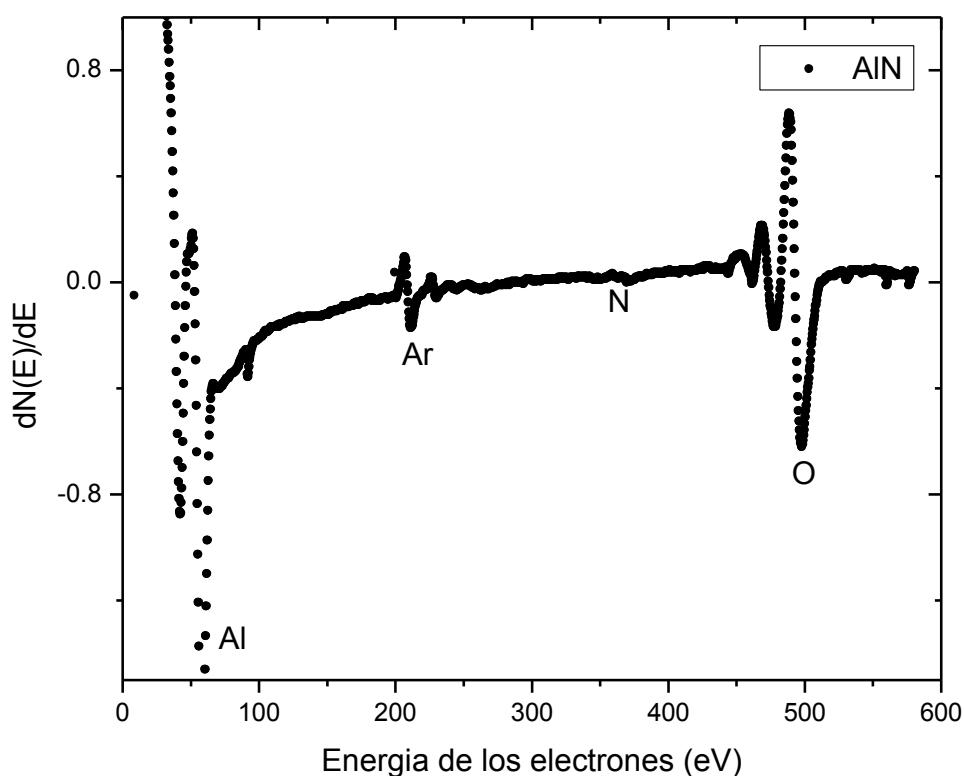


Figura 3.7 Espectro de AES de para la monocapa AlN.

Tabla 3.1 Intensidades y porcentajes atómicos AES de para la monocapa AlN.

Elementos	Intensidad	Factor de sensibilidad	Porcentaje atómico
Al	1.99	0.25	75%
Ar	0.216	1.10	1.84%
N	0.035	0.35	1%
O	1.231	0.51	23%

La presencia de Aluminio de en la superficie de la muestra se confirma en la Figura 3.7. En este caso los datos semicuantitativos mostraron un porcentaje de 73% de aluminio y 1% de nitrógeno. Este resultado supone poca reacción de nitrógeno con el aluminio a las condiciones del experimento (presión de trabajo).

La Figura 3.8 muestra el espectro de AES para una monocapa de nitruro de niobio y la Tabla 3.2 las intensidades y los factores de sensibilidad de cada elemento.

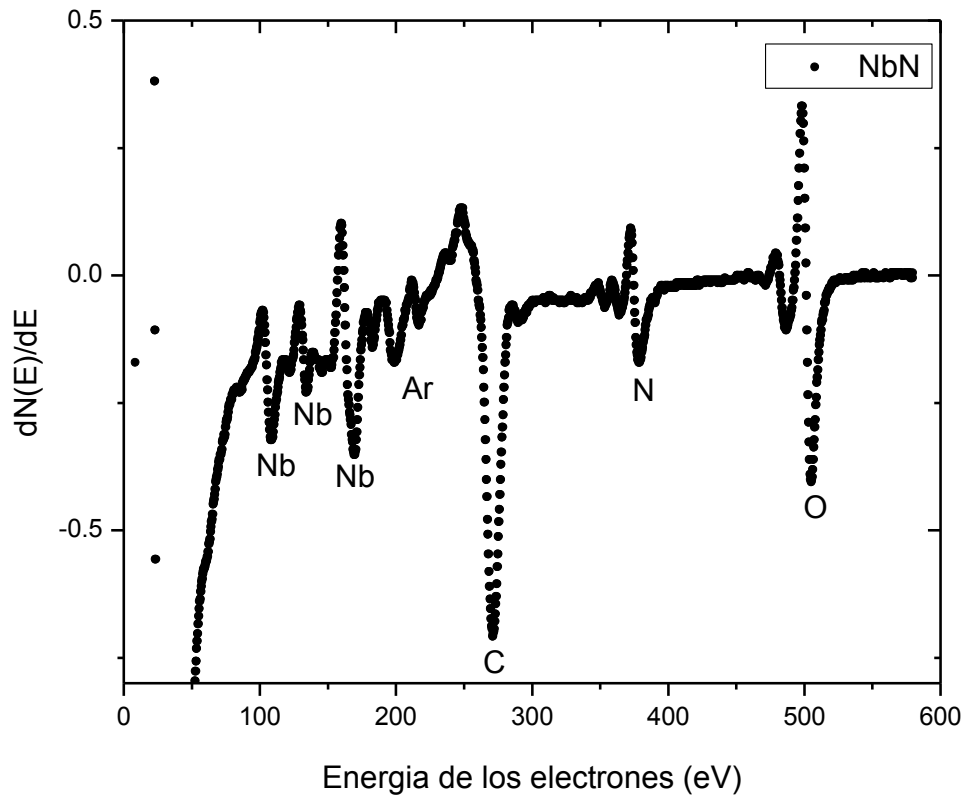


Figura 3.8 Espectro de AES de para la monocapa NbN.

Tabla 3.2 Intensidades y porcentajes atómicos AES de para la monocapa NbN.

Elementos	Intensidad	Factor de sensibilidad	Porcentaje atómico
Nb	0.45	0.27	19.39%
Ar	0.12	1.10	1.27%
N	0.26	0.35	9%
O	0.72	0.51	16%
C	0.84	0.18	54%

La presencia de niobio en la superficie de la muestra se confirma en la Figura 3.8. En este caso los datos semicuantitativos mostraron un porcentaje de niobio y 9% de nitrógeno. Este resultado mayor reacción de nitrógeno con el aluminio a las condiciones del experimento.

La Figura 3.9 muestra el espectro de AES para la monocapa de nitruro de tántalo y la Tabla 3.3 las intensidades y los factores de sensibilidad de cada elemento.

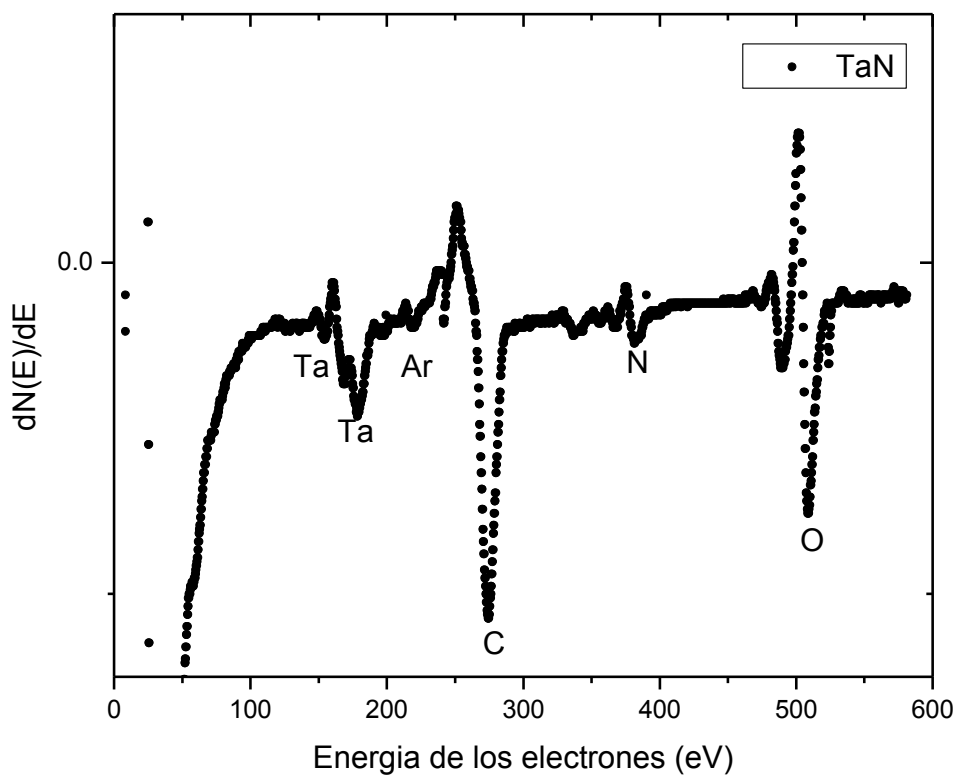


Figura 3.9 Espectro de AES de para la monocapa TaN.

Tabla 3.3 Intensidades y porcentajes atómico AES de para la monocapa TaN.

Elementos	Intensidad	Factor de sensibilidad	Porcentaje atómico
Ta	0.124	0.055	38%
Ar	0.028	1.10	0.43%
N	0.072	0.35	3.44%
O	0.4495	0.51	14.74%
C	0.47	0.18	44%

La presencia de tántalo en la superficie de la muestra se confirma en la Figura 3.9. En este caso los datos semicuantitativos mostraron un porcentaje de 38% de Tántalo y 3.44% de nitrógeno. Este resultado supone mayor reacción de nitrógeno con el Tántalo a las condiciones del experimento.

La Figura 3.10 muestra el espectro de AES para la monocapa de nitruro de titanio y la Tabla 3.4 las intensidades del titanio superpuesto con el nitrógeno.

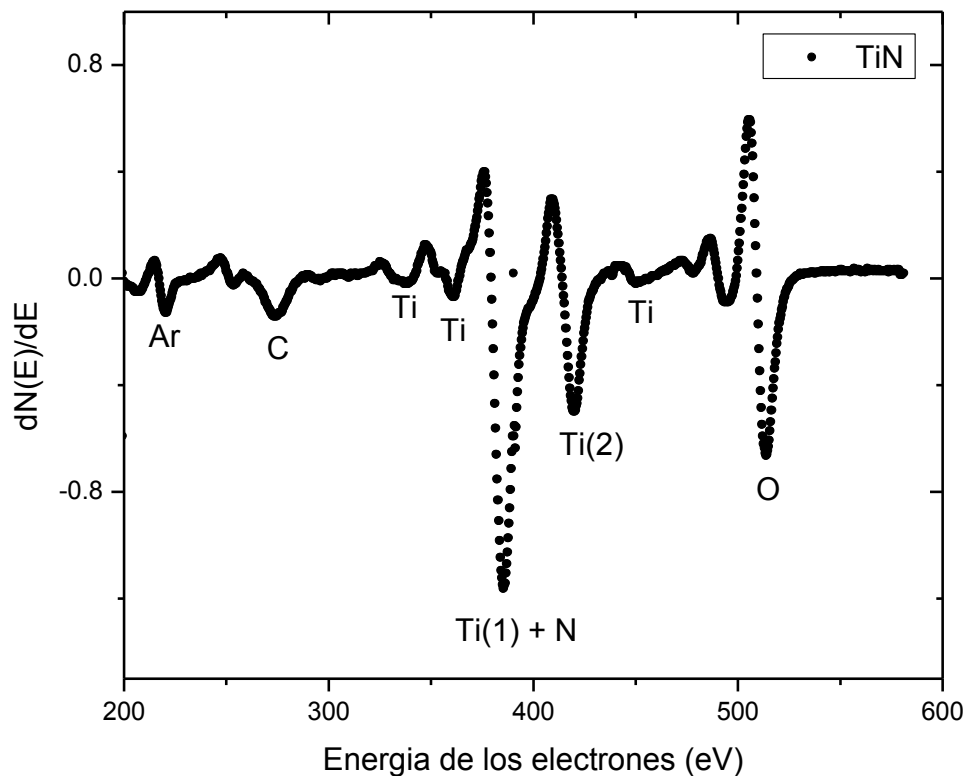


Figura 3.10 Espectro de AES de para la monocapa TiN.

Dado que es este caso las intensidades se superponen, podemos determinar a la relación entre las concentraciones de nitrógeno y titanio mediante la relación:

$$\frac{C_N}{C_{Ti}} = \frac{(1.5 \times I_{Ti} - I_{Ti_2})}{2I_{Ti_2}} \quad (3.1)$$

donde I_{Ti} y I_{Ti_2} , son las intensidades que se muestran en la Tabla 3.4. Encontrando así una relación de estequiometría es de 0.98.

Tabla 3.4 Intensidades pico a pico del Ti y Ti_2

	Intensidad
I_{Ti}	1.563
I_{Ti_2}	0.79

3.2.2 Espectroscopía de Energía Dispersa EDS.

En la Figura 3.11 se muestra el espectro EDS de un recubrimiento multicapa, 10 capas de TiN y 9 capas de AlN. En la Tabla 3.5 se muestra la composición química del recubrimiento multicapas de TiN/AlN. Se observa que el recubrimiento presenta una buenas relaciones Al/N = 0.2 y Ti/N = 0.37. Además se detectó la presencia de cantidades Hierro (Fe) y Cromo (Cr) provenientes de acero utilizado como sustrato.

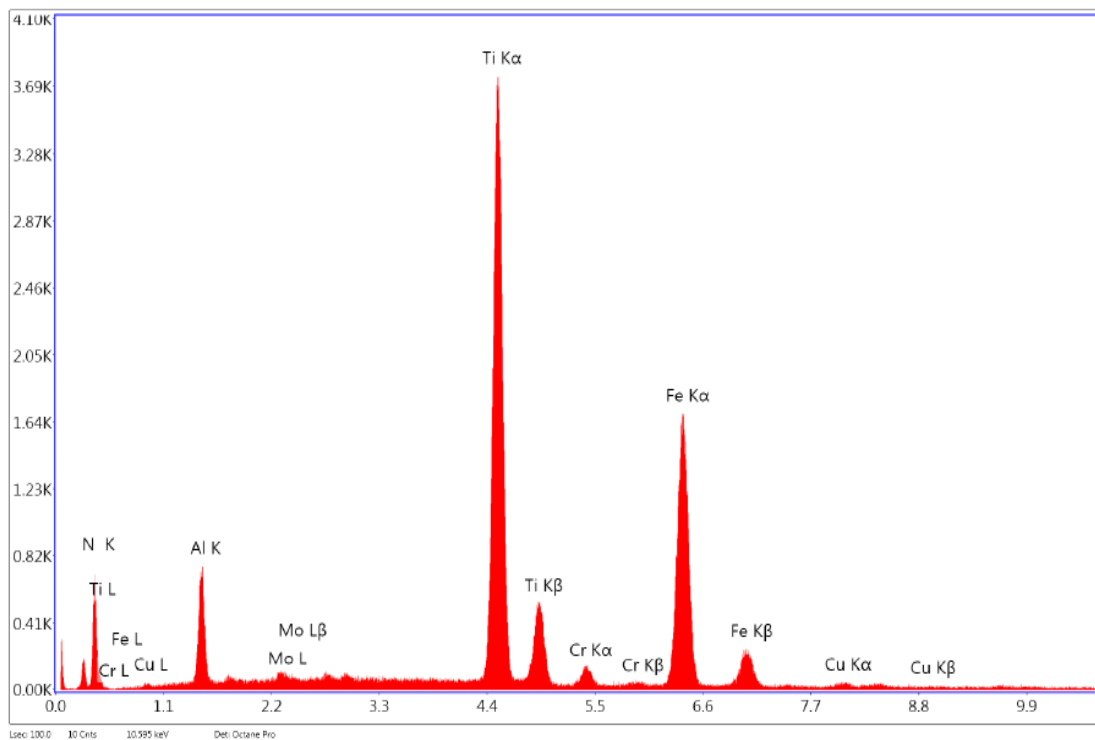


Figura 3.11 Espectro de EDS para una la multicapa de TiN/AlN.

Tabla 3.5 Datos del Análisis químico EDX TiN/AlN.

Element	Atomic %	Wt %
N K	51.96	24.57
Al K	10.45	9.52
Ti K	19.67	31.82
Fe K	16.36	39.85
Cr K	0.93	1.63
Mo L	0.22	0.72
Cu K	0.42	0.89

En la Figura 3.12 se muestra el espectro EDS de una muestra de recubrimientos multicapa sobre acero. En la Tabla 3.6 se muestra la composición química del recubrimiento multicapas de TiN/NbN. Se observa que el recubrimiento presenta una buenas relaciones Nb/N = 0.07 y Ti/N = 0.86. Además se detectó la presencia de cantidades Hierro (Fe) y Cromo (Cr) provenientes de acero utilizado como sustrato.

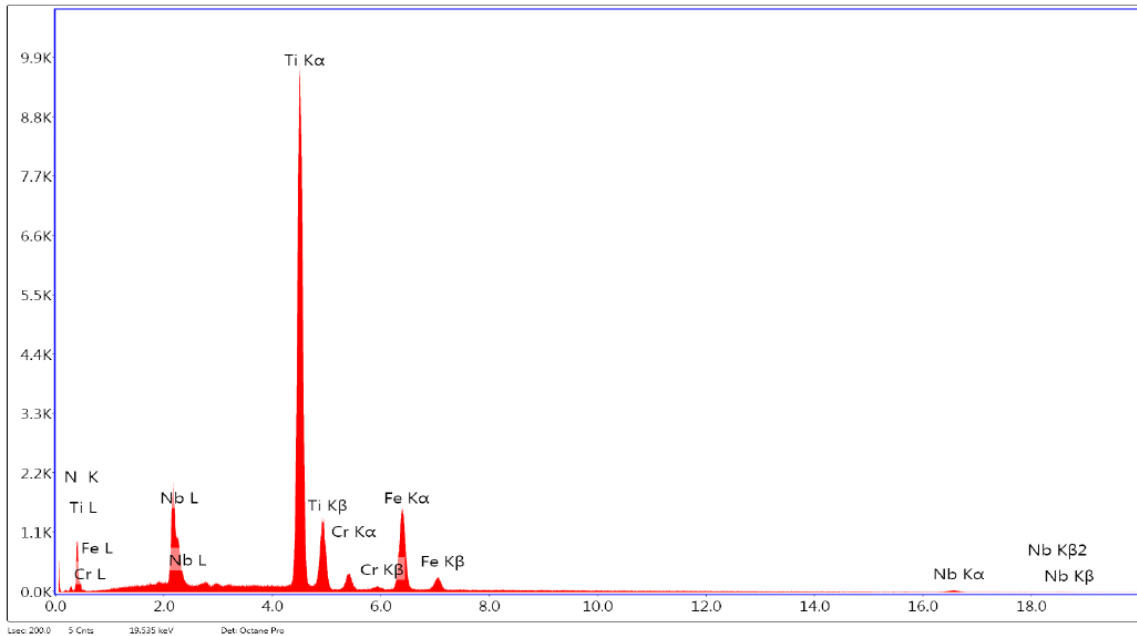


Figura 3.12 Espectro de EDX para una la multicapa de TiN/NbN.

Tabla 3.6 Datos del análisis EDX de TiN/NbN.

Element	Atomic %	Wt %
N K	44.96	17.25
Nb K	3.56	12.62
Ti K	38.67	51.77
Fe K	10.36	16.58
Cr K	1.23	1.78

En la Figura 3.13 se muestran espectros EDS, se muestra la composición química del recubrimiento multicapa de TiN/TaN. En la Tabla 3.7 se observa que el recubrimiento presenta una buena relación Ta/N = 0.2 y Ti/N = 0.9. Además se detectó la presencia de cantidades de Hierro (Fe) y Cromo (Cr) provenientes de acero utilizado como sustrato.

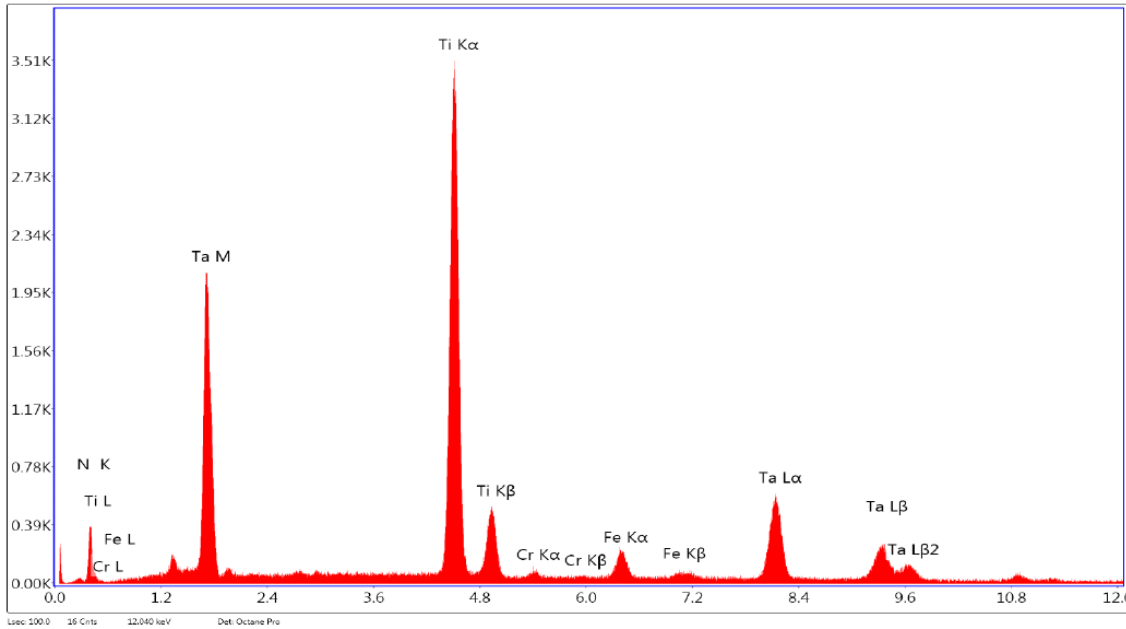


Figura 3.13 Espectro de EDX para una multicapa de TiN/TaN.

Tabla 3.7 Datos del análisis EDX de TiN/TaN.

Element	Atomic %	Wt %
N K	45.10	13.91
Ta K	9.39	37.36
Ti K	40.79	43.00
Fe K	3.75	4.61
Cr K	0.98	1.12

3.2.3 Espectroscopia óptica de emisión de descarga luminiscente (GDOES)

En la Figura 3.14 se muestra el resultado del análisis químico por la técnica GDOES de una muestra de recubrimientos multicapa TiN/AlN. La estructura multicapas de TiN/AlN está muy bien definida. Podemos ver 9 capas de nitruro de aluminio intercaladas con 10 capas de TiN. El espesor de las capas de AlN es aproximadamente 16 nm y el espesor de las capas de TiN es aproximadamente 90 nm.

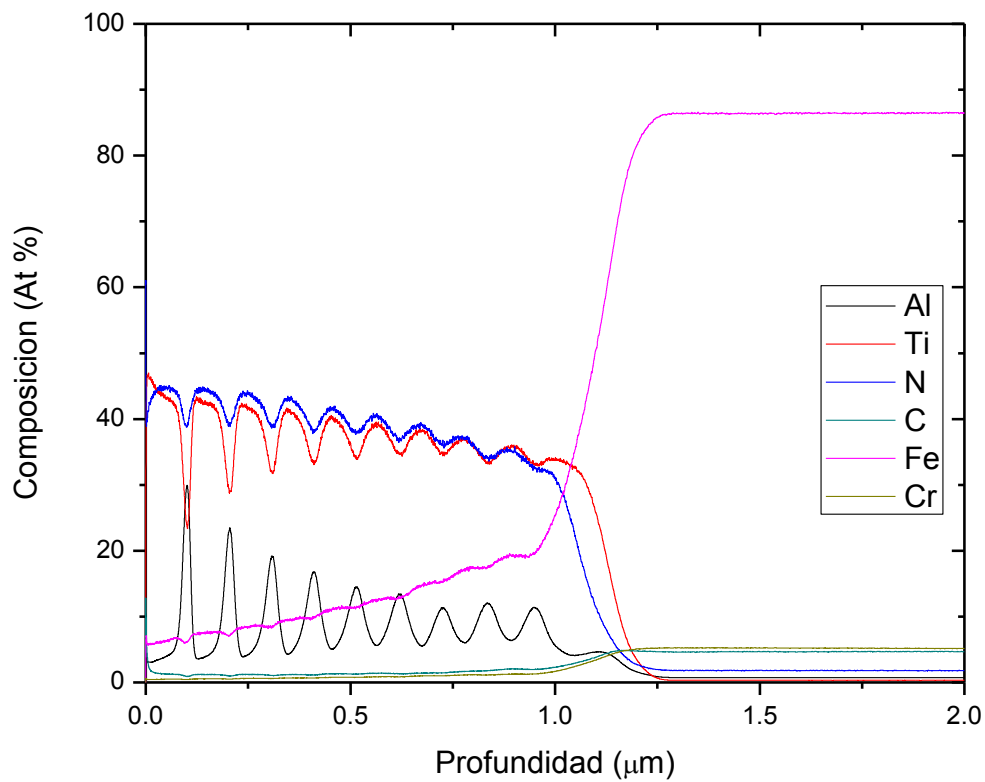


Figura 3.14 Análisis GDOES de sistemas de multicapas de TiN/AlN sobre acero HSS.

En la Figura 3.15 se muestra el resultado del análisis químico por técnica GDOES de una muestra de recubrimientos multicapa TiN/NbN depositado sobre acero. La estructura multicapa de TiN/NbN está muy bien definida. Podemos ver 19 capas de nitruro de aluminio intercaladas con 20 capas de TiN. El espesor de las capas de NbN es aproximadamente 12 nm y el espesor de las capas de TiN es aproximadamente 85 nm.

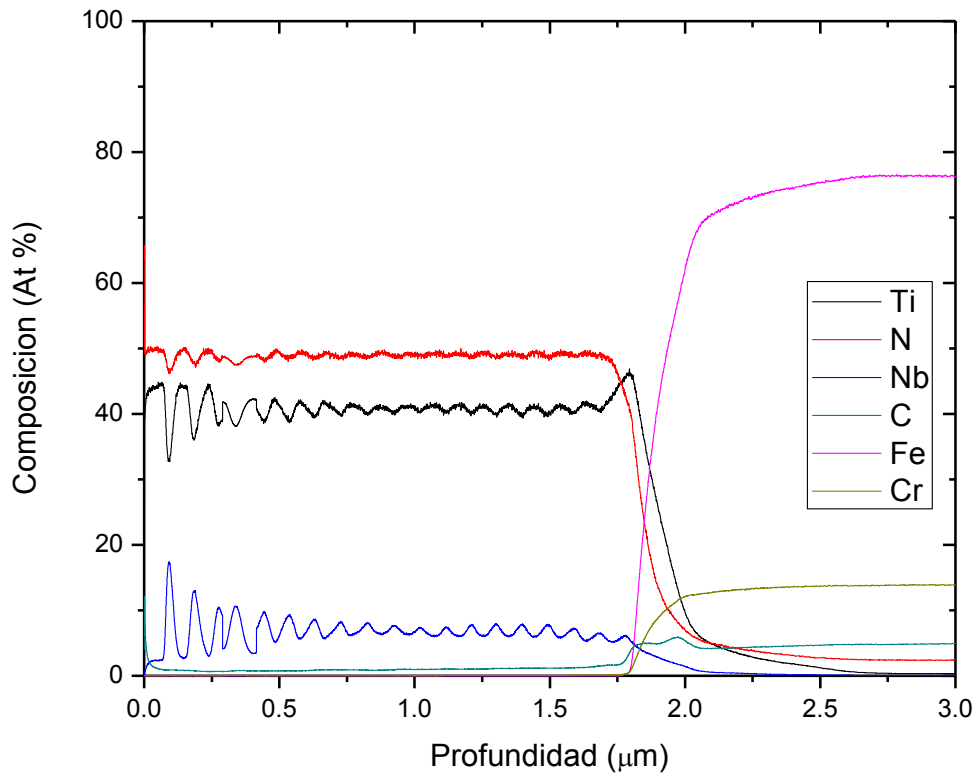


Figura 3.15 Análisis GDOES de sistemas de multicapas de TiN/NbN sobre acero HSS.

En la Figura 3.16 se muestra el resultado del análisis químico por técnica GDOES de una muestra de recubrimientos multicapa TiN/TaN depositado sobre acero. La estructura multicapas de TiN/TaN está muy bien definida. Podemos ver 19 capas de nitruro de tántalo intercaladas con 20 capas de TiN. El espesor de las capas de TaN es aproximadamente 12 nm y el espesor de las capas de TiN es aproximadamente 85 nm.

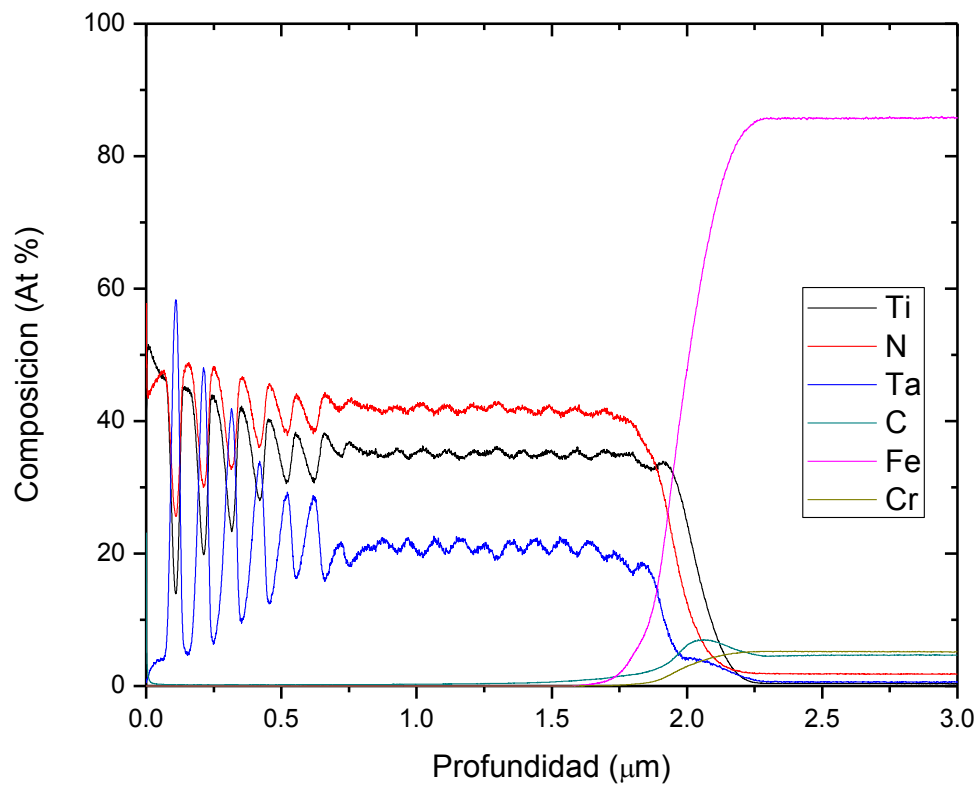


Figura 3.16 Análisis GDOES de sistemas de multicapas de TiN/TaN sobre acero HSS.

A continuación explicamos algunos detalles acerca de los espectros GDOES mostrados. Cuando la distancia en la dirección desde la superficie superior de las multicapas al sustrato aumenta, la intensidad de los picos de los elementos metálicos disminuye. Este efecto se conoce como el efecto cráter y es debido a la pérdida de resolución cuando profundidad aumenta [48,60]; los continuos cambios en la forma del cráter después de cada interfaz induce una mayor mezcla de las capas. Por lo tanto, la información cuantitativa de la composición química y la anchura de capas solamente es fiable a partir de las dos primeras capas. Hemos obtenido el espesor de una bicapa (longitud de onda) como la distancia (en nm) entre los dos primeros picos correspondientes al metal (Al, Nb o Ta) y el espesor de AlN, NbN o capas TaN como el ancho a media altura de dichos picos. Llegamos a la conclusión que la composición química está muy cerca de la estequiometría esperada de los nitruros correspondientes y el espesor estimado se muestra en la Tabla 3.11.

Tabla 3.8 Estimación del espesor de cada capa y el espesor total del recubrimiento por técnica GDOES.

	Espesor de TiN (nm)	Espesor de AlN, NbN y TaN (nm)	Número de bicapas	Espesor total (μm)
TiN/AlN	90	16	10	1.1
TiN/NbN	85	12	20	1.9
TiN/TaN	85	12	20	1.9

3.3 Análisis mecánico.

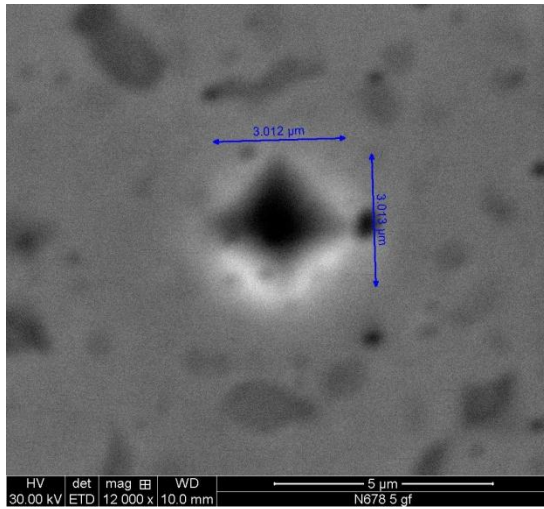
3.3.1 Microdureza

En las Figuras 3.17, 3.18, 3.19 y 3.20 mostramos micrografías SEM de indentaciones Vickers para muestras de acero HSS, de acero HSS recubierto con multicapas TiN/AlN, de acero HSS recubierto con multicapas TiN/NbN y de acero HSS recubierto con multicapas TiN/TaN, respectivamente. En cada caso se muestran micro indentaciones con cargas $L = 100, 50, 10$ y 5 gf. Por la longitud de las diagonales que se muestran en las micrografías hemos calculado la dureza Vickers, que se muestra en la Tabla 3.9.

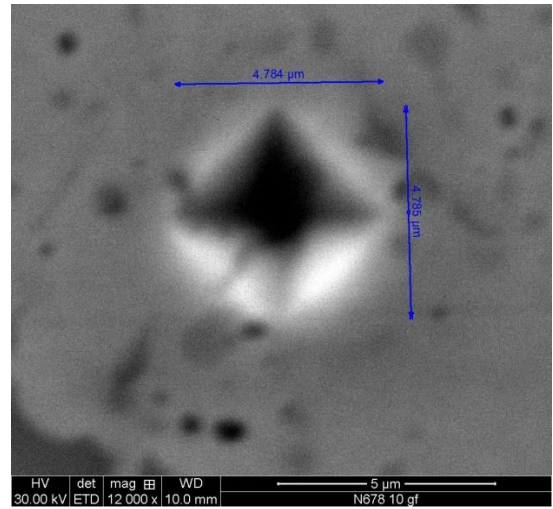
Observamos que a mayor carga la diagonal incrementa. Para estas indentación se utilizó un Indentador Vickers de diamante con geometría piramidal de base cuadrada ángulo de apertura de 136° . Las observaciones de la diagonal fueron realizadas por un Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Tabla 3.9 Microdureza Vickers (Kgf/mm²)

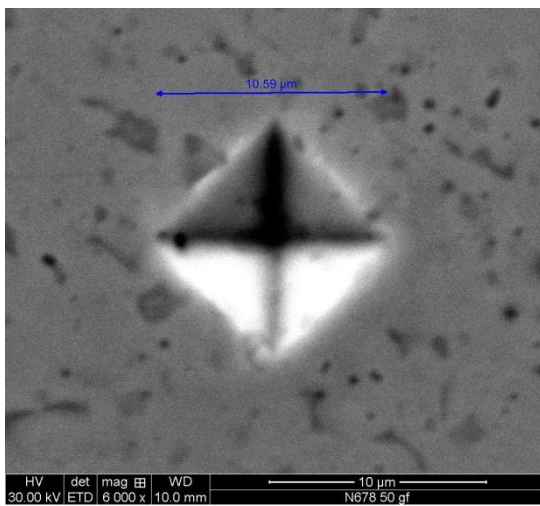
	100gf	50gf	10gf	5gf
Acero HSS	833	827	810	1022
TiN/AlN	1090	1482	2670	3527
TiN/NbN	1120	1262	2720	3151
TiN/TaN	1211	1427	4017	4498



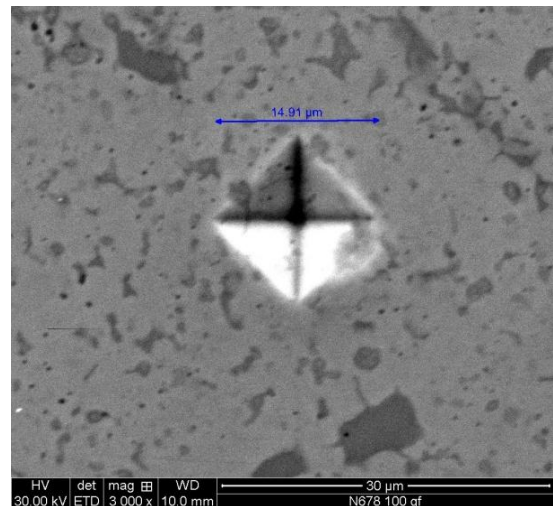
a)



b)

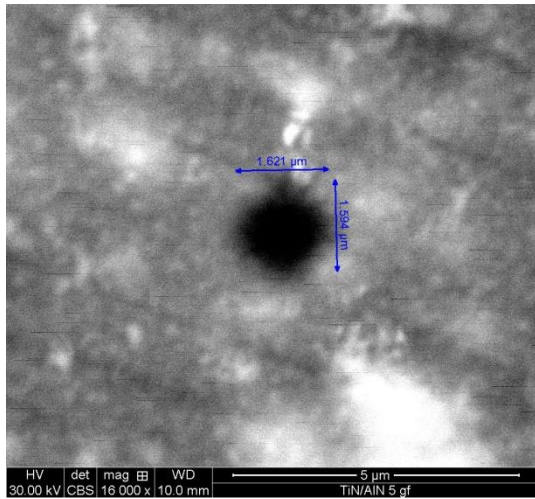


c)

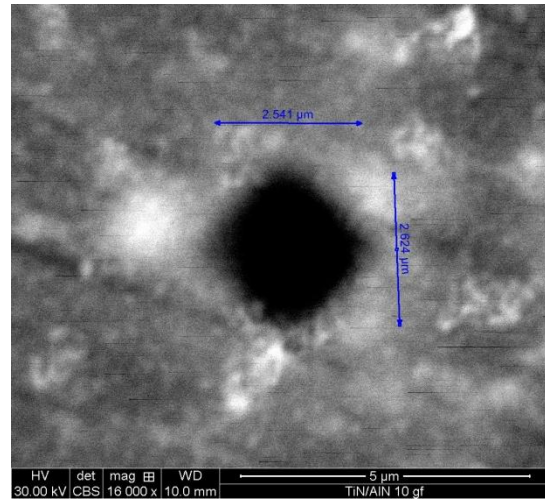


d)

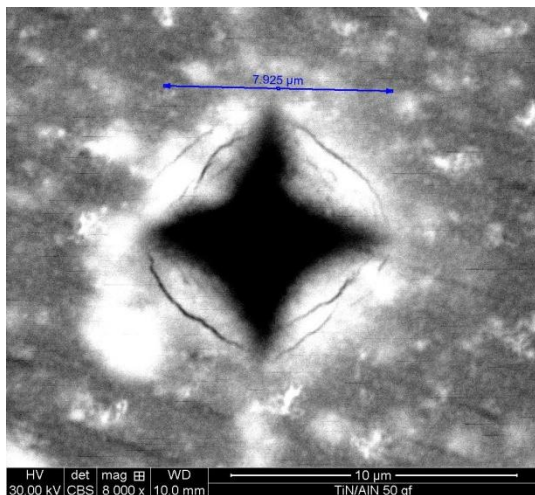
Figura 3.17 Micrografías SEM de las indentaciones del acero HSS para a) 5gf, b) 10gf, c) 50gf y d)100gf.



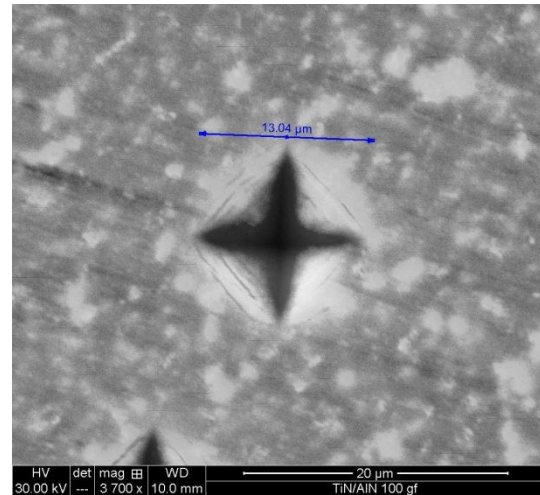
a)



b)

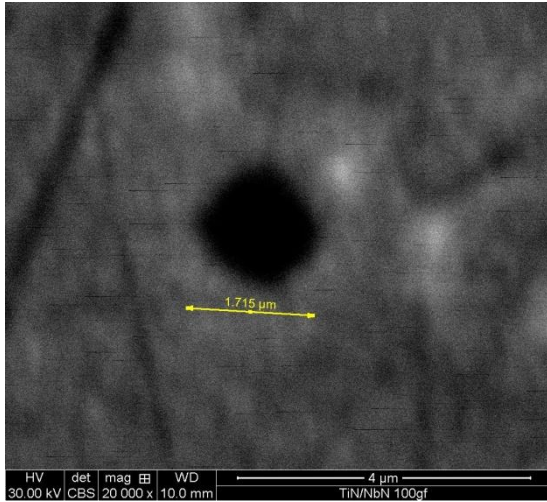


c)

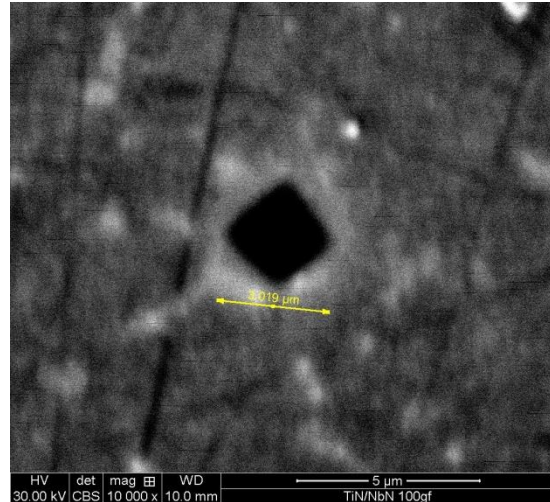


d)

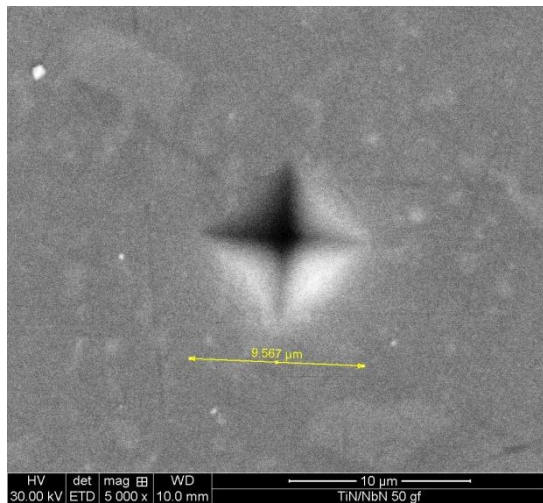
Figura 3.18 Micrografías SEM de las indentaciones de la multicapas TiN/AlN para a) 5gf, b) 10gf, c) 50gf y d) 100gf.



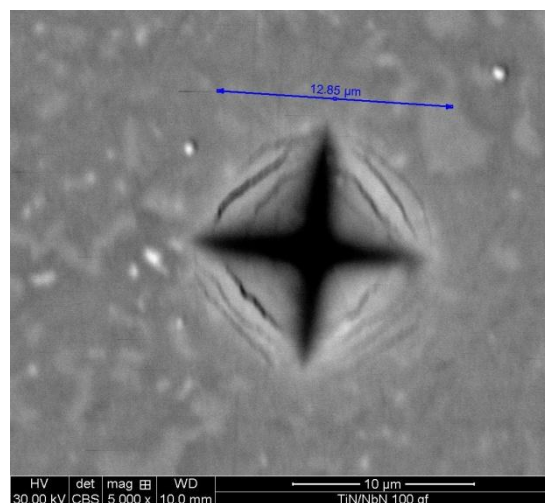
a)



b)

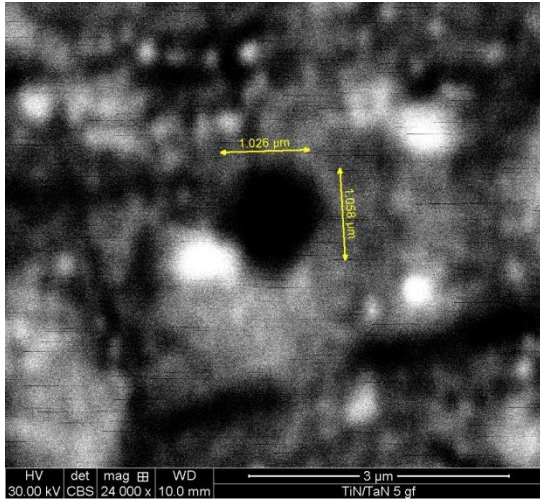


c)

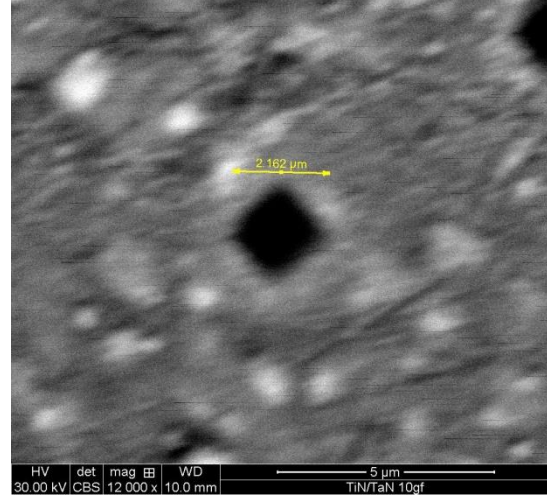


d)

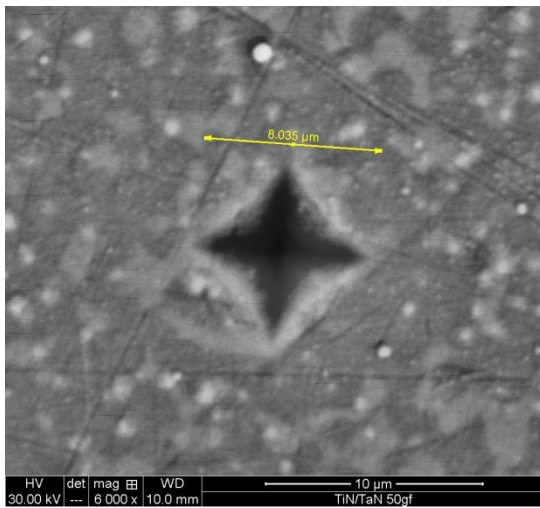
Figura 3.19 Micrografías SEM de las indentaciones de la multicapas TiN/NbN para a) 5gf, b) 10gf, c) 50gf y d) 100gf.



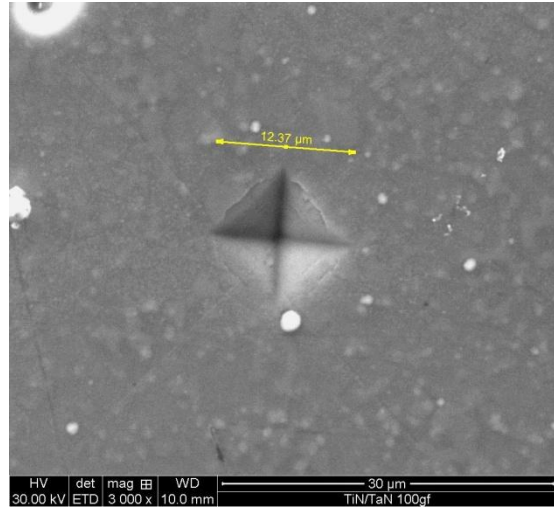
a)



b)



c)



d)

Figura 3.20 Micrografías SEM de las indentaciones de la multicapas TiN/TaN para a) 5gf, b) 10gf, c) 50gf y d) 100gf.

En la Figura 3.21 se muestra un gráfico que muestra cómo depende la profundidad de penetración del indentador en función de la carga. Estos datos se han obtenido teniendo en cuenta la geometría standard de la pirámide de diamante indentadora. La profundidad es aproximadamente la séptima parte de la longitud de la diagonal. Se observa que para 10 y 5 gf la profundidad de penetración en el caso de las muestras recubiertas es menor que una micra y por lo tanto menor que el espesor del recubrimiento. Por lo tanto sólo en estos casos podemos decir que la medición de la microdureza corresponde al recubrimiento con mínima dependencia del sustrato.

Los valores de microdureza Vickers obtenidos de las indentaciones mostradas en las micrografías 3.17 a 3.20 y que han sido tabulados en la Tabla 3.9 se muestran gráficamente en la Figura 3.22.

Lo primero que se puede observar es que la dureza Vickers del sustrato HSS es independiente de la carga en el rango de 100 a 10 gf. El valor para 5 gf aumenta en un 20%. Este es un efecto muy conocido que se conoce como efecto del tamaño de la indentación (indentation size effect) [61] y se explica por la alta densidad de dislocaciones debajo de la punta de indentación. Para grandes profundidades de penetración de las dislocaciones se distribuyen en grandes volúmenes, por lo que la densidad de dislocaciones es menor.

Para las muestras recubiertas con multicapas basadas en nitruro de titanio, podemos observar que el aumento de la microdureza es notable para cargas menores de 50 gf y alcanzan valores muy altos para $L = 5$ gf. Esto sucede así porque, en general, la dureza medida depende tanto del recubrimiento como del sustrato y es una regla práctica reconocida que: Se obtiene una medida más aproximada a la dureza del recubrimiento cuando la relación (profundidad de indentación/espesor del recubrimiento) $< 0,1$.

Teniendo en cuenta que los valores de dureza Vickers para nitruro de titanio y otros nitruros, componentes de nuestros recubrimientos, están en el rango de 1,500-2,200 kgf/mm², es evidente, a partir de los datos en la Figura 3.22. y en la Tabla 9, que nuestros recubrimientos de multicapa efectivamente mejoran la dureza de las piezas metálicas en comparación con los recubrimientos de solo nitruros monocapas de nitruros. Con este resultado cumplimos con el objetivo principal de esta tesis.

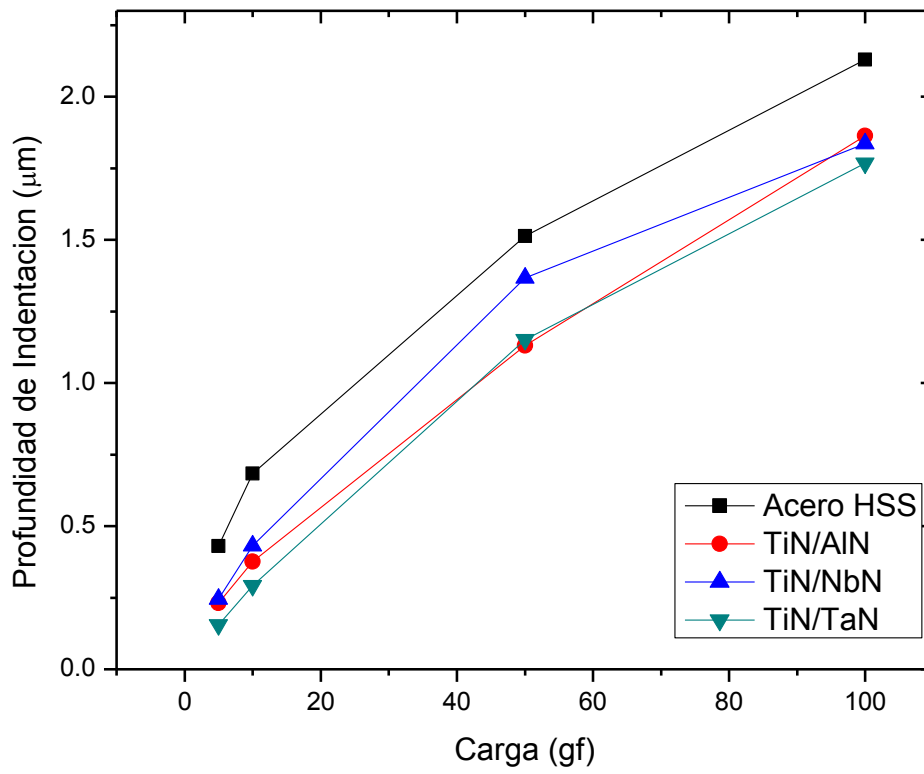


Figura 3.21 Dependencia de la profundidad de indentación con respecto a la carga.

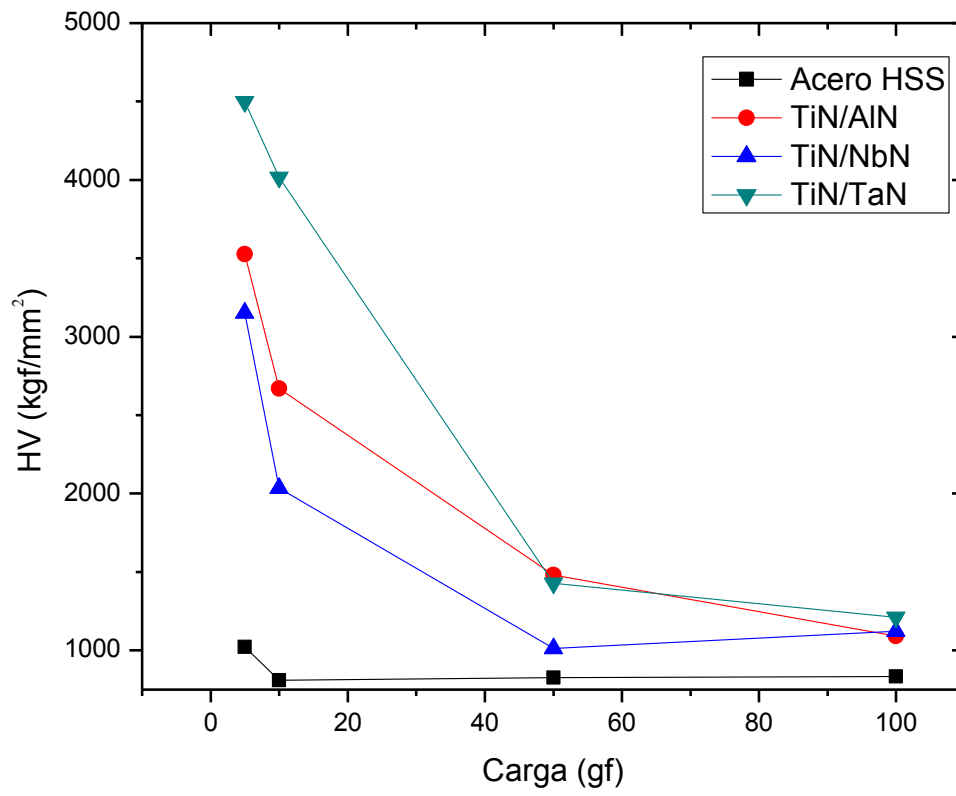


Figura 3.22 Dependencia de la microdureza con la carga.

3.3.2 Nanoindentación

La dureza de nuestros recubrimientos también se midió mediante nanoindentación. La ventaja de este método es esencialmente en el radio de una punta más pequeña que permite una medición más precisa con cargas pequeñas y bajas profundidades de indentación para evitar la influencia de la dureza del sustrato en los resultados. En las siguientes figuras se muestra los resultados de las múltiples cargas y descargas de las durezas.

La Figura 3.23 muestra dureza en función de la profundidad en escala manométrica de las multicapas de TiN/AlN. El análisis de la dureza se realizó bajo el modelo de Oliver-Pharr [49], entre 40 a 110 nm de profundidad con una carga máxima de 25mN. La dureza medida es de $29.4 \text{ GPa} \pm 3.4 \text{ GPa}$. Observamos que a partir de 110 nm la dureza disminuye apreciablemente esto se debe a que el sustrato contribuye en la dureza de la película. La dispersión de los valores de dureza es bastante grande. En este caso el espesor del recubrimiento es de aproximadamente $1,0 \mu\text{m}$.

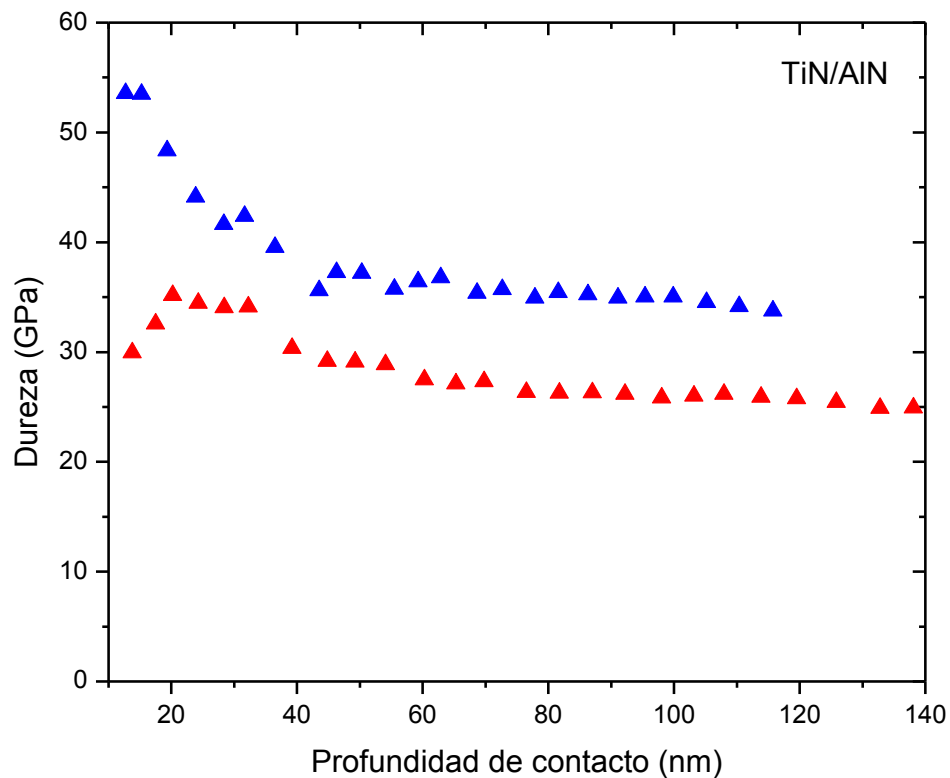


Figura 3.23 de la multicapa de TiN/AlN.

La Figura 3.24 muestra el módulo elástico (Módulo de Young) en función de la profundidad en escala manométrica de las multicapas de TiN/AlN. El análisis del módulo elástico se realizó bajo el modelo de Oliver-Pharr [49], entre 40 a 110 nm de profundidad con una carga máxima de 25mN. El módulo elástico es de $618\text{GPa} \pm 38\text{GPa}$. Observamos que a partir de 90 nm la elasticidad aumenta; esto se puede atribuir a la interacción del recubrimiento con el sustrato.

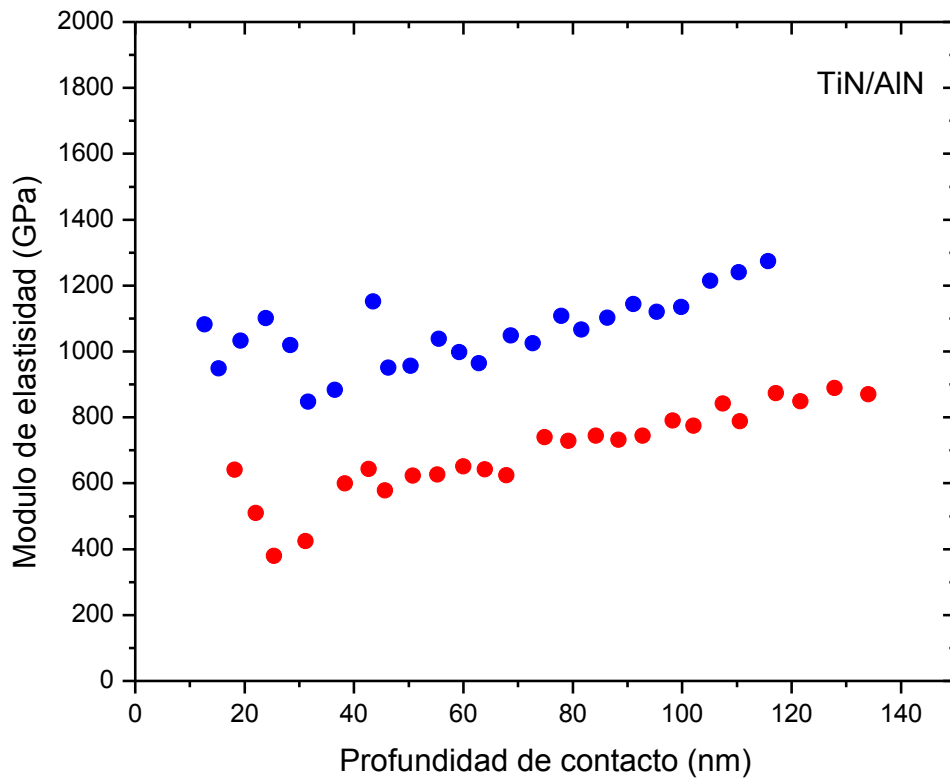


Figura 3.24 Módulo de elasticidad de la multicapa de TiN/AlN.

La Figura 3.25 muestra dureza en función de la profundidad en escala manométrica de las multicapas de TiN/NbN. El análisis de la dureza se realizó bajo el modelo de Oliver-Pharr [49], entre 40 a 110 nm de profundidad con una carga máxima de 25mN. La dureza medida es de 29.7 GPa \pm 2.6 GPa. La dispersión de los valores de dureza es bastante grande. Observamos que a partir de 110nm la dureza disminuye apreciablemente esto se debe a que el sustrato contribuye en la dureza de la película. También observamos que es la muestra que reporta menos error.

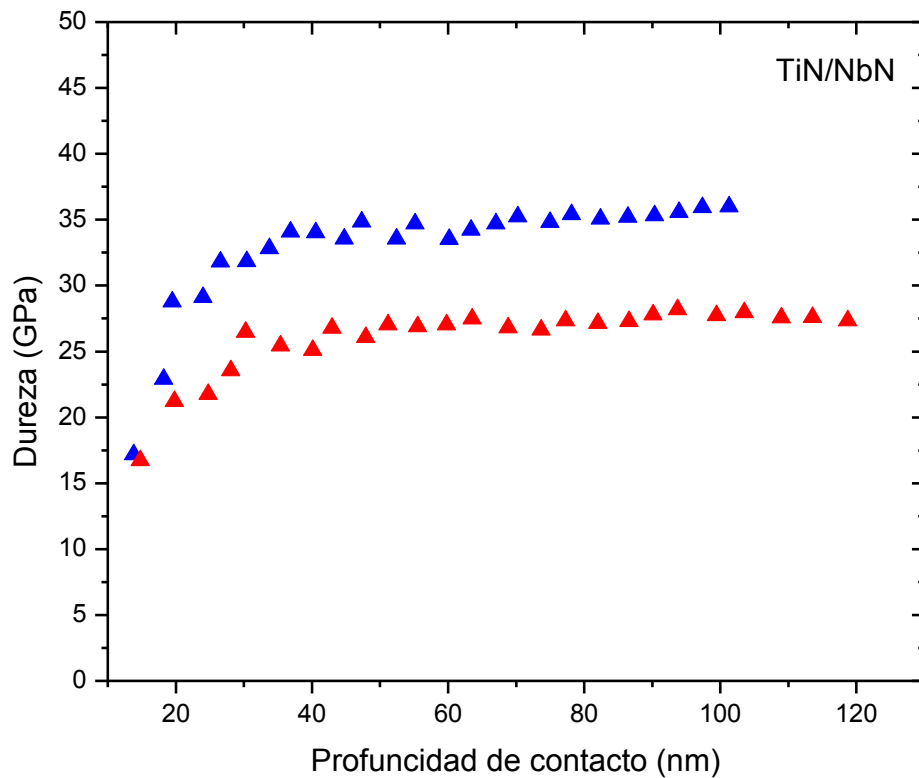


Figura 3.25 Dureza de la multicapa de TiN/NbN.

La Figura 3.26 muestra el módulo elástico (Módulo de Young) en función de la profundidad en escala manométrica de las multicapas de TiN/NbN. El análisis del módulo elástico se realizó bajo el modelo de Oliver-Pharr [49], entre 40 a 110 nm de profundidad con una carga máxima de 25mN. El módulo elástico es de 635GPa \pm 71GPa. Observamos que a partir de 90 nm la elasticidad aumenta; esto se puede atribuir a la interacción con el sustrato.

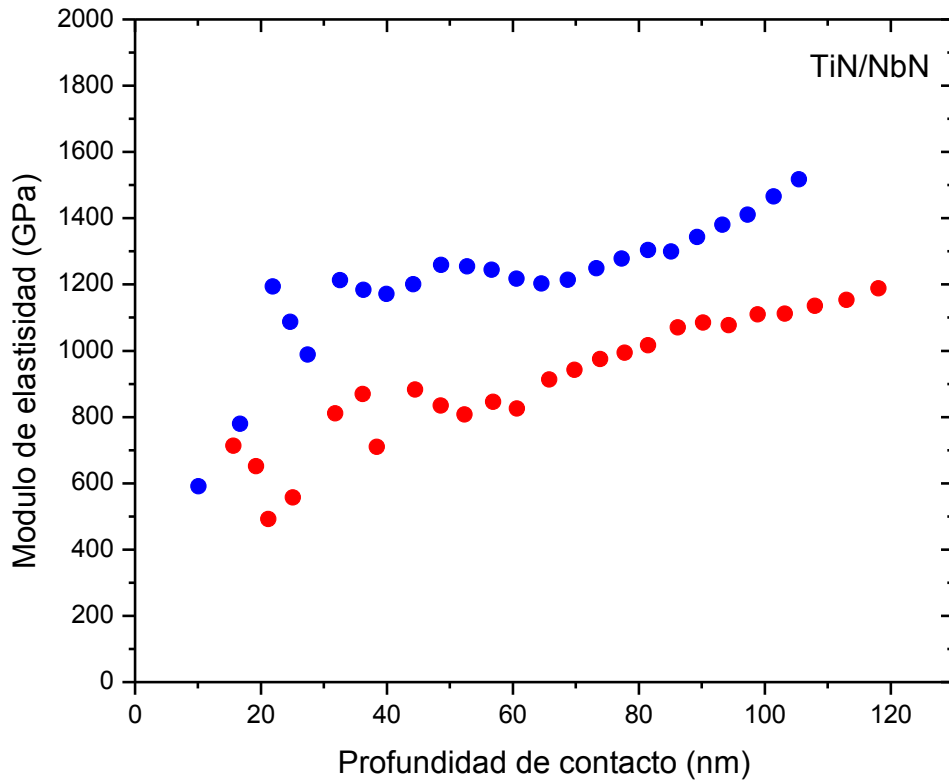


Figura 3.26 Módulo de elasticidad de la multicapa de TiN/NbN.

La Figura 3.27 muestra dureza en función de la profundidad en escala manométrica de las multicapas de TiN/TaN. El análisis de la dureza se realizó bajo el modelo de Oliver-Pharr [49], entre 40 a 110nm de profundidad con una carga máxima de 25mN. La dureza medida es de 30.9 GPa \pm 3.6 GPa. La dispersión de los valores de dureza es bastante grande. Observamos que a partir de 110nm la dureza disminuye apreciablemente esto se debe a que el sustrato contribuye en la dureza de la película. Observamos que es la muestra que muestra mayor dureza media que los demás.

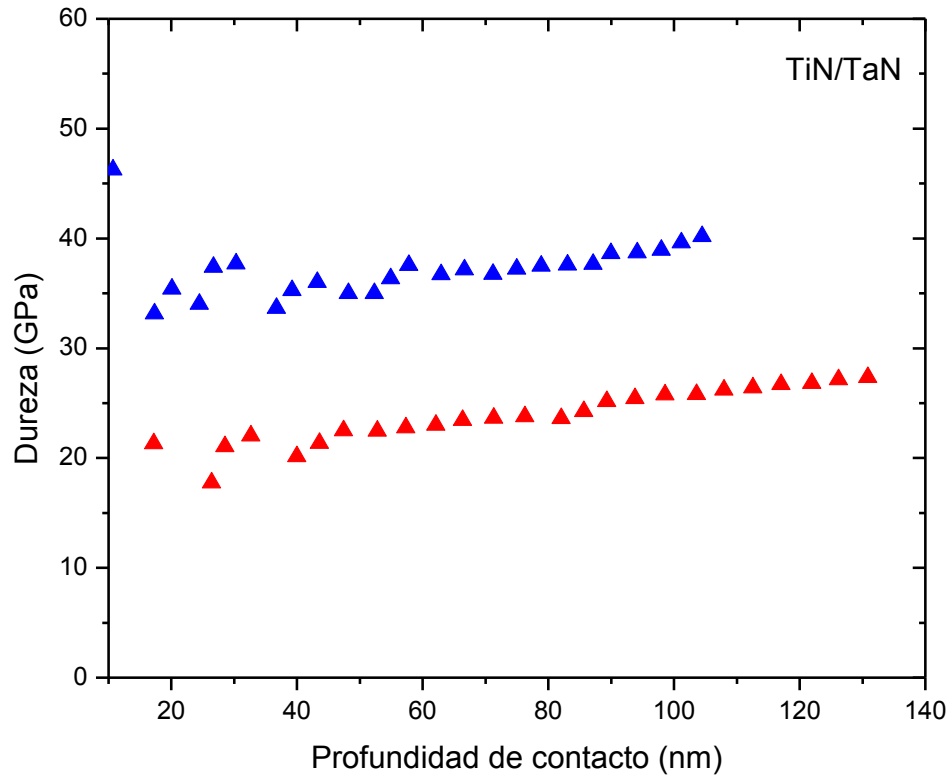


Figura 3.27 Dureza de la multicapa de TiN/TaN.

La Figura 3.28 muestra el módulo elástico (Módulo de Young) en función de la profundidad en escala manométrica de las multicapas de TiN/TaN. El análisis del módulo elástico se realizó bajo el modelo de Oliver-Pharr [49], entre 40 a 110 nm de profundidad con una carga máxima de 25mN. El módulo elástico es de $553 \text{ GPa} \pm 40 \text{ GPa}$. Observamos que a partir de 90 nm la elasticidad aumenta; esto se puede atribuir a la interacción con el sustrato.

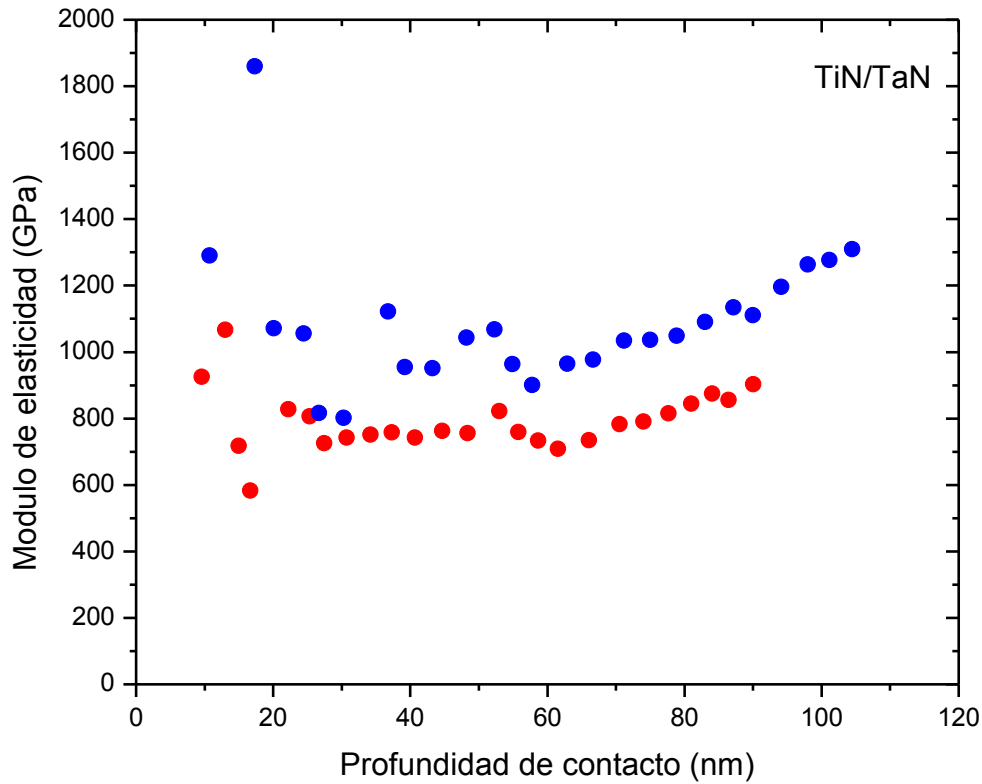


Figura 3.28 Módulo de elasticidad de la multicapa de TiN/TaN.

Los valores promedio obtenidos en la Tabla 3.10 se han obtenido de 16 indentaciones con una carga máxima de 15 mN. En el proceso de cada indentación se tomaron datos de dureza para 25 valores de profundidad entre 40 y 110nm. Así que cada valor de dureza mostrado corresponde al promedio sobre 400 datos. Una medida del módulo elástico corresponde a un proceso carga descarga. Así que los valores mostrados de E corresponden a un promedio sobre 16 medidas.

Tabla 3.10 Promedio de dureza obtenida por nanoindentación.

	TiN/AlN	TiN/NbN	TiN/TaN
H (GPa)	29,4 ± 3,4	29,7 ± 2,6	30.9 ± 3.3
E (GPa)	618 ± 94	635 ± 71	553 ± 40
H³/E²	0.07 ± 0.03	0.06 ± 0.02	0,05 ± 0,01

El hecho de que nuestra data de dureza haya sido adquirida en el rango de profundidad de 40 a 110 nm y que el espesor total de los recubrimientos está entre 1,0 y 2,0 μm garantiza que la dureza medida es de los recubrimientos con escasa o nula contribución del sustrato. A profundidades inferiores hay una gran dispersión de datos debido a la predominancia de rugosidad de la superficie. También se muestra el parámetro H^3/E^2 relacionada con la tenacidad de los recubrimientos.

Los datos muestran que los resultados de nanoindentación de dureza (primera fila en la Tabla 3.10) son sistemáticamente inferiores a los valores de microdureza medidos con carga $L = 5$ gf (última columna de la Tabla 3.9). Se sabe que hay discrepancias en los métodos de medición de dureza debido principalmente a las diferencias en la geometría de la punta. También la diferencia en la profundidad de indentación puede tener un gran impacto en los resultados. Generalmente, la profundidad de indentación más grande de la medición de microdureza podría dar lugar a la interferencia de la dureza de la película y la dureza del sustrato, pero esto daría lugar a un valor de dureza más bajo debido al sustrato más suave. También la microestructura, así como, el esfuerzo intrínseco de las capas individuales podrían variar durante el crecimiento de la película. En cualquier caso, es evidente que todos nuestros recubrimientos multicapa muestran mejor dureza que los típicos valores de 2,0 a 2,2 GPa de monocapas de nitruro de titanio. Se ha confirmado así la hipótesis del mejoramiento de la dureza de los sistemas multicapa respecto a las monocapas. Teniendo en cuenta el margen de error, no hay ninguna diferencia significativa en la dureza de los tres diferentes sistemas.

Una característica de los datos mostrados en las Figuras 3.23 a 3.28 es la gran dispersión en las medidas tanto de dureza como del módulo de elasticidad, lo cual nos lleva a error estadístico del orden del 10%. Esto no es una característica indeseable sólo de nuestros recubrimientos, también se puede ver en los datos de otros autores. Ver por ejemplo el artículo de N. Pattel et al. [38]. Una explicación para esta dispersión de las medidas puede ser la naturaleza policristalina del recubrimiento, la dureza es mayor en la dirección (111) que en (100). También, típicamente, para las mediciones de dureza se observan una gran dispersión de los datos para las muestras con una alta rugosidad superficial. Puesto que existe una diferencia en el área de contacto cuando la punta penetra en la superficie en un pico o en un valle, habrá una diferencia en el resultado de la dureza.

3.4 Corrosión Electroquímica

En la Figura 3.29 se muestra la curva de polarización para el acero sin recubrir y acero recubierto con tres tipos de multicapas. La primera observación es que para el acero sin recubrir E_{corr} es -0.35 V y para todas las muestras recubiertas, aproximadamente el mismo -0.30V. El hecho de que E_{corr} es el mismo para todos nuestros tres tipos de multicapas se puede explicar debido a que la capa superior en todos ellos es una capa de aproximadamente 80 nm de nitruro de titanio. La E_{corr} es un parámetro para ser considerado fundamentalmente cuando se acerca a la pieza de interés, allí es otro material con diferente E_{corr} . En este caso se puede establecer pares galvánicos y destruir la pieza. Por otro lado, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) es un parámetro relacionado con las corrientes microscópicas que se producen dentro de la pieza de interés cuando en el medio de trabajo o el medio ambiente existen algunas soluciones iónicas. La explicación de estas corrientes microscópicas es que debido a defectos del material, hay acumulación de cargas positivas y negativas en diferentes puntos de la superficie de la pieza. En el laboratorio, i_{corr} se calcula a partir curvas de polarización de acuerdo con el llamado método de extrapolación Tafel. Después de esto, hemos encontrado los valores de i_{corr} para el acero sin recubrir y acero recubierto con cada uno del tipo estudiado de multicapas descritas en la Tabla 3.11. Podemos ver que i_{corr} para muestras recubiertas es sólo ligeramente menor que para las muestras sin recubrir. El i_{corr} mínimo (máxima protección anticorrosiva) encontrado es para multicapas de TiN/TaN. En este caso la corriente de corrosión es de 64% a la corriente de corrosión de acero sin recubrimiento.

Tabla 3.11 Muestra los valores de E_{corr} y I_{corr} de acero sin recubrir y acero recubierto con cada uno del tipo estudiado de multicapas.

	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)
HSS steel	-0.350	2.64×10^{-6}
TiN/TaN	-0.301	1.7×10^{-6}
TiN/NbN	-0.299	2.1×10^{-6}
TiN/AlN	-0.299	2.3×10^{-6}

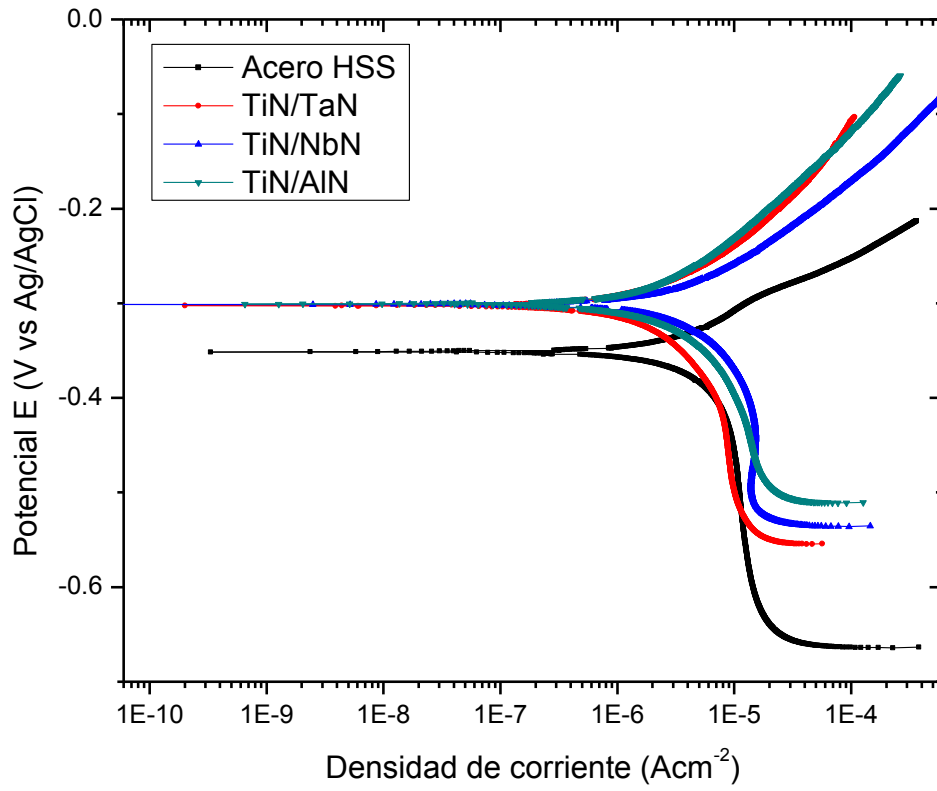


Figura 3.29 Muestra la curva de polarización del acero sin recubrimiento HSS y con recubrimiento de múltiples en una solución de 0,10 M Na₂SO₄ - NaCl 0,01.

4 CONCLUSIONES

- 1) Hemos producido satisfactoriamente tres tipos de recubrimientos multicapa por dc magnetron sputtering con polarización negativa de sustrato a -100 V y con las mismas condiciones de pulverización, el tipo de capas fueron: TiN/AlN, TiN/NbN y TiN/TaN. El espesor de la capa de nitruro de titanio fue de 80 nm de nitruro de titanio y para las otras capas de nitruro el espesor fue de entre 13 y 16 nm . El número de capas fue 20 capas de nitruro de titanio y 19 capas intercaladas del “otro nitruro”.
- 2) La estructura multicapas se verificó por GDOES
- 3) Nuestros experimentos de Difracción de Rayos X verificaron la estructura nanocristalina tanto de las capas de nitruro de titanio como las del “otro nitruro”
- 4) Los valores de microdureza con carga $L = 5\text{ gf}$ obtenidas con un microdurómetro vickers clásico y con SEM fueron mayores en un 30% que los valores obtenidos por nanoindentación con similar profundidad de indentación (aproximadamente 100 nm). En ambos casos evidentemente se observó una mejora de la dureza con respecto a las monocapas de nitruro de titanio.
- 5) Los mecanismos para la mejora de la dureza son básicamente los mismos en los tres tipos de capas: obstaculización del movimiento de dislocaciones debido a la alta densidad de defectos creados por las interfaces y los límites de grano. Hemos llegado a esta conclusión en base a la estructura de multicapas y a la estructura de multicapas y analizando discusiones en trabajos previos por otros autores.
- 6) También se realizaron mediciones de corrosión electroquímica, obteniendo valores de E_{corr} y i_{corr} del mismo orden de magnitud para los tres tipos de multicapas.

Bibliografía

- [1] Talledo A, Asencios J, Paucar K and Benndorf C 2015 Hardness Enhancement and Corrosion Current of Multilayer Coatings Based on Titanium Nitride *J. Mater. Sci. Eng. A* **5** 257–68
- [2] Almqvist K P 2006 *Structural Characterization of Nanocrystalline Thin Films Grown by Magnetron Sputtering*
- [3] Ohring M 2002 *Materials Science of Thin Films* ed 2nd (Academic Press Inc., San Diego)
- [4] Lieberman M A and A J L 2005 *Principles of plasma discharges and materials processing* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.)
- [5] Almqvist K P 2006 *Structural Characterization of Nanocrystalline Thin Films Grown by Magnetron Sputtering*
- [6] Rossmagel S M 2003 Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **21** S74
- [7] Wasa K, Kitabatake M and Adachi H 2004 *THIN FILM MATERIALS TECHNOLOGY Sputtering of Compound Materials* vol 97
- [8] Talledo A 2016 Recubrimientos de piezas metálicas con nanocompuestos de alta dureza por técnica magnetron sputtering
- [9] Kim S K, Cha B C and Yoo J S 2004 Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process *Surf. Coatings Technol.* **177-178** 434–40
- [10] Kim S K and Cha B C 2005 Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering *Thin Solid Films* **475** 202–7
- [11] Petrov I, Hultman L, Sundgren J E, Greene J E, Petrov I, Hultman L and Sundgren J 1996 Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering : Effects of ion bombardment on resputtering rates , film composition , and microstructure Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering : Effects of ion **265**
- [12] Vetterick G, Baldwin J K, Misra A and Taheri M L 2014 Texture evolution in nanocrystalline iron films deposited using biased magnetron sputtering **233503**
- [13] Pham V, Yook S, Li Y, Jeon G, Lee J, Kim H and Koh Y 2011 Improving hardness of biomedical Co – Cr by deposition of dense and uniform TiN films using negative substrate bias during reactive sputtering *Mater. Lett.* **65** 1707–9
- [14] Hovsepian P E, Lewis D B and Münz W D 2000 Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings *Surf. Coatings Technol.* **133-134** 166–75
- [15] Wen M, Hu C Q and Wang C 2008 Effects of substrate bias on the preferred orientation , phase transition and mechanical properties for NbN films grown by direct current reactive magnetron sputtering Effects of substrate bias on the preferred orientation , phase transition and mechanical *J. Appl. Phys.* **104** 023527–1 – 0235527–7
- [16] Mayrhofer P H 2001 *Materials Science Aspects of Nanocrystalline PVD Hard*

Coatings

- [17] Ivanov I, Kazansky P, Hultman L, Petrov I and Sundgren J E 2007 Influence of an external axial magnetic field on the plasma characteristics and deposition conditions during direct current planar magnetron sputtering **314**
- [18] Petrov I, Adibi F and Greene J E 2013 Use of an externally applied axial magnetic field to control ion / neutral flux ratios incident at the substrate during magnetron sputter deposition **3283**
- [19] Mattox D M 2010 *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*
- [20] Mahieu D D S 2008 *Reactive Sputter Deposition*
- [21] D. A. Porter and K. E. Easterling 2001 *Phase transformations in Metals and Alloys* ed 2nd
- [22] Thompson C V 2000 Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films *Mater. Sci.*
- [23] Petrov I, Barna P B, Hultman L and Greene J E 2003 Microstructural evolution during film growth *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **21** S117
- [24] Barna P . and Adamik M 1998 Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models *Thin Solid Films* **317** 27–33
- [25] Frost H J J 1994 Microstructural Evolution in Thin Films *Mater. Charact.* **32** 257–73
- [26] Floro J A, Chason E, Cammarata R C and Srolovitz D J 2002 Physical Origins of Intrinsic Stresses in Volmer–Weber Thin Films *MRS Bull.* **27** 19–25
- [27] Thompson C V 1990 Grain Growth in Thin Films *Annu. Rev. Mater. Sci.* **20** 245–68
- [28] Thornton J A 1986 The microstructure of sputter-deposited coatings *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 3059–65
- [29] Thornton J A 1974 Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings *J. Vac. Sci. Technol.* **11** 666
- [30] Thornton J a. 1975 Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings *J. Vac. Sci. Technol.* **12** 830
- [31] Messier R 1984 Revised structure zone model for thin film physical structure *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2** 500
- [32] Zhang S 2010 *Handbook of Nanostructured Thin Films and Coatings: Mechanical Properties*
- [33] Musil J 2000 Hard and superhard nanocomposite coatings *Surf. Coatings Technol.* **125** 322–30
- [34] Hall E O 1951 Deformation and ageing of mild steel: {III} discussion of results *Proc. Phys. Soc. A* **64** 747–53
- [35] Anderson P M and Li C 1995 Hall-Petch relations for multilayered materials *Nanostructured Mater.* **5** 349–62
- [36] Zhang S, Sun D, Fu Y and Du H 2003 Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review *Surf. Coatings Technol.* **167** 113–9

- [37] An J and Zhang Q Y 2007 Structure, hardness and tribological properties of nanolayered TiN/TaN multilayer coatings *Mater. Charact.* **58** 439–46
- [38] Patel N, Wang S, Inspektor A and Salvador P A 2014 Secondary hardness enhancement in large period TiN/TaN superlattices *Surf. Coatings Technol.* **254** 21–7
- [39] Milosavljević M, Obradović M, Grce A, Peruško D, Pjević D, Kovač J, Dražič G and Jeynes C 2013 High dose ion irradiation effects on immiscible AlN/TiN nano-scaled multilayers *Thin Solid Films* **544** 562–6
- [40] Barshilia H C and Rajam K S 2004 Structure and properties of reactive DC magnetron sputtered TiN/NbN hard superlattices *Surf. Coatings Technol.* **183** 174–83
- [41] Chang C L, Shih S G, Chen P H, Chen W C, Ho C T and Wu W Y 2014 Effect of duty cycles on the deposition and characteristics of high power impulse magnetron sputtering deposited TiN thin films *Surf. Coatings Technol.* **259** 232–7
- [42] Liu K Y, Lee J W and Wu F B 2014 Fabrication and tribological behavior of sputtering TaN coatings *Surf. Coatings Technol.* **259** 123–8
- [43] Bernoulli D, Müller U, Schwarzenberger M, Hauert R and Spolenak R 2013 Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition *Thin Solid Films* **548** 157–61
- [44] Mamun M a., Farha a. H, Er a. O, Ufuktepe Y, Gu D, Elsayed-Ali H E and Elmustafa a. a. 2012 Nanomechanical properties of NbN films prepared by pulsed laser deposition using nanoindentation *Appl. Surf. Sci.* **258** 4308–13
- [45] Wriedt B H A and Murray J L 1987 The N-Ti (Nitrogen-Titanium) System *Bull. Alloy Phase Diagrams* **8** 378–88
- [46] Okamoto H 2008 N-Ta (Nitrogen-Tantalum) *J. Phase Equilibria Diffus.* **29** 1
- [47] Zavalij V K P and P Y 2009 *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* ed 2nd (Springer)
- [48] Thomas Nelis R P 2003 *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide* (The Royal Society of Chemistry)
- [49] Oliver W C and Pharr G M 2004 Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology *J. Mater. Res.* **19** 3–20
- [50] Bergles A E, Klutke G a, Wang K K, Finnie I and Yang H T 2011 *Nanoindentation* vol 36, ed 3th (Springer New York)
- [51] He C, Zhang J, Wang J, Ma G, Zhao D and Cai Q 2013 Effect of structural defects on corrosion initiation of TiN nanocrystalline films *Appl. Surf. Sci.* **276** 667–71
- [52] Ananthakumar R, Subramanian B, Kobayashi A and Jayachandran M 2012 Electrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN multilayer coatings *Ceram. Int.* **38** 477–85
- [53] Barshilia H C, Prakash M S, Poojari A and Rajam K S 2004 Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process *Thin Solid Films* **460** 133–42
- [54] Altun H and Sen S 2005 The effect of DC magnetron sputtering AlN coatings on the

- corrosion behaviour of magnesium alloys *Surf. Coatings Technol.* **197** 193–200
- [55] Zhang J J, Su X, Zhang L, Zheng L, Wang X F and You L 2013 Improvement of the superconducting properties of NbN thin film on single-crystal silicon substrate by using a TiN buffer layer *Supercond. Sci. Technol.* **26** 045010
- [56] Alén P 2005 *Atomic layer deposition of TaN, NbN, and MoN films for Cu metallizations*
- [57] Riekkinen T, Molarius J, Laurila T, Nurmela a., Suni I and Kivilahti J K 2002 Reactive sputter deposition and properties of TaxN thin films *Microelectron. Eng.* **64** 289–97
- [58] Shin C-S, Kim Y-W, Hellgren N, Gall D, Petrov I and Greene J E 2002 Epitaxial growth of metastable δ -TaN layers on MgO(001) using low-energy, high-flux ion irradiation during ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **20** 2007
- [59] Mroczkowski S 1985 Calculated Auger yields and sensitivity factors for KLL–NOO transitions with 1–10 kV primary beams *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **3** 1860–5
- [60] Oswald S and Baunack S 2003 Comparison of depth profiling techniques using ion sputtering from the practical point of view *Thin Solid Films* **425** 9–19
- [61] Shell De Guzman M, Neubauer G, Flinn P and Nix W D 1993 The Role of Indentation Depth on the Measured Hardness of Materials *MRS Proc.* **308** 613–8