



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Querétaro

**ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS DUROS
DE $TiXN$ ($X = Al, Si, B$) FABRICADOS POR
EROSION CATODICA REACTIVA**

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Tesis que presenta

MC Leandro García González

Para Obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

En la Especialidad de

Materiales

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

Director de tesis : Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán

CLASIF.: TA404.2 G37 2004
ADQUIS.: SSI-032
FECHA: 1/02/05
PROCED.: DON - 2005
\$

ID: 116143-1001

Contenido

Contenido	1
Agradecimientos	4
Resumen	6
Abstract	7
Objetivos	8
Capítulo 1 Introducción	9
Capítulo 2 Descripción metodológica	17
2.1 Introducción	17
2.2 Técnicas de deposición físicas (siglas en ingles: PVD)	18
2.3 Sistema de erosión catódica (Sputtering)	20
2.4 Materiales Cerámicos	24
2.5 Deformación y fractura de los materiales	26
Capítulo 3 Técnicas de Caracterización	31
3.1 Difracción de Rayos X (DRX)	32
3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) – Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	39
3.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	44
3.4 Espectroscopia de Dispersión Raman (RDS).....	48
3.5 Espectroscopia de Electrones para Análisis Químico (ESCA)	53
3.6 Espectroscopia de descarga luminosa (GDS).....	57
Capítulo 4 Origen de la dureza	61
4.1 Principios básicos de la dureza.....	62
4.2 Significado de la dureza	64
4.3 Teoría de Nanoindentación	69
4.4 Materiales superduros nanoestructurados	77
Capítulo 5 Recubrimientos de TiN y TiAlN	81
5.1 Recubrimientos duros de TiN	81
5.2 Recubrimientos de TiN fabricados por arco eléctrico.....	88
5.3 Incorporación de aluminio a la fase de TiN	93

Capítulo 6	Recubrimientos de (Ti,Si)N y (Ti,B)N	117
6.1	Incorporación de silicio a la fase de TiN	117
6.2	Incorporación de boro a la fase de TiN	132
Capítulo 7	Recubrimientos de TiAlBN	139
Conclusiones		150
Referencias		153
Aportaciones de esta tesis		161
Trabajos futuros		162
Logros obtenidos		163

ESTA TESIS LA DEDICO CON TODO MI AMOR Y CARIÑO A

MI ESPOSA

Y

A MIS QUERIDOS PADRES

Agradecimientos

A mi esposa por el amor brindado en todo momento durante mi doctorado y por la paciencia y comprensión que me tuvo durante todo este tiempo.

A mis padres por el apoyo incondicional que me han brindado desde que salí a realizar mis estudios de postgrado.

A mis grandes amigos Oscar, Luvia, Julián, Jeanett, Jesús, Luisa, Mónica A., Hugo, Alicia y Nelly, por el gran apoyo que siempre me han brindado. Sus recomendaciones y consejos, así como haber compartido muchísimos momentos inolvidables con cada uno de ustedes, me ayudó mucho en este trabajo, y a crecer como persona.

A mis compañeros Carlos V., Mónica B. y Martha E, por confiar en mí y por la gran amistad que logramos formar desde que nos conocimos.

Al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán por haber aceptado dirigir esta tesis de doctorado y por apoyarme en todo momento. Además, a partir de su experiencia, logré aprender muchas cosas.

Al Dr. Jesús González Hernández le agradezco mucho el apoyo brindado para poder entrar a este programa de doctorado en materiales.

Al CINVESTAV – Unidad Querétaro por todo el apoyo que me brindó durante estos cuatro años.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme apoyado económicamente durante tres años con una beca de doctorado para poder realizar mis estudios.

Este trabajo de tesis doctoral, fue apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por medio del proyecto G33178-U.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ), por haberme apoyado económicamente en la presentación de trabajos en congresos nacionales.

Al Ing. Pedro García Jiménez, ya que aparte de enseñarme a utilizar varios equipos de laboratorio y ayudarme a realizar varios experimentos, como profesionalista y amigo fue y será una excelente persona, de la cual aprendí mucho.

Al Ing. José Eleazar Urbina Álvarez le agradezco mucho su ayuda brindada, particularmente en la obtención de imágenes de huellas de microindentación, así como de la confianza y amistad que con el paso del tiempo, ha ido creciendo y fortaleciéndose.

El apoyo de los auxiliares de laboratorio, Q. en A. Martín Adelaido Hernández Landaverde, M. C. Luz Ma. Reyna Avilés Arellano, Ing. Rivelino Flores Farias, Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo, Q. en A. Cytia Ivette Zúñiga Romero, M. C. Joaquín Márquez Marín, y al Lic. Gerardo Quinto Pérez les estoy muy agradecido por ayudarme en la obtención de resultados reportados en mi trabajo de tesis.

Al Dr. Juan Muñoz Saldaña por sus acertados comentarios y recomendaciones, así como por las sugerencias dadas.

A mis sinodales, los Drs. Rafael Ramírez Bon, Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, Facundo Ruiz y Orlando Zelaya Ángel, por sus consejos, recomendaciones y sugerencias que enriquecieron este trabajo de tesis.

Al Sr. Agustín Galindo Sifuentes por su ayuda brindada durante mi preparación de muestras.

A las secretarías Irene Amescua Mungía, Elvia Araujo Gudiño, Ma. Eugenia Vázquez Chávez, y Mónica Hernández Hernández por la gran ayuda que me dieron durante mi estancia en este centro de investigación.

Resumen

En el presente trabajo de tesis doctoral, el objetivo principal fue desarrollar nuevos recubrimientos duros nanoestructurados basados en el sistema binario TiN a partir de la técnica de erosión catódica reactiva (TiAlN, TiSiN, TiBN y TiAlBN). Se estudió la dependencia de los parámetros de crecimiento con las propiedades mecánicas de los recubrimientos utilizando una amplia caracterización. Las principales técnicas de caracterización empleadas fueron difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión de energía (EDS), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia de dispersión Raman (EDR), espectroscopia de electrones para análisis químico (ESCA), micro-durómetro, perfilómetro y tribómetro de Hysitron.

Los recubrimientos de TiAlN fueron estudiados en las regiones de composición de fase metaestable cristalina y amorfa. Además se estudió el efecto que produce aplicarle temperatura al sustrato sobre la estructura y las propiedades mecánicas de dichos recubrimientos. Se encontró que la presencia de enlaces tipo Ti-Al-N permite obtener mayores valores de dureza, módulo elástico y tenacidad a la fractura. Los recubrimientos de TiSiN fueron los que presentaron mayores valores de dureza y módulo elástico, logrando alcanzar hasta 35 GPa en dureza. Este incremento de dureza, es atribuido a la formación de dos fases, una cristalina de TiN y otra amorfa de Si_3N_4 . En ambos casos (TiAlN y TiSiN), cuando las muestras fueron tratadas térmicamente en aire arriba de 500°C , la fase del TiO_2 aparece y la estructura que presenta es la de la anatasa. Por otra parte, los recubrimientos de TiBN presentaron valores de dureza en el rango de 6 y 24 GPa y de módulo elástico entre 150 y 220 GPa. Las variaciones de estas propiedades mecánicas son atribuidas a las fases c-BN y h-BN. Por último, la fabricación de recubrimientos de TiAlBN dieron valores máximos de dureza y módulo elástico de 24.5 y 261.4 GPa respectivamente. Tanto en los recubrimientos de TiBN como en los de TiAlBN se obtuvo una mezcla de tres fases: TiN (o TiAlN), BN y TiB_2 , las cuales fueron localizadas en el diagrama de fases de Novotny. La fase de TiAlN en la última serie fabricada, fue la que determinó el comportamiento mecánico de los composites.

Abstract

The principal objective of this work is the production of nanostructured hard coatings based on the TiN (TiAlN, TiSiN, TiBN and TiAlBN), using the reactive magnetron sputtering technique. The aim of these works was to study the effect of the deposition parameters on the microstructure, chemical composition and mechanical properties. The crystalline structure of the coatings was determined by X-ray diffraction (XRD) measurements, coatings hardness and surface morphology characterization were obtained by microhardness system, in an atomic force microscope (AFM) with a nanoindentation system; and Vicker's hardness measurements were performed by diagonal length measurements from scanning electronic microscopy (SEM) images. The chemical composition and chemical bonds of the coatings were investigated by energy dispersive spectroscopy (EDS), Raman scattering spectroscopy (EDR) and electronic spectroscopy for chemical analysis (ESCA).

TiAlN coatings were studied as amorphous and crystalline multiphase nanocomposite. Also, it was investigated the effect produced on crystalline grain size, the thickness and hardness when temperature was applied to substrate. It was found a clear dependence of Ti-Al-N chemical bonds with the best mechanical properties. TiSiN coatings showed higher values of hardness and Young's modulus, with the maximum hardness of approximately 35 GPa. This maximum value of hardness is attributed to nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites, where the Si content is less than 10 at. %. Both coatings oxidize in air up to 500 °C, where anatase is formed. On the other hand, TiBN coatings showed a variation in the hardness and Young's modulus between 6 - 24 GPa, and 150 - 220 GPa, respectively. The variations of these mechanical properties are attributed to two-phase composition of h-BN and c-BN. Finally, it was reported a study of structure, composition and mechanical properties of TiAlBN coatings. These coatings were formed by nanocrystals of TiAlN embedded into an amorphous matrix of a mixture of TiB₂ and BN phases. These samples are located in the central region of the modified Novotny Ti(Al)-B-N phase diagram. Hardness and Young's modulus of these samples were determined and correlated with structural changes of the TiAlN phase, showed by XRD measurements.

Objetivos

Objetivo General

Desarrollar y estudiar *recubrimientos duros* nanoestructurados en base al sistema binario TiN por medio de la introducción de uno a más elementos adicionales, y la modificación de los procesos de evaporación.

Objetivos Específicos

- Realizar recubrimientos duros de TiN y ver el efecto que produce la variación del gas de nitrógeno en sus propiedades.
- Fabricar recubrimientos de TiAlN por la técnica de *rf* magnetron sputtering, con diferentes proporciones de Al y Ti.
 - Por co-sputtering, usando un blanco de Ti y otro de Al, con diferentes áreas efectivas.
 - A partir de un blanco de aleación de Ti-Al (40:60)
- Realizar recubrimientos TiSiN con poco Si y ver que efectos produce en sus propiedades mecánicas, así como comparar estos resultados obtenidos, con los reportados en la literatura.
- Fabricar recubrimientos TiBN, donde el flujo de nitrógeno es variado. Estudiar como la variación de este parámetro influye en su estructura, composición química y propiedades mecánicas.
- Analizar la dureza y el modulo elástico de recubrimientos (Ti,Al)(B,N) fabricados por la técnica de erosión catódica reactiva en *dc*, para entender como el flujo de nitrógeno influye en su estructura y propiedades mecánicas.
- Entender el origen de la dureza de los recubrimientos duros.
- Participar en varios congresos nacionales con trabajos referentes al tema de tesis.
- Escribir artículos nacionales e internacionales.

Capítulo 1

Introducción

A partir del año 3500 A.C. fue cuando el hombre se interesó en obtener materiales de mayor dureza para cortar o deformar otros metales. Con el paso del tiempo se han ido estudiando y desarrollado mejores materiales con la finalidad de producir materiales cada vez más duros mediante diversos procesos. Por lo general a medida que se dispuso de mejores materiales, se construyeron máquinas y herramientas más grandes y potentes para cortar metal y producir piezas maquinadas con mayor rapidez y economía. Los procesos de mecanizado son utilizados por la mayor parte de las industrias de los diversos sectores, como parte esencial del proceso global de fabricación de todo tipo de piezas y componentes. Técnicas tales como el taladrado, escariado, fresado, torneado, forjado, etc., son continuo objeto de investigación con vistas a aumentar su eficiencia y disminuir el consumo tanto de herramientas, como de lubricantes. Entonces los requisitos que la industria moderna impone hoy en día sobre herramientas y componentes mecánicos, obliga a realizar un constante esfuerzo en el empleo de nuevos materiales, modificación de los procesos y empleo de tratamientos avanzados de superficies. La colocación de recubrimientos duros sobre herramientas consiste en sobreponer a un sustrato, otro material de naturaleza distinta para mejorar las propiedades del primero e incrementar su dureza para darle mayor resistencia al desgaste. El diseño de nuevos materiales y el desarrollo de nuevos procesos para la fabricación de recubrimientos duros aplicados en herramientas industriales, es una línea de investigación en constante evolución y de bastante interés para la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Sobre todo si se logran recubrimientos con alta calidad y pocas imperfecciones en la superficie depositada que sean 100% reproducibles y cuyo objetivo final sea incrementar el tiempo de vida de la herramienta, disminuir su mantenimiento y hacerlas cada vez más eficientes para su trabajo diario. Además, los recubrimientos están en constante mejoramiento debido a la competencia comercial que consiste desde el uso de gases de alta pureza, blancos más puros,

hasta sistemas de deposición más sofisticados, en los cuales por ejemplo los parámetros de fabricación son bien controlados.

A principios de 1970, la industria ya empleaba un gran número de técnicas clásicas de colocación de recubrimientos como son el cromado, anodizado, dorado, etc. En su mayor parte siguen siendo ampliamente usadas, aunque algunas de ellas cuestionadas por motivos ecológicos. Con independencia de estas técnicas clásicas, los progresos en Ciencia de Materiales apoyados en la tecnología de alto vacío, han permitido en las tres últimas décadas, el desarrollo de procesos avanzados de recubrimientos cuyas principales características son:

- Capas y multicapas muy finas de espesor perfectamente controlado.
- Variadísima composición de los recubrimientos, desde metales y aleaciones hasta cerámicos.
- Optimización y control en las propiedades deseadas tales como, buena adherencia entre el sustrato y el recubrimiento, alta dureza, bajo coeficiente de fricción, alta resistencia al desgaste y a la corrosión, etc.

Los primeros recubrimientos fueron depositados principalmente por electroquímica y, por esta técnica, el valor de dureza que se obtenía fue bajo, de tal forma que no se producía un mejoramiento significativo en las propiedades mecánicas de las piezas de trabajo recubiertas. Más tarde surgen las técnicas de deposición de vapor químicas (cuyas siglas en inglés son CVD: Chemical vapor deposition) [1]. La característica principal de estas técnicas es que trabajan a temperaturas muy altas, alrededor de los 1000°C, siendo este factor hasta cierto punto una limitante. Más tarde aparecen las técnicas de deposición de vapor físicas (cuyas siglas en inglés son PVD: physical vapor deposition) [2], donde los depósitos pueden hacerse a media o baja temperatura, esto es, alrededor de los 500°C y hasta temperatura ambiente. Tanto en las técnicas PVD como CVD se pueden depositar recubrimientos de nitruros, carburos y óxidos de diferentes materiales, como por ejemplo, TiN, TiC, TiAlN, TiNC y Al₂O₃.

Aparte de las ventajas ya mencionadas arriba, los recubrimientos PVD presentan otro tipo de ventajas sobre los recubrimientos CVD. A nivel microestructural los recubrimientos PVD presentan granos extremadamente finos y contiene cristales individuales con una gran

concentración de defectos puntuales. Las técnicas PVD son procesos de deposición en no-equilibrio que proporcionan mayor facilidad en el manejo del blanco utilizado. Además las razones de deposición son más altas, la temperatura de trabajo en los sustratos es relativamente baja (normalmente menor a 500°C), no existen reacciones químicas en la superficie del sustrato y es por medio de mecanismos físicos como los átomos de la fuente entran a la fase de gas. El hecho de poder trabajar a temperaturas relativamente bajas, hace posible que las piezas recubiertas no sufran deformaciones ni cambios en su microestructura [3]. En contraste, los recubrimientos CDV son generalmente formados en equilibrio térmico, dando como resultado tamaños de grano muy grandes que traen como consecuencia grandes fronteras de grano, por donde es muy fácil que una fractura pueda propagarse. Por ello, es que los recubrimientos PVD son más duros que los recubrimientos CVD. Sin embargo, en la actualidad se han fabricado nuevos equipos CVD [4] que siguen conservando el mismo principio para la deposición, pero son mucho más eficientes que sus antecesores, pudiendo incluso ya trabajar a temperatura ambiente.

La preparación de recubrimientos resistentes al desgaste, se ha convertido en una importante área de investigación tecnológica en estos días. Los nitruros de varios elementos, juegan un papel importante en la industria, la ciencia y la tecnología por el interés de sus útiles y flexibles propiedades. Históricamente el recubrimiento de carburo de titanio (TiC) fue el primer recubrimiento en utilizarse. Sin embargo, el recubrimiento que posteriormente fue usado y alcanzó gran popularidad (a partir de los años 80) fue el nitruro de titanio (TiN) [5-6], debido a sus características tales como alta dureza, buena resistencia al desgaste y alta resistencia a la corrosión [7-8], por ello, es considerado como el recubrimiento pionero que posee una aplicación universal. El titanio es un elemento metálico blanco plateado con número atómico 22, pertenece al grupo de los metales de transición, su punto de fusión es a 1660°C, tiene una densidad relativa de 4.5 y una masa atómica de 47.9 uma. Los primeros estudios de TiN se realizaron en recubrimientos colocados sobre sustratos de acero y carburo de tungsteno, observándose una estructura cristalina en la fase cúbica simple, δ -TiN, con un crecimiento de grano de tipo columnar [9,10]. Usualmente, los recubrimientos de TiN pueden prepararse a partir de blancos de Ti o TiN por las diferentes técnicas de crecimiento PVD y CVD presentando una dureza entre 20 y 30 GPa., un coeficiente de fricción medio de 0.65 y una temperatura de oxidación de 400°C.

La aplicación de recubrimientos duros de TiN en herramientas de corte de metal ha sido considerado uno de los más significativos avances tecnológicos en el desarrollo de herramientas modernas. Aunque las herramientas de corte han sido el blanco primario para el desarrollo de tales recubrimientos, el TiN ha tenido otras aplicaciones como capas protectoras contra la erosión, en microelectrónica donde los circuitos deben ser recubiertos, así como recubrimientos decorativos, ya que su color dorado (muy parecido al del oro) es muy atractivo para la vista. Pero estos recubrimientos binarios, con el paso del tiempo, han sido superados por los recubrimientos ternarios y cuaternarios, donde estos pueden ser depositados en forma de monocapa o bien, en forma de multicapa. Estos tipos de recubrimientos como lo son (Ti,Al)N o TiN/(Ti,Al)N, son parte de una nueva tendencia de recubrimientos protectivos, basados en la homogeneidad del TiN. Debido a la superioridad que presentan estos recubrimientos en sus propiedades, son principalmente empleados donde se realizan trabajos de corte en seco y en maquinado de alta velocidad. El nitruro de titanio aluminio puede denotarse de varias formas, esto es, como (Ti,Al)N, TiAlN, AlTiN ó $Ti_xAl_{1-x}N$. Esta diferencia en nomenclatura puede indicar la composición química de los recubrimientos (si es que se sabe) o puede estar indicando solamente la fase cristalográfica que posee. El (Ti,Al)N es una fase metaestable, donde los enlaces de Al-N contribuyen a la estabilidad química y térmica, alta resistividad eléctrica y un amplio ancho de banda de energía prohibida (6 eV) [11]. Este tipo de recubrimientos son generalmente empleados en aplicaciones como microelectrónica, optoelectrónica y como capas resistentes a la corrosión [11,12]. La estructura de las películas de (Ti,Al)N depende mucho de la cantidad de Al que se agregue en el compuesto. Conforme se va incrementando la cantidad de aluminio, el color del recubrimiento cambiara, tendiendo hacia un gris oscuro, mientras que si la cantidad de aluminio decrece, el color del recubrimiento tenderá hacia el color dorado del TiN [13]. Recientemente los recubrimientos de (Ti,Al)N han sido también estudiados para el control de temperaturas en satélites [14]. Entre las ventajas que proporcionan los recubrimientos de (Ti,Al)N está que pueden formar una película protectora densa de Al_2O_3 con una adherencia muy alta en la superficie del recubrimiento cuando éste es calentado, previniendo así una difusión de oxígeno dentro del material recubierto [15]. La incorporación de aluminio a una fase binaria convencional como lo es la de TiN, ayuda a incrementar la dureza, la resistencia a la oxidación y la resistencia al desgaste del recubrimiento [16]. Sin embargo, la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato disminuye con el incremento del contenido de aluminio. Una alternativa para poder obtener un

recubrimiento con propiedades muy equilibradas es depositarlo en forma de multicapas de $Ti_xAl_{1-x}N$ donde X puede variar gradualmente de 0 a 1, y así el recubrimiento final presenta una combinación de propiedades de cada material depositado, además de que la introducción de un gran número de interfases paralelas sobre la superficie del sustrato puede actuar como amortiguador de grietas o proveer barreras que impidan la propagación de dislocaciones, incrementando así la resistencia a la fractura del recubrimiento [17]. Consecuentemente, la resistencia al desgaste en herramientas de corte, especialmente en las de alta velocidad, se mejora notablemente.

El TiN para esta tesis, es el recubrimiento base, tomándose como la referencia para todos los demás recubrimientos. Por ello, tal y como se mencionó antes, la incorporación de aluminio cambia notablemente sus propiedades mecánicas. Pero éstas pueden aun ser superadas si en lugar de aluminio, incorporamos silicio (Si) o boro (B) a la matriz de TiN; incluso un material cuaternario como lo es el TiAlBN, puede superar tales propiedades mecánicas. Por ejemplo, la adición de Si en la matriz base de TiN se dice que es el resultado de la aleación de dos fases, donde los granos de TiN se encuentran embebidos en una matriz amorfa de nitruro de silicio (Si_3N_4) [18,19]. Este tipo de recubrimientos ha llamado mucho la atención de los investigadores, ya que estos recubrimientos presentan un incremento muy considerable en su dureza, la cual puede llegar a ser hasta tres veces mayor que la del TiN [20,21] y tiene mejor resistencia a la oxidación a altas temperaturas [22,23]. Se ha reportado que la cantidad de Si óptima para tener las mejores propiedades mecánicas se encuentra en un rango de 2-20 at.%. [24,25]. Particularmente, la fase de Ti-Si-N representa una opción muy deseable en aplicaciones de semiconductores, además de que su fase amorfa ha mostrado tener una alta resistencia a la cristalización a temperaturas tan altas como $1000^\circ C$ [26]. Por otra parte, el nitruro de boro es considerado como uno de los compuestos mas interesantes de grupo III-V. El nitruro de boro, tipo carbono, puede llegar a existir en diferentes formas alotrópicas¹, donde las principales fases cristalinas que pueden formarse son: cúbica (c-BN), estructura tipo wurtzita (w-BN) y estructura tipo hexagonal (h-BN); estas tres fases, son análogas al diamante cúbico; diamante hexagonal y al grafito, respectivamente. Las primeras dos presentan enlaces sp^3 , mientras que la ultima tiene un

¹ Todos los elementos químicos, excepto los gases nobles cuando se encuentran en estado puro enlazan entre sí sus átomos de diferentes maneras: moléculas diatómicas, cristales metálicos, cristales covalentes, etc. Cuando algunos de estos elementos pueden enlazarse entre sí de distinta manera, se dice que son alotropos, esto es, la composición química es idéntica pero varía la forma en la que se distribuyen los átomos en su estructura. Otros ejemplos aparte del boro es el oxígeno y el carbono

enlace sp^2 . El nitruro de boro cúbico, es el BN más atractivo de los tres, debido a su conjunto único de propiedades que hacen que sea el segundo en la lista de propiedades mecánicas, solo abajo del diamante cúbico (aunque algunas veces suele superarlo) [27]. El c-BN es mejor que el diamante para aplicaciones mecánicas, donde el material empleado como sustrato es de hierro o acero. Esto debido a que el diamante reacciona más rápido que el c-BN a altas temperaturas. Si la temperatura de trabajo es muy elevada, es recomendable emplear otro tipo de recubrimiento, como el TiN, ya que así se evita la difusión de carbono en el sustrato. El h-BN es un material muy suave, empleado generalmente como recubrimiento lubricante. Debido a las buenas propiedades que el BN nos puede llegar a dar, es por ello que a la matriz base de TiN, se le incorporó B, para formar el nitruro de titanio boro y así combinar las propiedades de ambos recubrimientos, como lo son alta dureza, gran resistencia a la erosión y alta rigidez, aunque también pueden formarse fases nano-cristalinas como TiB_2 . Por ello, es que generalmente los recubrimientos de TiBN tienen una estructura multifase, donde estos recubrimientos están en buen acuerdo con el diagrama de fase ternario propuesto por Novotny [28]. De acuerdo a estudios realizados ya previamente, se ha encontrado que la adición de Al a la fase de TiBN, nos permite sustituir el Al por el Ti en la fase cúbica de TiN, y así el recubrimiento de TiAlBN, formado, es equivalente a un recubrimiento de TiBN, pero con la fase de TiN reemplazada por (Ti,Al)N [29-30]. La elección del sistema TiAlBN nos brinda tres aspectos principales: el primero de ellos es combinar el corte en seco y la resistencia a la oxidación a temperaturas altas del recubrimiento de TiAlN con la alta dureza que pueden proporcionar las estructuras nano-compuestas de TiN/ TiB_2 , del TiBN; el segundo, es modificar las propiedades elásticas de los recubrimientos, para ampliar su aplicabilidad; y tercero, poder incorporar ya sea una fase de c-BN (dando mayor dureza) o una de h-BN (produciendo un material de mayor lubricación) dentro de la estructura del recubrimiento, dependiendo de la aplicación que se requiera.

La ciencia e ingeniería de materiales de recubrimientos duros, resistentes al desgaste y corrosión, incluyendo recubrimientos nano-estructurados, es un problema científico desafiante con aplicaciones tecnológicas inmediatas en máquinas y herramientas de maquinado, gravado magnético, además de otras industrias de manufactura. Los sistemas de recubrimientos duros diseñados para usarse en aplicaciones de materiales de la siguiente generación deben lograr una combinación de propiedades físicas incluyendo excelente estabilidad química y térmica,

resistencia al desgaste, alta dureza, resistencia a la fractura, y buena adherencia. El mejoramiento y confiabilidad de las superficies por medio de recubrimientos depende fuertemente de las propiedades superficiales y cercanas a la superficie. Muchas interrogantes acerca del comportamiento de los materiales a niveles de micro y nano-escala se mantienen aún sin resolver.

Los recubrimientos nano-estructurados son materiales fascinantes, debido a que siempre se esperan nuevas estructuras y propiedades físicas. Sin embargo, esto solo es el comienzo, ya que muchos problemas y preguntas están aún sin resolver, por ello, es que actualmente ésta es un área de gran interés con un amplio campo de investigación aun por explorar. Para entender más a fondo este tipo de materiales, hay que empezar correlacionando bien su nanoestructura, con la dureza de los recubrimientos nanoestructurados. Ésto debido a que la dureza es la manifestación de la energía de enlace y por ende hay que entender muy bien el origen de los materiales que presentan muy alta dureza. La estabilidad térmica es también muy importante, debido a que el mismo endurecimiento del recubrimiento al tratarlo térmicamente, nos podría indicar la existencia de una nanoestructura optima con un valor de dureza máximo para una composición dada. Se cree que una interfase fuerte y estable, donde los tamaños de grano sean pequeños (menores a 10 nm), pueda ser la solución para formar estos materiales. Por desgracia no cualquier material puede formar las características deseadas en los materiales nanoestructurados, pudiendo ser esto una limitante, sin embargo, estamos seguros que estos materiales nanoestructurados pueden llegar a ser formados y así revolucionar aún más su aplicación en diferentes campos [31].

El propósito de esta tesis es a partir de la técnica de deposición de vapor física (PVD), particularmente empleando el método de erosión catódica reactiva (sputtering), desarrollar, estudiar y entender las propiedades estructurales y mecánicas de recubrimientos duros basados en TiN (TiAlN, TiSiN, TiBN, TiAlNO y TiAlBN). En este desarrollo se asumirá que el tamaño de grano en recubrimientos nanoestructurados nos permitirá obtener recubrimientos con altas propiedades mecánicas, tales como alta dureza, buena resistencia al desgaste y a la corrosión, además de bajo coeficiente de fricción. Para ello será necesario analizar previamente los modelos teóricos existentes que explican la relación entre las propiedades mecánicas de los recubrimientos y el tamaño de grano nanoscópico y sobre todo encontrar la correlación entre las propiedades

mecánicas y las condiciones de deposición (flujo de gases, potencia, temperatura, presiones parciales, etc.) de los equipos utilizados.

La tesis se encuentra dividida en siete capítulos, en los cuales damos una descripción breve de los antecedentes, los objetivos, las técnicas de caracterización que fueron utilizadas, y los resultados obtenidos. En el segundo capítulo, una descripción de la metodología empleada para la fabricación de los recubrimientos es dada, así como del sistema de crecimiento empleado. También proporciona una breve información acerca de los materiales cerámicos, así como de una pequeña introducción acerca de la deformación y fractura de los materiales. El tercer capítulo describe los principios básicos de las técnicas de caracterización que se emplearon para el estudio de los recubrimientos duros que fabricamos. El cuarto capítulo proporciona una pequeña introducción acerca del origen de la dureza y de cómo se clasifican los materiales dependiendo de su valor de dureza, de las técnicas que hay para medirla, así como del modelo teórico empleado para eliminar la contribución del sustrato. Los siguientes tres capítulos son de resultados, divididos así para diferenciar la incorporación de diferentes elementos a la matriz de TiN. En el capítulo cinco se analiza los resultados obtenidos para los recubrimientos de TiN y los efectos que produce la incorporación de Al y de temperatura de sustrato a la fase inicial de TiN en sus propiedades mecánicas, químicas, y en su estructura. El capítulo seis trata del estudio de materiales ternarios, donde el Si y B son añadidos a la fase TiN para formar TiSiN y TiBN. En el último capítulo, hablamos acerca de recubrimientos duros de TiAlBN, los cuales fueron fabricados a partir de un blanco formado por la mezcla de polvos de Ti (70 wt. %), Al (15 wt. %) y BN (15 WT. %) previamente aleados.

Capítulo 2

Descripción metodológica

2.1 Introducción

Los recubrimientos duros fabricados por la técnica de erosión catódica se obtienen a partir de blancos metálicos o conductores, donde el material a depositar generalmente fue fabricado a partir de polvos prealeados, ya sea de titanio puro, titanio-aluminio ó titanio-aluminio-boro. El prealeado de los polvos se hizo a partir de la técnica de aleado mecánico, donde se utilizó un molino de bolas (SPEX 8000 mill/mixer), con un vial y bolas de acero, trabajando en atmósfera inerte de argón. Las diferentes fases presentes en los polvos se identificaron por difracción de rayos X como función de la composición de la mezcla de polvos, y del tiempo de molienda. Esta técnica permite hacer una selección de polvos en base a composiciones químicas y fases específicas para la fabricación de una amplia gama de blancos para sistemas de fabricación de recubrimientos.

Una vez fabricado un blanco específico, se evaporan conjuntos de series de películas significativas dentro de los diferentes rangos de valores posibles de los parámetros de fabricación. Esto se hace buscando los valores de los parámetros de deposición para los mejores recubrimientos, pudiéndose obtener fases tanto amorfas como cristalinas. Los recubrimientos serán obtenidos a partir de la técnica de deposición de erosión catódica reactiva ya sea en los modos de corriente directa (dc) o de radiofrecuencias (rf), dependiendo del tipo de fuente utilizada. Finalmente, realizando una amplia caracterización de los recubrimientos, se compararán, analizarán y estudiarán sus propiedades físicas y químicas, donde veremos la influencia que tiene sobre éstas los parámetros de fabricación.

2.2 Técnicas de deposición físicas (siglas en ingles: PVD)

Para la realización de esta tesis, empleamos la técnica de erosión catódica reactiva asistida por un magnetron (reactive magnetron sputtering) tanto en el modo *dc* (corriente directa) como *rf* (corriente alterna en la región de radiofrecuencias), donde los sustratos empleados fueron laminas de vidrio Corning, silicio cristalino y aceros al carbón. Esta técnica involucra procesos de colisiones de iones de argón con átomos, grupos de átomos, iones y moléculas del blanco, los cuales pueden operar a temperaturas relativamente bajas. Ésta es una de las principales ventajas de la técnica, ya que al poder trabajar a bajas temperaturas, permite que el sustrato no presente deformaciones significativas. El proceso de deposición que se lleva a cabo para fabricar recubrimientos duros se describe a continuación. Antes de introducir cualquier sustrato dentro de la cámara de crecimiento, es necesario que este sustrato sea cuidadosamente limpiado por un proceso que consiste de varias etapas. La primera de ellas es lavarlos con agua y jabón, y enjuagándolos con agua desionizada, para inmediatamente introducirlos a un baño de ultrasonido durante 15 min. en agua desionizada. Una vez realizado esto, se prepara una mezcla de etanol, xileno y acetona (1:1:1) y los sustratos se enjuagan con etanol y se introducen en esta mezcla para ultrasonido durante 15 min. Se enjuagan con acetona y en ultrasonido con acetona por 10 min.. Por último se enjuagan y guardan en etanol, y hasta el momento de utilizarlos se secan con nitrógeno. Entonces una vez limpio el sustrato, se introduce dentro de la cámara de crecimiento, para posteriormente ser evacuada al alto vacío. El sustrato puede ser calentado o mantenido a un potencial de polarización dado, dependiendo de las características que se quieran en el recubrimiento. Una vez que dentro de la cámara se ha alcanzado un buen vacío (menor a 1×10^{-5} mbarr), el material a depositar, llamado blanco y colocado en el cátodo, es expuesto al bombardeo de iones de un gas inerte generalmente argón, lo que provoca que este material evaporado sea dirigido hacia el ánodo, donde se encuentra, el sustrato, y así la formación del recubrimiento.

Dentro de la técnica PVD, hay varios métodos por medio de los cuales el recubrimiento puede ser producido, entre las que destacan la erosión catódica en *dc* o *rf* (sputtering) [32,33], evaporación por haz de electrones (E-Beam) [34,35] o por arco catódico

(cathodic arc) [36,37]. En esta tesis, el método que se empleó para fabricar los recubrimientos fue el método ya mencionado anteriormente de erosión catódica reactiva asistido por un magnetrón (reactive magnetron sputtering) tanto en el modo de radiofrecuencias (rf), como en el de corriente directa (dc). El proceso de erosión catódica o sputtering es uno de los procesos más usados para el crecimiento de películas delgadas y recubrimientos. En esta técnica, una superficie se bombardeada (blanco) con partículas energizadas, provocando la erosión de dicha superficie. Si las partículas poseen la suficiente energía cinética al chocar contra la superficie, los átomos o moléculas que forman este material bombardeado, pueden ser expulsados formando una superficie pulverizada. El procedimiento de su funcionamiento será detallado en la siguiente sección. De acuerdo a la naturaleza del recubrimiento que se quiera depositar, se tendrá evaporación o erosión simultánea de más de un elemento, y en muchas ocasiones, habrá que hablar de procesos reactivos, como sucede en la mayoría de los materiales cerámicos, donde el gas inerte (argón) es acompañado de uno o más gases reactivos, como nitrógeno, oxígeno o metano.

Uno de los métodos más empleado por las técnicas PVD es el de evaporación térmica, donde el material a depositarse (generalmente un metal), es calentado intensamente, ya sea por resistencias eléctricas, corrientes inducidas, láseres o, con mayor frecuencia, por el bombardeo de un haz de electrones o de iones. Estos electrones o iones pueden fácilmente ser dirigidos, así que una vez que son dirigidos sobre la superficie a evaporar, su impacto funde el metal que, al estar en vacío, se evapora parcialmente. Los átomos evaporados emergen concentrados en el llamado cono de proyección, por ello, es que la superficie a recubrir (sustrato), debe colocarse en la dirección de este cono y generalmente se encuentra en movimiento para asegurar su homogeneidad. Otro método de evaporación, es el conocido como "ion plating", cuya principal diferencia con el método normal de evaporación, es que la superficie a recubrir es bombardeada por iones del gas residual, favoreciendo así la limpieza de la superficie, la adherencia y sus propiedades mecánicas. Un método más sofisticado, es la deposición asistida por bombardeo iónico (Ion Beam Assisted Deposition "IBAD"), consistiendo en someter la superficie sobre la que se está formando el recubrimiento a un bombardeo simultáneo con iones de una determinada energía. Con esto se logra que los átomos del recubrimiento se mezclen con los átomos del sustrato, obteniendo así una muy buena adhesión.

Las técnicas de PVD, al igual que las de CVD tienen sus ventajas y desventajas, desde el punto de vista técnico o económico [38]. Pero los parámetros mas importantes que hay que tomar en cuenta son: la temperatura de trabajo, la necesidad de tratamientos previos o posteriores, los riesgos de la aplicación, los cambios en dimensiones que pueda sufrir la superficie, y las dificultades de su aplicación sobre determinados materiales, o formas complejas. Por ejemplo hay que tomar en cuenta que la mayoría de las técnicas PVD pueden trabajar a bajas temperaturas sin causar deformaciones en la pieza a recubrir y sin necesidad de templar el acero después de recubrirlo. Sin embargo, existen materiales que resisten las altas temperaturas de deposición, lo que podría beneficiar en la adherencia, eliminando riesgos de delaminación, e incluso la limpieza previa no sería crítica [39].

2.3 Sistema de erosión catódica (Sputtering)

W. R. Grove [40] fue quien descubrió el proceso de erosión catódica. Él observó la formación de una coloración oscura dentro de los tubos de luz fluorescente, formándose esta coloración a un costado de los electrodos. Esto lo llevo a suponer que algo del material de los electrodos estaba siendo transferido a las paredes interiores del tubo. Fue en ese momento en el que Grove descubrió la erosión catódica. Mas tarde, Goldstein se encargo de presentar evidencias sólidas de que el proceso de erosión catódica era causado por el continuo bombardeo de los iones positivos sobre el cátodo. Para ello, diseñó un equipo de erosión catódica que era bombardeado por iones, el cual fue llamado “Ion-beam sputtering” y consistía en extraer un canal de rayos X a través de un orificio en el cátodo y con ello demostrando la desaparición de una capa de oro en las paredes del vidrio enfrente del haz de rayos X. Por esto, es que esta técnica se dice que es un proceso de ataque o erosión.

El proceso básico de crecimiento de un sistema de erosión catódica es descrito a continuación: Primeramente se necesita tener en forma de blanco (pastilla de aproximadamente 2 pulgadas de diámetro y 8 mm de espesor) el material que se desea depositar, el cual es colocado acoplado a la fuente de voltaje efectivo negativo (cátodo). Por otro lado, el material a recubrir (sustrato) se coloca frente al blanco (ánodo), pudiendo estar este aterrizado, puesto a un voltaje de polarización dado, calentado para definir una temperatura de sustrato, enfriado o una combinación de cualquiera de ellos. Posteriormente, en la cámara se genera un alto vacío (del

orden de 10^{-5} mbar), el cual puede generarse por la utilización de 2 bombas, una mecánica de bajo vacío y la otra para alto vacío que puede ser una difusora o turbo-molecular. Para mantener frío el blanco, se coloca un sistema de enfriamiento por flujo de agua. Algunos equipos utilizan adicionalmente una trampa de nitrógeno para asegurar la baja temperatura en el sistema, lo cual permite alcanzar el alto vacío más rápidamente. Una vez alcanzado un buen vacío, el sistema está listo para iniciar la deposición, para ello, ya se han seleccionado los valores de los parámetros adecuados para la evaporación. Tales parámetros son, el tiempo de crecimiento, el flujo de los gases, potencia, temperatura de sustrato, voltaje aplicado a sustrato o la presión final de los gases. Entonces, introducimos un gas que nos servirá de medio a través del cual una descarga luminosa (o incandescente) es generada y mantenida, debido a la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo seleccionada. La presión de este gas varía desde unos pocos mTorr hasta cerca de 100 mTorr. Esta descarga incandescente es generalmente conocida como plasma y, dependiendo de los gases utilizados y del material a depositar, será el color del plasma. A través de este plasma, los átomos de argón son ionizados y dirigidos hacia el cátodo, donde se encuentra nuestro blanco, el cual es intensamente bombardeado, de tal forma que al golpear al blanco, estos iones remueven a los átomos neutros por transferencia de momento, provocando así que los átomos del blanco se desprendan y viajen a través del plasma y se empiecen a depositar sobre el sustrato, para comenzar así la formación de la película. Si el proceso de deposición se quiere hacer reactivo, solo hay que introducir un segundo gas a la cámara de crecimiento, pudiendo ser este, nitrógeno, oxígeno o metano, llamado entonces erosión catódica reactiva. Pero hay algunos blancos que ya traen incorporado a él cualquiera de estos gases reactivos, de tal manera que el proceso por sí solo es desde un principio reactivo. El espesor del recubrimiento dependerá de los parámetros de deposición que se hayan elegidos y del material del cual este formado nuestro blanco.

En la técnica de erosión catódica, debido al bombardeo de los iones, pueden ocurrir varios procesos en el blanco, uno de ellos, es que un átomo del blanco sea expulsado, otro, es que el ion incidente sea reflejado o incrustado en la superficie del blanco, de tal forma que este ion pierda energía o sea neutralizado; otro caso, es que el impacto del ion junto con el intenso bombardeo de ellos, produzcan un re-ordenamiento de los átomos que están en la superficie del blanco o que un electrón secundario sea expulsado. Los electrones secundarios ayudan a mantener la descarga incandescente, debido a que ionizan los átomos neutros del gas, a través del cual se realiza la

erosión, bombardeando estos a su vez al blanco, removiendo así más electrones secundarios. Estos electrones secundarios son removidos de la superficie del blanco, debido al impacto de los iones. Por otro lado, también existen los iones secundarios, los cuales aparecen debido a compuestos de especies aniónicas y a constituyentes de aleaciones con alta afinidad electrónica. Estos iones negativos son acelerados fuera de la superficie del blanco hacia el sustrato, llegando energéticamente neutralizados al sustrato, debido a las numerosas colisiones que sufrieron durante su trayectoria. Pero si los iones son atrapados por la superficie del blanco, perderán energía y propiciarán que el blanco se caliente y empiece a impurificarse. La superficie del blanco, puede emitir diferentes tipos de radiaciones durante el proceso de erosión catódica. Una de ellas es en forma de fotones, donde la radiación ultravioleta y la visible son emitidas por el blanco bombardeado. Son precisamente estos fotones los que se detectan para la realización de la técnica de espectroscopia de emisión óptica (OES) que permite monitorear las especies existentes en el plasma, que veremos más adelante. Los rayos X, son otra forma de emisión de radiación de la superficie del blanco, los cuales pueden dañar la superficie de los sustratos que sean sensibles a este tipo de radiación.

El efecto del campo eléctrico producido por la diferencia de potencial entre ambos cátodos es acelerar los electrones libres que colisionan con los átomos neutros del gas de argón, rompiendo enlaces en algunos de ellos para transformarse en iones positivos de argón y producir más electrones libres que continúen generando la descarga incandescente. El sistema convencional de erosión catódica tipo diodo, fue prácticamente sustituido por un sistema de erosión catódica asistido magnéticamente. Esto se logra al colocar un imán con una geometría particular en el cátodo, cuya intensidad magnética varía entre 50 y 500 Gauss. Este sistema con cátodo magnético, hace mas eficiente la deposición, proporcionando así altas razones de crecimiento. Este imán colocado de manera paralela al blanco y en combinación con el campo eléctrico, ocasionan que el movimiento de los electrones secundarios se realice en una especie de circuito cerrado, llamada también algunas veces “túnel magnético” Debido a esto, es que la eficiencia de erosión aumenta significativamente aun operando a bajas presiones y potencias y con ello las películas formadas son de alta calidad incluso a temperatura ambiente. A diferencia de las películas crecidas por las técnicas de evaporación, las películas crecidas por erosión

catódica asistida magnéticamente presentan mayor adherencia y una mejor uniformidad, sobre todo para áreas grandes.

Generalmente, es deseable usar el máximo flujo de gas, ya que con ello las impurezas que existan puedan ser eliminadas de la cámara y con el incremento de la presión del gas, en la descarga incandescente la corriente (tanto de electrones como de iones) es aumentada. Así como la dispersión de partículas y debido a que hay más colisiones, las partículas energéticas son frenadas. Un plasma de descarga incandescente, es entonces entendido como un gas a temperatura considerablemente baja que es mantenido ionizado debido a los electrones energéticos. La diferencia entre estos plasmas y los gases no ionizados es la tendencia a comportarse de manera colectiva, ya que la interacción combinada de las partículas del plasma con cualquiera de los campos (eléctrico o magnético) es grande y de largo alcance. Por último, hay que tomar en cuenta las principales fuentes de contaminación en un sistema de erosión catódica, las cuales pueden ser los gases residuales que permanecen una vez empezado el vacío, los gases absorbidos cuando el sistema ha sido venteado, gases inmersos en el blanco, el reflujos de los fluidos de las bombas de vacío, grietas o fisuras en la campana de vacío o impurezas de la propia fuente de gas.

La erosión catódica es uno de los métodos más usados actualmente, ya que su proceso físico es sencillo y además tiene gran versatilidad. Materiales que poseen alto punto de fusión, son generalmente difíciles de evaporar térmicamente, pero por esta técnica de erosión catódica, pueden ser fácilmente evaporados. Dentro de esta técnica, hay diferentes sistemas que van desde la simple descarga *cd* (corriente directa) en materiales conductores, hasta el más sofisticado “magnetron sputtering” funcionando en *rf* (radiofrecuencia). De hecho, los sistemas de erosión catódica que utilizan una fuente *cd* no pueden ser usados para depositar materiales semiconductores o aislantes, ya que para este sistema, en el blanco siempre se aplica un voltaje negativo, tal que al ionizarse el gas de argón, los iones positivos sean dirigidos hacia el blanco (cátodo) y así comience la formación del plasma y el desprendimiento de átomos del material que se quiere depositar en los sustratos. Si el material es un semiconductor, la carga positiva se acumulará en la superficie del blanco, lo que neutralizará el potencial negativo aplicado al cátodo. Por ello es que se desarrolló el sistema de erosión catódica por *rf*, donde la idea principal

es acoplar capacitivamente los electrodos con el campo de rf , esto es, realizar una sucesión de descargas de cd con corta duración y polaridad alternada. Por esto, es que se utiliza un generador de radiofrecuencias, que opere a frecuencias del orden de los megahertz, ya que la razón del cambio de polaridad es bastante alta y con ello se hace posible la erosión de materiales aislantes. La fuente rf , es referenciada a tierra, mientras que la fuente cd , tiene su referencia en el ánodo, además si se aplica la fuente rf por si sola al blanco, es posible generar plasma y al mismo tiempo acelerar iones al blanco para producir la erosión. Para obtener erosión de un solo electrodo en un sistema rf , este electrodo debe de estar acoplado capacitivamente al generador de rf ; así mismo, el área de dicho electrodo debe ser mucho más pequeña que la del otro electrodo, el cual esta acoplado directamente a tierra, esto con la finalidad de minimizar el bombardeo de las partes conectadas a tierra. La impedancia de una fuente rf es casi siempre de unos 50 Ohm, mientras que la impedancia de la descarga es del orden de 1 a 10 KOhm. En la práctica, la frecuencia usada es de 13.56 MHz (radiofrecuencia), ya que un aumento en la frecuencia provoca un aumento en la corriente de iones sobre el blanco.

2.4 Materiales Cerámicos

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. Las composiciones químicas de los materiales cerámicos varían considerablemente, desde compuestos sencillos a mezclas de muchas fases complejas enlazadas. Estos materiales, pueden presentarse en forma amorfa, vítrea, monocristalina, policristalina o combinaciones de algunas de ellas. Generalmente estos materiales cerámicos resisten altas temperaturas y el ataque químico, debido a los fuertes enlaces que mantienen a los átomos constituyentes en sus posiciones de equilibrio, aunque por lo mismo son muy frágiles y dependiendo de sus imperfecciones en su microestructura (dislocaciones), será la resistencia que presenten a la formación de fracturas. Los materiales cerámicos se comportan usualmente como buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones conductores, normalmente poseen temperaturas de fusión relativamente altas y, asimismo, una estabilidad relativamente alta en la mayoría de los medios más agresivos debido a la estabilidad de sus fuertes enlaces.

En general, los materiales cerámicos pueden clasificarse en dos grupos: materiales cerámicos tradicionales y materiales cerámicos de uso específico en ingeniería. Normalmente los materiales cerámicos tradicionales están constituidos por tres componentes básicos: arcilla, sílice (pedernal) y feldespato. Ejemplos de cerámicos tradicionales son los ladrillos y tejas utilizados en las industrias de la construcción y las porcelanas eléctricas de uso en la industria eléctrica. Los cerámicos avanzados, por el contrario, están constituidas, típicamente, por compuestos puros o casi puros tales como óxido de aluminio (Al_2O_3), carburo de silicio (SiC), y nitruro de silicio (Si_3N_4). Ejemplos de aplicación de este tipo de cerámicos son generalmente encontrados en la tecnología de punta

Los recientes avances tecnológicos, no solo han permitido superar el problema de la fragilidad, sino que también han proporcionado un mayor control sobre aspectos de composición química y micro-estructura (tamaño y la orientación de los granos) que rigen otras propiedades físicas. Tal control facilita el diseño de materiales cerámicos que satisfagan exigencias químicas, térmicas, mecánicas o eléctricas específicas, de las que ningún otro material puede dar cuenta. La fuerza de los enlaces (iónicos y covalentes) en los materiales cerámicos, les proporciona otras propiedades como alto punto de fusión, dureza y rigidez.

Materiales cerámicos tradicionales como lo son los productos de barro (ladrillos, losetas, etc.), refractarios (paredes de hornos, crisoles, moldes, etc.), de loza (porcelana), de vidrio (ventanas, envases), etc., representan la mayor parte de la producción de materiales cerámicos, aunque en estos últimos años, los denominados “nuevos materiales cerámicos” han ido evolucionando rápidamente y ayudado en gran medida a las aplicaciones tecnológicas, ya que estos materiales son ligeros y capaces de resistir el uso prolongado y las altas temperaturas; cualidades que permiten su utilización en componentes que saquen un mayor rendimiento al combustible (en automóviles, por ejemplo), incrementen la productividad de diversos procesos y ahorren energía. Entre los nuevos materiales cerámicos se encuentran los óxidos cerámicos, siendo el más sobresaliente de ellos, la alúmina (Al_2O_3), el cual es usado como abrasivo y como aislante, generalmente en bujías. También están los carburos y los nitruros, como el carburo de tungsteno (WC), carburo de titanio (TiC), nitruro de titanio (TiN), nitruro de boro (BN), etc. Estos materiales se caracterizan por tener altas durezas y grandes resistencias al desgaste, lo que

los ha llevado a tener aplicaciones como recubrimientos de herramientas de corte y de formado, e incluso como recubrimientos decorativos.

2.5 Deformación y fractura de los materiales

La elasticidad es un punto de partida conveniente para el análisis de la deformación, ya que este fenómeno se presenta en todos los materiales sólidos, por lo menos en la etapa inicial de esforzamiento. Como la mayor parte de los materiales de uso en ingeniería opera dentro de los límites de comportamiento elástico, este asunto es de gran importancia práctica. Por esta razón, hemos decidido empezar esta sección con conceptos básicos de esfuerzo y deformación, para entender de manera cuantitativa la elasticidad.

A partir de los esfuerzos, se puede representar el estado de fuerzas que existe en diversas localizaciones internas del material, donde el esfuerzo (σ) es definido como:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Un esfuerzo normal causa extensión o alargamiento de un material, o bien contracción o acortamiento si el esfuerzo es negativo. Un esfuerzo cortante produce el tipo de deformación por corte, así que la definición de esfuerzo es general, e independiente de la naturaleza del material. No obstante, la respuesta del material a un esfuerzo dado puede ser elástica, elastomérica, plástica o viscoelástica.

Aunque el esfuerzo y la deformación siempre ocurren juntos, los dos conceptos son completamente distintos, ya que el esfuerzo nos indica fuerza y la deformación nos indica desplazamiento, donde los desplazamientos totales de los puntos de un cuerpo se pueden descomponer en movimientos de cuerpo rígido y en desplazamientos que dan lugar a cambios de forma y tamaño. Por ello es que la deformación está relacionada únicamente con los últimos desplazamientos mencionados. Entonces, como cada deformación se calcula a partir de un desplazamiento U , podemos escribir la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{U}{L}$$

donde L es la longitud total y ε es la deformación.

Muchos materiales como los metales, cerámicos, polímeros cristalinos o madera se comportan elásticamente si se les aplican esfuerzos menores. La deformación elástica es simple, porque la dependencia respecto del tiempo puede despreciarse, y el aspecto de la temperatura está incluido parcialmente en las constantes que describen el comportamiento de un material dado. La deformación térmica, si existe, puede calcularse a partir de la relación:

$$\varepsilon_T = \alpha \Delta T$$

donde α es el coeficiente de dilatación térmica longitudinal .

La ley de Hooke describe en términos cuantitativos la relación lineal entre esfuerzo y deformación característica de la deformación elástica, siendo la forma más conocida de esta ley:

$$\sigma = E\varepsilon$$

donde la constante de proporcionalidad E se conoce como módulo de Young o módulo de elasticidad. Por otra parte tenemos la deformación plástica, la cual puede ocurrir por diversas maneras. Sin embargo, el resultado final es siempre un cambio de forma permanente. El comportamiento de deformación completo de un material se representa, por la grafica de esfuerzo versus deformación (Fig.2.1). Materiales cerámicos a temperatura ordinaria, como la alúmina, suelen mostrar deformación plástica despreciable.

Como ya mencionamos, la deformación es una faceta del efecto que produce el esfuerzo en los materiales, pero no es el único, ya que la ruptura o fractura es otro resultado que puede obtenerse tras un esfuerzo, entendiéndose por fractura, una falla del material por separación del mismo en dos o más partes debido a la aplicación de un esfuerzo dado. El tipo de fractura lo determina la naturaleza del material, el estado de esfuerzo, la temperatura, la rapidez de la deformación y el ambiente. El estudio de los modos de fractura se llama fractografía y establece las relaciones entre los rasgos de la superficie de fractura y el proceso de la separación provocada por el esfuerzo. Algunos tipos de fracturas son los siguientes: fractura por fragilidad, fractura por ductilidad, etc.

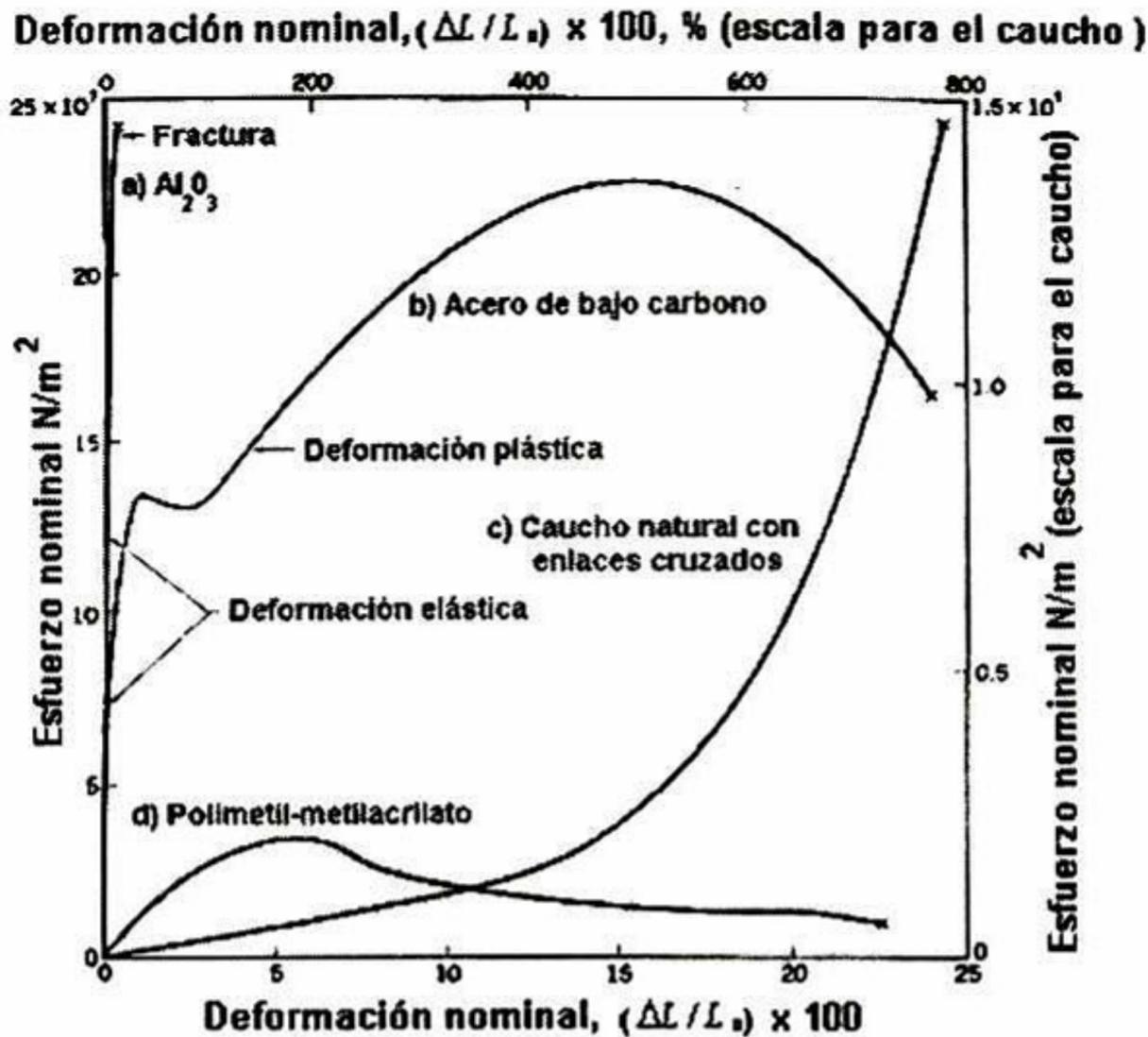


Fig. 2.1 Curvas de esfuerzo – deformación para cuatro tipos de comportamientos diferentes a) elástico, b) plástico, c) elastomérico y d) viscoelástico.

La resistencia mecánica teórica de un material puede definirse como la fuerza por unidad de área que se necesita para separar átomos vecinos en el plano de la fractura. La resistencia real está casi siempre muy por debajo de este valor teórico, ya que los defectos del material acrecientan el efecto del esfuerzo e inician la fractura a valores relativamente bajos de los esfuerzos aplicados. Una magnitud útil en el análisis de fallas por fractura es la energía superficial verdadera γ_s , la cual es definida como el trabajo empleado en crear una nueva área superficial mediante ruptura de enlaces. La creación de una nueva superficie de fractura requiere de un gasto de energía que eleve los átomos a posiciones de más alta energía potencial en la nueva superficie de la grieta. Los defectos preexistentes o producidos durante el servicio de una herramienta o pieza de trabajo, son decisivos en el proceso de ruptura. En 1920, Griffith señaló la importancia de los defectos en la reducción de la resistencia a la fractura de los materiales frágiles. La condición de Griffith para la fractura se obtiene al establecer la ecuación entre la

rapidez de liberación de energía elástica y la rapidez en que se necesita energía para crear las nuevas superficies, esto nos conduce a la relación

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi c} \right)^{1/2}$$

donde σ_c es el esfuerzo crítico, cuyo valor es el necesario para la propagación del defecto y c es la longitud de la grieta, medida a partir del centro de la grieta. Esta expresión es conocida como la ecuación de Griffith y es la piedra angular de la moderna teoría de la fractura y nos dice que el defecto no se propaga hasta que el esfuerzo llega al valor crítico. Iniciada la propagación de la grieta en un material frágil, la rapidez de crecimiento se acelera, porque la energía de deformación liberada al aumentar la longitud de la grieta excede de modo creciente a la necesaria para crear la nueva superficie. Por lo tanto, la teoría de Griffith nos dice que si un material se rompe o fractura cuando aplicamos un esfuerzo de solamente un décimo de su resistencia teórica a la ruptura, podemos suponer que el material es frágil, contiene grietas o es dúctil.

Generalmente los materiales de alta resistencia tienen baja tenacidad, a diferencia de los materiales de baja resistencia, los cuales presentan alta tenacidad a la fractura. El parámetro conocido como tenacidad a la fractura, K_{1C} , es formado por la combinación del esfuerzo de fractura con la longitud de la grieta, el cual podemos expresar como

$$K_{1C} = \sigma_c (\pi c)^{1/2}$$

Esta ecuación con la ayuda de la ecuación de Griffith, puede describirse de la forma

$$K_{1C} = (2E\gamma_p)^{1/2}$$

y esta ecuación nos indica que la tenacidad a la fractura depende de la resistencia teórica, mediante el módulo de Young E y del trabajo de deformación plástica, γ_p . K_{1C} es una propiedad sensible a la estructura y puede cambiarse mediante tratamiento térmico y mecánico, además esta determinada por la composición química, la estructura y por la energía de superficie del material.

En particular, para medir la tenacidad a la fractura en recubrimientos duros, tales como el TiAlN, uno de los métodos que se proponen en la literatura [41], esta basado en grietas radiales, las cuales pueden ocurrir cuando los materiales muy duros, pero a la vez frágiles, son indentados por un indentador de diamante Vickers o Berkovich (tal y como se muestra en la Fig. 2.2). Este

método es llamado ICL (Indentation crack length), el cual está basado en la ecuación propuesta por Lawn y Evans [42]

$$K_{1C} = Y \left(\frac{E_f}{H_f} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}$$

donde Y , es un factor dependiente de la geometría del indentador utilizado y en nuestro caso es 0.016 [43], H_f y E_f son la nanodureza y el módulo de elasticidad de la película, P es la carga de indentación y c es la longitud de la grieta, que crece en direcciones colineales con las diagonales y es medida a partir del centro de la huella Vickers. La justificación para la utilización de este método en recubrimientos duros fue proporcionada por Karimi [44] y Scharf [45], la cual sólo es válida cuando la profundidad máxima de indentación, que involucra la deformación plástica y la fractura no rebasa el espesor total de la película.

Se pueden formar diferentes tipos de fractura en la película, dependiendo de la carga empleada. A cargas relativamente pequeñas (cargas menores o iguales a 0.49 N), las grietas que se forman, son llamadas grietas primarias del tipo “half-penny”, las cuales son colineales con las diagonales de la huella Vickers. A cargas mayores a 0.49 N se presentan adicionalmente grietas secundarias clasificadas como “laterales”, que consisten en grietas alrededor de la huella Vickers.

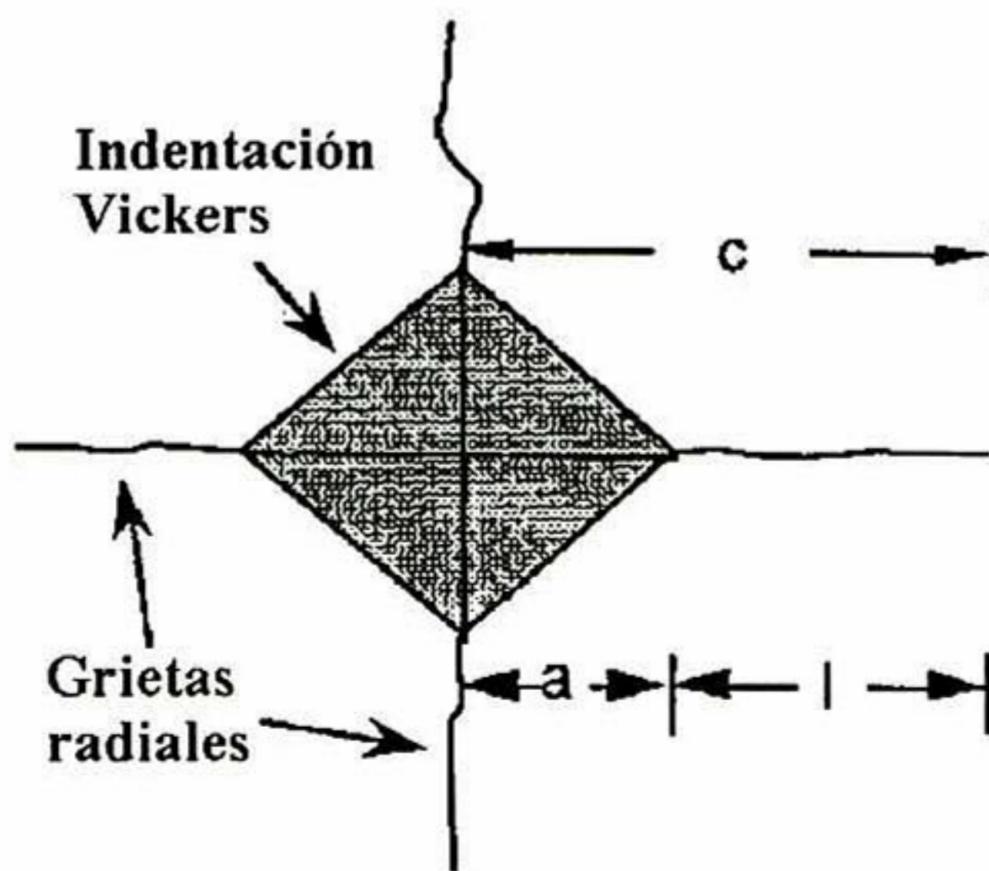


Fig. 2.2 Ilustración esquemática de fracturas radiales generadas por micro-indentación Vickers.

Capítulo 3

Técnicas de Caracterización

En este capítulo se presenta una breve descripción de las técnicas de caracterización más utilizadas a lo largo de este trabajo. Las técnicas espectroscópicas son un amplio grupo de métodos analíticos que se basan en las espectroscopias atómica y molecular. La espectroscopia es un término general para la ciencia que trata de las distintas interacciones de la radiación con la materia. Entre las principales técnicas espectroscópicas empleadas en este trabajo, están la difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), espectroscopia de dispersión Raman (RDS), y la espectroscopia de descarga luminosa (GDS). Generalmente los instrumentos espectroscópicos incluyen cinco componentes: fuente estable de energía radiante, recipiente transparente para contener la muestra, dispositivo que aisle una cierta región del espectro, un detector de radiación y un sistema de procesamiento y lectura de la señal. Por otro lado, la caracterización de las propiedades de la superficie de las muestras a partir de técnicas espectroscópicas y microscópicas como la espectroscopia de electrones para análisis químico (ESCA) y las microscopias electrónica de barrido (SEM) y de fuerza atómica (AFM), son muy importantes ya que generalmente la composición química de un sólido difiere de manera significativa, de la composición interior o del volumen del sólido. Los métodos espectroscópicos de superficies como ESCA pueden dar información tanto cualitativa como cuantitativamente de la composición química de la capa superficial de un sólido. El conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos es generalmente obtenido por la microscopia, ya sea SEM o AFM, ya que estas técnicas presentan una resolución muy elevada tanto de superficies conductoras como aislantes.

3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Cuando un átomo es excitado, por la remoción de un electrón perteneciente a un nivel energético interno, podrá regresar a su estado normal transfiriendo otro electrón de un nivel energético más externo, hasta el nivel energético interno vacante. La energía de esta transición puede aparecer como rayos X, o ser utilizada para sacar otro electrón de una orbita más exterior. Si ocurre una emisión de rayos X, sus valores de longitud de onda serán característicos para dicho elemento y sus intensidades serán proporcionales al número de átomos excitados. De esta manera, pueden ser utilizados los métodos de emisión de rayos X para realizar determinaciones cualitativas y cuantitativas para una variedad de técnicas de caracterización entre las que se encuentran la difracción de rayos X.

La difracción de rayos X está basada en la dispersión (scattering), fenómeno por medio del cual, una parte de la radiación incidente (fotón) es desviada de su dirección original de propagación, con igual energía (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica), debido a la colisión contra un electrón del material irradiado. A continuación analizaremos brevemente la técnica de difracción de rayos X y analizaremos que información es posible obtener de esta técnica y como se consigue experimentalmente.

Cada átomo contenido en un cristal es capaz de dispersar, en todas direcciones, a un haz de rayos X que incida sobre él. Debido a que en un cristal los átomos están distribuidos en forma regular, repetitiva y ordenada, sucede que cuando hacemos incidir un haz de rayos X sobre él, éste es dispersado inelásticamente produciéndose fenómenos de interferencia en puntos del espacio externo al cristal. Esto es, se producirán fenómenos de anulación o reforzamiento de la intensidad del haz en diferentes puntos del espacio. La anulación o reforzamiento del haz, dependerá de las direcciones y distancias recorridas por las ondas dispersadas. Al fenómeno que se produce cuando una onda es reforzada, se le conoce como difracción. Las condiciones necesarias para que exista la difracción de un haz de rayos X en un cristal, están dadas por la ley de Bragg [46]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Esto significa que si un haz de rayos X incide sobre una muestra, con longitud de onda λ , en una dirección que forme un ángulo θ con la superficie de los planos de la muestra, solo se producirá una interferencia constructiva, cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y la distancia entre los planos (d) cumplan la relación de Bragg, ver Fig. 3.1. Los planos de un cristal se representan mediante los índices de Miller (hkl), donde h, k y l son los valores recíprocos de las intersecciones del plano en los tres ejes x, y y z del cristal. Los rayos X son difractados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{para } n = 1, 2, 3, \dots$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas. En la Fig. 3.1 se observa como el único haz difractado, es aquel que forma un ángulo θ de reflexión igual al de incidencia. Los rayos **1** y **1a** en el haz incidente golpean los átomos **K** y **P** en el primer plano de átomos y son dispersados en todas direcciones. Solamente en las direcciones **1'** y **1a'** los rayos se dispersan completamente en fase y se refuerzan unos con otros pues la diferencia de sus longitudes de trayectorias entre los frentes de onda **XX'** y **YY'** es cero. Esto mismo ocurre para todos los rayos dispersados por todos los átomos en el primer plano en la dirección paralela a **1'**, que están en fase y contribuyen al haz difractado. Esto se repite para todos los planos por separado, así que son reforzados los rayos dispersados por los átomos de diferentes planos. Considerando los átomos **K** y **L** que dispersan los rayos **1** y **2** respectivamente, se establece una diferencia de caminos para los rayos **1K1'** y **2L2'**, que es la misma para la superposición de los rayos dispersados por los átomos **S** y **P** en la dirección mostrada en la Fig. 3.1, por lo tanto, los rayos dispersados **1** y **2** estarán completamente en fase si la diferencia de caminos es igual a un número entero **n** de longitudes de onda, lo cual matemáticamente es expresado por la ley de Bragg.

Existen dos requerimientos geométricos que deben tenerse en cuenta al considerar la Ley de Bragg:

1.- El haz incidente, la normal al plano reflectante y el haz difractado son siempre coplanares.

2.- El ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre 2θ , y es el ángulo de interés desde el punto de vista experimental.

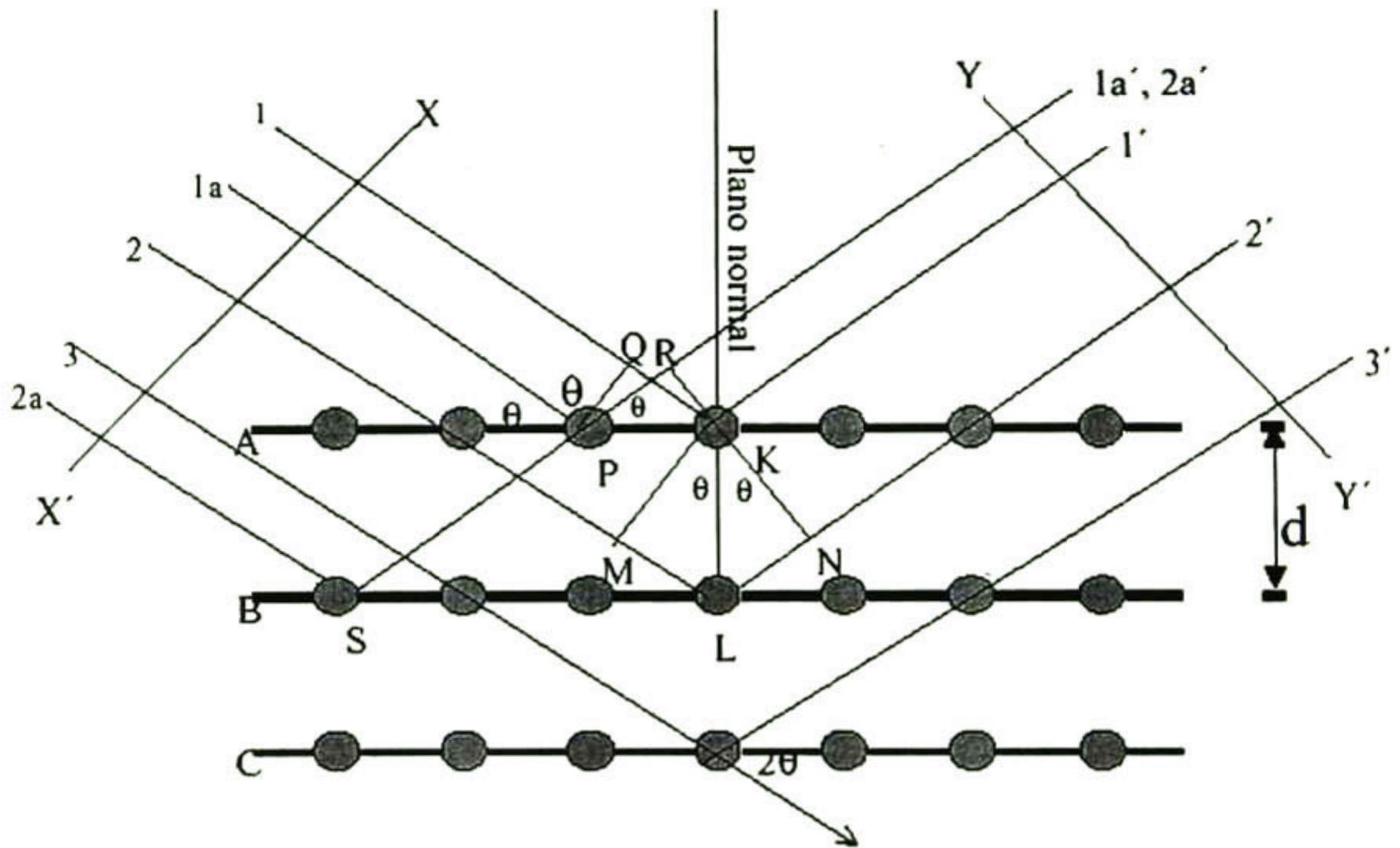


Fig. 3.1 Difracción de rayos X producida por un cristal.

Los átomos que se encuentran localizados sobre los planos del cristal irradiado, contribuirán a la intensidad del haz difractado, además la potencia dispersora de un átomo, depende del número de electrones que posee. Debido a que la posición de los haces difractados por un cristal, depende únicamente del tamaño y forma de la unidad repetitiva del cristal, y de la longitud de onda de rayos X incidente; la intensidad de los haces difractados depende del tipo de átomos contenidos en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria. Por ello, es que no existen dos materiales que posean patrones de difracción idénticos, cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados, así que los patrones de difracción constituyen una huella digital para un compuesto cristalino.

Los instrumentos de rayos X se designan, a menudo, como instrumentos dispersivos de longitudes de onda o instrumentos dispersivos de energías dependiendo del método por el cual

resuelven los espectros. Los principales componentes de estos instrumentos de rayos X son, una fuente, un dispositivo encargado de seleccionar el intervalo de longitud de onda de la radiación incidente, un soporte para la muestra, un detector de radiación o transductor, un procesador de la señal y un dispositivo de lectura. En los instrumentos de rayos X, se pueden encontrar tres tipos de fuentes: tubos, radioisótopos y fuentes de fluorescencia secundaria, siendo la fuente más habitual de rayos X para el trabajo analítico, la de tubo de rayos X (algunas veces llamado tubo de Coolidge). En la Fig. 3.2 se muestra esquemáticamente un diseño del mismo. Una fuente de rayos X es un tubo a alto vacío en el que se instala un cátodo de filamento de wolframio y un ánodo sólido. El ánodo consta, normalmente, de un bloque pesado de cobre con un blanco de metal empotrado en la superficie del cobre. Los materiales que constituyen al blanco incluyen metales como el tungsteno, cromo, cobre, molibdeno, escandio, radio, plata, hierro y cobalto. Se utilizan circuitos separados para calentar el filamento y para acelerar los electrones hacia el blanco. El circuito de calentamiento permite controlar la intensidad de los rayos X emitidos, mientras que el potencial de aceleración determina su energía o longitud de onda. En muchas aplicaciones, es deseable utilizar un haz de rayos X con un intervalo de longitudes de onda restringido. Con este objetivo, al igual que en la región visible, se utilizan tanto filtros como monocromadores, así la mayor parte de la radiación no deseada, es eliminada (como por ejemplo la línea CuK_β). Un monocromador consta de un elemento dispersante y de un par de colimadores del haz, los cuales tienen la misma finalidad que las rendijas en un instrumento óptico. Como elemento dispersante, se utiliza un monocristal instalado sobre una placa rotatoria que permite variar y determinar de forma precisa el ángulo θ , formado por la cara del cristal y el haz incidente colimado. Para obtener un espectro, es necesario que el colimador del haz de salida y el detector estén colocados sobre un segundo soporte que gire a doble velocidad que el primero, esto es, cuando el cristal gira un ángulo θ , el detector debe desplazarse simultáneamente un ángulo 2θ . Hay que tener siempre en cuenta, que el intervalo de onda útil de un cristal está determinado por el espaciado entre los planos de la red del mismo d y los problemas asociados con la detección de la radiación cuando 2θ se acerca a cero o a 180 grados.

Siguiendo con una descripción breve de los principales componentes de los instrumentos de rayos X, hablaremos un poco de los detectores de rayos X y finalizaremos con algo relevante de los procesadores de señal. Los instrumentos modernos, están equipados, generalmente, con

detectores que convierten la energía radiante en una señal eléctrica. Los detectores más comunes, generalmente son tres: detectores de gas, contadores de centelleo y detectores semiconductores. Nos enfocaremos a hablar un poco solamente de los detectores por contador de centelleo, ya que son los que utiliza el difractor de rayos X que se utilizó para realizar las mediciones en esta tesis. La luminiscencia producida cuando la radiación choca con un centelleador representa uno de los métodos más antiguos de detección de radiactividad y de rayos X y, a la vez, uno de los más nuevos. Este tipo de detectores consisten básicamente en el recuento de los destellos que resultan del choque de los fotones individuales contra una pantalla de sulfuro de Zinc. Los detectores más modernos constan de un cristal transparente de yoduro de sodio que se activa mediante la introducción de aproximadamente 0.2 % de yoduro de talio. Cuando la radiación incidente atraviesa el cristal, su energía se pierde en el centelleador, liberándose posteriormente en forma de fotones de radiación fluorescente. Por cada fotón, se producen varios miles de fotones con longitud de onda aproximada de 400 nm, en un tiempo de 0.25 μ s, conocido como tiempo muerto. Estos destellos de luz producidos en el cristal centelleador son transmitidos al fotocátodo de un tubo fotomultiplicador y, a su vez, se convierten en impulsos eléctricos que se pueden amplificar y contar y a través de un monitor, se registra la señal de salida. La señal de un pre-amplificador de un espectrómetro de rayos X alimenta a un amplificador lineal de respuesta rápida, obteniéndose impulsos con una potencia del orden de los 10 V. Generalmente los espectrómetros modernos, utilizan discriminadores o selectores de altura de impulso (circuitos electrónicos) que eliminan el ruido del amplificador y del detector.

Particularmente, la difracción de rayos X (DRX) es una técnica fundamental para el estudio de la estructura de los recubrimientos duros, ya que puede hacerse un análisis cuantitativo y una caracterización micro-estructural de varios materiales policristalinos. A partir de las medidas obtenidas del perfil de línea de difracción de rayos X, se puede determinar información estructural y mecánica de recubrimientos nano-estructurados, tales como distribución del tamaño de grano, esfuerzos residuales y micro-deformaciones. El ensanchamiento de los picos de los patrones de difracción de rayos X es atribuido a menudo tanto a la contribución instrumental del difractor (resolución), a la distribución de tamaño de grano, y/o a la distribución de micro-deformaciones. El ensanchamiento de los picos de difracción es causado por un tamaño de grano

pequeño, mientras que el ensanchamiento por deformación es debido al desplazamiento de los átomos respecto a su posición de referencia en la red.

Para obtener información de los difractogramas, en esta tesis, se utilizó el método de Warren-Averbach [47], el cual utiliza el método de la transformada de Fourier, permitiendo la separación de tamaños de grano y efectos por deformación, además de permitirnos determinar la distribución de tamaño de grano y el tamaño de grano promedio. Lo más importante, es el uso del método de transformación de Fourier, el cual es muy sensible a las fluctuaciones estadísticas en los datos, a los efectos de truncamiento, y al nivel del fondo. Por ello, para realizar la transformación de Fourier, cada pico de difracción es ajustado con una función de distribución tipo Pearson VII ó Voight, dando entre otras ventajas el manejo confiable de datos con un cierto número (pequeño) de fluctuaciones estadísticas, el intervalo del ajuste es de $-\infty$ a $+\infty$, con lo cual se elimina cualquier efecto de truncamiento. La superposición de los picos de Bragg para la radiación CuK_α puede dividirse en dos componentes: $\text{CuK}_{\alpha 1}$ y $\text{CuK}_{\alpha 2}$, donde la intensidad de la línea $\text{CuK}_{\alpha 2}$ es aproximadamente la mitad de $\text{CuK}_{\alpha 1}$. La contribución de la radiación $\text{CuK}_{\alpha 2}$ es eliminada y una corrección del ancho instrumental del equipo es realizado a partir de los métodos de Fourier. La limpieza del pico de difracción se realiza por medio de deconvoluciones considerando que el pico inicial es debido a la superposición de los picos debidos a radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$ y $\text{CuK}_{\alpha 2}$, cada uno de éstos portando el error o ancho instrumental.

En el método de Warren – Averbach, el tamaño de grano cristalino promedio es realmente un promedio de la longitud columnar (promedio sobre todas las columnas en un cristal y promediado sobre todos los cristales de la muestra), mientras que en la ecuación de Scherrer, se calcula el promedio volumétrico del tamaño cristalino. Por ello, los resultados obtenidos del tamaño cristalino por ambos métodos no necesariamente deben de coincidir. La obtención de las deformaciones es un proceso un poco más complicado, en el cual se necesita obtener medidas muy precisas de los picos de difracción de rayos X para obtener la información de al menos tres ordenes, esto es, por ejemplo los picos (111), (222) y (333).

A continuación se ilustra la forma de línea del pico de difracción de la función de distribución tipo Voight:

$$f_1(x, u) = u_3 \left[u_2 \frac{1}{1 + \left(\frac{x - u_0}{u_1} \right)^2} + (1 - u_2) \cdot e^{-\ln(2) \cdot \left(\frac{x - u_0}{u_1} \right)^2} \right]$$

Esta ecuación es la superposición de dos funciones, una Lorenziana y una Gaussiana. Así realizando la deconvolución (llamada también método de Stokes), se procede a obtener la transformada de Fourier para la evaluación del tamaño de grano y de los micro-esfuerzos. Esta información viene contenida en la transformada de Fourier, la cual tiene la siguiente expresión:

$$F(L) = \left[(1 - U_2) * \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} * \exp\left[\frac{-\pi^2 * (U_{P_1})^2 * L^2}{\ln(2)} \right] \right] + U_2 * \pi * \exp(-2 * \pi * U_{P_1} * L)$$

obteniendo la segunda derivada, nos proporciona la información de la distribución del tamaño de grano y de las deformaciones, esto es:

$$\frac{d^2}{dL^2} F(L) = \frac{d^2}{dL^2} F_S(L) + K \cdot e_2$$

donde el segundo termino es el que nos proporciona la información de la deformación. La distribución de tamaño de grano es obtenida al graficar la segunda derivada de la transformada de Fourier versus n (número armónico). Este procedimiento es realizado a partir de un programa de computo, llamado WinFit, el cual analiza el perfil de línea de los picos de difracción de rayos X. Este programa corre bajo el sistema operativo Microsoft Windows y puede leer datos experimentales en varios formatos.

3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) – Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

En un microscopio electrónico de barrido mediante un rastreo programado, se barre la superficie de una muestra con un haz de electrones de alta energía, dando como consecuencia diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la columna de electrones, la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

Todo lo anterior se esquematiza en la Fig. 3.3, donde se muestra como es producido el haz de electrones en el filamento. Este haz se dispersa a su entrada en la columna y las lentes electromagnéticas o lentes condensadoras son las encargadas de reducir su diámetro. También puede apreciarse la presencia de varias señales, producidas cuando el haz incidente de electrones interacciona con la muestra. La primera de ellas, se refiere a los electrones arrancados de la propia muestra por la acción del haz incidente, dándonos así una señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estemos estudiando. Su nombre es derivado por el hecho de que son los electrones que pertenecen a la muestra que se quiere analizar y a la vez poder distinguirlos de los primarios, los cuales son lo que provienen del haz de electrones incidente, con

el que la muestra es bombardeada inicialmente. La segunda de ellas, se refiere a los rayos X, los cuales capturan la señal producida cuando un electrón es arrancado de una capa electrónica interna, por efecto de la interacción con el haz incidente de electrones. El ion producido cede energía para volver a su estado fundamental, la cual se manifiesta en forma de rayos X, así que tanto los espectros de líneas características como el espectro continuo de rayos X es producido y emitido desde la superficie de la muestra. Esta radiación constituye el fundamento de la microsonda de electrones, obteniéndose así un espectro de elementos, es decir un análisis químico elemental de la muestra.

En realidad, cuando captamos electrones no podemos distinguir si un determinado electrón pertenece al propio material o procede del haz de electrones primario y ha sido retrodispersado por la muestra. Ante esta imposibilidad de distinguirlos, en la práctica, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV, y un electrón retrodispersado (tercer señal) el que lo hace con una energía mayor. Estos electrones retrodispersados proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. Por supuesto, al igual que en el caso de la señal producida por los electrones secundarios, es imposible saber si un electrón procede de la propia muestra o del haz de electrones incidente. No obstante, debido a que en las interacciones electrón-electrón la transferencia de energía es pequeña, es adecuado convenir que los electrones retrodispersados son aquellos de energía superiores a 50 eV. La señal de electrones retrodispersados no solo procede de las inmediaciones de la superficie sino también de capas atómicas bastante debajo de ella, por

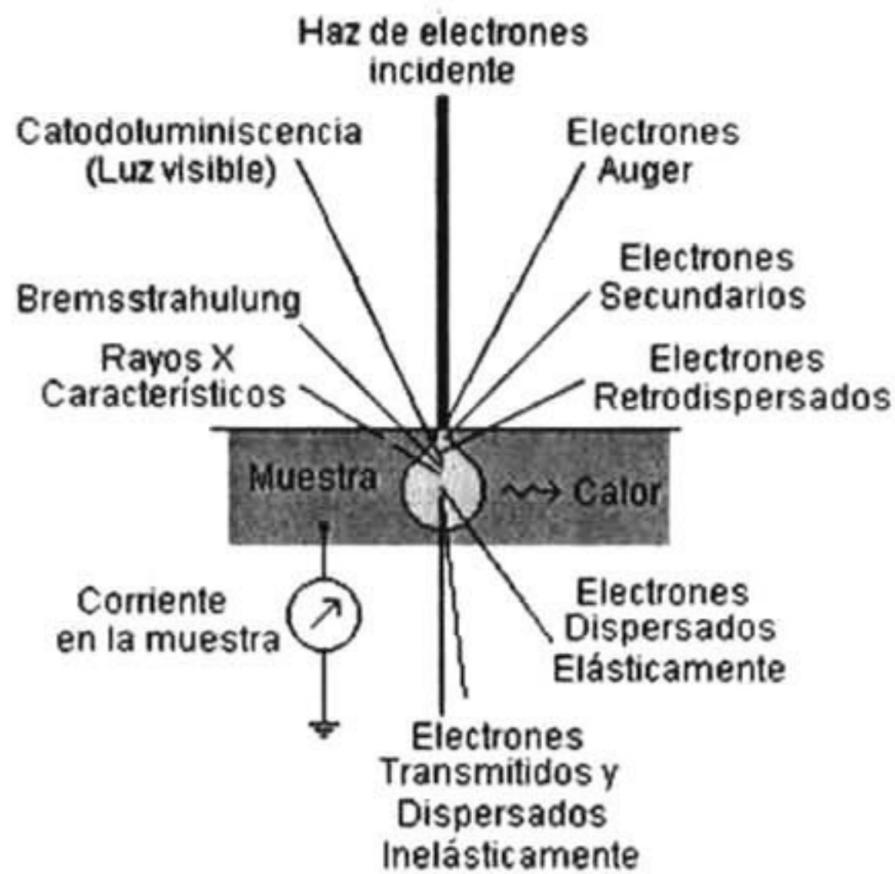


Fig. 3.3 Principios de un microscopio electrónico de barrido

ello es que la profundidad, con respecto a la superficie de la muestra, de la que proceden los electrones retrodispersados es sensiblemente mayor que la de electrones secundarios (estos pueden producirse a una profundidad de 50 a 500 Å). Para una cierta energía del haz incidente de electrones, la intensidad de la señal de los electrones retrodispersados va a depender del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir las fases de un material de diferente composición química, donde las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de los electrones retrodispersados [48].

El proceso físico mediante el cual se produce las tres señales anteriores, en un átomo de la muestra, es el siguiente: Un electrón **a'** del haz primario choca con un electrón **b'** de una capa interna del átomo y expulsa a éste de dicho átomo. El átomo queda entonces en un estado excitado ya que el electrón **b'** deja una vacante en el nivel energético del que procede. Para volver a su estado fundamental, el átomo desplaza un electrón **c'** de un orbital más energético a la vacante dejada por el electrón **b'**. Para que tenga lugar este proceso, el electrón **c'** se tiene que liberar de una cierta cantidad de energía, igual a la diferencia de los dos niveles energéticos involucrados en el proceso. Esta energía es liberada en forma de rayos X, así que la vacante

dejada por el electrón c' será posteriormente ocupada por otro electrón de otro nivel más energético, produciéndose otro fotón de rayos X, y así sucesivamente se repite el proceso. El electrón b' arrancado del átomo es el que ya definimos anteriormente como un electrón secundario y el electrón a' que procede del haz primario, es el electrón retrodispersado.

La composición química de las muestras es una técnica no destructiva en la mayoría de los casos y la muestra no requiere una preparación especial. Existen dos tipos de técnicas para medir la composición química:

- Espectrometría por dispersión de longitudes de onda (WDS), en la cual, la emisión de rayos X se descompone por la difracción de una serie de cristales analizadores. La ventaja que tiene es que el análisis que hace es 10 veces más sensible que EDS, pero esto mismo la hace muy lenta, comparada con EDS, además de que el análisis lo hace elemento por elemento.
- Espectrometría de rayos X por dispersión de energía, descompone electrónicamente la emisión de rayos X. Tiene la ventaja de obtenerse de manera simultánea todo el espectro de elementos con muy buena velocidad y flexibilidad, y la desventaja es que tal vez algunos picos pueden aparecer traslapados.

Como ya se comentó antes, cuando un electrón de la muestra es arrancado por efecto de un haz de electrones incidente, el átomo (o ion excitado) de la muestra trata de regresar a su estado fundamental, esto sucede si un electrón de otra capa ocupa el lugar dejado por el electrón que fue arrancado. Así, cada caída de un electrón se asocia con la pérdida de una determinada cantidad de energía, la cual es la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos comprendidos en el proceso. Esta energía se manifiesta en forma de rayos X y nos indica inequívocamente el elemento químico del que proviene, algunas veces llamado emisión característica o simplemente análisis de composición química. La intensidad que muestre esta emisión característica de rayos X, dependerá del número atómico, tanto de un átomo emisor como del promedio del número atómico de una gran parte de la muestra, de la probabilidad de que los rayos X característicos emitidos sean absorbidos antes de que salgan de la superficie o por la fluorescencia secundaria, la cual es producida por la absorción (esto es, de que un hueco o

vacancia, una vez creado, produzca rayos X característicos). Dependiendo del valor de la energía del haz de electrones y del número atómico medio de la muestra, será la resolución espacial de los rayos X, a mayor energía del haz de electrones y menor número atómico medio, mayor volumen de interacción y por tanto menor resolución. Por lo tanto, la formación del espectro de rayos X consiste en recoger durante un cierto tiempo (minutos, normalmente), los fotones de los rayos X que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía. La energía de las diferentes líneas tienen un valor determinado, así que una vez adquirido el espectro, con la ayuda de un software adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, esto es, la identificación de los picos y el análisis cuantitativo de la concentración de cada uno de los diferentes elementos que se encuentren presentes en la muestra.

La microscopía electrónica de barrido ha mostrado ser una herramienta muy versátil en la caracterización de los recubrimientos que se están desarrollando actualmente, debido a su amplia información que nos proporciona y que puede ser fácilmente manipulada, empleando modelos y aproximaciones para determinar sus propiedades. En particular, para los recubrimientos duros, esta técnica nos permite determinar en forma mas exacta sus propiedades mecánicas (micro-dureza, tenacidad a la fractura, adherencia, espesor, morfología y topográfica de la superficie de todo tipo de muestras superficiales). Este mismo sistema, provisto de una microsonda de análisis químico elemental, nos permite determinar la composición química contenida en los recubrimientos, dando como resultado la diferente micro-estructura, detectando elementos a partir del boro.

El sistema que se utilizó para realizar las caracterizaciones es un microscopio electrónico de barrido ambiental marca Philips modelo XL30 ESEM, el cual puede trabajar en tres modos distintos:

- Alto vacío, como un scanning convencional.
- Bajo vacío, soportando una presión de máximo 2 Torr.
- Presión ambiental, resistiendo una presión máxima de 50 Torr.

El microscopio se denomina «ambiental» debido a que la muestra se encuentra dentro de la cámara a presión cercana a la atmosférica. Este nuevo avance tecnológico tiene como ventaja respecto del scanning convencional que, en los dos últimos modos, no es necesario recubrir o metalizar las muestras. En el modo ambiental se puede observar muestras húmedas, sustancias orgánicas o inorgánicas. Este microscopio en alto vacío (alrededor de 5.0×10^{-6} mBar) trabaja con una potencia de haz de electrones de 20 KeV en los modos de electrones retrodispersados y secundarios, con una corriente de emisión de 75-85 μ A y una distancia de trabajo de 10 mm, además de tener una capacidad de amplificación de 400, 000 aumentos, dependiendo del tipo de muestra que se analice.

3.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM) fue inventado en 1986 [49] y nos permite observar átomos individuales tanto de superficies conductoras como aislantes. Es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas del orden de los nano-Newton a través de una medición óptica del movimiento sobre la superficie de un cantilever muy sensible, el cual lleva en su extremo una punta, la cual usualmente es muy dura. La fuerza es de naturaleza repulsiva, producida porque las nubes electrónicas de los átomos no se pueden acercar por el principio de exclusión de Pauli. La fuerza atómica se hace evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra y comienza a haber una torsión, así, dependiendo de la superficie de la muestra, el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle. El movimiento de la punta se logra mediante un tubo piezoeléctrico. Durante el barrido, se mantiene constante el campo de fuerzas sobre la punta en el movimiento hacia arriba y hacia abajo de la punta, que entonces proporciona la información topográfica.

En la Fig. 3.4, se esquematiza el método mas común de detectar la desviación del cantilever, el cual a su vez, sujeta la punta. Un haz de rayos láser es reflejado por el cantilever a un fotodiodo segmentado que detecta el movimiento de la sonda. La lectura de salida del fotodiodo controla entonces, el campo de fuerzas aplicado en la punta, de tal manera que este permanezca constante. La señal del detector del láser es realimentada en el transductor piezoeléctrico que esta en contacto con la muestra.

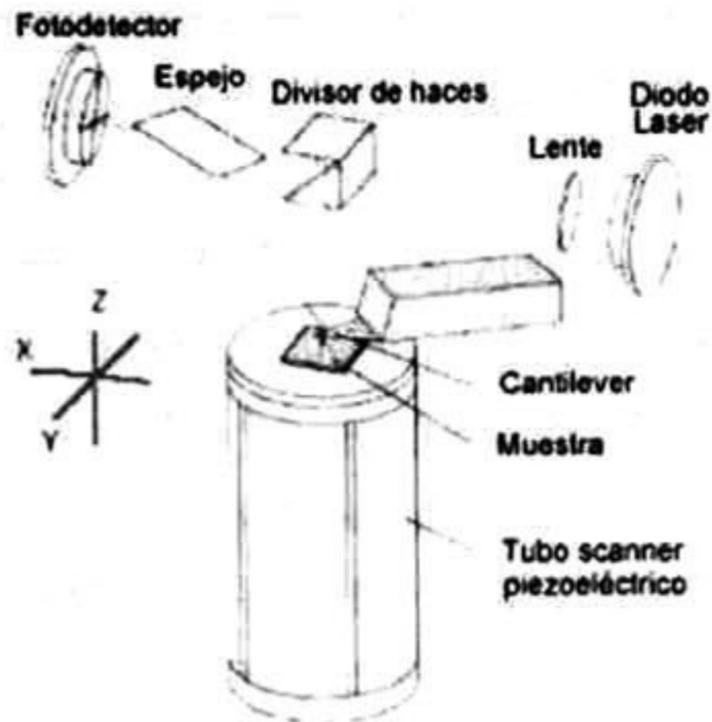


Fig. 3.4 Detección del movimiento de un cantilever.

La eficacia del microscopio de fuerza atómica depende críticamente de las características de la punta y del cantilever. En la actualidad, el conjunto punta-cantilever se obtienen por ataques a obleas de silicio, oxido de silicio o nitruro de silicio. Tanto la punta como el cantilever son muy pequeños y delicados, tal y como se muestra en la Fig. 3.5. Los cantilevers típicos tienen una lon-

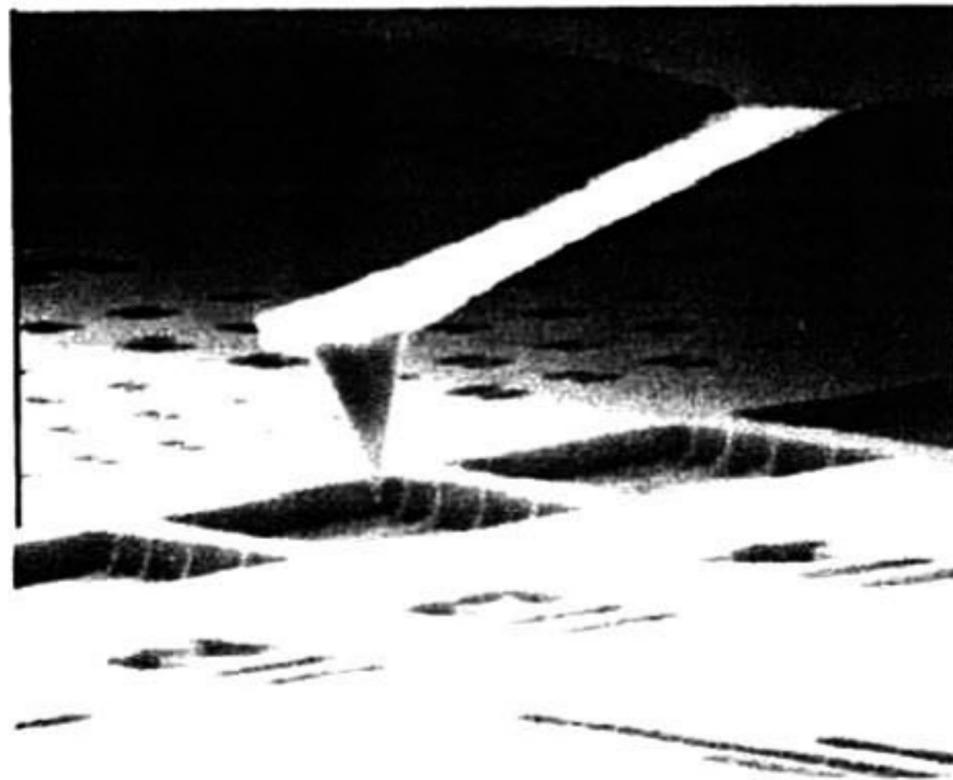


Fig. 3.5 Cantilever sosteniendo a la punta durante un barrido.

gitud de unas pocas decenas de micrómetros, menos de diez micrómetros de anchura y aproximadamente de un micrómetro de espesor. Las puntas con forma de pirámide o de cono, tienen unos pocos micrómetros de altura y de anchura en la base.

El sistema con el que cuenta el CINVESTAV-Qro, donde se realizaron las mediciones de morfología, es un microscopio de fuerza atómica (AFM), Dimension 3100 Nanoscope IV de Digital Instruments. Este microscopio a diferencia de sus antecesores, proporciona, velocidad reforzada, gran resolución, alta sensibilidad, excelente funcionalidad y flexibilidad, y por ello es una herramienta muy útil para el estudio de la nano-ciencia y nano-tecnología, además de que este equipo es combinado con un sistema de nanoindentación, empleando un indentador de diamante Berkovich para las pruebas de nanoindentación y de rayado. Con este equipo aparte de poder realizar pruebas de nanoindentación, se pueden obtener imágenes topográficas de alta resolución sin ninguna dificultad. Una vez terminado el barrido, la imagen es capturada y posteriormente examinada, pudiéndose obtener la rugosidad de la superficie (RMS), la distancia que hay entre crestas y valles, la profundidad o altura que presentes los cúmulos del material, el tamaño promedio de grano, contrastes de colores para identificar las fases presentes, etc. Hay que tomar en cuenta los efectos de las diferentes puntas, ya que éstas son uno de los principales factores que influyen en la resolución, debido a la agudeza de la punta. Las primeras puntas que fueron fabricadas para un AFM, fueron muy burdas y de aluminio con algunos pedazos de diamante pegados. Hoy en día, las mejores puntas tienen un radio de curvatura de alrededor de 5 nm. Por ello, es que la necesidad por tener puntas cada vez más agudas es explicado en términos de ciertas influencias que pueda afectar la imagen, siendo las principales influencias:

- Ensanchamientos
- Compresiones
- Fuerzas de interacción

En el microscopio de fuerza atómica existen varios modos de operación con los que puede uno trabajar, sobresaliendo más los modos de contacto, tapping y no contacto. El primero de ellos es el método de barrido más común de operación del AFM, donde la punta se caracteriza por ser de un material muy duro, generalmente de nitruro de silicio. El modo de contacto para el AFM

opera por un barrido de una punta atada al final de un cantilever sobre la superficie de la muestra, mientras se monitorea el cambio en la deflexión del cantilever con un detector de hendidura de fotodiodo. Para mantener la deflexión del cantilever constante, la fuerza entre la punta y la muestra debe mantenerse constante, donde la fuerza es calculada a partir de la ley de Hooke. Esta punta está constantemente en contacto con la superficie de la muestra y ejerciendo una fuerza lo suficientemente grande para obtener alta resolución. Si la muestra es muy suave o blanda, la imagen puede llegar a distorsionarse un poco, por ello es que es recomendable utilizar este modo para muestras duras, aunque incluso para algunas muestras duras como las obleas de silicio puede llegar a presentarse este problema. Un ciclo de retroalimentación mantiene una deflexión constante entre el cantilever y la muestra por un movimiento de barrido vertical de cada uno de los puntos de datos (x,y) . Por “contacto”, entendemos un régimen repulsivo de una fuerza entre-moléculas, donde la región repulsiva si se graficara, quedaría en el eje x . Una de las desventajas de permanecer en contacto con la muestra, es que podrían generarse grandes fuerzas laterales sobre la muestra, que pueden distorsionar algunos rasgos de la imagen, sin embargo, entre las ventajas sobresale la alta velocidad de barrido y que las imágenes que se obtienen son de buena resolución.

El segundo de los modos del AFM, el modo tapping, el cuál, a diferencia del anterior, opera por el barrido de la punta atada al final de un cantilever que oscila sobre la superficie de la muestra, donde el cantilever está oscilando en o cerca de su frecuencia de resonancia con un rango de amplitud entre 20 y 100 nm. La frecuencia de oscilación puede estar en o cerca de la frecuencia de resonancia. Para mantener una amplitud de oscilación constante, una interacción constante entre la muestra y la punta debe ser mantenida durante la imagen. La oscilación es originada por una fuerza externa constante y desde luego, la amplitud es constantemente medida. El cantilever se sitúa de tal modo que la punta esté en contacto con la superficie de la muestra solamente en el mínimo de cada ciclo de oscilación. Este modo ha sido utilizado con éxito para visualizar una gran variedad de materiales, de los cuales ha sido muy difícil o imposible obtener imágenes en la modalidad común de contacto constante, además de presentar la resolución lateral más alta en la mayoría de las muestras y fuerzas más bajas que dañan las muestras suaves lo menos posible en aire.

Por último, el tercer modo, el de no contacto, es aquel donde el cantilever está oscilando a una frecuencia por encima de la frecuencia de resonancia típica con una amplitud de unos pocos nanómetros (< 10 nm), para obtener una señal AC del cantilever. La punta para nada tiene contacto con la superficie de la muestra, pero oscila por encima de la capa del fluido absorbida sobre la superficie durante el barrido. La frecuencia de resonancia del cantilever es disminuida por las fuerzas de van der Waals. La disminución en la frecuencia de resonancia provoca que la amplitud de oscilación disminuya. La principal ventaja de este modo, es que no se ejerce ninguna fuerza sobre la superficie de la muestra, lo que a su vez puede traer como consecuencia, que baje la resolución lateral (debido a la separación que hay entre la muestra y la punta) y que el barrido sea mucho más lento que en los modos de tapping y de contacto, limitando así un poco su aplicación.

3.4 Espectroscopia de Dispersión Raman (RDS)

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Con un espectrómetro adecuado, se registra el espectro de la radiación dispersada, donde la intensidad de las líneas Raman son del orden del 0.001 % de la intensidad de la fuente. En el año de 1928, el físico indio C. V. Raman, descubre que si una o varias de las formas de vibración normal de una molécula sufren cambios en su polarizabilidad (facilidad de separación de cargas dentro de un campo eléctrico externo), la radiación dispersa contendrá esta frecuencia vibracional sobrepuesta a la frecuencia de la radiación incidente. A este hecho, más tarde se le conoció como efecto Raman. Por otro lado, si una fuente láser incide sobre una partícula, sus electrones oscilarán con la frecuencia de la radiación incidente, y a la vez producirán una radiación electromagnética de la misma frecuencia que la incidente, pero que emana de la partícula en todas direcciones. A este fenómeno se le conoce como dispersión Rayleigh (radiación dispersa).

La espectroscopia de dispersión Raman ha probado ser una técnica muy poderosa para el estudio de materiales orgánicos e inorgánicos, ya que estos materiales son capaces de dispersar la luz y sobre todo porque es una técnica muy sensible. Los metales, son un caso especial, ya que la radiación electromagnética tiene en metales una penetración muy corta, lo que provoca una baja

eficiencia de dispersión Raman. La dispersión Raman no es más que la dispersión de un fotón, donde su energía es cambiada como consecuencia de su interacción con los fonones (“quanto” vibracional) de la muestra. El cambio de energía de los fotones dispersados puede ser medido por un análisis del espectro de energía de la dispersión inelástica de la luz. Si la muestra la irradiamos con una fuente de luz monocromática (láser), la radiación que emita puede ser de tres tipos: dispersión Stokes, dispersión anti-Stokes y dispersión Rayleigh. La última de ellas es la más intensa de las tres, ya que su longitud de onda coincide con la de la fuente de excitación. Lo que se obtiene es un espectro, conocido como espectro de dispersión Raman, en cuya abscisa se representa el desplazamiento del número de onda, el cual se define como la diferencia, en números de onda (cm^{-1}), entre la radiación observada y la de la fuente, mientras que la ordenada nos representa la intensidad. En el espectro de dispersión Raman, las líneas Stokes se encuentran a la izquierda del pico Rayleigh, mientras que los picos anti-Stokes aparecen a su derecha. Generalmente las líneas anti-Stokes son menos intensas que las correspondientes líneas Stokes, por ello es que las líneas Stokes son las que se toman en cuenta para el análisis del espectro Raman, además en la abscisa del espectro, suele a menudo indicarse la frecuencia en cm^{-1} en lugar del número de onda del desplazamiento. Para muestras fluorescentes, las señales anti-Stokes son más útiles que las Stokes, aún a pesar de su baja intensidad, esto debido a que la fluorescencia puede interferir en la observación del desplazamiento Stokes, pero no en el anti-Stokes. Es importante apreciar que la magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación. Los desplazamientos Raman a longitudes de onda largas se denominan desplazamiento de Stokes, ya que la aparición de las líneas espectrales Raman a menores energías (longitudes de onda más largas) es un fenómeno semejante al desplazamiento de Stokes que se observa en los experimentos de fluorescencia, sin embargo, como ambos espectros son producidos a partir de procesos diferentes no puede aplicarse la misma terminología a ambos espectros.

En la espectroscopia Raman, la excitación espectral se realiza, con radiación cuya longitud de onda está muy alejada de la de los picos de absorción de los componentes de interés de la muestra. En la Fig. 3.6 se trata de visualizar cualitativamente el origen de la dispersión Rayleigh y Raman. Empezando por la izquierda, la primera flecha representa el cambio de energía de la molécula cuando interacciona con un fotón de la fuente. La energía del fotón $h\nu$ es igual al

aumento de energía, donde el proceso indicado no está cuantizado, por lo que la energía de la molécula (en función de la frecuencia de la radiación de la fuente) puede tomar cualquiera de los infinitos estados virtuales entre el estado fundamental y el primer estado electrónico. La segunda flecha, muestra el tipo de cambio que ocurriría si la molécula alcanzada por el fotón estuviera en el primer nivel vibracional del estado electrónico fundamental. Las dos flechas siguientes representan los cambios que originan la dispersión Rayleigh, donde no hay pérdida de energía, trayendo así como consecuencia, que las colisiones entre el fotón y la molécula sean elásticas. Por último, las últimas dos flechas representan los cambios de energía que producen la emisión Stokes y anti-Stokes respectivamente. Las dos difieren de la radiación Rayleigh en la frecuencia correspondiente por $\pm \Delta E$, la cual es la energía del primer nivel vibracional del estado fundamental. Obsérvese que si el enlace fuera activo en el infrarrojo, la energía de su absorción sería también ΔE . Por lo tanto, el desplazamiento de la frecuencia Raman y la frecuencia del tipo de absorción en el infrarrojo tienen la misma magnitud. Debido a que la transferencia de energía a moléculas en el estado fundamental es el fenómeno más probable que ocurra, la dispersión Rayleigh es mucho más probable que ocurra que la dispersión Raman. Por último, las intensidades anti-Stokes y Stokes pueden aumentar con el incremento de la temperatura, ya que la fracción de moléculas en el primer estado excitado vibracional es mayor.

Para un enlace determinado, el desplazamiento de energía observado en un experimento Raman debería ser idéntico a la energía de su banda de absorción en el infrarrojo, siempre que los modos de vibración implicados sean activos tanto en la absorción en el infrarrojo como en la dispersión Raman. Por ello es que los dos espectros son muy semejantes, sin embargo, hay que destacar que la intensidad de varios picos en ambos espectros es generalmente distinta y también que ciertos picos que se dan en uno de los espectros están ausentes en el otro. Por ello es que no es sorprendente encontrar diferencias entre un espectro Raman y uno infrarrojo, ya que aunque dependen de los mismos modos vibracionales, surgen de procesos que son mecánicamente diferentes. La absorción en el infrarrojo requiere que un modo de vibración de la molécula experimente un cambio en el momento dipolar o en la distribución de carga asociada con él. Sólo entonces, la radiación de la misma frecuencia puede interactuar con la molécula y promoverla a un estado vibracional excitado. Por el contrario, la dispersión Raman implica una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula,

seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En su forma distorsionada la molécula está temporalmente polarizada, es decir, desarrolla momentáneamente un dipolo inducido que desaparece cuando se produce la relajación reemisión. Debido a esta diferencia fundamental en el mecanismo, la actividad Raman de un modo vibracional determinado puede diferir marcadamente de su actividad en el infrarrojo. Así que tomemos a estos dos espectros como complementarios, los cuales pueden asociarse con un conjunto distinto de modos.

La intensidad de un pico Raman normal depende de forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración del grupo activo, además de otros factores. Las intensidades Raman son por lo general directamente proporcionales a la concentración de la especie activa. Las medidas Raman nos proporcionan, además de la información relacionada con la frecuencia y la intensidad, una variable adicional que en algunas ocasiones es útil en la determinación de estructuras moleculares, y que suele llamársele relación de despolarización. Esta variable depende de la simetría de las vibraciones responsables de la dispersión. Experimentalmente es obtenida insertando un polarizador entre la muestra y el monocromador. Las fuentes que generalmente son utilizadas en la espectroscopia Raman son por lo general láseres debido a su alta intensidad, la cual es necesaria para producir dispersión Raman lo suficientemente intensa como para poderse medir con una relación señal/ruido razonable. Debido a que la intensidad de la dispersión Raman varía con la cuarta potencia de la frecuencia, las fuentes de ion argón y criptón, que emiten en la región azul y verde del espectro, presentan una ventaja sobre otras fuentes. Por ejemplo, la línea de argón a 488 nm proporciona líneas Raman casi tres veces más intensas que las excitadas mediante la fuente de helio/neón, para la misma potencia de entrada.

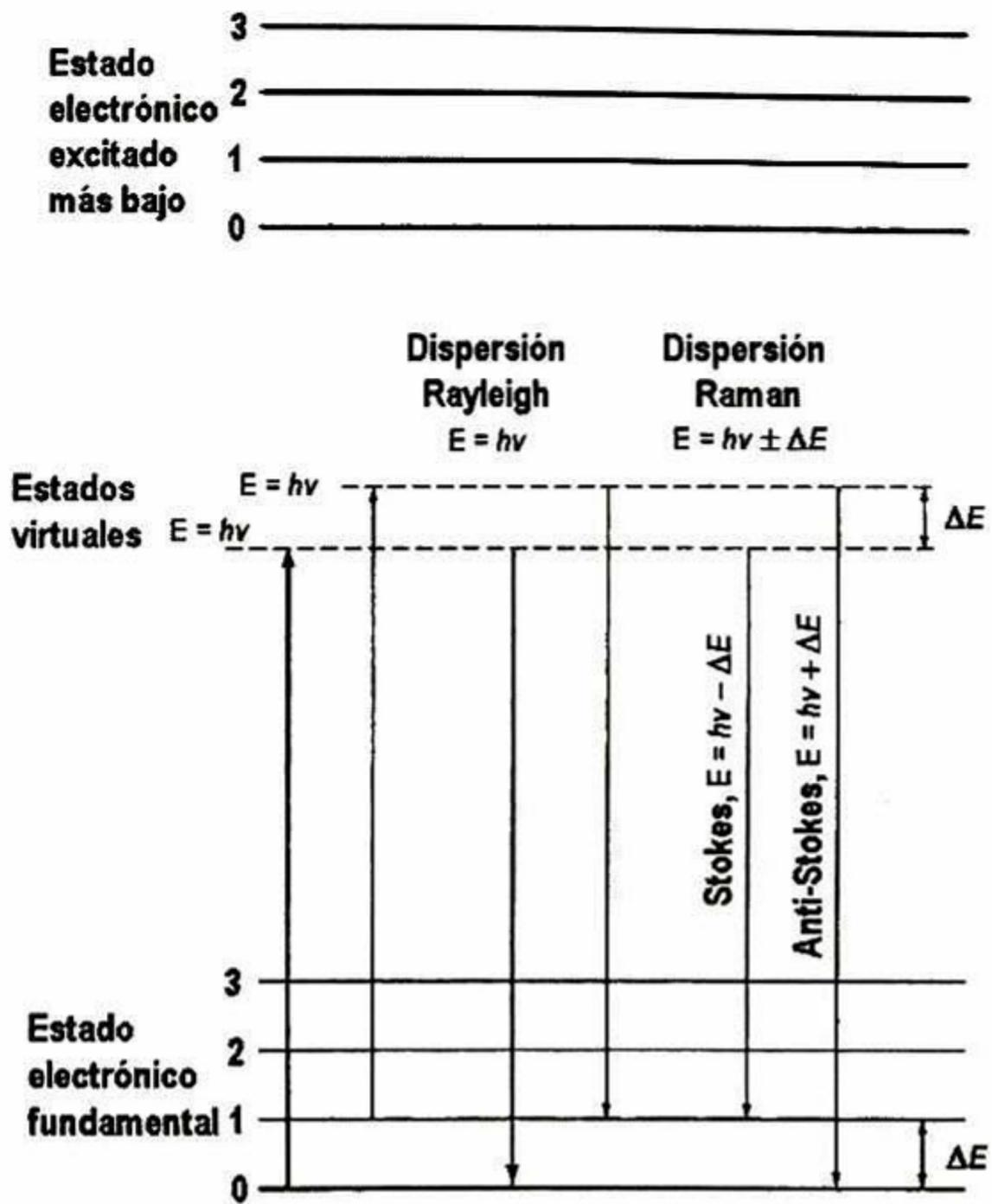


Fig. 3.6 Origen de la dispersión Rayleigh y Raman.

3.5 Espectroscopía de Electrones para Análisis Químico (ESCA)

En la espectroscopía de electrones para el análisis químico (ESCA), conocida también como espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS) se registra la energía cinética de los electrones emitidos. El espectro es, por tanto, una gráfica del número de electrones emitidos (o de la potencia del haz de electrones) en función de la energía (o de la frecuencia o de la longitud de onda) de los electrones emitidos. Esta técnica se considera un método de superficie muy eficiente, la cual básicamente consta de dos haces, uno primario (de fotones) y otro secundario (de electrones). Hay que tomar en cuenta, que la máxima penetración en profundidad de un haz de iones o electrones de 1 KeV es aproximadamente de 25 \AA , mientras que la penetración de un haz de fotones de la misma energía es de 10^4 \AA .

En 1981 K. Siegbahn recibió el premio Nobel por haber introducido la utilización por primera vez de la técnica ESCA. Él decidió llamar a esta técnica la espectroscopia de electrones para análisis químico (ESCA) para diferenciarla de los otros dos tipos de espectroscopias de electrones. Esta técnica aparte de dar información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición atómica elemental de la muestra, nos proporciona información de la estructura y del grado de oxidación de los compuestos que están siendo examinados. El proceso físico implicado en la técnica de ESCA se ilustra en la Fig. 3.7, donde E_b , E'_b y E''_b designan las tres líneas más bajas y representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo, mientras que las tres líneas superiores representan algunos niveles de energía de los electrones de la capa de valencia. Aquí un fotón de un haz monocromático de rayos X de energía conocida $h\nu$ desplaza a un electrón e^- de un orbital K de energía E_b . En un espectrómetro de electrones se mide la energía cinética del electrón emitido E_k . La energía de enlace del electrón E_b puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - W$$

donde W es un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide, llamado función de trabajo del espectrómetro, un valor constante para un analizador dado. La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital en el que se

encontraba el electrón que se ha emitido. Como se ha mencionado ya, en la técnica ESCA, la fuente de ionización es un fotón de rayos X que induce la salida de un electrón interno, así la energía del electrón removido será característica del átomo implicado así como de su ambiente químico.

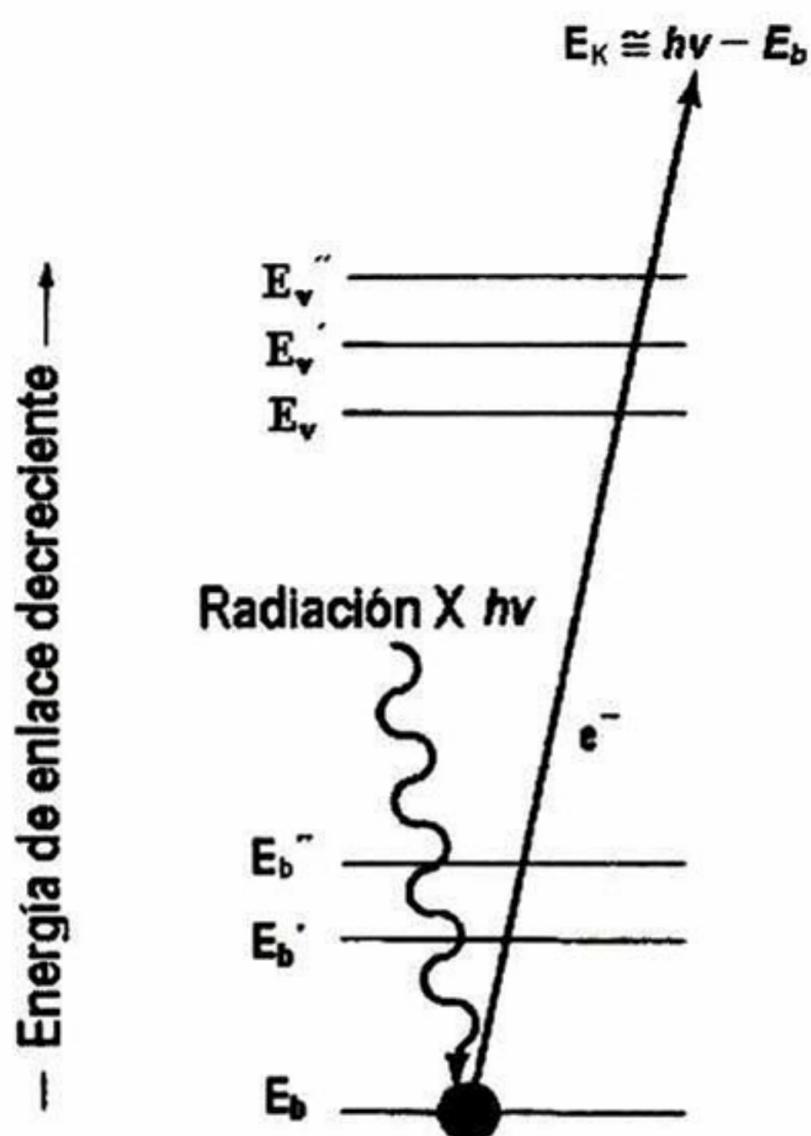


Fig. 3.7 Proceso físico implicado en la técnica de ESCA.

No obstante que un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y de ser eventualmente detectados y medidos. Los límites de detección dependen del elemento particular a determinar, pero típicamente sus intervalos varían desde 1 % de monocapa para elementos ligeros hasta 0.1 % de monocapa para los elementos pesados. Una parte importante de esta técnica como medio analítico reside en el hecho de que todos los elementos de la tabla periódica, excepto el hidrógeno y el helio, presentan desplazamientos químicos (variando entre 0 y 1500 eV). Las magnitudes de tales desplazamientos varían de elemento a elemento, y la sensibilidad para un elemento

particular varía con la sección transversal fotoelectrónica. Por ejemplo, la posición del pico 1s del nitrógeno con una energía de enlace de 398 eV, se correlaciona con un estado formal de oxidación de -1 , asignación hecha a partir de los diagramas de correlación o catálogos de referencia de los espectros de nitrógeno. Debido a que los desplazamientos químicos para un elemento dado son del orden de 10 eV, la técnica ESCA no constituye un método de alta resolución, ya que por lo general, los picos fotoelectrónicos son más angostos que las líneas de emisión correspondientes a rayos X (las cuales varían de 1 a 3 eV).

En la Fig. 3.8 se ilustra un esquema de un espectrómetro ESCA, el cual consta de una fuente de radiación con la energía suficiente para remover un electrón de la muestra, la cual generalmente es un tubo de rayos X equipado con blancos de magnesio o aluminio que actúan como filtros. Las líneas K_{α} de estos dos elementos tienen anchuras de banda más estrechas (de 0.8 a 0.9 eV) que las de otros blancos de número atómico superior, lo que trae como consecuencia una mejor resolución. Debe existir también un dispositivo capaz de colectar a los electrones emitidos, contarlos y determinar cuidadosamente su energía cinética, además de incluir una unidad de almacenamiento y presentación de los datos. Puesto que es necesario asegurarse que la trayectoria libre media de los fotoelectrones sea lo suficientemente grande para atravesar la distancia desde la muestra hasta el detector sin sufrir pérdidas de energía, la instrumentación ESCA es una técnica al vacío cuya presión de operación es del orden de 5×10^{-6} torr. Los espectros ESCA pueden obtenerse de muestras sólidas, líquidas o gaseosas, donde la forma física de la muestra no tiene importancia. Las muestras sólidas son las más fáciles de medir, las cuales se montan en una posición fija lo más cerca posible de la fuente de electrones o de fotones y de la rendija de entrada del espectrómetro. En la mayoría de los espectrómetros el haz de electrones es desviado por un campo magnético electrostático de tal manera que los electrones se mueven siguiendo una trayectoria curva, así el radio de curvatura depende de la energía cinética de los electrones y de la magnitud del campo. Para contar los electrones se utilizan tanto los detectores de canal continuos como los multiplicadores electrónicos de dínodos discretos (tubos de vidrio que han sido dopados con plomo o vanadio). El detector de canal continuo cuenta los electrones con muy alta eficiencia a energías muy bajas y, comparado con los multiplicadores de dínodos discretos, es más estable a la presión atmosférica y frente a otros gases.

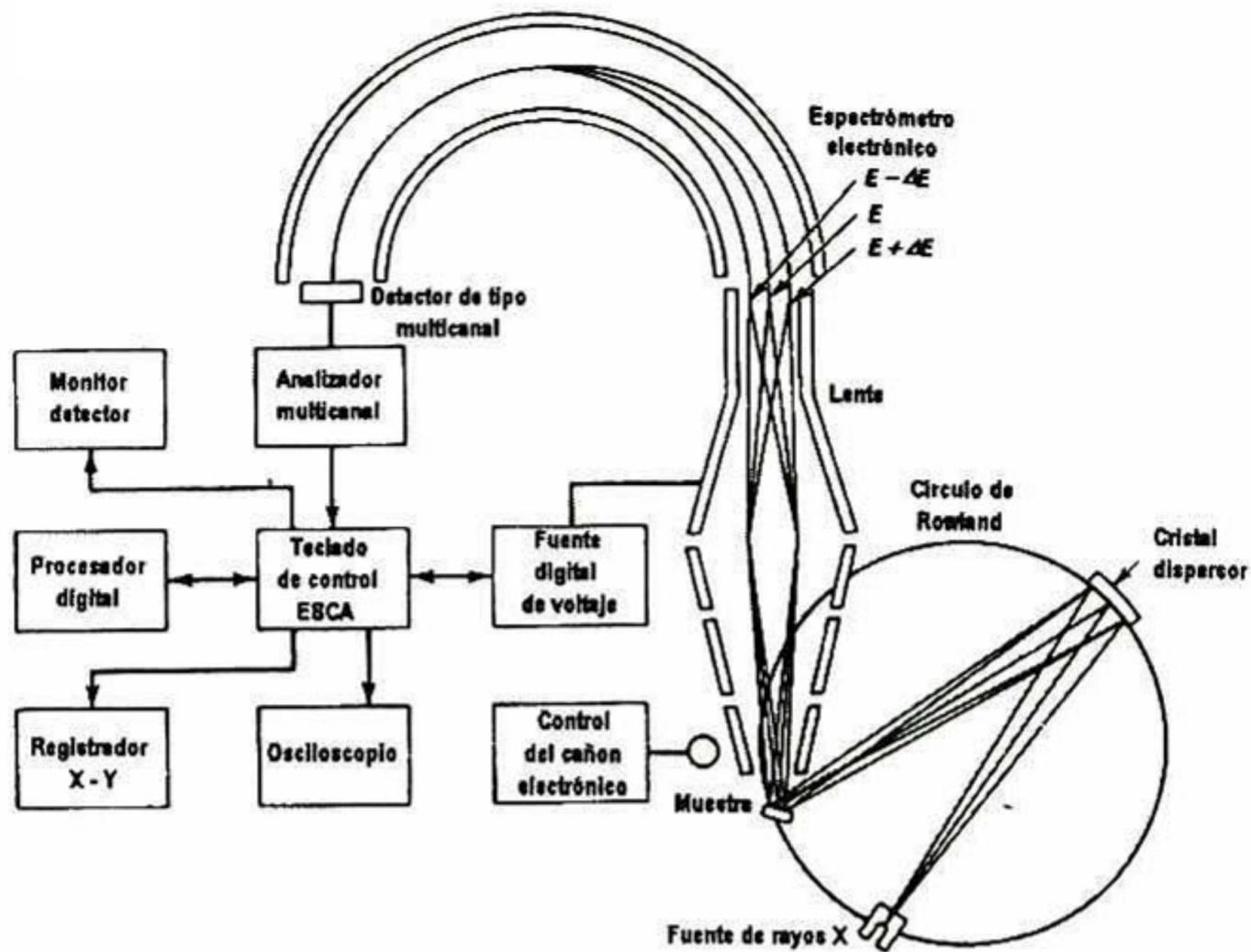


Fig. 3.8 Esquema de un espectrómetro ESCA, en el que se utiliza un procesador digital y dispersión en cristal.

Un espectro ESCA de amplio barrido y baja resolución sirve como base para la determinación de la composición elemental de las muestras. La mayoría de los elementos emiten electrones internos que tienen energías de enlace características. Normalmente, un espectro general abarca un intervalo de energías cinéticas desde 250 a 1.5 eV, que corresponde a energías de enlace entre 0 y 1.25 eV. Cada elemento de la tabla periódica tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en esta región. En muchos casos, los picos están bien resueltos y permiten identificaciones inequívocas, siempre y cuando el elemento esté presente en concentraciones superiores al 0.1 %. La intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional no sólo a la sección eficaz fotoelectrónica de un elemento particular, sino también al número de átomos de ese elemento presente en la muestra. Por otro lado, si el espectro es de alta resolución de energía, las variaciones en el número de electrones de valencia y sus tipos de enlace tienen influencia sobre las energías de enlace de los electrones más internos, así las energías de enlace aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Por ello es que el efecto del número de electrones de valencia y por tanto del estado de oxidación, pueden

analizarse en tablas de desplazamientos químicos en función del estado de oxidación. Para terminar, resaltaremos nuevamente que en la técnica ESCA, los fotoelectrones producidos son incapaces de pasar a través de más de 10 a 50 Å de un sólido, y por lo tanto su aplicación más importante se encuentra en la obtención de la información sobre la superficie, sin olvidar que también tiene un gran potencial en la elucidación de la estructura química, resaltando además su capacidad para distinguir entre los estados de oxidación de un elemento.

El análisis de la formación de enlaces en los recubrimientos fabricados en el CINVESTAV - Unidad Querétaro se realizó utilizando la técnica de espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), mediante un sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin Elmer, equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso. La presión del sistema durante los análisis fue de 1.0×10^{-9} Torr. Antes de realizar los análisis de la superficie, las muestras se limpiaron mediante erosión con un cañón de iones de argón durante 30 min, haciendo un barrido del haz de iones sobre una región de $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$. Los análisis de ESCA se realizaron usando rayos X proveniente de un ánodo de Mg- $k\alpha$ con una energía de 1253.6 eV. Este equipo se encuentra ubicado en el CINVESTAV – Unidad Medida.

3.6 Espectroscopía de descarga luminosa (GDS)

La espectroscopía de descarga luminosa (GDS) es una técnica de análisis directo usada para medir la concentración elemental de materiales sólidos. La descarga luminosa ofrece una fuente de excitación mejorada para mayor rapidez, economía y confiabilidad (todo en cuestión de minutos) con excelente exactitud y precisión. La uniformidad de la fuente remueve el material de la superficie de la muestra, donde la luz emitida de la excitación de la muestra es analizada en el espectrómetro (cuyos componentes son mostrados en la Fig. 3.9), obteniéndose la concentración de cada elemento de la muestra analizada. Cuando la excitación de los átomos retorna a su estado base, ellos emiten su respectiva luz (longitud de onda), la cual es conocida como emisión óptica.

La espectroscopia de emisión óptica de descarga luminosa (GD-OES) es una técnica de caracterización analítica fácil y rápida de usar, la cual nos proporciona información detallada tanto de recubrimientos no-conductores como conductores más rápidamente que otras técnicas de

análisis químico y a un costo mucho más bajo que otras técnicas de análisis de superficie tales como espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA), espectroscopía de electrones Auger (AES) o espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS). Esta técnica de GDS, como técnica de emisión atómica, es usada para el análisis tanto de volumen (Bulk) como de perfil de profundidad cuantitativo. El análisis de bulk puede ser realizado en menos de un minuto y existe la capacidad de añadir un perfil de profundidad directo de las muestras sólidas sin la necesidad de una previa preparación. Estos datos analíticos proporcionan grandes beneficios, especialmente en la industria, como en el control del proceso de los recubrimientos, control de calidad de materiales, en la rectificación de defectos en la superficie y claro esta en la investigación, sobre todo en la identificación de nuevos materiales.

El procedimiento empleado para realizar el análisis por GDS es resumido a continuación: Primeramente necesitamos de un vacío, el cual es suficiente con una sola bomba, posteriormente se necesita un ambiente con argón a baja presión (típicamente entre 5 y 10 Torr) sobre la muestra, posteriormente a la muestra se le aplica un gran potencial negativo (entre -800 a -1200 V), transformando prácticamente a nuestra muestra en un cátodo (no es más que el proceso básico de erosión catódica). Espontáneamente se producen los iones de Ar, los cuales son acelerados y dirigidos hacia el cátodo (formándose así el plasma), donde comienza el bombardeo de iones sobre la muestra, erosionando el material de manera uniforme hasta llegar al sustrato. La luz que se emite, debido a tal excitación es característica de cada elemento que es erosionado de la muestra, así que su longitud de onda como su intensidad son usados para identificar y cuantificar la composición de la muestra.

Un análisis de perfil de profundidad cuantitativo ininterrumpido en GD-OES erosiona la superficie de la muestra y pasa continuamente a través de todas las capas hasta llegar al sustrato, dando la composición de cada capa. Este proceso toma solo unos minutos y nos da un diagrama donde se muestra la concentración de cada elemento en función de la profundidad, la cual puede ser desde 10 nm hasta 100 μm . La resolución de la profundidad puede ser tan buena como de varios nanómetros, dependiendo de la rugosidad de la superficie de la muestra. El límite de detección de esta técnica es de alrededor de 1 a 10 ppm, dependiendo de los elementos determinados y del material, y la capacidad de detección del oxígeno e hidrógeno es

particularmente usada para tratamientos de superficie e investigaciones en corrosión. El análisis de perfil de profundidad cuantitativo entrega información valiosa que puede incluir

- Composición, concentración, peso del recubrimiento, espesor y homogeneidad de los recubrimientos.
- Difusión en la interfase y contaminación en la superficie e interfase.
- Composición del sustrato.

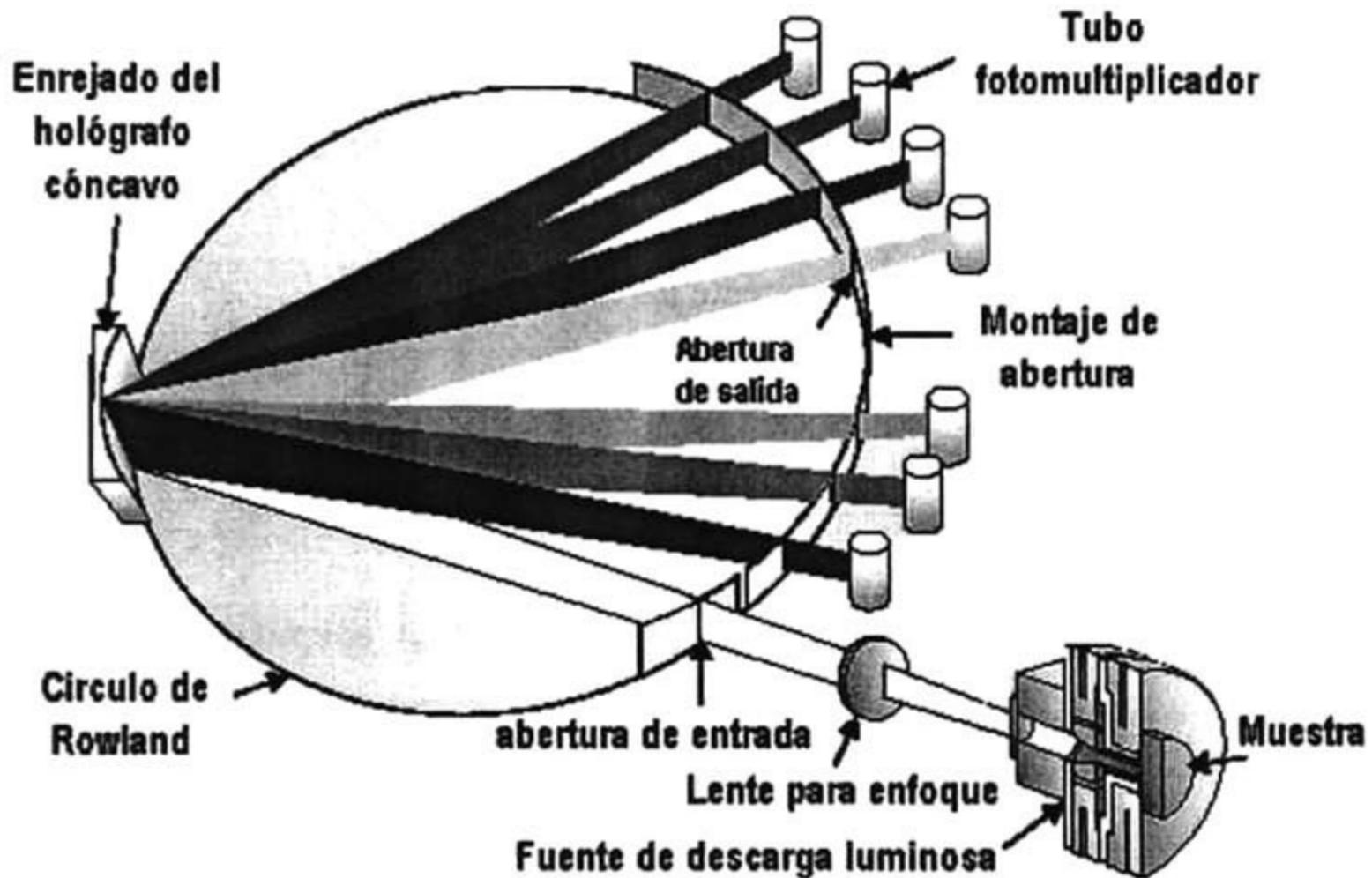


Fig. 3.9 Esquema donde se muestran los componentes del espectrómetro.

La descarga luminosa utiliza un proceso no térmico y de baja presión, en el cual el material es uniformemente erosionado de la superficie de la muestra por un flujo de iones de argón. Cada longitud de onda emitida por la fuente de descarga luminosa es característica de los elementos que la produjeron, así todas las longitudes de onda, emitidas por todos los átomos de la muestra, darán una luz blanca (luz policromática), la cual llegara al espectrómetro, donde un hológrafo con rejillas (el cual es el principal componente del espectrómetro) se encargara de

separar cada una de las longitudes de onda, las cuales corresponderán a cada elemento específico, enviando así esta luz ahora monocromática a través de una abertura de salida, recopilándose en un foto-multiplicador. Finalmente el detector entrega una señal electrónica proporcional a la cantidad de luz recibida. La ventaja de esta técnica es que el material es removido capa por capa sin que la muestra sufra cambios químicos causados por fusión, volatilización, oxidación o re-solidificación.

Las principales ventajas del GDS sobre otras técnicas analíticas son listadas a continuación:

- No se mezcla para nada la erosión con la excitación.
- Curvas de calibración lineales con un amplio rango dinámico.
- Disminución de la absorción y del material re-depositado.
- Excitación de casi exclusivamente las líneas del átomo.
- Líneas de emisión más angostas.
- Fácil calibración.
- Bajo consumo de gas de argón.
- Limpieza automática entre las muestras.

Capítulo 4

Origen de la dureza

Los recubrimientos, en base a su dureza, son usualmente divididos en dos grupos: (1) Los recubrimientos duros, cuya dureza es superior a la del acero (alrededor de los 5 GPa) y por debajo de los 40 GPa, por ejemplo TiN (30 GPa), AlN (11 GPa), SiC (24 GPa), CrN (22GPa), etc.; y (2) los recubrimientos superduros, cuya dureza es igual o mayor a 40 GPa [50], como c-BN (60 GPa), TiSiN (50 GPa), diamante (100 GPa), DLC (carbón tipo diamante, 80 GPa), etc. La dureza de estos materiales es debida a la fuerza de los enlaces que los forman. Sin embargo, la microestructura juega un papel muy importante en el origen de la dureza de materiales superduros formados a partir de materiales duros, como se verá más adelante. Es precisamente el juego de las diferentes microestructuras posibles las que dan lugar al desarrollo de nuevos materiales duros y superduros a partir de materiales convencionales.

La estructura de los recubrimientos duros y superduros puede ser monocristalina, policristalina, nanocristalina o amorfa. Por ejemplo, los recubrimientos duros frecuentemente son materiales policristalinos caracterizados por presentar patrones de difracción de rayos X con muchas reflexiones debidas a granos poli-orientados de una misma fase. Mientras que las películas superduras nanoestructuradas constan de al menos dos fases, donde una de ellas presenta una fase nanocristalina, la cual se encuentra embebida dentro de una matriz, generalmente amorfa [51-53]. Así esta el caso de los recubrimientos nanocompuestos de c-TiN/a-Si₃N₄, donde el entendimiento del mecanismo de endurecimiento esta en términos de su estructura y de sus condiciones de deposición, incluyendo principalmente la cantidad en peso atómico de silicio empleado y los parámetros de crecimiento utilizados [54-56]. Otros recubrimientos considerados como compósitos nanocristalinos superduros son los de TiAlBN, los cuales presentan alta resistencia al desgaste, debido a la buena combinación de sus propiedades mecánicas, que sobresalen por encima de los recubrimientos binarios y ternarios. La microestructura de los recubrimientos es fuertemente afectada por los parámetros de fabricación,

por lo que es importante encontrar una correlación entre estos parámetros y la estructura y por ende las propiedades mecánicas de los recubrimientos.

4.1 Principios básicos de la dureza

La dureza es una prueba mecánica de las más antiguas de la humanidad, la cual puede medirse fácilmente y fue Friedrich Mohs (1773-1839), un científico alemán, quien utilizó la dureza como característica física para clasificar a los minerales. Él sabía que algunos minerales podían rasgar a otros minerales y a base de estudios y experimentos, creó una escala de dureza de minerales, a la cual actualmente se le conoce como escala de Mohs. En esta escala, diez minerales son ordenados ascendentemente en dureza, comenzando con el talco (1), yeso (2), calcio (3), ... y terminando con el diamante (10), el cual, es el mineral más duro que existe en la actualidad. Así la dureza de un mineral se obtiene al determinar que mineral en la escala de Mohs puede rayar al material del cual se desea conocer su dureza. Más adelante, en el año de 1900, Johan August Brinell (1849-1925) introduce la prueba de indentación, donde una esfera dura de acero o carburo de tungsteno de 1 cm de diámetro es comprimida contra la superficie del material a medir su dureza, y después de unos segundos es removida. Así, que la dureza se calcula a partir de la relación entre el valor de la carga aplicada y la medida del diámetro de la huella producida y del diámetro de la esfera dura. Más adelante aparecen otras pruebas de indentación como la Dureza Rockwell, donde se utiliza como indentador, un cono de diamante especial, llamado indentador Brale (en algunos casos se emplea una bola de acero); Dureza Knoop, la cual utiliza un indentador en forma de pirámide especial de base rómbica, donde una diagonal es siete veces más larga que la otra.; Dureza Vickers, cuyo indentador es una pirámide de diamante con base cuadrada, etc. Estas pruebas de dureza con el tiempo se convirtieron en estándares para el control de calidad en la industria, mostrándose algunas de ellas en la Fig. 4.1. De manera más general, la dureza de un material es la medida de su habilidad para resistir la deformación bajo una carga aplicada. Para recubrimientos, ésta es determinada a partir de una componente plástica de la deformación del recubrimiento inducida por el indentador de diamante durante su penetración sobre la superficie del recubrimiento. La dureza de los materiales está en función de la carga aplicada y del tamaño de la huella de indentación realizada. Por ejemplo, el valor de dureza Vickers efectivo que se obtiene de un sistema compuesto recubrimiento-sustrato,

con dos componentes, una debida a la dureza del recubrimiento y otra debida a la dureza del sustrato. Debido al interés en obtener el valor real de la dureza del recubrimiento (microdureza), se han propuesto con mucho éxito, varios modelos de dureza efectiva [57,58], los cuales asumen un cierto modo de deformación durante la indentación. Estos modelos tienen sus limitaciones, pues dependen de las características físicas de los componentes del sistema compuesto recubrimiento-sustrato. Así, el recubrimiento puede ser frágil o dúctil, mientras que el sustrato es suave o duro; además de otros parámetros más difícil de determinar como la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento.

Durante la última década, empezó a surgir una revolución científica basada en la capacidad de medir, manipular y organizar la materia en la escala del nanómetro, cuyo objetivo es estudiar, fabricar y caracterizar estructuras funcionales con dimensiones inferiores a unas pocas decenas de nanómetros, a la cual actualmente conocemos como nanotecnología. El estudio de dichas estructuras incluye el análisis estructural, propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, químicas, el estudio de interacción con otras nanoestructuras, etc. Como se mencionó en el párrafo anterior, la influencia del sustrato en la medida de la dureza de un recubrimiento es un problema, por ello, la obtención de la dureza a partir de la nanotecnología nos permite eliminar este problema y además nos permite medir con mayor precisión la dureza de los recubrimientos (nanodureza) y a su vez obtener el módulo elástico y la recuperación elástica del recubrimiento.

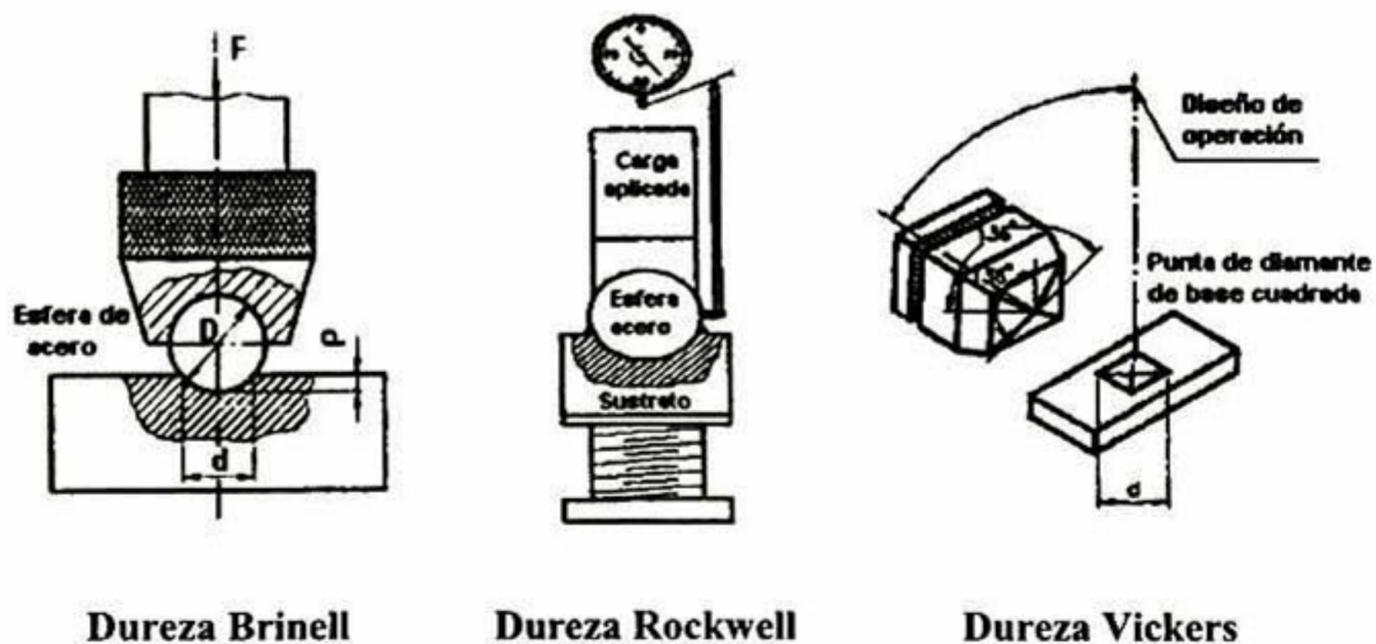


Fig. 4.1 Tres diferentes pruebas de dureza

Actualmente para evitar el problema antes mencionado y obtener mayor información de los recubrimientos (propiedades mecánicas), se desarrollaron técnicas que son capaces de trabajar y estudiar solamente las capas superficiales del recubrimiento, ya que las propiedades de éstos pueden cambiar drásticamente conforme uno se adentra en su interior. Así, un perfil de dureza versus profundidad en una región cercana a la superficie es deseable, el cual puede ser determinado por un método con una resolución de profundidad del orden de nanómetros o mejor. Por ello, las medidas de dureza son realizadas con profundidades de indentación del orden de unos nanómetros. Para ello, la prueba de dureza que se emplea, es la técnica de indentación con sensor de profundidad o indentación sensible a la profundidad (DSI), mejor conocida como nanoindentación, técnica en la cual no es necesario tener la imagen de la impresión de la huella para determinar el valor de dureza. En la prueba de nanoindentación se utiliza como indentador una pirámide de base triangular conocida como punta de diamante Berkovich, la cual penetra dentro del material (recubrimiento o película) y posteriormente, cuando ha alcanzado una profundidad máxima, es retirada. La carga es gradualmente incrementada hasta un valor máximo, así que el procedimiento anterior se repite, de tal manera que el desplazamiento y la carga son almacenados. Este comportamiento de la carga contra el desplazamiento representa una huella de las propiedades mecánicas del material sobre cierto volumen. En muchos casos, este volumen y por lo tanto, la profundidad de indentación se incrementan frecuentemente con el incremento de la carga.

4.2 Significado de la dureza

Hoy en día, sigue en discusión, el entendimiento del desgaste y la ruptura de los recubrimientos sobre sustratos que están en servicio diario. La dureza es uno de los parámetros más usados para caracterizar el contacto entre la superficie del material recubierto y la superficie con la que se tiene interacción directa [59]. Tanto la microdureza como la nanodureza de los materiales esta en función de la carga aplicada y del tamaño de la huella de indentación realizada. En particular, la dureza Vickers (H_v) de los materiales no es constante, pues depende fuertemente del valor de la carga aplicada, ya que los valores de carga aplicados varían en un amplio rango. La microdureza Vickers la calculamos aplicando cargas de 0.098, 0.245, 0.49, 0.98, 1.96 y 2.94 N (equivalente a 10, 25, 50, 100, 200 y 300 gramos fuerza), realizándose al menos tres indentaciones por cada carga (Un esquema del procedimiento es ilustrado en la Fig. 4.2) y las

diagonales de la huella producida fueron medidas por microscopía electrónica de barrido (SEM). A partir de estas diagonales podemos calcular la dureza (Hv) del compuesto empleando la fórmula:

$$Hv = 1.8544 \frac{P}{d^2}$$

donde P es la carga aplicada (en Kgf) y d es el promedio de la longitud de las dos diagonales (en mm). La influencia de la carga sobre el valor de la dureza Vickers no aparece en esta relación. Para calcular la dependencia dureza – carga las representaciones de Meyer [60] y Thomas [61] son consideradas

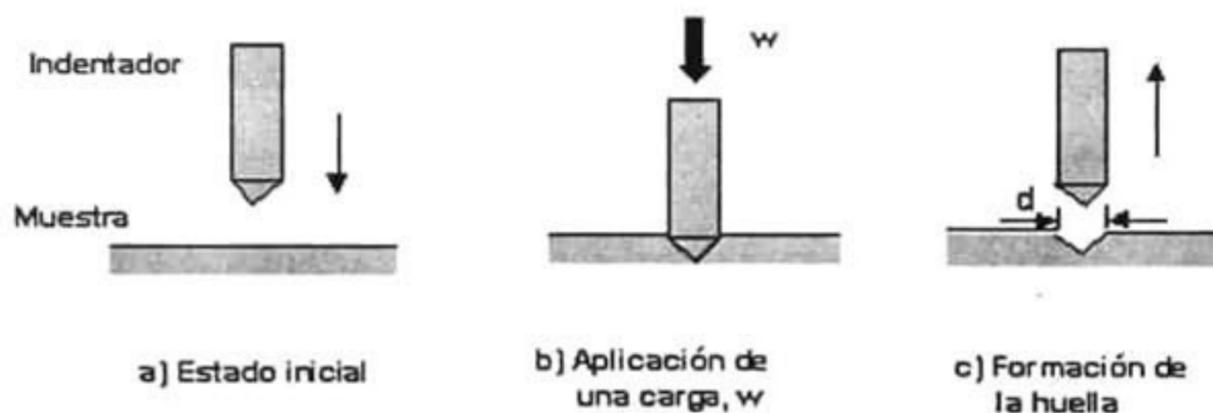


Fig. 4.2 Procedimiento seguido en una prueba de indentación Vickers.

Para obtener el valor de la dureza de los recubrimientos duros empleados en esta tesis aplicamos el modelo de medio efectivo llamado *modelo de dureza de trabajo efectivo de indentación*, el cual permite modelar la dureza del compuesto sustrato-película [62] a partir de la fórmula:

$$Hv_c = Hv_s + \frac{Hv_f - Hv_s}{1 + \kappa\beta^2}$$

donde Hv_c , Hv_f y Hv_s son la dureza Vickers del compuesto, de la película y del sustrato, respectivamente. κ es un parámetro adimensional que relaciona la respuesta del material a la indentación, y depende del espesor de la película t , y β es la profundidad de penetración relativa, definida como la razón de profundidad de penetración máxima del indentador al espesor de la película [63-66], para el caso de indentaciones Vickers. Korsunsky et al proponen κ como una

función del espesor de la forma $\kappa = \frac{t}{\alpha}$ [62], donde el parámetro α tiene dimensiones de longitud y depende de una combinación de las propiedades mecánicas de la película y del sustrato.

En la Fig. 4.3 se muestra un diagrama propuesto por Korsunsky, en el cual se representa esquemáticamente la evolución que va sufriendo la dureza respecto al cambio de profundidad de indentación relativa provocada por la aplicación de diferentes cargas. Se puede apreciar que la plasticidad del recubrimiento domina a bajas cargas, pero cuando la carga es aumentada, existe mayor penetración, y por lo tanto, el recubrimiento llega a fracturarse. El proceso es separado en tres etapas. En la primera, una plasticidad local entre la película y el sustrato se observa. En la segunda etapa, un conjunto de grietas en el interior del recubrimiento empiezan a formarse, tal que comienzan a concentrarse. Finalmente, en la tercer etapa, una fragmentación del recubrimiento es extendida trayendo como consecuencia que el valor de la dureza caiga hasta el valor de la dureza del sustrato.

Para graficar el comportamiento de la dureza en función de la profundidad de indentación relativa, el modelo de indentación de trabajo utiliza generalmente una escala logarítmica en el eje x (eje de β). El objetivo de esta escala es formar un perfil tipo rodilla, como el que se muestra en la Fig. 4.4, el cual nos permite evaluar el rango completo del sistema recubrimiento-sustrato, claro estando todo en función del espesor del recubrimiento. Este modelo nos da una base para introducir una mejor definición de dureza aplicable a sistemas recubrimiento-sustrato. Los valores de $\beta > 1$ significan que el indentador deforma severamente el recubrimiento, penetrándolo completamente hasta desprenderlo del sustrato. Por otro lado, si $\beta < 0.1$, la influencia del sustrato sobre la deformación es pequeña, y para este valor o para menores profundidades de indentación se asegura solo analizar el puro recubrimiento. El rango de profundidad de indentación relativa β entre 0.1 y 1 es la parte que presenta el punto de vista más interesante en los procesos de nanoindentación.

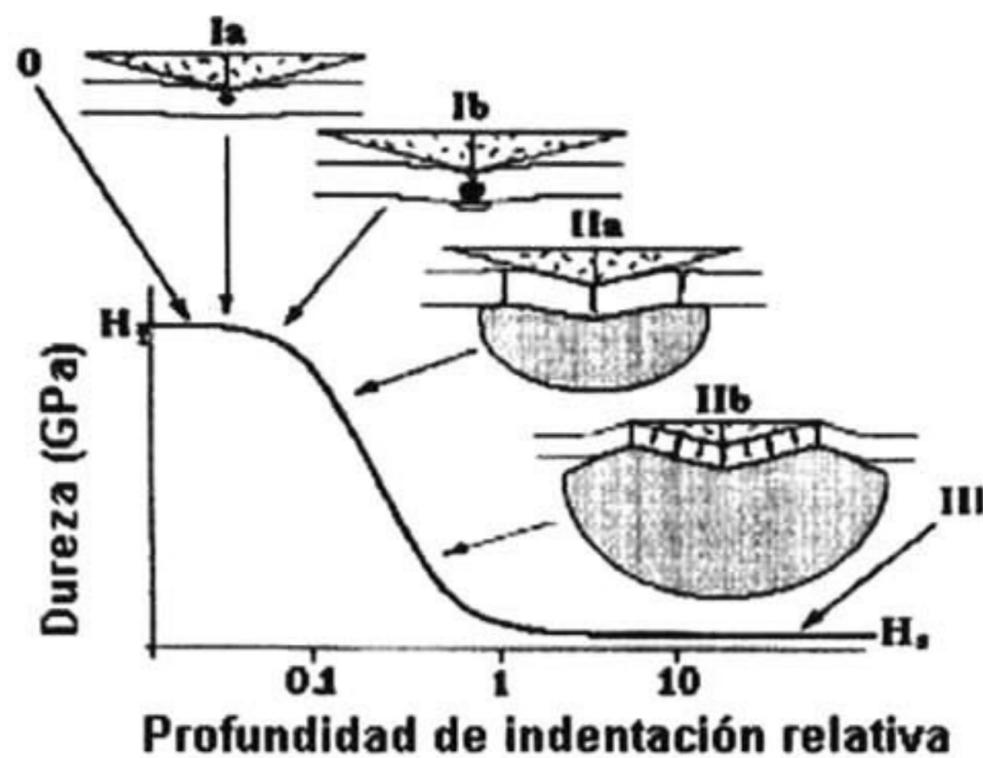


Fig. 4.3 Evolución tanto de la fractura como de la plasticidad en un sistema recubrimiento-sustrato.

Los recubrimientos duros pueden ser caracterizados por su dureza, sin embargo, hay que tener presente que las propiedades de cada recubrimiento (como la dureza), están conectadas con su estructura, la cual, depende a su vez de la fase y de la composición química de los recubrimiento (método de preparación). Los recubrimientos duros son caracterizados por muchas reflexiones de granos poli-orientados de las fases que estén presentes, por lo tanto, la dureza máxima será lograda solo cuando todos los granos sean orientados en la misma dirección y que el tamaño de grano sea lo suficientemente pequeño (del orden de varias decenas de nanómetros). La dureza de los recubrimientos también conocida como dureza plástica, como ya se mencionó antes, es determinada de una componente plástica de la deformación de la película inducida por el indentador de diamante durante su penetración sobre la superficie del recubrimiento. Como se verá más adelante, la dureza es un buen parámetro para determinar el tipo de aplicación que se le puede dar a un recubrimiento, sobre todo a nivel industrial.

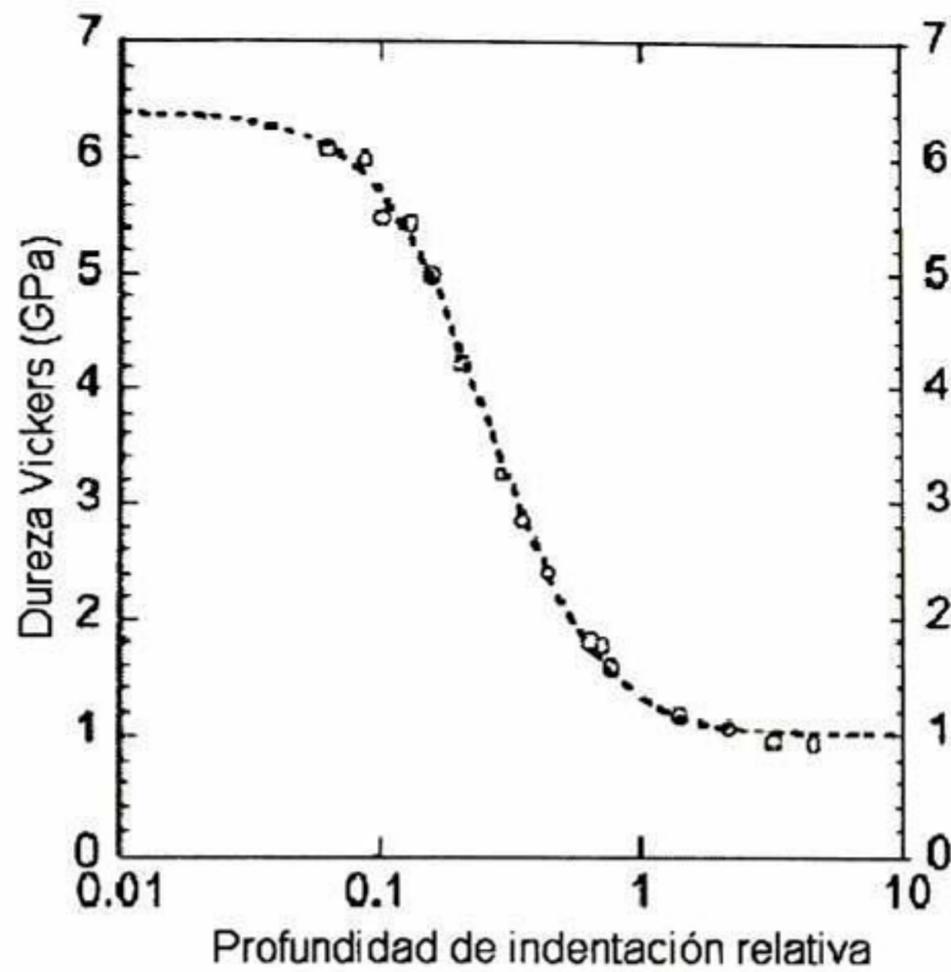


Fig. 4.4 Comportamiento de la dureza Vickers en función de β .

La dureza teórica, H , de un material es la resistencia de un material a deformarse bajo una presión isostática y es proporcional al modulo de volumen, B , el cual a partir de la termodinámica de deformaciones puede expresarse como $B = d\sigma/d\varepsilon$, donde σ es el esfuerzo aplicado y ε es la deformación elástica resultante, pero el esfuerzo a su vez esta dado como el cambio en la energía de enlace E_b respecto a la distancia de enlace a ($\sigma = (dE_b/da)$), de tal forma que se obtiene

$$B = (d^2E_b/da^2)$$

Esta ecuación nos dice que entre mayor sea la energía de enlace, y a la vez su longitud de enlace sea muy pequeña, nos da como resultado un valor muy alto de la dureza teórica. El hecho de tener una energía de enlace alta, significa tener una densidad electrónica entre átomos muy alta, tal y como se presenta para un enlace covalente no-polar entre átomos de radio pequeño del primer período. Desde luego, entre mayor sea el número de coordinación, la dureza y por ende el modulo de volumen se incrementaran. El diamante es el material mas duro que existe de manera natural y el c-BN (nitruro de boro cúbico) es el segundo material mas duro. Cohen y colaboradores derivaron una fórmula que reproduce muy bien el módulo de volumen de muchos materiales con tan solo conocer la distancia atómica a primeros vecinos [67]:

$$B(Kb) = \frac{\langle N_c \rangle}{4} (1971 - 220\lambda) a_0^{-3.5}$$

donde $\langle N_c \rangle$ es el número de coordinación promedio y λ es la polaridad del enlace. Aquí B está en Kb (Kilobares) y a_0 es dado en ángstrom. Para un enlace covalente no-polar en diamante $\lambda = 0$, mientras que en otros compuestos (c-BN, Si₃N₄) $\lambda > 0$. La ecuación que relaciona la dureza teórica con el modulo elástico para semiconductores tipo diamante, es:

$$H(kb) = 0.189B(kb) - 68.2$$

La micro-estructura determina la resistencia y dureza alcanzable por los materiales, la cual es órdenes de magnitud menor que la dureza teórica. Esto es debido a que la deformación y fractura de los materiales ocurre por la multiplicación y movimiento de dislocaciones en materiales cristalinos, y por el crecimiento de microfracturas en vidrios y cerámicos, con esfuerzos mucho menores que los teóricos. Por lo tanto, la dureza es determinada por la microestructura que limita la multiplicación y movimiento de dislocaciones, y el crecimiento de microfracturas.

4.3 Teoría de Nanoindentación

Una medida de indentación se convierte en nanoindentación cuando el tamaño de la huella residual es del orden de unos cuantos nanómetros, imposible de ser resuelta mediante un microscopio óptico. Esto sucede habitualmente en medidas de dureza de recubrimientos donde es necesario usar cargas muy bajas (décimas de mN), y penetraciones muy pequeñas para evitar la influencia de sustrato. Generalmente, se acepta el criterio de que el indentador no debe penetrar más de un 10% en el espesor del recubrimiento para evitar la influencia del sustrato en el valor de dureza real del recubrimiento. La nanoindentación utiliza una punta de diamante, donde el indentador que generalmente se ocupa es un indentador triangular de diamante con un ángulo medido desde la cúspide de aproximadamente 60°, conocido como indentador Berkovich. Este indentador tiene un radio menor a los 25 nm, con el cual se asegura buena resolución en la imagen y sobre todo hacer indentaciones y pruebas de rasgado (scratches) a escala manométrica.

Para realizar indentaciones más simétricas, el diamante es montado tal que el eje vertical de la pirámide sea aproximadamente normal a la superficie de la muestra. El rango de la fuerza aplicada está entre 1 y 100 μN con una resolución mejor que 0.5 μN . Existen nanoindentadores comerciales como el Hysitron, que permiten realizar nanoindentaciones aplicando cargas desde 100 μN hasta 1 mN. En los más modernos microscopios de fuerza atómica (Digital Instruments), es posible utilizar una punta de prueba formada con una pirámide de diamante Berkovich. Esta punta de diamante se monta sobre un cantilever metálico rígido de acero, de tal manera que cualquier superficie pueda ser indentada para inmediatamente obtener una imagen de la superficie (y de la huella) sin necesidad de mover la muestra a un microscopio. La punta de diamante es lo suficientemente aguda para dar una buena resolución de la imagen, la cual puede obtenerse en el microscopio como una imagen tridimensional de muy buena resolución. Utilizando la misma punta de prueba, pueden realizarse también pruebas de rasgado (scratching) y de desgaste (wearing).

En nuestros experimentos trabajamos con un sistema de nanoindentación comercial (Hysitron) y con el modo de nanoindentación de un microscopio de fuerza atómica Nanoscope IV-Dimension 3100 de Digital Instruments (DI). A continuación se describirá el método seguido para realizar nanoindentaciones utilizando el AFM de DI, ya que sobre este método hay poca información publicada en la literatura. El proceso de nanoindentación seguido es sencillo y se describe a continuación brevemente. Primero hay que seleccionar el modo de operación tapping utilizando la punta de diamante. Al igual que en el modo convencional de tapping para la obtención de imágenes, comenzamos realizando un barrido, para visualizar el área de trabajo y para seleccionar la región que deseamos indentar. Una vez seleccionada la región adecuada, seleccionamos el modo de indentación. Éste interrumpirá automáticamente el barrido inicial y levantará suavemente de la superficie la punta de diamante. En ese momento se seleccionan los parámetros de indentación deseados, que incluyen la carga máxima, tiempo de ejecución (de aplicación y retiro de la carga), número de indentaciones, distancia entre huellas, número de puntos de captura (para la curva fuerza-desplazamiento), y así la nanoindentación es ejecutada, esto es, la punta de diamante es dirigida sobre la superficie de la muestra, donde la punta de diamante será forzada a penetrar en la superficie de la muestra. Cuando esto termina, la punta se regresa a su posición original. Mientras se realiza la nanoindentación, una curva de fuerza – desplazamiento es grabada y guardada en la computadora. Pueden realizarse tantas

nanoindentaciones como se deseen, usando varias cargas máximas aplicadas. Al terminar las nanoindentaciones, podemos regresar al modo tapping, donde podremos ver las huellas hechas sobre la superficie de la muestra. Antes de hacer una medida es necesario calibrar el sistema. Esto se hace utilizando una muestra de referencia, generalmente de zafiro. En este caso, se realiza un barrido de carga entre 0.1 y 1.0 V aproximadamente. Haciendo varias indentaciones y obteniéndose curvas fuerza-desplazamiento para cada una de ellas. El zafiro, por tratarse de un material muy rígido, normalmente no muestra la formación de la huella. Esto es, la deformación generada es normalmente de tipo elástico. Así, la curva obtenida permite obtener la pendiente de la recta formada por el potencial aplicado (voltaje) en función del desplazamiento, ver Fig. 4.5. Este parámetro (Sens. TM Deflection) permite, junto con el valor de la constante de resorte del cantilever (valor dado por el fabricante), obtener la carga aplicada. Este parámetro es muy útil para las indentaciones posteriores, ya que permite obtener curvas de fuerza versus desplazamiento en unidades de nN y nm, respectivamente.

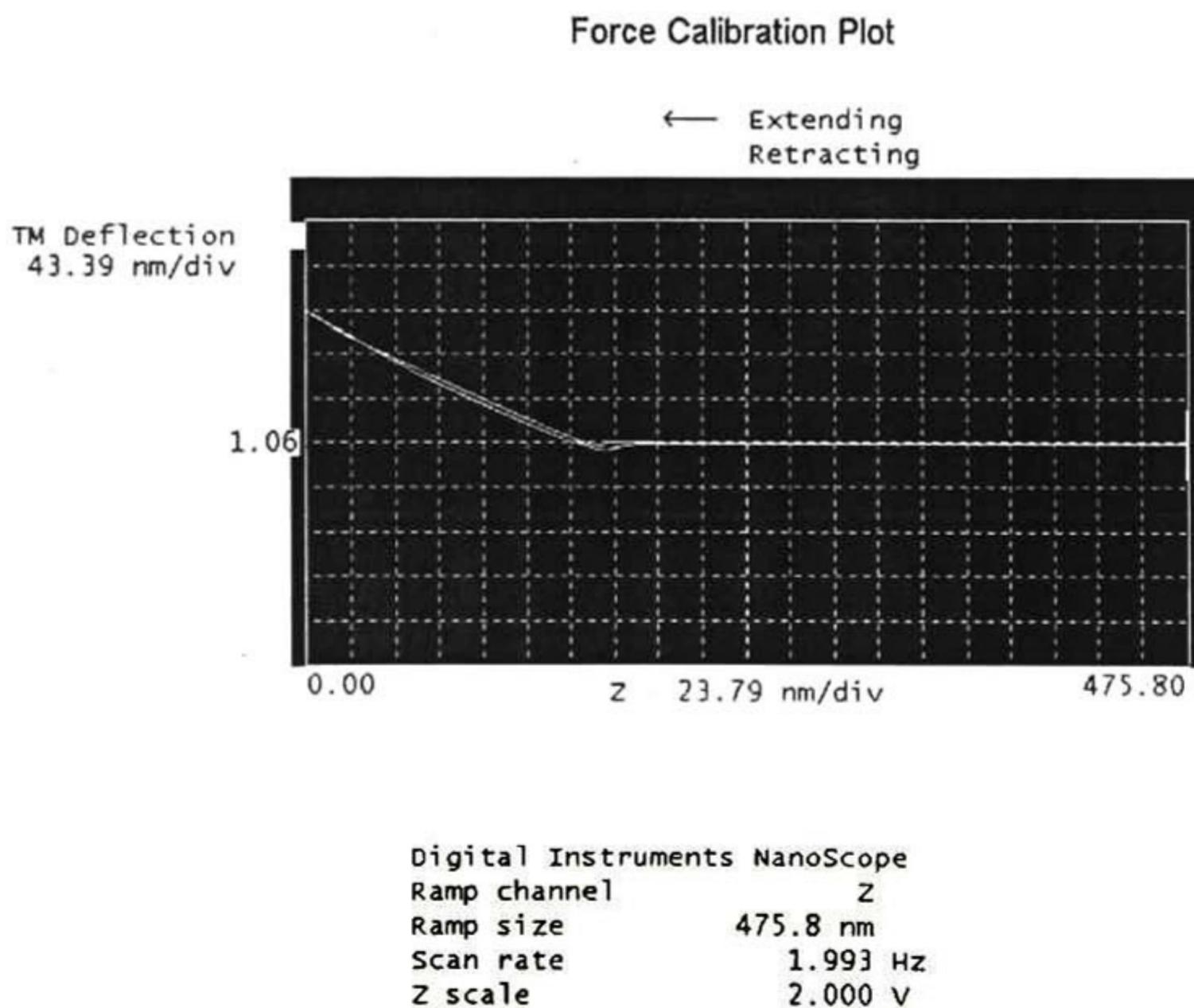


Fig. 4.5. Se muestra como la curva de deflexión del cantilever es función del desplazamiento en z. A partir de la pendiente se obtiene la sensibilidad de deflexión en unidades de nm/V. En este caso el resultado es de 216.9 nm/V.

A partir de las curvas de carga y descarga, podemos obtener información de varias propiedades mecánicas, como la dureza, el modulo de Young efectivo y la recuperación elástica. El resultado de todas estas curvas de carga y descarga, representan la historia completa de las deformaciones que ocurren durante las pruebas de nanoindentación. En la Fig. 4.6 se muestran una curva típica de carga versus desplazamiento. La curva de carga nos da información del comportamiento elástico y plástico de la muestra, por medio de la resistencia a ser penetrada por la punta de diamante. La curva de descarga se determina por la recuperación elástica de la nanoindentación. Utilizando un modelo apropiado, las propiedades mecánicas del recubrimiento pueden ser determinadas.

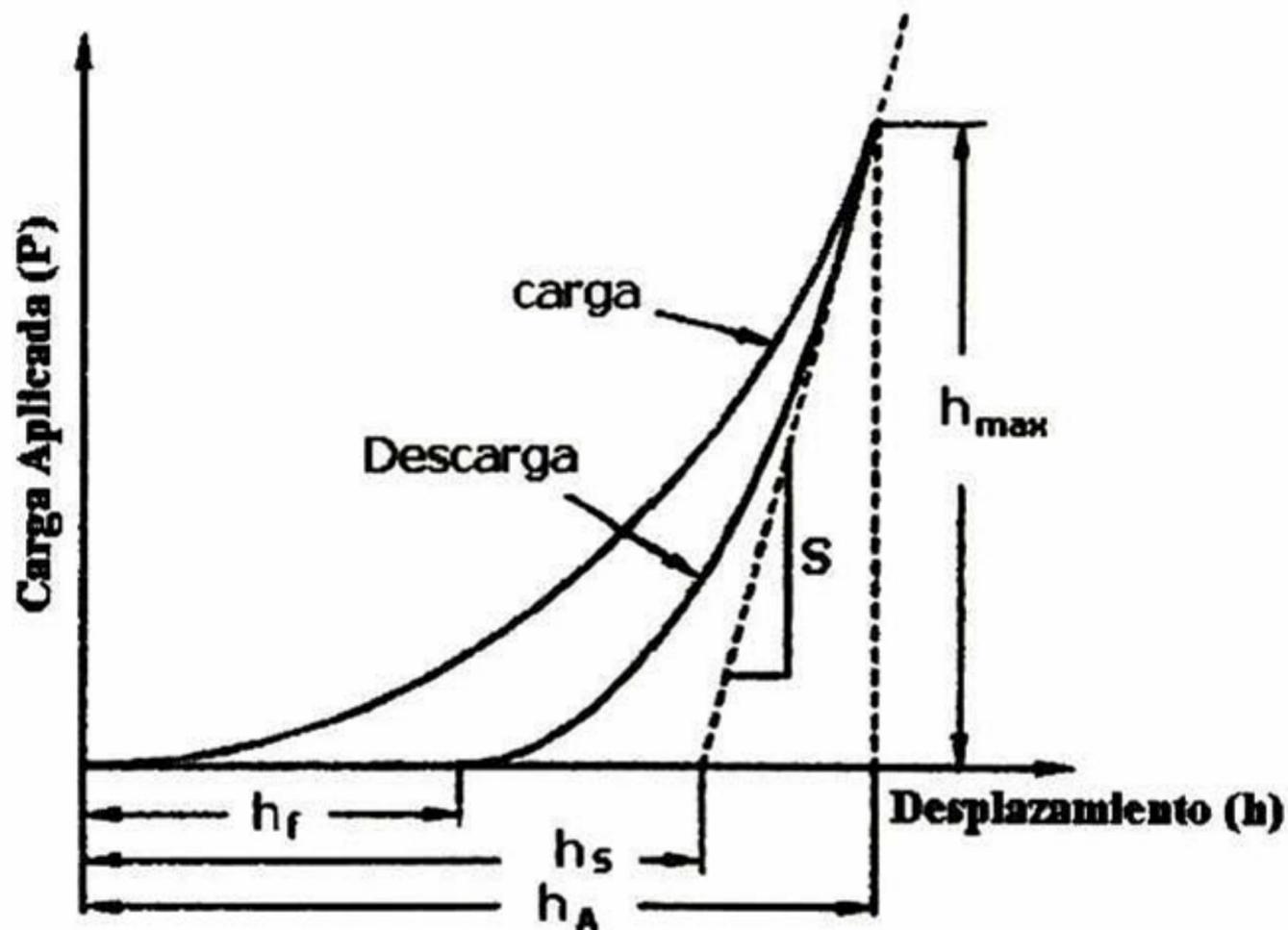


Fig. 4.6 Representación esquemática de la curva de carga - descarga

El área entre la curva de carga – descarga representa la energía disipada en el recubrimiento debido a una deformación plástica, mientras que el área bajo la curva de descarga representa la energía elástica de la deformación. Cuando tenemos el caso en el cual, el comportamiento mecánico de algún material es elásticamente ideal, la muestra presenta una deformación no-plástica. Los esfuerzos provocados por el indentador son almacenados en la muestra en forma de energía de deformación elástica, la cual es completamente recuperada

durante la descarga, por lo que las curvas de carga y descarga coinciden, de tal manera que cuando el indentador es retirado, no hay huella permanente en la muestra, como sucede en los materiales rígidos como el zafiro. Por otro lado, si nos vamos al otro extremo, donde un material plástico sea indentado, la deformación elástica no ocurre. Aquí el esfuerzo inducido es completamente relevado por deformación plástica. Como no existe ningún esfuerzo elástico dentro de la muestra, no se recupera durante los ciclos de descarga, provocando que el desplazamiento de la carga máxima sea igual al desplazamiento después de completar la descarga.

Existen materiales que exhiben un comportamiento elástico – plástico, de tal forma que su curva de carga – desplazamiento queda en un punto intermedio entre ambas. Las curvas de carga obtenidas al indentar un material elástico – plástico son determinadas por ambas deformaciones en la muestra. Mientras que el comportamiento de la curva de descarga de la muestra es usado para el análisis de las curvas de carga – desplazamiento, cuyo fundamento está en los trabajos realizados por Oliver y Pharr [68]. Las raíces del método de análisis de Oliver y Pharr tienen sus orígenes en los trabajos de Sneddon [69], quien deriva la relación acerca de la carga, el desplazamiento, y el área de contacto de un espacio medio elástico isotrópico por una indentación rígida de diferente geometría. La información obtenida a partir de la curva P-h (ver Fig. 4.6) es la carga máxima aplicada, P_{\max} , la profundidad de penetración final, h_f , el gradiente de la curva de descarga inicial que no es más que la rigidez de contacto, S (stiffness), y la profundidad de la rigidez de contacto extrapolada para el eje h, h_s . La primera consideración que se hace, es asumir que el área de contacto permanece constante durante la etapa de descarga inicial, para así proponer una solución de contacto elástica. La rigidez de contacto se define como el incremento en la carga conforme cambia el desplazamiento en ausencia de deformación plástica, expresión dada por Sneddon:

$$S \equiv \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A_c} \quad (4.1)$$

donde A_c es el área de contacto proyectada a la carga máxima y E^* es el módulo de Young compuesto, el cual es definido por Oliver y Pharr como:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_I}{E_I} \quad (4.2)$$

donde E y ν son los módulos de Young y Poisson de los respectivos materiales (S – muestra e I – indentador). Para un indentador de diamante $E_I = 1141$ GPa y $\nu_I = 0.07$ [70].

La ecuación 4.1 es llamada la ecuación canónica de Rigidez de Sneddon, la cual es usada para calcular las propiedades elásticas de la muestra. Asumiendo que el área de contacto real permanece constante durante la indentación, la dureza H puede ser definida como la razón entre la máxima carga aplicada y el área de contacto:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (4.3)$$

donde el área de contacto entre el indentador y la muestra es determinada por la geometría de la indentación y por la profundidad de contacto h_c , la cual es la distancia a lo largo del eje del indentador cuando el indentador hace contacto con la muestra. En la Fig. 4.7 se esquematizan todos los parámetros utilizados para el análisis de las propiedades mecánicas.

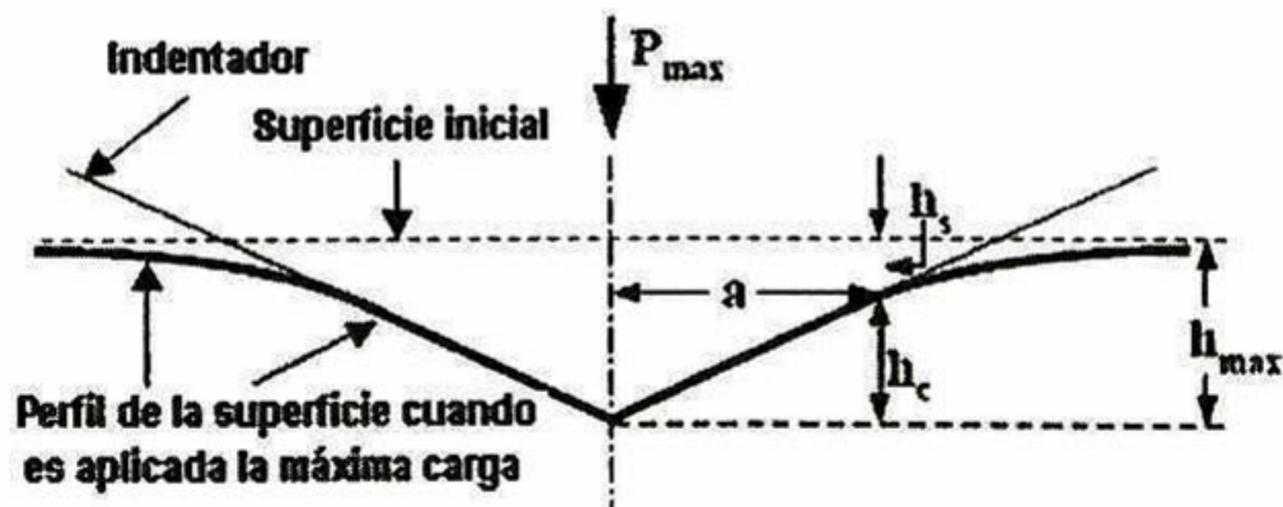


Fig. 4.7 Ilustración de todos los parámetros utilizados en el análisis hecho por Oliver y Pharr.

El objetivo de Oliver y Pharr para estimar el valor de la dureza, es determinar la rigidez de contacto S y el área de contacto a partir de la curva de carga y descarga. Por otra parte, la rigidez de contacto puede ser determinada en dos etapas:

- La curva de descarga puede ser ajustada con la expresión $P = \alpha(h-h_f)^m$, donde h_f es la profundidad de penetración final y α y m son parámetros de ajuste. Hay que tomar en cuenta que si aplicamos grandes valores de carga, la curva de descarga puede variar mucho y hacer casi imposible la medida de los parámetros de la curva $p - h$. Por otro lado, si el valor de la carga es muy pequeño, el ruido puede afectar las medidas, ya que los efectos de geometría pueden estar dentro del problema de medición.
- El ajuste de la curva de descarga es diferenciado analíticamente para determinar la pendiente cuando se aplica la máxima carga.

Oliver y Pharr propusieron la siguiente relación:

$$h_C = h_{\max} - \varepsilon(h_{\max} - h_S) = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (4.4)$$

donde ε es una constante que depende de la geometría del indentador (0.75 para un indentador Bercovich [70]) y h_C es la intersección de la pendiente de descarga con el desplazamiento del eje. Por lo tanto, lo único que falta es determinar el área de contacto para determinar las propiedades mecánicas posibles. Para ello, Oliver y Pharr proponen que la geometría del indentador puede ser descrita como una función de área, $A(h_C)$, la cual relaciona el área de la sección transversal del indentador con la distancia a su punta. La forma funcional de $A(h_C)$ debe ser establecida experimentalmente antes del análisis. Oliver y Pharr determinaron la función de área al realizar un ajuste entre los datos A vs h_C , hasta un octavo parámetro de un polinomio, expresado como:

$$A(h_C) = 24.5h_C^2 + C_1h_C + C_2h_C^{1/2} + C_3h_C^{1/4} + C_4h_C^{1/8} + C_5h_C^{1/16} + \dots + C_8h_C^{1.28} \quad (4.5)$$

donde C_i son las constantes del ajuste. Sin embargo, antes de determinar esta función de área, debemos considerar las mediciones de desplazamiento del indentador (deformaciones plástica y elástica de la muestra; deformación elástica del indentador y deformación elástica de la celda de carga del equipo). Las primeras dos ya son consideradas implícitamente, mientras que para la tercera, se necesita primeramente considerar la respuesta del sistema. Para ello, la deformación elástica del sistema deberá de ser restada de las mediciones de desplazamiento. Para ello Oliver y Pharr introducen otro parámetro, al cual ellos llaman la *compliance*. Así la compliance total es

asumida como una contribución por parte del sistema y otra por parte de la muestra, las cuales al ser consideradas como dos resortes en serie dada como resultado:

$$C_{tot} = C_f + C_m \quad (4.6)$$

donde C_m es la compliance de la muestra y C_f es la compliance del sistema. Esta compliance no es más que el inverso de la rigidez, esto es, $C_m = 1/S$ y de la ecuación (4.1), podemos escribir:

$$C_{tot} = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2E^* \sqrt{A_C}} \quad (4.7)$$

Para determinar C_f , muchas indentaciones deberán de realizarse en aluminio o zafiro.

Por otro lado, el área de contacto la podemos también aproximar considerando la geometría de la punta Berkovich como $A_C = 24.5 h_C^2$, asumiendo una forma ideal. Sin embargo, esto es solo una aproximación que generalmente lleva a valores de dureza pequeños. Existen otras aproximaciones al área de contacto. Se corrige la medida de profundidad de penetración, h_{max} , añadiéndole una longitud Δh_C , la cual es la suma de la longitud de truncamiento efectivo de la punta del indentador, Δh_{ET} , y de la profundidad de penetración, Δh_D , por la aplicación de la pre-carga:

$$\Delta h_C = \Delta h_{ET} + \Delta h_D \quad (4.8)$$

Esta corrección es equivalente a una expresión usando la función de área de la forma:

$$A(h_A) = 24.5(h_A + \Delta h_C)^2 \quad (4.9)$$

Estas son las bases del método de Oliver y Pharr, a través del cual se puede determinar la dureza y el modulo de Young usando nanoindentación. Este método incluye como ya se vio, dos parámetros de corrección, la compliance del sistema C_f y el área de contacto A_C . La longitud Δh_C reemplaza la función de área en el método de Oliver y Pharr, el cual requiere un polinomio de ajuste de noveno grado. Por lo tanto, este método es fácilmente aplicado examinando los datos de indentación de la curva de carga y descarga de diversos materiales.

4.4 Materiales superduros nanoestructurados

Hoy en día los investigadores están muy interesados en la búsqueda de materiales más duros que los propios recubrimientos duros (cuya dureza es hasta de 40GPa). Los recubrimientos con dureza mayor a 40 GPa son conocidos como recubrimientos superduros [71]. Estos recubrimientos pueden ser divididos en recubrimientos *intrínsecos* y en *extrínsecos*. Los recubrimientos intrínsecos, son en los que la dureza es determinada por la energía de los enlaces, tales como el diamante, el nitruro de boro cúbico y algunos materiales ternarios de B-N-C. Mientras que para los recubrimientos extrínsecos, las propiedades mecánicas del material son determinadas por su microestructura, por ejemplo, superredes de períodos nanométricos de capas intercaladas de dos fases diferentes como TiN (30 GPa) y Ti (5GPa), que alcanzan durezas mayores (> 40 GPa) de la de sus componentes. Los recubrimientos duros y superduros como ya se mencionó en capítulos anteriores pueden fabricarse a partir de cualquiera de las dos familias de deposición PVD y CVD. Para PVD, las principales técnicas de crecimiento son: haz de electrones (E-Beam) [72], erosión catódica (Sputtering) [73] y arco eléctrico (Arc cathodic) [74]. Entre los materiales naturales superduros se encuentran el nitruro de boro cúbico (c-BN), muy escaso, y el diamante. Sin embargo, la alta afinidad química del carbono con el hierro, lo que no permite el uso de recubrimientos de diamante para herramientas de corte de acero. Así los recubrimientos de diamante se limitan a aplicaciones en herramientas para maquinado de aluminio, sus aleaciones y madera. Problemas similares se observan con recubrimientos de c-BN, al ser utilizados en herramientas de corte de acero, debido a la alta disolución química del boro en hierro. Estas limitantes conducen a tratar de obtener nuevos materiales superduros basados en recubrimientos de multicapas y nanoestructurados de materiales alternativos a diamante y c-BN.

El carbono es el elemento del que se conocen un mayor número de compuestos. Existe en dos formas alotrópicas cristalinas bien definidas: diamante y grafito. Otras formas con poca cristalinidad son carbón vegetal, coque y negro de humo. De todos ellos, el diamante, como ya se

dijo anteriormente, es el material más duro que existe de manera natural presentando una hibridación sp^3 , a diferencia del grafito que posee una hibridación sp^2 . La dureza del diamante natural varía desde 55 hasta 113 GPa, dependiendo de la orientación cristalográfica que se mida. Otro tipo de material carbonoso duro, obtenido más recientemente, es el conocido como carbón tipo diamante (*diamond-like carbon* (DLC)). Este material es preparado en forma de recubrimientos sobre sustratos a una temperatura entre 100 y 300°C. Los procesos más frecuentes para su obtención utilizan hidrocarburos gaseosos que son fragmentados mediante el uso de un plasma. Las especies que contienen carbono se depositan sobre el sustrato a las temperaturas antes mencionadas. Este material presenta una estructura amorfa metaestable en la que el carbono utiliza enlaces sp^2 y sp^3 . El recubrimiento puede tener hasta un 40% de hidrógeno en su composición [75-77], lo cual hasta cierto punto es favorable, ya que el hidrógeno ayuda a estabilizar los enlaces sp^3 . Aunque demasiado hidrógeno puede disminuir la dureza de los recubrimientos, debido a que su densidad es baja.

Por otro lado, los materiales nanoestructurados, con tamaño de granos de alrededor de 10 nm o menos, exhiben propiedades completamente nuevas debido a que el número de átomos en los granos es comparable o menor a los que existen en la región frontera. El concepto básico para la creación de los nuevos nanocompuestos superduros está basado en la formación de al menos dos fases, en el cual se basa el manejo termodinámico de segregación dentro de una nano-fase con tamaño de grano ≤ 10 nm, tal y como se ejemplifica en la Fig. 4.8. En otras palabras, los compuestos nanocristalinos superduros consisten de nitruros, carburo, óxidos u oxi-carburo-nitruros de metales de transición duros nanocristalinos embebidos en una matriz de otro material, la cual generalmente es amorfa. Además se necesita que ambas fases presenten una alta energía cohesiva en su interfase para que las dislocaciones no puedan propagarse. Pero generalmente estos materiales tan duros muchas veces son muy frágiles, así que es deseable que presenten también alta tenacidad para evitar la fractura (*toughness*). El comportamiento de estos materiales es determinado principalmente por procesos en la región frontera. Bajo estas condiciones no existen dislocaciones [78], debido a que las fronteras de grano previenen su formación, y la región frontera juega un papel decisivo en la deformación del material. El llamado “deslizamiento de frontera de grano”, que es un nuevo mecanismo de deformación, reemplaza la actividad de las dislocaciones, que es el proceso de deformación dominante en los materiales

convencionales [79]. Por ello es que los materiales superduros nanoestructurados están basados en el bloqueo de fracturas o dislocaciones en las fronteras de grano, debido al pequeño tamaño de grano de estas nanoestructuras que limita la longitud de las fracturas y la propagación de las mismas en el material. Este comportamiento es bien descrito por la relación de Hall-Petch:

$$\sigma_c = \sigma_0 + \frac{k_{gb}}{\sqrt{d}}$$

donde σ_c es el esfuerzo de fractura crítico, σ_0 y k_{gb} son constantes y d es el tamaño de grano, donde esta relación es considerada una fórmula empírica. La resistencia de los materiales frágiles como cerámicos o vidrios es determinada por su habilidad para resistir el crecimiento de microgrietas, tomando en cuenta que los materiales frágiles no presentan deformación plástica.

La dureza del diamante se debe a que sus pequeños átomos forman cuatro enlaces covalentes, así que para hacer una estructura más dura que el diamante se necesita que los átomos de este compuesto sean más pequeños que los de carbono y así presenten una densidad atómica mayor que la del diamante; y que por lo menos formen cuatro enlaces covalentes para que puedan soportar una estructura en tres dimensiones con sus electrones de valencia formando enlaces sencillos. Con esto podemos decir que la estructura base de los materiales superduros, es la tetraédrica. Además, la densidad atómica de un “superdiamante” debe ser mayor que la del diamante (176 nm^{-3}). Por lo anterior, solo el hidrógeno (H), Helio (He), Nitrógeno (N), oxígeno (O), Flúor (F) y Néon (Ne) son candidatos a ser elementos de “superdiamantes”. Ahora, como ya se dijo, se necesita que al menos se tengan 4 enlaces covalentes que soporten una estructura en tres dimensiones, por lo que el H y el He quedan descartados. Entonces la idea de un “superdiamante” es que la estructura cristalina de N, O, F y Ne sea más compacta que la del diamante, así que para compactar más átomos en un volumen dado, no son permitidos los enlaces de van der Waals. Esto trae como consecuencia que la estructura deba ser mono-atómica. Esto significa que un solo par de electrones no enlazados deben ser separados y cada uno de ellos formar un enlace covalente simple. Aunque tales estructuras no están disponibles para estos elementos covalente, no hay una ley física que prohíba la formación de ellas. Pudiera darse el caso que estos elementos puedan reconstruir su estructura a una red mono-atómica con número

de coordinación mayor que 4, de tal manera que su doble y triple enlace covalente puedan degenerarse y llegar a formar enlaces covalentes sencillos múltiples. [80,81]

En resumidas cuentas, podemos decir que existen tres factores que contribuyen a una alta rigidez en una estructura cristalina:

- Mayor número de coordinación de átomos
- Un alto carácter covalente en los enlaces
- Átomos muy pequeños que reduzcan las distancias interatómicas

Un ejemplo de un material nanoestructurado es el nitruro de carbono (C_3N_4), el cual puede llegar a ser más duro que el diamante.

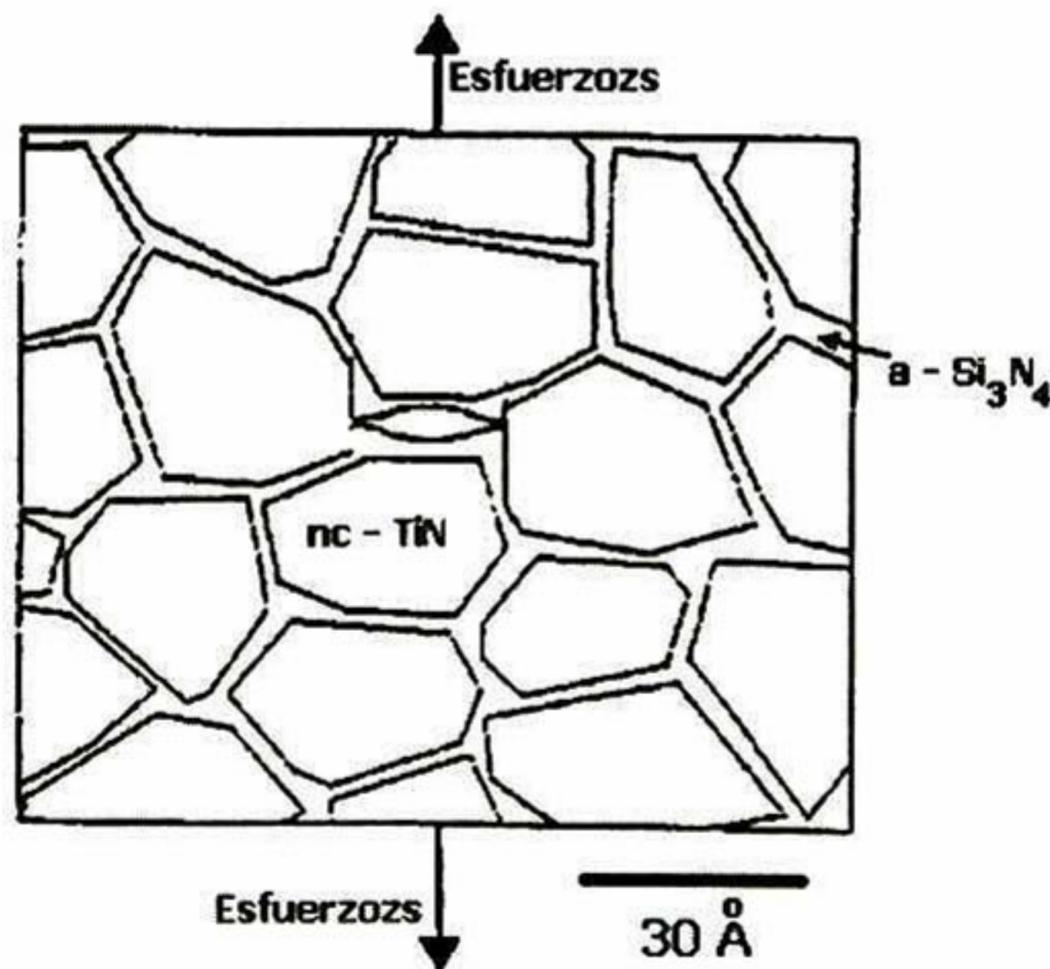


Fig. 4.8 Representación esquemática de un recubrimiento de TiSiN, el cual está compuesto de dos fases, una nanocristalina de TiN y otra amorfa de a - Si₃N₄.

Capítulo 5

Recubrimientos de TiN y TiAlN

5.1 Recubrimientos duros de TiN

Los primeros recubrimientos duros que se fabricaron en esta tesis fueron los de TiN, esto con la finalidad de reproducir las propiedades del sistema binario base de esta tesis, como lo es su alta dureza, su agradable color dorado, su resistencia a la oxidación, etc. Comenzamos con los recubrimientos duros de TiN, los cuales fueron fabricados por la técnica de sputtering en modo *dc* a partir de un blanco metálico de titanio. Para el crecimiento de éstos recubrimientos, se emplearon tres diferentes flujos de nitrógeno $f_{N_2} = 3.0, 5.0$ y 10.0 sccm sobre sustratos de acero al carbón y vidrio Corning. La potencia *dc* aplicada al blanco fue de 300 W, trabajando a temperatura de sustrato ambiente, que por efecto del plasma alcanzó los 150°C . El tiempo de depósito fue de 1 hora, utilizando un flujo de gas de argón constante de 25 sccm en todos los crecimientos. La distancia entre blanco y sustrato fue de 5.0 cm y la presión mínima alcanzada fue de 5.7×10^{-6} mbar.

El patrón de difracción de rayos X (XRD) de la serie (M1TiN-M3TiN) de recubrimientos de TiN es mostrada en la Fig. 5.1. El patrón inferior (M1TiN y $f_{N_2} = 3.0$ sccm) muestra solamente un pico bien definido y dos más de baja intensidad. Todos ellos coinciden con la fase cristalina cúbica del TiN corrida un poco hacia mayores ángulos 2θ (o sea menores distancias interplanares) y con una orientación cristalina preferencial (111). La muestra M1TiN es la que presenta un mayor corrimiento, el cual es atribuido a esfuerzos de compresión muy grandes, alrededor de 9.6 GPa, mientras que las otras dos muestras presentaron valores de 1.0 GPa (M2TiN) y -0.3 GPa (M3TiN). El valor negativo obtenido para la muestra M3TiN, nos está indicando que los esfuerzos son de tensión. Por otra parte, en la curva intermedia (M2TiN con f_{N_2}

= 5.0 sccm) se aprecia la formación completa de la fase cristalina fcc-TiN, pero con distribución de intensidades de los picos de difracción diferente que la correspondiente a polvos, teniendo una orientación preferencial (111). Además, inicia la formación de la fase hexagonal del α -Ti. Finalmente, en el patrón superior (M3TiN y $f_{N_2} = 10.0$ sccm) se identifican todos los picos característicos de una red cúbica centrada en las caras tipo NaCl perteneciente al TiN, donde también aparece la fase cristalina hexagonal del titanio α -Ti (hcp). Para esta última muestra, se observa que la relación de intensidades de los picos de difracción de TiN y α -Ti no siguen la relación de los polvos, por lo que las fases presentes tienen orientaciones cristalinas preferenciales.

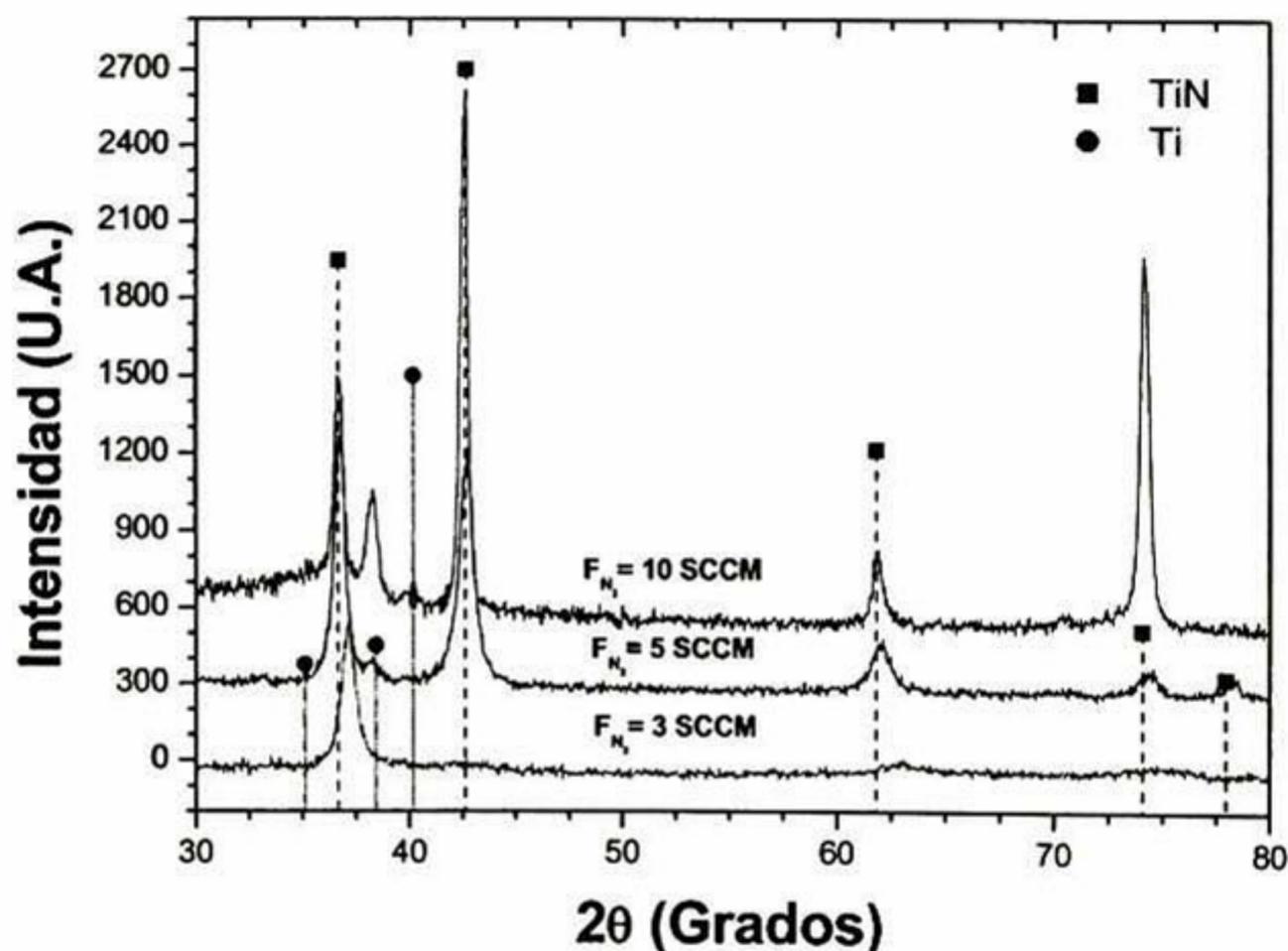


Fig 5.1 Espectro de difracción de rayos X de las tres muestras, donde se vario el flujo de N_2 .

El incremento del flujo de gas de nitrógeno aparte de modificar la fase cristalina, cambia también sus propiedades mecánicas y afecta el color de los recubrimientos, en especial el de TiN, ya que con poco nitrógeno (entre 1 y 6 sccm) exhibe un color plata y conforme este va incrementándose, el color va siendo afectado también. Entre 6 y 11 sccm de flujo de nitrógeno, el color típico del TiN es el dorado [82], todo esto para un flujo constante de argón de 25 sccm. Es importante investigar la dependencia del color de los recubrimientos de TiN como función del

flujo del gas de nitrógeno, sobre todo por su gran aplicación como recubrimientos decorativos. Cabe destacar que no solo del flujo de gas de nitrógeno depende el color del recubrimiento, sino que también el flujo del gas de argón juega un papel importante, ya que dependiendo de la razón de ambos gases será el color del recubrimiento, pudiéndose obtener además de los colores antes mencionados un color café o hasta un rojizo tipo rosa.

El modelo de Warren-Aberbach (WA) fue utilizado para calcular el tamaño de grano promedio de los cristales a partir de los difractogramas de rayos X. Para la muestra crecida con menor flujo de nitrógeno (M1TiN) se obtuvo un tamaño de grano promedio aproximado de 6.8 nm, que corresponde a la fase fcc-TiN. Mientras que para la muestra con 5.0 sccm (M2TiN) de nitrógeno los tamaños de grano promedio fueron de 7.2 nm (fcc-TiN) y 9.3 nm (α -Ti). Para la muestra crecida con mayor flujo de nitrógeno (M3TiN), el tamaño de grano de las 2 fases encontradas fue de 8.7 nm para fcc-TiN y 9.6 nm para α -Ti. Para realizar el ajuste de los distintos patrones de difracción de rayos X se utilizó la función de distribución Pearson VII, por medio de la cual se logró eliminar el fondo, la contribución de la línea Cu-K α_2 y corregir debidamente el ensanchamiento instrumental. Los resultados del tamaño de grano y de composición química, así como las cantidades de los gases que fueron utilizadas durante el crecimiento en cada una de las muestras son mostrados en la Tabla 1.

Muestra	F _{Ar} (sccm)	F _N (sccm)	Tamaño de grano (nm)	At % Ti	At % N
M1 TiN	25	3	6.8 (TiN)	56	44
M2 TiN	25	5	9.3 (Ti) y 7.2 (TiN)	54.8	45.2
M3 TiN	25	10	8.7 (TiN) y 9.6 (Ti)	45.83	54.17

Tabla 1 En esta tabla se muestran los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización.

El análisis por EDS nos indica un aumento en la cantidad de nitrógeno en los recubrimientos tal y como era de esperarse, pues se incrementó el flujo de este gas reactivo de 3.0 a 10.0 sccm. La muestra M3TiN fue la de menor espesor, menor microdureza (ver Tabla 2) y de acuerdo a los resultados obtenidos por nanoindentación, fue la muestra menos dura con 16.2 GPa de dureza, aunque muy por encima de los valores obtenidos por microdureza Vickers. La muestra

M1TiN resultó ser la más dura, teniendo un valor aproximado de 29.4 GPa, mientras que la muestra M2TiN presento un valor intermedio entre ellos, con 23.7 GPa. Los valores de microdureza reportados para las tres muestras fueron obtenidos por la prueba Vickers y aproximados por medio del modelo de indentación de trabajo, el cual fue ya mencionado en el capítulo 4 de esta tesis. Para la muestra M1TiN, en la Fig 5.2 se muestra el comportamiento de dureza del compuesto versus la profundidad relativa de indentación en forma de “rodilla”, donde la curva tiende al valor de dureza del sustrato para cargas grandes, mientras que para cargas pequeñas, la curva tiende hacia el valor de dureza real del recubrimiento. El espesor de las muestras fue obtenido por SEM, a partir de un corte transversal de éstas.

Muestra	Espesor (μm)	Micro-dureza (Gpa)	Nano-dureza (GPa)	Modulo de Young (GPa)
M1 TiN	2.2	17.0 \pm 0.5	29.4	545.71
M2 TiN	3.1	14.9 \pm 1.0	23.7	336.98
M3 TiN	1.63	4.1 \pm 0.2	16.2	239.84

Tabla 2. En esta tabla se muestran los resultados de las propiedades mecánicas

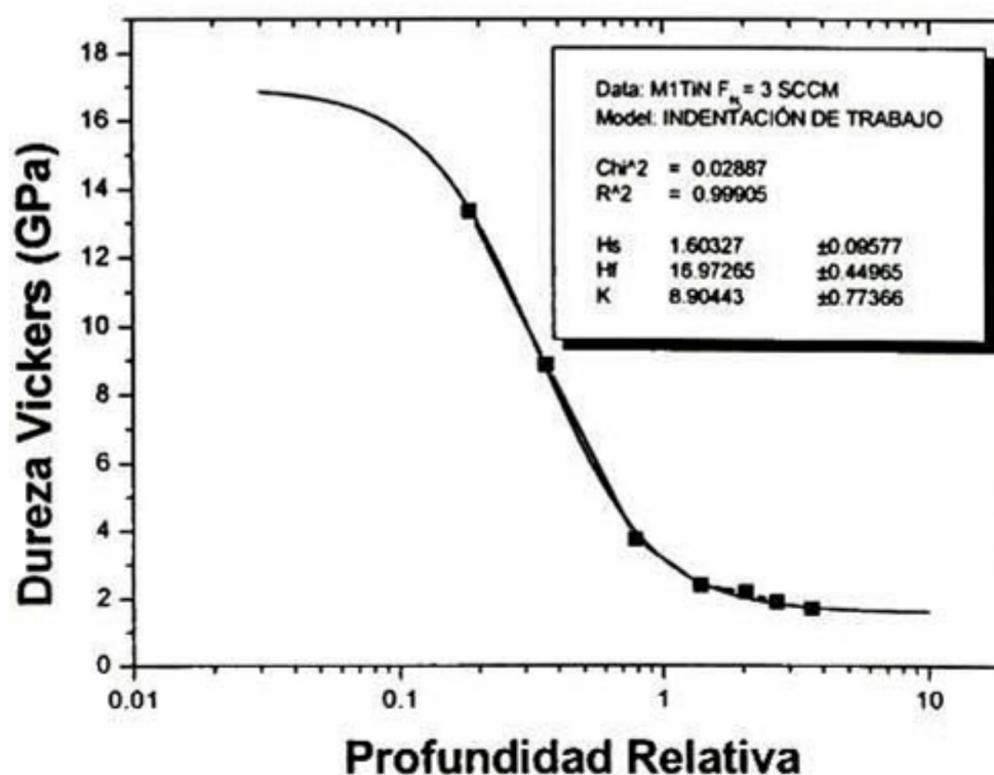


Fig. 5 2 Gráfica de dureza de la muestra M1TiN en función de la profundidad relativa de la huella.

Los resultados de nanodureza fueron calculados con el fin de tener una referencia a partir de mediciones de nanoindentación y compararlas con los valores obtenidos de microdureza. Estos valores de nanodureza de los recubrimiento, así como los valores del módulo de Young, fueron obtenidos por mediciones realizadas en Alemania (Laboratorio de microscopia del Grupo de Cerámicos Avanzados de la Universidad Tecnológica de Hamburgo en Harburg) utilizando un nanoindentador comercial Triboscope de Hysitron, el cual está montado sobre un microscopio de fuerza atómica Nanoscope IIIa de Digital Instruments. Como se describió anteriormente (Cap 4), el procedimiento que se siguió para obtener los valores de estas propiedades mecánicas fue el método de Oliver y Pharr. Durante la nanoindentación la carga se incrementa en pasos iguales de una décima de la carga máxima, hasta alcanzar el valor máximo, P_{max} . Las profundidades máximas alcanzadas fueron menores a la décima parte del espesor del recubrimiento, lo que permite confiar en que la dureza medida corresponde a la dureza del recubrimiento. En la Fig. 5.3 mostramos la curva de carga versus desplazamiento de diez huellas realizadas con un indentador Berkovich sobre la muestra M3TiN. En la Fig 5.4 se muestran las dos diferentes huellas de indentación que son obtenidas por los dos diferentes indentadores que son empleados en esta tesis para obtener la micro y nano dureza. Las dos imágenes de la parte superior corresponden a una huella de indentación Vickers (pirámide regular cuadrada de diamante) en área de $7.0 \times 7.0 \mu m^2$, y las dos imágenes de la parte inferior corresponden a una huella de indentación que deja una punta tipo Berkovich en área de $2.0 \times 2.0 \mu m^2$ (pirámide base triangular de diamante). En cada caso se muestra la imagen de cada huella en dos y tres dimensiones, las cuales fueron obtenidas por mediciones de AFM.

Se realizaron medidas de dispersión Raman para ver los efectos del flujo de nitrógeno y corroborar la formación de la fase TiN que se observó con DRX. En la Fig. 5.5 mostramos la evolución de la intensidad de los picos Raman para el TiN, donde podemos ver que conforme aumentamos el flujo de nitrógeno, la fase de TiN es favorecida tal y como se observó en DRX, donde se mostró que la fase más estable es la que presenta la muestra M3TiN. Sin embargo, esta muestra es la que presenta propiedades mecánicas más pobres. El pico más intenso para el TiN, de acuerdo a reportes en otros trabajos [83], se encuentra en 566 cm^{-1} y para poder obtener estos espectros, se necesitó de una alta potencia de línea de excitación, alrededor de 500 mW. A potencias más bajas no se detectó una señal clara que nos diera la suficiente información, como

para encontrar los valores reportados en la referencia [83]. La información obtenida, aparte de corroborar los resultados obtenidos por DRX, nos revelan que existen enlaces tipo Ti-N, los cuales dan origen a la formación de los recubrimientos duros de TiN.

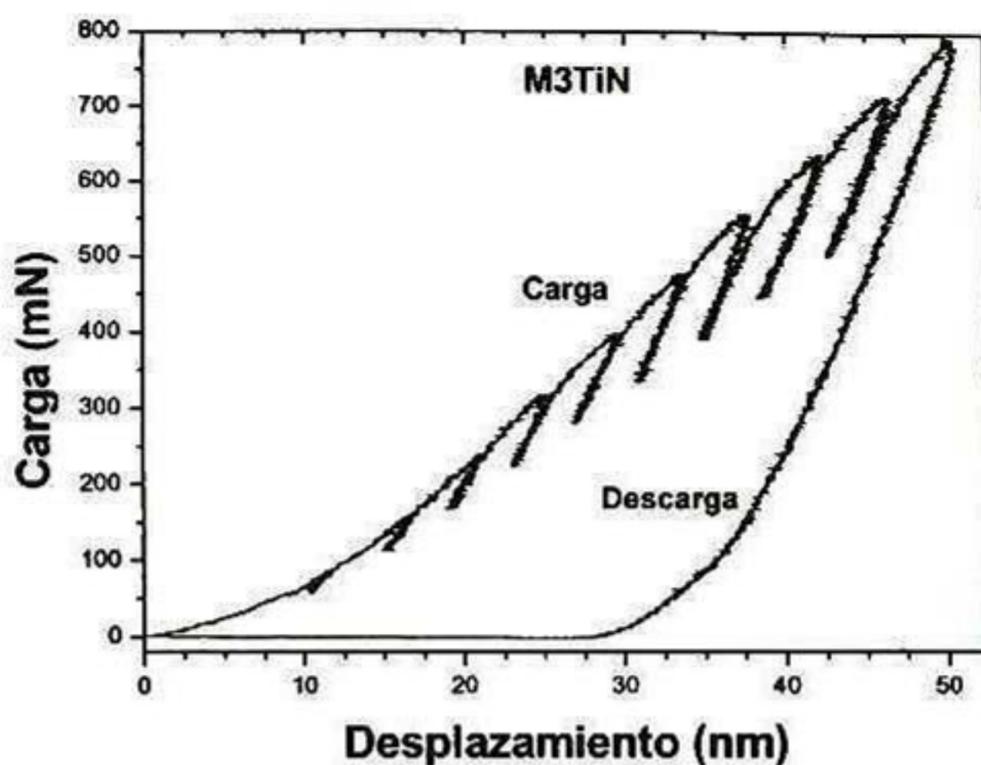


Fig. 5 3 Gráfica de carga vs desplazamiento para la muestra M3TiN, a partir de la cual se obtienen los valores de nanodureza y módulo de Young.

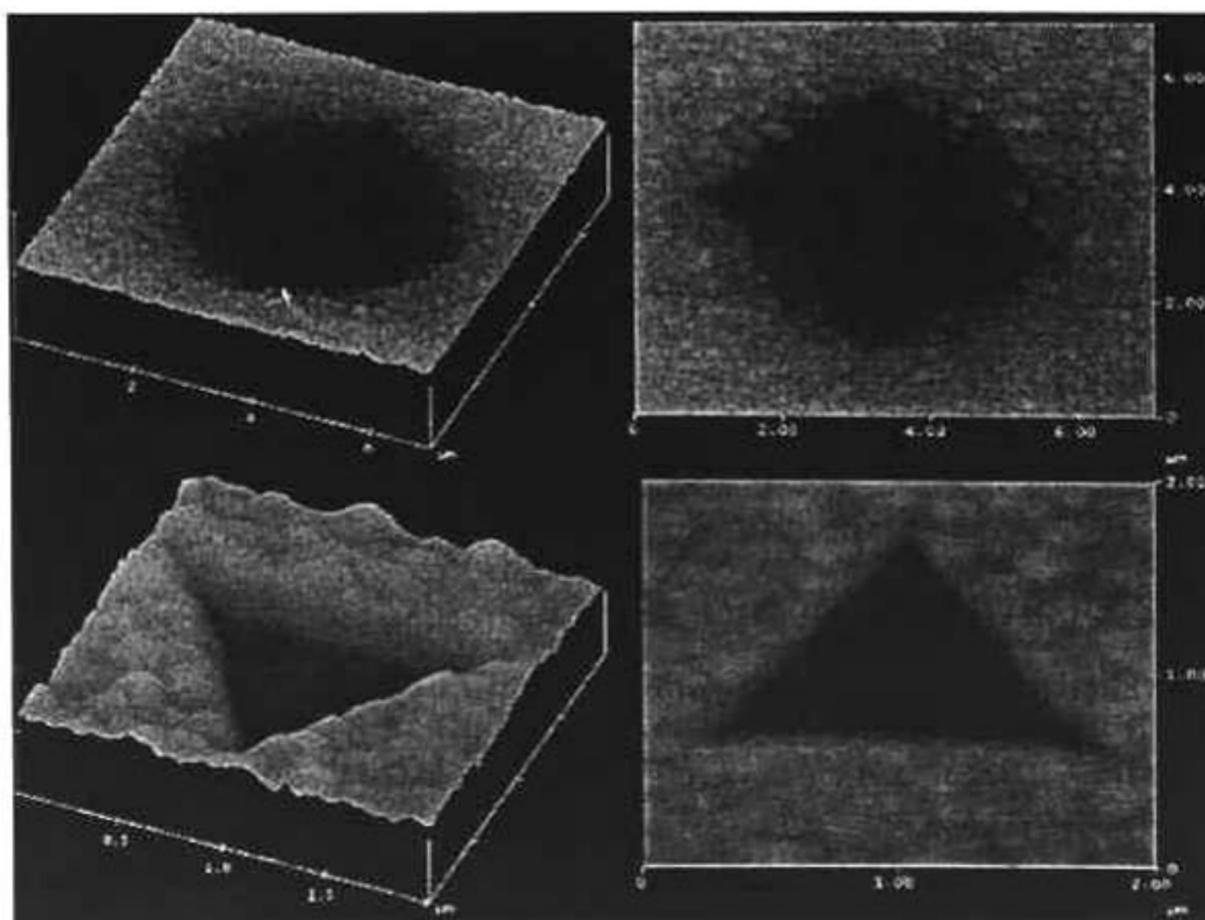


Fig. 5 4 Las dos imágenes superiores son hechas por un indentador Vickers, mientras que las dos imágenes inferiores son fabricadas por un indentador tipo Berkovich.

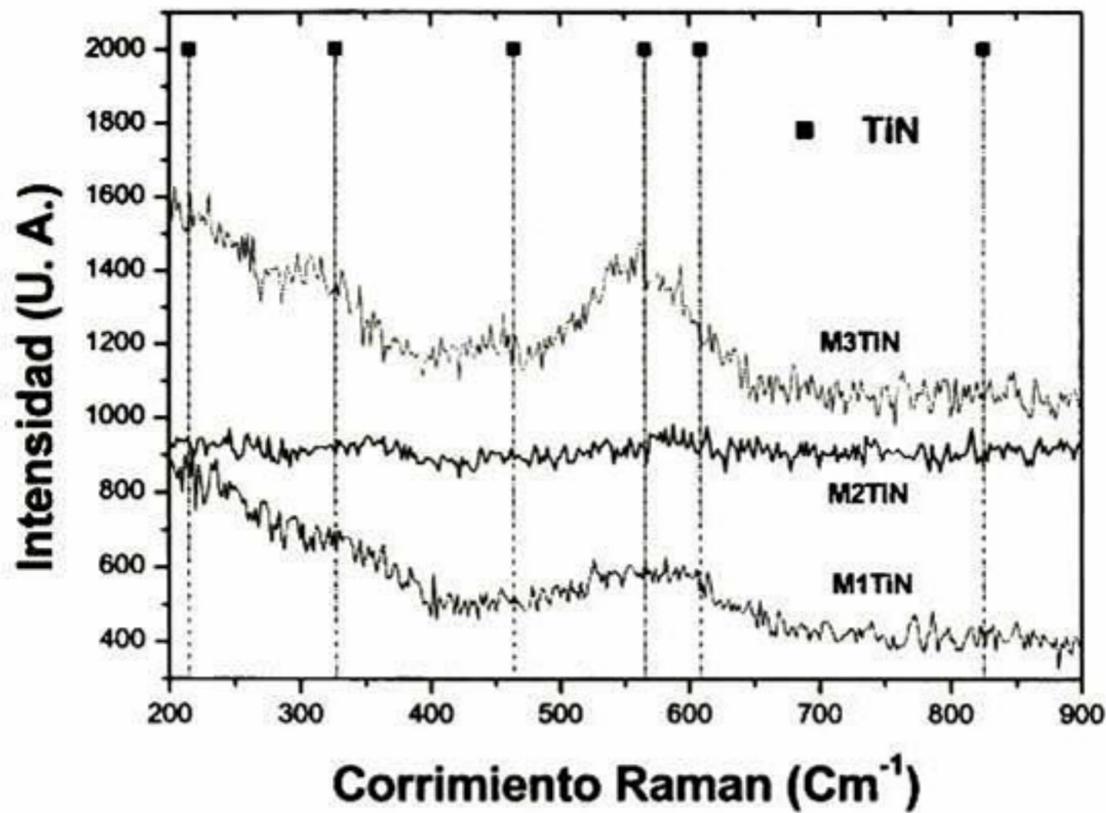


Fig. 5 5 Espectro Raman de las tres muestras, donde se vario el flujo de N_2 .

En la Fig. 5.6 se muestra el espectro Raman del comportamiento que presento la muestra M3TiN al someterse a un tratamiento térmico en aire a una temperatura de $500^{\circ}C$ durante una hora y posteriormente volver a ser tratada térmicamente a $600^{\circ}C$ durante otra hora. La muestra M3TiN fue examinada por dispersión Raman a temperatura ambiente y también después del primer y segundo tratamiento térmico. Se puede apreciar que después del primer tratamiento térmico, empiezan a aparecer unos picos extras, los cuales pudimos identificar como óxidos de titanio (TiO_2) [84] y esto es debido a que el TiN se oxida a los $400^{\circ}C$. Al darle un segundo tratamiento térmico, se agudizaron los picos de TiO_2 y de TiN, y prácticamente el ruido que se presento en las primeras dos mediciones desapareció. Este es un comportamiento muy interesante que presenta el TiN, el cual a través de medidas realizadas por dispersión Raman, nos permite ir viendo su evolución. Después de los tratamientos térmicos, tenemos en lugar de una sola fase, dos fases presentes, lo cual para ciertas aplicaciones, podría ser muy útil y provechoso, sobre todo en aplicaciones ópticas de materiales dieléctricos compuestos.

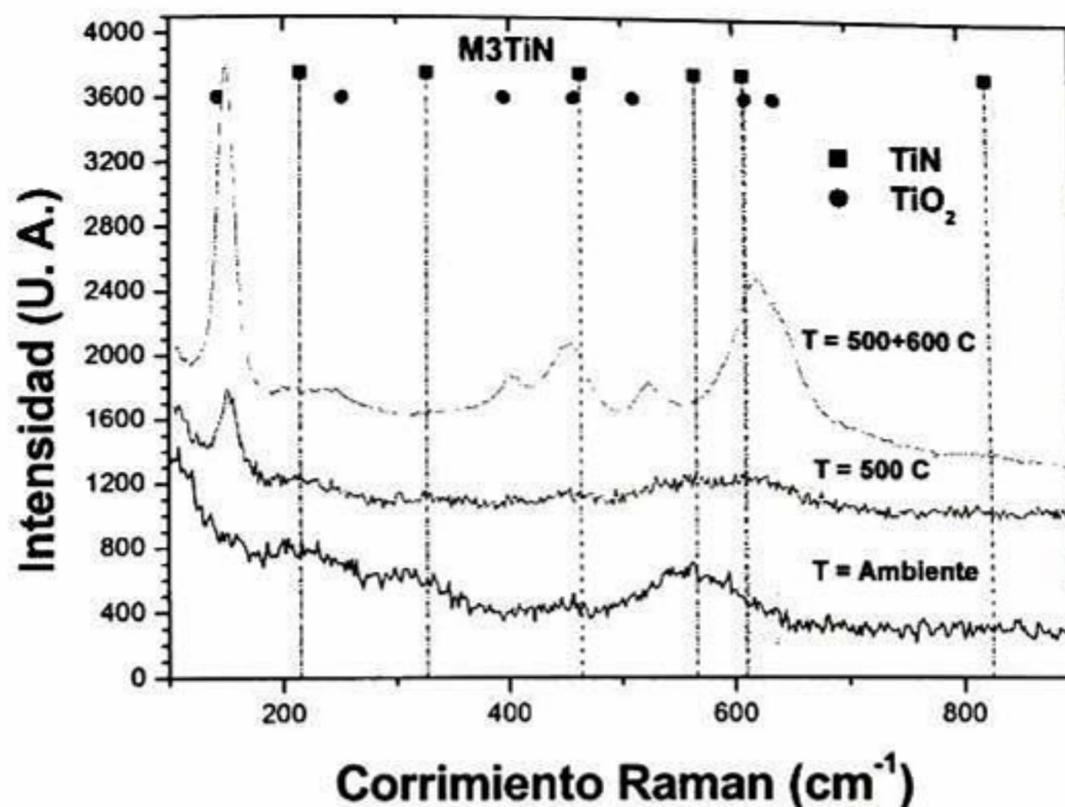


Figura 5.6 Espectro de dispersión Raman para la muestra M3TiN, la cual fue tratada térmicamente a 500 °C y 600 °C durante una hora en cada uno de los tratamientos térmicos.

5.2 Recubrimientos de TiN fabricados por arco eléctrico.

Ahora trataremos el caso de recubrimientos duros de TiN pero fabricados por la técnica de evaporación por arco eléctrico, donde el potencial de polarización aplicado al sustrato fue variado en el rango de 100 a 450 V [85]. La idea fundamental, es estudiar el efecto que el potencial de polarización provoca en la estructura y tamaño de grano, así como en la dureza de los recubrimientos. También comparar los valores de dureza obtenidos anteriormente por sputtering con los que se obtienen por arco eléctrico y ver si ambas técnicas de crecimiento dan resultados similares. El modelo del sistema de crecimiento es Multi-Arc PVD-011. A este sistema se le puede aplicar un potencial de polarización al sustrato hasta de 1 kV en corriente directa, además de una corriente entre 0 y 90 A sobre el blanco. La distancia máxima entre sustrato y blanco es de 30 cm. Para el crecimiento se utilizó un blanco de Ti y gases de N₂ y H₂ de alta pureza. Los sustratos empleados fueron obleas de silicio (111) con alta conductividad eléctrica. El potencial de polarización aplicado al sustrato fue el único parámetro que se varió (entre 100 y 450 V). La temperatura promedio de depósito de los recubrimientos fue de 400°C. El tiempo de crecimiento fue de una hora, obteniéndose recubrimientos con espesores de alrededor de 1 µm.

El difractograma mostrado en la Fig. 5.7 corresponde a las muestras de TiN crecidas con los diferentes potenciales de polarización aplicados al sustrato (100, 150, 300 y 450 V). Este patrón de difracción es mostrado en un rango entre 35.5 y 37.5°, donde aparece la fase cúbica δ -TiN cuya orientación preferencial es la dirección (111). Se puede apreciar un corrimiento claro del pico de difracción (111) respecto a una posición angular de referencia, observándose como el pico se aproxima a la línea de referencia a medida que se incrementa el potencial de polarización, además de la reducción del ancho del pico de difracción. Esta reducción lo que nos está indicando es que el tamaño de grano de los cristales de TiN aumenta con el potencial de polarización. Este corrimiento del pico de difracción (111) es debido a los esfuerzos intrínsecos generados por los diferentes potenciales de polarización. Se obtuvieron varios parámetros usando el método de Warren Averbach, los cuales son mostrados en la Tabla 3, donde L_A es factor de peso por área del tamaño cristalino, L_S , la pendiente del coeficiente de Fourier del tamaño cristalino, L_V , es el factor de peso por volumen de tamaño cristalino, L_{Sch} , tamaño cristalino a partir de la fórmula de Scherrer, $2\theta_{(111)}$ es la posición angular del pico (111), FWHM es la máxima mitad del ancho medio del pico de difracción y σ_S es el esfuerzo intrínseco. Los valores obtenidos del esfuerzo intrínseco corresponden a esfuerzos compresivos y están en el rango entre 1.98 y 5.9 GPa. El tamaño de grano cristalino se incrementa con el correspondiente incremento del potencial de polarización desde 12 hasta 24 nm.

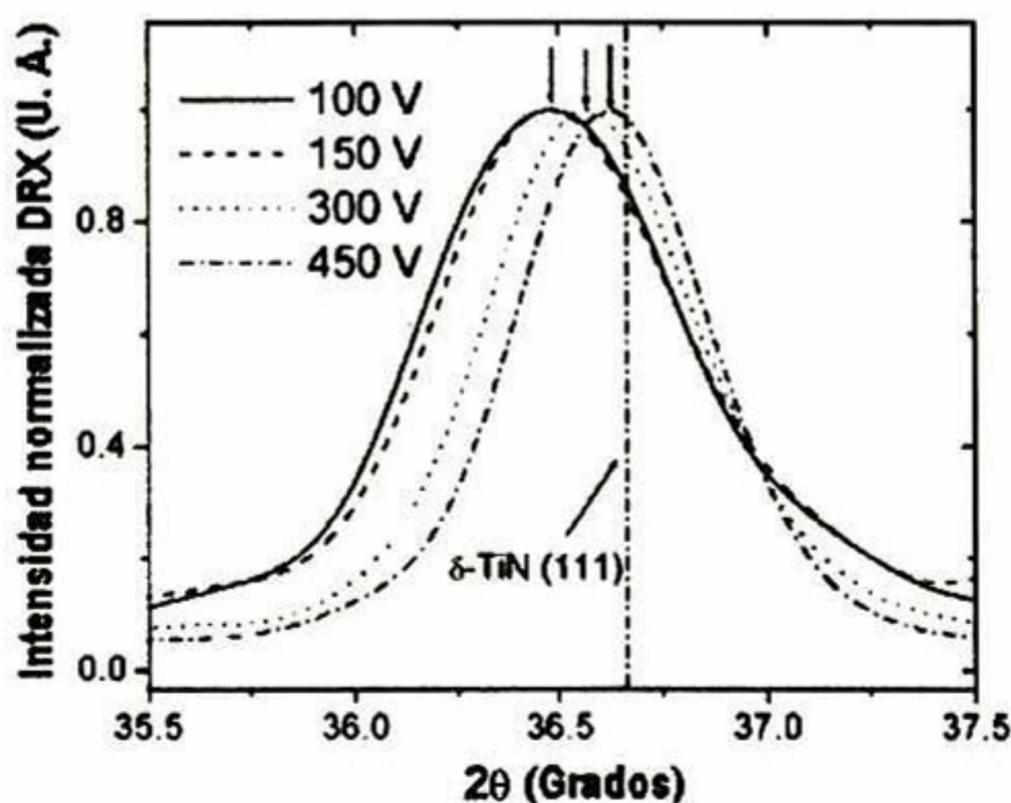


Fig. 5.7 Difractograma de las muestras obtenidas por Arco

Potencial de polarización (V)	Espesor (μm)	Razón de deposición (nm/min)	Tamaño Cristalino (nm)				$2\theta_{(111)}$ (Grados)	FWHM (Grados)	σ_s (GPa)
			L_A	L_S	L_V	L_{Sch}			
100	0.55	9.20	12.1	12.2	10.4	12.1	36.458	0.547	-5.86
150	0.57	9.50	15.5	15.7	12.6	13.6	36.464	0.449	-5.68
300	1.05	17.50	18.9	19.3	14.6	14.6	36.546	0.386	-3.37
450	1.22	20.30	23.6	24.1	17.6	16.0	36.595	0.318	-1.99

Tabla 3. Parámetros obtenidos por el método de Warren-Averbach, además de espesores y esfuerzos intrínsecos.

La distribución de tamaño cristalino normalizado como función del tamaño cristalino es mostrado en la Fig. 5.8 para los diferentes potenciales de polarización. Cuando el potencial de polarización es incrementado se produce un mayor tamaño cristalino con una amplia distribución. Este comportamiento es debido a que el aumento del potencial de polarización incrementa también la energía cinética y el flujo de los iones que se impactan sobre el sustrato. Al incrementarse la energía cinética de los átomos que llegan al recubrimiento, se acelera el crecimiento de los cristales de TiN, debido a que los átomos del recubrimiento adquieren la energía necesaria para moverse hacia sitios de menor energía de la red cristalina. Por otro lado, el aumento del flujo de iones sobre el recubrimiento también aumenta la razón de crecimiento de la capa de TiN.

Considerando que la profundidad de la huella con indentación Vickers tiene una relación de 1/7 de la longitud de la diagonal, en todos los casos medidos la profundidad de la deformación plástica fue menor al espesor del recubrimiento. Por ello, el comportamiento de la dureza de los recubrimientos de TiN en función del potencial de polarización es mostrado en la Fig. 5.9. Los valores de dureza decrecen de 25.5 ± 2.0 a 15.6 ± 2.3 GPa cuando el potencial de polarización se incrementa de 100 hasta 450 V. De acuerdo a estos resultados, el recubrimiento más duro de TiN es el que tiene el tamaño de grano cristalino mas pequeño y los mayores esfuerzos intrínsecos. En la mayoría de los materiales, incluyendo metales y cerámicos quebradizos, la dureza se

incrementa con la disminución del tamaño de grano. Este comportamiento, ya fue tratado en el capítulo cuatro de esta tesis, y quien lo describió fue Hall – Petch [86,87]. Sin embargo, se ha reportado que esta relación no trabaja propiamente para algunos materiales [88], donde un ablandamiento (efecto inverso al de Hall – Petch) con la disminución del tamaño de grano es observado. No obstante, en nuestro caso se encontró que la dureza de los recubrimientos de TiN siguen un comportamiento similar al que predice Hall – Petch, cuya relación es la siguiente:.

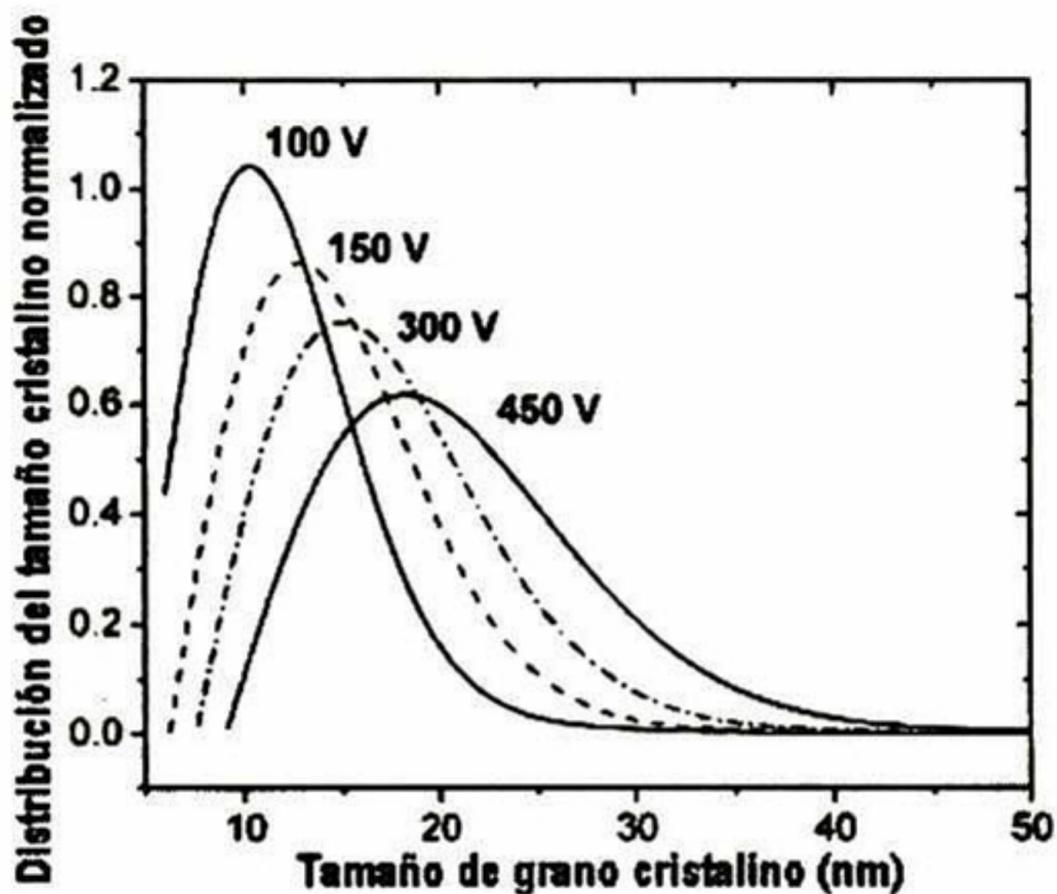


Fig. 5.8 Distribución de tamaño de grano como función del potencial de polarización.

$$H = H_0 + \frac{k}{\sqrt{L}}$$

donde H_0 ($= -12.01$ GPa) y k ($= 128.04$ GPa / $\text{nm}^{-1/2}$) son los parámetros de ajuste. El incremento de la dureza con la disminución del tamaño de grano es bien descrito por la relación de Hall – Petch y este fue explicado por el amontonamiento de dislocaciones sobre las fronteras de grano [89]. Para tamaños de grano cristalinos del TiN de aproximadamente 10 nm, las dislocaciones en los cristales son escasas, así que una frontera de grano limitada resbaladiza determina la dureza y la deformación del material.

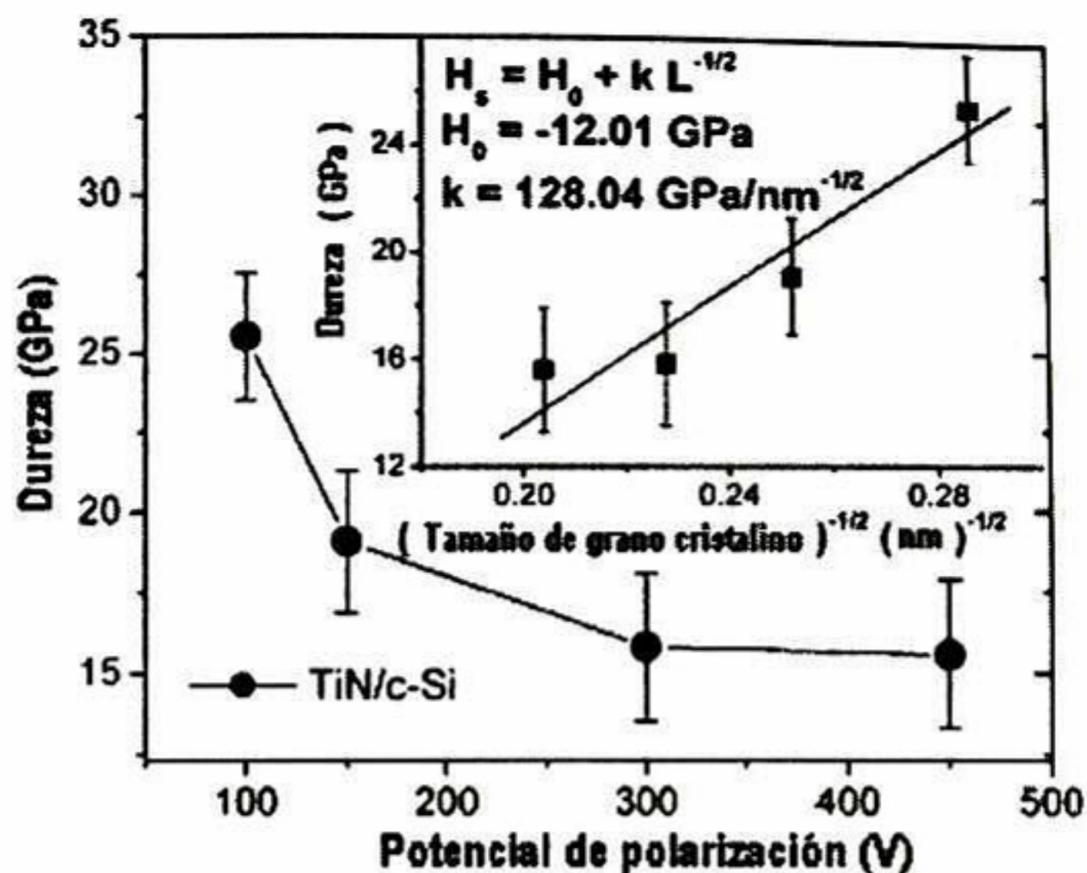


Fig. 5.9 Dureza como función del potencial de polarización.

De acuerdo a los resultados obtenidos de dureza por las dos técnicas de crecimiento mencionadas anteriormente, vemos que en términos generales ambos resultados coinciden. Ambas técnicas presentan procesos físicos diferentes en su funcionamiento, pero el resultado a final de cuenta es un recubrimiento duro con buenas propiedades mecánicas. Las muestras crecidas por sputtering presentaron valores un poco más bajos de dureza Vickers que las muestras crecidas por arco eléctrico, a pesar de que el tamaño de grano fue mas pequeño en ellas. Sin embargo, las muestras crecidas por arco eléctrico solo presentaron una sola fase cristalina bien definida (TiN), mientras que las otras muestras presentaron dos fases cristalinas (TiN y Ti), además de que la mayoría de los esfuerzos presentes en las muestras crecidas por la técnica de sputtering son esfuerzos de tensión muy fuertes, cuyos valores están entre 11.24 y 1.22 GPa para las dos primeras muestras, mientras que la tercer muestras, presenta esfuerzos de compresión muy bajos 0.28 GPa (comparado con los obtenidos por arco eléctrico).

5.3 Incorporación de aluminio a la fase de TiN

En esta serie de recubrimientos, se estudiará el efecto que la temperatura del sustrato tiene sobre las propiedades mecánicas y estructurales de los recubrimientos de (Ti,Al)N fabricados por co-erosión catódica reactiva por radiofrecuencias (sputtering rf). Además se estudiarán los efectos que produce la incorporación de aluminio a la fase de TiN. Se utilizaron como sustratos obleas de silicio con orientación (100). La técnica de co-erosión catódica es muy versátil, ya que permite variar la composición química de los recubrimientos fácilmente.

En esta serie, se fabricaron cuatro muestras, llamadas M1, M2, M3 y M4. Las muestras M1 y M2 tienen en común que se fabricaron utilizando como blanco una pastilla de Ti puro de 5.0 cm de diámetro. M1 fue depositada a temperatura de sustrato ambiente, y M2 a 150°C. M3 y M4 fueron depositadas utilizando como blanco una pastilla de Ti puro de 5.0 cm de diámetro sobre la cual se coloca una lámina de aluminio que cubre un 20% del área efectiva del blanco. El incremento de la temperatura del sustrato se logra por medio de una resistencia eléctrica colocada en contacto con el sustrato, a la cual se le hace pasar una corriente controlada automáticamente por un circuito electrónico. La potencia de radiofrecuencias empleada fue de 180 W. La presión del gas de argón fue de 9 mTorr y la del gas de nitrógeno fue de 1 mTorr. El crecimiento se realizó durante tres horas, manteniendo fija la distancia sustrato blanco en 5 cm. Los parámetros experimentales de la evaporación son listados en la tabla 4.

Muestra	Blanco (Área efectiva)	Temperatura del sustrato (°C)	Tiempo de crecimiento (Hr)
M1	100% Titanio	25	3
M2	100% Titanio	150	3
M3	80 % Titanio - 20% Aluminio	25	3
M4	80 % Titanio - 20% Aluminio	150	3

Tabla 4. Parámetros empleados en los recubrimientos de TiN y (Ti,Al)N sobre los cuatro sustratos de silicio.

En la Fig. 5.10 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las muestras crecidas con blancos de Ti. En el difractograma inferior, correspondiente a la muestra M1, se identifican las fases cristalinas fcc-TiN (JADE PDF-card # 38-1420) y la hcp α -Ti (JADE PDF-card # 44-1294) [90]. Se observa que la relación de intensidades de los picos de difracción de α -Ti y TiN no siguen la relación de los polvos, por lo que estos cristales tienen orientaciones cristalinas preferenciales. Al incrementar la temperatura del sustrato, muestra M2, se obtiene un patrón de difracción donde solo se identifican picos de la fase TiN. Las muestras M1 y M2 fueron depositadas usando blancos de Ti puro, por lo que se esperan obtener solo fases de α -Ti y/o TiN. De acuerdo con los resultados de composición química obtenidos por SEM-EDS, las muestras M1 y M2 tienen aproximadamente el 50:50 en porcentaje atómico de Ti y de N (ver Tabla 5 más adelante). El incremento de la temperatura de sustrato parece inhibir la formación de cristales de α -Ti, favoreciendo la formación de la fase TiN. Este comportamiento puede explicarse por una extrapolación a 150°C del diagrama de fases en equilibrio del sistema binario Ti-N, que indica que para proporciones de aproximadamente 50:50 en porcentaje atómico de Ti:N, la fase más estable es TiN para temperaturas de 500°C y superiores [91]. Se aplicó el modelo de Warren-Averbach para la estimación del tamaño de grano promedio de los cristales en ambos difractogramas, obteniéndose para M1 tamaños de grano promedios de 4.6 ± 0.6 nm (TiN), y 14.1 ± 3.9 nm (α -Ti). Para la muestra M2 los granos de TiN tienen un tamaño promedio de 7.2 ± 1.1 nm. Estos cálculos se realizaron aplicando el programa de cómputo WinFit versión 1.2.1 [92].

En la Fig. 5.11 se presentan los difractogramas de las muestras M3 y M4, las cuales fueron depositadas a partir de un blanco de Ti con una pequeña cantidad de aluminio adherida en el centro del blanco. La muestra M3 presenta los picos característicos de la fase de AlN (111), (220) y (311), corridos ligeramente hacia menores valores de 2θ (mayores distancias interplanares) respecto a las posiciones de referencia (JADE PDF-card # 25-1495).

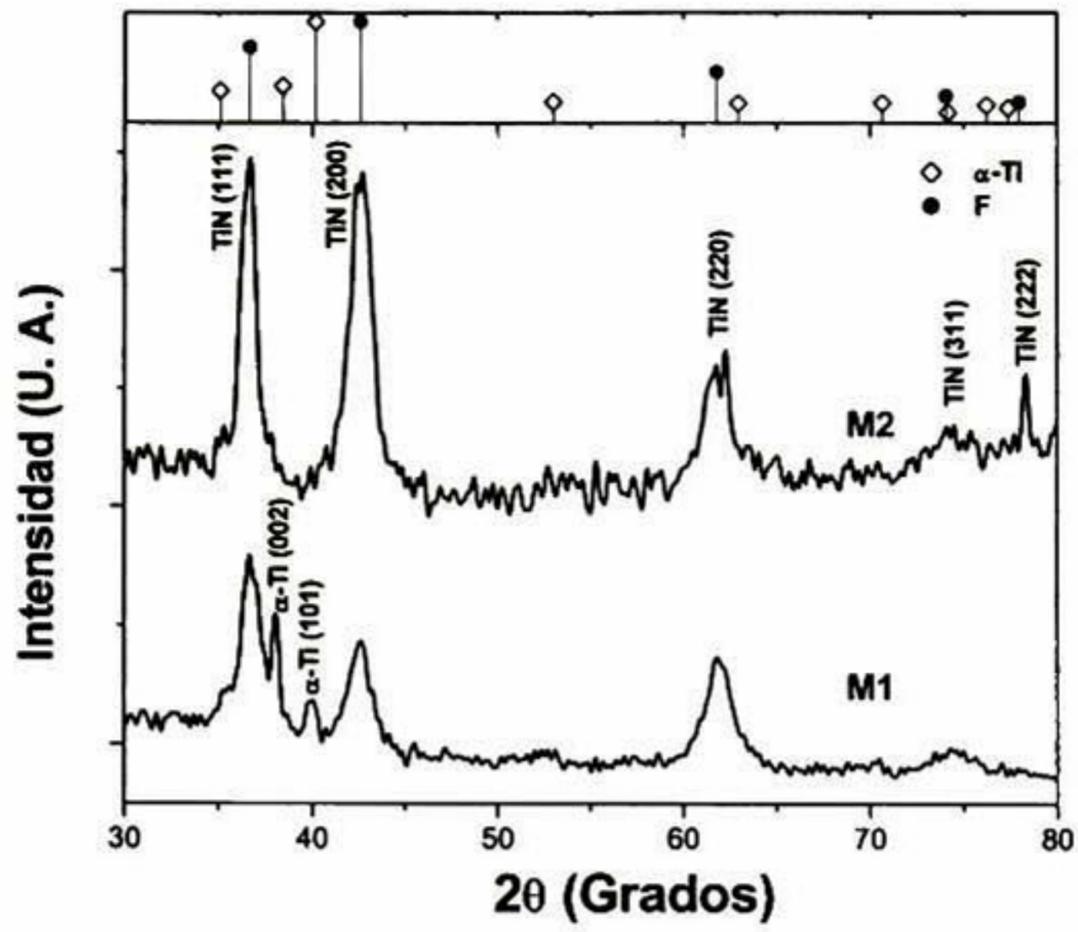


Fig. 5.10 Patrones de difracción de las muestras M1 y M2.

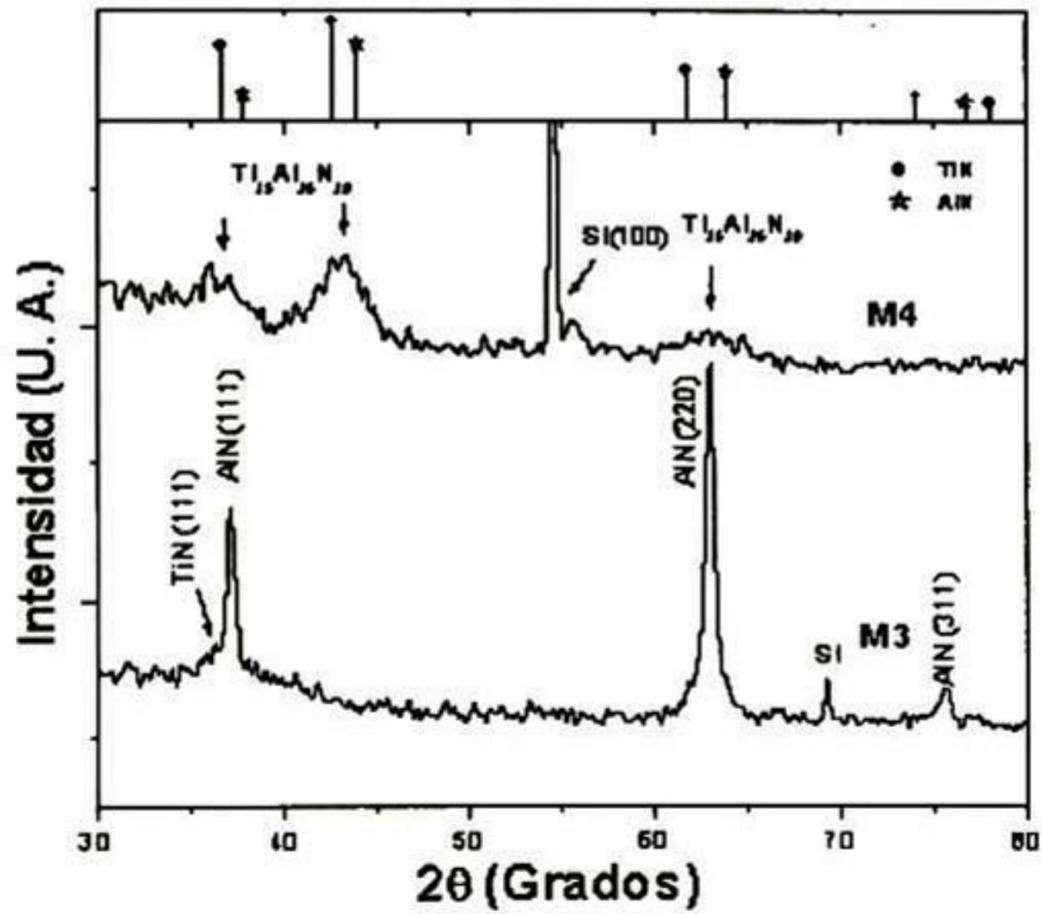


Fig. 5.11 Patrones de difracción de las muestras M3 y M4.

Los esfuerzos intrínsecos aumentan la distancia entre los planos atómicos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra, y aparecen durante el proceso de depósito del recubrimiento. Estos esfuerzos pueden ocurrir a partir de dislocaciones, las cuales pueden hacer que una parte de la estructura cristalina se deslice relativamente a una posición vecina. Cuando el esfuerzo supera un valor crítico, las dislocaciones existentes se mueven y producen una microdeformación adicional a la estructura. También estos esfuerzos pueden ocurrir como consecuencia de diferencias en el coeficiente de expansión térmica del recubrimiento y el sustrato a altas temperaturas de deposición, además de los gradientes térmicos formados. Así los esfuerzos generados pueden ser de tensión o compresión. Las regiones con altos esfuerzos intrínsecos pueden ser encontradas en los recubrimientos debido a discontinuidades en el crecimiento. En la base de los picos puede observarse un pico ancho de baja intensidad que asociamos a la presencia de nanocristales de TiN. Del ajuste de este patrón de difracción al modelo WA se hace claro que la muestra M3 es un material compuesto (o compósito) formado por las fases AlN y TiN, con tamaños de grano de 14.3 ± 2.6 nm y 2.9 ± 0.3 nm, respectivamente. Al igual que las muestras M1 y M2, la muestra M3 presenta un difractograma con orientaciones cristalinas preferenciales, que no permiten la aparición de los picos de AlN (200) y TiN (200), los cuales corresponden a los picos más intensos en muestras en polvo. Finalmente, se presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra M4. Solo se observan picos angostos debidos al sustrato de silicio, y tres picos muy anchos y de baja intensidad que aproximadamente coinciden con las posiciones de los picos de difracción de rayos X (111), (200) y (220) tanto de TiN como de AlN. La proximidad de las posiciones de los picos de difracción de los cristales TiN y AlN (ambos de estructura cúbica centrada en las caras, fcc) es debida a que los valores de sus constantes de red son próximos: 4.24173 y 4.0450 Å, respectivamente. Aplicando el modelo WA se deduce que el material esta formado por pequeños cristales de tamaño de grano promedio de 3.0 ± 0.3 nm. El material obtenido presenta una fase cúbica tipo fcc con constante de red de 4.194 Å, valor intermedio entre los correspondientes a TiN y AlN. Esta estructura es una fase ternaria (Ti,Al)N, que de acuerdo a la composición deducida por SEM-EDS tiene la fórmula estequiométrica $Ti_{35}Al_{26}N_{39}$.

La Fig. 5.12 muestra el ajuste de forma de línea realizado para el patrón de difracción de rayos X de la muestra M1, donde se utilizó el programa de computo WinFit. Utilizando el método de Warren-Averbach, se realizó el ajuste de los datos experimentales, donde la función

Pearson VII fue utilizada para eliminar la contribución de la línea Cu-K α_2 , y el fondo se eliminó utilizando un ajuste a una línea recta. Para el cálculo de tamaño de grano se hace además una corrección del error en el ensanchamiento instrumental.

El efecto de la temperatura de sustrato influye tanto en el espesor, la estructura, como en la dureza de la serie de cuatro muestras. Se observa que al incrementar la temperatura de sustrato, incrementa el valor de la dureza del sustrato y disminuye el espesor del recubrimiento, ver Tabla 5. Para la determinación de la dureza de los recubrimientos sobre sustrato de Si se realizaron indentaciones Vicker aplicando cargas con valores de 10, 25, 50, 100, 200 y 300 gf (0.098, 0.245, 0.49, 0.98, 1.96 y 2.94 Newton (N) respectivamente). Para cada carga aplicada se hicieron promedios estadísticos a partir de varias indentaciones, y las diagonales de cada huella producida fueron medidas por microscopía electrónica de barrido. A partir de estas diagonales podemos calcular la dureza (H_v) del compuesto empleando la fórmula:

$$H_v = \frac{1.8544 * P}{d^2}$$

donde P es la carga aplicada (en Kgf) y d es el promedio de la longitud de las dos diagonales (en mm). El rango de cargas aplicadas permite obtener una gráfica de dureza en función de la penetración relativa del indentador. En la Fig. 5.13 se observa un comportamiento de la muestra M2 de dureza de compuesto versus profundidad relativa en forma de “rodilla”, donde la curva tiende al valor de la dureza del recubrimiento para valores bajos de carga, y al del sustrato para las mayores cargas. Para la determinación de la dureza del recubrimiento, eliminando el efecto del sustrato, se aplicó el modelo de dureza basado en el trabajo de indentación (descrito anteriormente).

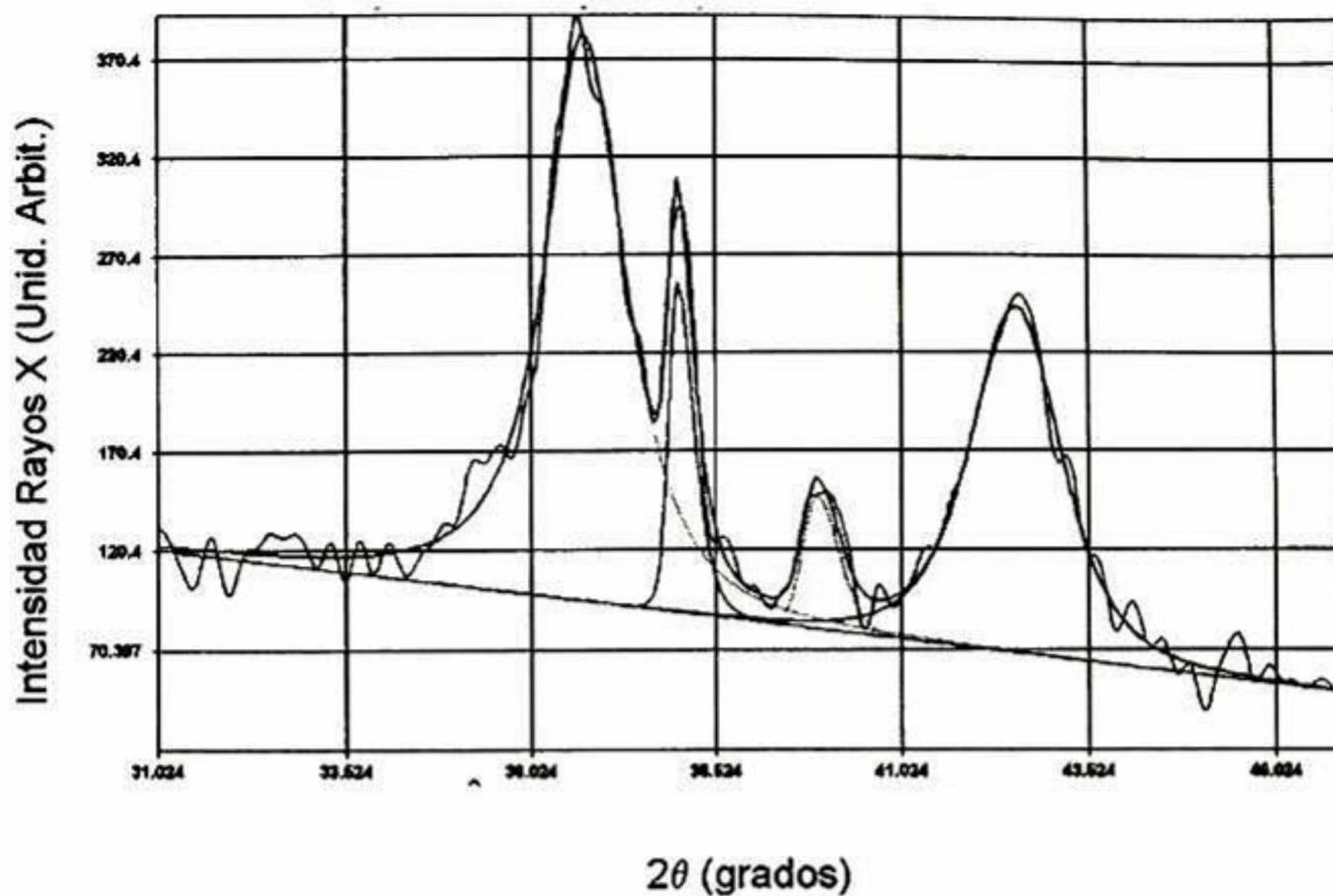


Fig. 5.12 Ajuste hecho por el modelo de Warren-Averbach.

El incremento en la dureza puede explicarse considerando tanto los valores de dureza obtenidos, Tabla 5, como los patrones de difracción de rayos X de las muestras, Figs. 5.10 y 5.11. Debido al pequeño espesor de las muestras, del orden de un micrómetro, y a que el sistema de indentación solo permite aplicar cargas mínimas de 10 gf, no fue posible extender el rango de cargas aplicadas a valores pequeños. Estas limitantes no permitieron obtener ajustes más precisos de la dureza vs. profundidad relativa para los recubrimientos estudiados. Por esta razón en los resultados mostrados a continuación el margen de error es grande, por lo que la interpretación que haremos tiene un carácter de comparativo (valores relativos). En el primer caso, la dureza de las muestras aumenta de 1.92 ± 1.22 (para M1) a 9.92 ± 0.1 GPa (para M2) cuando se incrementa la temperatura de sustrato de temperatura ambiente a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este aumento es debido a la desaparición de la fase α -Ti, observándose solo la presencia de TiN en la muestra con mayor temperatura de sustrato. El TiN es un material con dureza típica aproximada de 30 GPa (10), valor mucho mayor que la del Ti con solo 2.5 GPa. Para el segundo caso, el cambio de la temperatura de sustrato lleva a valores de dureza de 4.0 ± 0.64 GPa para la muestra a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (M3), a 10.83 ± 1.32 GPa para la muestra crecida a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (M4). En la muestra M3 se presentan las fases AlN y TiN, donde la dureza reportada de AlN es de 11.8 GPa [11], menor que la de TiN. Al

aplicarle una temperatura al sustrato de 150°C. Estas dos fases desaparecen, obteniéndose una sola fase ternaria con tamaño de grano muy pequeño y más dura que la muestra M3. El espesor de las muestras también se ve afectado por la temperatura de sustrato, observándose que las muestras con mayor temperatura tienen menores espesores. La Fig. 5.14 muestra las imágenes de las huellas de indentación de las cuatro muestras obtenidas por microscopía electrónica de barrido, a las cuales se les aplicó la carga máxima de 300 gf: Muestras (a) M1, (b) M2, (c) M3, y (d) M4.

Muestra	Dureza (GPa)	Espesor (μm)	Tamaño de Grano (nm)	N (at. %)	Al (at. %)	Ti (at. %)
M1	1.92 ± 1.22	1.603	4.6 ± 0.6 (TiN),	49.27	0	50.73
M2	9.92 ± 0.1	1.158	14.1 ± 3.9 (α -Ti)	48.17	0	51.83
M3	4.0 ± 4.7	1.74	7.2 ± 1.1 (TiN)	44.2	35.16	20.64
M4	10.83 ± 1.32	0.90	2.9 ± 0.3 (TiN),	39.46	25.97	34.57

Tabla 5. Resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización para todas las muestras

En todas las muestras se aprecia una fractura que se propaga a partir de los vértices de la deformación plástica dejada por el indentador Vickers. El recubrimiento de la muestra M1 presenta baja adherencia con el sustrato, ya que como puede apreciarse en 5(a), el recubrimiento es prácticamente desprendido del sustrato, esto se obtiene incluso para menores cargas aplicadas. La temperatura mejora la adherencia del recubrimiento, tal y como se ve en la imagen 5(b). La incorporación de aluminio en el recubrimiento mejora la adherencia con el sustrato y está aun más con el incremento de temperatura (imágenes 5(c) y 5(d)).

En la Fig. 5.15 se presentan las imágenes de la micro-estructura de las muestras (a) M1, (b) M2 y (c) M3 con 35,000 ampliificaciones, y (d) M4 con 65,000 ampliificaciones, obtenidas por microscopía electrónica de barrido. La imagen 5.15(a) que corresponde a una mezcla de TiN con α -Ti, muestra una superficie con pequeños granos de tamaño del orden de una décima de micró--

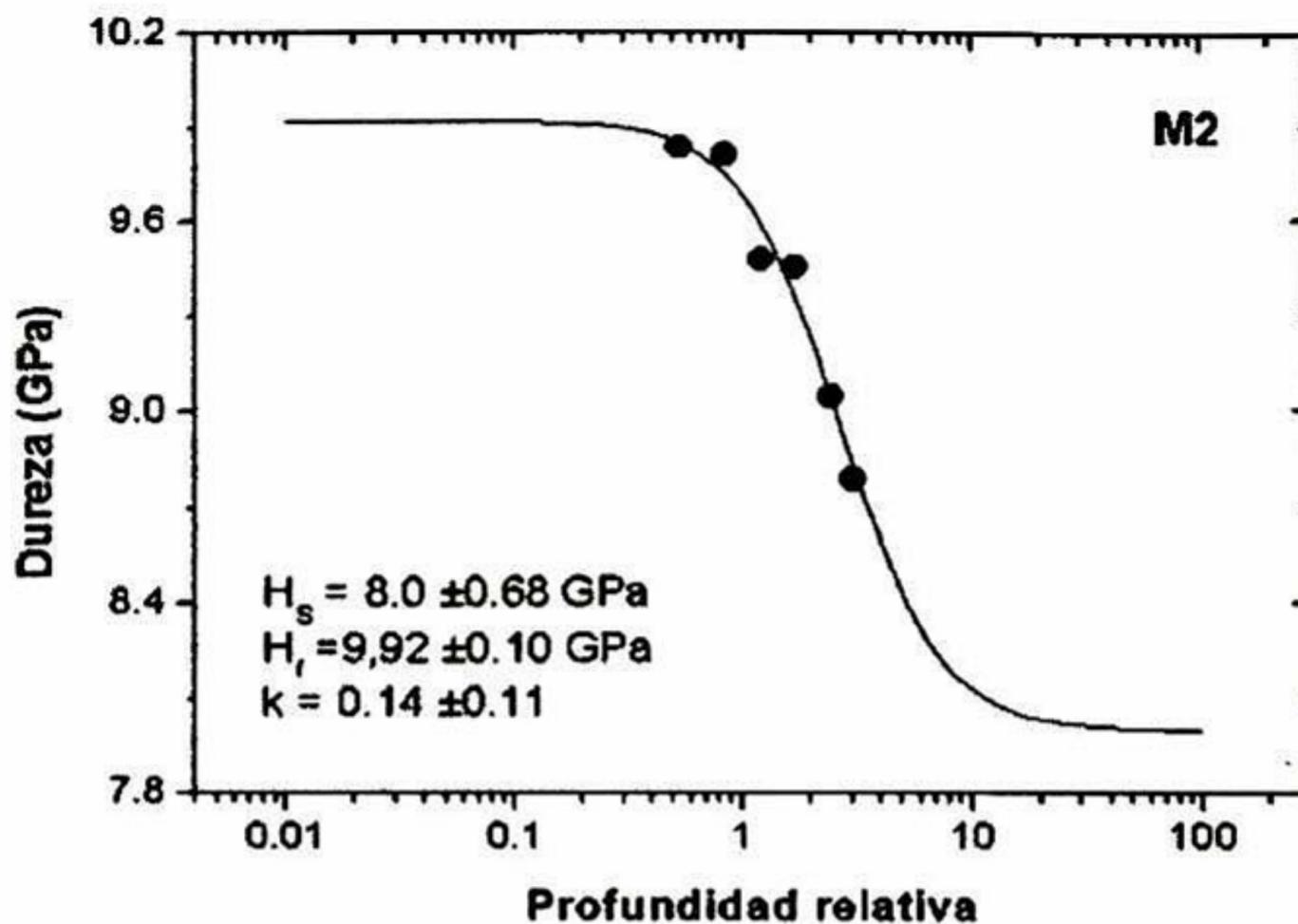


Figura 5.13. Gráfica de dureza del compuesto recubrimiento de TiN/c-Si en función de la profundidad relativa de la huella para la muestra M2. En la figura se da los valores de dureza del recubrimiento H_f , del sustrato H_s y de k .

metro, con forma piramidal. Así mismo, se observan algunos granos de forma irregular de color ligeramente más claro. Los primeros corresponden a aglomerados de cristales de TiN con orientación preferencial (111), y los granos irregulares de mayor tamaño deben corresponder a agregados de cristales de α -Ti que aparecen sin orientación preferencial.

La imagen 5.15(b) corresponde a TiN, mostrando granos con tamaño de varias décimas de micrómetro en forma de prismas rectangulares. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, estos prismas son aglomerados de cristales de TiN con orientación cristalográfica azarosa y una ligera orientación hacia la dirección cristalina (111). En la imagen 5.15(c) se observan aglomerados de estructuras piramidales que pueden corresponder a cristales de AlN orientados en la dirección (111). Se pueden observar, en menor proporción, estructuras irregula---

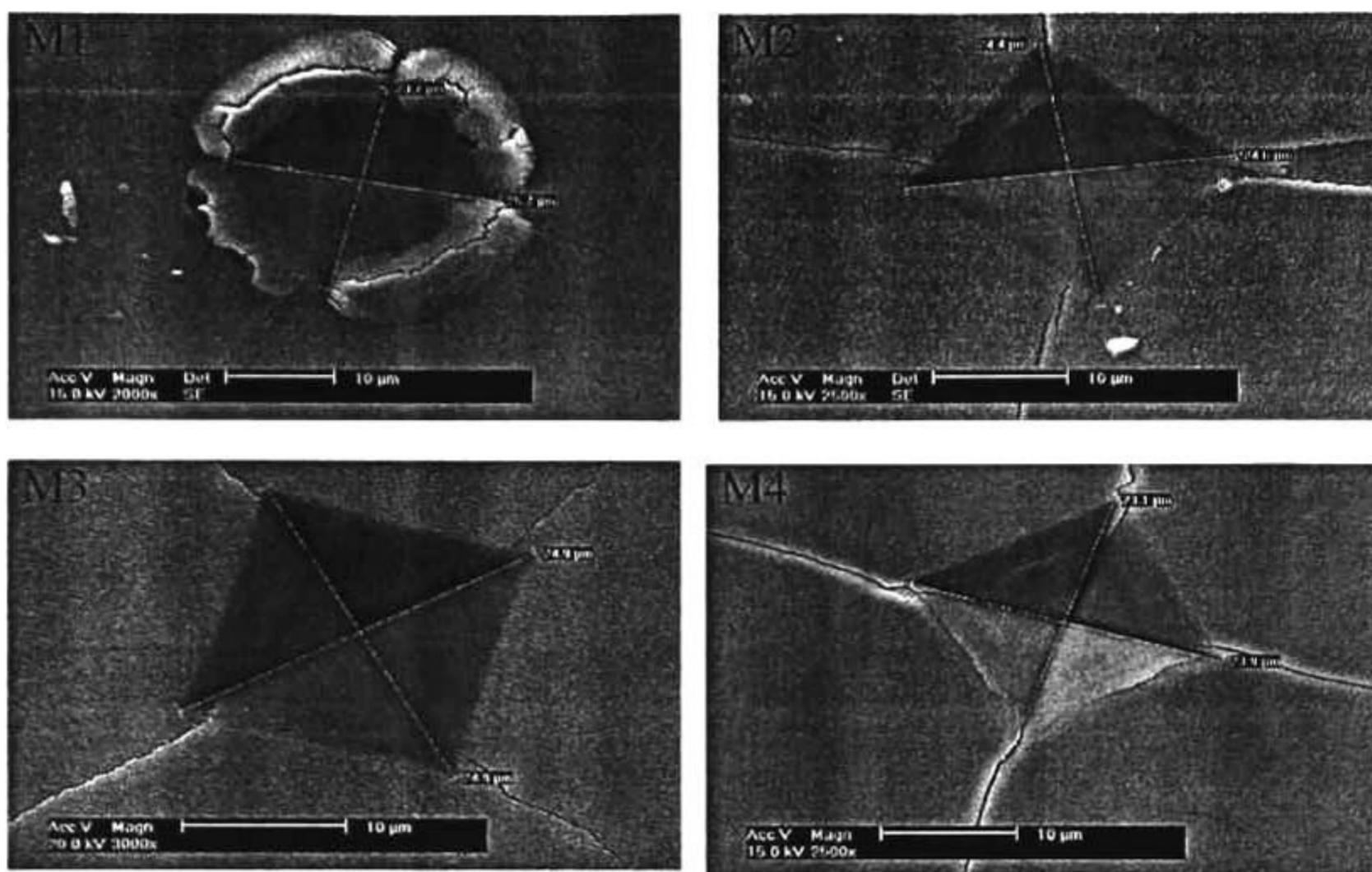


Figura 5.14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la huellas de indentación de las muestras (a) M1, (b) M2, (c), M3, y (d) M4, a las cuales se les aplicó una carga de 300 gf. En estas figuras se observa la adherencia de los recubrimientos sobre el sustrato de Si.

res de color más oscuro que pueden corresponder a la fase amorfa o nanocristalina de TiN, de acuerdo con los resultados mostrados en la Fig. 5.11. En la imagen 5.15(d) se presenta la micrografía de la fase ternaria $Ti_{35}Al_{26}N_{39}$ y en ella se observa que el efecto de la temperatura que difiere de los aglomerados de pequeñas pirámides de la muestra M3. La muestra ahora es una fase uniforme manifestándose como agregados de granos muy pequeños, los cuales pueden apreciarse muy ligeramente.

En otra serie, se estudió la estructura, morfología superficial y propiedades mecánicas de películas amorfas de TiAlN fabricadas por erosión catódica reactiva por radiofrecuencias, variando la razón P_N/P_{Ar} , haciendo énfasis en el estudio de la formación de enlaces entre los elementos de Ti, Al y N. Estos recubrimientos de TiAlN fueron depositados a temperatura ambiente sobre sustratos de acero y de vidrio Corning utilizando un blanco de titanio-aluminio en una razón de Ti:Al de 40:60 en porcentaje atómico. El blanco utilizado tiene un área de 5.07 cm^2 , y en él se encuentran presentes las fases δ -titanio (hexagonal), α -titanio (cúbico), Al (cúbico) y -

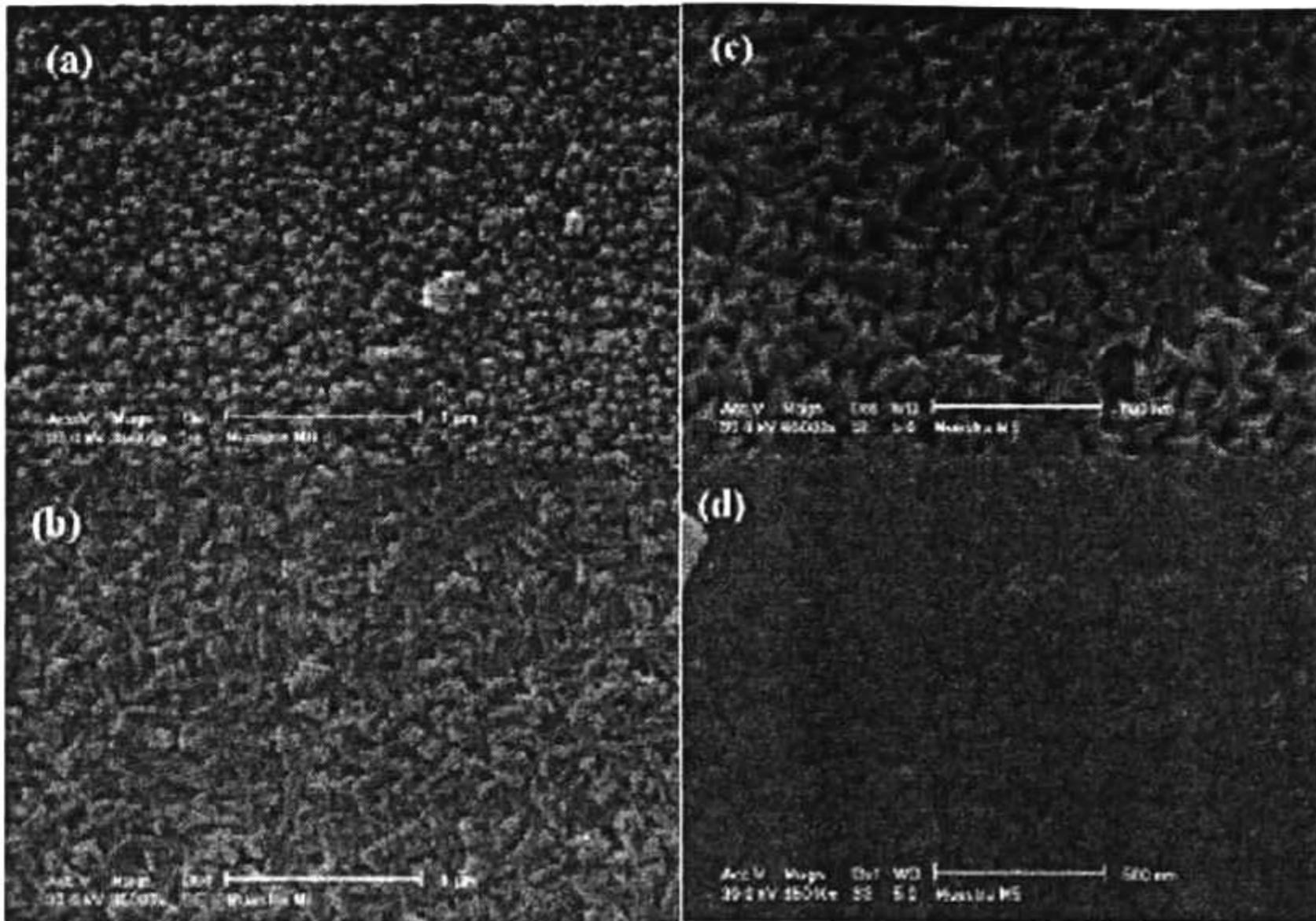


Figura 5.15. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de las muestras (a) M1, (b) y (c) M3 M2 con 35,000 ampliificaciones y (d) M4, con 65,000 ampliificaciones.

Al_3Ti (cúbico). Para el crecimiento de las películas se utilizó un sistema de erosión catódica por radiofrecuencias, asistido por magnetrón, modelo CrC-100 sputtering System. Se realizó una pre-erosión durante 10 minutos con el fin de remover contaminantes adsorbidos en la superficie del sustrato, aplicando una potencia de radiofrecuencias de 120 W, y manteniendo cubierto el sustrato con un obturador. Posteriormente, se remueve el obturador y, durante 15 minutos, se deposita una capa metálica de Ti-Al con el fin de tener una capa metálica de acoplamiento con el sustrato. El crecimiento de la película de TiAlN se inicia cuando el gas de nitrógeno es introducido. Las películas de TiAlN se evaporaron siguiendo dos métodos diferentes, manteniendo una presión parcial de argón de 7.0 mTorr.

1) Método continuo, donde se introduce un flujo constante de nitrógeno que define una presión parcial de nitrógeno con valores de 0, 1.0, 2.0 y 3.0 mTorr.

2) Método pulsado, que consiste en introducir un flujo de nitrógeno hasta alcanzar una presión parcial de 33.0 mTorr, aproximadamente en 45 segundos, para posteriormente suspender el suministro de nitrógeno. Con esto, en la cámara se tiene una mezcla de argón-nitrógeno variable. Este pulso se repite periódicamente por intervalos de 10.0, 15.0 y 20.0 minutos.

En la Tabla 6 se listan los parámetros de fabricación de cada una de las películas depositadas. Las primeras dos muestras MSN1 y MSN2 (MSN: Muestra sin nitrógeno), fueron crecidas sobre sustratos de acero y de vidrio Corning. MSN1 con una temperatura de sustrato 25 °C, y MSN2 a 180 °C. El segundo juego de muestras MC1-MC3 (MC: Método continuo) corresponde a las muestras evaporadas con una razón de presión parcial de nitrógeno a presión parcial de argón, P_N/P_{Ar} , de 0.43 (MC1), 0.29 (MC2) y 0.14 mTorr (MC3). Las muestras MP1-MP3 (MP: Método-Pulsado), se fabricaron con períodos de pulso de 10.0 (MP1), 15.0 (MP2) y 20.0 min. (MP3) con una razón P_N/P_{Ar} de 4.71.

En la Fig. 5.16 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las muestras a) MC1-MC3, y b) MP1-MP3. Las películas fueron analizadas sobre sustratos de acero, y en ninguno de los difractogramas se observaron picos de difracción debido a TiAlN, solo una señal de baja intensidad y extendida en una amplia región de 2θ que corresponde a una estructura amorfa. Las curvas presentadas muestran picos angostos de difracción que son debidos al sustrato de acero, los cuales cambian su intensidad por efecto de la diferencia de espesor de las películas. El comportamiento ascendente del difractograma de la muestra MC1 para bajos valores de 2θ es debido a la emisión del acero, que no es filtrada por el sistema de difracción de rayos X.

Muestra	Flujo de Nitrógeno	T _s (°C)	Tiempo (hr)	P _{Ar} (mTorr)	P _{N+Ar} (mTorr)
MSN1	0	25	1.5	7.0	7.0
MSN2	0	180	3	7.0	7.0
MC1	Continuo	25	1.5	7.0	10.0
MC2	Continuo	25	1.5	7.0	9.0
MC3	Continuo	25	6	7.0	8.0
MP1	Períodos de 10 minutos	25	5	7.0	40.0
MP2	Períodos de 15 minutos	25	6	7.0	40.0
MP3	Períodos de 20 minutos	25	5	7.0	40.0

Tabla 6. Aquí se muestran los parámetros de crecimiento empleados para las 8 muestras.

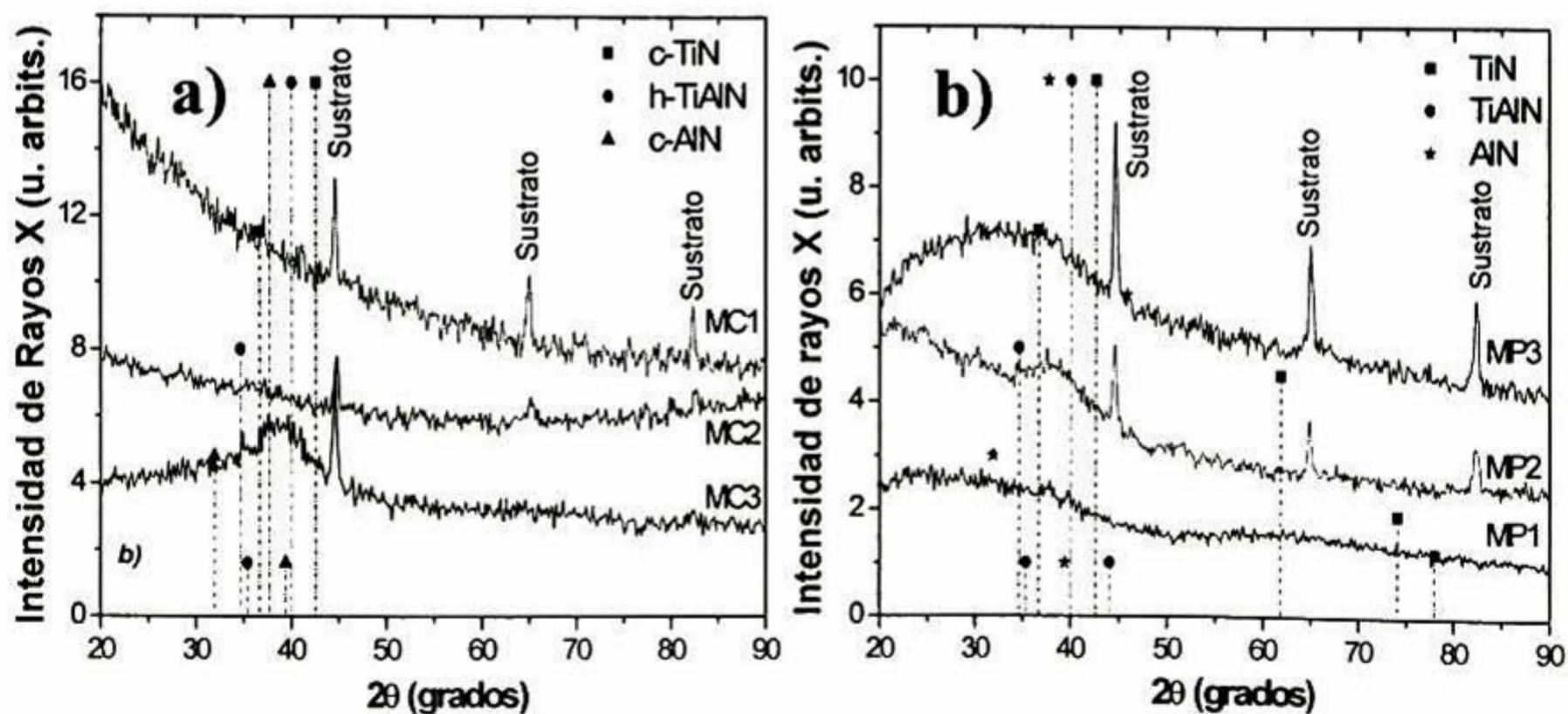


Figura 5.16. Espectro de difracción de rayos X de las muestras a) MC1-MC3, y b) MP1-MP3.

Las imágenes de morfología superficial de las muestras a) MC1, b) MC2, c) MC3, d) MP1, e) MP2 y f) MP3 se presentan en la Fig. 5.17, en un área de $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$ para una velocidad de barrido de 1.0 Hz. La escala vertical es la misma para todas las imágenes. El valor de la rugosidad cuadrática media (RMS) de cada una de las imágenes se encuentra en el rango de 2.0 a 4.9 nm, como se lista en la Tabla 7. En esta misma Tabla se presentan los resultados de composición química de cada una de las muestras obtenidas por EDS, donde se puede apreciar que conforme el contenido de nitrógeno va disminuyendo en cada muestra, la cantidad de aluminio se va incrementando considerablemente, al igual que el contenido de titanio, solo que este en menor cantidad. Así mismo, se muestra el valor de los espesores para cada una de las muestras, los cuales fueron obtenidos a partir de microscopía electrónica de barrido, donde las muestras fueron cortadas y colocadas dentro de la cámara en posición vertical (de canto) para poder encontrar la interfase sustrato-recubrimiento y así medirlo de manera más precisa. Para la medición de espesor usando el perfilómetro fue necesario erosionar químicamente las películas, para lo cual se probaron varios reactivos (HF, HCl, NaOH, y KOH), resultando que el KOH fue el que mejor funcionó. La película MC3 fue la que opuso mayor resistencia al ataque químico, seguida de las muestras crecidas con pulsos de nitrógeno. Las primeras dos muestras MSN1 y MSN2 fueron depositadas con cero flujo de nitrógeno y a dos diferentes valores de temperatura de sustrato, 25 y 180 °C, respectivamente.

En la Fig. 5.18 podemos apreciar las huellas hechas por el indentador Vicker para una carga aplicada de 300 gf (2.94 N), las cuales fueron obtenidas por microscopía electrónica de barrido para todas las muestras. En las dos primeras muestras se aprecia el efecto de la temperatura de sustrato, notándose que la muestra MSN1 crecida a 25 °C presento una superficie con muchas imperfecciones, poca adherencia y algunos aglomerados que influyeron principalmente en el valor de su dureza. De acuerdo a los resultados obtenidos por EDS, ver Tabla 7, vemos que la cantidad de Al y Ti depositada sobre el sustrato de acero no corresponde a

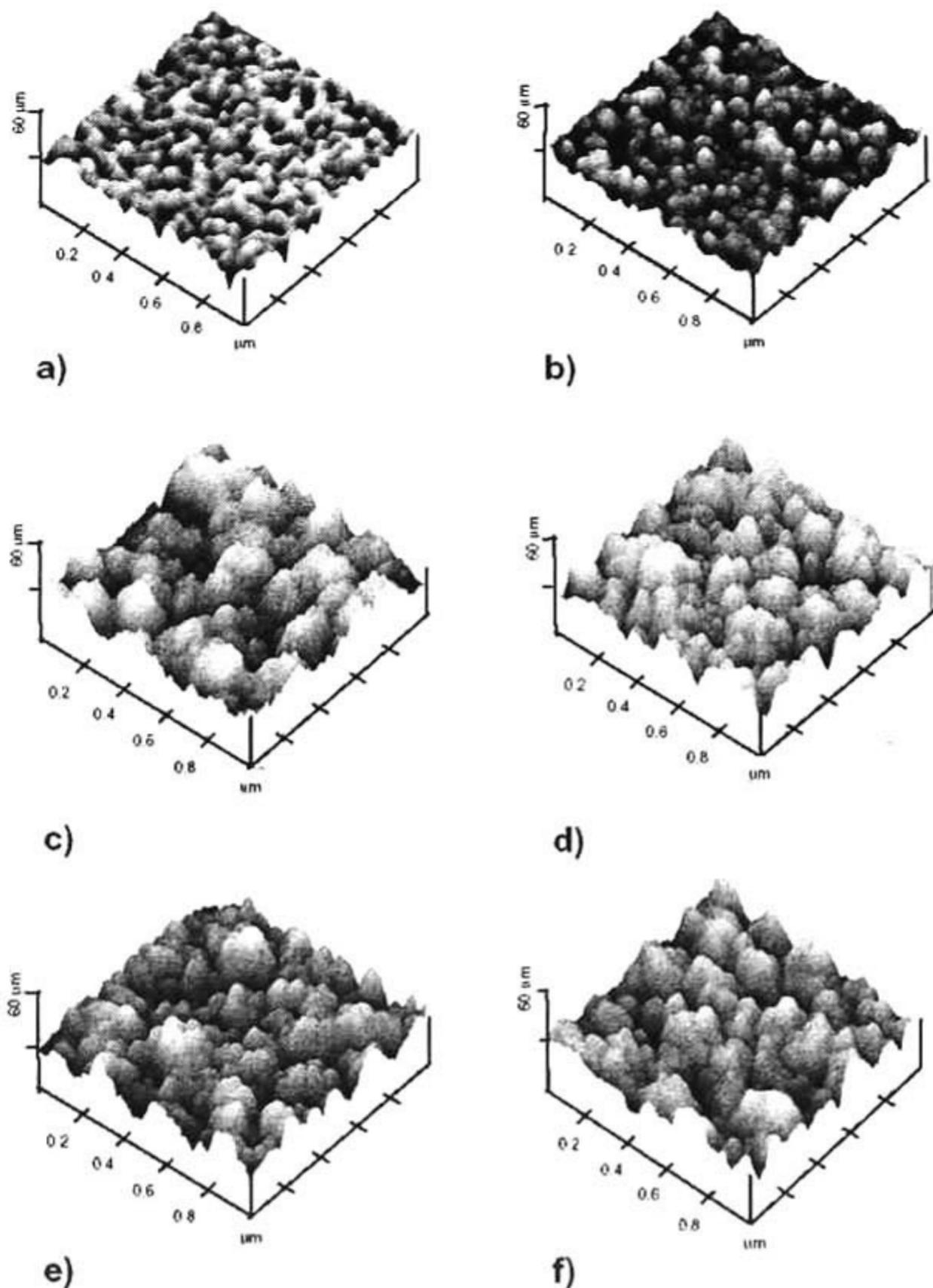


Figura 5.17. Imágenes de morfología de las muestras a) MC1-MC3, y b) MP1-MP3

la cantidad de material que hay en el blanco (40% de Ti y 60% de Al). Creemos que esto se debe al valor de la potencia empleado (180 W) en las condiciones de presión parcial del gas reactivo, ya que para este valor empleado debe ser más fácil erosionar Al que Ti y por ello hay mayor cantidad de Al en el recubrimiento del que se encuentra en el blanco. Por otro lado, la muestra MSN2, se creció a una temperatura de 180°C y de acuerdo a la Tabla 7, vemos que esta muestra presenta una de las más altas durezas de toda la serie 6.5 ± 0.05 GPa, de hecho es casi el doble de

la muestra MSN1 y presenta una buena adherencia. Con esto, solo ilustramos que el factor temperatura influye bastante en la dureza de los recubrimientos, así como en su adherencia con el sustrato y además favorece la deposición de titanio, tal y como es reportado en un trabajo previo [93].

Muestra	RMS (nm)	Espesor (μm)	% at. N	% at. Al	% at. Ti
MSN1	3.326	1.138	0	75.5	24.5
MSN2 (Ts 180°C)	2.016	3.5	0	69.19	30.81
MC1	2.881	0.56	51.77	35.78	12.45
MC2	2.188	1.187	34.38	52.09	13.53
MC3	4.721	4.45	25.69	54.97	19.33
MP1	4.713	1.91	36.11	45.8	18.09
MP2	4.219	1.74	30.18	52.34	17.48
MP3	4.861	3.6	24.05	55.14	20.82

Tabla 7. Los resultados obtenidos por las diferentes caracterizaciones realizadas a las 8 muestras son mostrados en esta tabla.

En estas imágenes se señalan los valores de las longitudes de las diagonales de cada huella, los cuales fueron utilizados en los cálculos de dureza Vickers. La Fig. 5.19 muestra los resultados promedio de dureza Vickers, Hv_c , que representa el comportamiento de la dureza del compuesto película-sustrato para diferentes profundidades relativas de micro-indentación, normalizadas con el espesor de la película. La curva continua corresponde al ajuste teórico usando el modelo de trabajo efectivo de indentación, lo que permite predecir la dureza de la película, Hv_f . Este comportamiento se observa en todas las muestras y permite obtener una estimación de la dureza de las películas independientemente de la dureza del sustrato. En la Tabla 8 se listan los resultados de la dureza Vickers efectiva de cada muestra y la dureza calculada de la película obtenida a partir del modelo de trabajo efectivo. Con el fin de tener una referencia de los valores de nanodureza de las muestras MP1-MP3 y MC3, se realizaron mediciones de nanoindentación. A partir del análisis de las curvas carga versus penetración, se obtuvieron valores de la nanodureza de la película (H_f) y de su módulo de elasticidad o módulo de Young

(E_f). El procedimiento seguido para obtener estas propiedades mecánicas fue el método de Oliver y Pharr. Particularmente, se utilizó el criterio del valor máximo de cada experimento de nanoindentación, el cual se presentó a valores de profundidad de nanoindentación cercanos a la décima parte del espesor de la película, para emitir el valor promedio de E_f .

Muestra	Dureza Vickers Efectiva, H_{vc} (GPa)	Dureza Vickers de la Película (GPa) H_{vf}	Nano-dureza (GPa) H_f	Modulo de Young Reducido (GPa) E_f	Tenacidad a la Fractura ($\text{MPa}\sqrt{m}$)
MSN1	2.68	3.7 ± 2.1	-	-	-
MSN2 (Ts 180°C)	4.91	6.5 ± 0.1	-	-	-
MC1	2.70	3.1 ± 0.2	-	-	-
MC2	3.42	4.4 ± 1.5	-	-	-
MC3	4.34	5.3 ± 0.1	8.3 ± 0.1	139.4 ± 6.1	0.66
MP1	3.60	4.7 ± 0.1	10.1 ± 0.4	151.4 ± 5.4	0.96
MP2	5.29	8.1 ± 0.7	11.9 ± 0.8	173.8 ± 11.9	0.81
MP3	4.14	6.3 ± 0.1	9.4 ± 0.3	145.4 ± 8.3	0.92

Tabla 8. Resultados obtenidos para las 8 muestras de sus principales propiedades mecánicas, dados todos en GPa.

En la Tabla 8 se reportan los valores de tenacidad a la fractura de las muestras que cumplen una condición mínima de espesor, de tal manera que el volumen de deformación plástica y de formación de grietas no alcance al sustrato. En nuestro caso este espesor mínimo fue de $1.7 \mu\text{m}$ (ver Tabla 7) para las muestras MC3, MP1, MP2 y MP3. Los resultados de K_{IC} son en general bajos (menores a $1 \text{ MPa}\sqrt{m}$) para todas las muestras, siendo la muestra MP1, la que presenta los valores mas elevados ($0.96 \text{ MPa}\sqrt{m}$). Haciendo referencia nuevamente a las imágenes de la Fig. 5.18, se corroboran estos resultados de tenacidad a la fractura. Particularmente, se puede observar que las imágenes muestran la formación de diferentes tipos de fractura en la película, con el incremento de la carga. A cargas no mayores a 0.49 N se observaron en todas las muestras preferentemente grietas primarias del tipo “half-penny”, que son grietas colineales con las diagonales de la huella. A cargas mayores a 0.49 N se presentan adicionalmente grietas secundarias clasificadas como “laterales”, que consisten en grietas

alrededor de la huella Vickers para las muestras MC3, MP2 y MP3. Sólo en la muestra MP1 se conserva la morfología de grietas primarias colineales con las diagonales de la huella incluso hasta la carga máxima de 2.94 N. Este resultado sugiere también una mejor adherencia y resistencia a la fractura σ_{f0} de las películas MP1 con respecto a las demás películas. Este comportamiento coincide con el hecho de que esta película tiene un mayor contenido de nitrógeno.

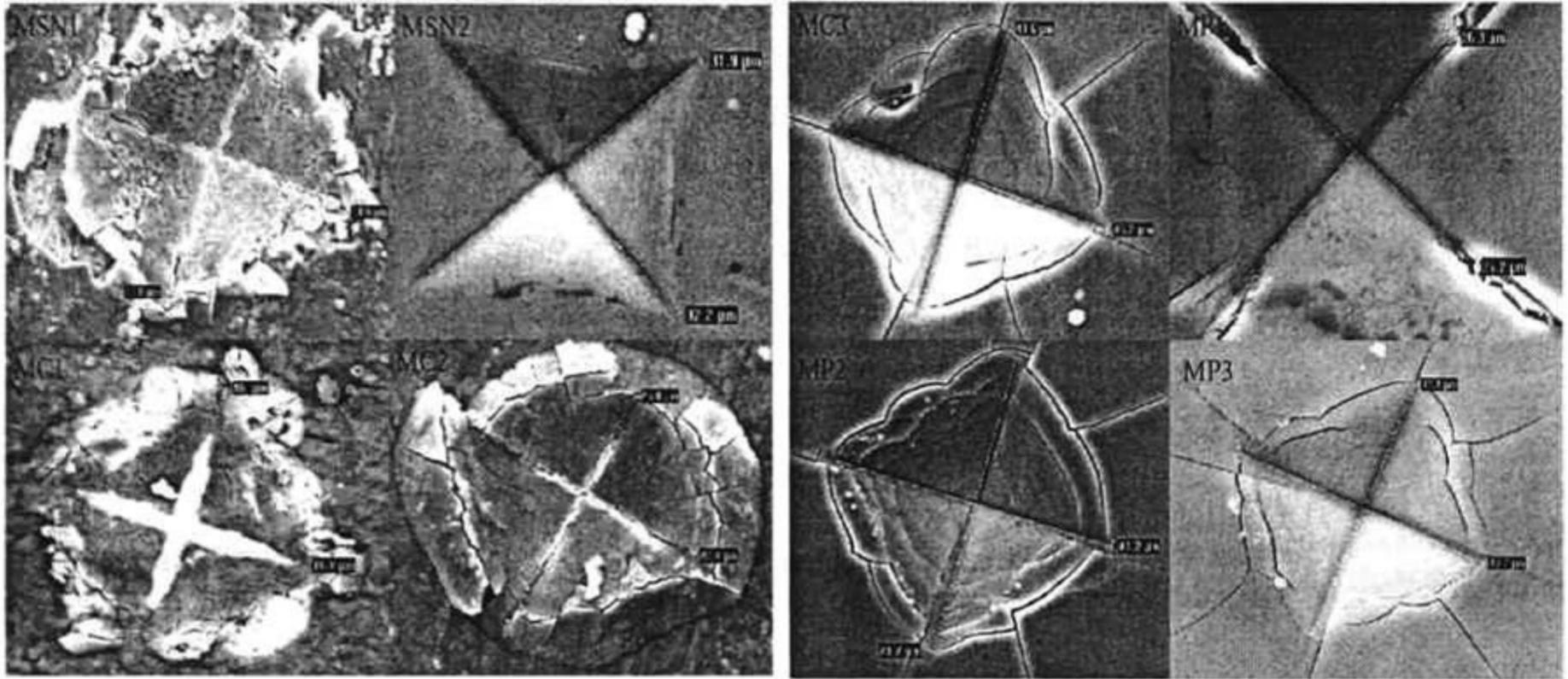


Figura 5.18. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la huellas de indentación de todas las muestras, a las cuales se les aplicó una carga de 300 gf.

En general, los resultados de propiedades estructurales mencionados pueden explicar, adicionalmente, la diferencia en la dureza entre los dos grupos de muestras, donde se observa que las muestras crecidas por el método pulsado prácticamente duplica la dureza de las muestras del método continuo. Se observa que la muestra evaporada con el período de pulsos de flujo de nitrógeno intermedio (15 min.) muestra una señal de enlaces TiAlN mayor en los espectros Raman, que las similares de períodos superior e inferior. Sin embargo, todas las muestras fabricadas por el método de flujo de nitrógeno pulsado, presentan valores de dureza similares. Así mismo, las imágenes de indentación Vickers de las películas MP1-MP3, Fig. 5.18, muestran una marcada diferencia de la huella de la muestra MP1, la cual presenta menor concentración de -

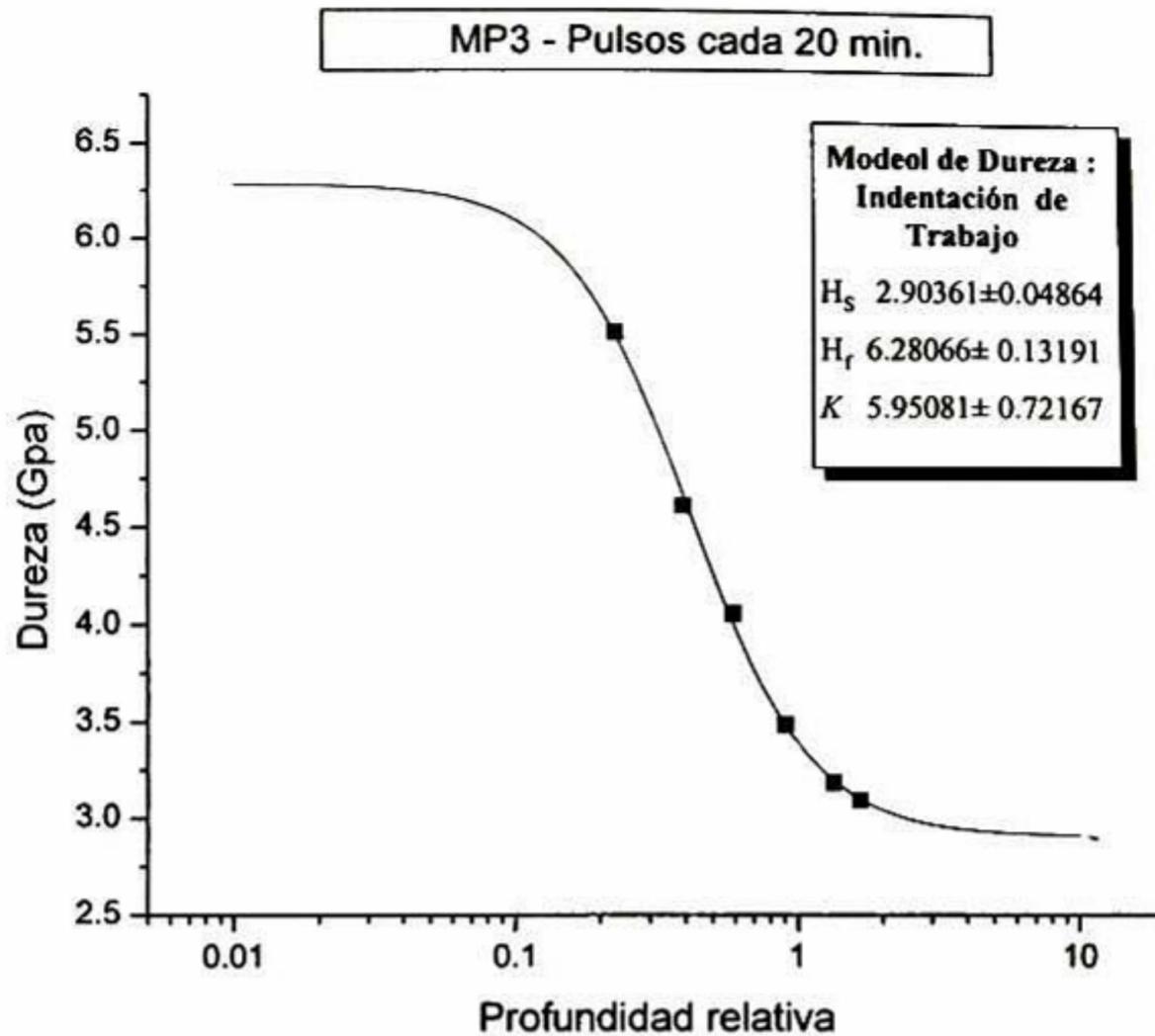


Figura 19. Gráfica de dureza del compuesto en función de la profundidad relativa de la huella para la muestra MP3. En la figura se da los valores de dureza del recubrimiento H_f , del sustrato H_s y de k .

fracturas fuera de las direcciones colineales con las diagonales. Esto indica que el mayor contenido de nitrógeno en la muestra MP1 la convierte en una muestra más resistente a la formación de fracturas, es decir de mayor tenacidad a la fractura.

La Fig. 5.20 muestra los espectros de energía de enlace de las películas MC1-MC3 en las regiones de Ti 2p, Al 2p, y N 1s [94,95]. Estos espectros evidencian que en las muestras de TiAlN hay tanto enlaces de tipo TiN, AlN y de enlaces (Ti,Al)N [96], así como en algunos casos enlaces Ti-O [94] del tipo TiO_2 . La proporción de estos enlaces es afectada tanto por el contenido de nitrógeno como por el contenido de los demás elementos en las películas. En la Fig. 5.21 se presentan los espectros ESCA de las muestras MP1-MP3 en las regiones de Al 2p, Ti 2p, O 1s, y N 1s [94,95]. Los espectros muestran la presencia de enlaces tipo TiN, (Ti,Al)N, AlN y TiO_2 .

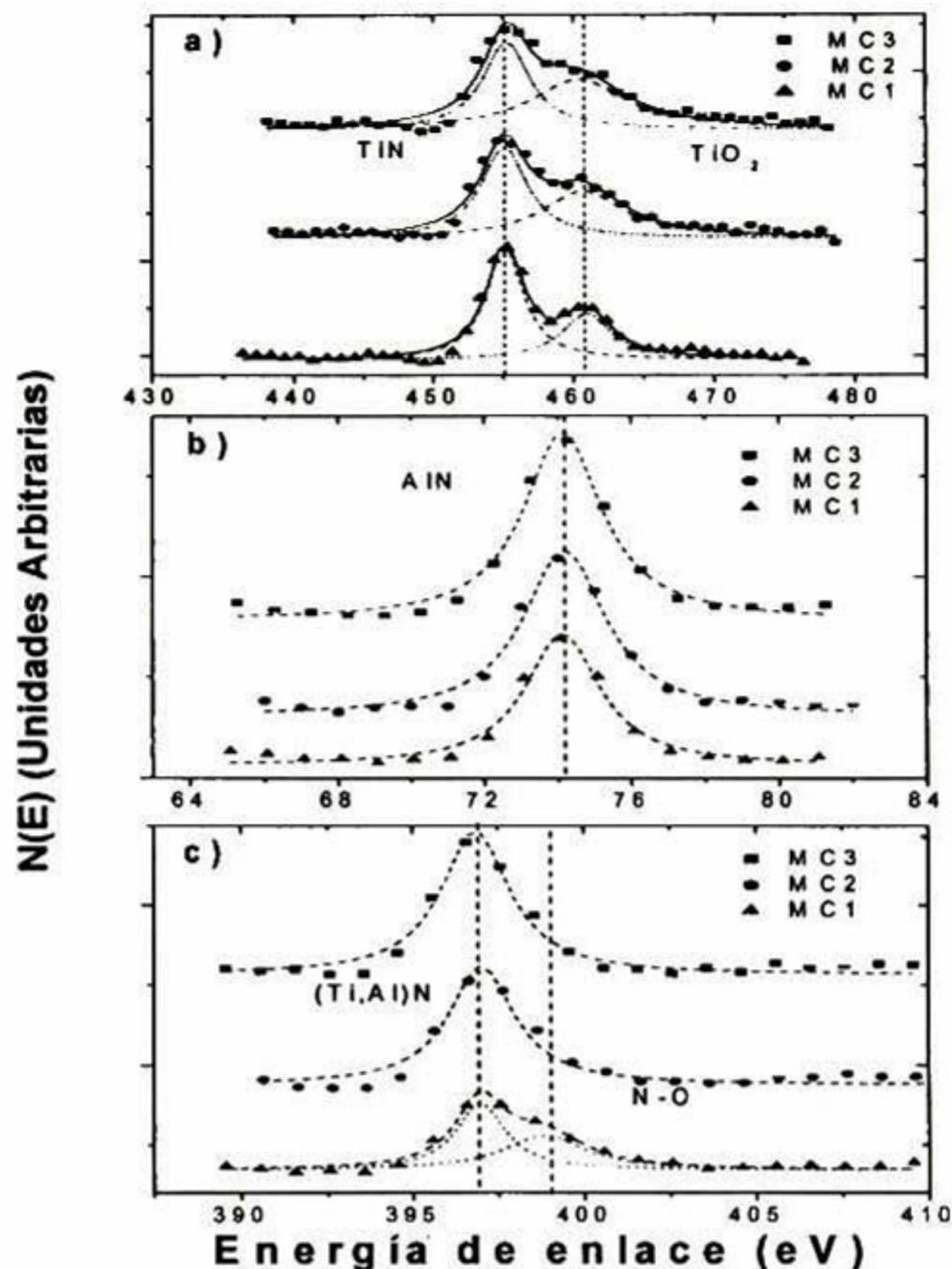


Fig. 5.20 Resultados obtenidos por ESCA para las muestras crecidas con flujo de N_2 constante.

Por último, en la Fig. 5.22 se muestran los espectros de dispersión Raman de las películas: MC1-MC3 y MP1-MP3 en el rango de 400 a 900 cm^{-1} . En estas curvas se señalan con líneas verticales las posiciones de los modos de vibración conocidos de TiN, AlN y de TiAlN [98,99]. Las variaciones en la forma de los espectros indican el efecto del cambio de composición con la variación del flujo de nitrógeno durante la evaporación. Es evidente la presencia de enlaces asociados al (Ti,Al)N, así como del tipo TiN y AlN, lo que coincide con los resultados de ESCA.

La variación de parámetros de evaporación nos permitió obtener películas con diferentes concentraciones de Ti ($12.5 - 20.8\%$ atómico), Al ($35.8 - 55.1\%$ atómico), y N ($24.1 - 51.8\%$ atómico). En la Fig. 5.23 se señala la ubicación de cada una de las muestras en el diagrama de

fases del ternario Ti-Al-N, sombreándose la región que corresponde a una fase amorfa metaestable, de acuerdo con los resultados reportados por S. Anderbouhr y coautores [100]. Esta región de equilibrio es estable entre 20 y 1300°C [100].

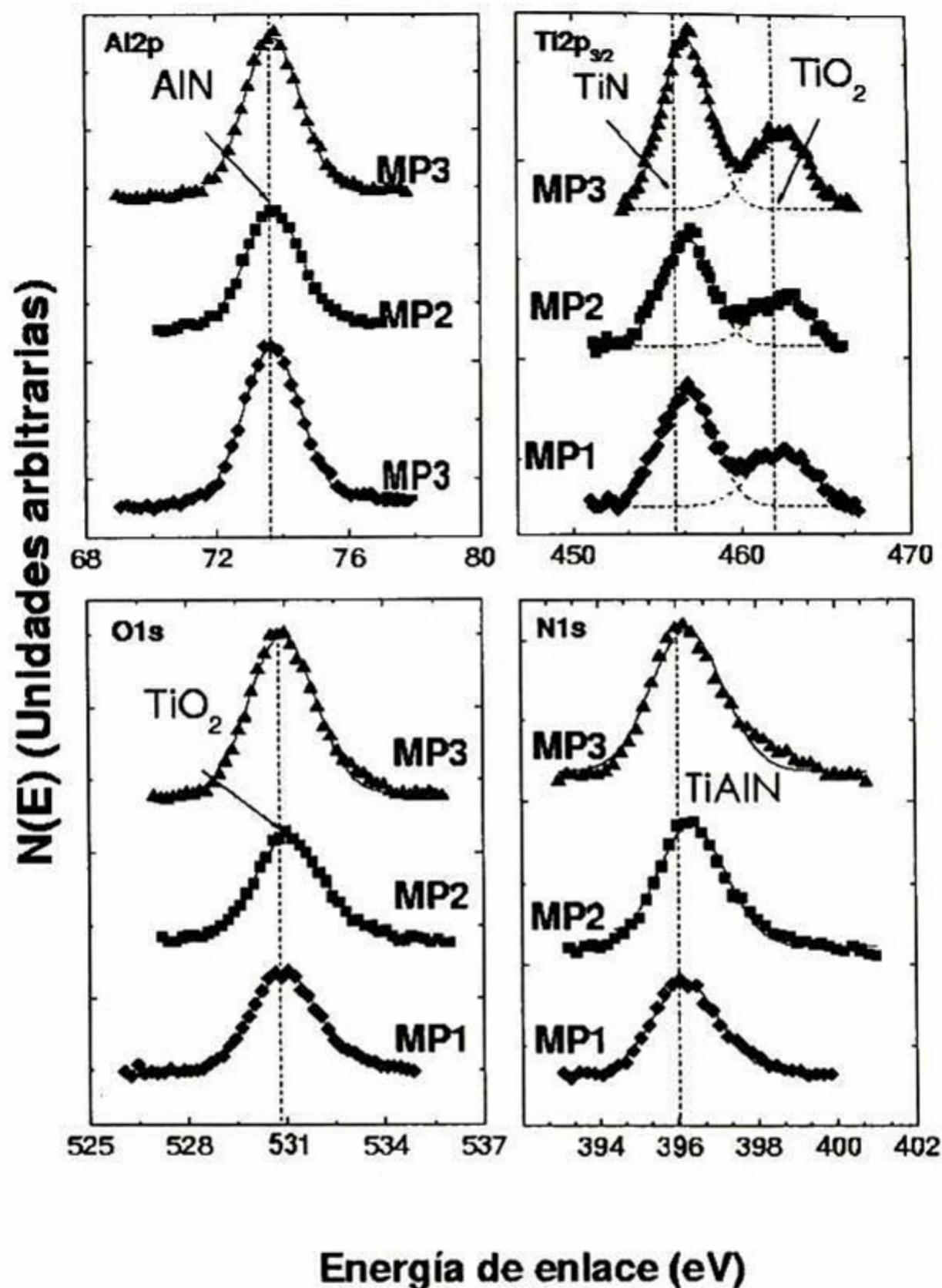


Figura 5.21 Resultados de XPS de los recubrimientos de TiAlN realizados con flujo N₂ continuo y con pulsos.

Las mediciones de RDS y ESCA permiten identificar los enlaces químicos presentes en la estructura amorfa de las muestras de TiAlN. La formación de los enlaces TiAlN, TiN y AlN fue confirmada por ESCA, donde el cambio de energía de enlace de los niveles Ti 2p, Al 2p, y N 1s

para las tres muestras MC's es afectado principalmente por el contenido de nitrógeno, ya que una cantidad baja de este elemento favoreció la formación de enlaces tipo TiN (muestra MC3). Cuando hay una alta concentración de nitrógeno (muestra MC1), se favorece la formación de enlaces tipo TiO₂ y algunos enlaces N-O. El hecho de que no se observa oxígeno en la composición química medida por EDS de las muestras MC1 y MP'S, y que por ESCA se identifican enlaces tipo Ti-O y N-O, se puede explicar considerando que, a diferencia de EDS, la medida de ESCA es muy superficial y de alta sensibilidad, de manera que posiblemente se está midiendo una concentración muy baja de óxidos. Las bandas de dispersión Raman debidas a los modos vibracionales en las películas crecidas por el método pulsado son diferentes a las observadas en las películas crecidas por el método continuo. Las muestras evaporadas por el método pulsado tienen una composición elemental que varía gradualmente en el espesor de la muestra, de manera periódica. Mientras, las muestras crecidas por el método continuo, tienen una composición elemental uniforme en todo el espesor de las películas.

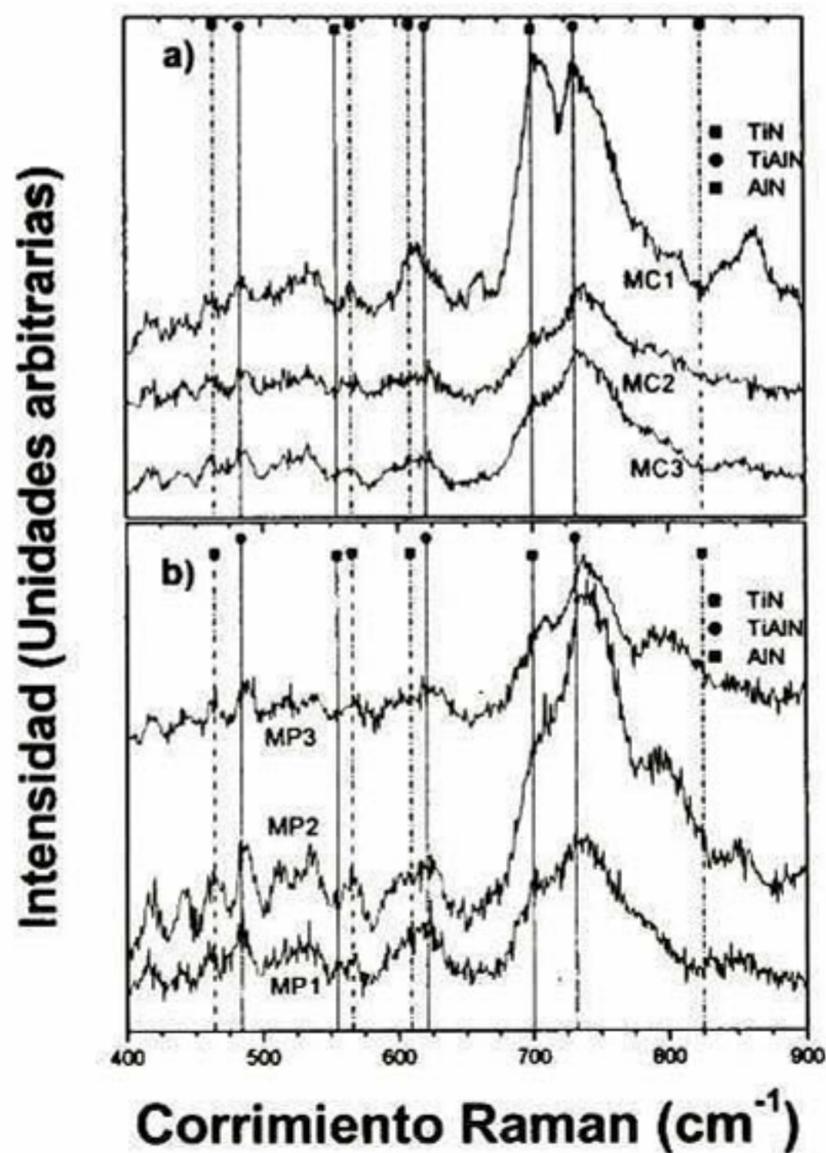


Fig 5.22 Resultados obtenidos por espectroscopia Raman.

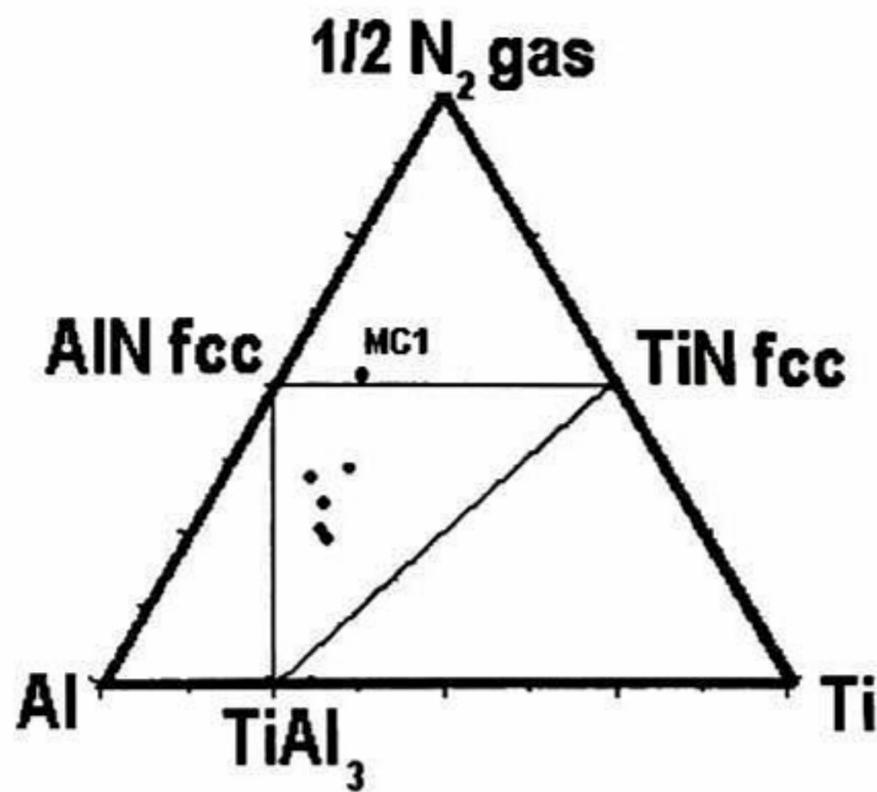


Fig 5.23 Diagrama ternario de los recubrimientos TiAlN.

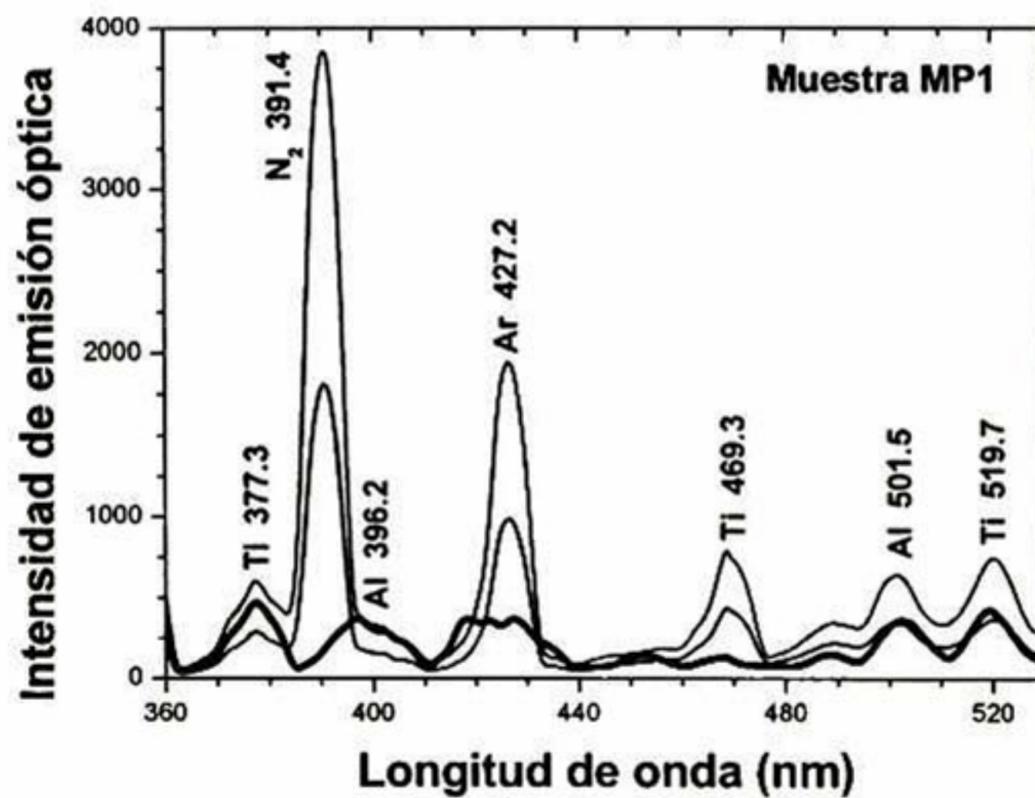


Fig 5.24 Espectro de emisión óptica del plasma generado por el sputtering rf.

El análisis realizado por espectroscopia de emisión óptica (OES) sobre el plasma producido durante la formación de la película MP1, es mostrado en la Fig. 5.24, donde el rango mostrado esta entre 360 y 530 nm (longitud de onda). Las líneas de emisión de titanio, aluminio, argón y nitrógeno fueron identificadas por varias referencias [101-102]. Los resultados de OES revelan un gran cambio en la concentración de Al y Ti cuando se introduce una gran cantidad de gas de nitrógeno durante 45 s. De acuerdo al espectro mostrado en la Fig. 5.24, se podría pensar

que la incorporación de nitrógeno favorece la deposición de Ti, Al y Ar en el sustrato. Sin embargo, en realidad sucede lo contrario. Para aclarar esta situación, veamos otro rango de longitud de onda de la misma muestra MP1 (entre 725 y 847 nm), el cual es mostrado en el espectro de OES de la Fig. 5.25. El espectro de mayor intensidad corresponde al plasma monitoreado sin nitrógeno, en el cual podemos apreciar picos muy intensos en 750.39, 763.51 y 811.53 nm, los cuales corresponden al argón. Además hay otros dos picos de gran intensidad que corresponden al titanio, localizados en 810.0 y 843.57 nm. Estos picos son mucho más intensos que los correspondientes picos encontrados en la Fig. 5.24 para el Ti y Ar. Como puede observarse claramente, cuando se introduce el nitrógeno, estos picos de gran intensidad (de Ti y Ar) prácticamente desaparecen, llevándonos a la conclusión de que la incorporación de nitrógeno elimina las especies de Ti, Al y Ar. El aluminio tiene en 396.2 nm su pico de mayor intensidad, de modo que cuando el nitrógeno es introducido, este pico prácticamente desaparece tal y como se muestra en la Fig. 5.24. Lo que nos lleva a la suposición antes mencionada.

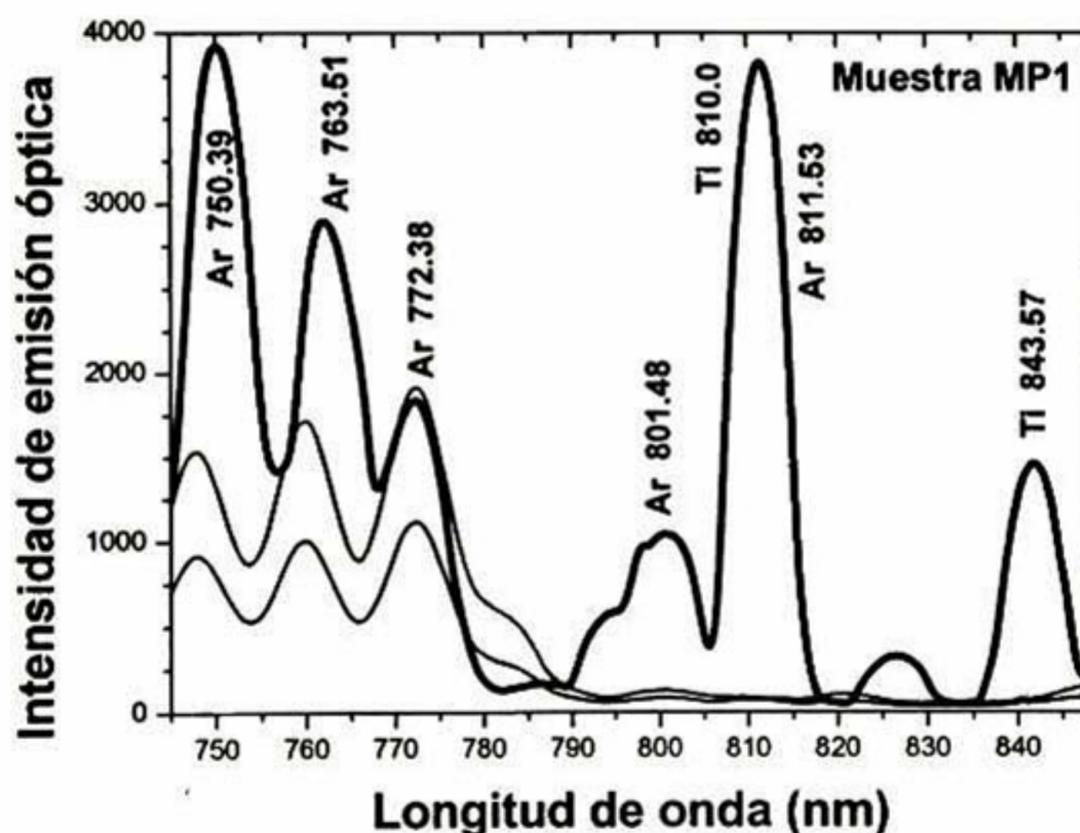


Fig 5.25 Espectro de emisión óptica donde se muestra la disminución de Ti y Ar cuando se introduce N_2 al plasma.

Lo anterior es corroborado al realizar un análisis elemental basado en la discriminación óptica de longitudes de onda emitidas por un plasma. Esta técnica conocida como GDS (Glow discharge spectrometry), nos proporcionó valiosa información acerca del perfil de concentración

de los elementos en profundidad. En la Fig. 5.26 se muestra el perfil de concentración como función de la profundidad en un rango de 0 a 3 μm . Se detecta muy claramente el comportamiento de cada elemento en las capas interiores de la muestra MP2. El comportamiento mostrado es igual para las otras dos muestras fabricadas por el método pulsado, por ello es que generalizamos este resultado para las muestras pulsadas. Esta muestra MP2 fue crecida con pulsos de nitrógeno realizados cada 15 min. durante 6 h. En el perfil de composición en profundidad de la Fig. 5.26 se pueden apreciar 24 oscilaciones, las cuales corresponden a las 24 veces que se dejó entrar nitrógeno a la cámara de crecimiento durante las seis horas cada quince minutos. Con una línea vertical mostramos que el pico mínimo de nitrógeno corresponde a los picos máximos de aluminio y titanio y viceversa. Así corroboramos de manera rápida y sencilla que mayor porcentaje de N_2 en el plasma conlleva a menor contenido de Ti y Al en las muestras.

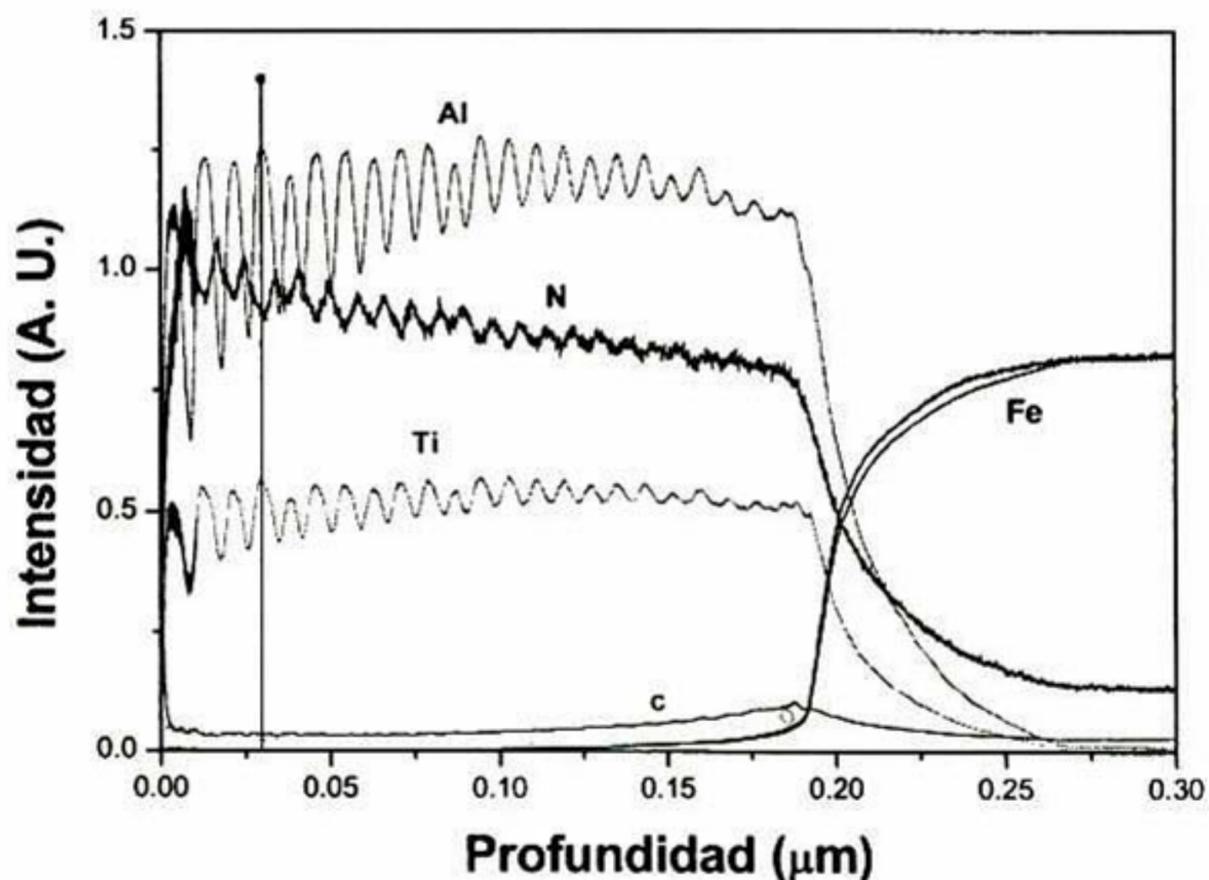


Fig 5.26 Perfil de composición en profundidad de una muestra fabricada con pulsos de nitrógeno.

Capítulo 6

Recubrimientos de (Ti,Si)N y (Ti,B)N

6.1 Incorporación de silicio a la fase de TiN

Los recubrimientos de (Ti,Si)N se fabricaron por la técnica de *dc* co-sputtering reactivo a partir de un blanco de Ti (99.99% de pureza) y dos pequeñas fracciones de área en trozos de Si, empleando una potencia de 200 W durante 2 hr. El modelo del sistema es un Intercovamex – sputtering V3, el cual puede alcanzar un vacío de hasta 1×10^{-7} mbar en muy poco tiempo (de 2 a 3 horas, dependiendo las condiciones de limpieza y el material a depositar). Este sistema está provisto de flujómetros, a través de los cuales es controlado con precisión el flujo de los gases que se utilizan (argón y nitrógeno). Los recubrimientos fueron depositados sobre sustratos de acero al carbón y vidrio Corning. La temperatura de sustrato promedio fue de 100° C generada por el plasma y medida por termopares. Las muestras fabricadas son nombradas como TSN1, TSN2, TSN3 y TSN4, donde el flujo de nitrógeno fue incrementado en pequeños pasos (1.6, 3.0, 5.0 y 7.0 sccm respectivamente). El flujo de entrada del argón se mantuvo constante en 25 sccm para todas las muestras. En este estudio, pretendemos ver que efectos produce la variación del flujo de nitrógeno sobre la concentración de silicio, y sobre las propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiSiN. Además, veremos que pasa con la estructura de estos recubrimientos cuando estos son tratados térmicamente en aire a 500 y 600° C.

Se han reportado varios trabajos sobre recubrimientos de TiSiN, donde la cantidad de silicio juega un papel muy importante en su dureza [103-105]. En estos trabajos se menciona un rango entre 4 y 12 % en peso atómico de contenido de silicio, con lo cual alcanzan valores de dureza de hasta 50 GPa. A esta condición que han reportado, le podemos agregar que la estructura y las propiedades mecánicas de estos recubrimientos dependen en gran medida de las

condiciones de deposición [106], tales como el potencial de polarización, la temperatura de sustrato, el flujo de los gases, etc. Por ello nuestro interés radica en poder fabricar recubrimientos duros de TiSiN en condiciones normales (temperatura de sustrato determinada por el calentamiento por el “plasma”, y sin potencial de polarización) y con los parámetros que nosotros proponemos para ver que propiedades obtenemos en comparación con los recubrimientos de TiSiN ya reportados en la literatura.

La Fig. 6.1 muestra los picos de difracción de rayos X de las cuatro muestras (TSN1, TSN2, TSN3 y TSN4) preparadas con diferentes concentraciones de nitrógeno, se observa una evolución a partir de la fase cúbica de Ti hacia la fase de TiN. Con muy poco nitrógeno, muestra TSN1, se observa un patrón de difracción de TiN_x (con $x < 1$), muy parecido al de Ti cúbico, indicando que no se tiene la estequiometría de TiN. Esta es una fase intermedia entre Ti y TiN, posiblemente metaestable, que consiste en una mezcla de Ti y TiN no estequiométrico. A partir de un flujo de nitrógeno de 3 sccm, se forma la fase cúbica B1 NaCl del TiN. Esta estructura es típica del TiN y para estos recubrimientos, el parámetro de red es de aproximadamente 0.424 nm. La fase identificada de TiN corresponde a la estructura fcc-TiN (JADE PDF-card # 38-1420), donde la relación de intensidades de los picos de difracción de rayos X no sigue la relación de los polvos, presentando una orientación cristalina preferencial (111). Todas las muestras presentan esta orientación preferencial, excepto la muestra TSN3, la cual tiene una fuerte orientación (220). Por otro lado, en el difractograma no hay evidencia clara de que exista la fase de nitruro de silicio (Si_3N_4). Este hecho nos haría suponer que no existe silicio en el difractograma, y por consiguiente en el material. Sin embargo, de acuerdo a resultados obtenidos por EDS (ver Tabla 6.1) donde si detectamos evidencia de que hay silicio en el material, podríamos pensar entonces que el silicio (Si) existe como una fase amorfa de nitruro de silicio, tal y como varios autores lo han reportado [107-111]. Otra posibilidad, que es poco considerada en la literatura sería pensar que el Si se diluye en la matriz de TiN. El tamaño de grano fue obtenido a partir del método de Warren-Averbach, el cual fue muy parecido para tres de las cuatro muestras (TSN1: 11.75 nm, TSN3: 12.60 nm y TSN4: 11.10 nm). La muestra TSN2 tuvo un tamaño de grano de 4.0 nm y debido a este tamaño tan pequeño, es que sus anchos de picos son grandes en comparación con los demás.

La Tabla 6.1 además de tener la composición química de cada muestra, lista los valores de los flujos de gases usados en los crecimientos. La Fig. 6.2 corrobora los resultados obtenidos por EDS acerca de la presencia de silicio en los recubrimientos. Lo que se muestra en esta figura, es el perfil de composición en profundidad para el silicio de la muestra TSN2 obtenido por la técni--

Muestra	F _{Ar} (sccm)	F _N (sccm)	At % Ti	At % Si	At % N ₂
TSN1	25	1.6	77.30	1.39	21.31
TSN2	25	3	54.33	5.71	39.96
TSN3	25	5	37.94	7.40	54.66
TSN4	25	7	50.09	7.71	42.20

Tabla 6.1 Valor de los flujos de los gases empleados y composición química de todas las muestras.

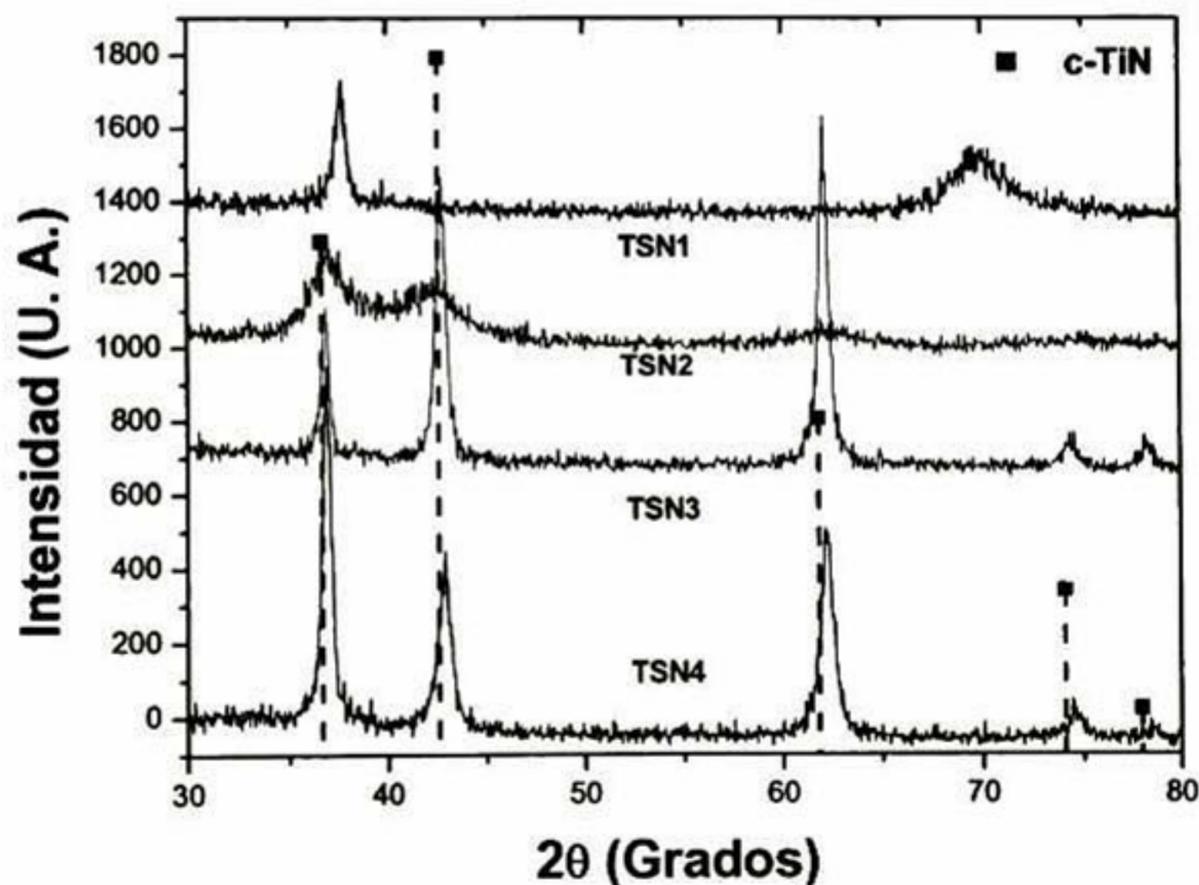


Fig. 6.1 Patrón de difracción de rayos X de las cuatro muestras fabricadas por co-sputtering.

ca GDS. La intensidad es baja, pero eso no significa que casi sea nula la cantidad de silicio que hay en el recubrimiento. Este comportamiento se presentó para todas las muestras. Por otro lado, la presencia de la fase cristalina de TiN es corroborada por dispersión Raman, ver Fig. 6.3, cuyas

bandas de los fonones han sido estudiadas por un gran número de autores [112-114], quienes han atribuido la dispersión en el rango acústico por vibraciones de iones de titanio pesados (entre 150-300 cm^{-1}) y en el rango óptico por vibraciones de los iones de nitrógeno más ligeros (entre 400-650 cm^{-1}). El pico más intenso de la Fig. 2 se encuentra en 566 cm^{-1} , el cual corresponde al pico de mayor intensidad reportado en la literatura para el TiN [112]. El rango debido al modo óptico es más intenso que el rango debido al modo acústico, debido a que solo detecta la fase binaria del TiN, donde un solo ion pesado existe. A partir de la muestra TSN3, es cuando se puede apreciar de manera clara la señal de los enlaces químicos de Ti-N. Nosotros suponemos que esto es debido a que con menos cantidad de nitrógeno, el material no alcanza a nitrurarse por completo, esto es, hay un fuerte comportamiento metálico, el cual corresponde muy bien con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

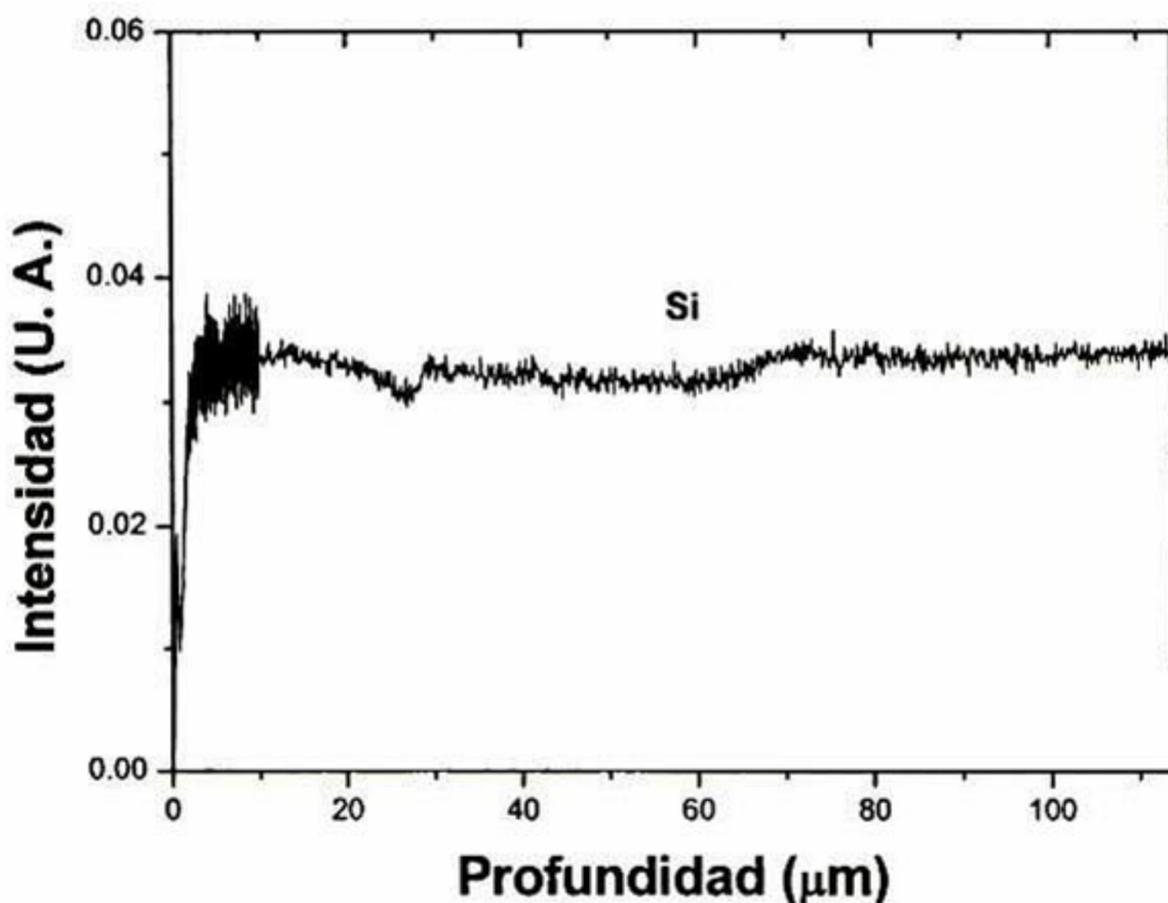


Fig. 6.2 Resultado obtenido por GDS que muestra la presencia de Si en el recubrimiento.

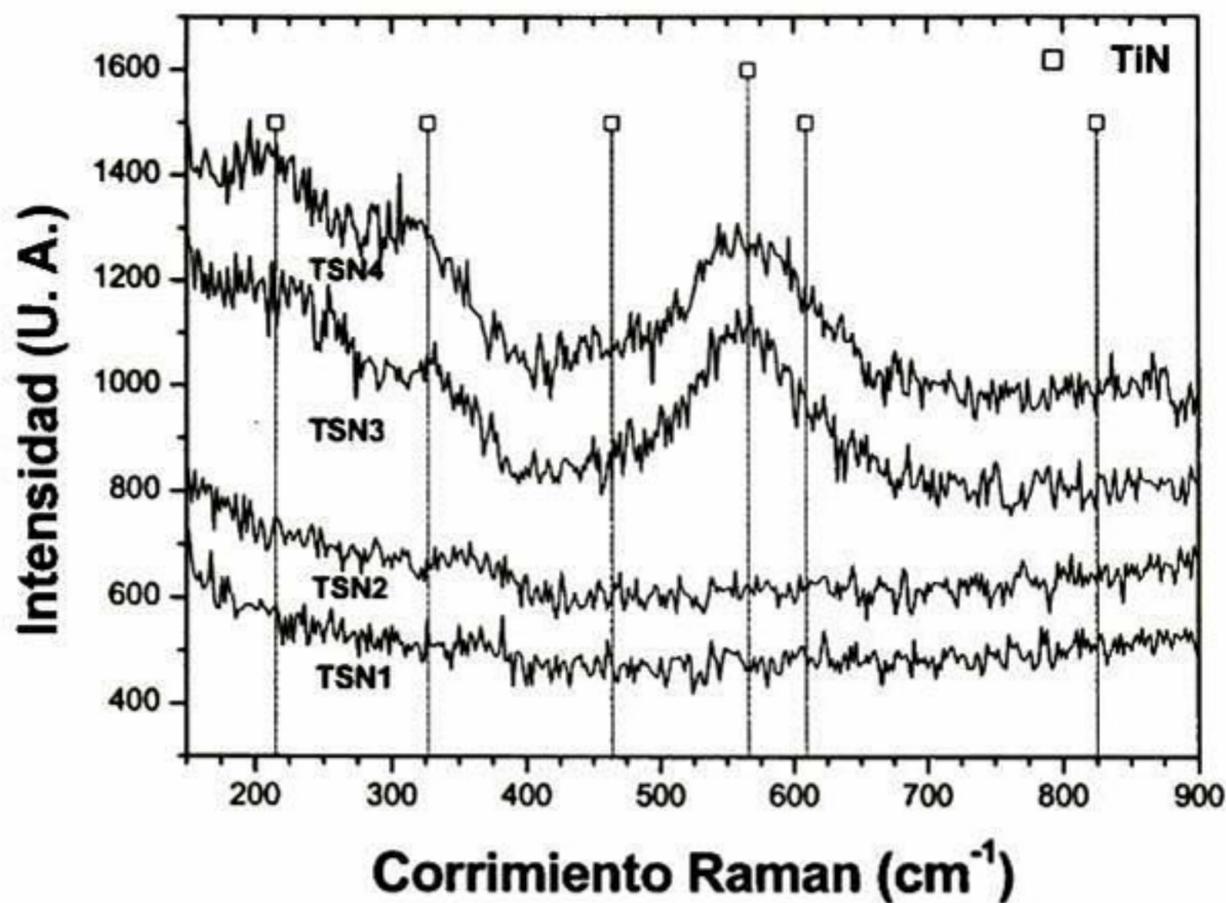


Fig. 6.3 Espectro Raman, donde las muestras fueron excitadas con la línea 488 nm de un láser de argón.

La dureza Vickers fue obtenida a partir del modelo de indentación de trabajo, el cual nos permitió obtener el valor de la dureza del recubrimiento, eliminando la contribución del sustrato. La rugosidad cuadrática media (RMS) de los recubrimientos fue obtenida a partir de mediciones hechas por AFM, donde el rango de valores está entre 3.63 y 11.12 nm. Estos valores son mostrados en la Tabla 6.2, así como el espesor de cada muestra, el cual fue calculado a partir de mediciones de contraste de fase por SEM, donde las muestras fueron colocadas de manera transversal (canto), tal y como se muestra en la Fig. 6.4.

De acuerdo a los valores calculados a partir del modelo de indentación de trabajo, la muestra TSN2 resultó ser la muestra más dura. Este hecho coincide con que esta muestra es la que presentó menor tamaño de grano. Nosotros llegamos a obtener valores alrededor de 26 GPa de dureza Vickers, trabajando a una temperatura de plasma de 100°C y sin la aplicación de un potencial de polarización. En otros trabajos, se ha llegado a reportar valores de hasta 45 GPa [115-118], pero en estos trabajos, las condiciones de trabajo son muy diferentes, ya que la mayoría de ellos necesitan temperaturas arriba de los 300°C y un potencial de polarización, el cual puede variar entre 100 y -100 V. Además hay que tomar en cuenta, que los valores reporta--

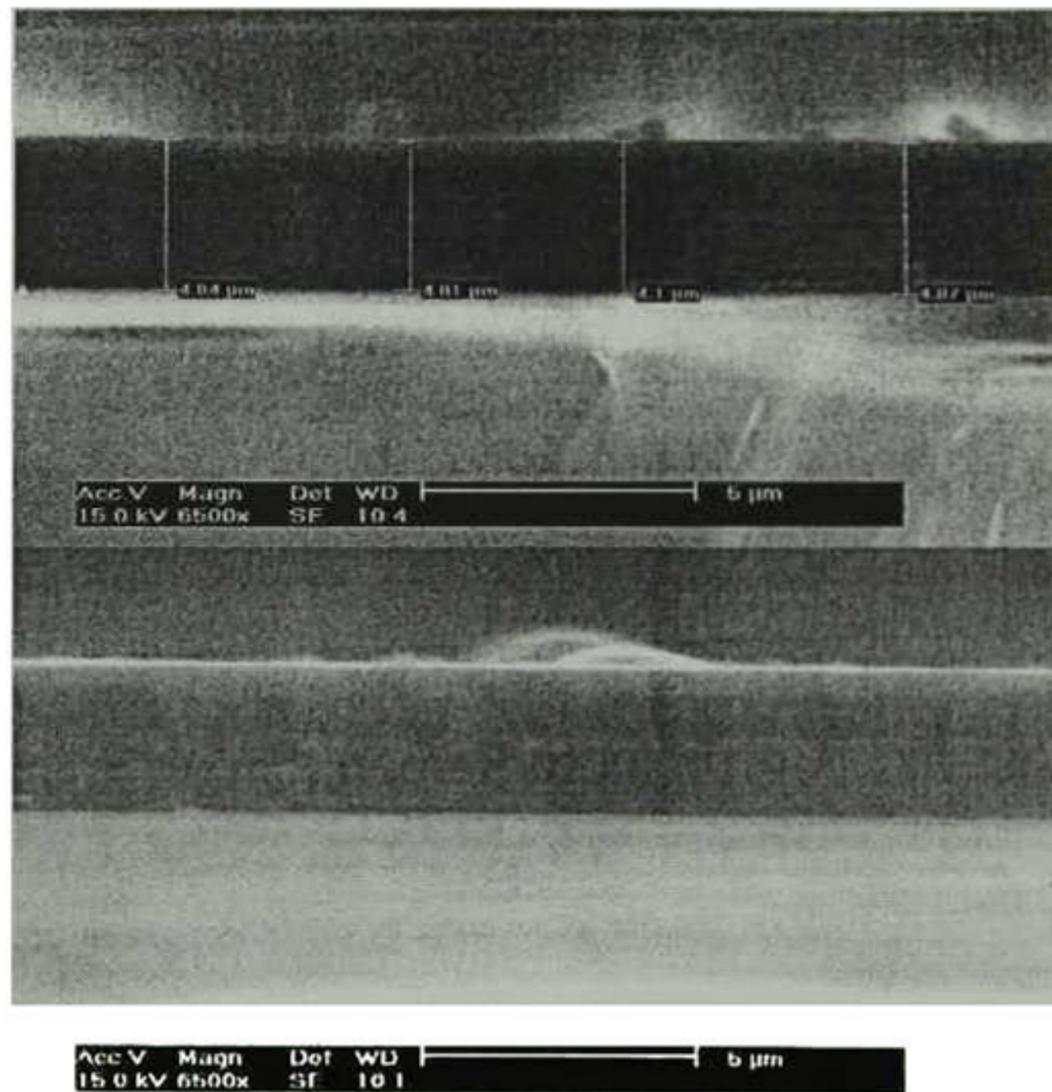


Fig. 6.4 Medida de contraste de fase realizada por SEM para obtener el espesor de la muestra TSN3.

dos por ellos, son obtenidos por mediciones de nanoindentación. Por ello, nosotros decidimos realizar mediciones de nanoindentación y los resultados obtenidos son graficados en la Fig. 6.5 y comparados con los valores obtenidos por microdureza Vickers, ambos como función del flujo de nitrógeno.

De acuerdo a los resultados obtenidos por nanoindentación, logramos alcanzar valores de dureza de hasta 35 GPa. Estos valores son muy cercanos a los reportados en la literatura y además con la comparación de ambos resultados, probamos que el método de indentación de trabajo da valores muy cercanos a los obtenidos por técnicas de nanoindentación. Por otro lado, el valor más alto del modulo de Young que obtuvimos fue de 370 GPa (para la muestra TSN3) y el menor de 163 GPa (para la muestra TSN1). F. Vaz [119] reporto valores máximos para el modulo de Young del orden de 400 GPa obtenidos por nanoindentación. Estos valores los obtuvo para un

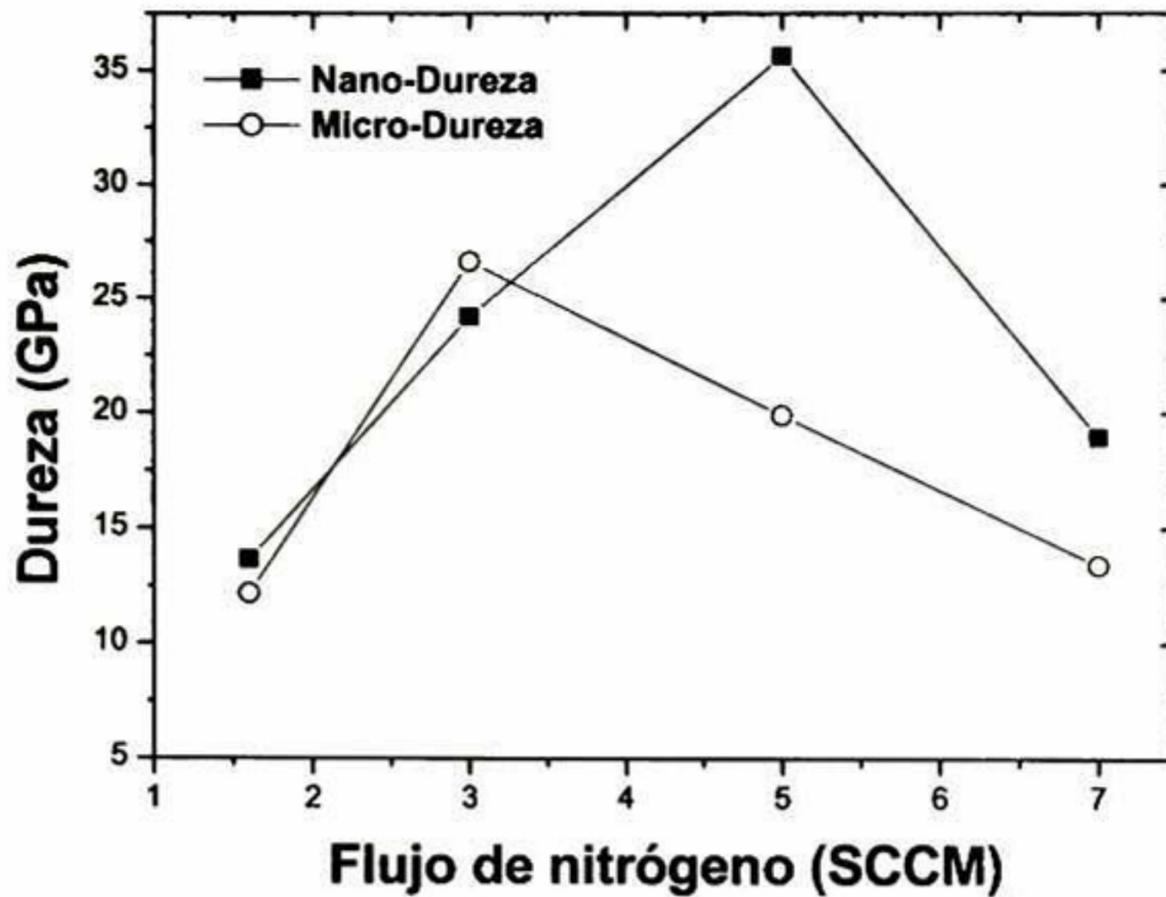


Fig. 6.5 Micro y Nano dureza de las cuatro muestras como función del flujo de nitrógeno.

contenido de silicio del orden de 7.4 at.%, el cual logró a partir de una temperatura de sustrato de 300°C, a un potencial de polarización de -50V, un flujo de nitrógeno de 5 sccm y un gran flujo de argón de 100 sccm. En la Fig. 6.6 se muestra el comportamiento del módulo de Young en función del contenido de silicio para las muestras que fabricamos por la técnica de *dc* sputtering. Al parecer, tal y como lo reportó F. Vaz, los máximos valores del módulo de Young están alrededor del 7.4 at.% de Si, y a que para valores más altos, el módulo de Young comienza a disminuir. El módulo de Young en los recubrimientos es esencial para entender el comportamiento mecánico de los materiales. Esta propiedad representa la rigidez (stiffness) del material que dependen de las fuerzas interatómicas, y es, por consiguiente, un indicador sensible de cómo varían en las estructuras sus enlaces.

Cuando las muestras son tratadas térmicamente en aire a 500°C, prácticamente su micro-dureza no cambia, sin embargo, el valor de su rugosidad aumenta un poco y su espesor disminuye aproximadamente una micra. Estos valores pueden ser comparados en la Tabla 6.2, donde se muestra la micro-dureza, el espesor y la rugosidad (RMS) para las tres diferentes temperaturas. --

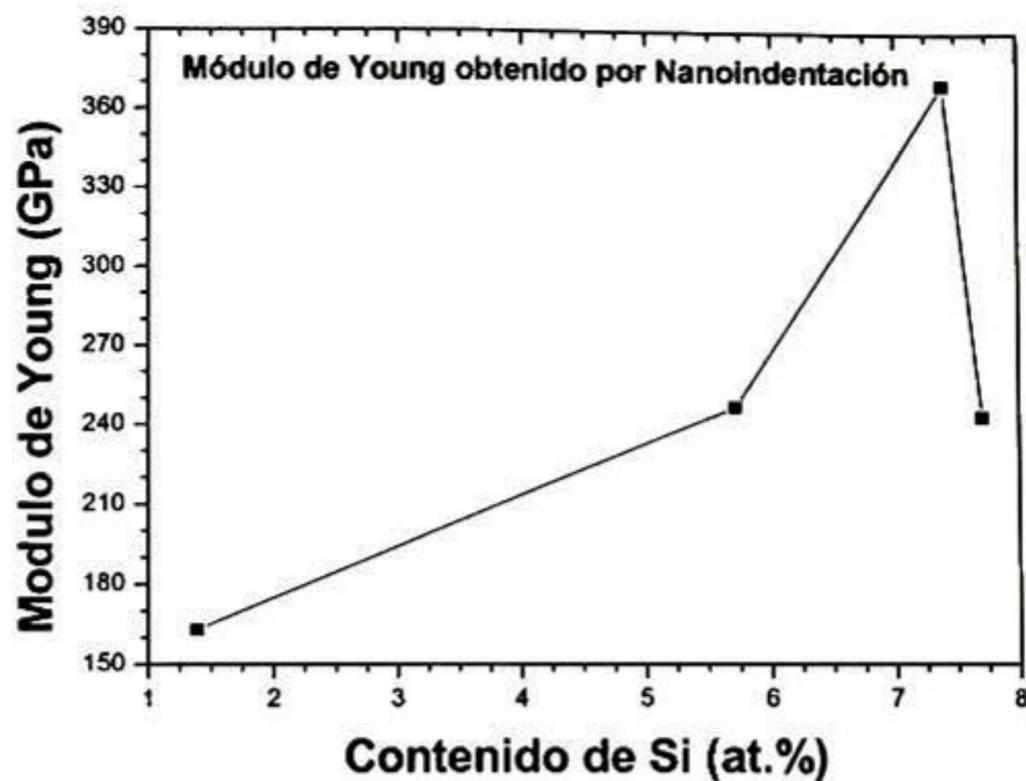


Fig. 6.6 Módulo de Young de los recubrimientos de TiSiN como función del contenido de silicio.

De acuerdo a los resultados obtenidos, vemos que poco nitrógeno es insuficiente para nitrurar el titanio y silicio, mientras que altas cantidades de este gas reactivo, disminuye las propiedades mecánicas y cambia la orientación preferencial de la estructura cristalina. Cuando las muestras son tratadas térmicamente por segunda vez, la micro-dureza disminuye. Para las primeras tres muestras, el valor cae casi a la mitad, mientras que para la muestra TSN4, la micro-dureza disminuye muy poco. La muestra TSN4 mostró un efecto muy interesante que las otras muestras no presentaron. Ésta muestra cuando fue tratada térmicamente a 500°C, cambio de color, de un café claro a un color azul. Posteriormente al ser tratada térmicamente por segunda vez, su color volvió a cambiar de azul a dorado. Este efecto puede explicar el porque la micro-dureza no disminuyó tanto como en las primeras muestras, ya que la muestra al estar oxidada, pudo nuevamente ser nitrurada. Si a esto le agregamos que el tamaño de grano en lugar de aumentar (como sucedió en las primeras tres muestras), disminuye (de 10 a 5 nm), entonces nos queda claro el porque el valor de la micro-dureza no cambia tanto como en las otras muestras. El valor del tamaño de grano casi no cambia después del primer tratamiento térmico, pero si hay cambios notorios después del segundo tratamiento térmico (aumenta, excepto para la muestra TSN4).

Muestra	Temperatura de crecimiento 100°C			Tratamiento térmico a 500°C			Tratamiento térmico a 500 + 600°C		
	Micro-Dureza (GPa)	RMS (nm)	Espesor (μm)	Micro-Dureza (GPa)	RMS (nm)	Espesor (μm)	Micro-Dureza (GPa)	RMS (nm)	Espesor (μm)
TSN1	12.18±0.48	5.9	5.1	12.35±0.66	7.92	4.6	6.76±0.38	6.67	3.3
TSN2	26.63±0.32	3.63	5.1	27.29±5.53	5.58	4.4	13.49±1.77	4.57	3.3
TSN3	19.91±6.18	11.12	4.1	11.28±1.27	12.68	3.1	6.26±0.55	11.91	2.1
TSN4	13.48±0.82	6.58	4.0	10.75±0.15	8.89	3.3	9.61±0.53	5.99	2.8

Tabla 6.2 Propiedades mecánicas de las muestras sin tratamiento y con tratamiento térmico.

Los picos de difracción de rayos X de la muestra TSN4 antes y después de los tratamientos térmicos son mostrados en la Fig. 6.7. Todas las demás muestras presentan el mismo comportamiento, razón por la cual, solo mostramos el patrón de difracción de esta muestra. Los picos que no están identificados, corresponden al sustrato de acero. Cuando los tratamientos térmicos comienzan, se puede observar la aparición de la fase de óxido de titanio (TiO₂). Esta fase se hace más evidente cuando realizamos el segundo tratamiento térmico. Esta fase corresponde a la anatasa, la cual puede ser apreciada de manera más clara en la Fig. 6.8, donde el espectro Raman de la muestra TSN4 para las tres temperaturas es mostrado. En esta Fig., puede apreciarse un pico muy intenso en 142 cm⁻¹ y tres picos menos intensos en 396, 511 y 636 cm⁻¹. Estos picos coinciden de manera exacta con los picos pertenecientes a la estructura de la anatasa [120,121]. En todas las muestras después de los tratamientos térmicos, se encontró que esta estructura es formada, exhibiendo una orientación cristalina preferencial.

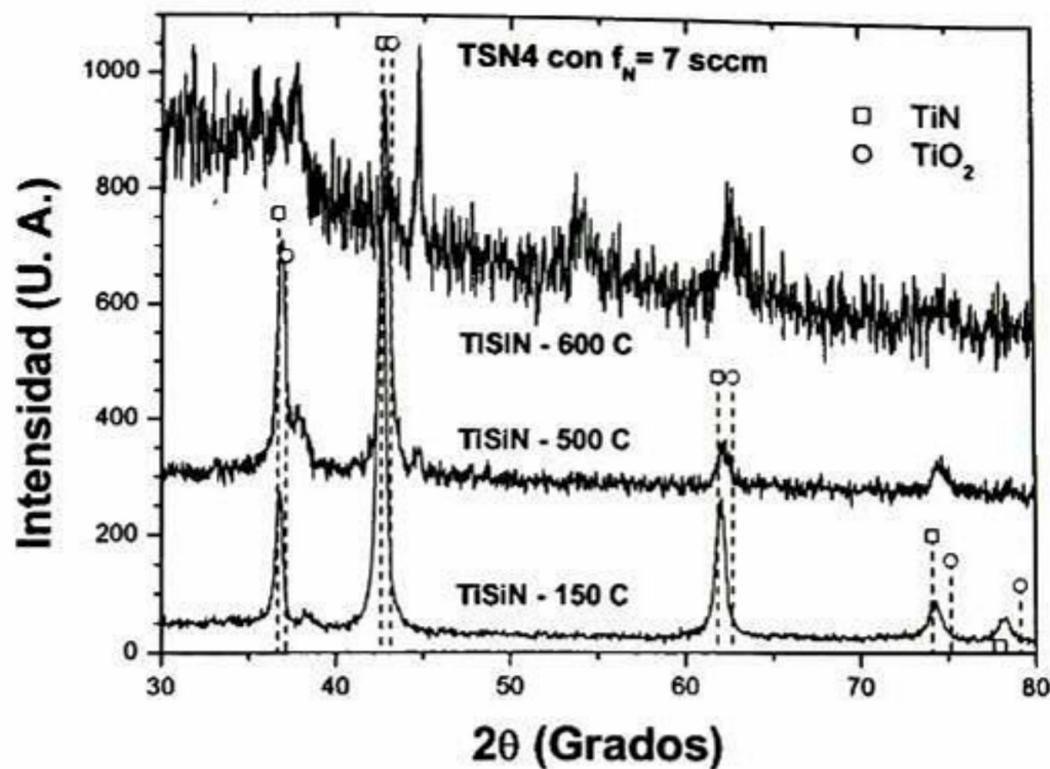


Fig. 6.7 Espectro de difracción de rayos X de la muestra TSN4 tratada térmicamente.

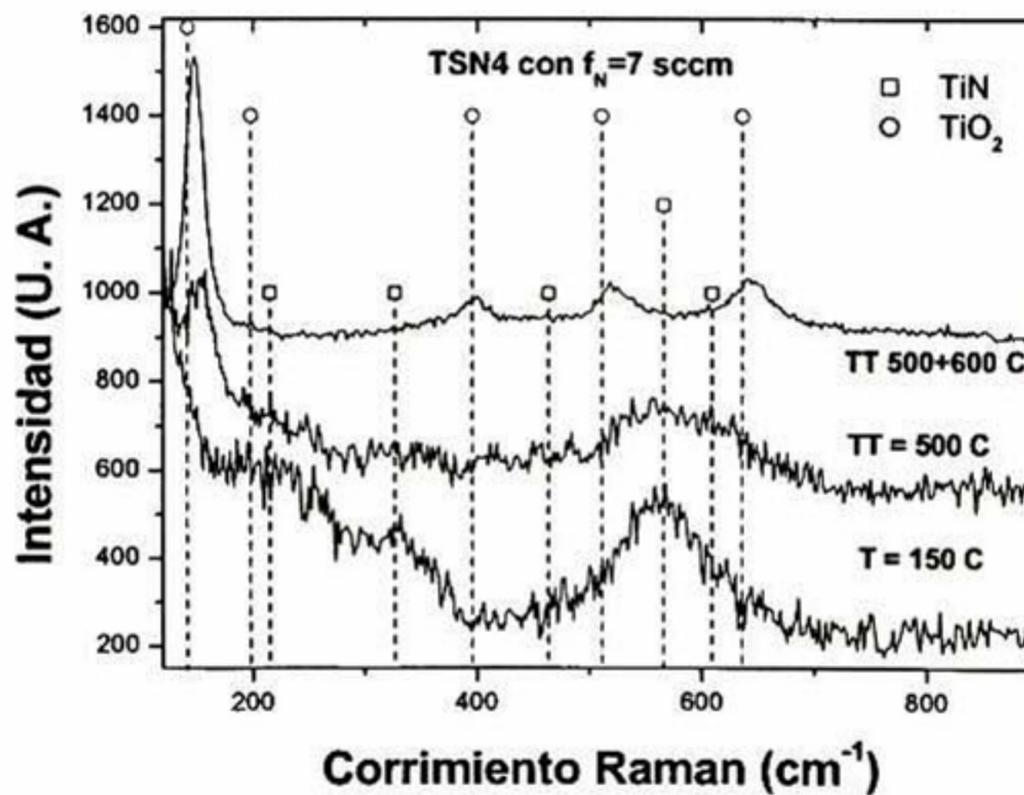


Fig. 6.8 Espectro Raman de la muestra TSN4 tratada térmicamente.

Por otro lado, fabricamos otra serie de recubrimientos basados en el TiN y con incorporación de silicio a ésta fase. Estos recubrimientos al igual que los anteriores, fueron fabricados por *dc* co-sputtering reactivo a partir de un blanco de Ti y dos pequeñas fracciones de área de Si, empleando una potencia de 200 W durante 2 hr. La diferencia con los anteriores recubrimientos, es que éstos fueron crecidos a temperatura de sustrato de 400°C. Esta nueva serie fabricada, consta de cuatro muestras llamadas F1TSN, F2TSN, F3TSN y F4TSN, donde el flujo

de gas de nitrógeno fue variado y corresponde para cada muestra a 3, 5, 7 y 9 sccm respectivamente. Los sustratos empleados en esta serie fueron acero al carbón y vidrio Corning.

Como ya se dijo anteriormente, dos parámetros que diversos autores han tomado como esenciales para la obtención de buenas propiedades mecánicas son el potencial de polarización y la temperatura. Por ello, es que nosotros incorporamos el factor temperatura en los recubrimientos, para ver de qué manera influye en sus propiedades mecánicas y estructurales. Decidimos eliminar el valor de 1.6 sccm de flujo de nitrógeno en esta serie, ya que de acuerdo a los resultados presentados anteriormente, este valor de flujo no es uno de los más convenientes. Por ello, en lugar de este valor, agregamos un valor más alto, 9 sccm, en flujo de nitrógeno para ver que beneficios nos podía traer o de plano eliminar valores por arriba de los 7 sccm en nitrógeno.

La Fig. 6.9 muestra el espectro de difracción de rayos X de las cuatro muestras fabricadas a diferentes flujos de nitrógeno. El pico de difracción correspondiente a la primer muestra (F1TSN) presenta un pico en $2\theta = 44.73^\circ$, el cual corresponde al acero que se utilizó como sustrato. Todas las muestras resultaron ser cristalinas con sus respectivas orientaciones preferenciales, de hecho solo la muestra F2TSN presento una orientación preferencial (200) distinta a todas las demás muestras, cuya orientación preferencial fue (220). La intensidad de los picos de difracción va disminuyendo conforme el flujo del gas de nitrógeno es aumentado en las muestras. Hay que tomar en cuenta, que a diferencia de las muestras anteriores, en estas muestras se presentan dos fases cristalinas en lugar de una. La fase de oxido de titanio (TiO_2) se incorpora en estos recubrimientos, cuya aparición es asociada al efecto de la temperatura de sustrato que fue empleada en cada uno de los recubrimientos. La aparición de esta fase, como veremos más adelante, trae como consecuencia que la dureza de los recubrimientos disminuya, además conforme el flujo de gas de nitrógeno se incrementa, la fase de TiO_2 se favorece.

Empleando el método de Warren-Averbach, obtuvimos el tamaño de grano de las dos fases cristalinas presentes, obteniéndose para las muestras F2TSN y F3TSN mayor tamaño en la fase TiN que en la fase TiO_2 . El rango para la fase de TiN fue entre 4.7 y 20.8 nm, mientras que -

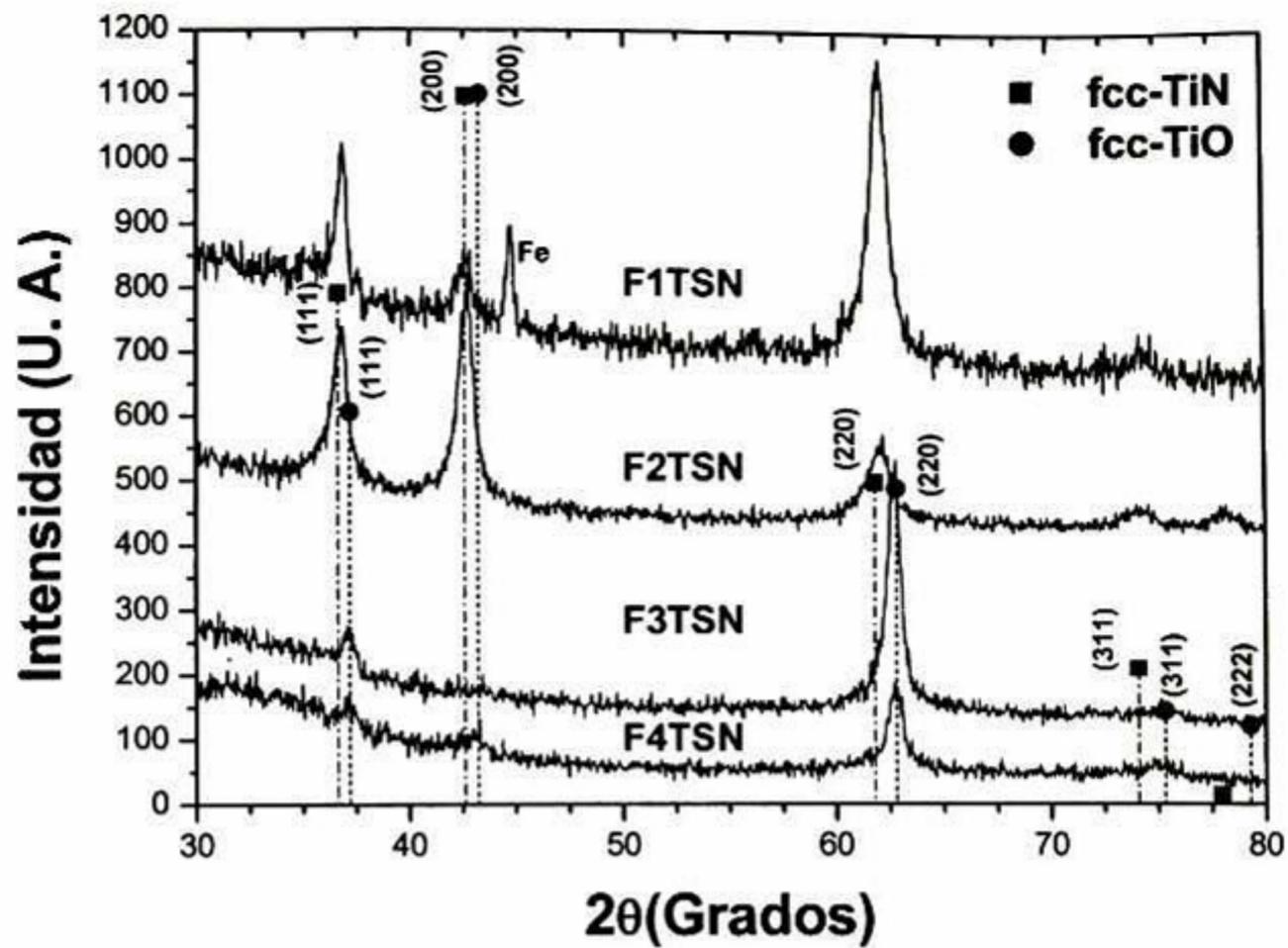


Fig. 6.9 Patrón de difracción de rayos X de las muestras crecidas con temperatura de sustrato de 400°C.

para la fase de TiO_2 estuvo entre 4.5 y 19.8 nm. La composición química de cada muestra fue obtenida por EDS, encontrándose un buen porcentaje de oxígeno en ellas, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por difracción de rayos X. En la Tabla 6.3 aparte de mostrarse los valores de composición química, se listan los valores de los flujos de los gases empleados, así como algunas propiedades mecánicas, como la microdureza.

En la Fig. 6.10 se muestra el espectro Raman de los recubrimientos, el cual nos indica que hay enlaces del tipo Ti-N y Ti-O. Esto corrobora lo obtenido por DRX y EDS. En el espectro se marcan con líneas verticales los picos característicos del TiN y una combinación de enlaces Ti-O tanto de la anatasa como del rutilo. La rugosidad cuadrática media (RMS) de los recubrimientos fue obtenida a partir de microscopia de fuerza atómica, donde el rango de valores está entre 9.83 y 21.77 nm, ver Fig. 6.11. Estas muestras resultaron ser más rugosas que las crecidas a temperatura de sustrato ambiente. Esto quizá debido a la presencia de la fase cristalina del TiO_2 . Todas las muestras presentan cúmulos de diversos tamaños, los cuales pueden variar de acuerdo a la cantidad de cada fase que se encuentre presente en ellas. Sin embargo puede apreciarse al menos dos diferentes tipos de contrastes en color, lo cual nos indica la presencia de al menos dos fases. En estos recubrimientos. Nuevamente ni difracción de rayos X ni la espectroscopia Raman

dan información respecto del silicio. Sin embargo, EDS si lo detecta, lo cual, como ya se menciono anteriormente, puede significar que este presente en estos recubrimientos como una fase amorfa de nitruro de silicio.

Muestra	F _{Ar} (sccm)	F _N (sccm)	Espesor (μm)	Dureza (GPa)	At % Ti	At % Si	At % N ₂	At % O ₂
F1TSN	25	3	2.28	3.1 \pm 0.1	39.36	7.46	29.04	24.14
F2TSN	25	5	1.51	4.4 \pm 0.2	37.21	9.51	27.56	25.72
F3TSN	25	7	1.48	2.8 \pm 0.5	33.98	7.9	40.59	17.53
F4TSN	25	9	1.60	3.4 \pm 0.3	30.35	9.75	38.9	21

Tabla 6.3 Propiedades mecánicas y composición química de las muestras.

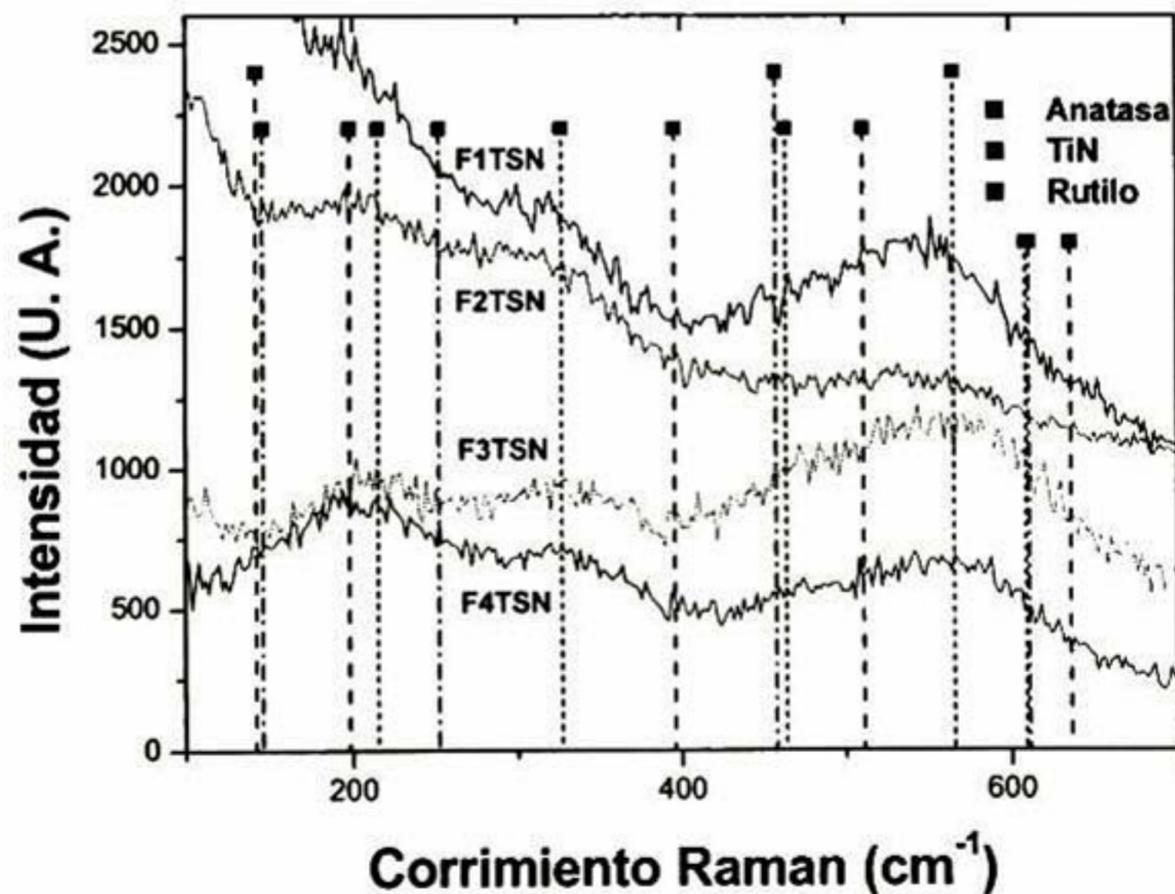


Fig. 6.10 Espectro Raman de las muestras fabricadas con temperatura de sustrato de 400°C.

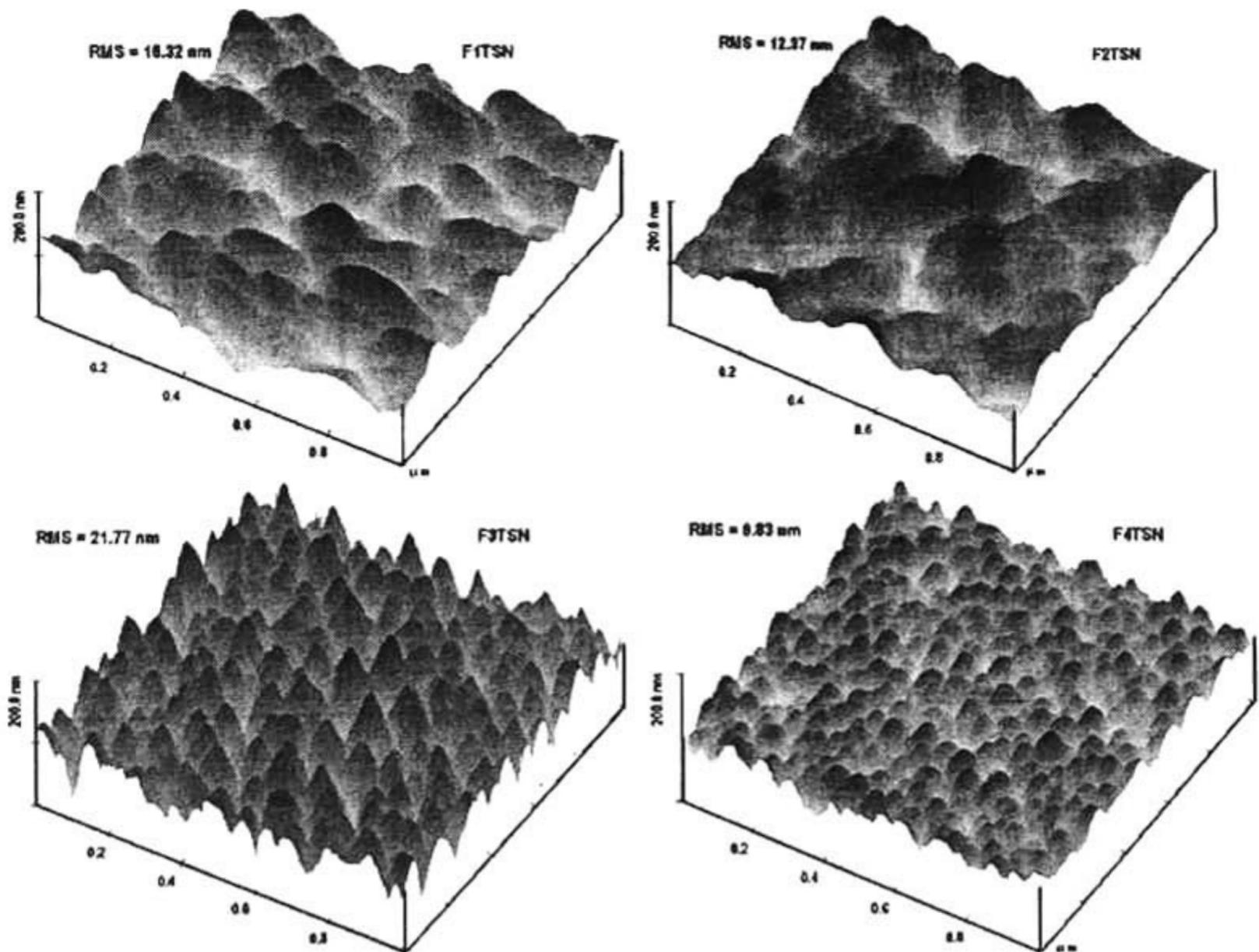


Fig. 6.11 Topografía y RMS obtenidas por AFM para todas las muestras.

Los valores de dureza fueron obtenidos a partir del modelo de indentación de trabajo, obteniéndose valores bajos de dureza. Esto pudiera pensarse que es debido a la aparición de la fase cristalina de TiO_2 . Sin embargo, en la Fig. 6.12 se ilustra el comportamiento presentado por todas las muestras, al haberse aplicado las siete cargas más bajas del durómetro Vickers. El comportamiento mostrado en esta Fig. lo que indica, es que todas las indentaciones quedaron muy por arriba de la décima parte del espesor del recubrimiento, esto es, el valor de la dureza obtenido es influenciado por una contribución grande del sustrato. Para eliminar esta contribución y obtener valores de dureza más cercanos al real, es necesario aplicar cargas más bajas (utilizar nanoindentación) y así asegurar estar en valores cercanos o menores a la décima parte del espesor del recubrimiento.

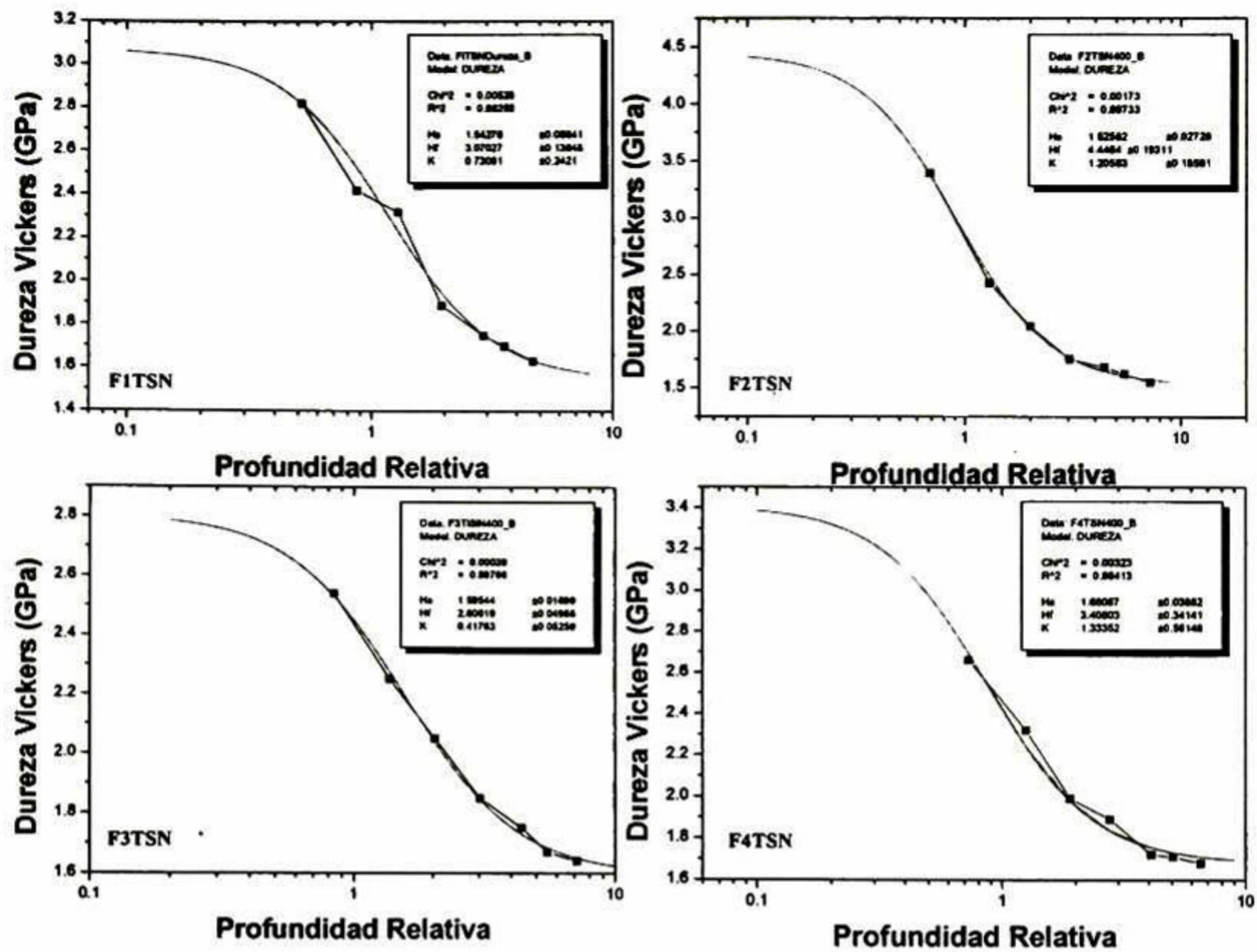


Fig. 6.12 Comportamiento tipo “rodilla” de las cuatro muestras empleando el método de indentación de trabajo.

6.2 Incorporación de boro a la fase de TiN

Se fabricaron recubrimientos duros de TiBN por la técnica de erosión catódica reactiva *dc* a partir de un blanco fabricado por una mezcla de polvos de Ti (90 wt %) y BN (10 wt %), los cuales fueron aleados por molienda de bolas de alta energía. Los sustratos empleados fueron vidrio Corning y acero, trabajando con un vacío de 8.5×10^{-3} mbar (6.38 mTorr). La potencia “*dc*” aplicada al blanco fue de 200 W durante 1.5 h para obtener espesores cercanos a 3.0 μm . La temperatura de trabajo generada por el plasma, fue de 150° C. La primer muestra, TiBN-M1, fue fabricada empleando puro gas de argón (25 sccm), sin embargo, como el blanco ya contenía nitrógeno, parte del material depositado pudo nitrurarse. Las otras cuatro muestras, TiBN-M2, TiBN-M3, TiBN-M4 y TiBN-M5 fueron obtenidas con un flujo constante de argón de 25 sccm más un flujo variado de nitrógeno de 5, 10, 15 y 20 sccm, respectivamente.

En el sistema ternario Ti-B-N se pueden formar una gran variedad de fases, las cuales dependerán de las condiciones de deposición (presión de nitrógeno, temperatura de sustrato, bombardeo iónico, etc.). El estudio de este tipo de materiales, usando como técnicas de crecimiento *dc* y *rf* sputtering, han llevado a obtener una gran diversidad de fases. Tenemos por ejemplo las fases homogéneas del tipo TiB_2N_x [122-124], las fases TiN_xB_y , las cuales consisten de una red de TiN, en la cual los porcentajes de cada elemento están del orden de 33 % de boro, 49 % de nitrógeno y 18 % de vacancias [125], y las fases amorfas de Ti-B-N [126-127]. Otros autores han encontrado la segregación de fase con la formación de una fase binaria de TiN y TiB_2 [128-132]. Para un contenido bajo de boro, se forman las fases nanocristalinas de TiN y cuasi-amorfa de TiB_2 , mientras que para un alto contenido de boro, la estructura formada consiste de una fase cuasi-amorfa de TiN y otra fase nano-cristalina de TiB_2 . Un gran número de recubrimientos de Ti-B-N con diferentes composiciones químicas y estructurales han sido reportados, mostrando mezclas de fases de TiN, TiB_2 y BN [133-135], pero en la mayoría de los casos, los recubrimientos no fueron tan duros (≤ 11 GPa) [136-137]. Héau y Terrat reportaron una dureza de 80 GPa para recubrimientos de Ti-B-N depositados por co-sputtering de dos blancos (Ti y TiB_2). La composición química que reportaron fue 13 at.% B, 37 at.% Ti y 50 at.% N, solamente que este valor de dureza fue inestable y disminuyó aproximadamente a 46 GPa después de varios días [138].

El boruro de titanio (TiB_2) es un material cerámico útil para aplicaciones tecnológicas, debido a su alta dureza, modulo elástico, resistencia al impacto y resistencia a la abrasión. Otras propiedades importantes que presenta el TiB_2 son alta conductividad eléctrica y resistencia a fundirse con metales. Estas atractivas propiedades llevan a desarrollar materiales basados en él, para aplicaciones en herramientas de corte, materiales resistentes al desgaste, etc. La gran desventaja de este material, es su baja resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas, de hecho, cuando el TiB_2 es expuesto en aire a temperaturas por debajo de 1000°C , una capa de oxido compuesta de TiO_2 y B_2O_3 es formada sobre su superficie. En cambio, presenta un alto punto de fusión (2900°C), además de ser un material duro. Su color es gris, tiene una densidad de 4.5 g/cm^3 y la estructura cristalina que lo caracteriza es la hexagonal.

En general la dureza de un sistema ternario (Ti-B-N) como función de la composición química, no sigue una regla en particular, pero puede llegar a exhibir un valor máximo de dureza para una cierta composición dada, donde la micro-estructura de las películas sea muy uniforme y además que el tamaño cristalino sea del orden de pocos nanómetros. Hay que tener cuidado en la composición química, ya que un incremento en el contenido de nitrógeno, puede favorecer la formación de la fase suave h-BN, provocando que la dureza de las películas disminuya fuertemente [139-142].

La composición química de los recubrimientos de Ti-B-N fue calculada por EDS y sus diferentes posiciones en el diagrama ternario Ti-B-N son mostradas en la Fig. 6.2.1 [143,144]. Tres de las cinco muestras (TiBN-M3, TiBN-M4 y TiBN-M5) fueron localizadas cerca del centro de la sección $\text{TiN-TiB}_2\text{-BN}$. La muestra TiBN-M1 quedo localizada prácticamente sobre la línea que une a las fases TiB_2 y TiN en el sistema ternario Ti-B-N. En la Tabla 6.2.1 se muestra el valor de la composición química de cada elemento y la proporción de cada fase, cuya fracción de fase relativa fue calculada a partir de la estequiometría de la composición química. Para la primer muestra, la fase dominante es TiB_2 con 64.9 %, la cual va disminuyendo conforme aumentamos el flujo de gas de nitrógeno hasta un valor mínimo de 25.0 % (para la muestra TiBN-M4), incrementándose nuevamente un poco para la muestra TiBN-M5. Por otro lado, las proporciones de las fases de BN y TiN oscilan entre 27.8 y 34.9 % y 35.1 y 42.7 %, respectivamente.

Muestra	F _{Ar} (sccm)	F _N (sccm)	At % Ti	At % B	At % N	Fracción de fase relativa (%)		
						TiB ₂	BN	TiN
TiBN-M1	25	0	37.89	48.95	13.16	64.9	0.0	35.1
TiBN-M2	25	5	30.70	41.87	27.43	35.4	27.8	36.8
TiBN-M3	25	10	30.25	37,70	32,05	27.2	31.3	41.5
TiBN-M4	25	15	28,93	37,75	33.32	25.0	34.9	40.1
TiBN-M5	25	20	31	37.41	31.59	28.0	29.3	42.7

Tabla 6.2.1 Composición química y fracción de fase relativa de las cinco muestras fabricadas a diferentes flujos de N₂.

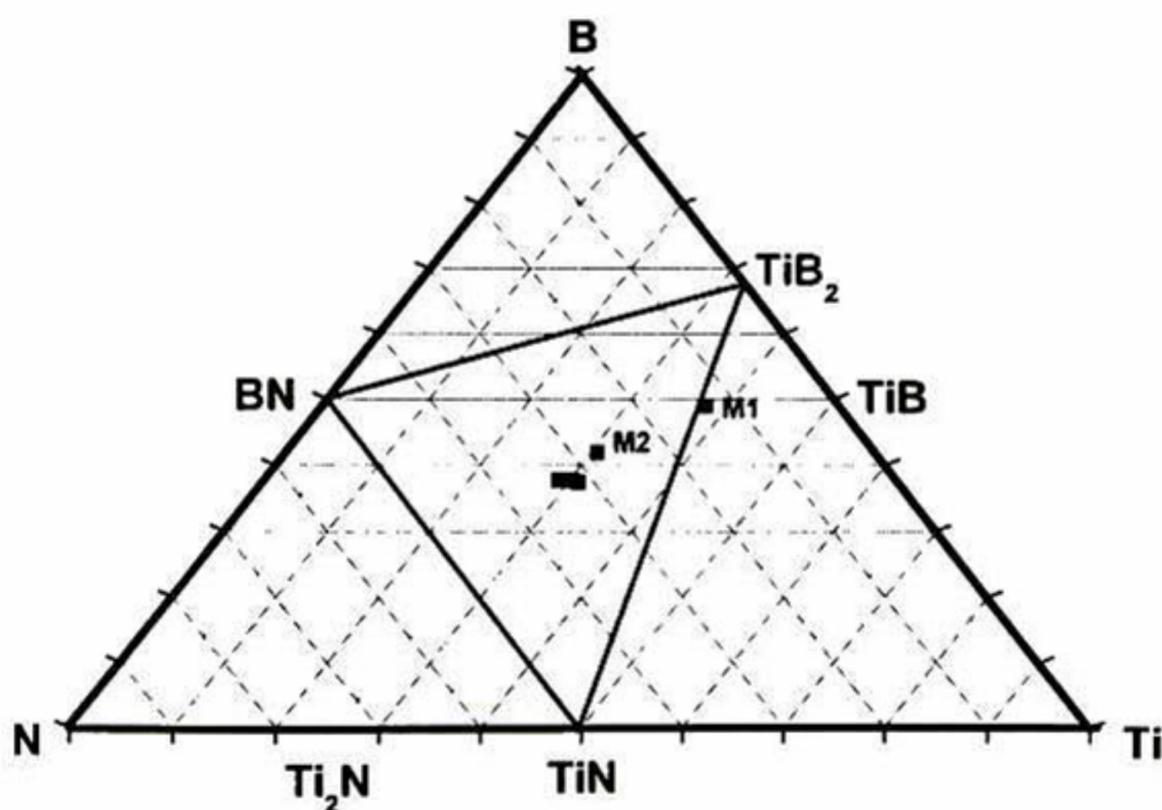


Fig. 6.2.1 Composición química de los recubrimientos depositados dentro del sistema ternario Ti-B-N.

En la Fig. 6.2.2 se presentan los patrones de difracción de rayos X de todas las muestras. Los patrones de difracción mostrados son una mezcla de las fases TiN, BN y TiB₂. La fase TiB₂ normalmente se presenta como una fase amorfa, por lo que no esperamos encontrarla en estos patrones de difracción. Las líneas verticales representan los picos de difracción de referencia de

las fases cristalinas fcc-TiN (JADE PDF-card # 38-1420), fcc-BN (JADE PDF-card # 25-1033) y hex-TiB₂ (JADE PDF-card # 35-0741). De acuerdo al cálculo realizado para obtener las fracciones de fase relativas, la fase TiB₂ es la fase dominante solo en la muestra TiBN-M1. Para todas las demás muestras, la fase dominante es la de TiN. Así mismo, para las muestras TiBN-M3 a TiBN-M5, la segunda fase dominante es BN. En los patrones de difracción de rayos X para las muestras TiBN-M3 a TiBN-M5 se observa un pico creciente en esa dirección, que coincide con el plano (111) de difracción de la fase BN.

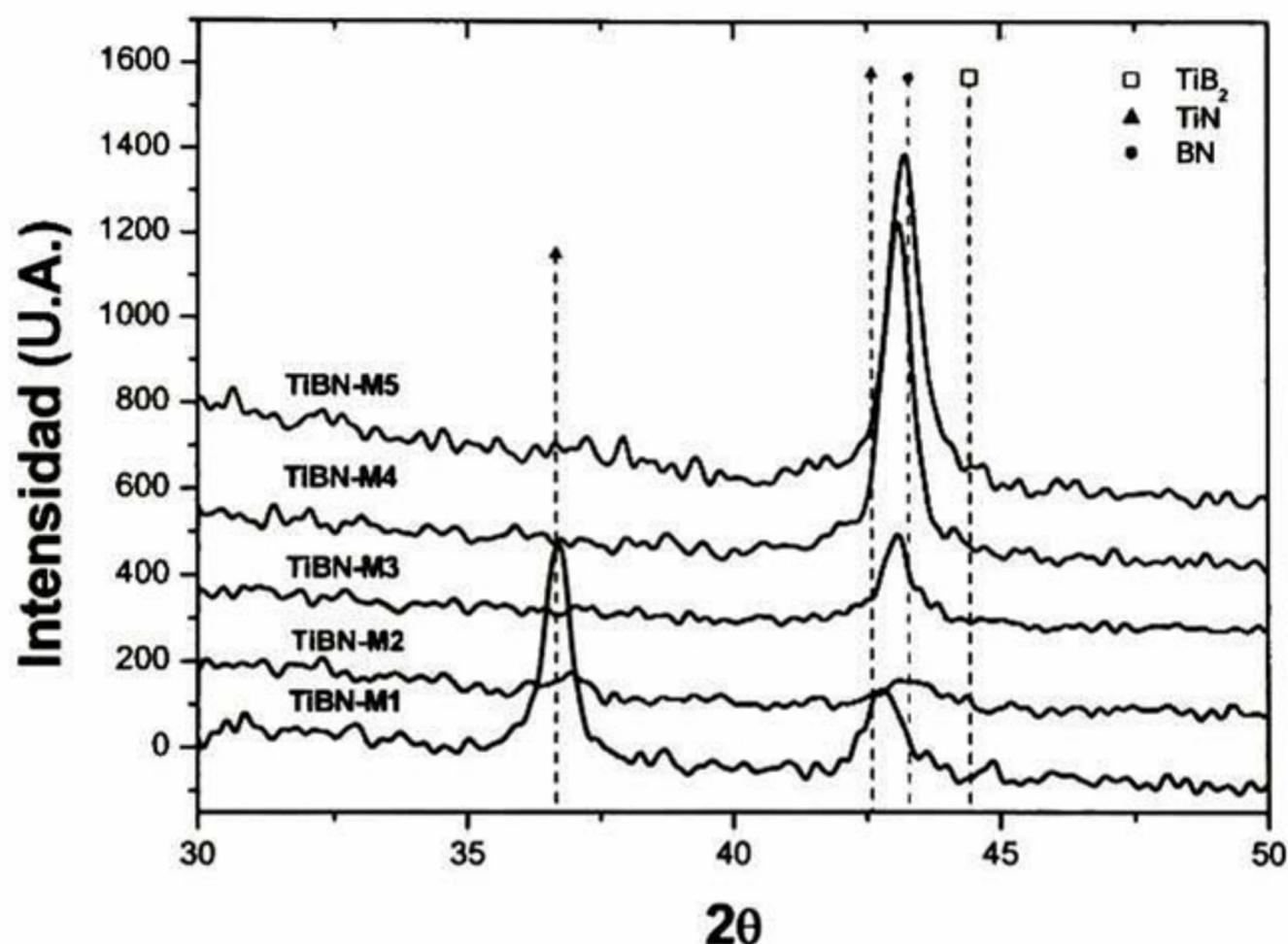


Fig. 6.2.2 Patrones de difracción de rayos X de las muestras, donde las líneas verticales representan las fases de referencia.

En la Fig. 6.2.3 esquematizamos el patrón de difracción de rayos X de las cinco muestras en el intervalo 2θ entre 41° y 45° . El propósito de reducir a solo cuatro grados el intervalo de 2θ , es poder apreciar con claridad que ocurre con las fases fcc-TiN y fcc-BN. La primer muestra no presenta la fase fcc-BN, tal y como se encontró por el cálculo de estequiometria realizado para obtener las fases relativas. Cuando el flujo de nitrógeno es suministrado (muestras TiBN-M2 Y TiBN-M3), comienza a aparecer la fase BN. Cuando el valor del flujo de este gas reactivo es de 15 sccm, prácticamente la fase de TiN “desaparece” y comienza a formarse completamente la fase BN. Sin embargo, lo que sucede, es que la fase TiN deja de ser cristalina y pasa a ser amorfa.

Cuando se incrementa a 20 sccm el flujo de nitrógeno, la intensidad de la fase de BN aumenta, de tal forma que suponemos que al menos para esta muestra, hay dos fases presentes de BN, la hexagonal y la cúbica.

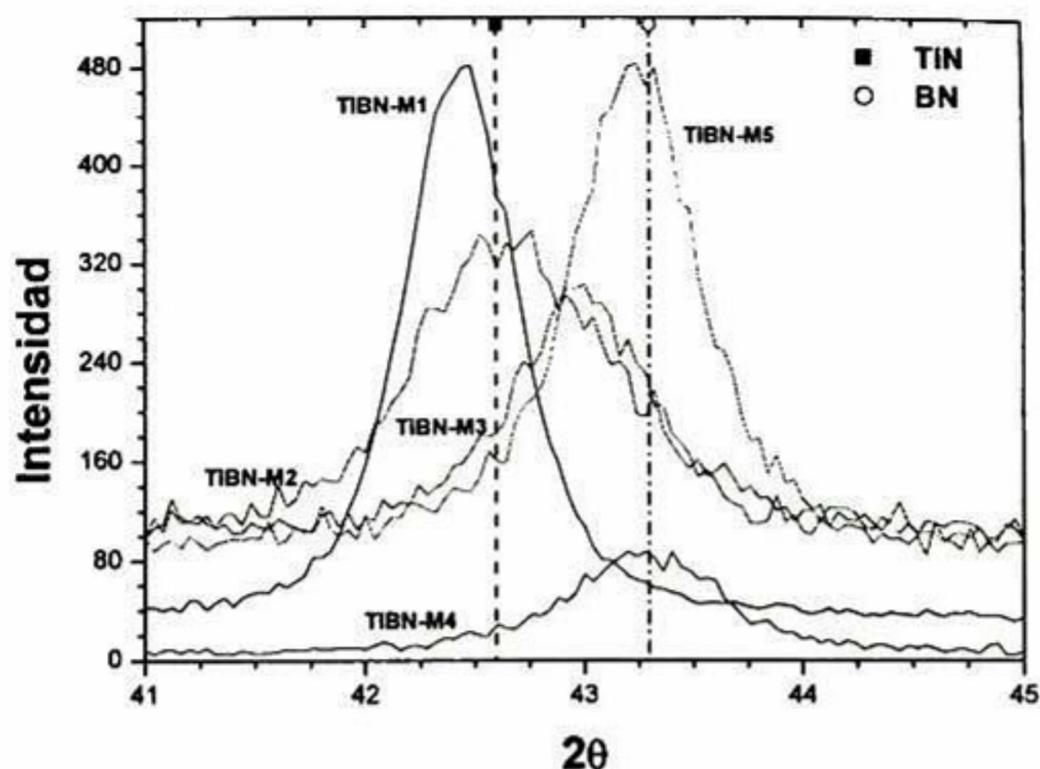


Fig. 6.2.2 Patrones de difracción de rayos X en el intervalo 2θ entre 41° y 45°

En la Tabla 6.2.2 se muestran las propiedades mecánicas obtenidas por micro y nano-indentación, así como el espesor de cada muestra. El espesor de las muestras fue obtenido a partir de mediciones usando el SEM (y corroboradas por GDS), donde las muestras fueron cortadas y colocadas de manera transversal para buscar la interfase entre sustrato y recubrimiento. El modelo de indentación de trabajo fue utilizado para obtener valores aproximados de dureza y así darnos una idea de su valor real. Estos valores fueron comparados con las mediciones hechas de nano-dureza (usando un Triboscope de Hysitron), resultando que aunque fueran valores obtenidos a groso modo, nos dan idea del orden de la magnitud y sobre todo de cuales son las muestras más duras. La nano-dureza y el módulo elástico de las muestras fueron obtenidas por mediciones de nanoindentación, resultando que la muestra con mayor nano-dureza y modulo elástico fue TiBN-M1 con 23.52 y 217.82 GPa, respectivamente, donde la fase dominante es la de TiB_2 . La segunda muestra con mejores propiedades fue la TiBN-M4, donde la fase dominante es TiN. Los valores de dureza de toda la serie están en el rango de 6.61 a 23.52 GPa, mientras que los del módulo elástico están entre 116.31 y 217.82 GPa. El comportamiento de la nano-dureza es muy similar al del modulo elástico. Los incrementos y disminuciones alternados de

nano-dureza y módulo elástico para todas las muestras pueden ser atribuidos a la combinación de las fases hexagonal y cúbica del BN, donde la fase hex-BN estamos suponiendo esta presente como fase amorfa.

Muestra	Espesor (μm)	Módulo de Young (GPa)	Nano-Dureza (GPa)	Micro-Dureza (GPa)
TiBN-M1	3.56	217.82	23.52	16.07±0.73
TiBN-M2	3.01	116.31	6.61	3.54±0.21
TiBN-M3	2.74	191.68	19.01	20.83±2.19
TiBN-M4	2.55	209.68	23.11	19.95±2.13
TiBN-M5	2.35	151.79	12.31	3.88±0.08

Fig. 6.2.2 Propiedades mecánicas de los recubrimientos de TiBN.

En la Fig. 6.2.4 se muestran los espectros de dispersión Raman de todas las muestras en el intervalo de 200 a 1400 cm^{-1} . Con las líneas verticales identificamos los modos vibracionales de TiN, hex-BN y cub-BN. Puede observarse una evolución en los modos vibracionales asociados al TiN conforme el flujo de nitrógeno es aumentado. Por desgracia la espectroscopia Raman da muy poca información en el intervalo correspondiente al BN. Pero de acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos X, suponemos que las muestras TiBN-M2 y TiBN-M5 presentan mayor contribución del modo vibracional hex-BN. Por ello es que estas dos muestras son más blandas que las otras tres. La primer muestra al no tener BN y contar con dos fases duras (fcc-TiN y hex-TiB₂), resulto ser la más dura, así que el aumento en el flujo de nitrógeno trajo como consecuencia la disminución de las propiedades mecánicas, ya que solo para el valor 15 sccm en flujo de nitrógeno, se logró apenas igualar el valor de dureza obtenido sin flujo de este gas reactivo. Además de que una vez que el BN aparece, los valores de dureza cambian considerablemente de una muestra a otra, lo que nos hace pensar que es el BN el responsable de estas variaciones. Esto, como ya se mencionó, es debido a que no solo existe la fase fcc-BN, sino también, la fase hex-BN. Por ultimo, en la Fig. 6.2.5 se muestra la morfología de las cinco muestras obtenidas por SEM. En ellas se puede apreciar que las muestras TiBN-M2 y TiBN-M5 presentan una morfología muy similar, además de ser las muestras con mayores tamaños de

cúmulos. Este hecho coincide con que estas muestras son las que obtuvieron los valores más bajos en dureza y modulo de elasticidad.

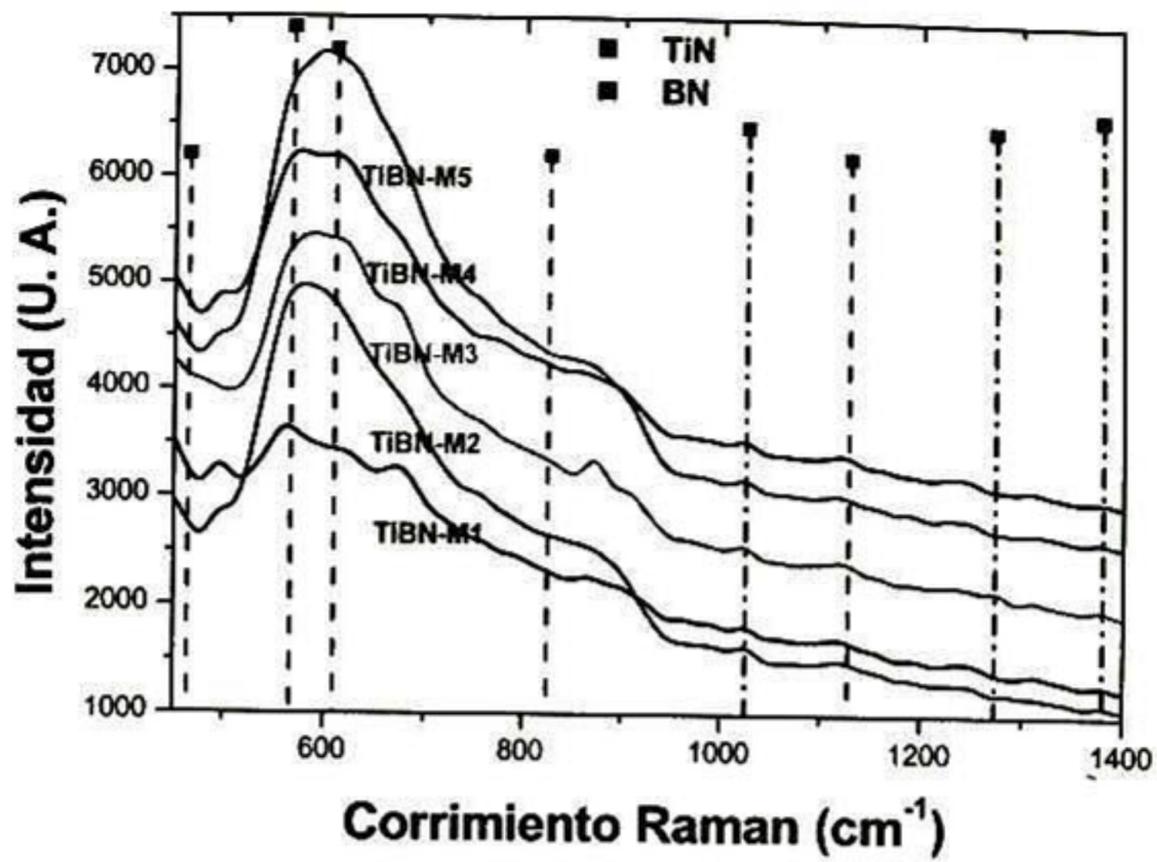


Fig. 6.2.4 Espectro de dispersión Raman de las cinco muestras

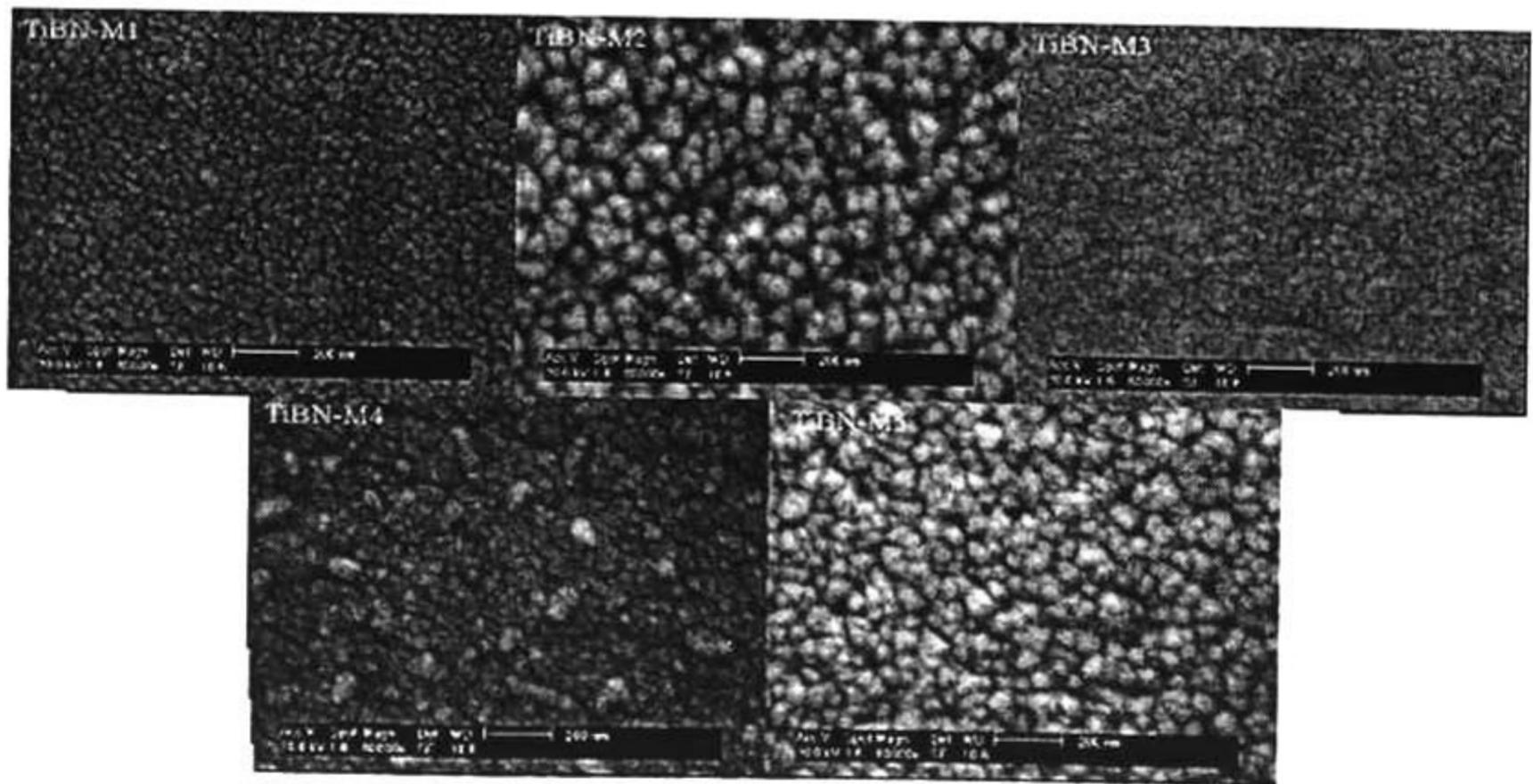


Fig. 6.2.5 Imágenes de morfología obtenidas por SEM.

Capítulo 7 Recubrimientos de TiAlBN

Esta última serie de recubrimientos fueron fabricados por *dc* sputtering magnetron reactivo a partir de un blanco de Ti-Al-BN. Este blanco de 5.05 cm de diámetro fue fabricado a partir de una mezcla de polvos de Ti (60 wt %), Al (15wt %) y BN (15 wt %) previamente aleado por un proceso de molienda con bolas de alta energía durante 30 h. El vacío residual dentro de la cámara de crecimiento fue de 1×10^{-6} mbar (7.5×10^{-3} Torr), y el vacío de trabajo fue de 8×10^{-3} mbar (6.0×10^{-3} Torr). La potencia aplicada al blanco para todos los crecimientos fue de 200 W, obteniendo una temperatura de sustrato promedio de 150°C. Los sustratos empleados fueron acero y vidrio Corning y el tiempo de la deposición fue de 1.5 h, obteniéndose espesores en un rango entre 1.1 y 2.8 μm . El conjunto de muestras obtenidas, las nombramos como M1, M2, M3, M4, M5 y M6, donde el flujo de nitrógeno empleado para cada una fue de 0, 5, 10, 15, 20 y 25 sccm respectivamente. Por otro lado, el flujo del gas de argón se mantuvo constante en 25 sccm.

En el estudio de este sistema cuaternario, estamos interesados en analizar el efecto del flujo de nitrógeno sobre la dureza, el modulo elástico y la estructura de este grupo de recubrimientos. Esto con el fin de evaluar el potencial de este material en una posible aplicación industrial. El interés de estudiar este material comienza con el hecho de que éstos son compuestos (compositos) nano-cristalinos de alta dureza, ya que generalmente su dureza esta por encima de los 25 GPa [145] y presentan un modulo elástico relativamente bajo, el cual es estable para aplicaciones donde se ocupan altas temperaturas. Estos recubrimientos generalmente están formados por al menos dos fases, donde una fase consiste de un nitruro de algún metal de transición nano-cristalino, como el TiN. En este material normalmente están presentes las fases (Ti,Al)N, BN y TiB₂. Dependiendo de la proporción de cada una de estas fases, se obtienen

propiedades mecánicas muy variadas, desde un material superduro, hasta un material muy suave y lubricante. El interés de fabricar estos recubrimientos crece con el hecho de que este sistema cuaternario de Ti-Al-B-N a sido investigado y estudiado muy poco [146-149], además de que brinda la oportunidad de estudiar un sistema nanocristalino con un amplio rango de propiedades mecánicas.

Mediciones obtenidas por difracción de rayos X de los recubrimientos TiAlBN han indicado que la incorporación de aluminio al sistema ternario TiBN, permite sustituir el aluminio por el titanio en la fase cúbica del TiN, y así la composición de fases de los recubrimientos de TiAlBN es equivalente a la de los recubrimientos de TiBN, solo que la fase de TiN es remplazada por la fase (Ti,Al)N [146,150]. Para el caso de recubrimientos de TiAlBN [149-151], se ha encontrado que la composición de fase de estos recubrimientos erosionados y depositados, coincide muy bien con el diagrama de fase en equilibrio propuesto por Novotny [152] para el sistema ternario Ti-B-N.

En la Tabla 7.1 se muestran los resultados de la composición química de los recubrimientos TiAlBN, la cual fue obtenida por EDS. De acuerdo a investigaciones realizadas por Rebholz [153] y en términos de las composiciones de fase, obtuvo que los recubrimientos de TiAlBN pueden ser representados en un diagrama de fases ternario de manera equivalente a los recubrimientos Ti-B-N, donde la fase de TiN es remplazada por la fase (Ti,Al)N. La fracción de fase relativa mostrada también en la Tabla 7.1 fue calculada a partir de estequiometrías. Todas las muestras las graficamos en el ya mencionado diagrama de fase de Novotny y de acuerdo a la Fig. 7.1, podemos ver que las muestras quedan ubicadas en el centro del área de las posibles composiciones de las fases TiB_2 -BN-(Ti,Al)N. M1 es la muestra que presenta una fase dominante de TiB_2 con 73.6 % en proporción, y la cual va disminuyendo conforme la razón de los flujos nitrógeno / argón se va incrementando, llegando hasta un valor mínimo del 28.0 % , el cual corresponde al valor obtenido por la muestra M6. Simultáneamente, la proporción de las fases (Ti,Al)N y BN se incrementa de 17.1 %, y 7.6 %, hasta un valor máximo de 30.3 % (muestra M5), y 42.9 % (muestra M6), respectivamente.

Muestra	F _A (ccm)	F _N (sccm)	Composición química (at. %)				Fracción de fase relativa (%)		
			Ti	Al	B	N	TiB ₂	(Ti,Al)N	BN
M1	25	0	22.6	10.5	53.7	13.2	73.6	17.1	9.3
M2	25	5	18.7	8.7	45.0	27.6	44.8	24.9	30.3
M3	25	10	17.3	8.5	43.9	30.3	39.4	25.3	35.3
M4	25	15	17.1	7.5	40.5	35.0	30.1	29.1	40.8
M5	25	20	17.1	7.6	39.7	35.7	28.7	30.3	41.0
M6	25	25	16.2	7.7	40.2	36.0	28.0	29.1	42.9

Tabla 7.1 Composición química y fracción de fase relativa de las muestras crecidas a diferentes razones de flujos.

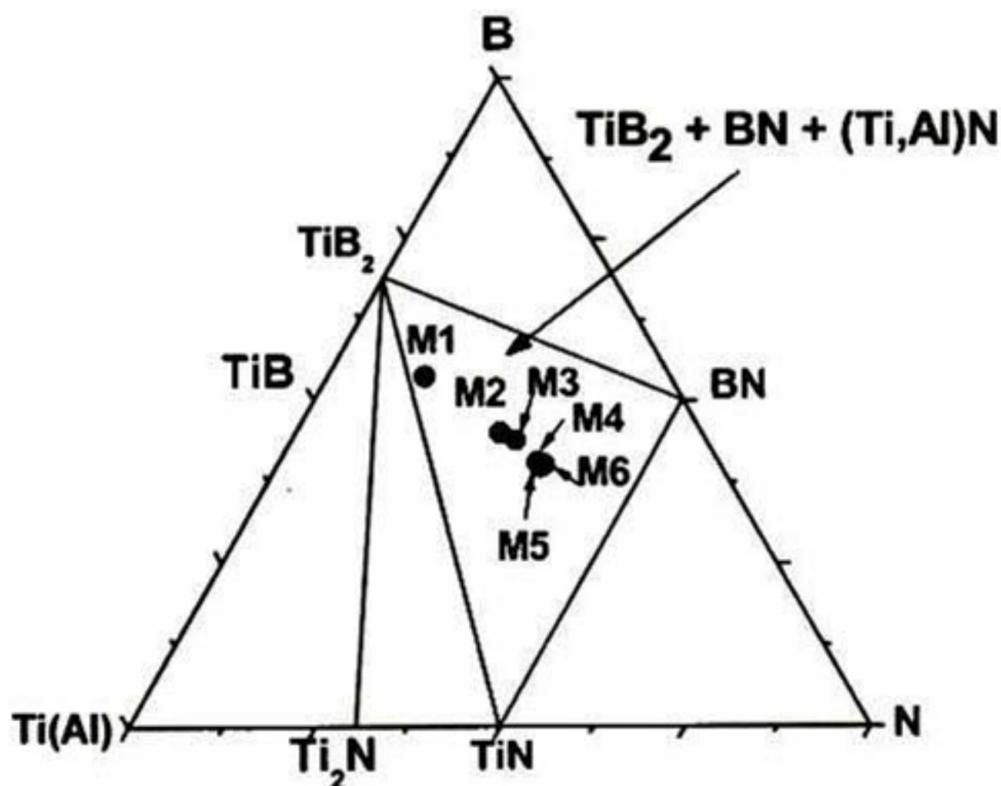


Fig. 7.1 Diagrama de fase en equilibrio de Novotny para las muestras TiAlBN

El patrón de difracción de rayos X de las seis muestras fabricadas es mostrado en la Fig. 7.2. Estos patrones de difracción son una mezcla de tres fases: (Ti,Al)N, BN y con menor intensidad TiB₂. Las líneas verticales representan los picos de difracción de referencia de las fases cristalinas fcc-TiN (JADE PDF-card # 38-1420), fcc-BN (JADE PDF-card # 25-1033) y hex-TiB₂ (JADE PDF-card # 35-0741). La fase TiB₂ solo puede ser identificada para las

muestras M1 y M2, como un pequeño y ancho hombro centrado alrededor de 44.5° . Además de acuerdo a los cálculos teóricos obtenidos de fracción de fase, vemos que la fase de TiB_2 de estas dos muestras es la más abundante, lo que nos lleva a concluir que esta fase de TiB_2 está en los recubrimientos como una fase amorfa. Un comportamiento similar de estructura amorfa es observado para la fase BN, ya que aunque de acuerdo a los cálculos estequiométricos su proporción de fase va aumentando de M1 a M6, no existen picos de difracción que den evidencia clara de esta fase. Por ello es que las muestras presentan un comportamiento entre picos de difracción de $(Ti,Al)N$ y BN. De hecho, para las muestras M2 a M6, los picos de difracción son atribuidos a la fase $Ti_{1-x}Al_xN$, donde para las muestras M2, M3 y M4, el tipo de estructura formado es el de la Wurtzita, mientras que para las muestras M5 y M6 como una estructura tipo B1-NaCl, esto de acuerdo a los cálculos obtenidos de composición química. La estructura de la Wurtzita aparece con un pico dominante en (111) alrededor de 37° , mientras que la estructura B1-NaCl aparece con un pico alrededor de 44° debido al plano (002). Patrones de difracción similares de las muestras $Ti_{1-x}Al_xN$ son reportados por Chakrabarti [155]. El tamaño de grano promedio empleando el método de Warren-Averbach fue calculado a partir del ancho del pico de difracción localizado en 37° . Este tamaño de grano promedio es mostrado en la Tabla 7.2 y se encuentra en un rango entre 2.2 (M1) y 7.5 (M5).

El espectro de dispersión Raman de las seis muestras es mostrado en la Fig. 7.3, empleando un rango de número de onda entre 0 y 1600 cm^{-1} . Las líneas verticales representan la identificación hecha de los modos vibracionales de $TiAlN$, TiN [98,99] y cúbico-BN y hexagonal BN [154]. Los modos vibracionales asociados con la fase (Ti,Al) muestran una evolución con respecto al contenido de nitrógeno. La variación que se aprecia en la forma del espectro puede ser debido a cambios en el tamaño de grano y a las alteraciones que la fase de $(Ti,Al)N$ puede sufrir por la presencia de las otras dos fases. De hecho, la fase de BN puede ser débilmente observada tal y como se muestra en la Fig. 7.4, donde se observa el espectro Raman de la muestra M5 en un rango de número de onda entre 100 y 1600 cm^{-1} .

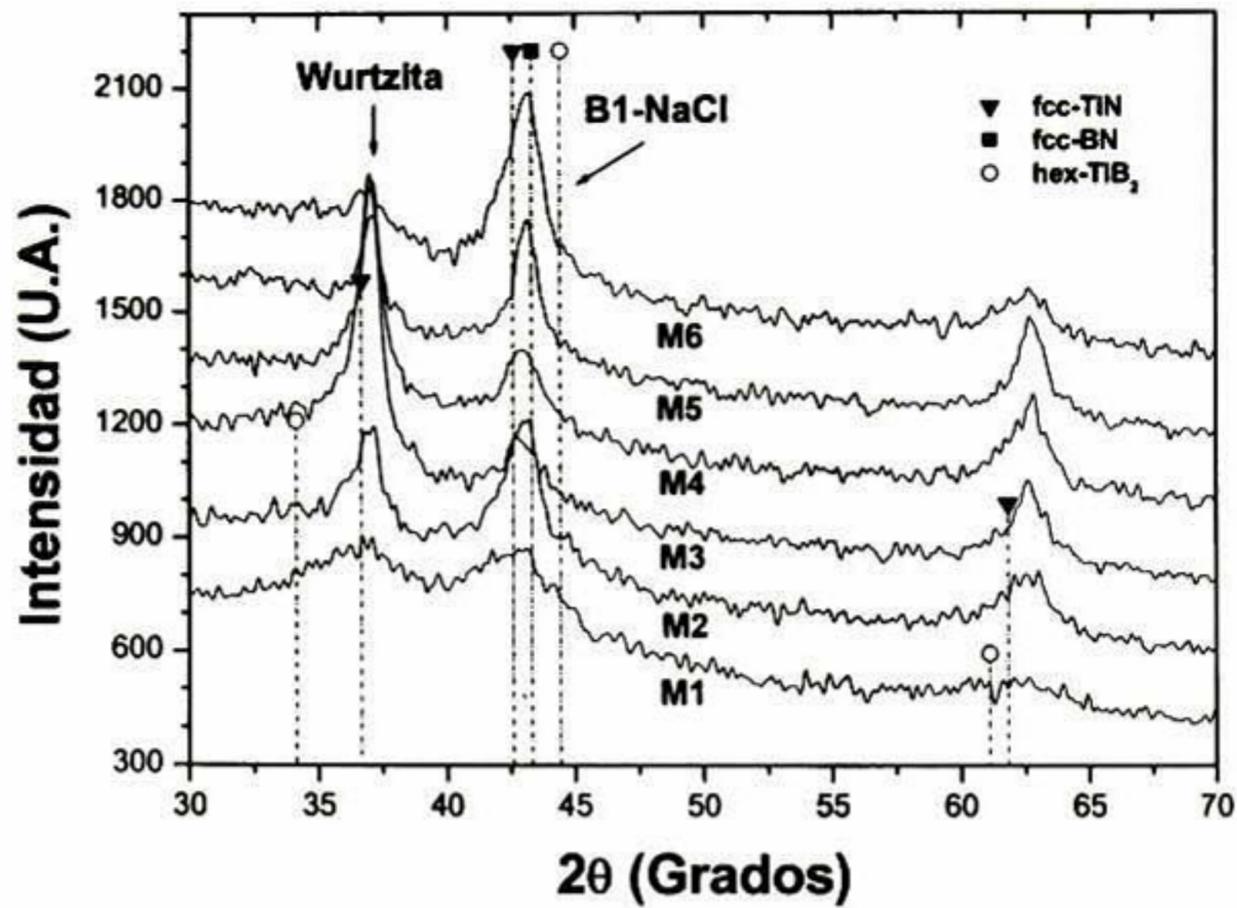


Fig. 7.2 Patrones de difracción de rayos X de las muestras TiAlBN.

Muestra	Espesor (μm)	Nano-dureza (GPa)	Modulo Elástico Reducido (GPa)	Tamaño de grano (Ti,Al)N (nm)
M1	2.213	19.9	217.1	2.2
M2	2.607	22.1	215.4	5.3
M3	1.433	11.9	135.3	5.7
M4	1.146	14.0	160.2	5.2
M5	1.263	24.4	261.4	7.5
M6	1.795	24.5	249.5	4.1

Tabla 7.2 Cálculos obtenidos para el tamaño de grano y las propiedades mecánicas de las muestras.

En este espectro se puede apreciar una señal de baja intensidad, no muy clara, de los modos ópticos transversales (TO) y longitudinales (LO) para el cúbico-BN (aproximadamente en 1050 y 1300 cm^{-1}), siendo únicamente clara la señal para los modos vibracionales del TiN y TiAlN. A pesar de la baja intensidad para el BN, asumimos que esta fase está presente en estos

recubrimientos, la cual, con técnicas de caracterización más sensibles estamos seguros podrá ser detectada más claramente y con ello corroborar así esta hipótesis.

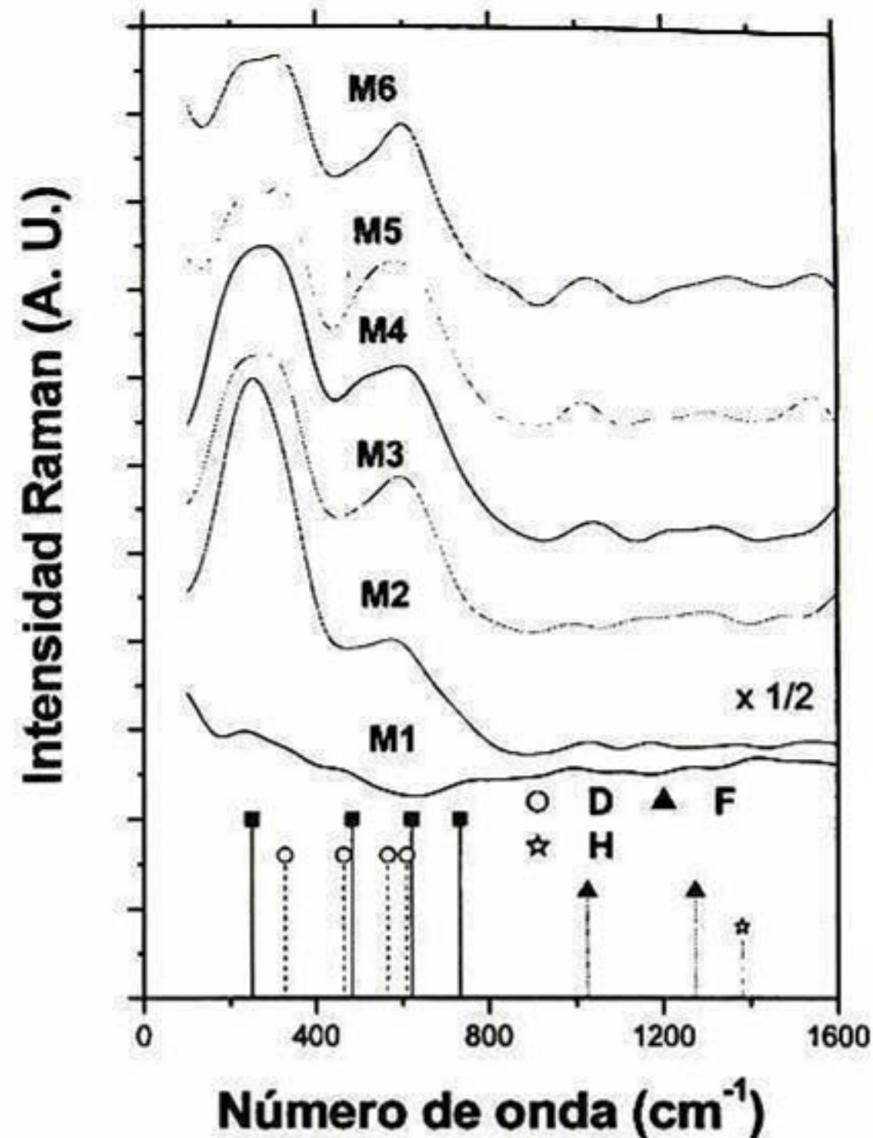


Fig. 7.3 Espectro de dispersión Raman de los recubrimientos M1-M6.

En la Fig. 7.5 se gráfica la nano-dureza y el módulo elástico reducido de las seis muestras como función del flujo de nitrógeno relativo (razón de flujos de nitrógeno sobre argón). Los valores de dureza se encuentran en un rango entre 10 y 30 GPa, y el módulo elástico reducido varía entre 100 y 300 GPa. Se puede observar en esta Fig. 7.5 que el módulo elástico presenta un comportamiento muy similar al de la dureza. Los mayores valores de dureza fueron obtenidos para las muestras M5 y M6 (alrededor de 25 GPa), donde las fases de (Ti,Al)N y TiB_2 presentan una proporción de fases similar (alrededor del 30 %) y la fase de BN anda del orden del 40 %. El módulo elástico reducido presenta su valor máximo para las muestras M5 y M6 con un valor aproximado de 250 GPa. De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 7.2, vemos que las mejores propiedades mecánicas corresponden a la muestra M5, donde la dureza y el módulo de --

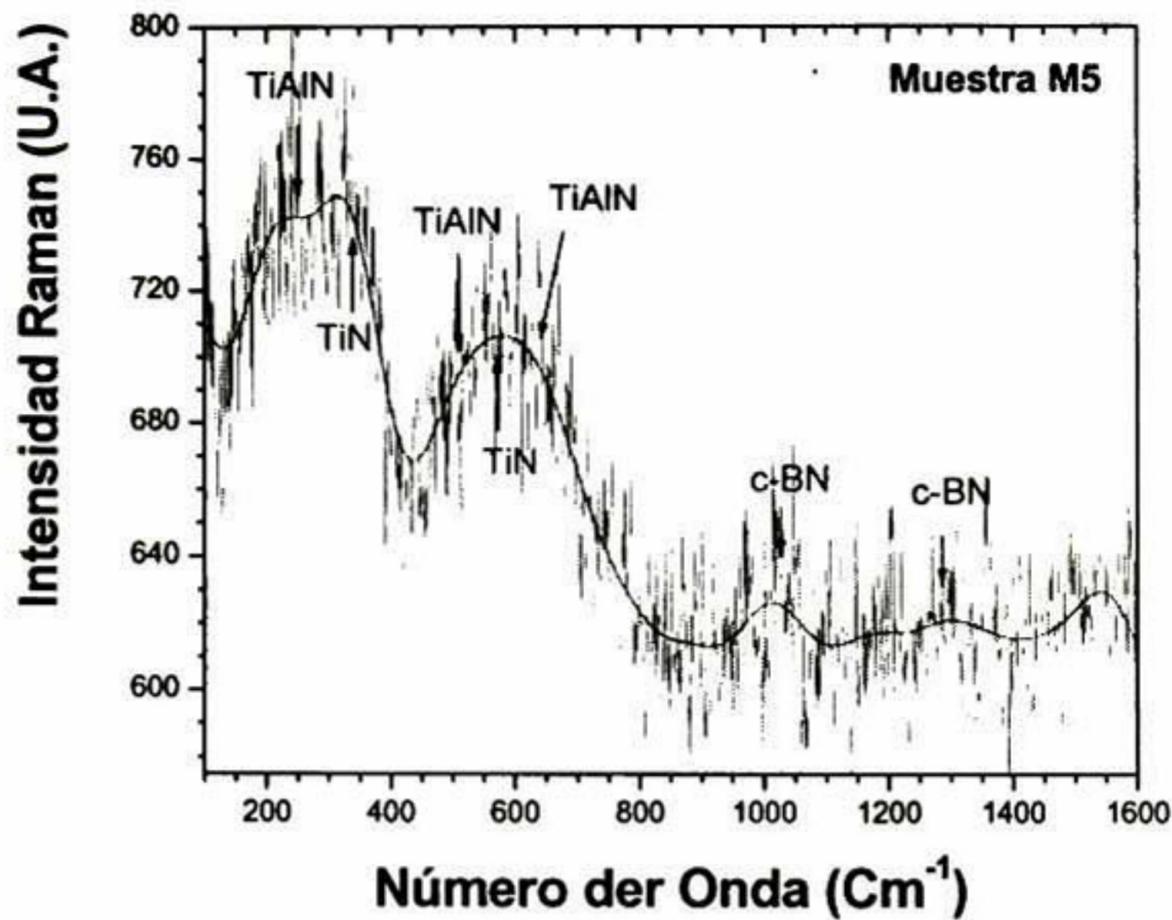


Fig. 7.4 Espectro de dispersión Raman para la muestra M5, cuya imagen a sido aumentada.

elasticidad son máximos. De acuerdo al análisis anterior, podemos decir que la dureza y el modulo elástico de los recubrimientos es determinada por los cambios estructurales de la fase $Ti_{1-x}Al_xN$ mostrada anteriormente en el patrón de difracción de rayos X, esto es, los mayores valores de dureza y modulo elástico corresponden a la muestra M5, donde $x = 0.5$, que corresponde a una muestra con estructura tipo B1-NaCl. Observándose una disminución de estas propiedades mecánicas para valores mayores a 0.5 ($x > 0.5$), donde aparece la estructura tipo wurtzita. Por ejemplo, la muestra M3 es la que presento el valor mínimo de dureza y modulo elástico, la cual coincide con un patrón de difracción donde la estructura de la wurtzita es dominante. Este tipo de comportamientos para la dureza de recubrimientos de $Ti_{1-x}Al_xN$ son reportados en la literatura [155].

En la Fig. 7.6 se muestra la huella producida por el nano-indentador cuya punta empleada es una Berkovich. El área mostrada es de $2.0 \times 2.0 \mu m^2$. Las huellas para las demás muestras son muy similares. Hay que tomar en cuenta que para el calculo de la dureza, no es necesaria la huella de nano-indentación, ya que este valor es obtenido a partir del método de Oliver y Pharr.

Las imágenes de morfología superficial de las muestras a) M1, b) M2, c) M3, d) M4, e) M5 y f) M6 son mostradas en la Fig. 7.7. La velocidad de barrido que se utilizó fue de 1.0 Hz, sobre un área de $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$. La escala vertical es de 100.0 nm para todas las muestras. Para cada muestra, el valor de la rugosidad cuadrática media (RMS) es ilustrado en cada imagen, encontrándose en un rango entre 2.11 y 5.69 nm. La muestra M5 que obtuvo el valor máximo de dureza, presento un valor 3.76 nm en rugosidad, de hecho, el rango optimo en el cual se encontraron los valores máximos de dureza fue 3.70 – 4.9.

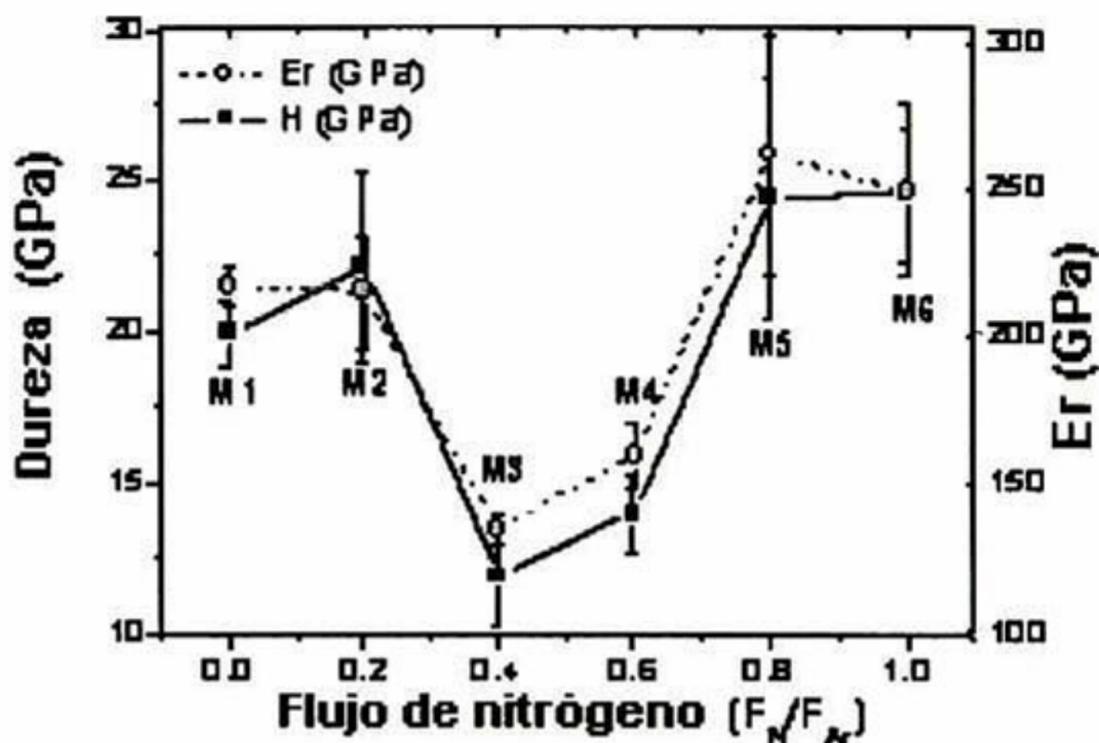


Fig. 7.5 Propiedades mecánicas de todas las muestras y tamaño de grano de la fase (Ti,Al)N.

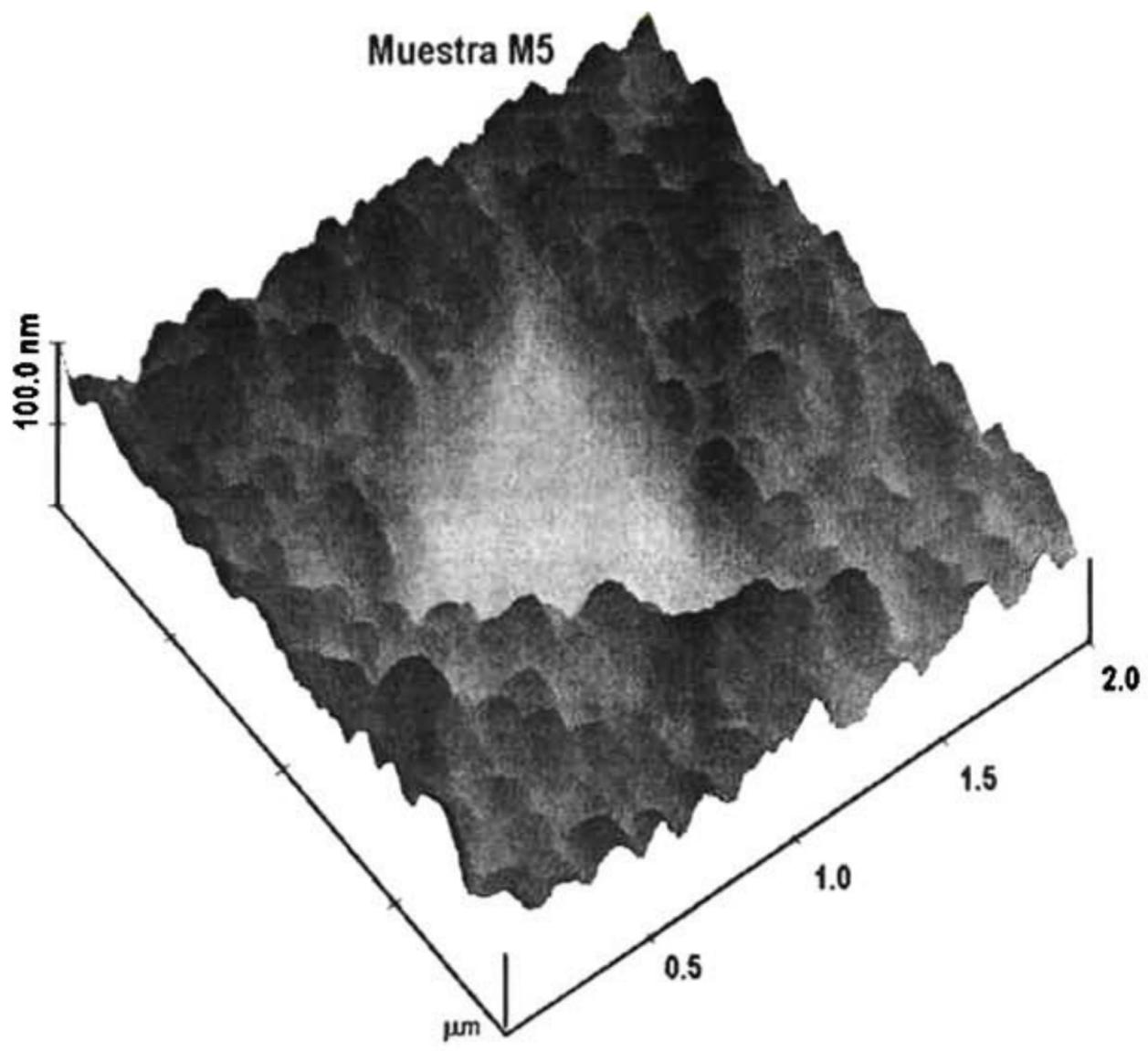
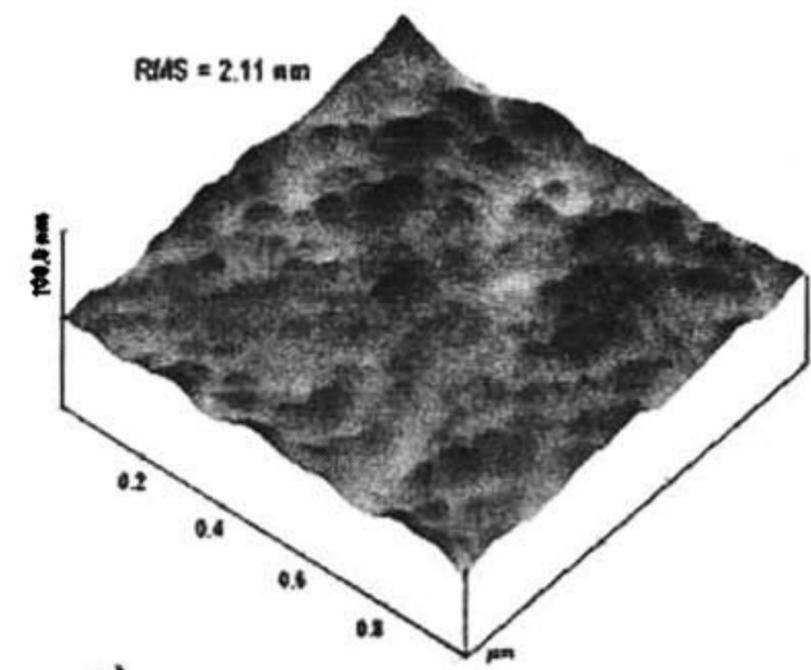
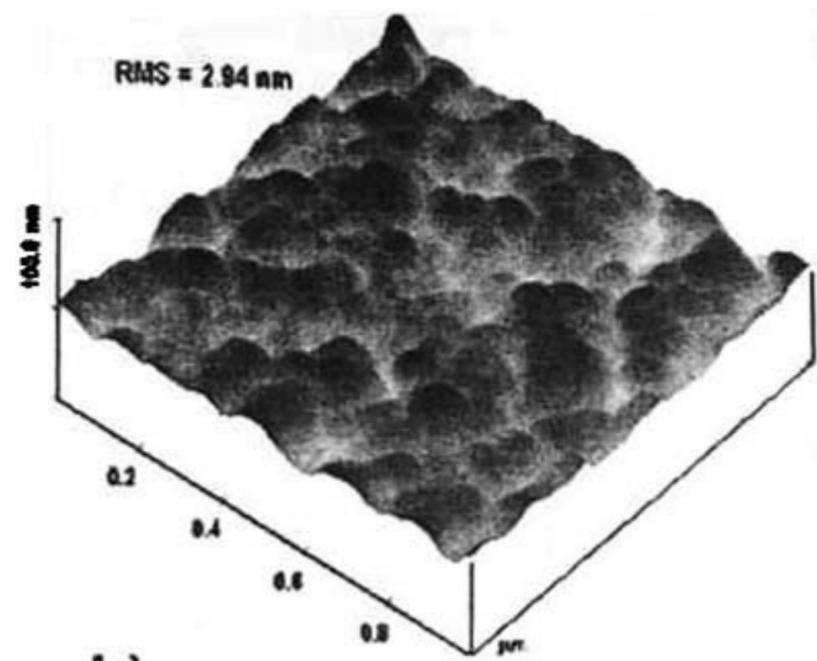


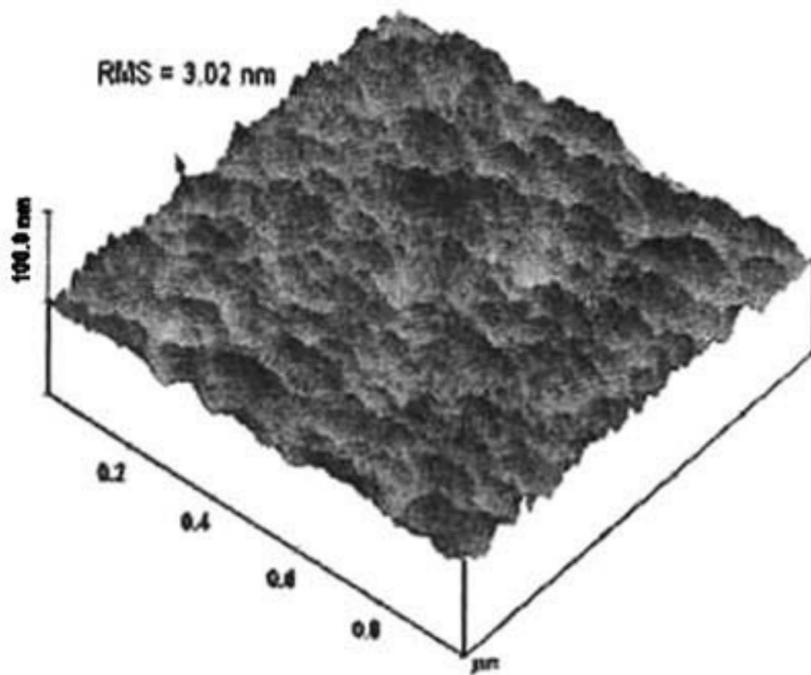
Fig. 7.6 Huella producida por el indentador Berkovich sobre la muestra M5.



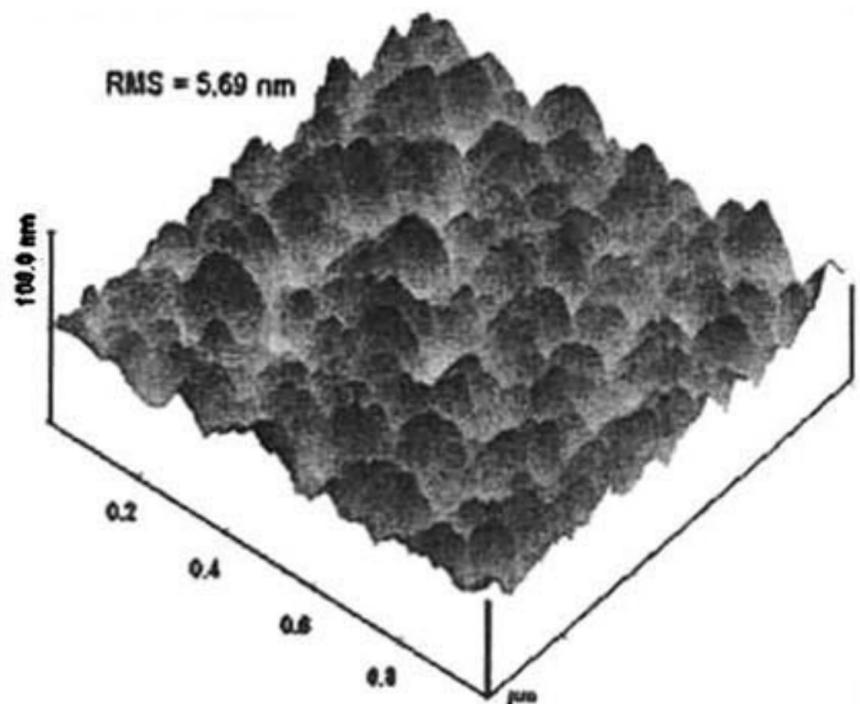
a)



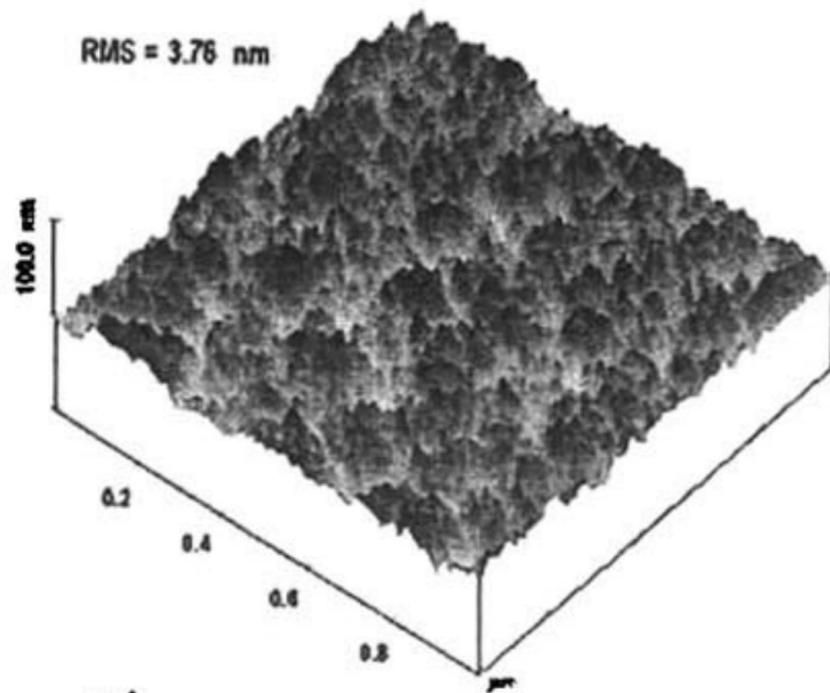
b)



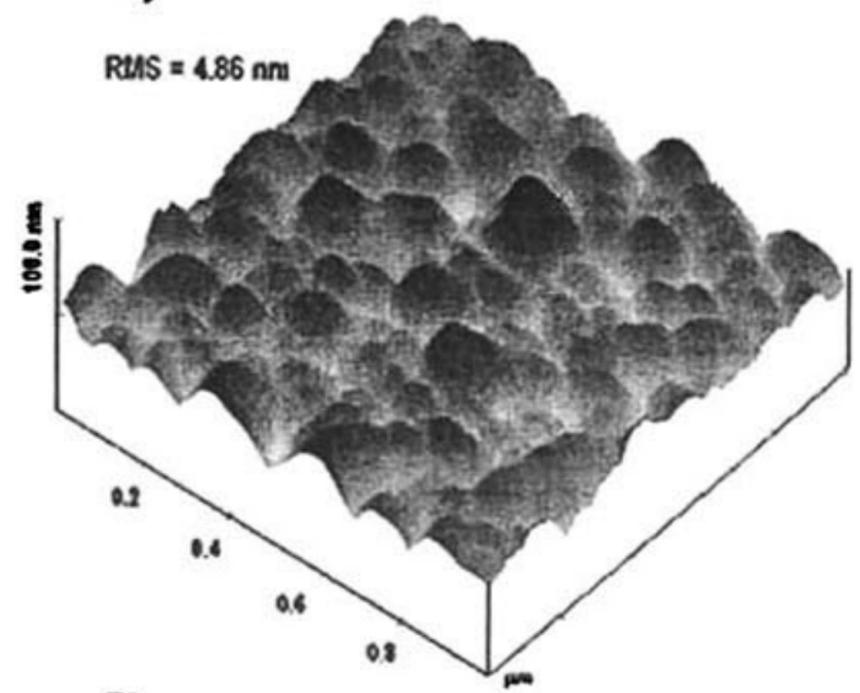
c)



d)



e)



f)

Fig. 7.7 Imágenes de morfología superficial de las muestras: a) M1, b) M2, c) M3, d) M4, e) M5 y f) M6.

En la Fig. 7.8 mostramos el perfil de composición en función de la profundidad de penetración para la muestra M1. Debido a que todas las otras muestras presentaron un comportamiento muy similar a M1, generalizaremos el análisis de dicha muestra. Se detectaron principalmente tres elementos (titanio, nitrógeno y aluminio), los cuales fueron cuantificados durante todo el análisis. La detección de los elementos fue realizada hasta detectar el sustrato de acero, por ello es que el intervalo que mostramos en profundidad es de 3 μm . Aparecen otros elementos en bajas cantidades, pero es muy pequeña su intensidad para ser tomados en cuenta. El zinc aparece debido a que el sustrato de acero contiene este elemento y de acuerdo a los parámetros empleados en la técnica de crecimiento, podemos decir que el zinc se está difundiendo un poco en el recubrimiento, lo cual podría afectar un poco en la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato. El boro es el único elemento que no aparece y que nos interesa, esto debido a que el equipo GDS comienza a detectar arriba del boro. Sin embargo, nos da una idea muy clara de cómo es el comportamiento de los otros tres elementos (Ti, N y Al) en las capas internas del recubrimiento. El depósito resultó ser muy homogéneo, lo cual nos está garantizando buena eficiencia, y poca contaminación, lo cual puede ser determinante en el control de calidad para una aplicación dada. Por último hay que aclarar que las intensidades que se muestran en el eje vertical de la Fig. 7.8 no son equivalentes a las cantidades en por-ciento en peso que deba haber de cada elemento, sino que solamente es una guía que nos permite identificar como va la evolución del elemento en las capas internas de todo el material, y dándonos solamente una idea de que elemento es el que más abunda.

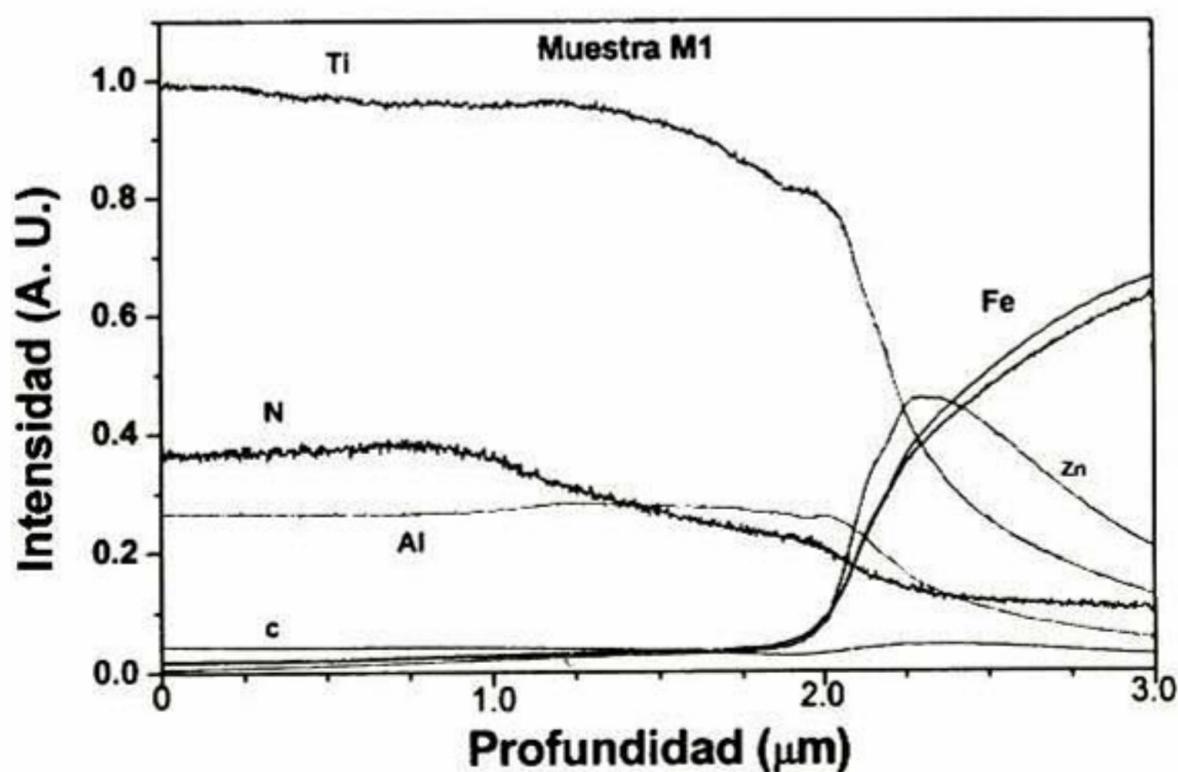


Fig. 7.8 Resultados del comportamiento de los elementos depositados obtenidos por GDS para la muestra M1.

Conclusiones

Recubrimientos de (Ti,Al)N

- Se estudió el efecto de la temperatura del sustrato sobre las propiedades mecánicas y estructurales de los recubrimientos de (Ti,Al)N fabricados por co-erosión catódica reactiva por radiofrecuencias (Sputtering). En ausencia de aluminio, el incremento de la temperatura impide la formación de cristales de α -Ti, favoreciendo la formación de la fase TiN y por lo tanto incrementa considerablemente la dureza de los recubrimientos. Cuando se añade aluminio a los recubrimientos, se mejora la dureza de la película, pues se forma un material compósito y con el efecto de la temperatura del sustrato se presenta una fase ternaria más dura que todas las demás muestras. Empleando el método de Warren-Averbach se pudo estimar el tamaño de grano de las películas. A mayor temperatura mayor dureza y menor espesor en el recubrimiento. Se estimó el valor de la dureza real de los recubrimientos, eliminando el efecto del sustrato, aplicando el modelo de dureza basado en el trabajo de indentación.
- Se fabricaron películas de TiAlN, trabajando en la región de composición de una fase metaestable amorfa reportada en la literatura para un rango de 20 a 1300°C. Los análisis realizados permitieron verificar que todas las muestras obtenidas son de estructura amorfa. Para la obtención de estas películas se utilizaron dos métodos de suministro de nitrógeno a la cámara de crecimiento: método de flujo continuo y método de flujo pulsado. Los enlaces identificados por las técnicas de EEAQ y EDR fueron del tipo Ti-N, Ti-Al-N, Ti-O, Al-N y N-O. Se observa que el método de deposición afecta la proporción de enlaces en las muestras. El método pulsado permite que los enlaces tipo TiAlN sean los dominantes. La presencia de enlaces tipo TiAlN en las películas amorfas permite obtener mayores valores relativos de dureza, módulo de elasticidad y tenacidad a la fractura. La muestra MP1 presentó mayor k_{1c} ($0.96 \text{ MPa}\sqrt{m}$) y mejor adherencia, ya que solo presentaron grietas primarias del tipo “half-penny” después de las indentaciones Vickers de hasta 3 N.

Recubrimientos de (Ti,Si)N

- La muestra TSN3 realizada con un flujo de nitrógeno de 5 sccm, fue la que presentó mayor dureza y módulo de Young (35 y 370 GPa respectivamente), trabajando sin temperatura y sin potencial de polarización. Los valores de dureza fueron obtenidos por nano-indentación, utilizando una punta de diamante Berkovich y empleando el método de Oliver y Pharr. Se obtuvieron resultados muy parecidos utilizando micro-indentación, empleando el modelo de dureza de trabajo efectivo de indentación, el cual nos permite predecir la dureza del compuesto sustrato-película. Al darle tratamientos térmicos de 500°C y 600°C a las muestras, vemos que la fase de nitruro de titanio comienza a desaparecer y empieza a formarse la fase de TiO₂, cuya estructura es la anatasa, cuyo pico más intenso se encuentra en 142 cm⁻¹, además la dureza disminuye considerablemente y la rugosidad aumenta un poco.
- Los recubrimientos duros de TiN, TiAlN y TiSiN son generalmente empleados como recubrimientos protectivos contra la oxidación, el desgaste y la corrosión, aunque por sus atractivos colores, son también empleados como recubrimientos decorativos. El objetivo de estos recubrimientos es extender el tiempo de vida de las herramientas, disminuir su mantenimiento y hacerlas más eficientes.

Recubrimientos de TiBN

- Se pudieron fabricar recubrimientos duros de TiBN a partir de la técnica *dc* sputtering, obteniéndose espesores cercanos a 3 μm. A partir de la estequiometría de la composición química obtenida por EDS, se calcularon las fracciones de fase relativas, obteniéndose una mezcla de tres fases: TiN, BN y TiB₂. La muestra TiBN-M1 quedó localizada prácticamente sobre la línea que une a las fases TiB₂ y TiN en el sistema ternario Ti-B-N. La fase TiB₂ está presente como una fase amorfa en los patrones de difracción de rayos X. Conforme el flujo del gas de nitrógeno se incrementa, la fase de TiN se va transformando en una fase amorfa, quedando así solo fase cristalina de fcc-BN. La muestra con mayor nanodureza y módulo elástico fue TiBN-M1 con 23.52 y 217.82 GPa, respectivamente, donde la fase dominante es TiB₂. La segunda muestra con mejores

propiedades mecánicas fue TiBN-M4, donde la fase dominante es TiN. Los incrementos y disminuciones alternados de nanodureza y módulo elástico para todas las muestras pueden ser atribuidos a la combinación de fases hexagonal y cúbica del BN.

Recubrimientos de TiAlBN

- Los recubrimientos de TiAlBN fueron fabricados por la técnica de erosión catódica reactiva por *dc* presentando una mezcla de tres fases: TiB_2 , (Ti,Al)N y BN. Estas muestras pueden ser localizadas en la región central del diagrama de fases de Novotny modificado Ti(Al)-B-N. A pesar de que la fase de (Ti,Al)N es igual o menor al 30 % para todas las muestras, esta fase es la que determina el comportamiento mecánico de los composites $TiB_2 - (Ti,Al)N - BN$. Los valores mas altos de dureza y módulo elástico reducido fueron obtenidos para una razón F_N/F_A mayor que 0.4. Las medidas de dispersión Raman muestran espectros con señal dominante debida a la fase (Ti,Al)N, y la fase cúbica-BN muestra una señal muy débil para los modos LO y TO.

Referencias

1. W. Schintlmeister, W. Wallgram, J. Kanz and K. Gigl, *Wear*, 153, **100**, **Issues 1-3**, (1984).
2. K Mohwald, *Metall*, 279–273, **44**, **No 3** (1990).
3. N. J. M. Carvalho, E. Zoestbergen, B. J. Kooi and J. Th. M. De Hosson, *Thin Solid films*, 179, **429**, **Issues 1-2**, (2003).
4. G. Y. Meng, H. Z. Song, H. B. Wang, C. R. Xia and D. K. Peng, *Thin Solid films*, 105, **409**, **Issue 1** (2002).
5. E. Harju, S. Kivivuori, and A. S. Korhonen, *Surf. Coat. Technol.* 112, **98** (1999).
6. H. Ichimura, and A. Rodrigo, *Surf. Coat. Technol.*, 152, **126** (2000).
7. J. G. Duh and J. C. Doong, *Surf. Coat. Technol.* 56, **257** (1993).
8. F. Arrando, M. C. Polo, P. Molera, and J. Esteve, *Surf. Coat. Technol.*, 536, **68** (1994).
9. P.J. Martin, D.R. Mckenzie , in: *Handbook of vacuum arc science and technology*, Eds. R.L. Boxman, P.J. Martin, y D.M. Sanders (Noyes, Park Ridge, N.J., 1995), p. 467.
10. A.S. Vereschaka y I.P. Tretyakov, *Cutting tools wear resistant coatings (Mashinostroenie, Moscow, 1986)* pp. 19-38.
11. Raveh, M. Weiss, M. Pinkas, D. Z. Rosen and G. Kimmel, *Surf. Coat. Technol.* 269, **114** (1999).
12. L. M. Sheppard, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 69, **1801** (1990).
13. X. T. Zeng, S. Zhang and T. Muramatsu, *Surf. Coat. Technol.* 38, **124** (2000).
14. S. Ikeda, S. Gilles, B. Chenevier, *Thin Solid films*, 257, **315** (1998).
15. K. Chakrabarti, J. J. Jeong, S. K. Hwang, Y. C. Yoo, and C. M. Lee, *Thin Solid films*, 159, **406** (2002).
16. D. F. Lii, *J. Mater Sci.* 2137, **33** (1998).
17. J. B. Pethica, R. Hutchings, and W. C. Oliver, *Phil. Mag. A*, 593, **48** (1983).
18. S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, and S. Veprek, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19, **16** (1998).
19. X. Sun, J. S. Reid, E. Kolowa, and M. A. Nicolet, *J. Appl. Phys.*, 656, **81** (1997).
20. Kwang Ho Kim, Sung-ryong Choi, and Soon-Young Yoon, *Surf. Coat. Technol.*, 243, **298** (2002).

21. Stan Vepřek, *Thin Solid Films*, 449, 317 (1998).
22. M. Diserens, J. Patscheider, and F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.*, 158, 120-121 (1999).
23. F. Vaz, L. Rebouta, and Ph Goudeau, *Surf. Coat. Technol.*, 274, 146-147 (2001).
24. J. Patscheider, T. Zehnder, and M. Disserens, *Surf. Coat. Technol.*, 201, 146 (2001).
25. S Vepřek, A. Niederhofer, and K. Moto, *Surf. Coat. Technol.*, 152, 133/134 (2000).
26. E. Eisenbraun, A. Upham, R. Dash, W. Zeng, J. Hoefnagels, S. Lane, D. Anjum, K. Dovidenko, A. Kaloyeros, B. Arkles, and J. Sullivan, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(4) (2000).
27. Paolo M. Ossi, and Antonio Miotello, *Appl. Organometal. Chem.*, 430, 15 (2001).
28. H. Novotny, F. Benesovsky, C. Brukl, and O. Schob, *Mh. Chem.*, 403, 92 (1961).
29. C. Rebholz, C. Ziegele, and A. Matthews, *J. Vac. Sci. Technol A*, 2851, 16 (1998).
30. C. Rebholz, A. Leyland, and A. Matthews, *Thin Solid Films*, 242, 343 (1999).
31. S. Vepřek , P. Nesladek , A. Niederhofer , F. Glatz , M. Jýlek , and M. Sýma, *Surf. Coat. Technol.*, 138, 108 (1998).
32. G. A. Garzino-Demo and F. L. Lama, *Surf. Coat. Technol.*, 776-782, 68-69 (1994).
33. F. Vaz, L. Rebouta, B. Almeida, P. Goudeau, J. Pacaud, J. P. Rivière and J. Bessa e Sousa, *Surf. Coat. Technol.*, 166-172, 120-121 (1999).
34. M. A. Martínez and C. Guillén, *J. Mat. Proc. Technol.*, 326-331, 143-144 (2003).
35. Theo Sadat and Thomas Huber, *Rad. Phys. and Chem.*, 587-589, 63 Issues 3-6 (2002).
36. B. Engers, H. Fuchs, J. Schultz, E. Hettkamp and H. Mecke, *Surf. Coat. Technol.*, 121-125, 133-134 (2000).
37. F. J. Espinoza-Beltrán, O. Che-Soberanis, L. García-González and J. Morales-Hernández, *Thin Solid films*, 170-175, 437, Issues 1-2, (2003).
38. Milton Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, 552, (1992).
39. M. L. McConnell, D.P. Dowling, N. Donnelly, K. Donnelly, and R. V. Flood, *Surf. Coat. Technol.*, 1133, 116-119 (1999).
40. B. Chapman and S. Mangano, "Introduction to sputtering", *Handbook of thin film deposition processes and techniques*, 292 (1988).
41. D. S. Harding, W. C. Oliver, and G. M. Pharr, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 663, 356 (1995).
42. B. R. Lawn, A.G. Evans, and D. B. Marschall, *J. Am. Ceram. Soc.*, 574, 63 (1980).

43. G.R. Anstis, *J Am Ceram Soc*, 533–538, **64** (1981).
44. A. Karimi, Y. Wang, T. Cselle, and M. Morstein, *Thin Solid films*, 275, **420-421** (2002).
45. Thomas W. Scharf, Hong Deng, and John A. Barnard, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 963, **15(3)** (1997).
46. B. E. Warren, “X-RAY DIFFRACTION”, Addison-Wesley, 31, (1968).
47. Bojan Marinkovic, Roberto Ribeiro de Avillez, Alvaro Saavedra, Fernando Cosme Rizzo Assunção, *Materials Research*, 71-76, **4, No. 2**, (2001).
48. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, Patrick Echlin, D. C. Joy, Ch. Fiori, and E. Lifshin, “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”, Plenum press, 123, (1981).
49. G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 930, **56** (1986).
50. S. Carvalho, L. Rebouta, E. Ribeiro, F. Vaz, M. F. Denannot, J. Pacaud, J. P. Rivière, F. Paumier, R. J. Gaboriaud and E. Alves, *Surf. Coat. Technol.*, 369, **177-178 (30)** (2004).
51. . Jedrzejowski, J. E. Klemberg-Sapieha and L. Martinu, *Thin Solid films*, 150, **426 Issues 1-2** (2003).
52. Thomas Zehnder and Jörg Patscheider, *Surf. Coat. Technol.*, 138, **133-134** (2000).
53. Lian Gao, Jingguo Li, Takafumi Kusunose and Koichi Niihara, *Journal of the European Ceramic Society*, 381, **24 Issue 2** (2004).
54. J. H. Hsieh, C. Liang, C. H. Yu and W. Wu, *Surf. Coat. Technol.*, 132, **108-109 Issues 1-3** (1998).
55. C. Carrasco, L. Segers, B. Benavente and V. Vergara, *Journal of Materials Processing Technology*, 371, **145, Issue 3** (2004).
56. Yeon Sik Jung, Dong Wook Lee and Duk Young Jeon, *Applied Surface Science*, 136, **221, Issues 1-4** (2004).
57. B. Jonsson and S. Hogmark, *Thin Solid films*, 257, **114** (1984).
58. P. J. Burnett and D. S. Rickerby, *Thin Solid films*, 41, **148** (1987).
59. B. W. Mott, *Micro-Indentation Hardness Testing*, Butterworths London, (1957).
60. H. Bückle, in J.W. Westbrook and H. Conrad (eds.), *Metals Park, OH*, 1973, p. 453.
61. B. Jönsson and S. Hogmark, *Thin Solid Films*, 114, **257** (1984).
62. A.M. Korsunsky, M.R. McGurk, and S.J. Bull, T.F. Page, On the hardness of coated system, *Surf. Coat. Technol.*, 99, **171** (1998).
63. B. W. Mott, *Micro-Indentation Hardness Testing*, Butterworths London, (1957).

64. M. Samandi, T. J. Bell and M. V. Swain, *Proc. MRS*, 239, **355** (1992).
65. B. Jonsson and S. Hogmark, *Thin Solid films*, 114, **257** (1984).
66. P. J. Burnett and D. S. Rickerby, *Thin Solid films*, 148, **41** (1987).
67. Marvin L. Cohen, *Physical Review B*, 7988, **32** (1985).
68. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.*, 1564, **7** (1992).
69. I. N. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci.*, 45, **3** (1965).
70. R. N. Bolster, I. L. Singer, and R. G. Vardiman, *Surf. Coat. Technol.*, 469, **33** (1987).
71. J. Musil, *Surf. Coat. Technol.*, 322, **125** (2000)
72. Ch. Landrault and P. Nouet, *Microelectronic Engineering*, 47, **31** (1996).
73. P. J. Kelly and R. D. Arnell, *Vacuum*, 159, **56** (2000).
74. D. M. Sanders and A. Anders, *Surf. Coat. Technol.*, 78, **133-134** (2000).
75. J. González-Hernández, R. Asomoza, and A. Reyes-Mena, *Sol. St. Comm.*, 1085, **67** (1988).
76. A. Reyes-Mena, J. González-Hernández y R. Asomoza, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2328, **7** (1989).
77. J. Robertson, *Diamond and Diamond-Like Films*, ed. R. E. Clausing, 331 (Plenum, 1991).
78. S. Veprêk y S. Reiprich, *Thin Solid Films*, 64, **268** (1995).
79. R. W. Siegel, *Nanophase materials: Structure, defects and properties (Proc. ATC Int. Symp., 1996)*.
80. James Sung, *Mater. Chem. Phys.*, 141, **72** (2001).
81. C. M. Sung, and M. Sung, *Mater. Chem. Phys.*, 1, **43** (1996).
82. M. Nose, M. Zhou, E. Honbo, M. Yokota, and S. Saji, *Surf. Coat. Technol*, 211, **142-144** (2001).
83. C. P. Constable, J. Yarwood, and W. D. Münz, *Surf. Coat. Technol*, 155, **116-119** (1999).
84. Guang-Rui Gu, Ying-Ai Li, Yan-Chun Tao, Zhi He, Jun-Jie Li, Hong Yin, Wei-Qin, and Yong-Nian Zhao, *Vacuum*, articule in press., accepted march (2003).
85. O. G. Ceh Soberanis, *Tesis de Maestría, Cinvestav – Unidad Querétaro*, Octubre 2001.
86. H. Conrad, *Acta Metall.*, 75, **11** (1963).
87. H. Wang, A. Sharma, A. Kvit, Q. Wei, *J. Mater. Res.*, 2733, **16** (2001).
88. H. Conrad, J. Narayan, *Scripta Mater.*, 1025, **42** (2000).
89. J. Musil, J. Vlcek, *Czech. J. Phys. B*, 10, **48** (1998).

90. Shozo Inoue, Hitoshi Uchida, Kazuyoshi Takeshita, Keiji Koterazawa and Ronald P. Howson, *Thin Solid Film* , 261, **115** (1995).
91. B. Edenhofer, M. H. Jacobs, J. N. Georges, *International Seminar on Plasma Heat Treatment*, **399-420**, 21 september (1987).
92. Programa WinFit ver. 1.2.1, S. Krumm, Institut für Geologie Schlossgarten 5, 91054 Erlangen.
93. L. García-González, F. J. Espinoza-Beltrán, J. Morales-Hernández, and O. Zelaya-Ángel, *Superficie y Vacío*, 38, **14** (2002).
94. Y. Murakami, M.B. Takeyama, y A. Noya, *Elec. and Commun. Japan*, 848, **83** (2000).
95. A.Mahmood, R.Machorro, S.Muhl, J.Heiras, F.F.Castillon, M.H.Farias, E.Andrade, *Diamond and Related Materials*, 1315–1321, **12** (2003).
96. M.A. Baker, S. Klose, C. Rebholz, A. Leyland, A. Matthews, *Surface and Coatings Technology*, 338–343, **151 –152** (2002).
97. W. Spengler and R. Kaiser, *Solid State Commun.*, 881, **18** (1976).
98. C. P. Constable, J. Yarwood, and W.-D. Münz, *Surf. Coat. Technol.*, 155, **116 – 119** (1999).
99. H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, H. Okumura, Y. Ishida, S. Yoshida, T. Koizumi, H. Grille, and F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.*, 191, **74** (1999).
100. S. Anderbouhr, S. Gilles, E. Blanquet, C. Bernard, and R. Madar, *Chem. Vap. Deposition*, 109, **5** (1999).
101. B. Kulakowska-Pawlak , W. Zyrnicki, K. Miernik , and J.Walkowicz, *Surf. Coat. Technol*, 1076, **116-119** (1999).
102. A. Raveh, M.Weiss, and R. Shneck, *Surf. Coat. Technol*, 263, **111** (1999).
103. Stan Vepřek, *Thin Solid Films*, 449, **317** (1998).
104. A.P. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn., Clarendon Press, Oxford 1984.
105. H. A. Jehn, *Surf. Coat. Technol.*, 433, **131** (2000).
106. W.-D. Münz, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2717, **4** (1986).
107. S. Vepřek, *Surf. Coat. Technol.*, 15, **97** (1997).
108. H. Gleiter. *Prog. Mater. Sci.*, 223, **33** (1989).
109. Hirai, and S. Háyashi, *J. Mater. Sci.*, 1320, **17** (1982).
110. C. Louro, and A. Cavaleiro, *Surf. Coat. Technol.*, 192, **123** (2000).

111. S. Vepřek, and S. Reiprich, *Thin Solid Films*, 64, **268** (1995).
112. C.C. Chen, N.T. Liang, W.S. Tse, I.Y.Chen, and J.G. Duh, *Chin. J. Phys.*, 205, **32 (2)** (1994).
113. W. Spengler, and R. Kaiser, *Solid State Commun.*, 881, **18** (1976).
114. W. Spengler, R. Kaiser, A.N. Christensen, and G. Muller-Vogt, *Phys. Rev. B*, 17 (**3**) (1978), 1095.
115. E. Ribeiro, A. Malczyk, S. Carvalho, L. Rebouta, J.V. Fernandes, E.Alves, and A.S. Miranda, *Surf. Coat. Technol.*, 515-520, **151-152** (2002).
116. L. Rebouta, C.J. Tavares, R. Aimò, Z. Wang, K. Pischow, E. Alves, T.C. Rojas, and J.A. Odriozola, *Surf. Coat. Technol.*, 234-239, **133-134** (2000).
117. Kwang Ho Kim, Sung-ryong Choi, and Soo-Young Yoon, *Surf. Coat. Technol.*, 243-248, **298** (2002).
118. F. Vaz, S. Carvalho, L. Rebouta, M.Z. Silva, A. Paúl, and D. Schneider, *Thin Solid Films*, 160-168, **408** (2002).
119. F. Vaz, S. Carvalho, L. Rebouta, M. Z. Silva, A. Paúl, and D. Schneider, *Thin Solid Films*, 160, **408** (2002).
120. Guang-Rui Gu, Ying-Ai Li, Yan-Chun Tao, Zhi He, Jun-Jie Li, Hong Yin, Wei-Qin Li and Yong-Nian Zhao, *Vacuum*, 487-490, **71, Issue 4**, (2003).
121. T. Ohsaka, S. Yanaoka, and O. Shimomura, *Solid State Commun.*, 347, **30** (1979).
122. M.S. Wong, and Y.C. Lee, *Surf. Coat. Technol.*, 194, **120-121** (1999).
123. H. Deng, J. Chen, R.B. Inturi, J.A. Barnard, *Surf. Coat. Technol.*, 609, **76-77** (1995).
124. T.P. Mollart, J. Haupt, R. Gilmore, W. Gissler, *Surf. Coat. Technol.*, 231, **86-87** (1996).
125. C. Heau, R.Y. Fillit, F. Vaux, F. Pascaretti, *Surf. Coat. Technol.*, 200 **120.121** (1999).
126. R. Wiedemann, V. Weihnacht, H. Oettel, *Surf. Coat. Technol.*, 302, **116-119** (1999).
127. R.D. Ott, C. Ruby, F. Huang, M.L. Weaver, J.A. Barnard, *Thin Solid Films*, 602, **377-378** (2000).
128. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, 131, **133-134** (2000).
129. C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, M. Beschliesser, et al., *Surf. Coat. Technol.*, 405, **120-121** (1999).
130. P. Hammer, A. Steiner, and R. Villa, *Surf. Coat. Technol.*, 194, **68-69** (1994).

131. T.P. Mollart, M. Baker, J. Haupt, A. Steiner, P. Hammer, and W. Gissler, *Surf. Coat. Technol.*, 491, 74-75 (1995).
132. W. Gissler, M.A. Baker, J. Haupt, P.N. Gibson, R. Gilmore, and T.P. Mollart, *Diamond Film Technol.*, 165, 7 (3) (1997).
133. L. Chaleix, J. Machet, *Surf. Coat. Technol.*, 74, 91 (1997).
134. J.L. He, S. Miyake, Y. Setsuhara, *Wear*, 498, 249 (2001).
135. M.A. Baker, T.P. Mollart, P.N. Gibson, W. Gissler, *J. Vac. Sci. Technol.*, 284, A 15 (2) (1997).
136. J.F. Pierson, F. Bertran, J.P. Bauer, J. Jolly, *Surf. Coat. Technol.*, 906 142-144 (2001).
137. L. Maya, C.E. Vallet, J.N. Fiedor, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2007, A 15 (4) (1997).
138. C. Heau, J.P. Terrat, *Surf. Coat. Technol.*, 332, 108-109 (1998).
139. C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2851, A 16 (5) (1998).
140. C. Heau, N. Guillon, R.Y. Fillit, J. Machet, *Surf. Coat. Technol.*, 60, 97 (1997).
141. C. Pfohl, K.-T. Rie, *Surf. Coat. Technol.*, 911, 116-119 (1999).
142. C. Mitterer, P. Rodhammer, H. Stori, F. Jeglitsch, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2646, A 7 (4) (1989).
143. C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P. N. Gibson, W. Gissler, H. Hruby, J. Musil and J. Vlček, *Surf. Coat. Technol.*, 405, 120-121 (1999).
144. P. H. Mayrhofer, H. Willmann and C. Mitterer, *Thin Solid Films*, 174, 440 (2003).
145. S. Veprek, P. Nesládek, A. Niederhofer, F. Glatz, M. Jílek, and M. Síma, *Surf. Coat. Technol.*, 138, 108-109 (1998).
146. C. Rebholz, A. Leyland, and A. Matthews, *Thin Solid Films*, 242, 343 (1999).
147. C. Mitterer, P. Rödhammer, H. Störi, and F. Jeglitsch, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2646, 7(4) (1989).
148. S. Heck, T. Emmerich, I. Munder, and J. Steinebrunner, *Surf. Coat. Technol.* 467, 86-87 (1996).
149. C. Rebholz, J. M. SCHNEIDER, and A.A. Voevodin, *Surf. Coat. Technol.* 1998 in press.
150. C. Rebholz, C. Ziegele, and A. Matthews, *J. Vac. Sci. Technol A*, 2851, 16 (1998).

151. M. A. Baker, T. P. Mollart, P. N. Gibson, and W. Gissler, *J. Vac. Sci. Technol. A* 284, **15** (1997).
152. H. Novotny, F. Benesovsky, C. Brukl, O. Schob, and Monatsch., *Chem*, 403, **92** (1961).
153. M. A. Baker, S. Klose, C. Rebholz, A. Leyland, and A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.*, 338, **152** (2002).
154. Paolo M. Ossi, and Antonio Miotello, *Applied Organometallic Chemistry*, 430, **15** (2001).
155. K. Chakrabarti, J.J. Jeong, S.K. Hwang, Y.C. Yoo, and C.M. Lee, *Thin Solid Films*, 159, **406** (2002).

Aportaciones de esta tesis

Esta tesis nos ha dado un gran número de aportaciones, debido a que es uno de los trabajos pioneros en los recubrimientos duros de $TiXN$ estudiados en el CINVESTAV Unidad Querétaro, donde X puede ser Al, Si, B ó Al-B fabricados por erosión catódica reactiva. Una de las principales aportaciones es haber podido fabricado recubrimientos duros con valores de dureza altos (arriba de los 20 GPa), los cuales obtuvimos utilizando condiciones “básicas de crecimiento”, esto es, temperatura ambiente y sin potencial de polarización, factores que muchos investigadores utilizan como esenciales para obtener valores altos de dureza. Se considera al método de Warren-Averbach y al modelo de indentación de trabajo como dos herramientas muy útiles para el análisis de la dureza de los recubrimientos duros.

En base a la experiencia adquirida, se logró proponer un método para fabricar recubrimientos duros, desde la limpieza y pulido de sustratos, hasta parámetros de crecimiento, como el tiempo, la potencia, la presión, etc. Con esta experiencia adquirida y la ayuda de algunas técnicas de caracterización, así como de las aportaciones realizadas por diferentes doctores, se ha podido entender más a fondo el proceso de erosión catódica reactiva (*dc* y *rf*) y sobre todo ser capaces de controlar la cantidad que deseamos depositar de un material dado. Por otro lado, en base a trabajos presentados en congresos y a la publicación de artículos, hemos comenzado a dar a conocer el grupo de recubrimientos duros del CINVESTAV Unidad Querétaro a nivel nacional e internacional.

Trabajos futuros

El presente trabajo de investigación a logrado cumplir los objetivos planteados al inicio, sin embargo, también se abrieron un gran número de caminos por medio de los cuales uno podría seguir el estudio de estos materiales tan fascinantes como lo son los recubrimientos duros basados en el TiN. Con el paso del tiempo, se adquirieron más equipos y los que había se reforzaron con nuevos aditamentos que ahora permiten modificar otros parámetros de crecimientos para obtener las mejores propiedades. Por ello, estos dos factores influyen mucho en la obtención de nuevos materiales, donde la meta a seguir sea la fabricación de materiales ultra-duros y sobre todo, entender a fondo el origen de la dureza y la super-dureza.

Entre los posibles campos de estudio que se abren con este trabajo de tesis realizado, están la fabricación de recubrimientos duros basados en TiN, donde se le pueda aplicar al sustrato tanto un cierto valor de temperatura, como un potencial de polarización, lo cual, de acuerdo a reportes realizados por diferentes autores, mejora las propiedades mecánicas de los recubrimientos. Así mismo, se podría pensar también en la fabricación de recubrimientos duros, solo que depositados en forma de multicapas, donde las técnicas OES, GDS y AFM serían las principales técnicas de caracterización que corroborarían este tipo de deposiciones. La incorporación de otro elemento diferente del Al, Si ó B a la fase inicial de TiN, como lo es, V ó Cr, podría darnos otro tipo de enfoque, ya que nuevas propiedades estructurales y mecánicas podrían ser encontradas. Así mismo, la incorporación de otro gas reactivo, como el carburo, a la fase de TiN, podría ser otra opción de investigación, la cual podría dar grandes beneficios tanto a nivel industrial, como en el área de la ciencia básica.

Ya se ha probado que recubrimientos basados en el TiN han mostrado buenos resultados, sin embargo, abrir el campo a nuevos materiales no es mala idea, ya que las bases de cómo fabricar recubrimientos duros y sobre todo, de cómo caracterizarlos y entenderlos ya ha sido cimentada. Se puede pensar en la fabricación de recubrimientos más duros que el diamante,

donde un candidato fuerte puede ser el C_3N_4 , en el cual se esperaría la formación de dos fases tipo Si_3N_4 , cuyos enlaces sean principalmente de tipo covalente. El carbón tipo diamante (DLC) es otra opción, ya que sería interesante tener el control de todas las condiciones de deposición para formar este tipo de material, que puede dar valores de dureza muy altos.

Logros obtenidos

Podemos empezar diciendo que para el presente trabajo de tesis doctoral, el primer objetivo era fabricar recubrimientos duros. Para ello, hubo que empezar a fabricar estos recubrimientos en diferentes equipos de erosión catódica, lo cual con el paso del tiempo trajo muchos beneficios, ya que permitió conocer, manejar y entender diferentes equipos, los cuales tienen a final de cuentas el mismo principio básico, y lo que uno adquiere es más que nada la experiencia. Una vez fabricados éstos recubrimientos duros, el siguiente paso era poder entenderlos y para ello había que apoyarse en un gran conjunto de técnicas de caracterización, las cuales arrojarían grandes resultados que había que interpretar y correlacionar, apoyándose en trabajos publicados (artículos) en un gran número de revistas nacionales e internacionales. Por lo tanto, ésta tesis construye los cimientos para la fabricación, caracterización y sobre todo interpretación de recubrimientos duros basados en el TiN dentro del centro de investigación y estudios avanzados del IPN unidad Querétaro, además de abrir las puertas de un gran número de temas de investigación que pueden desarrollarse a partir de lo realizado en este trabajo.

Durante la estancia en esta institución, se han logrado obtener muchas cosas, entre las que sobresalen, asistencia a congresos, artículos publicados a nivel nacional e internacional, asistencia a cursos y la obtención del segundo lugar en el concurso de carteles realizado en el cuarto congreso nacional de cristalografía, el cual fue llevado a cabo en la ciudad de Morelia, Michoacán. A continuación se listan los logros obtenidos durante el estudio de doctorado en ciencias (materiales) que se han conseguido hasta ahora:

MANEJO DE EQUIPOS

Sistemas de erosión catódica (sputtering), Difractómetro de Rayos X (DRX), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) – Nanoscope IV (con modo de nano-indentación), Durometro Vickers, Microscopio óptico y Equipo de dispersión Raman.

ARTICULOS PUBLICADOS

1. “Influencia de la temperatura de sustrato sobre la dureza de las películas de (Ti,Al)N preparadas por co-erosión catódica reactiva por radiofrecuencias”, L. García-González, F. J. Espinoza-Beltrán, J. Morales-Hernández and O. Zelaya-Ángel, *Superficie y Vacío*, **14** 38 (2002).
2. “Estudio de esfuerzos intrínsecos y dureza de recubrimientos de TiN/c-Si fabricados por la técnica de evaporación por arco eléctrico”, O. Ceh, L. García-González, J. Morales-Hernández, F. J. Espinoza-Beltrán, and A. I. Oliva, *Superficie y Vacío*, **14** 15 (2002).
3. “Effect of the substrate bias potential on crystalline grain size, intrinsic stress and hardness of vacuum arc evaporated TiN/c-Si coatings”, F.J. Espinoza-Beltrán, O. Ceh-Soberanis, L. García-González, and J. Morales-Hernandez, *Thin Solid Films*, 170-175, **437** (2003).
4. “Estudio de películas amorfas de TiAlN preparadas por erosión catódica reactiva por radiofrecuencias”, L. García-González, J. Morales-Hernández, J. P. Bartolo-Pérez, O. Ceh-Soberanis, J. Muñoz-Saldaña y, F. J. Espinoza-Beltrán, artículo ya aceptado para su publicación en la revista mexicana de física.
5. “Structure and mechanical properties of (Ti,Al)(B,N) coatings fabricated by reactive DC magnetron sputtering”, J. Morales-Hernández, L. García-González, J. Muñoz-Saldaña, and F. J. Espinoza-Beltrán, artículo ya aceptado para su publicación en la revista internacional vacuum.

CONGRESOS

- Participación en el XXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficie y Vacío A.C., Veracruz, Veracruz, 2002.
- Participación en el XLV Congreso Nacional de Física, Leon, Guanajuato, 2002.
- Participación en el XXIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficie y Vacío A.C., Huatulco, Oaxaca, 2003.
- Participación en el cuarto congreso nacional de Cristalografía, Morelia, Michoacán, 2003.
- Participación en el VI taller nacional de física y ciencias de materiales para estudiantes de postgrado, Puebla, Puebla, 2004.

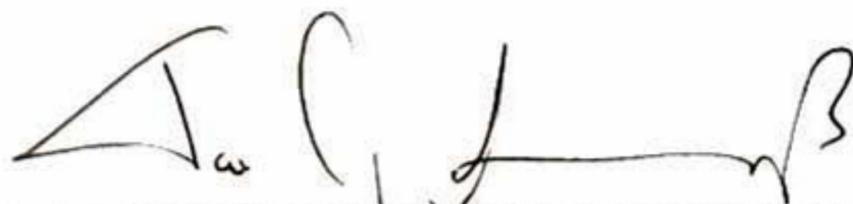
CURSOS

1. 3^{er} Seminario de Microscopía Electrónica de Barrido, realizado en el centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, Noviembre (2000).
2. Espectroscopía de Lente Térmico, Fundamentos y Aplicaciones, impartido en el CINVESTAV-UNIDAD QUÉRETARO, Mayo (2000).
3. 4^{to} Seminario de Microscopía Electrónica de Barrido, realizado en el centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, Noviembre (2001).
4. “Materials Characterization”, realizado en el XXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficie y Vacío A.C., Septiembre de 2002.
5. “Solar Cells for Electric Power Production”, realizado en el XXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficie y Vacío A.C., 2002.
6. 5^{to} Seminario de Microscopía Electrónica de Barrido, realizado en el centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, Diciembre de 2002.
7. “Manufactura”, realizado en el XXIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficie y Vacío A.C., 2003.
8. “Nanoestructuras”, tomado en el cuarto congreso nacional de Cristalografía, Morelia, 2003.
9. 6^{to} Seminario de Microscopía Electrónica de Barrido, realizado en el centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, Diciembre de 2003.

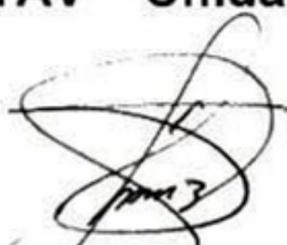
AYUDANTIAS, JORNADAS Y RECONOCIMIENTOS

- Ayudante de profesor en la materia de Métodos Matemáticos en los cursos realizados en el Cinvestav unidad Querétaro para ingresar a la maestría (2002).
- Presentación del trabajo “Recubrimientos Duros Nanoestructurados” dentro de las 5ª jornada de ingeniería en materiales, realizada en el instituto tecnológico de Morelia, José María Morelos y Pavón, (2003).
- Obtención del segundo lugar en el concurso de carteles realizado en el cuarto congreso nacional de cristalografía, Morelia, Michoacán, 2003.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. LEANDRO GARCÍA GONZÁLEZ TITULADA: "Estudio de recubrimientos duros de $TiXN$ ($X = Al, Si, B$) fabricados por erosión catódica reactiva", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., AL DIEZ DE JUNIO DE 2004.



Dr. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN
Profesor Investigador 3C
CINVESTAV – Unidad Querétaro



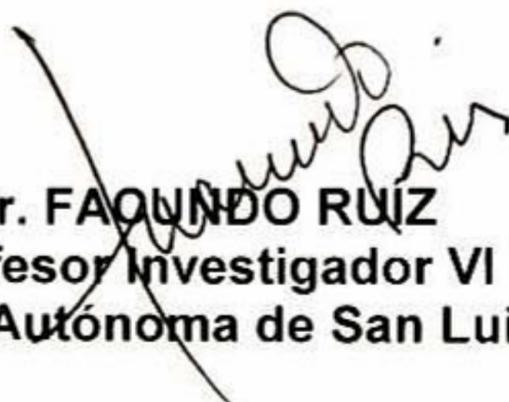
Dr. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL
Profesor Investigador 3C
CINVESTAV – Unidad Querétaro



Dr. RAFAEL RAMÍREZ BON
Profesor Investigador 3C
CINVESTAV – Unidad Querétaro



Dr. ORLANDO ZELAYA ÁNGEL
Profesor Investigador 3E
Departamento de física - CINVESTAV



Dr. FAUNDO RUIZ
Profesor Investigador VI
Universidad Autónoma de San Luis Potosí



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000007495