

**CINVESTAV I. P. N.**  
**SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION**

**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN**

**Unidad Querétaro**

**“ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS DUROS DE Tñ FABRICADOS POR LA  
TÉCNICA EVAPORACIÓN POR ARCO ELÉCTRICO”**

*Tesis para obtener al grado de*

Maestro en Ciencias

Especialidad en Materiales

Presenta

**Oscar Gervacio Ceh Soberanis**



Director Interno: **Francisco Javier Espinoza Beltrán**

Director externo: **Andrés Iván Oliva Arias** 1510 798 A p. l.

Querétaro, Qro, Octubre 2001.

CLASIF.	.....
ADQUIS.	SSI-
FECHA	30 Julio 2002
PROCED.	SON-22
\$	.....

***DEDICO ESTA TESIS A***

***Mis padres***

***Raquel y Nicolas.***

***(Gracias por sus esfuerzos, no los defraudaré)***

***Y a mis hermanos***

***Landy, Janitzio, Rocio, Amilcar, Yovani y Henry.***

***(Gracias por ser mis hermanos)***

# AGRADECIMIENTOS

Como en todo trabajo, y éste no es la excepción, quisiera agradecer a todos los que con un granito de arena contribuyeron a que sea una realidad; mi agradecimiento para:

Los Drs. Francisco Javier Espinoza Beltrán y Andrés Iván Oliva Arias por sus atinadas asesorías, cooperación y gran apoyo en este trabajo. (No fue nada fácil ¿Verdad?)

Al Dr. Jesús Gonzáles Hernández por su confianza, apoyo científico y sus palabras de aliento para este servidor.

A todos mis profesores de la Unidad Querétaro del CINVESTAV, que con sus iluminantes cátedras me hicieron lo que soy. Asimismo, al personal de apoyo de la Unidad, secretarías y de una manera muy en especial a la Sra. Elvia Araujo Gudiño, técnicos y auxiliares, por su ayuda incondicional para el desarrollo de mis actividades.

Al M. C. Rubén Espinosa Albarrán y al Ing. Gerardo Vergara, ingenieros de producción de la empresa Ion-Bond de México, por apoyo y enseñanza en el manejo de sistemas de evaporación por arco catódico.

Al Dr. Pascual Bartolo Pérez por su colaboración tan importante en el análisis de XPS. Y a los Ings. Emilio Corona Hernández, Hernández-Landaverde M. A, y Wilian Cauich, por su gran cooperación en la caracterización de las muestras.

Al Dr. Miguel Aguilar Gutiérrez por todas sus palabras de apoyo para un servidor (muchas gracias).

A todos los doctores Francisco Javier Espinoza Beltrán, Andrés Iván Oliva Arias, Orlando Zelaya, Alberto Herrera Gómez y Luis Gerardo Trápaga Martínez, que dispusieron parte de su valioso tiempo en la revisión de este trabajo de tesis

Por último, a todos mis compañeros de maestría y muy especialmente a Sandra, Marcia, José, Ernesto y Jesús, muchas gracias amigos (sigan así, y felicidades Sandra y José).

Agradezco de manera especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico a través de la beca de maestría, y del proyecto de investigación G33178-U “Recubrimientos duros para aplicaciones en herramientas industriales”. Así mismo, al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ) por su apoyo por medio del proyecto “Desarrollo de nuevos recubrimientos duros para aplicaciones en herramientas industriales”.

# INDICE

INDICE.....	1
INDICE DE TABLAS.....	3
INDICE DE FIGURAS .....	4
RESUMEN .....	6
CAPITULO 1. - INTRODUCCIÓN.....	8
REFERENCIAS.....	11
CAPITULO 2. - TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	12
2.1 Sustratos y recubrimientos.....	12
2.2 Equipos de evaporación, caracterización y aspectos importantes del proceso de evaporación por arco eléctrico. ....	13
2.2.1 Equipo de evaporación por arco eléctrico .....	13
Descripción detallada de los pasos del método.....	14
2.2.2 Puntos importantes del proceso de evaporación por arco eléctrico de Multi Arc.....	15
2.2.3 Ventajas de la evaporación por arco.....	16
2.2.4 Desventajas de la evaporación por arco .....	16
2.3 Equipos de caracterización. ....	16
2.3.1 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). ....	17
2.3.2 Difractómetro de rayos x. ....	18
2.3.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS). ....	21
2.3.4 Microindentador. ....	23
2.3.5 Perfilómetro.....	24
REFERENCIAS.....	26
CAPITULO 3. - RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	27
3.1 Preparación y limpieza de los sustratos. ....	27

3.2 Series de muestras preparadas. ....	27
3.3 Caracterización de las muestras. ....	29
3.3.1 Caracterización por AFM. ....	30
3.3.2 Caracterización por Rayos x. ....	34
3.3.3 Caracterización por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). ....	40
3.3.4 Medición de la dureza. ....	43
3.3.5 Medición de espesores. ....	44
REFERENCIAS. ....	45
<b>CAPITULO 4. - ANÁLISIS DE RESULTADOS</b> .....	46
REFERENCIAS. ....	63
<b>CAPITULO 5. - CONCLUSIONES.</b> .....	64
METAS ALCANZADAS. ....	64
CONCLUSIONES FINALES. ....	64
PERSPECTIVAS DE TRABAJO .....	65

## INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades mecánicas y térmicas del TiN [1]. .....	12
Tabla 2.2 Características del sistema de evaporación PVD-011 .....	14
Tabla 3.1 Series de Muestras depositadas, clasificadas por el tiempo de depósito.....	29
Tabla 3.2 Rugosidad media cuadrática de las muestras. ....	34
Tabla 3.3 Tabla de la dureza de las muestras. ....	43
Tabla 3.4 Tabla de espesores de los recubrimientos de TiN. ....	45

# INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Imágenes AFM, de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , de los sustratos utilizados en el depósito de TiN. ....	13
Figura 2.2 Esquema del PVD-Arco eléctrico .....	15
Figura 2.3 Acercamiento de la punta a la muestra. ....	17
Figura 2.4 Forma de barrido del AFM. ....	17
Figura 2.5 Principio de funcionamiento del AFM.....	18
Figura 2.6 Difracción entre planos cristalinos.....	19
Figura 2.7 Difractograma típico de un recubrimiento de TiN.....	21
Figura 2.8 Fotografía del microindentador utilizado.....	24
Figura 2.9 Fotografía del perfilómetro. ....	25
Figura 3.1 Imágenes de AFM de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ de recubrimientos sobre Silicio (111), con un tiempo de depósito de 5 minutos, variando el potencial de polarización, que corresponden a las muestras: A1005, A1505, A3005 y A4505. ....	32
Figura 3.2 Imágenes de AFM de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ , de recubrimientos sobre Silicio (111), con un tiempo de depósito de 60 minutos, variando el potencial de polarización, correspondientes a las muestras: A10060, A15060, A30060 y A45060. ....	33
Figura 3.3 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de TiN A1005, A10030 y A10060. Se ha variado el tiempo de depósito (5,30 y 60). Se observa la presencia de la fase cúbica del TiN y de Ti hexagonal. ....	35
Figura 3.4 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de TiN: A4505, A45030 y A45060, donde se varía el tiempo de depósito (5, 30 y 60 minutos). Se observa la presencia de la fase cúbica del TiN y de Ti hexagonal.....	37
Figura 3.5 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de TiN: C1005, C10030 y C10060, donde se varía el tiempo de depósito (5, 30 y 60 minutos). Se observa la presencia de la fase cúbica del TiN y de WC .....	39

Figura 3.6 Espectro XPS representativo de una muestra de TiN sobre un sustrato de Si (100), fabricado a un potencial de polarización de 100 voltios, depositado por 5 min, con los picos principales de Ti y N.....	40
Figura 3.7 Espectro XPS típico del Ti en una muestra de Si (100) a 100 Voltios y 5 minutos de depósito. Se observan la posición de los electrones de emisión $2P_{3/2}$ y $2P_{1/2}$ del Ti. El barrido va desde 450 a 470 eV. ....	41
Figura 3.8 Composición de los picos de N típicos, de una muestra depositada sobre Si (100), en el se observan los electrones de emisión 1S del N, cuando se hace un barrido desde 390 hasta 405 eV. ....	42
Figura 4.1 Comportamiento del tamaño de grano del recubrimiento de TiN como función del potencial de polarización aplicado al sustrato y del tipo de sustrato, a) Si (111), b) Si (100), y c) WC. En la columna derecha se presentan las gráficas correspondientes de pendiente de la recta de ajuste en función del tiempo de depósito para cada caso. ....	47
Figura 4.2 Comportamiento del esfuerzo intrínseco del recubrimiento de TiN como función del potencial polarización y del tipo de sustrato, a) Si (111), b) Si (100) y c) WC.....	51
Figura 4.4 Comportamiento de la rugosidad del recubrimiento de TiN como función del potencial de polarización, del tiempo de depósito y del tipo del sustrato, a) Si (111), b) Si (100) y c) WC.....	56
Figura 4.5 Comportamiento de la dureza del recubrimiento policristalino de TiN como función del potencial de polarización, del tiempo de depósito y del tipo del sustrato, a) Si (111), b) Si (100) y c) WC.....	59
Figura 4.6 Comportamiento del esfuerzo intrínseco del recubrimiento policristalino de TiN como función del tamaño de grano, del tiempo de depósito y del tipo del sustrato, a) Si (111), b) Si (100) y c) WC. ....	61

# RESUMEN

En el siguiente trabajo se presenta un estudio realizado en recubrimientos de nitruro de Titanio (TiN) depositados por un sistema comercial de la compañía Multi-Arc, modelo PVD-011, por una técnica de Depósito Físico de Vapor (DFV), llamada Evaporación por Arco Catódico. Como en la mayoría de los procesos de depósito de capas, se tiene que: Los parámetros de fabricación (corriente del cátodo, potencial de polarización, tiempo de depósito, presiones parciales, etc.) determinan las propiedades físicas del recubrimiento (tamaño de grano, distribución de esfuerzos, dureza, rugosidad superficial, etc.).

El objetivo de este trabajo fue encontrar **cómo** los parámetros de crecimiento (potencial de polarización, tiempo de depósito, tipo de sustrato) afectan particularmente las propiedades físicas del recubrimiento de TiN tales como lo son el tamaño de grano, la distribución de esfuerzos, la rugosidad superficial, el espesor del recubrimiento, la dureza mecánica, etc.

En este trabajo los recubrimientos se depositaron manteniendo constante algunos parámetros de fabricación entre los cuales se encuentran, la corriente aplicada al cátodo, la presión parcial de los gases utilizados durante el depósito, la distancia del sustrato al cátodo, etc. y se variaron los siguientes parámetros de fabricación: el potencial de polarización aplicado al sustrato, el tiempo de depósito y el tipo de sustrato. Los resultados experimentales se analizaron empleando las siguientes técnicas: Rayos x, XPS, AFM, perfilómetro y microdurómetro.

Los resultados principales obtenidos del análisis son:

a) El tamaño de grano es dependiente principalmente del potencial de polarización aplicado al sustrato y del tiempo de fabricación,

b) Los tres tipos de sustratos no mostraron un efecto significativo en el tamaño del grano.

c) El esfuerzo intrínseco promedio en los recubrimientos de TiN, depende principalmente del potencial de polarización, aunque el tiempo de depósito afecta con menor importancia. El tipo de sustrato no afecta significativamente.

d) El espesor del recubrimiento muestra una dependencia directa con el potencial de polarización y con el tiempo de depósito. Aunque el parámetro más importante en este

caso es el tiempo de depósito. El tipo de sustrato afecta el espesor de la muestra en menor forma.

e) La rugosidad superficial observada en los recubrimientos, medida por el parámetro  $R_{rms}$  (rugosidad media cuadrática) es función especialmente del tiempo de depósito, en menor medida por el potencial de polarización, y por último del tipo de sustrato.

f) No fue posible obtener la dureza mecánica de una película delgada o recubrimiento de TiN a través de un equipo de microindentación. Debido a los pequeños espesores obtenidos de los recubrimientos.

g) Se encontró que el esfuerzo intrínseco promedio del recubrimiento policristalino de TiN es una función inversa del tamaño de grano del mismo.

El trabajo de tesis está organizado de la siguiente manera:

En el Capítulo 1 se describen los parámetros de fabricación y cada una de las series de muestras fabricadas.

En el Capítulo 2 se describen las técnicas experimentales utilizadas, desde el depósito, hasta la caracterización de los recubrimientos de TiN.

En el Capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización.

En el Capítulo 4 se discuten los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización.

En el Capítulo 5 se presentan las conclusiones finales del trabajo de tesis.

# CAPITULO 1. - INTRODUCCIÓN

El hombre, con el objeto de realizar sus diversas actividades desde la caza en la época de las cavernas, hasta los viajes interplanetarios en la era espacial, ha tenido la necesidad de utilizar los materiales que le provee la naturaleza, y de modificarlos para diversas aplicaciones. Desde la edad de los metales, el hombre ha podido modificar los materiales metálicos obteniendo diferentes aleaciones con diferentes propiedades físicas, mecánicas y químicas, respecto de los materiales que se encuentran de manera natural.

Para utilizar estos materiales metálicos y construir objetos de interés, es necesario construir herramientas metálicas muy duras que permitan trabajar estos metales con una larga vida útil. En las últimas décadas se ha estado estudiando la manera de fabricar mejores herramientas. Una de las opciones para ello, es a través de tratamientos térmicos (endurecimiento) o recubriendo la herramienta con algún material que permita modificar la superficie del objeto metálico sin un deterioro apreciable de la herramienta.

Algunos de estos materiales que se usan para el recubrimiento de las herramientas son los nitruros, carburos, etc., de metales o aleaciones metálicas. Entre las propiedades físicas altamente deseables de estos recubrimientos se encuentran la dureza, la adherencia, el alto punto de fusión, baja reactividad química, etc. Los nitruros más conocidos son los de Titanio (TiN) y los de Aluminio Titanio (TiAlN). En este trabajo nos enfocaremos de manera particular a estudiar los nitruros de Titanio.

Uno de los conceptos erróneamente considerado es que el TiN es un metal. El TiN **no es un metal, es un cerámico** [1]. Aunque posea una conductividad eléctrica comparable con el Ti metálico, la alta conductividad es asociada al traslape de las bandas 2p del N y 3d del Ti.

El nitruro de Titanio (TiN) se caracteriza por su alto módulo de elasticidad, alta resistencia a la corrosión y baja rugosidad superficial. Los recubrimientos de este material son principalmente atractivos debido a su biocompatibilidad, lo que lo hace el más elegible para los instrumentos médicos y para implantes en el cuerpo humano, donde el control de la rugosidad superficial del material es un factor importante a considerar [2, 3]. También es preferentemente utilizado en los recubrimientos para las herramientas metálicas debido a su alta dureza así como su alta resistencia al desgaste.

Actualmente el TiN es el recubrimiento universalmente más utilizado. Un número de diferentes recubrimientos duros de composición binaria, ternaria y cuaternaria fueron depositados por Evaporación por Arco Catódico en Vacío (EACV) en la antigua Unión Soviética [4, 5, 6]. En el Occidente, principalmente se han depositado recubrimientos de TiN usando diferentes técnicas de Depósito Físico de Vapor (DFV) tal como la evaporación por Arco Catódico en Vacío (EACV).

En el presente trabajo se caracterizan algunos parámetros que afectan el crecimiento de los recubrimientos de nitruro de Titanio (TiN) depositados por la técnica de DACV (depósito por arco catódico en vacío) utilizando un sistema comercial Multi-Arc modelo PVD-011. Entre estos parámetros están: la corriente aplicada al cátodo, potencial polarización aplicado a la muestra, tiempo de depósito, presión de la cámara, entre otros. Los recubrimientos en forma de película delgada se depositaron sobre sustratos de Carburo de Tungsteno (WC), y Silicio (Si) en dos orientaciones cristalinas (111) y (100). El funcionamiento del equipo para depositar los recubrimientos es descrito en el trabajo de Vershinin [7]. La preparación de los recubrimientos se realizó en la empresa IONBOND (antes Multi-Arc), y la caracterización de los recubrimientos de TiN se realizó en cooperación con el CINVESTAV-Unidad Querétaro y el CINVESTAV-Unidad Mérida.

En el Capítulo 2 se detallan todas las técnicas experimentales y abarca tanto las características de los materiales utilizados, los equipos de caracterización, el procedimiento para el depósito del recubrimiento así como el funcionamiento de los equipos de caracterización. Posterior a esto, en el Capítulo 3 se presentan la preparación del sustrato para el depósito del recubrimiento y los resultados de la caracterización de los mismos.

En el Capítulo 4 se hace una discusión de los resultados de los efectos de los parámetros de fabricación sobre algunas propiedades físicas de los recubrimientos.

El objetivo general de esta tesis es caracterizar cómo afectan los parámetros de crecimiento a los recubrimientos de TiN, depositados por la técnica de evaporación por arco catódico, tales como el potencial de polarización del sustrato, el tiempo de depósito y la rugosidad del sustrato y estudiar su influencia en las propiedades físicas del recubrimiento, tales como el tamaño de grano, la distribución de esfuerzos, la rugosidad, el espesor y la dureza.

La metodología a seguir en el trabajo es la siguiente:

1) Fabricación de recubrimientos de TiN.

Se fabricarán recubrimientos sobre sustratos de WC y de Silicio con dos orientaciones (111) y (100). Usando un sistema comercial Multi-Arc modelo PVD-011.

2) Caracterización de cada una de las muestras usando las siguientes técnicas experimentales.

**Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).**- Esta técnica de caracterización se utilizó con el fin de conocer la topografía de los recubrimientos de TiN.

**Difracción de rayos X (XRD).**- Esta técnica de caracterización se utilizó con el propósito de identificar las fases cristalinas presentes, el tamaño de grano y los esfuerzos intrínsecos de los recubrimientos.

**Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).**- Esta caracterización fue realizada con el fin de conocer los enlaces químicos de los materiales depositados.

**Microindentación.**- Este método de caracterización fue utilizado con el fin de conocer la dureza del recubrimiento de TiN.

**Perfilómetro.**- La técnica se utilizó para determinar el espesor de los recubrimientos de TiN.

3) Correlacionar los resultados experimentales con los parámetros de fabricación, de los recubrimientos duros de TiN, para efecto de retroalimentación en la optimización de estos parámetros.

## REFERENCIAS

- [1] R.Powell, S.Rossnagel, Thin Films, PVD for Microelectronics Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing. Vol. 26, Academic Press, (1999),
- [2] T. Albrechtsson, P.I. Brenemark, H.-A. Hansson, J. Lindstrom, Acta Orthop. Scand. 52 (1981) 155.
- [3] T. Peltola, M. Patsi, R. Viitala, I. Kangasniemy, A. Yli-Urpo, S. Kothari, P. Hatton, in: L.A.J.L. Sarton, H.B. Zeedijk ( Eds.), Materials Functionality and Design vol. 3, The Netherlands Society for Materials Science, Zwijndrecht, 1997, p. 569.
- [4] I.I. Aksenov, V.G. Bren, V.G. Padalka and V.M. Koroshikh, Sov. Phys. Tech. Phys., 23 (1978) 651.
- [5] A.A. Andreev, I.V. Gavrilko, A.G. Gavrillo, A.S. Veretsaka, V.P. Zed, V.P. Padalka, A.K. Karlovic and V.T. Tolok, D.E 3152742, (1983).
- [6] A.S. Veretschaka, Performance of Cutting Tools with Wear Protecting Coatingd, Maschinostroenie, Moscow, (1993).
- [7] N.Vershinin, B. Straumal, W. Gust, J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 3252.

# CAPITULO 2. - TÉCNICAS EXPERIMENTALES

## 2.1 Sustratos y recubrimientos.

Los sustratos utilizados para el crecimiento de los recubrimientos de TiN fueron: Silicio con orientación cristalina (111) y (100), y carburo de Tungsteno (WC). Este último es uno de los materiales más usados para la fabricación de herramientas por su alta dureza y su durabilidad.

El Silicio fue utilizado como sustrato debido a su muy baja rugosidad, por lo cual es posible descartar la mayoría de los efectos debidos a la rugosidad del sustrato. En la figura 2.1 se observan imágenes de microscopía de fuerza atómica de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  de los diferentes sustratos utilizados, donde se aprecia en la escala vertical la altura pico-valle de cada uno de ellos. Como se observa, la altura pico-valle del WC, es mucho mayor que del Silicio (111) y del Si (100), como era de esperarse. También se pueden observar surcos originados por el pulido del WC.

Para los recubrimientos, se evaporó Titanio en un ambiente de Nitrógeno. Lo cual forma nitruro de Titanio (TiN). Como se mencionó en la introducción, es un cerámico. Este tiene las propiedades mecánicas y térmicas que se presentan en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Propiedades mecánicas y térmicas del TiN [1].

Temperatura de fusión (°C)	Dureza (Kg/mm <sup>2</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Modulo de Young (KN/mm <sup>2</sup> )	Coef. de exp. Term. (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Conduct. térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
2950	2100	5.4	590	9.3	30

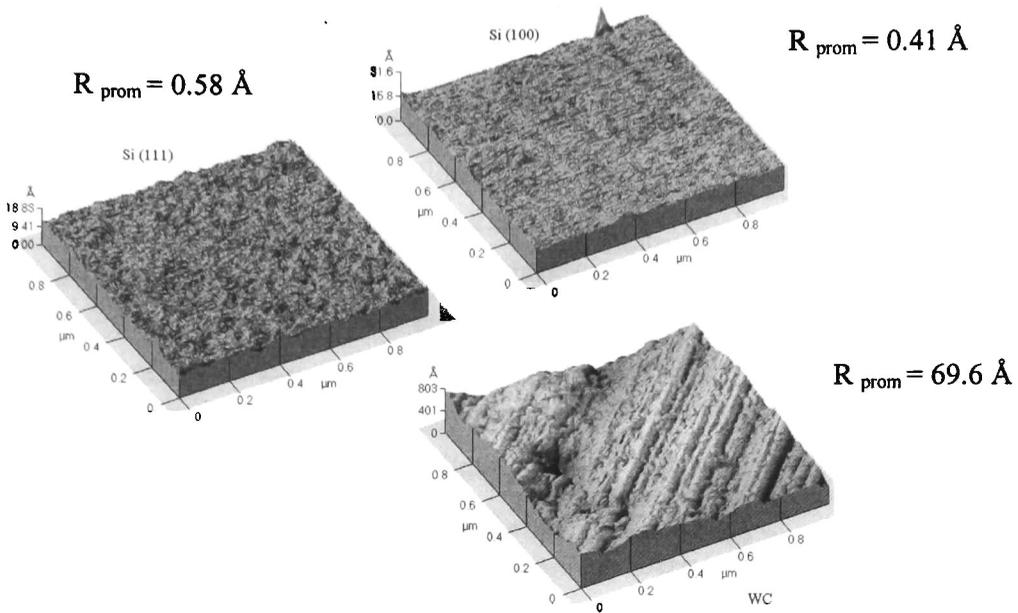


Figura 2.1 Imágenes AFM, de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , de los sustratos utilizados en el depósito de TiN.

## 2.2 Equipos de evaporación, caracterización y aspectos importantes del proceso de evaporación por arco eléctrico.

### 2.2.1 Equipo de evaporación por arco eléctrico

El equipo de evaporación es un equipo fabricado por la compañía multinacional MULTI-ARC y el modelo utilizado para el depósito es el PVD-011 que tiene las características listadas en la Tabla 2.2 [2]:

**Tabla 2.2** Características del sistema de evaporación PVD-011

<i>Operación</i>	<i>Manual</i>
<i>Potencial Bías</i>	<i>0-1000 Voltios</i>
<i>Corriente al cátodo</i>	<i>0-90 A</i>
<i>Tamaño de la cámara</i>	<i>3.6 m<sup>2</sup></i>
<i>Distancia máxima del sustrato a los cátodos</i>	<i>0.3048 m</i>
<i>Numero de cátodos</i>	<i>4</i>

En la figura 2.2 se presenta un esquema de un sistema de EACV. El proceso de depósito utilizado en este trabajo se describe a continuación.

### **Descripción detallada de los pasos del método.**

- 1) Se prepara un vacío con lo cual se extrae la humedad de la cámara, el vacío es hasta alcanzar un vacío de  $2 \times 10^{-5}$  Torr.
- 2) Posteriormente se hace una prueba de fuga a la cámara durante 1 minuto.
- 3) Después se lleva a cabo un bombardeo iónico en el cual se encienden cada uno de los cátodos a la vez durante 30 segundos con una corriente de 60 A. En el momento de aplicar la corriente al cátodo, se le aplica a la muestra un potencial bias de 1000 voltios.
- 4) Una vez hecho el paso anterior y con el potencial aplicado a la muestra se procede a inyectar hidrógeno a la cámara, el cual bombardea la muestra calentándola hasta alcanzar una temperatura de 200° C y finaliza la aplicación del voltaje bias.
- 5) Después de lo anterior se hace vacío hasta alcanzar de nuevo  $2 \times 10^{-5}$  Torr.
- 6) Una vez alcanzado de nuevo el vacío, se procede a encender todos los cátodos con 60 Amperios y a aplicar una potencial a la muestra de 1000 Voltios, durante aproximadamente 7 minutos. Esto genera una pequeña capa de Titanio sobre la muestra, que nos sirve para lograr una buena adherencia ya que el TiN no se adhiere al acero.

- 7) Después de depositar la interfase de Titanio, se procede a alcanzar de nuevo el vacío, se inyecta el Nitrógeno y se le aplica el voltaje de polarización al sustrato. Provocando la formación de un pequeño plasma de Nitrógeno.
- 8) Después de lo anterior se procede a recubrir la muestra (las condiciones son variables, desde la corriente aplicada al cátodo, el potencial aplicado a la muestra, la distancia de la muestra al cátodo, el tiempo de depósito, la presión del gas que se va a mezclar con el material). Aplicando una diferencia de potencial al cátodo provocando una expulsión de partículas metálicas.

Cabe señalar que los gases fueron inyectados a una presión parcial de 10 mTorr y la distancia del cátodo a la muestra de 0.15 m.

En la figura 2.2 se presenta un esquema de un sistema de EACV.

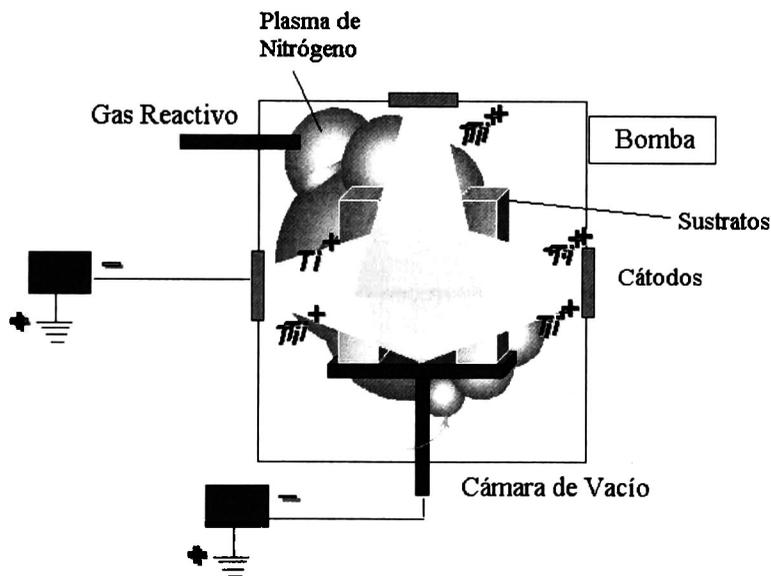


Figura 2.2 Esquema del PVD-Arco eléctrico

### 2.2.2 Puntos importantes del proceso de evaporación por arco eléctrico de Multi Arc.

Procedimiento para el depósito del recubrimiento de TiN por el método Multi-Arc.

- 1) El plasma es generado por un arco eléctrico que evapora material de un cátodo de material sólido.

- 2) El arco funde una pequeña cantidad de área del cátodo que genera átomos de  $Ti^+$  así como iones de  $Ti^{++}$  y  $Ti^{+++}$ .
- 3) La reacción se desarrolla en un ambiente de  $N^-$ , el  $N^-$  forma un plasma alrededor del sustrato.

### **2.2.3 Ventajas de la evaporación por arco**

Algunas de las ventajas del método de evaporación por arco eléctrico de la compañía Multi-Arc sobre otras técnicas son:

- 1) Una gran variedad de diferentes materiales con un alto o bajo punto de fusión pueden ser evaporados.
- 2) La evaporación del material del cátodo es simultáneo con la iniciación del arco eléctrico, por lo que no es necesario un calentamiento previo.
- 3) El metal no es evaporado por un bombardeo indirecto al cátodo por un gas inerte.
- 4) La alta adherencia que se alcanza cuando se deposita sobre metales, etc.

### **2.2.4 Desventajas de la evaporación por arco**

Algunas de las desventajas que aparecen durante la evaporación por arco eléctrico de la compañía Multi Arc son:

- 1) Al evaporar se forman macropartículas, las cuales pueden ser puntos de falla mecánica del recubrimiento. Para evitar este problema se han desarrollado modificaciones que permiten controlar la generación de macropartículas.
- 2) El sustrato requiere ser conductor. En el caso de que el sustrato no sea conductor se debe colocar un recubrimiento conductor antes del depósito por arco eléctrico.

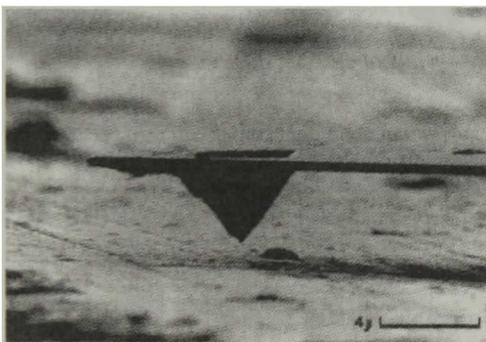
## **2.3 Equipos de caracterización.**

Con el objeto de caracterizar los recubrimientos de TiN fue necesario utilizar algunos equipos de caracterización entre los que se encuentran:

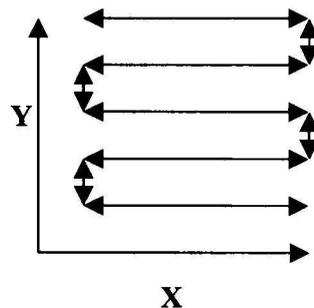
- 1) Microscopio de Fuerza Atómica, más conocido por sus siglas en inglés AFM. En la sección 2.3.1 se describe el principio de funcionamiento del equipo.
- 2) Difractómetro de rayos x. En la sección 2.3.2 es descrito el principio de funcionamiento del mismo.
- 3) Espectrómetro de fotoelectrones de rayos x conocido por las siglas en inglés XPS, en la sección 2.3.3 es descrito su principio de funcionamiento y el modelo que se utilizó en este proceso de caracterización.
- 4) Microindentador, En la sección 2.3.4 es descrito su funcionamiento y el modelo usado en este trabajo de tesis.
- 5) Perfilómetro, este equipo y su funcionamiento son descritos en la sección 2.3.5

### 2.3.1 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

La caracterización de la rugosidad superficial fue realizada con un microscopio de fuerza atómica modelo Autoprobe CP de la compañía Park Scientific Instruments.



**Figura 2.3** Acercamiento de la punta a la muestra.



**Figura 2.4** Forma de barrido del AFM.

#### ***Funcionamiento del AFM***

El microscopio de fuerza atómica funciona de la siguiente manera: Un cantiliver que tiene en su parte inferior una punta y en su parte superior un recubrimiento a espejo es acercado a una distancia de nanómetros de la superficie como se muestra en la figura 2.3, de tal manera que una pequeña fuerza sea monitoreada y controlada con un circuito electrónico de retroalimentación. Dicha fuerza es sensada como una deflexión del cantiliver

a través de un haz de láser que es reflejado y desviado, cuya señal es recogida por un fotodiodo.

Una vez detectada la fuerza, se procede a efectuar un barrido sobre la superficie de la muestra.

El barrido se hace de la siguiente manera: después de haberse acercado, se hace un barrido en X manteniendo Y constante, posteriormente se avanza Y y se mantiene constante X, posteriormente se barre de nuevo en X manteniendo Y constante y así sucesivamente como se muestra en la figura 2.4. Este barrido se realiza con ayuda de un tubo piezoeléctrico. El cantiliver, al pasar por los diferentes contornos de la muestra, con fuerza constante, sufre deflexiones, dependiendo del contorno que se encuentre. Sobre el cantiliver es proyectado un haz de láser como se muestra en la figura 2.5, este haz es reflejado por la superficie superior del cantiliver se proyecta sobre un fotodiodo, el cual detecta la deflexión del cantiliver y por lo tanto la forma de la superficie al estar barriendo.[3]

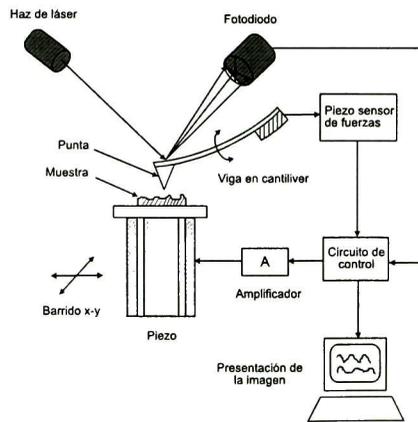


Figura 2.5 Principio de funcionamiento del AFM.

### 2.3.2 Difractómetro de rayos x.

El difractómetro de rayos x con que se realizó la caracterización es de la compañía RIGAKU, modelo Dmax/1200. Se utilizó en la medición de algunas características de los materiales tales como los planos cristalinos de los materiales con que crecieron preferencialmente las películas, el esfuerzo producido al depositarse el TiN, el tamaño de grano, etc. El método utilizado para el análisis fue el de haz rasante para películas

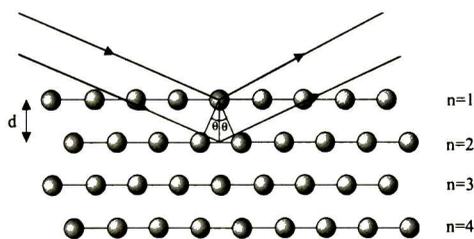
delgadas. El ángulo con que se barrió fue de  $2.5^\circ$  y los rayos x fueron generados por un blanco de Cu y se utilizó la línea  $K\alpha$ .

### ***Funcionamiento del difractómetro de rayos x***

Los rayos x son radiaciones electromagnéticas que tienen longitudes de onda comparables a las distancias interatómicas dentro de un cristal. Cuando los rayos x chocan con un cristal, parte de su energía electromagnética es dispersada (absorbida y reemitida en todas direcciones) por los electrones de los átomos del cristal. La radiación dispersa emitida por los átomos espaciados periódicamente se suma coherentemente para producir rayos difractados en algunas direcciones incidentes [4].

W.L. Bragg estableció el método para determinar los ángulos en que se pueden observar los rayos difractados. Su análisis mostró que los rayos difractados y los rayos incidentes forman un mismo ángulo con un conjunto de planos paralelos equidistantes de átomos del cristal, llamados planos cristalográficos. (ver Figura 2.6)

Los diferentes planos cristalográficos actúan, por lo tanto, como una especie de espejos que reflejan parcialmente los rayos x.



**Figura 2.6** Difracción entre planos cristalinos.

La condición necesaria para que los rayos “reflejados” se unan constructivamente hasta formar un intenso rayo difractado es que todos ellos estén en fase. Esta condición, es conocida como Ley de Bragg, y se expresa por la relación:

$$2d \sin \theta = n\lambda, n = 1,2,3\dots \quad 2.1$$

Donde  $d$  es el espaciamiento entre los planos,  $\theta$  el ángulo que forma el rayo incidente con los planos y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación electromagnética. Observemos que el índice de refracción de los rayos  $x$  es esencialmente la unidad. Por lo tanto, el rayo transmitido pasa a través del cristal sin refractarse [5]. En la figura 2.6 vemos que  $2d \text{ Sen } \theta$  es la diferencia de trayectorias entre los rayos reflejados desde planos vecinos.

La difracción de rayos  $x$  es el método clásico para determinar la estructura cristalina de los sólidos.

Para el cálculo del tamaño de grano del recubrimiento se hizo uso de la relación de Scherrer [5], la cual nos dice que el tamaño de grano depende del ancho medio del pico de difracción, la longitud de onda de los rayos  $x$  y el ángulo de Bragg [5].

$$TG = \frac{0.9\lambda}{B \text{Cos } \theta_B} \quad 2.2$$

En donde  $B$  es el ancho medio en radianes,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos  $x$  y  $\theta_B$  es el ángulo de Bragg. También se realizó el cálculo de los esfuerzos intrínsecos de los recubrimientos, Ello se hizo mediante la formula de Stoney [1] considerando un material isotrópico y con esfuerzos biaxiales, el cual nos dice que el esfuerzo depende del módulo de elasticidad, la razón de Poisson y la razón de deformación del cristal, y se representa por la siguiente relación:

$$\sigma = -\frac{E}{2\nu} \left( \frac{a_1 - a_0}{a_0} \right) \quad 2.3$$

En donde  $E$  es el módulo de elasticidad,  $\nu$  es la relación de Poisson,  $a_1$  es el parámetro de red con esfuerzo, y  $a_0$  es el parámetro de red del material sin esfuerzo. En la figura 2.7, se presenta un difractograma en donde se describen los parámetros medidos

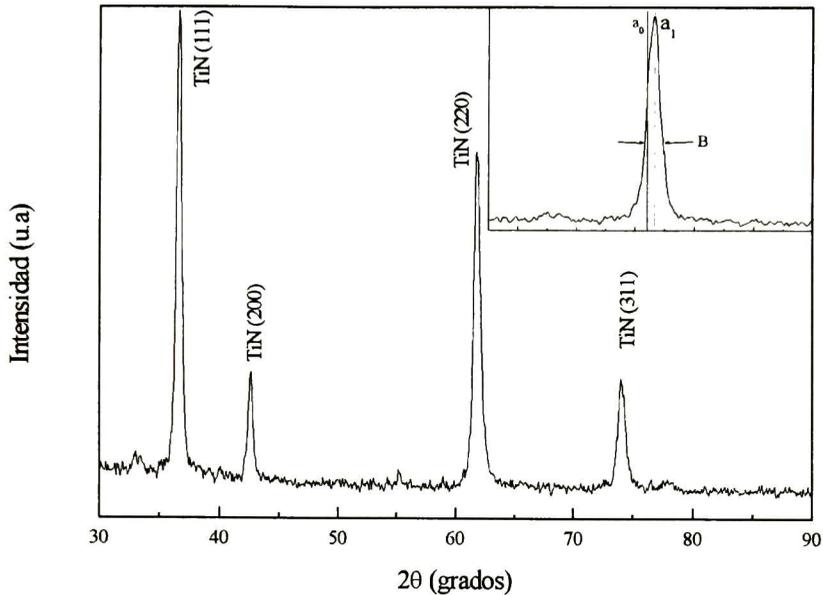


Figura 2.7 Difractograma típico de un recubrimiento de TiN

### 2.3.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS).

La técnica XPS se utilizó en la caracterización de los enlaces químicos del Titanio y Nitrógeno. Las mediciones fueron realizadas a través de un equipo ESCA/SAM modelo PHI550 de la compañía Perkin-Elmer, que se encuentra en la Unidad Mérida del Cinvestav.

#### *Funcionamiento del equipo de espectroscopía fotoelectrones de rayos x (XPS) [6].*

En la actualidad existe una gran cantidad de técnicas de análisis de superficies que permiten estudiar una variedad de tipos de materiales sólidos. Cada técnica proporciona cierto tipo de información, y el uso combinado de varias de ellas permite obtener una caracterización completa del problema de superficies que se desea estudiar o resolver. Las técnicas de análisis de superficies que se utilizan con más frecuencia, posiblemente debido a la relación cercana entre la investigación básica y las aplicaciones industriales [6-11], son

la Espectroscopía Electrónica Auger (AES: Auger Electron Spectroscopy) y la Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy), también conocida como Espectroscopía de Electrones para Análisis Químico (ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Un análisis de superficie requiere una serie de operaciones que típicamente incluye aspectos instrumentales, preparación y montaje de la muestra, así como adquisición, manipulación y análisis de datos. Estas operaciones involucran una secuencia de mediciones que son combinadas y/o comparadas con otros datos para obtener un resultado experimental. Este resultado será la detección de un elemento o compuesto particular, la determinación de la distribución de especies, ya sea paralela o perpendicular a la superficie, la comparación del espectro de una muestra con otro de referencia o un análisis elemental cuantitativo. En el resultado de un análisis elemental cuantitativo con las espectroscopías AES y XPS de sistemas simples bien caracterizados se pueden tener un error menor del 5% [6, 13].

En la espectroscopía XPS, se bombardea la superficie de la muestra con un flujo de rayos x, de preferencia con la energía necesaria para poder excitar a todos los elementos químicos. Las fuentes de fotones que se usan con más frecuencia son las líneas de rayos x  $MgK\alpha$  (1253.2 eV) y  $AlK\alpha$  (1486.6 eV). Los fotones interactúan con los átomos en esta región de la superficie por el efecto fotoeléctrico, causando la emisión de electrones. Los electrones expulsados tienen una energía cinética dada por:

$$E_c = h\nu - E_b - \phi_s \quad 2.4$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $E_b$  es la energía de enlace del orbital atómico desde el cual son originados los electrones y  $\phi_s$  es la función trabajo (cuyo valor preciso depende del espectrómetro). La función trabajo de la superficie uniforme de un metal se define como la diferencia de energía potencial de un electrón entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi.

Los análisis XPS fueron realizados en las condiciones mencionadas a continuación.

La presión de la cámara durante los análisis fue de  $2 \times 10^{-9}$  Torr. Las mediciones se realizaron excitando con una fuente no monocromática de rayos x usando un ánodo de Al

con energía de 1486.6 eV. Las muestras se colocaron en una posición de 60° con respecto al haz de la fuente de rayos x.

Las mediciones se hicieron después de erosionar con un cañón de iones de Ar para limpiar la superficie de las muestras de la contaminación debida al contacto con el medio ambiente. Al hacer las mediciones, antes de erosionar, se obtenían señales muy grandes de Carbono y de Oxígeno, lo que indica que la superficie está contaminada por el medio ambiente, es por eso que se hizo necesario realizar una pequeña erosión en la superficie.

Los espectros XPS generales se tomaron en un rango de 0-600 eV tomando datos a intervalos de 1 eV, mientras que los espectros de alta resolución se realizaron tomando datos cada 0.2 eV. Para corregir el corrimiento de los picos por carga electrostática, se toma como referencia el pico de C 1s en 284.6 eV.

#### **2.3.4 Microindentador.**

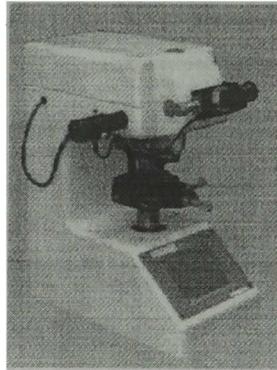
Se utilizó en la caracterización de la dureza del recubrimiento. La dureza del recubrimiento se reporta en unidades Vickers, las mediciones fueron realizadas en un equipo BUEHLER micromet 2100 series.

##### ***Funcionamiento del Microindentador***

El equipo es un modelo Micromet 2100 series, de la compañía BUEHLER. Que se encuentra en la Unidad Querétaro del Cinvestav. En la figura 2.8 se presenta una imagen del equipo que funciona de la siguiente manera:

Se posiciona la muestra de una manera perpendicular al indentador, (cuando la muestra tenga la posibilidad de moverse, en el momento en que la carga se esta aplicando sobre la muestra debe de ser sujeta por medio de unas pinzas que están fijas en el bastidor del equipo), después se elige que cantidad de carga se le aplicará a la muestra y que indentador a utilizará en la prueba (para nuestro caso se hizo uso de un indentador Vickers con una carga de 0.5N). Se aplica la carga completa y luego se retira. Esta carga deja una huella en la superficie de la muestra. Esta huella procede a medirse, para ello se

hace uso de un microscopio óptico con un objetivo de 40x. Con la medida de la huella y el software del equipo hace el cálculo de la dureza del recubrimiento [13].



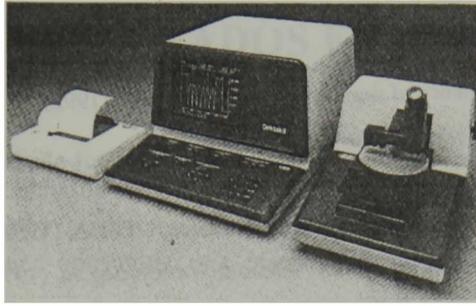
**Figura 2.8** Fotografía del microindentador utilizado.

### **2.3.5 Perfilómetro.**

Para la caracterización del espesor de los recubrimientos duros de TiN se hizo uso de un perfilómetro modelo Dektak II, ubicado en la Unidad Querétaro del Cinvestav. El perfilómetro es un equipo en donde se hace uso de una aguja, que se posiciona sobre una superficie cercana a un escalón del recubrimiento. El escalón se forma entre el sustrato y el material depositado. Se hace un barrido sobre ella hasta cruzar el escalón, lo que proporciona la altura del escalón. Esta altura representa el espesor de la película o recubrimiento depositado.

#### ***Funcionamiento del Perfilómetro.***

El equipo de medición de perfiles de superficies modelo DEKTAK II se muestra a en la figura 2.9. [14]



**Figura 2.9** Fotografía del perfilómetro.

Las mediciones del espesor se realizaron de la siguiente manera:

Iniciamos eligiendo la longitud del barrido y la velocidad con que se realizará la prueba, en nuestro caso fue 3 mm y la velocidad media, respectivamente. Posterior a la elección de estos parámetros se coloca la muestra de tal manera que la aguja con que se hará la medición esté cercana al lugar que se desea conocer su perfil, en este caso es un escalón formado en el momento del depósito a través de un enmascaramiento de una parte del sustrato.

Se realiza el barrido para obtener el perfil del escalón, posteriormente se procede a medir el escalón a través del software del equipo, que contiene dos marcadores, estos marcadores se posicionan uno en la parte alta del escalón y la segunda, en la parte baja del escalón, y el software nos proporcionará la altura promedio entre marcador y marcador.

## REFERENCIAS

- [1] M.Ohring, The materials science of thin films, Academic Press, (1992).
- [2] Catálogo de Multi-arc de México (2000).
- [3] Blundle R., Evans Jr., Wilson, Encyclopedia of materials characterization, Butterwort-Heimann (1992).
- [4] Walter Hausser, Introducción a los principios de mecánica, UTEHA, (1969).
- [5] B.D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction, Addison.Wesley, Seg.ed. (1978).
- [6] P.Bartolo-Pérez, J.L.Peña and M-H. Farias, Rev. Mex de Fis. 44,1, 9-23, (1998).
- [7] D. Briggs and M.P. Seah (Eds.), *Practical Surface Analysis, (Second Edition), Volume 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (John Wiley, Chichester, England, 1994).
- [8] L.C. Feldman, J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis*, (North-Holland, 1986).
- [9] D.J. O'Connor, B.A. Sexton, R. St.C. Smart (Eds.), *Surface Analysis Methods in Materials Science*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992).
- [10] Graham C. Smith, *Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement and Interpretation*, (Plenum Press, New York, 1994).
- [11] T. L. Barr, *Modern ESCA: The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (CRC Press, Inc., Boca Raton, 1994).
- [12] P.H. Holloway and T.D. Bussing, *Surf. Interface Anal.* **18** (1992) 251.
- [13] Operation and maintenance instructions, Micromet 2100 series microhardness testers, BUEHLER LTD (1992).
- [14] Manual de operación N° 139300, Perfilómetro DEKTAK II, Veeco, Sloan Technology División

# CAPITULO 3. - RESULTADOS EXPERIMENTALES

## 3.1 Preparación y limpieza de los sustratos.

Con el fin de poder conseguir una buena adherencia del recubrimiento con el sustrato, es necesario realizar una limpieza exhaustiva del sustrato, con esto, también es posible eliminar las impurezas que se encuentran en el medio ambiente y que se encuentran depositadas sobre el sustrato. Para lograr esto, se hizo uso de dos técnicas de limpieza: una limpieza ultrasónica en ambiente de laboratorio y después una limpieza de bombardeo iónico dentro de la cámara de vacío.

Para la primera parte de la limpieza de los sustratos se utilizó acetona y un equipo de ultrasonido. El proceso fue el siguiente: Primero se realizó una limpieza manual del sustrato, con acetona y pañuelos de papel, posteriormente se introduce el sustrato en un recipiente que contiene en su interior acetona, el cual su vez está dentro de un equipo de ultrasonido. Inmediatamente después de introducir el sustrato en el recipiente se enciende el equipo de ultrasonido por un tiempo de 5 minutos. Después, se retira el sustrato del equipo de ultrasonido y se monta dentro de la cámara de evaporación. Después de hacer el precalentamiento de los cátodos (paso 3, página 27), se inyecta hidrógeno a la cámara y se le aplica un potencial de polarización a los sustratos. Al aplicar una diferencia de potencial se forma un plasma, el cual, hace que los iones de hidrógeno se impacten sobre el sustrato haciendo que se desprenda el material más débilmente adherido al sustrato, y provocando un calentamiento del sustrato.

## 3.2 Series de muestras preparadas.

Realizado el calentamiento del sustrato se procedió a hacer el depósito de los recubrimientos, siguiendo el método Multi-Arc (ahora Ion-Bond) descrito en el Capítulo anterior. Se fabricaron tres series de muestras denominadas *A*, *B* y *C* que tuvieron la siguiente nomenclatura SVT, donde (S) denota el tipo de sustrato, seguido por el potencial de polarización (V) y continuando con el tiempo de depósito (T).

La letra *A* se refiere al sustrato de Silicio (Si) con orientación (111), *B* es el Silicio (Si) con orientación (100) y por último *C* es el Carburo de Tungsteno (WC). Los potenciales de polarización que se aplicaron fueron: 100, 150, 300, 450 Voltios; y los tiempos de depósito utilizados fueron de 5, 30 y 60 minutos. Así, una muestra identificada con B4530, significa un recubrimiento depositado sobre Si con orientación (100), con un potencial de polarización de 450 voltios aplicado al sustrato y un tiempo de depósito de 30 minutos.

Durante la preparación de los recubrimientos, se mantuvieron constante los siguientes parámetros:

La corriente aplicada al cátodo de 50 Amperes, la presión parcial de los gases de 10 mTorr y la distancia del sustrato al cátodo de 0.15 m.

Así mismo, los parámetros que se fueron variando durante la fabricación de los recubrimientos de TiN fueron:

El potencial de polarización aplicado al sustrato, el tiempo de depósito y el tipo de sustrato.

En la Tabla 3.1 se enumera cada una de los recubrimientos de TiN fabricados por la técnica de arco catódico.

*Nota: Los lugares vacíos que se aparecen en la tabla se deben a que las muestras no fueron depositadas por falta de tiempo, ya que la empresa Multi Arc de México, debido a la recesión en los Estados Unidos cerró sus puertas.*

**Tabla 3.1** Series de Muestras depositadas, clasificadas por el tiempo de depósito.

Potencial de Polarización	Tiempo	5 minutos	30 minutos	60 minutos
	Sustrato			
100 Voltios	Si (111)	A1005	A10030	A10060
	Si (100)	B1005	B10030	B10060
	WC	C1005	C10030	C10060
150 Voltios	Si (111)	A1505	A15030	A15060
	Si (100)	B1505	B15030	B15060
	WC	C1505	C15030	C15060
300 Voltios	Si (111)	A3005		A30060
	Si (100)	B3005		B30060
	WC	C3005		C30060
450 voltios	Si (111)	A4505	A45030	A45060
	Si (100)	B4505	B45030	B45060
	WC	C4505	C45030	C45060

### 3.3 Caracterización de las muestras.

Primeramente se realizaron mediciones de microscopía de fuerza atómica con el fin de conocer la morfología de la superficie. A través de este equipo es posible observar qué tan homogéneos son nuestros recubrimientos a nivel microscópico, así como también observar si existe alguna evolución morfológica de la superficie del recubrimiento al variar los parámetros de fabricación.

También se realizó un análisis a través de un equipo de difracción de rayos x, con el fin de identificar las fases cristalinas presentes, conocer el tamaño de grano y los esfuerzos intrínsecos promedio del recubrimiento. A su vez también, para determinar como evolucionan las propiedades del recubrimiento tales como: el esfuerzo intrínseco, el tamaño

de grano y si existe algún cambio de fase de alguno de los materiales, dependiendo del tiempo de depósito, el potencial bias aplicado a la muestra, y el tipo de sustrato. Como discutiremos más adelante en el siguiente Capítulo existen cambios de los planos de crecimiento debido a las condiciones de crecimiento. Se realizaron análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS) para determinar los enlaces entre los componentes, y su estequiometría utilizando un equipo XPS modelo PHI550. Después de realizar los tres análisis anteriores se procedió a realizar la medición de la dureza. Para ello, como vimos en el Capítulo 1 se hizo uso de un microdurómetro modelo Buehler micromet 2100. Y por último, se continuó con la medición del espesor, con ayuda del perfilómetro DEKTAK II.

### 3.3.1 Caracterización por AFM.

Estos análisis se realizaron en la Unidad Mérida del Cinvestav en un equipo Park Scientific modelo Autoprobe CP, el barrido se hizo con un escáner de tubo de 5 μm. Se obtuvieron imágenes de 1 y de 3 micras cuadradas y se hicieron 5 mediciones en diferentes puntos de la superficie del recubrimiento, esto con el fin de obtener un buen promedio estadístico. Los parámetros de medición del equipo utilizado fueron: la velocidad de barrido de 1 Hz, la fuerza aplicada de 30 nN, y el análisis fue topográfico. Cada imagen está compuesta de 256 x 256 datos. La obtención de los datos se realizó con el programa PROSCAN Data Acquisition y el análisis se realizó con el programa PROSCAN Image Processing. Entre los análisis principales que se hicieron fueron: rugosidad media cuadrática, la altura pico-valle, así como el análisis de rugosidad promedio, entre otros. Las fórmulas utilizadas para cada uno de los análisis se presentan a continuación [1].

Para el análisis de Rugosidad media cuadrática se utilizó la relación:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - z)^2}{N - 1}} \quad 3.1$$

Donde  $z$  es la altura  $z$  media,  $Z_n$  el valor de cada dato y  $N$  el número de datos.

Ahora para el análisis de la altura pico-valle que representa la diferencia entre el valor mínimo y el valor máximo en alturas existente en la imagen, se hizo uso de la relación dada por:

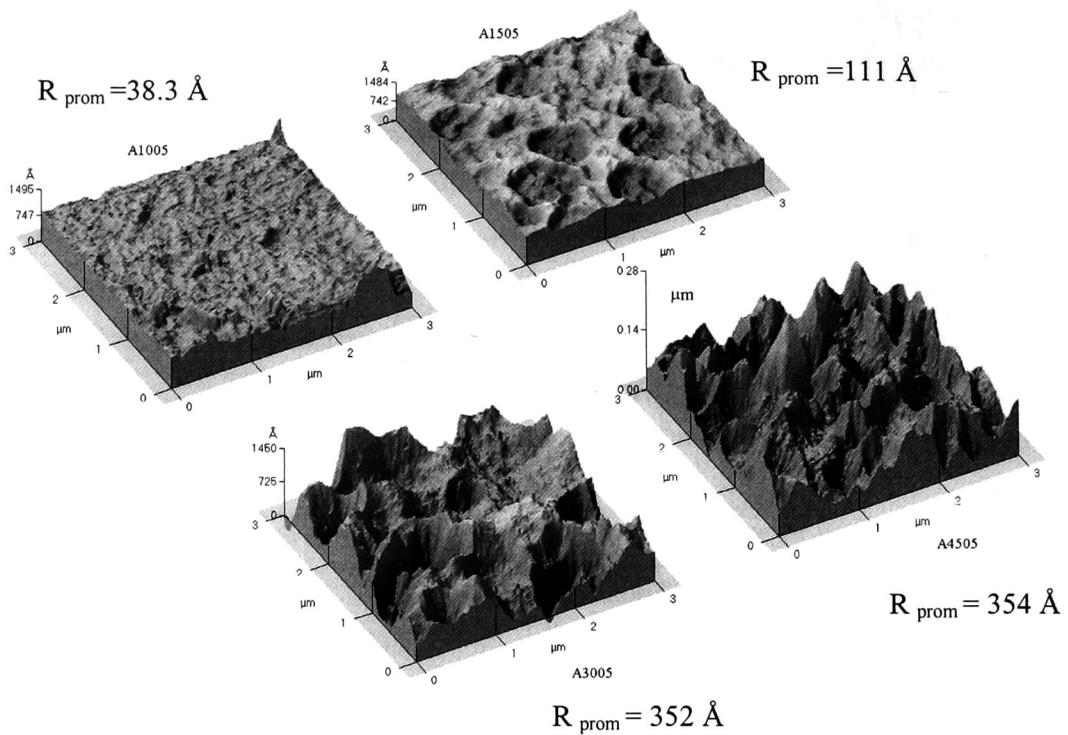
$$R_{p-v} = z_{\max} - z_{\min} \quad 3.2$$

Para el análisis de la rugosidad promedio se utiliza:

$$R_{ave} = \sum_{n=1}^N \frac{z_n}{N} \quad 3.3$$

Donde  $z$  es la altura  $z$  media y  $N$  el número de datos.

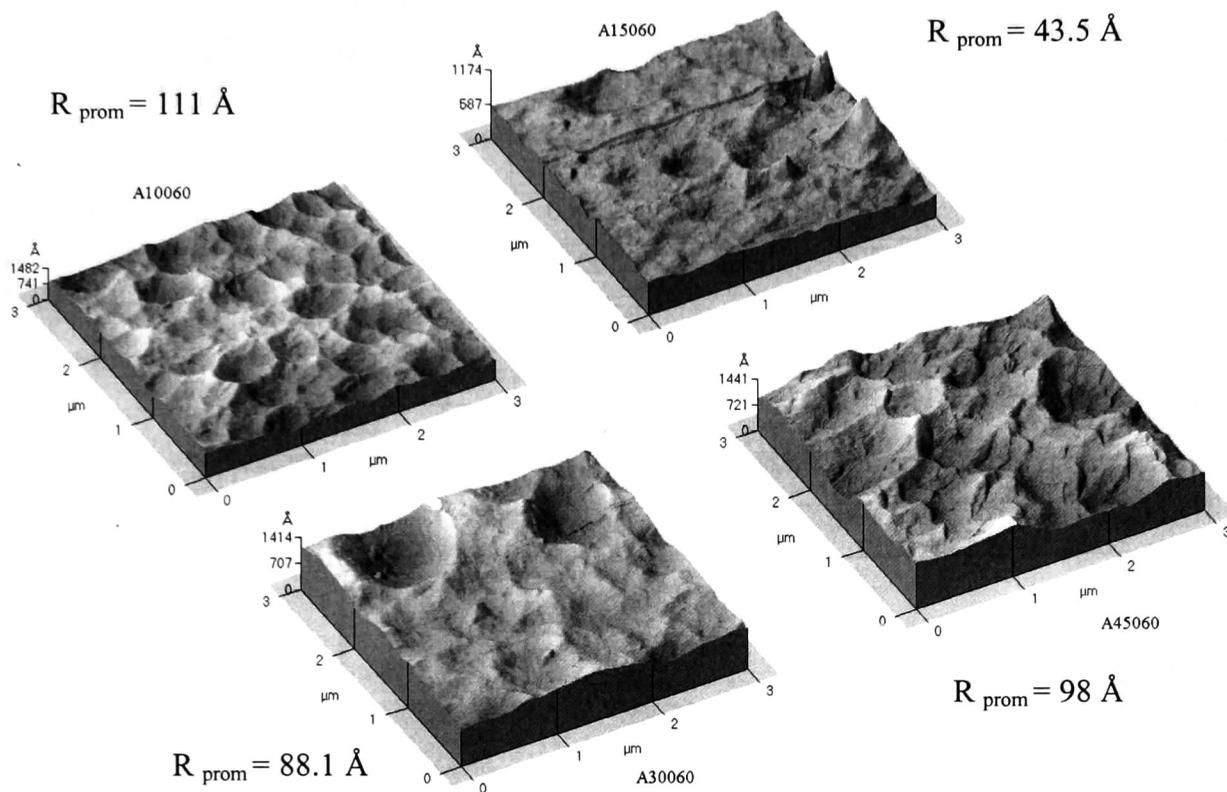
Los resultados de rugosidad superficial arrojados por la técnica de microscopía de fuerza atómica de los recubrimientos depositados sobre un sustrato de Si con orientación (111) son los siguientes: Al incrementar el potencial de polarización de 100 a 450 Voltios, para un tiempo de depósito de 5 minutos, la altura pico- valle del recubrimiento se va incrementado, esto se aprecia con claridad en la escala vertical de la figura 3.1.



**Figura 3.1** Imágenes de AFM de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  de recubrimientos sobre Silicio (111), con un tiempo de depósito de 5 minutos, variando el potencial de polarización, que corresponden a las muestras: A1005, A1505, A3005 y A4505.

Si se incrementa el tiempo de depósito de 5 a 60 minutos (Figura 3.2), se observa como evoluciona la superficie a una superficie menos rugosa en comparación con las imágenes de la figura 3.1, para los mismos potenciales aplicados. Esto puede comprobarse si comparamos las amplitudes pico valle (que se encuentran en la escala vertical de las figuras) entre las muestras con el mismo potencial de polarización y tipo de sustrato pero con un tiempo de depósito mayor correspondientes a recubrimientos depositados sobre silicio (111).

Un comportamiento similar es observado si se emplean sustratos de Silicio con orientación preferencial (100) y un sustrato de WC.



**Figura 3.2** Imágenes de AFM de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ , de recubrimientos sobre Silicio (111), con un tiempo de depósito de 60 minutos, variando el potencial de polarización, correspondientes a las muestras: A10060, A15060, A30060 y A45060.

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados del cálculo de la rugosidad media cuadrática ( $R_{\text{rms}}$ ) de cada recubrimiento preparado.

**Tabla 3.2** Rugosidad media cuadrática de las muestras.

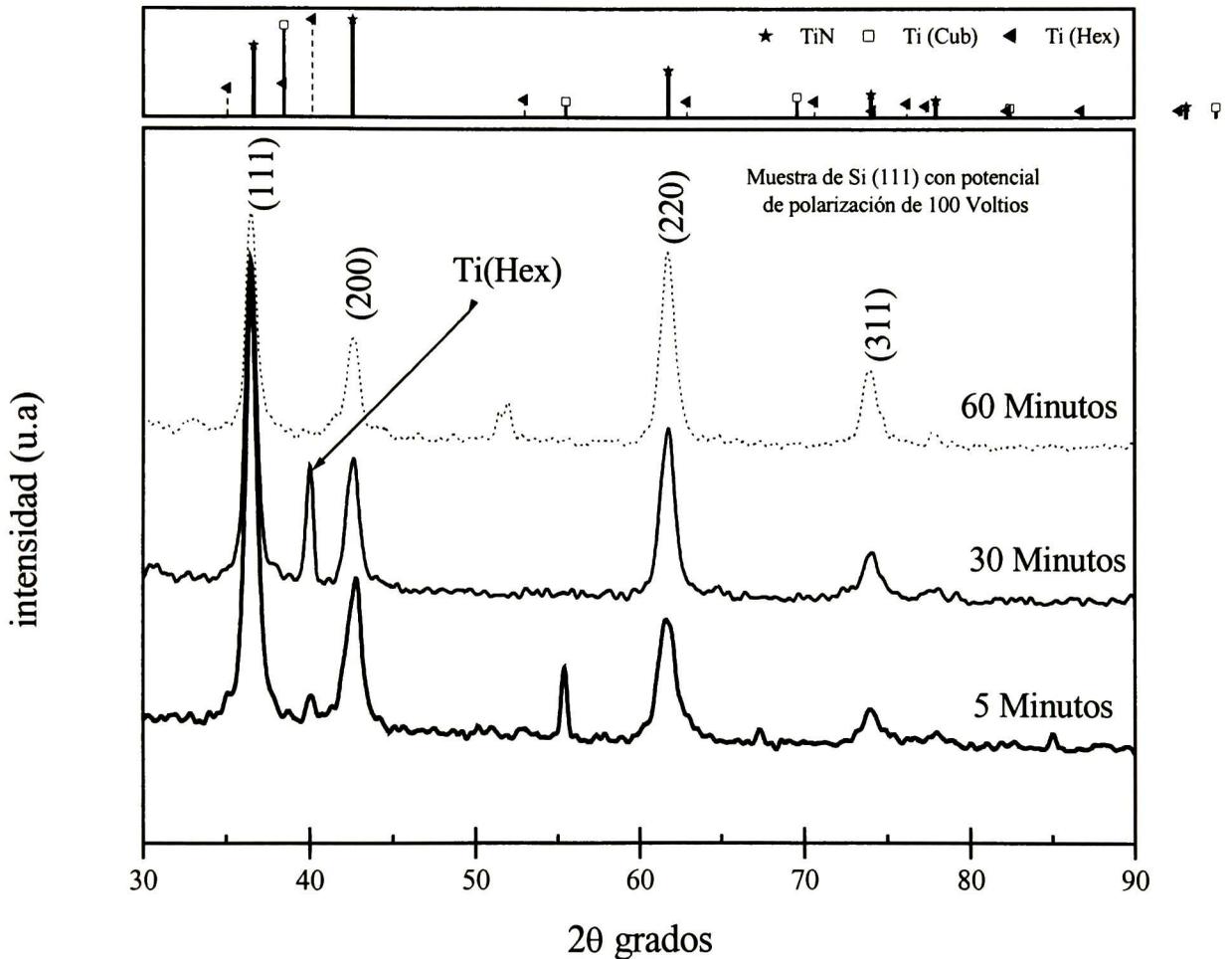
Muestra	R <sub>rms</sub> (Å)						
A1005	69.9	A1505	137	A3005	411	A4505	468
A10030	124	A15030	113	A30030		A45030	561
A10060	138.5	A15060	49	A30060	117	A45060	109
B1005	52.1	B1505	198	B3005	142	B4505	368
B10030	137	B15030	91	B30030		B45030	174
B10060	132	B15060	143	B30060	92.7	B45060	71.5
C1005	328	C1505	525	C3005	403	C4505	541
C10030	310	C15030	631	C30030		C45030	105
C10060	174	C15060	526	C30060	214	C45060	344

### 3.3.2 Caracterización por Rayos x.

El experimento se realizó con un equipo Rigaku modelo Dmax/1200 que se encuentra en la Unidad Querétaro del Cinvestav. Las mediciones se realizaron en el modo de haz rasante, para películas delgadas. Los análisis se exportaron del equipo de difracción en un formato ASCII y los análisis de planos cristalinos, tamaños de grano y esfuerzos intrínsecos promedio se realizaron en un equipo PC IBM Thinkpad, haciendo uso del programa Origin ver. 6.0.

En la figura 3.3 se presentan los difractogramas de los recubrimientos de TiN depositado sobre un sustrato de Si con orientación (111), con un potencial de polarización aplicado al sustrato de 100 voltios y con un tiempo de depósito en el rango de 5 a 60 minutos. En ellos se observan picos de TiN en los planos cristalinos (111), (220), (200) y (311). Estos picos se van igualando en intensidad lo que nos sugiere que estamos orientando los cristales a los diferentes planos cristalinos, conforme el tiempo de depósito se incrementa. Asimismo al incrementarse el tiempo de depósito la señal de los planos se agudizan, esto nos indica que el tamaño de grano se va incrementando, debido a que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico de difracción conforme el tiempo de depósito es mayor. Por otro lado el pico al parecer no esta

moviéndose de la posición inicial, lo que nos indicaría que el esfuerzo intrínseco promedio no sufre cambio alguno, pero esto no es así, ya que a simple vista no se aprecia movimiento alguno de los picos. Haciendo un acercamiento en la posición de los picos, se podrá observar el movimiento de los planos conforme el tiempo de depósito se incrementa.



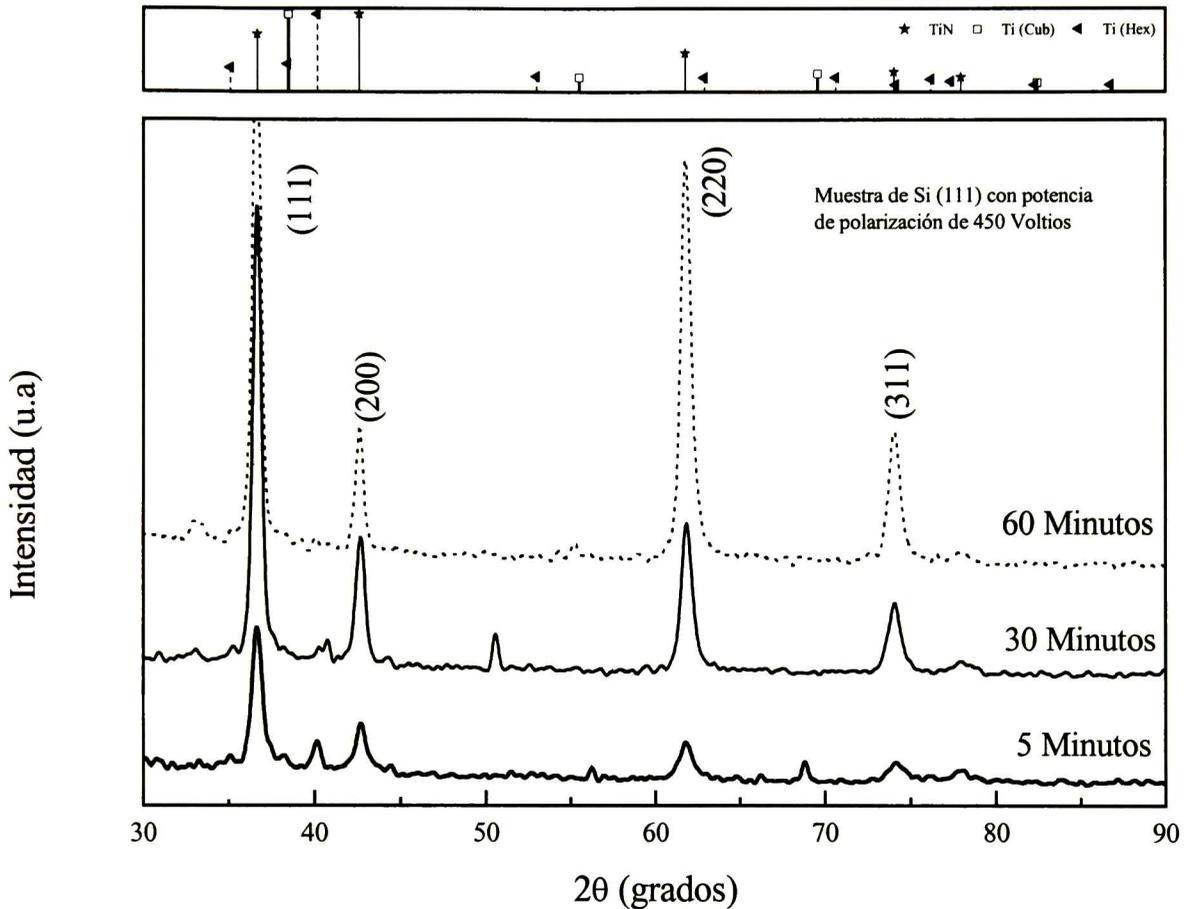
**Figura 3.3** Patrones de difracción de rayos X de las muestras de TiN A1005, A10030 y A10060. Se ha variado el tiempo de depósito (5,30 y 60). Se observa la presencia de la fase cúbica del TiN y de Ti hexagonal.

Esto podría deberse a que conforme el tiempo de depósito se incrementa el material va relajándose, y por lo tanto el material tiende a tomar su estado de menor energía, la cual es una fase cúbica. Por lo tanto si incrementamos el tiempo de depósito entonces el material se relajará y tendremos un material cúbico como se observa en la figura 3.3.

En la figura 3.4 se presenta los difractogramas de los recubrimientos depositados sobre Si con orientación preferencial (111), con un potencial de polarización aplicado al sustrato de 450 voltios y variando el tiempo de depósito en el rango de 5 a 60 minutos. En ellos se observan que la señal de los picos de los planos se incrementan conforme el tiempo de depósito se incrementa. Asimismo, como en la figura anterior la intensidad de la señal de los picos se van igualando, esto nos indica que estamos obteniendo un número mayor de cristales orientados en las diferentes posiciones de los planos cristalinos. Los anchos medios se van reduciendo, conforme el tiempo de depósito se incrementa, lo que como en el caso anterior indica que los tamaños de grano se incrementan conforme el tiempo de depositación se incrementa, esto podría ser debido a que al tener más tiempo de depositación los granos se aglomeran y forman granos mayores. Por otro lado, en este caso, a simple vista se puede observar el movimiento de los picos, conforme el tiempo se incrementa, esto nos indica claramente que el esfuerzo se reduce notablemente.

Haciendo un comparativo entre la figura 3.3 y 3.4 se observa como al incrementar el potencial de polarización, la señal de la intensidad de los picos de los tiempos respectivos se incrementan notablemente, lo que nos indicaría que al incrementar el potencial de polarización se obtienen un mayor número de cristales de TiN en las diferentes orientaciones.

Cuando el recubrimiento de TiN se depositó sobre un sustrato de Silicio con orientación (100), se observó un comportamiento similar.



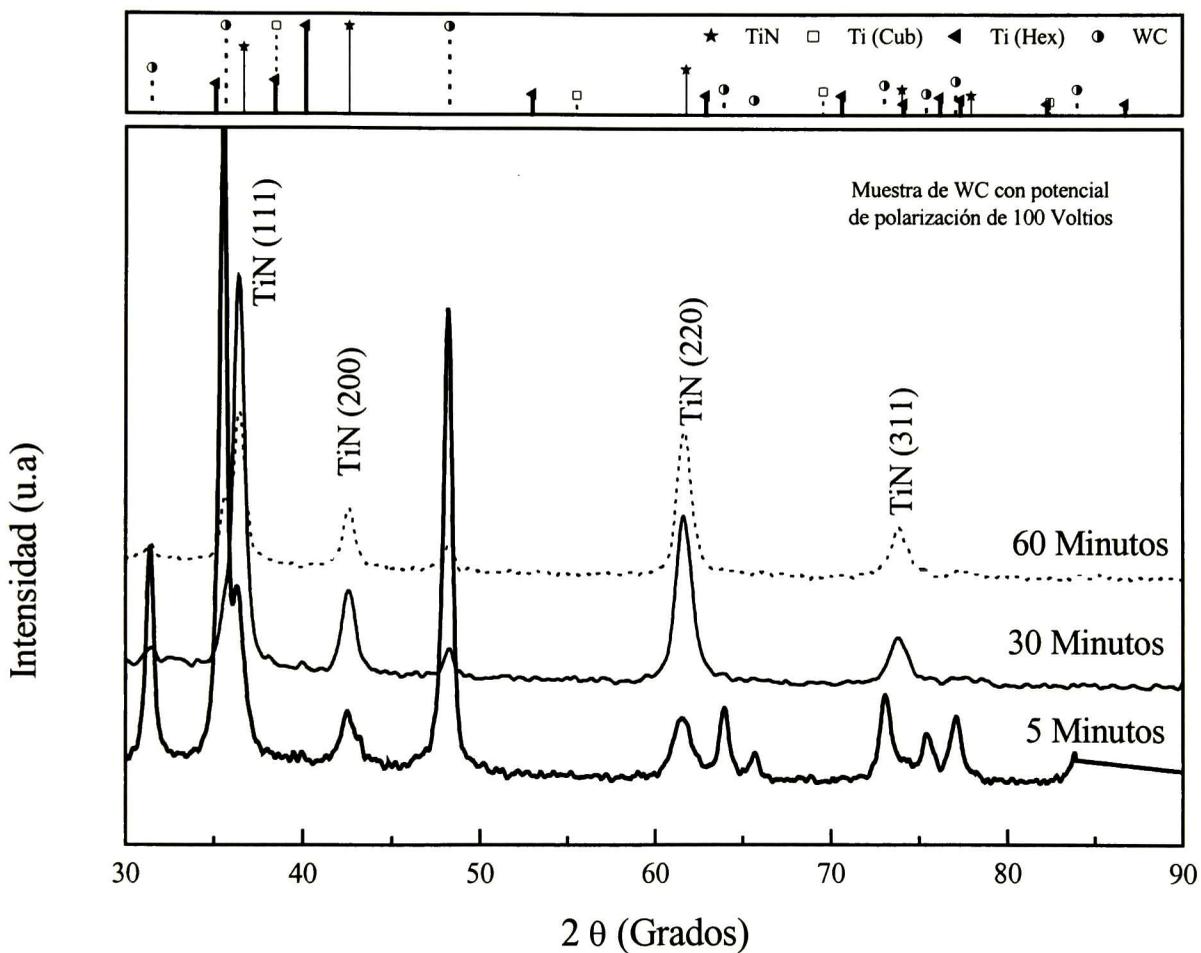
**Figura 3.4** Patrones de difracción de rayos X de las muestras de TiN: A4505, A45030 y A45060, donde se varía el tiempo de depósito (5, 30 y 60 minutos). Se observa la presencia de la fase cúbica del TiN y de Ti hexagonal.

Por otro lado, en la figura 3.5 se presenta un difractograma de los recubrimientos de TiN depositados sobre sustratos de carburo de Tungsteno (WC). En él se observan señales de los picos de TiN en sus diferentes planos cristalinos y de WC. Se observa que conforme

el tiempo de depósito se incrementa, los picos de WC se reducen notablemente, lo que nos indica que el espesor del recubrimiento se incrementa haciendo que los rayos x no puedan penetrar hasta el sustrato, y por lo tanto el difractograma reportará solamente señal de los picos de TiN. También la intensidad de la señal de los picos se va igualando conforme el tiempo de depósito se incrementa, esto indica que al incrementar el tiempo de depósito se obtienen un número mayor de cristales orientados en sus diferentes planos. Por otro lado, el ancho medio de la señal los picos de TiN se reduce, esto nos indica que el tamaño de grano se incrementa, esto es debido al crecimiento de los cristales que posteriormente formarán granos mayores. A su vez, como en la figura 3.3 no se observa a simple vista movimiento alguno de la señal de los picos de TiN, como en el caso de un recubrimiento de TiN con un sustrato de Si con orientación (111), es necesario hacer un acercamiento en la parte superior de la señal de los picos para poder observar el movimiento de los planos. Cuando en un recubrimiento de TiN depositado sobre un sustrato de WC se incrementa el potencial de polarización aplicado al sustrato, en el rango de 100 a 450 voltios, se observa un comportamiento similar al de un recubrimiento de TiN depositado sobre un sustrato de Si con orientación (111) cuando se incrementa el potencial de polarización aplicado al sustrato en el mismo rango. (Figuras 3.3. y 3.4).

Debe señalarse que los valores obtenidos a través del difractómetro como lo son el tamaño de grano y el esfuerzo intrínseco promedio se graficarán en el Capítulo 4 como función del potencial de polarización aplicado al sustrato, así como del tiempo de depósito y del tipo de sustrato utilizado.

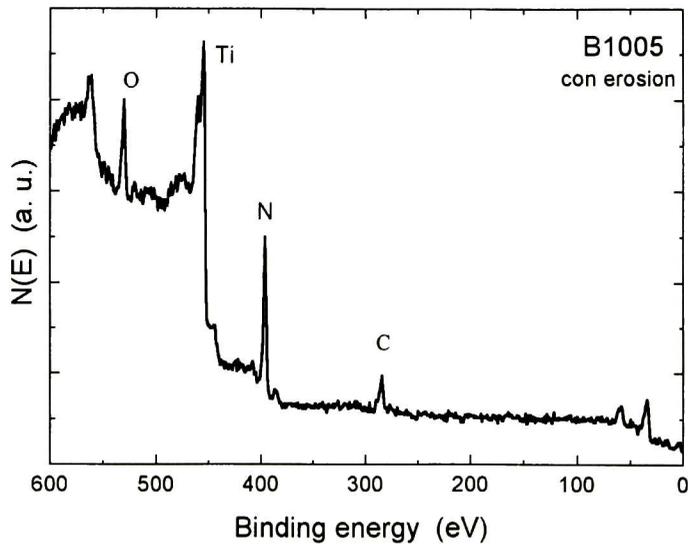
Cabe señalar que la señal del sustrato es observable en el caso de WC debido a que al ser una superficie muy rugosa, no es posible recubrirla en su totalidad en el tiempo en que fueron depositados los recubrimientos. Por otro lado la señal del sustrato de Silicio podría no observarse debido a que como es una superficie muy plana se recubre mas facilmente.



**Figura 3.5** Patrones de difracción de rayos X de las muestras de TiN: C1005, C10030 y C10060, donde se varía el tiempo de depósito (5, 30 y 60 minutos). Se observa la presencia de la fase cúbica del TiN y de WC

### 3.3.3 Caracterización por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

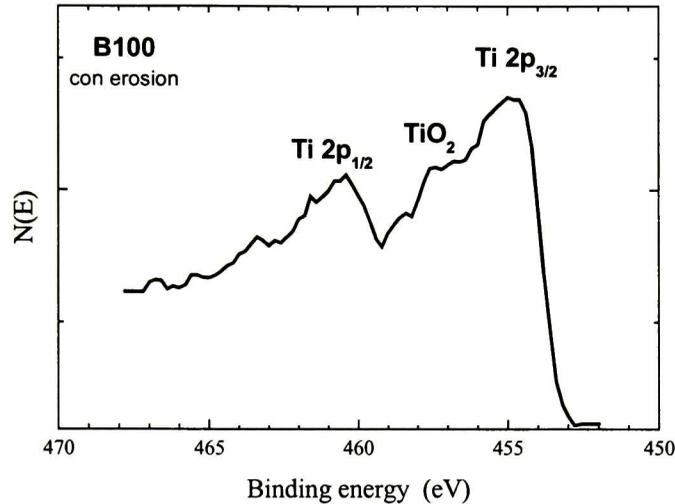
En la figura 3.6 se presenta el espectro XPS de la muestra Silicio (100) con voltaje de polarización de 100 Voltios y un tiempo de depósito de 5 Minutos, después de sufrir una erosión superficial para eliminar una parte de los óxidos. En el espectro se observan los picos XPS principales de Ti y N, también se muestran picos de O, C, e impurezas.



**Figura 3.6** Espectro XPS representativo de una muestra de TiN sobre un sustrato de Si (100), fabricado a un potencial de polarización de 100 voltios, depositado por 5 min, con los picos principales de Ti y N

Para determinar el tipo de compuesto que se forma, se analizan las regiones de energía de Ti  $2p_{3/2}$  y N  $1s$ . En la figura 3.7 se presenta el espectro XPS de Ti  $2p_{3/2}$  para la muestra B100. Los picos principales que aparecen en 455 y 460 eV corresponden al TiN [2]. En esta figura aparecen hombros desplazados 3 eV, éstos corresponden al compuesto  $TiO_2$ , ya que como se puede ver en los espectros XPS generales, existe una cantidad pequeña de O en las muestras. La señal de los picos que aparecen en 455 y 460 eV, aseguran que la estequiometría del recubrimiento es la indicada, ya que si no fuera así, la señal de los picos saldrían recorridos. La señal de  $TiO_2$  que aparece en la figura 3.7 es debido a la misma técnica utilizada, ya que no es un sistema de laboratorio, donde la cámara esta completamente limpia, y el vacío es mayor. El  $TiO_2$  se encuentra en la posición

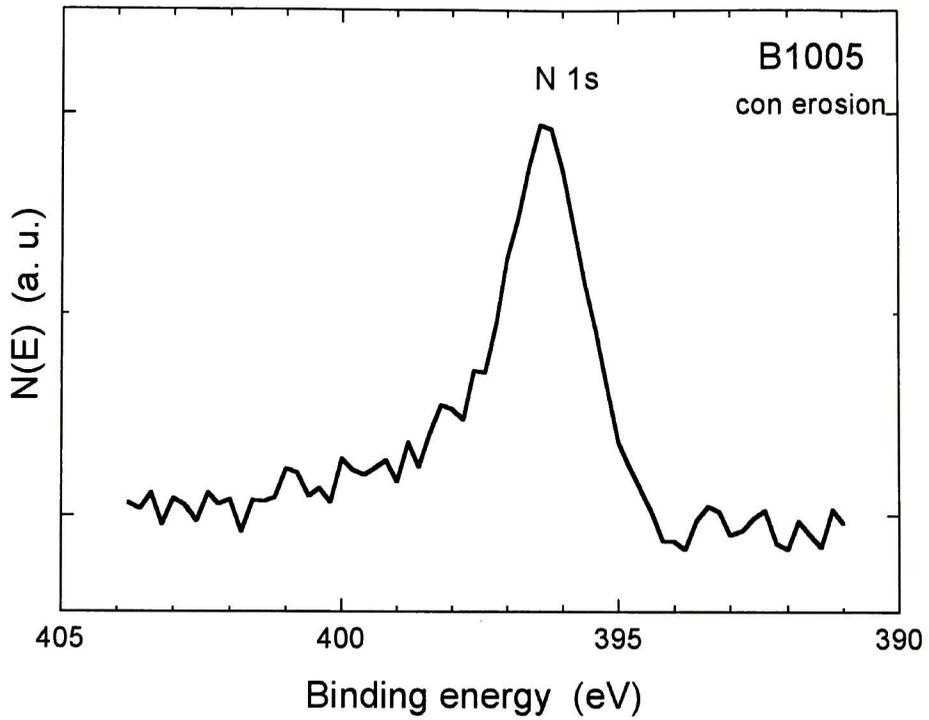
de energía de 457.6 eV. Cabe señalar que todas las muestras estudiadas presentan la misma cantidad de  $\text{TiO}_2$ . Este tipo de impurezas es típico en sistemas industriales donde se tiene un alto vacío residual como es en este caso. Un comportamiento similar es observado en todas las muestras estudiadas.



**Figura 3.7** Espectro XPS típico del Ti en una muestra de Si (100) a 100 Voltios y 5 minutos de depósito. Se observan la posición de los electrones de emisión  $2P_{3/2}$  y  $2P_{1/2}$  del Ti. El barrido va desde 450 a 470 eV.

En la figura 3.8 se muestra el pico de N 1s. En las todas las muestras se observa que el máximo está en 396.4 eV, correspondiente al enlace N-Ti. Esto, como en la anterior figura, nos asegura que los enlaces del recubrimiento son los que corresponden para un recubrimiento de TiN.

Se ha identificado que los recubrimientos de TiN presentan señales de  $\text{TiO}_2$  esto debido a un óxido superficial que aparece ya en el ambiente, pero que no se extiende al volumen, lo que se comprobó por medio de EDX, por tanto se deduce que no afecta en el funcionamiento de los recubrimientos tal como fue presentado por Ahn y colaboradores [3]. Se realizaron mediciones de EDX donde se muestra que en el volumen del recubrimiento no hay presencia del oxígeno.



**Figura 3.8** Composición de los picos de N típicos, de una muestra depositada sobre Si (100), en el se observan los electrones de emisión 1S del N, cuando se hace un barrido desde 390 hasta 405 eV.

Todas las demás muestras presentan comportamientos similares, los hombros son similares y se presentan en la misma posición.

### 3.3.4 Medición de la dureza.

Las mediciones se realizaron de la siguiente manera:

Primero, se hizo una limpieza ultrasónica con alcohol, posteriormente se colocó el recubrimiento debajo del indentador. La carga aplicada fue de 0.5 N, con un indentador Vickers. La medición se realizó de la siguiente manera: primero se monta la muestra en la placa del microindentador, posteriormente se acercó el indentador hasta que la carga total fue aplicada, lo que dejará una huella en el recubrimiento de TiN; después se retiró el indentador y con un microscopio óptico se hace la medición de la huella (diagonales de la pirámide); el software del equipo realiza la conversión de longitudes a dureza. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3** Tabla de la dureza de las muestras.

Muestra	Dureza (HV)						
A1005	764	A1505	749	A3005	802.3	A4505	710.7
A10030	903.4	A15030	979.5	A30030		A45030	1050.7
A10060	1001.3	A15060	905.75	A30060	1095.3	A45060	947.1
B1005	747.4	B1505	795.3	B3005	667.3	B4505	718.9
B10030	950.25	B15030	895.25	B30030		B45030	787.15
B10060	1029	B15060	747.4	B30060	861.9	B45060	908
C1005	1319.1	C1505	1593.1	C3005	1270.25	C4505	1249.25
C10030	1576.1	C15030	1379.5	C30030		C45030	1095.4
C10060	1427.1	C15060	1256.8	C30060	1232.3	C45060	1177.8

**Nota:** el error de las medidas es del 8 % aproximadamente.

Los resultados de la dureza obtenidos a través del microdurómetro se graficarán como función del potencial de polarización, el tiempo de depósito, y el tipo de sustrato en el Capítulo 4.

Se debe de señalar que al aplicar la carga más pequeña al recubrimiento, éste se fracturó cuando el sustrato es de Si en sus diferentes orientaciones, lo anterior estuviese indicando que la dureza obtenida no es la del recubrimiento, mas bien la dureza obtenida

sería un reflejo de la dureza del sustrato. Por otro lado cuando el sustrato es de WC la huella que se aprecia está muy bien definida, lo que nos indica que el recubrimiento tiene muy buena adherencia al sustrato.

### **3.3.5 Medición de espesores.**

Las mediciones de los espesores se hicieron en un perfilómetro DEKTAK II, estas mediciones se hicieron con el propósito de poder hallar una correlación entre el espesor del recubrimiento y las demás propiedades físicas del recubrimiento. Para realizar estas mediciones, el primer paso fue hacer una limpieza de la superficie del recubrimiento por medio de alcohol y un equipo de ultrasonido, posteriormente se procedió a posicionar el actuador (aguja) del perfilómetro en un borde del recubrimiento. Cabe hacer notar que para poder realizar estos análisis es necesario contar con un escalón entre el recubrimiento y el sustrato. Para este fin, fue enmascarada una sección del sustrato antes de depositar el recubrimiento esto con el propósito de evitar el depósito del material en la sección enmascarada y así obtener un escalón. Después se realiza el barrido del borde del recubrimiento a la superficie del sustrato, lo que nos proporciona el espesor del recubrimiento.

En la Tabla 3.4, se presentan los espesores obtenidos de los recubrimientos de TiN que arrojaron las mediciones con el perfilómetro. Como en el caso anterior, los valores arrojados por el perfilómetro serán graficados y discutidos en el Capítulo 4 como una función del potencial de polarización aplicado al sustrato, el tiempo de depósito y del tipo sustrato.

**Tabla 3.4** Tabla de espesores de los recubrimientos de TiN.

Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )						
A1005	0.151	A1505	0.186	A3005	0.3759	A4505	0.4471
A10030	0.2891	A15030	0.5541	A30030		A45030	0.698
A10060	0.5538	A15060	0.5727	A30060	1.049	A45060	1.22
B1005	0.1416	B1505	0.5727	B3005	0.7905	B4505	1.22
B10030	0.8373	B15030	0.4046	B30030		B45030	0.5987
B10060	0.5267	B15060	0.3434	B30060	1.0955	B45060	1.916
C1005	0.0891	C1505	0.0713	C3005	0.157	C4505	0.307
C10030	1.1519	C15030	1.2314	C30030		C45030	0.337
C10060	1.2287	C15060	1.7239	C30060	1.6272	C45060	1.8923

**Nota:** el error de las mediciones es aproximadamente del 9%.

## REFERENCIAS

- [1] Manual de funcionamiento de la Park Scientific (1998)
- [2] P. -Y. Jouan, M. -C. Peignon, Ch. Cardinaud, G, Lempériere. *Appl. Surf. Sci.* **68**, 595 (1993)
- [3] S. Ahn, J. Y. Han, and J. M. Seo, *J. Vac. Sci. Technol A*, 16 3 (1998).

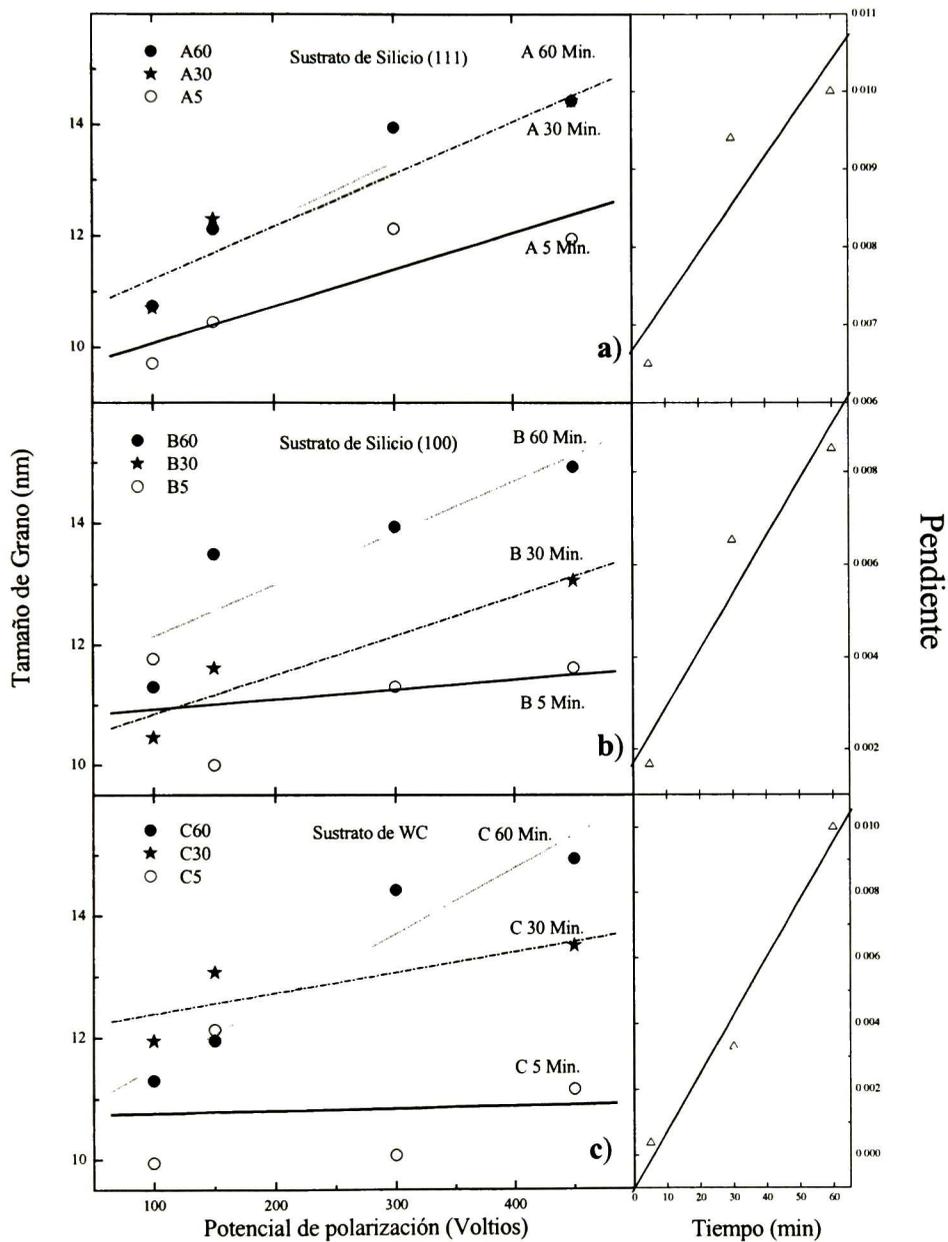
## CAPITULO 4. - ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este Capítulo se describen y discuten los diferentes resultados que proporcionaron las técnicas de caracterización aplicadas a los recubrimientos de TiN fabricados por la técnica de evaporación por arco catódico.

La técnica para la caracterización de la topografía, Microscopía de Fuerza Atómica, proporcionó los efectos sobre la superficie de los recubrimientos debidos al potencial de polarización aplicado al sustrato, al tiempo de depósito, así como al tipo sustrato. Las mediciones de difracción de rayos x dieron información acerca de los esfuerzos intrínsecos promedio que existe en los recubrimientos, del tamaño de grano de los nanocristales de TiN, así como la identificación de las fases cristalinas que se encuentran en el material. Por medio del microdurómetro se obtuvo una aproximación del valor de la microdureza del composito (recubrimiento-sustrato). El perfilómetro proporcionó el valor promedio del espesor del recubrimiento. Por medio de mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se obtuvo información de los enlaces químicos presentes en el material del recubrimiento, que permitió corroborar la calidad del material del recubrimiento del (TiN).

Los resultados de las caracterizaciones mencionadas fueron presentados en el Capítulo 3. En este Capítulo se discutirá la correlación entre los parámetros de fabricación y sus efectos en las propiedades físicas de los recubrimientos.

En la figura 4.1 se presenta la dependencia del tamaño de grano de las películas policristalinas de TiN con el potencial de polarización aplicado al sustrato en el rango de 100 a 450 Voltios, para cada uno de los sustratos utilizados (Si (111), Si (100) y WC).



**Figura 4.1** Comportamiento del tamaño de grano del recubrimiento de TiN como función del potencial de polarización aplicado al sustrato y del tipo de sustrato, a) Si (111), b) Si (100), y c) WC. En la columna derecha se presentan las gráficas correspondientes de pendiente de la recta de ajuste en función del tiempo de depósito para cada caso.

Las líneas corresponden a un ajuste lineal de los datos experimentales. La pendiente del ajuste de la recta en función del tiempo de depósito, para cada sustrato, se presenta en los recuadros de la parte derecha de la figura. Los ajustes de los datos experimentales fueron lineales debido a que, al tener pocos puntos experimentales y desear observar un comportamiento grueso, que es el objetivo de trabajo, lo más indicado es hacer un ajuste lineal, esto nos proporcionará un comportamiento de las propiedades del recubrimiento en función de los parámetros de fabricación.

Los círculos oscuros, las estrellas y los círculos claros, corresponden a los datos obtenidos de un recubrimiento de TiN, con un tiempo de depósito de 60, 30 y 5 minutos, respectivamente, y un potencial de polarización aplicado al sustrato en el rango de 100 a 450 voltios. Los datos se obtuvieron a través de la *relación 2.2*

En la figura 4.1(a), se presentan los datos y la aproximación lineal de los mismos de un recubrimiento policristalino de TiN depositado sobre un sustrato de Silicio con orientación cristalina (111). En la figura se observa que la pendiente de la recta de ajuste lineal siempre es positiva, lo que indica que el tamaño de grano de los cristales crece al incrementarse el potencial de polarización. Asimismo, esta pendiente incrementa su valor con el tiempo de depósito que puede ser observado en gráfica del lado derecho de la figura 4.1a. Esto podría ser debido a que a mayor tiempo de depósito los cristales crecen para formar un tamaño de grano mayor. El tamaño de grano se incrementa en conjunto con la movilidad de los átomos, debido a que el potencial de polarización aplicado al sustrato transfiere energía cinética a las partículas que llegan al sustrato [1-3]. Los átomos que inciden en el sustrato en un momento dado, al incrementar su energía cinética tendrán también mayor probabilidad de encontrarse con centros de nucleación, ubicándose en puntos de red de los cristalitas. Tay y colaboradores [3] reportaron que el incremento de la energía de las partículas incrementa la movilidad de los átomos y por tanto el tamaño de grano y la rugosidad de la superficie. El tamaño de grano promedio medido es aproximadamente de 12.5 nm que va de acuerdo con reportes de Powell [4]. Un comportamiento similar se observa para los casos de las figuras 4.1 (b) y (c).

Para los depósitos del recubrimiento a 5 minutos, observamos que la razón de crecimiento de granos de TiN es mayor para los sustratos de Si (111), disminuyendo para sustratos de Si (100), y obteniéndose las menores razones de crecimiento para el sustrato de

WC. Este comportamiento se explica por el hecho de que la orientación (111) del sustrato de Silicio favorece el crecimiento de cristales de TiN en la orientación (111) [5]. Esto se le atribuye a que el TiN depositado por arco catódico preferentemente crece en la orientación (111) y al encontrar una estructura con orientación (111), favorecerá el crecimiento de los cristales de TiN. Para los recubrimientos depositados sobre sustratos de carburo de tungsteno a 5 minutos se observa que la razón de crecimiento del grano con el potencial de polarización es prácticamente nula, lo que indica que este sustrato no tiende a favorecer el crecimiento de los cristales de TiN, aún para potenciales altos, posiblemente debido a la orientación al azar de sus microcristales. Para tiempos de depósito mayores (30 y 60 minutos) el efecto del sustrato sobre el crecimiento de grano, deja de ser significativo, obteniéndose razones de crecimiento de tamaño de grano vs. potencial de polarización similares para todos los sustratos. Cuando el sustrato es de una orientación distinta a la orientación preferencial con que crece de manera natural el recubrimiento de TiN, entonces se necesitará de mayor tiempo de depósito para poder favorecer al crecimiento del recubrimiento de TiN.

En la figura 4.2 se presenta la dependencia del esfuerzo biaxial intrínseco promedio de los recubrimientos de TiN como función del potencial de polarización aplicado al sustrato, en el rango de 100 a 450 voltios, para cada uno de los sustratos utilizados en el depósito del recubrimiento a) Silicio con orientación (111), b) Silicio con orientación (100) y c) carburo de Tungsteno (WC). Las líneas rectas corresponden a un ajuste lineal de los datos experimentales, lo que permite observar un comportamiento grueso del esfuerzo promedio del recubrimiento en función de los parámetros de fabricación.

Las líneas corresponden a un ajuste lineal de los datos experimentales. Los ajustes de los datos experimentales fueron lineales debido a que, al tener pocos puntos experimentales y desear observar un comportamiento grueso, que es el objetivo de trabajo, lo más indicado es hacer un ajuste lineal, esto nos proporcionará un comportamiento de las propiedades del recubrimiento en función de los parámetros de fabricación.

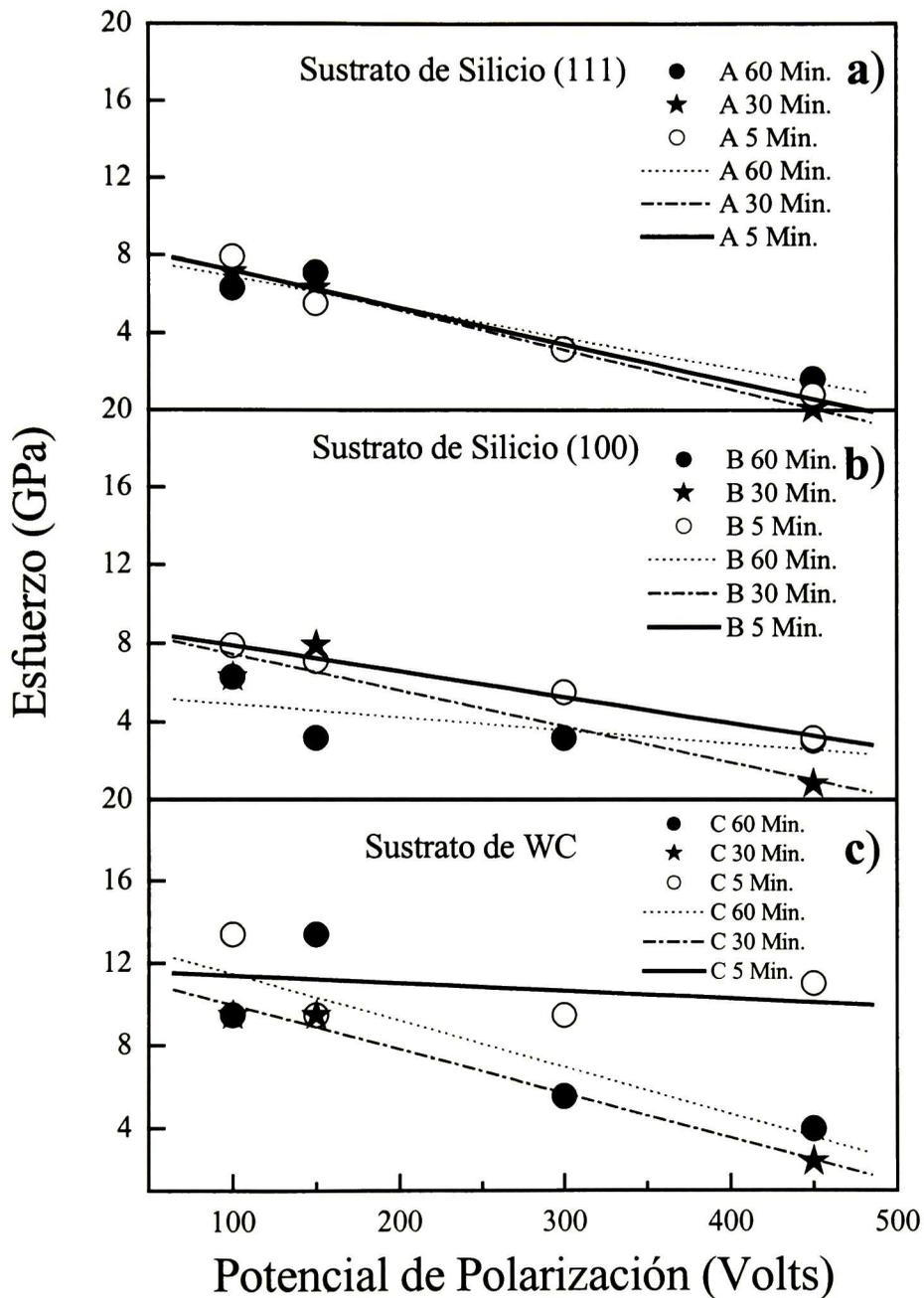
Los círculos oscuros, las estrellas y los círculos claros, corresponden a los datos obtenidos de un recubrimiento de TiN, con un tiempo de depósito de 60, 30 y 5 minutos,

respectivamente, y un potencial de polarización aplicado al sustrato en el rango de 100 a 450 voltios. Los datos se obtuvieron a través de la *relación 2.3*

En la figura 4.2 a, se observa que la pendiente de la recta de ajuste es siempre negativa, esto nos lleva a pensar que el esfuerzo en los recubrimientos de TiN se reduce al incrementar el potencial de polarización, lo cual concuerda con los resultados de P. J. Martín y colaboradores [6]. Esto se podría explicar porque el incremento del potencial de polarización permitiría obtener recubrimientos con mayores tamaños de grano, lo que llevaría a la generación de menores esfuerzos en los recubrimientos [3,6]. Cabe señalar que las moléculas de TiN, aún cuando electrónicamente son neutras, siguen teniendo una energía cinética producida desde el momento en que son despedidas del cátodo, esta energía es conservada por la ley de conservación de momento. El valor promedio del esfuerzo biaxial en los recubrimientos de TiN fabricado por la técnica de arco catódico es de alrededor de 7 GPa, [3].

Los recubrimientos crecidos sobre sustratos cristalinos tienen menores valores de esfuerzos (debajo de 8 GPa). A su vez cuando el recubrimiento es depositado sobre sustratos no cristalinos los esfuerzos son mayores de alrededor de 12 GPa. Los esfuerzos son máximos para los menores tiempos de depósito y menores potenciales de polarización. Inversamente, al incrementarse el tiempo de depósito y el potencial de polarización los esfuerzos se reducen.

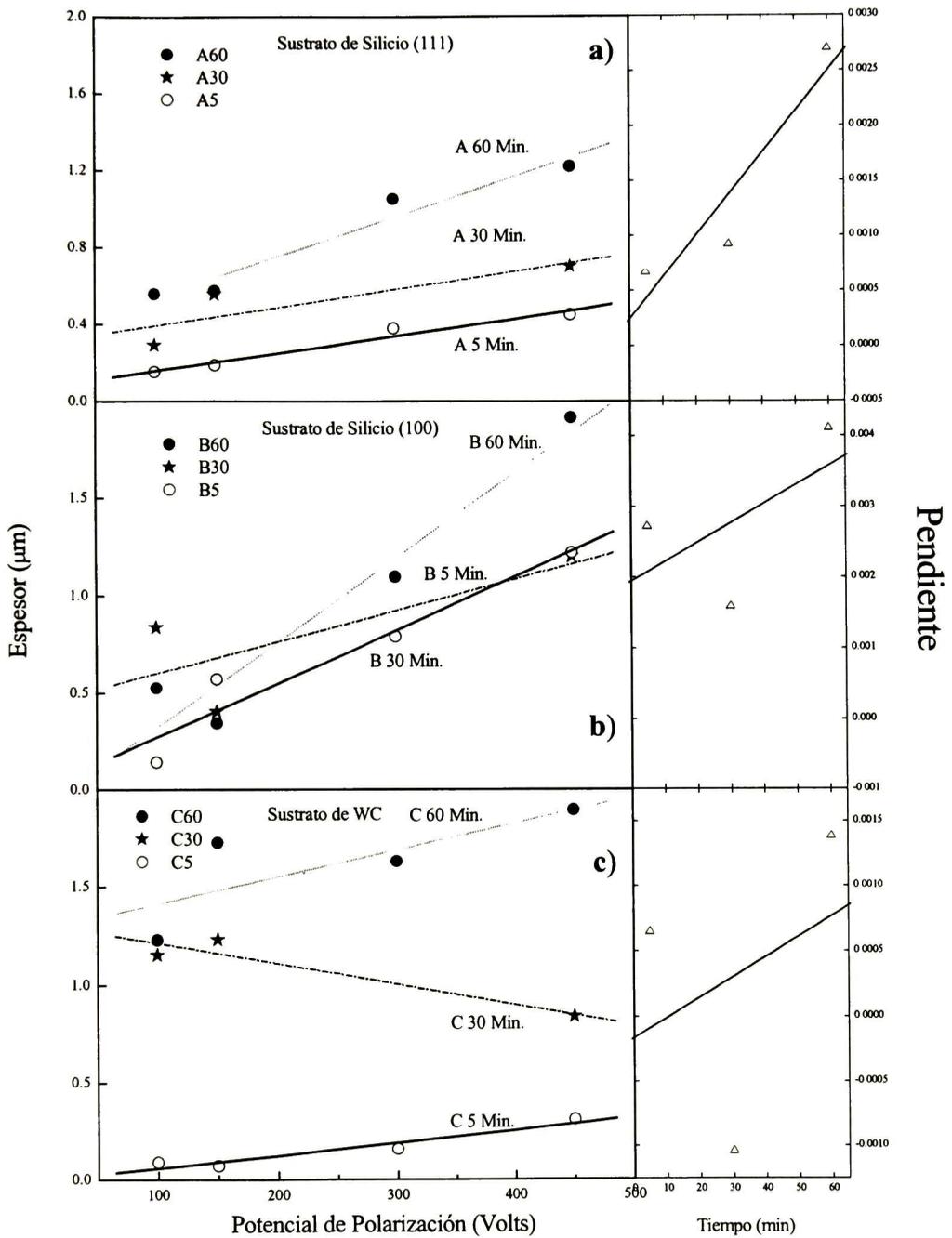
Esto podría ser atribuido a que la estructura cristalina de los sustratos de Silicio (111) y (100) favorece el reacomodo de los cristales de TiN. Esto podría ser debido a que al tener una estructura cristalina definida y uniformemente orientada, los cristales de TiN crecerían a partir del sustrato de silicio con ligera preferencia hacia crecimiento epitaxial. Si se tiene una estructura con microcristales orientados al azar, como podría ser el caso del WC, los cristales de TiN requerirían de una energía mayor para poderse reacomodar en su estructura menor energía, lo que llevaría a la formación de películas con menor tamaño de grano y con mayores esfuerzos.



**Figura 4.2** Comportamiento del esfuerzo intrínseco del recubrimiento de TiN como función del potencial polarización y del tipo de sustrato, a) Si (111), b) Si (100) y c) WC.

Después de largos tiempos de depósito (60 y 30 minutos) el esfuerzo intrínseco de los recubrimientos de TiN vs. potencial de polarización es similar. Esto se puede atribuir a que después de depositarse un número grande de cristales, el reacomodo de los mismos es mucho más fácil. Por otro lado la reducción de los esfuerzos intrínsecos de los recubrimientos de TiN también se puede atribuir a que el espesor del recubrimiento ha pasado el espesor crítico y por lo tanto los recubrimientos han dejado de ser afectados por la estructura del sustrato.

En la figura 4.3, se presenta la dependencia del espesor de las películas policristalinas como función del potencial de polarización aplicado al sustrato en el rango de 100 a 450 voltios. Para cada uno de los sustratos utilizados (Si (111), Si (100) y WC), las líneas rectas corresponden a los ajustes lineales de los datos experimentales. En los recuadros se presentan las pendientes del ajuste lineal de cada recubrimiento como función del tiempo de depósito. Las líneas corresponden a un ajuste lineal de los datos experimentales. La pendiente del ajuste de la recta en función del tiempo de depósito, para cada sustrato, se presenta en los recuadros de la parte derecha de la figura. Los ajustes de los datos experimentales fueron lineales debido a que, al tener pocos puntos experimentales y desear observar un comportamiento experimental grueso, que es el objetivo del trabajo, lo más indicado para este propósito es hacer un ajuste lineal. Esto nos proporcionará un comportamiento grueso de las propiedades del recubrimiento en función de los parámetros de fabricación.



**Figura 4.3** Comportamiento del espesor del recubrimiento de TiN como función del potencial de polarización, del tiempo de depósito y del tipo del sustrato, a) Si (111), b) Si (100) y c) WC.

Los círculos oscuros, corresponden a los datos obtenidos de un recubrimiento de TiN, con un tiempo de depósito de 60 minutos y potencial de polarización aplicado al sustrato en el rango de 100 a 450 voltios. Las estrellas son los datos correspondientes a un recubrimiento de TiN, con un tiempo de depósito de 30 minutos y un potencial de polarización aplicado al sustrato en un rango de 100 a 450 voltios. Los círculos claros pertenecen a los datos obtenidos de un recubrimiento de TiN, con un tiempo de depósito de 5 minutos, un potencial de polarización aplicado al sustrato en el rango de 100 a 450 voltios.

En la figura 4.3a se observa que la pendiente de la recta del ajuste de los datos experimentales siempre es positiva, lo que indica que el espesor del recubrimiento se incrementa conforme el potencial de polarización se incrementa. Lo anterior es atribuible a que, al incrementar el potencial de polarización, la energía cinética de las partículas que se impactan sobre la superficie del sustrato se incrementa haciendo de modo que cuando llegan a la superficie generan, probablemente por efecto del impacto, mayor centros de nucleación, lo que a la postre nos llevará a que el espesor se vea incrementado. Otra manera de explicar lo que sucede es que al incrementarse el potencial de polarización, la energía de las partículas de TiN se incrementa produciendo un aumento en la temperatura del sustrato, haciendo que se formen más centros de nucleación, lo que producirá al final el crecimiento del recubrimiento en una estructura más relajada [7]. También se observa que el valor de la pendiente de la gráfica pendiente vs. tiempo de depósito, se incrementa conforme el tiempo de depósito se aumenta. El espesor promedio de los recubrimientos es aproximadamente de 1 micra.

Observamos que al incrementar el tiempo de depósito (30 y 60 minutos), el recubrimiento incrementa su espesor debido a que, como es de esperarse, al tener un tiempo de depósito mayor y una razón de depósito similar hace que el recubrimiento se incremente en su espesor. Al incrementarse el tiempo de depósito los centros de nucleación se incrementan y hacen crecer los cristales depositados, lo que a la larga produce un incremento en el espesor.

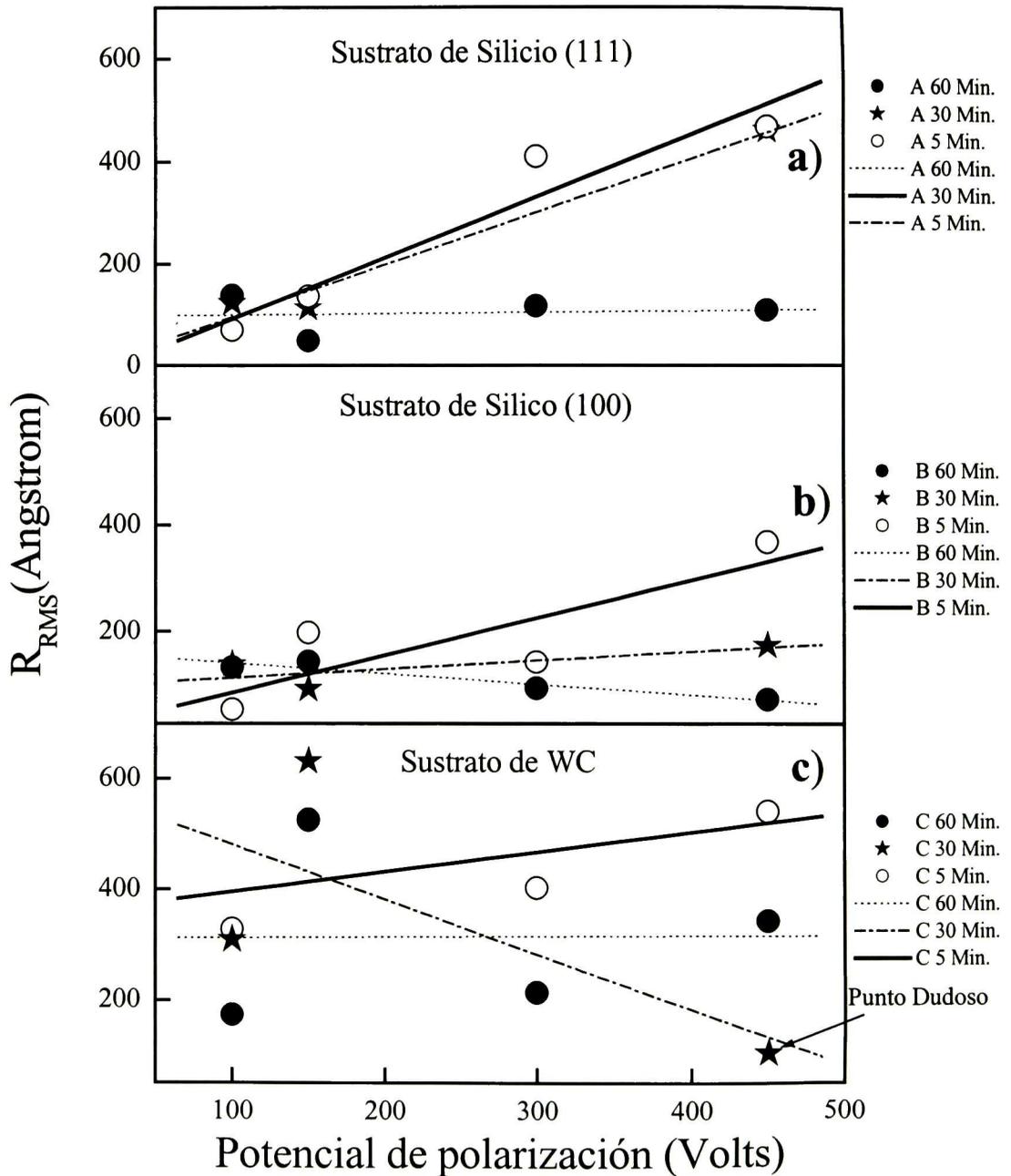
En la figura 4.3 (b) y (c), se presentan los comportamientos del espesor en función del potencial de polarización aplicado al sustrato y el tiempo de depósito, para los sustratos de Silicio con orientación (100) y carburo de Tungsteno (WC). En ellos se observan un

comportamiento similar al observado en el recubrimiento de TiN depositado sobre Silicio con orientación (111).

En la figura 4.4, se presenta el comportamiento de la rugosidad superficial del recubrimiento policristalino de TiN como función del potencial de polarización aplicado a los sustratos de a) Si (111), b) Si (100) y c) WC, en el rango de 100 a 450 Voltios, y como función también del tiempo de depósito (5, 30 y 60 min.). Las líneas rectas corresponden al ajuste lineal de los datos experimentales de la rugosidad media cuadrática como función del voltaje de polarización.

Los círculos oscuros corresponden a los datos experimentales obtenidos de un recubrimiento de TiN depositado por un tiempo de 60 minutos y un potencial de polarización aplicado al sustrato en el rango de 100 a 450 voltios. Las estrellas corresponden a los datos obtenidos de un recubrimiento de TiN, con un tiempo de depósito de 30 minutos y un potencial aplicado al sustrato en el rango de 100 a 450 voltios. Los círculos claros son los datos correspondientes a un tiempo de depósito de 5 minutos y un potencial de polarización aplicado al sustrato en el rango de 100 a 450 voltios.

Los ajustes de los datos experimentales obtenidos de la *relación 3.1*, se realizaron lineales debido a que, al tener pocos puntos experimentales y desear observar un comportamiento experimental grueso, que es el objetivo del trabajo, lo más indicado para este propósito es hacer un ajuste lineal, esto nos proporcionará un comportamiento grueso de las propiedades del recubrimiento en función de los parámetros de fabricación



**Figura 4.4** Comportamiento de la rugosidad del recubrimiento de TiN como función del potencial de polarización, del tiempo de depósito y del tipo del sustrato, a) Si (111), b) Si (100) y c) WC.

En la figura 4.4 a, se observa que la pendiente de las rectas ajustadas de las muestras de 5 y 30 minutos, son positivas, esto sugiere que la rugosidad se incrementa conforme se incrementa el potencial de polarización. Esto es atribuible a que al incrementar el potencial de polarización aplicado al sustrato, la energía con que las partículas se impactan sobre la superficie se incrementa [8], produciendo sobre la superficie formaciones similares a los cráteres lunares. El incremento en la energía de las partículas impactadas sobre la superficie se debe a que cuando las partículas de Ti son expulsadas del cátodo, una fracción importante de ellas están ionizadas con carga positiva ( $Ti^+$ ). Por efecto del campo eléctrico de polarización, las partículas de  $Ti^+$  son desviadas hacia al sustrato (reaccionando en su trayecto con el nitrógeno), con una aceleración que incrementa con el aumento del valor del potencial de polarización. Esto es, cuanto mayor sea el potencial de polarización mayor será el impulso con que las partículas de Ti-N se impacten sobre el sustrato. Cuando las partículas de Ti-N con mayor energía se impactan sobre películas muy delgadas (bajos tiempos de depósito), éstas desprenden (erosionan) partes de la película, debido a que sus propiedades mecánicas dependen principalmente de la adherencia de la película con el sustrato. A medida que se incrementa el espesor de las películas (tiempo de depósito mayor a 30 minutos) con el acumulamiento de partículas de Ti-N, las propiedades mecánicas de la película dependerán más del material TiN que de la adherencia al sustrato. Al incrementarse el espesor de la película, ésta es mucho más resistente a la erosión, lo que se manifiesta con una menor rugosidad que en el caso de las películas más delgadas.

Un comportamiento análogo es encontrado en los recubrimientos depositados sobre sustratos de Silicio (100) y de carburo de Tungsteno (WC).

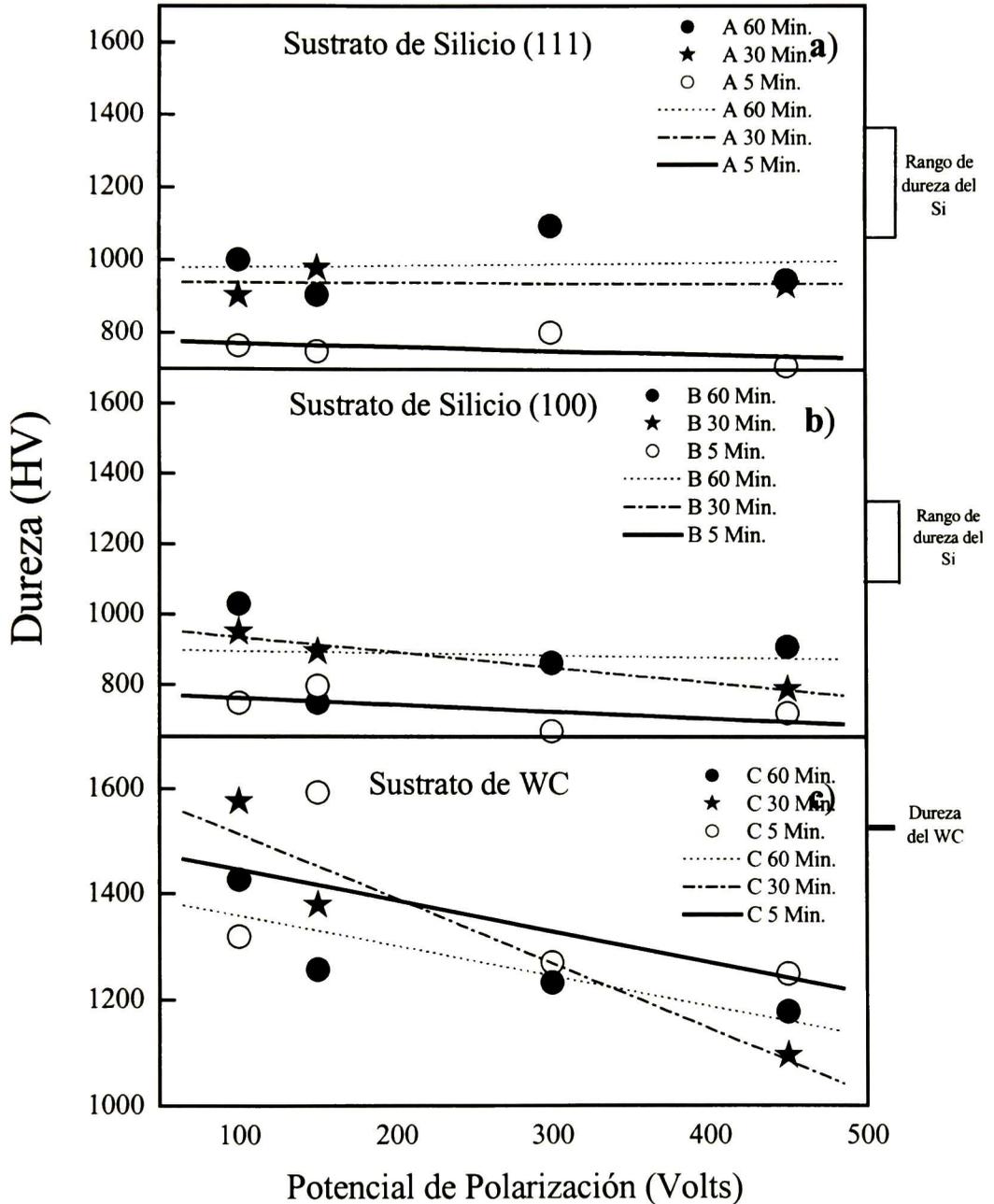
En la figura 4.5, se presenta, la dependencia de la dureza del recubrimiento policristalino de TiN como función del potencial de polarización aplicado al sustrato en el rango de 100 a 450 voltios, para cada tipo de sustrato.

Los círculos oscuros corresponden a los datos experimentales obtenidos de un recubrimiento de TiN depositado por un tiempo de 60 minutos, las estrellas con un tiempo 30 minutos y los círculos claros son los datos correspondientes a un tiempo de depósito de 5 minutos y un potencial de polarización aplicado a los sustratos en el rango de 100 a 450 voltios.

Las líneas rectas corresponden al ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos por el microdurómetro.

Los valores de dureza reportados para obleas de Si es de 1000 - 1200 Kg/mm<sup>2</sup> [9], para carburo de Tungsteno (WC) de 1500 Kg/mm<sup>2</sup> [7] y para el nitruro de Titanio (TiN) es de 2100 Kg/mm<sup>2</sup> [7]. Se observa que los valores de dureza graficados en la figura 4.5, se encuentran en la región de los valores de los sustratos, o interfases, lo que indica que el método de medición arroja solo información del composito recubrimiento-sustrato con un fuerte dominio del sustrato y de la interfase TiN-sustrato. De hecho, los resultados obtenidos muestran que los valores de dureza están alrededor del correspondiente al sustrato (con un amplio margen de error), de manera que no se obtiene información proveniente del recubrimiento.

Se debe señalar que para poder caracterizar la dureza mecánica de las películas o recubrimientos delgados, es necesario hacer uso de un equipo de nanoindentación [12]. El cual no significa que se apliquen cargas muy pequeñas, sino que el indentador es muy pequeño, normalmente similar al tamaño de una punta de un microscopio de fuerza atómica. Para realizar la caracterización de nanodureza sobre películas delgadas es necesario tener el cuidado de no indentar o penetrar más del 10 % del espesor de la película, si esto sucede, se observará comportamientos similares a los producidos por la medición de la dureza de películas delgadas con un microindentador.

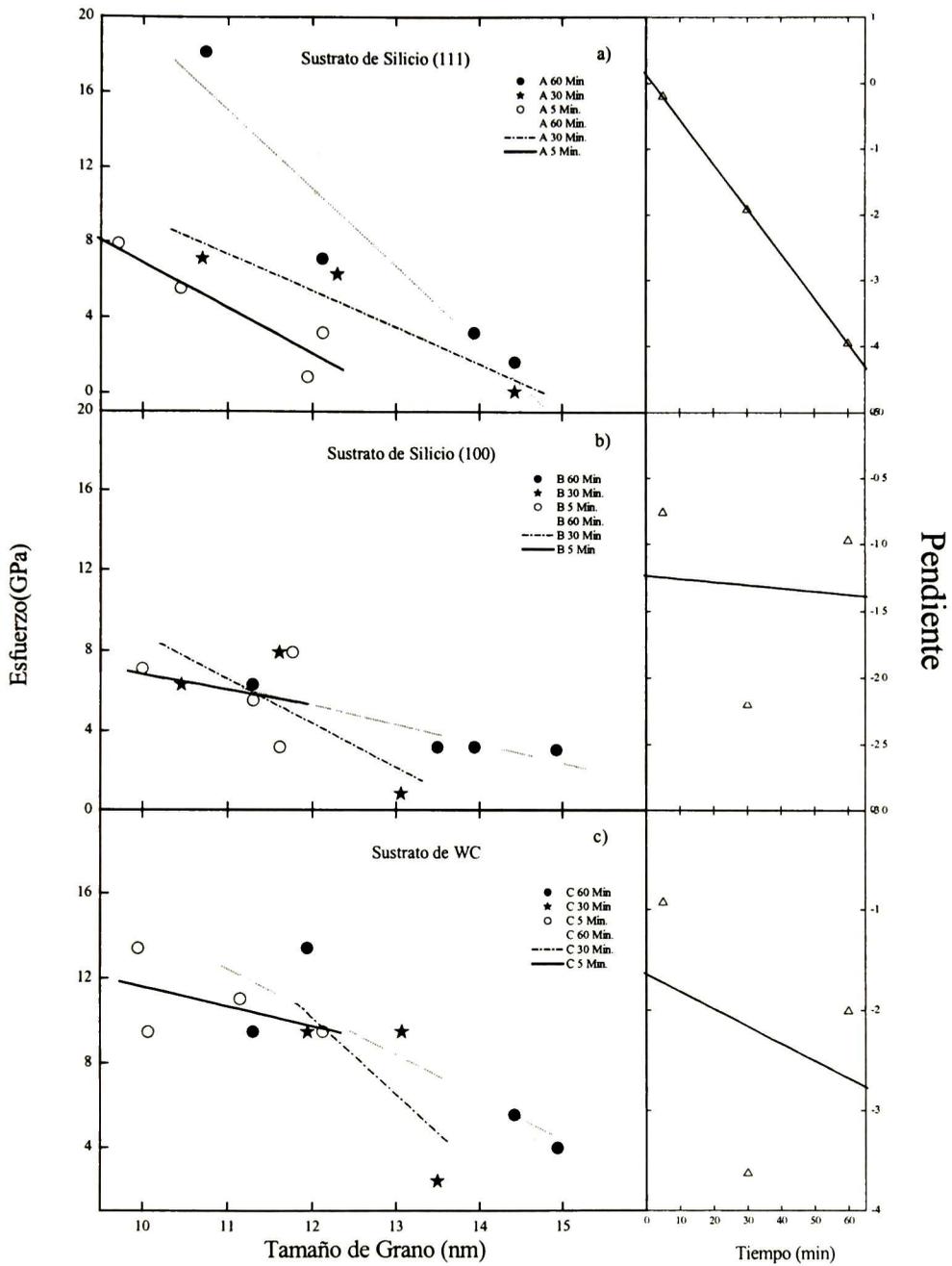


**Figura 4.5** Comportamiento de la dureza del recubrimiento policristalino de TiN como función del potencial de polarización, del tiempo de depósito y del tipo del sustrato, a) Si (111), b) Si (100) y c) WC.

En la figura 4.6, se muestra la dependencia del esfuerzo intrínseco del recubrimiento policristalino de TiN, como función del tamaño de grano del recubrimiento de TiN. Las líneas rectas corresponden al ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos por las técnicas de caracterización. Los ajustes de los datos experimentales se obtuvieron de las relaciones 2.2 y 2.3, los ajustes se realizaron lineales debido a que, al tener pocos puntos experimentales y desear observar un comportamiento experimental grueso, que es el objetivo del trabajo, lo más indicado para este propósito es hacer un ajuste lineal, esto nos proporcionará un comportamiento grueso de las propiedades del recubrimiento en función de los parámetros de fabricación. La pendiente del ajuste de recta en función del tiempo de depósito se presenta en el lado derecho de la figura 4.6.

Los círculos oscuros corresponden a los datos experimentales obtenidos de un recubrimiento de TiN depositado por un tiempo de 60 minutos, las estrellas con un tiempo 30 minutos y los círculos claros son los datos correspondientes a un tiempo de depósito de 5 minutos y un potencial de polarización aplicado a los sustratos en el rango de 100 a 450 voltios.

En la figura 4.6 a, se observa que todas las pendientes son negativas. Esto lleva a pensar que al incrementar el tamaño de grano los esfuerzos se reducen. Observando el lado derecho de la figura 4.6, se deduce que al incrementar el tiempo de depósito las razones de cambio de esfuerzo vs. tamaño de grano, decrecen. Esto podría ser debido a que para tener granos más grandes es necesario incrementar el potencial de polarización y/o el tiempo de depósito, esto producirá que el recubrimiento incremente su temperatura y que los granos se relajen reduciendo el esfuerzo intrínseco biaxial promedio del recubrimiento. Cuando el potencial de polarización se incrementa, la fuerza con que las partículas se impactan sobre la superficie generan un incremento de energía, el hecho de que el cuerpo se caliente produce que los esfuerzos intrínsecos se liberen, llevando a una relajación del cristal.



**Figura 4.6** Comportamiento del esfuerzo intrínseco del recubrimiento policristalino de TiN como función del tamaño de grano, del tiempo de depósito y del tipo del sustrato, a) Si (111), b) Si (100) y c) WC.

Para los recubrimientos de 60 minutos se observa que la razón de reducción del esfuerzo contra tamaño de grano es mayor, esto se explica por que al incrementar el tiempo de depósito los espesores se incrementan haciendo que los cristales se reacomoden. Así también, al incrementarse el tiempo de depósito el recubrimiento va reduciendo el efecto de la estructura cristalina del sustrato [7]. Comportamientos similares se observan para los sustratos b) Si(100) y c) WC.

Haciendo una comparación entre las figuras 4.1 y 4.2 se observa que al aumentar el tiempo de depósito del material, los tamaños de grano se incrementan y por el contrario los esfuerzos se reducen. Deducimos que los esfuerzos son una función inversa del tamaño de grano.

## REFERENCIAS

- [1] A. Bendavid, P. J. Martin, R.P. Netterfield, T.J. Kinder, Surf. Coat. Technol. **70** 97 (1994).
- [2] G. Hakansson, L.Hultman, J. E. Sungren, J.E. Greene, W.D. Münz., Surf. Coat. Technol. **48** 51 (1991).
- [3] B.K.Tay X. Shi, H.S. Yang, H.S. Tan D.Chua, S.Y. Teo., Surf. Coat. Technol. **111** 229 (1999).
- [4] R. Powell, S. Rossnagel, Thin Films, PVD for Microelectronics Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing. Vol. 26, Academic Press, (1999).
- [5] P.J. Martin, Handbook of thin films process technology, IOP publishing, (1995).
- [6] P.J. Martin, A. Bendavid, T.J. Kinder, IEEE Trans. on plasma Sci. **25** 4 (1997).
- [7] M. Ohring, The Material Science of Thin Films, Academic Press, Pag 40, (1992)
- [8] V.N. Zhitimisky, I. Grimberg, L. Rapoport, R. L. Boxman, N.A. Travitzky, S. Goldsmith and B. Z. Weiss, Surf. Coat. Technol. **133-134** 114 (2000).
- [9] A. Kailer, K.G. Nickel and Y.G. Goyotsi, J. Raman Spectrosc. **30** 939-946 (1999)
- [10] A.C. Fischer-Cripps, Vacuum, **58** 560 (2000).

## **CAPITULO 5. - CONCLUSIONES.**

En este Capítulo describiremos y proporcionaremos las conclusiones y las metas a las que llegamos a partir de los resultados presentados en el Capítulo 3 y discutidos en el Capítulo 4.

### **METAS ALCANZADAS.**

- Se lograron depositar recubrimientos de TiN sobre los sustratos de Si (111), Si (100) y WC, en la estructura policristalina y con los enlaces que nos permite que tengan las propiedades mecánicas propias para su utilización en la industria. Usando la técnica de vapor por arco eléctrico.
- Se caracterizaron los recubrimientos de TiN mediante diferentes técnicas con el propósito de conocer los efectos que tendrían los parámetros de fabricación sobre las propiedades físicas del mismo.
- Se correlacionaron los parámetros de fabricación de los recubrimientos de TiN, con las propiedades físicas del recubrimiento.

### **CONCLUSIONES FINALES.**

La correlación entre los parámetros de fabricación y las propiedades físicas de los recubrimientos policristalinos de TiN depositados por la técnica de deposición física de arco catódico nos permitió obtener las siguientes conclusiones:

- a) El tamaño de grano es dependiente principalmente del potencial de polarización aplicado al sustrato y del tiempo de fabricación,
- b) Los tres tipos de sustratos no mostraron un efecto significativo en el tamaño del grano.
- c) El esfuerzo intrínseco promedio en los recubrimientos de TiN, depende principalmente del potencial de polarización. Aunque el tiempo de depósito afecta con menor importancia. El tipo de sustrato afecta también, pero no significativamente.
- d) El espesor del recubrimiento muestra una dependencia directa con el potencial de polarización y con el tiempo de depósito. Aunque el parámetro más importante en este

caso es el tiempo de depósito. El tipo de sustrato afecta el espesor de la muestra en menor forma.

e) La rugosidad superficial observada en los recubrimientos, medida por el parámetro  $R_{rms}$  (rugosidad media cuadrática) es función especialmente del tiempo de depósito, en menor medida por el potencial de polarización, y por último del tipo de sustrato.

f) No fue posible obtener la dureza mecánica de una película delgada o recubrimiento de TiN a través de un equipo de microindentación. Debido a los pequeños espesores obtenidos de los recubrimientos.

g) Se encontró que el esfuerzo intrínseco promedio del recubrimiento policristalino de TiN es una función inversa del tamaño de grano del mismo.

## **PERSPECTIVAS DE TRABAJO**

- Caracterizar la dureza del recubrimiento con un equipo de nanoindentación.
- Cálculo de parámetros óptimos para el crecimiento de recubrimientos de policristalinos de TiN para diferentes aplicaciones (recubrimientos para impacto, para desgaste, etc.).
- Estudio de las propiedades tribológicas de los recubrimientos policristalinos de TiN. El estudio de las propiedades tribológicas se realizará con el objeto de conocer el comportamiento del recubrimiento durante los procesos de impacto, desgaste, corte.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERETARO DEL CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL, APROBO LA TESIS DEL SR. OSCAR GERVACIO CEH SOBERANIS, TITULADA: "ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS DUROS DE TIN FABRICADOS POR LA TÉCNICA EVAPORACIÓN POR ARCO ELECTRICO", FIRMAN AL CALCE DE COMUN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS TREINTA Y UN DIAS DEL MES DE OCTUBRE DE DOS MIL UNO.



**DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRAN**



**DR. LUIS GERARDO TRAPAGA MARTINEZ**



**DR. ALBERTO HERRERA GOMEZ**



**DR. ANDRES IVAN OLIVA ARIAS**



**DR. ORLANDO ZELAYA ANGEL**



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000003795