



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

Unidad Querétaro

**“Fabricación y Caracterización de Recubrimientos Duros por
Técnicas Físicas de Evaporación”**

Tesis que presenta

Juan Carlos Sánchez de Alba

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de la Tesis: **Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán**

Santiago de Querétaro, Qro.

Abril 2009

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**



CLASIF.:	TA 404 2 .526 2009
ADQUIS.:	554-137
FECHA:	28/11/2009
PROCED.	Don-2609

FD: 159767-1001

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán, por su gran apoyo y asesoría, durante todo el proyecto.

A todos los profesores que compartieron su conocimiento durante la impartición de sus materias y me ayudaron a sacar adelante este trabajo,

A los ingenieros: Pedro García Jiménez por el tiempo que dedicó al manejo del equipo, Martín Adelaido Hernández Landaverde por sus atenciones en el equipo de difracción, José Eleazar Urbina por la asesoría en la caracterización química y Agustín Galindo Sifuentes por su apoyo en el laboratorio de metalografía.

A mis padres y mis hermanos, siempre estuvieron a mi lado alentándome, gracias por su ejemplo, paciencia y su apoyo incondicional.

Claudia, siempre estuviste apoyándome en todo momento, gracias por acompañarme en esta parte de mi vida.

A mis amigos, siempre pude contar con ustedes, gracias por su apoyo en todo momento.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico durante la maestría y al CINVESTAV por el apoyo durante esta maestría.

A todas las personas que estuvieron involucradas durante este proyecto de tesis.

“GRACIAS”

Contenido General

Lista de Figuras.....	V
Lista de Tablas	VII
Resumen	IX
Abstract	X
1. Introducción.....	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Erosión Catódica (<i>Sputtering</i>)	3
1.2.1. <i>Sputtering</i> Compuesto	4
1.2.2. <i>Sputtering</i> con Corriente Alterna (AC).....	4
1.2.3. <i>Sputtering</i> por Radio Frecuencia (RF).....	5
1.2.4. Magnetron <i>Sputtering</i> con corriente directa (DC).....	6
1.2.5. DC Magnetron <i>Sputtering</i> Pulsado.....	6
1.2.6. <i>Sputtering</i> Reactivo	7
1.2.7. Ventajas.....	8
1.2.8. Desventajas	9
1.3. Recubrimientos de CrN	9
1.4. Caracterización	13
1.4.1. Perfilometría.....	13
1.4.2. Composición Química	14
1.4.3. Difracción de Rayos X (XRD).....	15
1.4.4. Nanoindentación.....	17
1.4.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	25
1.5. Referencias	26
2. Objetivos.....	27
2.1. Hipótesis	27
2.2. Objetivo General.....	27
2.3. Objetivos Específicos	27

3. Desarrollo Experimental	28
3.1. Preparación y Limpieza de Sustratos	28
3.2. Depósito de Películas.....	29
3.2.1. Descripción Detallada del Depósito	29
3.2.2. Serie 1 CrN.....	31
3.2.3. Serie 2 CrN.....	31
3.2.4. Serie 3 CrN.....	32
3.2.5. Serie 4 CrN.....	32
3.2.6. Serie CrAlN.....	33
3.2.7. Serie CrCN	34
3.3. Caracterización	35
3.3.1. Perfilometría.....	35
3.3.2. Composición Química	35
3.3.3. Difracción de Rayos X.....	35
3.3.4. Nanoindentación.....	36
3.3.5. Microscopía de Fuerza Atómica.....	37
4. Resultados y Discusión	39
4.1. CrN	39
4.1.1. Perfilometría.....	39
4.1.2. Difracción de Rayos X.....	43
4.1.3. Composición Química	48
4.1.4. Nanoindentación.....	50
4.1.5. Microscopía de Fuerza Atómica AFM	54
4.2. CrAlN.....	54
4.2.1. Perfilometría.....	55
4.2.2. Composición Química	55
4.2.3. Difracción de Rayos X.....	57
4.2.4. Nanoindentación.....	59
4.2.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	65
4.3. CrCN.....	66
4.3.1. Perfilometría.....	67
4.3.2. Composición Química	67
4.3.3. Difracción de Rayos X.....	69
4.3.4. Nanoindentación.....	71
4.3.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	77
4.4. Referencias	82
5. Conclusiones.....	83
6. Perspectivas.....	85

Lista de Figuras.

Fig. [1.1] Dureza y superdureza de algunos materiales

Fig. [1.2] Arreglo de un sistema de sputtering.

Fig. [1.3] Forma de Onda DC

Fig. [1.4] Perfilómetro DEKTAK II.

Fig. [1.5] Esquema del barrido del perfilómetro.

Fig. [1.6] Microscopio Electrónico de Barrido

Fig. [1.7] Difracción entre planos cristalinos

Fig. [1.8] Representación esquemática del experimento de indentación carga-desplazamiento.

Fig. [1.9] Representación comparativa de los experimentos a) uniaxial, y b) indentación,

Fig. [1.10] Esquema del proceso de indentación de un sistema sustrato-recubrimiento

Fig. [1.11] Representación esquemática de carga versus el desplazamiento de la punta en un experimento de indentación.

Fig. [1.12] Dibujo esquemático de un sistema AFM

Fig. [3.1] Arreglo de los sustratos.

Fig. [3.2] Blanco de Cromo con trozos de Aluminio para co-sputtering.

Fig. [3.3] Blanco de Aluminio con trozos de Cromo para co-sputtering.

Fig. [3.4] Ubicación de las medidas de perfilometría.

Fig. [3.5] Ajuste Gaussiano del pico del plano (200) para la muestra CrAIN 1

Fig. [3.6] Gráfica de obtención del espesor de la película.

Fig. [3.7] Ajuste del Modelo del Trabajo de Indentación

Fig. [3.8] Ubicación de las líneas de perfil medidos

Fig. [3.9] Ejemplo de un perfil obtenido para calcular la longitud de onda promedio

Fig. [4.1] Dependencia de la razón de deposición con la proporción de N₂ de la serie 1.

Fig. [4.2] Dependencia de la razón de deposición con la proporción de N₂ de la serie 2

Fig. [4.3] Dependencia de la razón de deposición con la proporción de N₂ de la serie 3

Fig. [4.4] Dependencia de la razón de deposición con la proporción de N₂ de la serie 4

Fig. [4.5] Patrón de Difracción de la muestra depositada a 300 W con una proporción de gases

Ar:N₂ = 40:60

Fig. [4.6] Patrón de Difracción de la muestra depositada a 150 W con una proporción de gases

Ar:N₂ = 50:50

Fig. [4.7] Comparativo del patrón de difracción de las muestras de las figura [4.5] y [4.6], con las posiciones del pico del plano (200) y su ancho para los cálculos del tamaño de grano

Fig. [4.8] Patrón de Difracción de la muestra depositada a 300 W con una proporción de gases

Ar:N₂ = 40:60

- Fig. [4.9]** Patrón de Difracción de la muestra depositada a 300 W con una proporción de gases
Ar:N₂ = 40:60
- Fig. [4.10]** Comparativo del patrón de difracción de las muestras de las figura [4.8] y [4.9], con las posiciones del pico del plano (200) y su ancho para los cálculos del tamaño de grano
- Fig. [4.11]** Concentración atómica de nitrógeno en la película dependiente del flujo.
- Fig. [4.12]** Diagrama de fases de CrN en función del contenido de Nitrógeno
- Fig. [4.13]** Gráfica del experimento de nanoindentación para la muestra CrN Ar50 N50 300W
- Fig. [4.14]** Curva de Dureza vs Profundidad Relativa con ajuste para la muestra
CrN Ar50 N50 300 W Si
- Fig. [4.15]** Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad para la muestra de CrN
- Fig. [4.16]** Imagen de AFM para la muestra de CrN
- Fig. [4.17]** Sección transversal de la muestra.
- Fig. [4.18]** Espectro de EDS para la muestra CrAIN 1
- Fig. [4.19]** Patrón de Difracción de la Muestra CrAIN 1
- Fig. [4.20]** Patrón de Difracción de la Muestra CrAIN 2
- Fig. [4.21]** Patrón de Difracción de la Muestra CrAIN 3
- Fig. [4.22]** Comparativo de los patrones de difracción para las muestras de CrAIN
- Fig. [4.23]** Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrAIN 1
- Fig. [4.24]** Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrAIN 2
- Fig. [4.25]** Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrAIN 3
- Fig. [4.26]** Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrAIN 4
- Fig. [4.27]** Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrAIN 1
- Fig. [4.28]** Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrAIN 2
- Fig. [4.29]** Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrAIN 3
- Fig. [4.30]** Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrAIN 4
- Fig. [4.31]** Imagen AFM para la muestra CrAIN 1
- Fig. [4.32]** Imagen AFM para la muestra CrAIN 2
- Fig. [4.33]** Imagen AFM para la muestra CrAIN 3
- Fig. [4.34]** Imagen AFM para la muestra CrAIN 4
- Fig. [4.35]** Espectro de EDS para la muestra CrCN 1
- Fig. [4.36]** Patrón de Difracción de la Muestra CrCN 1
- Fig. [4.37]** Patrón de Difracción de la Muestra CrCN 2
- Fig. [4.38]** Patrón de Difracción de la Muestra CrCN 3
- Fig. [4.39]** Patrón de Difracción de la Muestra CrCN 4
- Fig. [4.40]** Comparativo de los patrones de difracción para las muestras de CrAIN
- Fig. [4.41]** Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrCN 1
- Fig. [4.42]** Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrCN 2

Fig. [4.43] Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrCN 3
Fig. [4.44] Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrCN 4
Fig. [4.45] Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrCN 2
Fig. [4.46] Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrCN 3
Fig. [4.47] Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrCN 4
Fig. [4.48] Imagen AFM para la muestra CrCN 1
Fig. [4.49] Imagen AFM para la muestra CrCN 2
Fig. [4.50] Imagen AFM para la muestra CrCN 1
Fig. [4.51] Imagen AFM para la muestra CrCN 2
Fig. [4.52] Correlación entre la rugosidad y el tamaño de grano
Fig. [4.53] Dureza en función del tamaño de grano y rugosidad.
Fig. [4.54] Gráfica de Hall-Petch para la dureza de las muestras CrAlN y CrCN
Fig. [4.55] Gráfica de Hall-Petch para la dureza de las muestras CrAlN y CrCN

Lista de Tablas

Tabla [3.1] Condiciones de deposición de la serie 1 CrN
Tabla [3.2] Condiciones de deposición de la serie 2 CrN
Tabla [3.3] Condiciones de deposición de la serie 3 CrN
Tabla [3.4] Condiciones de deposición de la serie 4 CrN
Tabla [3.5] Condiciones de deposición de la serie analizada para su composición química
Tabla [3.6] Área relativa del blanco para cada muestra
Tabla [3.7] Área relativa del blanco para cada muestra
Tabla [4.1] Condiciones de deposición de la serie 1 CrN
Tabla [4.2] Condiciones de deposición de la serie 2 CrN
Tabla [4.3] Condiciones de deposición de la serie 3 CrN
Tabla [4.4] Condiciones de deposición de la serie 4 CrN
Tabla [4.5] Condiciones del análisis de XRD
Tabla [4.6] Condiciones de Evaporación de las muestras analizadas en XRD con variación en la potencia
Tabla [4.7] Tamaño de grano, distancia interplanar, ubicación del pico y ancho medio de las muestras CrN Ar40 N60 300W y CrN Ar50 N50 300W
Tabla [4.8] Condiciones de Evaporación de las muestras analizadas en XRD con la variación del porcentaje de flujos
Tabla [4.9] Tamaño de grano, distancia interplanar, ubicación del pico y ancho medio de las muestras CrN Ar40 N60 300W Si y CrN Ar50 N50 300W Si

Tabla [4.10] Condiciones de deposición de la serie analizada para su composición química

Tabla [4.11] Condiciones de deposición de la serie analizada para su composición química

Tabla [4.12] Potencia efectiva de evaporación de las muestra de CrAIN

Tabla [4.13] Espesores de las muestras de CrAIN

Tabla [4.14] Composición química de las muestras de CrAIN

Tabla [4.15] Tamaño de grano, distancia interplanar, ubicación del pico y ancho medio de las muestras de CrAIN

Tabla [4.16] Resumen de los resultados de durezas para las muestras de CrAIN

Tabla [4.17] Resumen de los resultados de módulo de elasticidad para las muestras de CrAIN

Tabla [4.18] Tamaño de Grano y Rugosidad obtenidos por AFM

Tabla [4.19] Potencia efectiva de evaporación de las muestras de CrCN

Tabla [4.20] Espesores de las muestras de CrCN

Tabla [4.21] Composición química de las muestras de CrCN

Tabla [4.22] Tamaño de grano, distancia interplanar, ubicación del pico y ancho medio de las muestras de CrAIN

Tabla [4.23] Resumen de los resultados de durezas para las muestras de CrCN

Tabla [4.24] Resumen de los resultados de modulo de elasticidad para las muestras de CrCN

Tabla [4.25] Tamaño de grano y rugosidad obtenidos por AFM

Tabla [4.26] Resumen de Resultados de las muestras analizadas.

Tabla [4.27] Comparativo de dureza con la composición química

Resumen

En este trabajo se fabricaron y caracterizaron películas delgadas basadas en Nitruros de Cromo (CrN) por el método de erosión catódica reactiva (*sputtering*) con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del material. La primera parte de este proceso fue obtener el conocimiento para el manejo del sistema de evaporación, en el cuál se fueron variando las condiciones de evaporación para lograr un recubrimiento de CrN con buenas propiedades, estas son: espesor, estequiometría, fase, tamaño de grano, dureza y módulo de elasticidad. El recubrimiento con las mejores propiedades se logró utilizando un flujo de 50% Ar y 50% N₂ para formar el plasma, una potencia de 300W, un tiempo de evaporación de 10 min, que provocaba un espesor $t \cong 1 \mu\text{m}$. La muestra depositada bajo estas condiciones, logró tener un espesor de $1 \mu\text{m}$, una proporción atómica 1:1 de Cromo y Nitrógeno, tamaño de grano de 7.36 nm, una dureza de 26.08 GPa y un módulo de elasticidad de 103 GPa. Tomando como base estas condiciones de evaporación, se procedió a agregar otro material para mejorar las propiedades mecánicas, para este caso se utilizó Aluminio y Carbono. Esto se logró utilizando un blanco de Aluminio o Carbono respectivamente con trozos de Cromo sobre el mismo, para lograr el efecto de co-sputtering, de esta manera se obtuvieron películas de CrAlN y CrCN con diferentes composiciones. Se depositaron 4 muestras de CrAlN con diferentes composiciones químicas, y se analizaron en perfil, difracción de rayos X, composición química, microscopía de fuerza atómica y nanoindentación. Los recubrimientos de CrAlN de mayor dureza alcanzaron valores de 21 GPa y tamaños de grano de entre 30 y 70 nm, lo cual no superó las propiedades de los recubrimientos de CrN. Al igual que las muestras de CrAlN se depositaron 4 muestras de CrCN y se encontraron valores de dureza de 33.63 GPa con un tamaño de grano de 12 nm y de 29 GPa para un tamaño de grano de 5.8 nm. Las propiedades mecánicas de los recubrimientos no mejoraron al agregar Aluminio a su estructura, sin embargo, se incrementaron notablemente al agregar Carbono a su composición.

Abstract

In this work, Chromium Nitride (CrN) thin films were fabricated using the method of Pulsed DC Reactive Magnetron Sputtering with the objective of improving the material mechanicals properties. The first part of this process was to obtain the knowledge to handle the sputtering system, in which, the evaporation conditions were changed to get a CrN coating with good properties, such as, thickness, chemical composition, phase, grain size, hardness and elastic modulus. The coating with the best properties was achieved using a 50% Ar and 50% N₂ flux, 300W power, 10 minutes for the evaporation time, which causes a thickness $t \cong 1 \mu\text{m}$, an atomic proportion of 1:1 for Chromium and Nitrogen, a grain size of 7.36 nm, a 29 GPa hardness and a 103 GPa elastic modulus. Using this evaporation conditions, other material were added to the thin films to improve the mechanical properties, in this case, Aluminum and Carbon were used. This was achieves using a Aluminum or Carbon target with Chromium pieces on it, to achieve the co-sputtering effect, by this mean, CrAlN and CrCN thin films were obtained with different compositions. Four samples of CrAlN were deposited with different chemical compositions; these samples were analyzed in thickness, X ray diffraction, chemical composition and nanoindentation. The higher hardness CrAlN coatings reach values of 20 GPa and grain sizes between 30 and 70 nm, which did not improve the CrN coatings properties. In the same way, four CrCN samples were deposited and the coatings reach values of 34.03 GPa with a grain size of 12 nm and 29 GPa for a grain size of 5.8 nm. The mechanical properties of the coatings were not improved when Aluminum was added to their structure; however, the mechanical properties were substantially improved when Carbon was added to the CrN thin film structure.

1. Introducción

1.1. Generalidades

El cromo es un metal gris acero, lustroso y duro que tiene un alto punto de fusión, es también, inodoro, insípido y maleable. Su punto de fusión es a 1907°C. Sus principales aplicaciones son recubrimientos de partes de auto, herramientas, navajas, estéreos, cintas de video y láseres^[1]. Debido a estas características se toma en cuenta para una gran cantidad de usos dentro de la industria.

Probablemente la ruta más investigada para mejorar el desempeño de los recubrimientos protectores es el incremento de la dureza. La dureza esta definida como la resistencia de un material a la deformación plástica. La deformación plástica de los materiales cristalinos ocurre, mayormente, por el movimiento de las dislocaciones bajo una carga aplicada; por lo tanto un material con mayor dureza tiene una mayor resistencia al movimiento de dislocaciones. El incremento de la dureza se puede lograr introduciendo esfuerzos mecánicos en cualquier material en forma de recubrimiento. En la mayoría de los casos, los recubrimientos endurecidos por esfuerzos fallarán bajo cargas mecánicas. La dureza obtenida por este medio, es de interés en aquellos casos donde solo cargas bajas actúan en la superficie recubierta durante su uso.

Los recubrimientos están divididos en duros (<40 GPa) y superduros (>40 GPa). Solo existen unos pocos materiales superduros, por ejemplo, nitruro de boro cúbico (c-BN), carbono amorfo similar al diamante (DLC), nitruro de carbono amorfo (a-CN_x) y diamante policristalino. Estos materiales superduros son termodinámicamente inestables, lo cual es una desventaja importante que limita su utilización en algunas aplicaciones. La alta afinidad química del carbono al hierro limita la aplicabilidad a solo las herramientas de corte recubiertas con diamante para el maquinado del aluminio y sus aleaciones. ^[2]

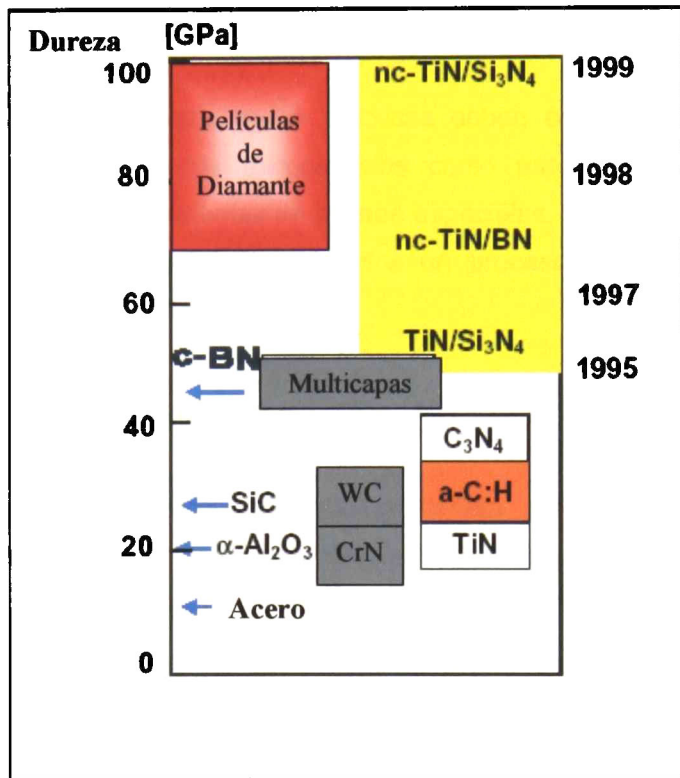


Fig. [1.1] Dureza Vickers de algunos materiales.

Los recubrimientos duros han sido utilizados exitosamente para la protección de los materiales y particularmente para incrementar las herramientas de corte desde los años 1970s. Los procesos de producción y sus propiedades, por ejemplo, dureza, resistencia a la oxidación y al desgaste, son mejorados continuamente.

El diamante y el carburo de tungsteno son dos de los materiales más duros conocidos, el diamante y recubrimientos similares al diamante (DLC por sus siglas en inglés) son materiales para recubrimientos usados en una amplia variedad de herramientas, discos duros y aplicaciones aeroespaciales. Así mismo, el carburo de tungsteno juega un importante rol en muchos tipos de recubrimientos duros. [3]

El uso de recubrimientos protectores en aplicaciones modernas donde esta involucrada la fricción ha sido el detonador en el desarrollo de motores de autos energéticamente eficientes, tecnologías de maquinado en seco. La reducción de los esfuerzos de corte entre dos superficies deslizándose es un

medio para mejorar el desempeño de un sistema que involucre dos o más superficies.

Las técnicas industrialmente prácticas deben evitar procesos en los cuales se utilicen químicos tóxicos tales como especies halogenadas o químicos que requieran sistemas de escape especiales. Los inconvenientes de estos gases tóxicos pueden ser evitados en procesos PVD donde gases benignos como Ar y N₂ son utilizados.^[4]

1.2. Erosión Catódica (*Sputtering*)

El proceso de erosión catódica (*sputtering*), involucra la evaporación física de partículas de tamaños atómicos. Las partículas energéticas son usualmente iones de un material gaseoso acelerado por un campo eléctrico.

El *sputtering* es el depósito de partículas que provienen de una superficie (blanco) erosionada. La técnica de "*magnetron sputtering*" plano utiliza un campo magnético para confinar el movimiento de electrones secundarios cerca de la superficie del blanco.

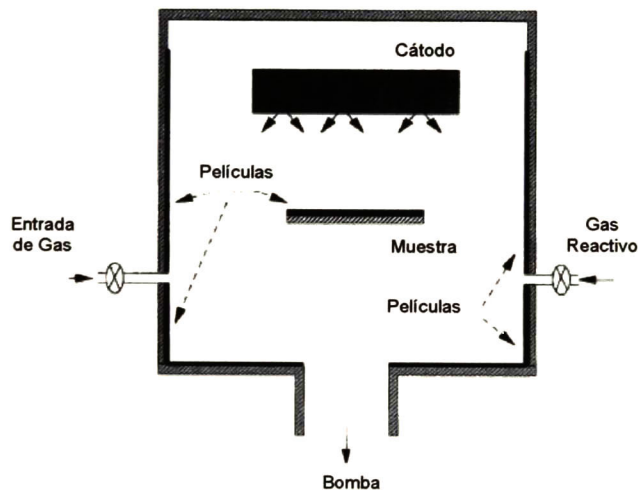


Fig. [1.2] Arreglo de un sistema de sputtering.

En algunos casos las condiciones de evaporación especiales pueden ser indicadas, como "*sputtering*" reactivo para el depósito de películas compuestas. El depósito por "*sputtering*" puede efectuarse bajo las siguientes condiciones:

- Alto vacío ($<10^{-5}$ Torr)
- Una baja presión de gas ambiental donde las partículas erosionadas son transportadas del blanco al sustrato sin colisiones con el gas usando un plasma como la fuente de iones.
- Una presión de gas más alta donde las colisiones de las partículas rechazadas ocurra pero la presión sea suficientemente baja para que la nucleación en la fase de gas no sea importante.

La deposición por "*sputtering*" puede ser utilizada para depositar películas de materiales compuestos ya sea a partir de un blanco compuesto o de un blanco de un elemento y una presión parcial de un gas reactivo ("*Reactive Sputtering*"). En la mayoría de los casos, la deposición de un material compuesto resulta en la pérdida del material más volátil, y esta pérdida es corregida por medio del depósito en un ambiente que contenga una presión parcial del gas reactivo, este proceso es llamado "deposición por sputtering quasi-reactiva" ("*quasi-reactive sputter deposition*") en la cuál la presión parcial del gas reactivo es menor que la necesaria para la deposición reactiva.

1.2.1. *Sputtering* Compuesto

Muchos materiales compuestos tienen enlaces químicos más fuertes que los de los elementos. Sin embargo tienen una razón de evaporación más baja que la de los elementos. Los compuestos generalmente se erosionan preferencialmente perdiendo el constituyente más volátil de la molécula para que la superficie erosionada sea generalmente enriquecida en el constituyente menos volátil. Usualmente la especie más ligera y más volátil se pierde en el trayecto entre el blanco y el sustrato. Esto conduce a una pérdida estequiométrica en la película depositada en comparación al material del blanco. Esta pérdida es compensada por una deposición reactiva.

1.2.2. *Sputtering* con Corriente Alterna (AC)

En el *sputtering* de corriente alterna (AC), el potencial en el blanco es revertido periódicamente. A frecuencias menores de 50 kHz los iones tienen movilidad suficiente para que una descarga de corriente directa (DC), donde la caída del potencial total está cerca del cátodo, puede ser formada alternativamente en cada electrodo. En el *sputtering* AC asimétrico la película

depositada es periódicamente retroerosionada (*backsputtered*) para incrementar la pureza de la película. Un problema con el *sputtering* reactivo de películas eléctricamente aislantes es que la deposición en las paredes de la cámara puede causar que el área y la posición del ánodo cambien, este problema se le llama "ánodo desaparecido". El *magnetron sputtering* AC de 50-100 kHz puede ser usado en una configuración dual de blancos para eliminar el problema de la desaparición del ánodo se limpia la superficie del blanco durante cada medio ciclo.

1.2.3. *Sputtering* por Radio Frecuencia (RF)

A frecuencias mayores de 50 kHz, los iones no tienen suficiente movilidad para permitir establecer una descarga DC y el potencial aplicado se encuentra entre los electrodos. Los electrones adquieren suficiente energía para causar colisiones ionizantes en el espacio entre los electrodos, por consecuencia, la generación del plasma toma lugar entre los electrodos. Cuando un potencial RF, con un voltaje cresta-cresta alto, es acoplado capacitivamente a un electrodo, un potencial alternante positivo/negativo aparece en la superficie. Durante cada medio ciclo, el potencial es tal que los iones son acelerados a la superficie con suficiente energía para causar la erosión durante los medios ciclos alternados, los electrones alcanzan la superficie para prevenir cualquier acumulación de carga. Las frecuencias RF usada para *sputtering* están en el rango de 0.5-30 MHz con 13.56 MHz siendo la frecuencia comercial más utilizada. El *sputtering* RF puede ser ejecutado a presiones bajas (<1 mTorr).

Como el blanco está acoplado capacitivamente al plasma no hace una diferencia que la superficie del blanco sea eléctricamente conductiva o aislante aunque habrá alguna pérdida dieléctrica si el blanco es aislante. Si un blanco de material aislante, respaldado por un electrodo metálico es utilizado, el aislante debe cubrir toda la superficie del metal, dado que el material expuesto tiende a acortar la capacitancia formada en el plasma.

El *sputtering* RF puede ser usado para erosionar materiales eléctricamente aislantes a pesar de que la tasa de *sputtering* es baja. Una desventaja en el *sputtering* RF de blancos dieléctricos, es que la mayoría de los materiales aislantes tienen una pobre conductividad térmica, altos coeficientes

de expansión térmica, y son usualmente materiales frágiles. Como la energía de bombardeo produce calor, esto indica que se pueden generar altos gradientes térmicos que resultan en la fractura del blanco si se utilizan altos niveles de potencia.

1.2.4. Magnetron *Sputtering* con corriente directa (DC)

En el *sputtering* con corriente directa (DC), los electrones expulsados del cátodo son acelerados del cátodo y no son usados eficientemente para sostener la descarga. Por la aplicación de un campo magnético, los electrones pueden ser deflectados para permanecer cerca de la superficie del blanco y con un arreglo apropiado de los imanes, los electrones puedan circular cerca de la superficie del blanco. Este flujo elevado de electrones crea una alta densidad de plasma donde los iones pueden ser extraídos para erosionar el blanco produciendo una configuración de "*magnetron sputtering*".

El campo magnético en *magnetron sputtering* se puede formar usando imanes permanentes o electromagnéticos o la combinación de los dos.

1.2.5. DC Magnetron *Sputtering* Pulsado

Esta técnica usa una onda cuadrada unipolar o con una frecuencia del pulso que puede ir desde 0 kHz hasta 300 kHz dependiendo de la fuente utilizada. La corriente directa DC pulsada simétrica puede ser utilizada en una configuración de *magnetron sputtering* dual donde cada uno de los magnetrones se cargan positiva y negativamente alternados. Esto ayuda a eliminar el efecto de "ánodo desaparecido" encontrado cuando el se depositan películas eléctricamente aislantes con una potencia DC continua. Esta técnica se puede usar para depositar reactivamente con blancos de óxidos no conductores.

En el *sputtering* DC pulsado, la frecuencia óptima, la duración del pulso, y las alturas relativas del pulso dependen del material del blanco y el material depositado.

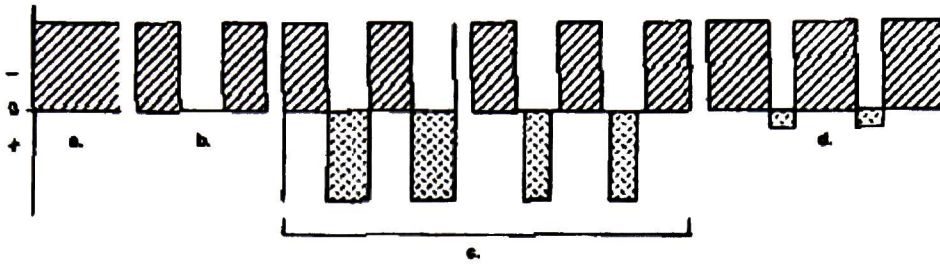


Fig. [1.3] Forma de Onda DC

a) DC Continuo, b) DC Pulsado Unipolar, c) DC Pulsado Bipolar, d) DC Pulsado Bipolar Asimétrico

1.2.6. *Sputtering* Reactivo

El depósito a partir de blanco de un solo elemento depende de: a) la reacción de las especies depositadas con los gases, b) la reacción con las especies adsorbidas, o c) la reacción con las especies co-depositadas para formar un compuesto. El gas reactivo puede estar en su estado molecular (N_2) o puede ser activado para formar un químico más reactivo o más adsorbible. Típicamente, los gases reactivos tienen masa atómica baja ($N=14$) y por consecuencia no son efectivos en el *sputtering*. Por este motivo es deseable tener un gas inerte más pesado, como el argón, para ayudar en el *sputtering*. Mezclando argón con el gas reactivo también ayuda activando el gas para los procesos de ionización/excitación.

Un problema en el *sputtering* reactivo es la contaminación del blanco por la formación de una capa de compuesto en su superficie. La contaminación disminuye la tasa de evaporación y la eficiencia. Este problema es controlado con una alta tasa de deposición (*magnetron sputtering*) y controlando la disponibilidad del gas reactivo, para que haya suficientes especies reactivas para reaccionar con la superficie de la película para depositar el compuesto deseado, y al mismo tiempo tener menos del que pueda contaminar la superficie del blanco.

La composición apropiada de gas y flujo para el *sputtering* reactivo se puede establecer monitoreando la presión parcial del gas reactivo como una función del flujo. Debido a que la película depositada está reaccionando con el gas reactivo, el área o la tasa de deposición de la película estarán cambiando la disponibilidad del gas reactivo y las propiedades de la película. Por

consecuencia, es importante utilizar el mismo arreglo, sustrato, áreas de vacío, así como la tasa de deposición, para tener un proceso reproducible.

En la deposición reactiva, el material depositado debe reaccionar rápido o se cubrirá por el material depositado subsecuentemente. Por lo tanto, la tasa de reacción es una consideración importante. La tasa de reacción esta determinada por la reactividad de las especies, su disponibilidad y la temperatura de la superficie. Las especies reactivas pueden ser activadas por diferentes procesos incluyendo:

- La disociación de las especies moleculares a radicales más reactivos químicamente.
- La producción de nuevas especies moleculares que sean más reactivas o que se adsorban más fácilmente en la superficie.
- La producción de desprendimientos de energía por recombinaciones de iones en la superficie.
- Añadiendo energía interna a los átomos o moléculas creando estados excitados metaestables.
- Incrementando la temperatura del gas
- Generando fotones de corta longitud de onda (UV) que pueda estimular reacciones químicas.
- Generando electrones energéticos que estimulen reacciones químicas.
- Los iones acelerados del plasma a la superficie promueva reacciones químicas en la superficie.

1.2.7. Ventajas

- Cualquier material puede ser depositado.
- Los blancos proveen una fuente de evaporación estable y de larga vida.
- La evaporación es a partir de una superficie sólida y puede ser en cualquier dirección.
- En algunas configuraciones, el blanco provee una fuente de evaporación amplia.
- El blanco se puede hacer conforme a la forma del sustrato.
- Las condiciones de evaporación se pueden reproducir fácilmente.

- En la deposición reactiva, las especies reactivas se pueden activar en el plasma.

1.2.8. Desventajas

- La mayoría de la energía empleada se desperdicia en el calentamiento del blanco, y tienen que ser enfriados.
- Las tasas de evaporación son bajas comparadas con las de evaporación térmica.
- No utiliza la energía eficientemente.
- Los blancos son usualmente caros.
- Los blancos aislantes suelen ser frágiles y pueden romperse fácilmente al maniobrar con ellos o al calentarse de manera no uniforme.
- La utilización del material del blanco es baja.
- En ciertas configuraciones, el sustrato se calienta por el bombardeo de electrones.
- Los sustratos y películas pueden ser bombardeados por radiación de longitud de onda corta y partículas energéticas que son dañinos para su desempeño.
- Los contaminantes en la cámara son fácilmente absorbidos en el *sputtering* debido al calentamiento.
- La película depositada se contamina debido a gases contaminantes que se activan en el depósito. ^[5]

1.3. Recubrimientos de CrN

Las recubrimientos duros de CrN tienen sus aplicaciones más significativas en herramientas de corte de alta velocidad, matrices de embutición y de conformado para metales tenaces, moldes para la inyección de metales semifundidos, moldes para la inyección de plásticos con cargas abrasivas, piezas sometidas a deslizamiento o rodadura en seco, superficies sometidas a deslizamiento a gran velocidad (discos duros) cerámica decorativa destinada a usos con gran desgaste. ^[6]

Los recubrimientos de nitruros han incrementado su importancia en aplicaciones donde se requiere la reducción de la fricción, resistencia al

desgaste y resistencia a la corrosión son requeridas. Los recubrimientos de nitruros basados en titanio (TiN) depositados por métodos físicos de evaporación (PVD por sus siglas en inglés) pueden mejorar significativamente las propiedades de los sustratos. Sin embargo, las altas temperaturas del sustrato que son constantemente requeridas para depositar recubrimientos de nitruros pueden degradar las propiedades de muchos tipos de aceros y de esta manera limita el rango de sus aplicaciones. Las películas de nitruro de cromo (CrN) han sido investigadas como una alternativa a los recubrimientos de TiN. Los nitruros de cromo poseen características prometedoras como materiales de recubrimiento. Los recubrimientos de nitruro de cromo han atraído la atención científica debido a su alta dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión. Tienen una resistencia a la corrosión superior a los nitruros basados en titanio. Estas características hacen al CrN un candidato excelente en herramientas de corte y aplicaciones que requieran alta resistencia al desgaste.^[7]

El entendimiento del control de los procesos de deposición es esencial para alcanzar alto desempeño. Los esfuerzos en un recubrimiento están ligados a su microestructura y su morfología en las películas depositadas por sputtering (erosión catódica). La película con esfuerzos compresivos máximo también exhibe una estructura nanocristalina. Por otro lado, los esfuerzos en películas con estructuras con tamaño de grano grande son de tensión. Los recubrimientos de cromo depositados por sputtering son caracterizados típicamente por esfuerzos tensiles grandes. Para los recubrimientos depositados vía sputtering reactivo, la microestructura puede ser afectada por la presencia de las especies reactivas. La formación de la estructura nanocristalina y los esfuerzos compresivos asociados se deben al flujo de nitrógeno durante la deposición, provocando un incremento en la dureza.^[8]

Los nitruros de cromo depositados por PVD son un reemplazo potencial para el cromo duro debido a que el proceso electroquímico usado para producir cromo duro esta sujeto a las restricciones ambientales^[9]

La dureza de un recubrimiento sigue una tendencia con el valor del esfuerzo residual. El mecanismo de endurecimiento se puede atribuir a los defectos sustitucionales en la microestructura de un átomo de mayor radio atómico sustituyendo a un átomo de nitrógeno o cromo, que pueden servir como barrera para la propagación de dislocaciones.^[10]

La dureza de los recubrimientos de CrN resultan de los cambios de la microestructura debido a un refinamiento de los cristales de CrN, las fronteras de grano detienen las dislocaciones logrando una menor deformación plástica debido a cargas en la superficie del material. ^[11]

Los recubrimientos depositados por DC Sputtering (erosión catódica a corriente directa) muestran una estructura fina, sin embargo los recubrimientos depositados por DC Sputtering pulsado muestran una mayor densidad y un tamaño de grano mas fino.

En comparación con los recubrimientos de CrN depositados por DC sputtering, los cambios estructurales en los recubrimientos depositados por DC sputtering pulsado sugieren un decremento significativo en el tamaño de grano y la densificación de la microestructura ^[12]

Los recubrimientos duros multicomponentes se benefician de los atributos combinados de los componentes individuales, por lo tanto, exhiben un desempeño mecánico mucho mejor. Por ejemplo, La incorporación de átomos de Al en una red TiN no solo mejora la resistencia a la oxidación formando una capa de oxido de aluminio compacto y estable en la superficie, si no que también lleva a un incremento significativo en la dureza en comparación con el compuesto binario. El incremento en la dureza de las películas de Ti-Al-N es atribuido al cambio de la estructura de enlace del TiN causado por la incorporación de átomos de Al. El efecto de endurecimiento por la frontera de grano juega un rol crucial en el mejoramiento de la dureza. ^[13]

Se ha reportado que la dureza de las películas delgadas se incrementa con el esfuerzo compresivo desarrollado en la deposición. El decremento del parámetro de red y el incremento en la densidad la microestructura del recubrimiento tienen efectos significativos en las propiedades de los recubrimientos de los recubrimientos de CrAlN. La incorporación de átomos de Al en la fase binaria CrN puede reducir efectivamente el tamaño de grano debido al efecto de la frontera de grano. Por consecuencia, el incremento en la dureza de los recubrimientos de CrAlN es relacionado a una mayor densidad, mayor esfuerzos residuales y el efecto de la constante de red. ^[14]

El incremento en los valores de dureza de los recubrimientos se puede explicar por la relación de Hall-Petch derivada por el refinamiento del tamaño de cristal. La influencia del tamaño de grano en las propiedades mecánicas es

compleja ya que las fronteras de grano pueden actuar ya sea como obstáculos para el deslizamiento de dislocaciones o pueden contribuir a la deformación del material.^[15]

Un ligero incremento del ancho del pico de difracción de rayos X es un indicativo del incremento de los esfuerzos y disminución del tamaño de grano promedio. El mecanismo que explica el endurecimiento debido a la disminución del tamaño de grano es el endurecimiento de Hall-Petch, típico para materiales policristalinos, en el cual las interfaces entre los granos repelen las dislocaciones. La relación de Hall-Petch tiene una descripción más amplia en la sección 1.4.3.^[16]

Inoue y colaboradores reportan que el tamaño de grano disminuye a razón de que el flujo de N₂ aumenta, y la dureza del recubrimiento se incrementa con el flujo de N₂, hasta llegar a un pico de 17 GPa.^[17] Los valores más altos de dureza para CrN los reporta J. Lin y colaboradores^[7], con valores que oscilan entre 25 y 31 GPa utilizando una proporción de N₂ entre 30 y 40%, a su vez Lee y Chang^[18] reportan una dureza máxima alrededor de 24.6 GPa con un tamaño de grano mínimo de 5.2 nm, que es causada por el endurecimiento por frontera de grano. L. W. Park y colaboradores^[19], reportan una dureza de aproximadamente 23 GPa para el CrN, los recubrimientos elaborados a partir de Cr-Al-N alcanzan una dureza de 25 GPa para un contenido de 17% de Al, La estructura reportada de Cr-Al-N esta compuesta por granos más grandes, con estructura columnar.

Fuentes y colaboradores reportan^[20] valores de dureza para 13 GPa para CrCN, esto es midiendo la dureza universal (HU) de los recubrimientos, con una carga final de 10 mN, las películas depositadas en esta referencia se fabricaron utilizando arco catódico. Sin embargo la mayor dureza reportada para recubrimientos de CrCN fue de aproximadamente 30 GPa, estas medidas se realizaron con un indentador Vickers con una carga de 0.1N, este resultado fue reportado por Warcholinski y colaboradores.^[21]

1.4. Caracterización

Los objetivos de la caracterización de una película o recubrimiento pueden ser:

- Determinar los efectos de las variables de procesamiento en las propiedades del material.
- Establecer un criterio de desempeño satisfactorio y sus límites.
- Reproducibilidad del material.
- Determinar la estabilidad o funcionalidad de la película.

La caracterización de la película (y el sustrato) puede consistir en determinar una o más propiedades tales como:

- Composición química de la superficie, su distribución, y variación con la posición
- Estado químico – enlaces químicos
- Estequiometría de los compuestos
- Estructura y microestructura – cristalografía (fase), orientación, tamaño de grano, defectos de red
- Morfología
- Propiedades físicas – densidad, área de la superficie, espesor.
- Propiedades mecánicas – módulo elástico (módulo de Young), esfuerzo de cadencia, resistencia a la fractura, dureza, resistencia al desgaste.
- Propiedades ópticas
- Propiedades químicas
- Otras – adhesión, esfuerzos residuales, etc. ^[22]

1.4.1. Perfilometría

La perfilometría es un método utilizado para analizar la rugosidad de la superficie de un material, a su vez se puede utilizar para analizar el espesor de una película depositada. Esto se logra colocando una barrera que impida el depósito en una zona establecida, y de esta manera se logra crear un escalón en el que se puede hacer un barrido de rugosidad en el que se mide el escalón

y se obtiene un valor aproximado del espesor del recubrimiento (figuras [3.2] y [3.3]).



Fig. [1.4] Perfilómetro DEKTAK II.

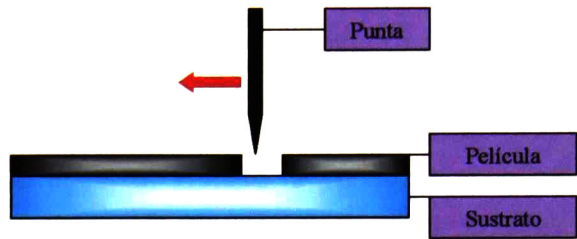


Fig. [1.5] Esquema del barrido del perfilómetro.

1.4.2. Composición Química

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) puede ser usado para análisis químico utilizando el modo EDAX. En la técnica EDAX los rayos X característicos emitidos por un electrón que bombardearon la superficie en el SEM son analizados por sus longitudes de onda característica con un espectrómetro para tener un análisis cualitativo de los elementos. Esta técnica permite determinar la morfología de la superficie y la composición en la misma zona. [22]

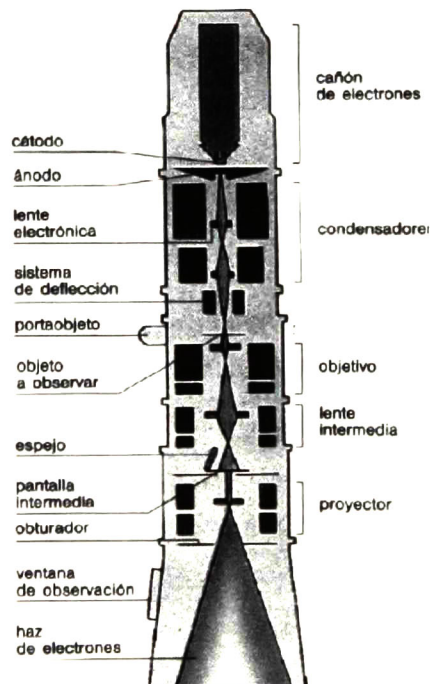


Fig. [1.6] Microscopio Electrónico de Barrido

1.4.3. Difracción de Rayos X (XRD)

La XRD es una técnica experimental muy importante que ha sido utilizada para conocer todo lo relacionado con la estructura cristalina, incluyendo constantes de red y geometría, identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales, y orientación preferencial de policristales, defectos, esfuerzos, etc. La utilización en películas delgadas no se utilizó mucho por dos razones principales: Primero la penetración de los rayos X significa que con ángulos incidentes típicos, el espesor de las películas es muy pequeño para producir haces difractados con suficiente intensidad. Y Segundo, la microscopía electrónica de transmisión (TEM) nos proporciona información similar con la capacidad de analizar áreas seleccionadas muy pequeñas. Sin embargo, los métodos de rayos X tienen ventaja debido a que son no-destructivos y no requieren una preparación de muestra elaborada o quitar la película del sustrato. [22]

Cuando los rayos X chocan con un cristal, parte de su energía electromagnética es dispersada por los electrones de los átomos del cristal. La radiación dispersa emitida por los átomos espaciados periódicamente se suma coherentemente para producir rayos difractados en algunas direcciones incidentes. [23]

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

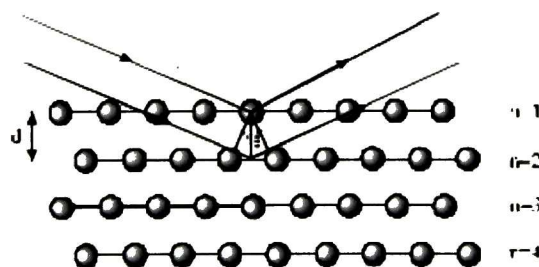


Fig. [1.7] Difracción entre planos cristalinos

La condición para que los rayos se formen una onda constructiva se conoce como la ley de Bragg, se expresa con la siguiente ecuación:

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

donde d es el espaciamiento entre los planos, θ el ángulo incidente y λ es la longitud de onda de la radiación electromagnética.^[24]

Método de Scherrer

Para obtener el tamaño de grano por medio del patrón de difracción de rayos X en películas delgadas se utiliza el método de Scherrer. Este método considera la posición y el ancho medio del pico de difracción para calcular el tamaño promedio de grano.

La ecuación de Scherrer es conocida como:

$$T_g = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

donde T_g es el tamaño de grano promedio del cristal perpendicular a los planos reflectores, B es el ancho medio del pico medido en radianes, λ es la longitud de onda de los rayos X (1.78899 Å) y θ es el ángulo del pico.^[25]

Modelo de Hall-Petch

Para materiales policristalinos, la relación de Hall-Petch sugiere que el esfuerzo del material se incrementa con un decremento del tamaño de grano de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2)$$

donde σ es el esfuerzo de cedencia, y d es el tamaño promedio de grano. Típicamente σ esta racionalizado ya sea como un esfuerzo que detiene el deslizamiento de dislocaciones o como un esfuerzo interno. k es la pendiente de Hall-Petch, que esta considerada como una medida de la resistencia de la frontera de grano a la transferencia de dislocaciones. La relación de Hall-Petch también se puede aplicar a la dependencia de la dureza con el tamaño de grano:

$$H = H_0 + k_H d^{-1/2} \quad (3)$$

donde H , H_0 , y k_H son los términos correspondientes para la ecuación (2), tanto la ecuación (2), como la ecuación (3) son ecuaciones semi-empíricas.^[26] La

transición de la relación de Hall-Petch, a la llamada relación de Hall-Petch inversa corresponde al intercambio de roles del bulto del grano a la frontera del grano en el mecanismo de deformación.^[27]

1.4.4. Nanoindentación

La nanoindentación es una técnica de caracterización ampliamente utilizada en la caracterización mecánica de recubrimientos y películas delgadas. Las propiedades mecánicas usualmente obtenidas por nanoindentación son la dureza y el módulo de Young en un régimen elastoplástico. Sin embargo esta técnica puede revelar muchas otras propiedades mecánicas cuando la razón esfuerzo-deformación apropiada es aplicada durante la indentación, esto es, cuando una punta diferente se emplea para cada medición.^[25]

Con base en el trabajo de Oliver y Pharr^[26], el diámetro de la impresión de la indentación en la superficie formada por puntas cónicas no se recupera, solo la profundidad. La carga y descarga de la indentación debe ser aplicada varias veces antes que el comportamiento de carga-desplazamiento sea perfectamente reversible. Los efectos de puntas no rígidas en el comportamiento carga-desplazamiento pueden ser contabilizados efectivamente definiendo un módulo reducido, E_r , por la ecuación

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (4)$$

donde E y ν son el módulo de Young y la razón de Poisson para la muestra, respectivamente, E_i y ν_i son los mismos parámetros para el indentador.

El interés en la indentación como una herramienta experimental para medir el módulo elástico empezó a principios de los 70's. Estos investigadores utilizaron aparatos de microdureza instrumentada para obtener datos de indentación carga-desplazamiento como se muestra en la figura

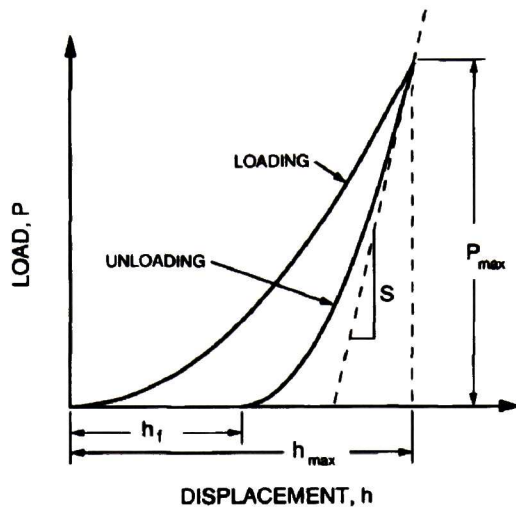


Fig. [1.8] Representación esquemática del experimento de indentación carga-desplazamiento. Las cantidades mostradas son P_{\max} : la carga máxima de indentación; h_{\max} : el desplazamiento de la punta con la carga máxima; h_f : la profundidad residual de la impresión de contacto después de la descarga; y S : la rigidez de descarga inicial.

que fue analizado con la ecuación

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (5)$$

aquí, $S = dP/dh$ es la rigidez medida experimentalmente en la parte alta de la descarga, E_r es el módulo reducido, y A es el área proyectada del contacto elástico. Midiendo la rigidez inicial de descarga y asumiendo que el área de contacto es igual al área de la impresión de la dureza óptimamente medida, el módulo puede ser calculado.

La ecuación (5) tiene su origen en la teoría del contacto elástico. La ecuación (5) puede aplicarse a cualquier punta que pueda ser descrita como un sólido de revolución de una función suave. El comportamiento descrito en la ecuación (5) no tiene desviaciones significativas para puntas cónicas.^[26]

Para evaluar el área de contacto independientemente, se propuso un método empírico basado en la extrapolación de la parte inicial de la curva de descarga al punto de carga = 0, usando la profundidad extrapolada con la función de la geometría de la punta para determinar el área de contacto. Con el área de contacto determinada, el módulo puede ser determinado con la ecuación (6) y la dureza a partir de su definición:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}, \quad (6)$$

donde $P_{m\acute{a}x}$ es el la carga máxima y A es el área proyectada de la impresión de la dureza. Se sugiere que la rigidez de descarga puede ser calculada de un ajuste lineal del tercio superior de la curva de descarga.^[27]

Curvas de indentación esfuerzo-deformación

Tradicionalmente, ha existido una división entre los parámetros estudiados por medios de tensión-compresión uniaxial y los parámetros obtenidos por pruebas de indentación. Esencialmente, la diferencia entre las dos pruebas se refiere al estado de stress (esfuerzo) generado en la muestra. El esfuerzo es compresivo o tensil en las pruebas uniaxiales, mientras que las pruebas de indentación genera esfuerzos en todas las direcciones, compresivo, tensil y también esfuerzos de corte. La existencia de esfuerzos de corte hace muy difıcil establecer una relación directa entre las dos pruebas y los parámetros obtenidos (esfuerzo de cedencia compresivo, resistencia a la fractura, dureza y módulo de Young).

Se pueden establecer algunas analogıas entre pruebas uniaxiales y de indentación transformando las curvas carga-penetración en las llamadas curvas "esfuerzo-deformación". En estas curvas, el esfuerzo es la presión media de la punta, P_m (7), mientras que la deformación es la razón entre el radio de contacto, a , y el radio de la punta R .

$$\text{Esfuerzo de indentación } P_m = \frac{P}{A} \quad (7)$$

$$\text{Deformación de indentación} = \frac{a}{R} \quad (8)$$

La evaluación del esfuerzo, P_m , durante la carga requiere el conocimiento de la carga aplicada P y el área de contacto A entre la punta y la muestra medida. Cuando se hace nanoindentación en materiales elastoplásticos, el área de contacto A se calcula a partir de la profundidad de penetración, h_c , y la geometrıa de la punta. Sin embargo, como no podemos medir la profundidad de contacto, solo la profundidad máxima h , el primer objetivo es encontrar una relación entre h y h_c para cada punto en la curva de carga. Esta función $h_c=f(h)$ depende de la geometrıa de la punta y de la muestra medida. En algunos instrumentos de nanoindentación, esta relación se puede deducir fácilmente haciendo medidas continuamente de la rigidez de

contacto entre la punta y una muestra durante el proceso de carga y descarga. [25][27]

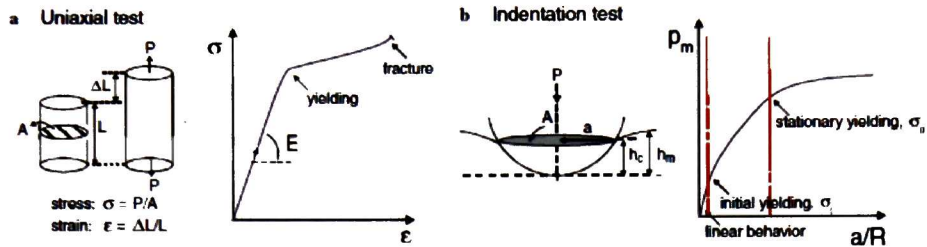


Fig. [1.9] Representación comparativa de los experimentos a) uniaxial, y b) indentación,

Dureza

Al momento de medir la dureza en los sistemas sustrato – recubrimiento siempre existe influencia del sustrato, dado que queremos analizar las propiedades del recubrimiento se tienen que considerar como un sistema y utilizando el modelo de Korsunsky [28], podemos hacer un ajuste donde se descarta la influencia del sustrato.

Tomando $P_{m\acute{a}x}$ como la carga máxima, $h_{m\acute{a}x}$ como la profundidad de penetración máxima, H la dureza medida y κ un parámetro que depende de la geometra del indentador, tenemos:

$$P_{m\acute{a}x} = \frac{Hh_{m\acute{a}x}^2}{\kappa} \quad (9)$$

El trabajo efectuado por el indentador esta dado por:

$$W_{tot} = \int_0^{h_{m\acute{a}x}} P_{m\acute{a}x} dx = \frac{Hh^3}{3\kappa} \quad (10)$$

Si es posible medir el trabajo de indentación entonces podemos calcular la dureza “ H ” del sistema con la siguiente expresión.

$$H = \frac{3\kappa W_{tot}}{h^3} \quad (11)$$

donde el trabajo total se debe al trabajo por la deformación plástica en el sustrato y la energía de fractura:

$$W_{tot} = W_s + W_f \quad (12)$$

tomando una h muy pequeña en comparación al espesor del recubrimiento, la relación entre el área fracturada y la diagonal de indentación se comporta como lineal y la energía de fractura esta expresada por:

$$W_f = \lambda_1 G_c t h \quad (13)$$

G_c es la resistencia a la fractura y λ_1 esta descrito por parámetros experimentales en la fractura. Sustituyendo W_f en W_{tot} . La dureza H se puede obtener por:

$$H_c = H_s + \frac{\alpha \Delta H}{\beta^2 t} \quad (14)$$

donde $\beta = h/t$ es la profundidad relativa al espesor del recubrimiento t , de esta forma obtenemos

$$\alpha \Delta H = 3\kappa \lambda_1 G_c \quad \text{para un recubrimiento fracturado}$$

$$\alpha \Delta H = \lambda_2 H_f \quad \text{para una deformación plástica}$$

Esta ecuación es válida para un $\beta > 0.1$, para que la fórmula funcione para los dos casos se debe tener un comportamiento asintótico combinado para valores de β muy pequeño y muy grande. Por lo tanto tenemos:

$$H_c = H_s + \frac{\alpha \Delta H}{\beta^2 t}, \quad \text{para } \beta \rightarrow \infty \quad (15)$$

$$\text{y } H_c = H_f \quad \text{para } \beta \rightarrow 0 \quad (16)$$

La expresión que cumple con este comportamiento es:

$$H_c = H_s + \frac{H_f + H_s}{1 + \beta^2 \frac{t}{\alpha}} \quad (17)$$

Los eventos que describen la indentación en el recubrimiento y el sustrato se muestra en la siguiente figura

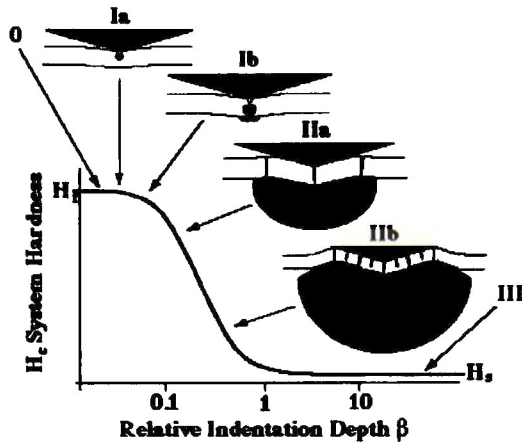


Fig. [1.10] Esquema del proceso de indentación de un sistema sustrato-recubrimiento

0.- Deformación elasto-plástica

I.- Respuesta elasto-plástica dominada por el recubrimiento

IIa.- Transición compuesta de recubrimiento-sustrato a fractura del recubrimiento.

IIb.- Transición mixta dominada por el sustrato.

III.- Respuesta totalmente dominada por el sustrato

La región 0 muestra la zona de respuesta puramente plástica del recubrimiento y el sustrato, aunque es importante en la mayoría de las aplicaciones, no tiene significado en cuanto a la medida de la dureza, por lo tanto no se muestra.

La región I es caracterizada por una deformación plástica del recubrimiento y una respuesta elástica del sustrato donde las propiedades del sistema son dominadas por las propiedades del recubrimiento.

La región IIa esta dominada por el sustrato pero con una contribución del recubrimiento hasta una profundidad significativa.

La región IIb ocurre en la fractura del recubrimiento en un disco completo, esto afecta la dureza casi al nivel del sustrato.

La región III es la respuesta puramente del sustrato y sucede cuando el recubrimiento ha sufrido múltiples fracturas y la energía es absorbida por el flujo plástico del sustrato.

Haciendo un ajuste a partir de los parámetros H_s , H_f y $\kappa (=t/a)$, que son determinados ajustando el parámetro experimental dado por la variación de H_c con β , obtenemos:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + \kappa\beta^2} \quad (18)$$

Módulo de Elasticidad^[20]

El esfuerzo (19) de un material, ya sea de tensión o compresión es definido como:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (19)$$

Aunque el esfuerzo y la deformación ocurren juntos, la deformación nos indica desplazamientos que dan lugar a cambios de forma y tamaño. Muchos materiales como los metales, cerámicos, polímeros cristalinos, etc. se comportan elásticamente si se les aplican esfuerzos menores. En base a la ley de Hooke existe una relación lineal entre el esfuerzo y la deformación:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (20)$$

donde E se le conoce como el Módulo de Elasticidad (o Módulo de Young) que es la respuesta de un material a una carga durante su comportamiento elástico, despejando E en la ecuación del esfuerzo obtenemos:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (21)$$

El método más utilizado para determinar el módulo de elasticidad es el de Oliver y Pharr ^[26], el cuál con base en una gráfica de indentación carga – desplazamiento se analiza la rigidez del material por medio de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (22)$$

donde S es la rigidez experimentalmente medida de la parte superior de la gráfica de descarga y E_r es el módulo reducido definido por

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (23)$$

E es el módulo de Young y ν es la razón de Poisson para la muestra, y E_i y ν_i para el indentador. Midiendo la rigidez inicial durante la descarga Fig. [3.9], y asumiendo que el área de contacto es igual al área medida ópticamente de la impresión de la dureza, de este modo, el módulo puede ser deducido.

La ecuación (24) funciona tanto para indentadores esféricos o cilíndricos y puede aplicarse para cualquier geometría.

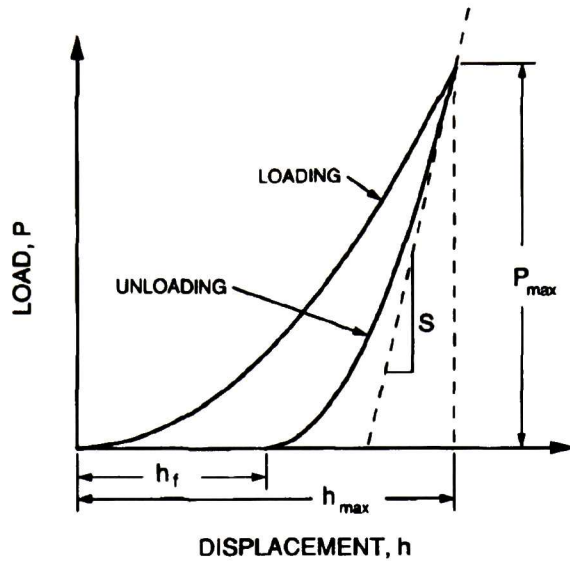


Fig. [1.11] Representación esquemática de carga versus el desplazamiento de la punta en un experimento de indentación. Las cantidades mostradas son P_{max} : carga máxima; h_{max} : desplazamiento con la carga máxima; h_f : profundidad final de la indentación después de la descarga; y S : la rigidez durante la descarga.

El valor del módulo de elasticidad de películas delgadas varía dependiendo del espesor del recubrimiento, así como de la carga en el ensayo de nanoindentación, por consecuencia, el cálculo del módulo de elasticidad se hizo utilizando solo el límite elástico del material en las cargas pequeñas. Las gráficas típicas para calcular el módulo utilizan curvas a/R (a es el radio del círculo de contacto y R el radio de curvatura del indentador) vs P_m (presión de contacto promedio) a partir de las gráficas de carga vs penetración.

$$\frac{a}{R} = \frac{\sqrt{2R(h_t - \varepsilon P/S) - (h_t - \varepsilon P/S)^2}}{R} \quad (26)$$

$$Pm = \frac{P}{\pi(2R(h_t - \varepsilon P/S) - (h_t - \varepsilon P/S)^2)} \quad (27)$$

donde R , P y h_t son datos experimentales dados por el equipo.

Obteniendo esta gráfica tenemos el cálculo del módulo de elasticidad a partir de la pendiente m de la recta de la región elástica (ecuación 28):

$$E = \frac{3\pi m}{4} \quad (28)$$

1.4.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

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 cantiléver muy sensible, el cual lleva en su extremo una punta. La fuerza es repulsiva, se hace evidente cuando el cantiléver está muy próximo a la superficie de la muestra y comienza a haber una torsión, dependiendo de la superficie de la muestra el cantiléver traza la superficie de la muestra en detalle. Durante el barrido, se mantiene constante el campo de fuerzas sobre la punta en el movimiento hacia arriba y hacia abajo de la punta, lo que nos proporciona la información topográfica^[29]

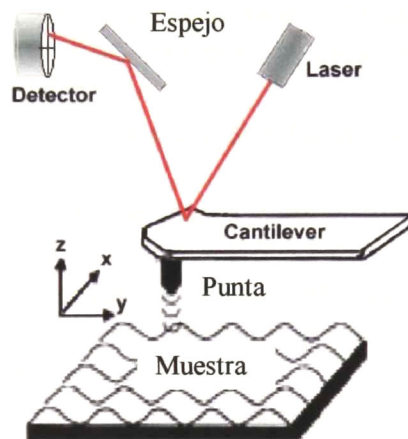


Fig [1.12] Dibujo esquemático de un sistema AFM

Referencias

- [1] M. Jackson; BarCharts; Inc., 2000; USA.
- [2] J. Musil; Surf. Coat. Technol. 125 (2000) 322–330.
- [3] M. Enachescu, R. J. A. van den Oetelaar, R. W. Carpick, D. F. Ogletree, C. F. J. Flipse, and M. Salmeron; Tribology Letters 7 (1999) 73-78.
- [4] J. Patscheider; MRS Bulletin (March 2003) 180-183.
- [5] D. M. Mattox; Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing; William Andrew Publishing/Notes; 1998
- [6] M. A. Gómez Botero; "Caracterización de las Propiedades Tribológicas de los Recubrimientos Duros"; Universitat de Barcelona, Departament de Física Aplicada I Òptica
- [7] J. Lin, et al., Thin Solid Films 09 (2008) 93.
- [8] Z.B. Zhao, Z.U. Rekb, S.M. Yalisovec, J.C. Billeloc; Thin Solid Films 472 (2005) 96-104
- [9] J.W. Seok, N.M. Jadeed, R.Y. Lin, Surf. Coat. Technol. 138 (2001) 14.
- [10] E.Y. Choi, M.C. Kang, D.H. Kwon, D.W. Shin, K.H. Kim; Journal of Materials Processing Technology 187–188 (2007) 566–570
- [11] C. Kim, M.C. Kang, J.S. Kim, K.H. Kim, B.S. Shin, T.J. Je; Current Applied Physics 9 (2009) S145–S148
- [12] Z.J. Liu, P.W. Shum, Y.G. Shen; Thin Solid Films 468 (2004) 161–166
- [13] C. Yu, S. Wang, L. Tian, T. Li, B. Xu; J. Mat. Sci.; DOI 10.1007/s10853-008-3066-3
- [14] A. Lasalmonie, J. L. Strudel; J. Mat. Sci. 21 (1986) 1837-1852
- [15] A. Vyas et al; Composites Science and Technology 68 (2008) 2922–2929
- [16] S. Inoue et al; Vacuum 66 (2002) 227–231
- [17] J.W. Lee, Y.-C. Chang; Surface & Coatings Technology 202 (2007) 831–836
- [18] I.W. Park et al; Surface & Coatings Technology 201 (2007) 5223–5227
- [19] G.G. Fuentes et al. / Thin Solid Films xx (2008) xxx–xxx
- [20] B. Warcholinski et al; Vacuum 83 (2009) 715–718
- [21] D. M. Mattox; Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing; William Andrew Publishing/Notes; 1998
- [22] Walter Hausser, Introducción a los principios de mecánica, UTEHA, (1969).
- [23] B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison. Wesley, Seg. ed. (1978)
- [24] Z. Zhang, F. Zhou, and E.J. Lavernia; Metallurgical and Materials Transactions A 34 (June 2003) 1349
- [25] E. Martínez, J. Romero, A. Lousa, J. Esteve; Appl. Phys. A 77, 419–426 (2003)
- [26] W.C. Oliver, G.M. Pharr; J. Mater. Res. 7, 1564 (1992)
- [27] M.F. Doerner, W.D. Nix; J. Mater. Res. 1, 601 (1986)
- [28] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull and T. F. Page; Surf. Coat. Technol. 99 (1998).
- [29] L. García, Estudio de Recubrimientos Duros de TiXN (X = Al, Si, B) Fabricados por Erosión Catódica Reactiva; CINVESTAV Qro.

2. Objetivos

2.1. Hipótesis

- Al agregar un elemento extra durante el depósito de una película de CrN se logrará provocar un menor tamaño de grano en el recubrimiento. Debido a que las fronteras de grano evitan el movimiento de las dislocaciones, se espera obtener un incremento en la dureza del material.

2.2. Objetivo General

- Obtener recubrimientos de alta dureza basados en CrN por el método de "Pulsed DC Reactive Magnetron Sputtering"

2.3. Objetivos Específicos

- Obtener películas de CrN de buena calidad (alta dureza), variando los parámetros relevantes de deposición, como son, flujos de N₂ y Ar, presión de evaporación, potencia DC aplicada al blanco, tiempo de deposición y temperatura del sustrato.
- Al tener los parámetros ideales para la obtención de películas de CrN, agregar elementos (Al y C) al recubrimiento para tener tamaños de cristal más pequeños e incrementar la dureza de la película.

3. Desarrollo Experimental

3.1. Preparación y Limpieza de Sustratos

Para el proceso de deposición se utilizaron sustratos de vidrio *corning*, acero inoxidable 304 y silicio (100):

Los sustratos de acero se obtuvieron de una barra, que fue cortada para formar cuadrados de aproximadamente 1 in², posteriormente se lijaron con lijas de grano 100 hasta 2000, para pulirlas con alúmina de 1 y 0.3 µm., logrando de este modo un acabado espejo.

Las obleas de silicio se rayaron con un cortador de vidrio para cortarlos y obtener sustratos de un tamaño de aproximadamente 1 cm². Los sustratos de vidrio se obtuvieron de portaobjetos de vidrio *corning* cortando a la mitad cada uno de los portaobjetos.

Para lograr una adherencia óptima entre el recubrimiento duro y el sustrato se requiere una superficie libre de impurezas y para lograrlo se realizó el siguiente procedimiento:

- Los sustratos de vidrio se lavan con jabón para enjuagarlos con agua desionizada, posteriormente, se ponen en un baño de agua desionizada para introducirlos al ultrasonido por 10 minutos
- El siguiente paso es enjuagar los sustratos con etanol, para luego ponerlos en ultrasonido por 10 minutos en una mezcla etanol:acetona:xileno (1:1:1); se enjuagan con acetona y se introducen al ultrasonido por 10 minutos en baño de acetona; finalmente se enjuagan otra vez con etanol y se ponen en ultrasonido por 5 minutos en baño de etanol.

Los sustratos de acero se obtuvieron a partir de una varilla de acero inoxidable 304, que a su vez, se cortó para obtener sustratos de 1 in², posteriormente se lijaron desde una lija 100 hasta una 2400, al obtener una superficie uniforme se procedió a pulir los sustratos con alúmina de 1, 0.5 y 0.3µm, hasta que se obtuvo una superficie espejo, finalmente se limpian de la misma manera que los sustratos de vidrio.

Los sustratos de silicio se obtienen a partir de una oblea de silicio (100) la cual se corta utilizando un cortador de tungsteno y se someten al mismo procedimiento de limpieza del vidrio.

3.2. Depósito de Películas

Para el depósito de los recubrimientos se utilizó un sistema de *sputtering* de la marca Intercovamex V3, y una fuente de corriente directa (DC) pulsada de la marca A. E. Pinnacle, durante el proceso de evaporación se utilizó un blanco de cromo de 99.95% de pureza de 2 in de diámetro y 0.125 in de espesor de la marca Kurt J. Lesker Co.

3.2.1. Descripción Detallada del Depósito

- Dependiendo de las condiciones con las que se planea depositar las películas se acomodan en un plato giratorio 2 u 8 sustratos para variar las condiciones del depósito; se colocan 8 sustratos a depositar cuando no requieren calentarse, y 2 sustratos cuando se requiere calentar los sustratos. El calentamiento de los sustratos se logra colocando resistencias en la parte posterior de una placa de cobre, y sobre esta se colocan los sustratos a calentar, esto con el objetivo de obtener mejores propiedades en el recubrimiento.

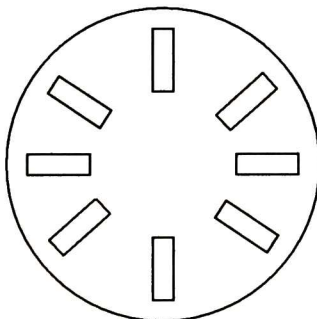


Fig. [3.1] Arreglo de los sustratos.

- Ya colocados los sustratos, se cierra la cámara y se procede a crear un vacío con una bomba mecánica ($\approx 10^{-2}$ mbar), al llegar a esta presión, se enciende la bomba turbomolecular que logra un alto vacío ($\approx 10^{-5}$ mbar). Este procedimiento lleva aproximadamente 1 hora.

- Al tener un vacío de aproximadamente 10^{-5} mbar, se inyecta un flujo de argón en la cámara, para los depósitos de películas de cromo, y flujo de argón y nitrógeno, para las películas de CrN. Los flujos se regulaban para mantener una proporción deseada entre los gases. Las proporciones se variaron desde 100% Ar hasta 100% N₂. Por medio de una válvula de cortina, se regulaba la presión, para que fuera óptima para el depósito.
- Se conecta una bomba de agua al blanco, debido a que el constante bombardeo para la erosión, se incrementa la temperatura del blanco, y el calentamiento daña los imanes del sistema. Por medio del flujo constante de agua se mantiene una temperatura que no daña los imanes.
- Para calentar las muestras que lo requirieron se conectó la resistencia a una fuente de voltaje a 30 o 40 V, para lograr una temperatura de 200 o 300°C respectivamente.
- Se enciende la fuente de polarización a una constante de -200V.
- El plasma se logra al encender la fuente a la potencia deseada, que iba desde 100W hasta 300W. El sustrato estaba cubierto con un obturador para controlar el tiempo de depósito. Antes de empezar el depósito se encendía el plasma para quitar las impurezas del blanco, posteriormente se removía el obturador para comenzar el depósito.
- Al concluir con una muestra se giraba el plato para hacer el cambio de sustrato, y variando una de las condiciones se continuaba con el siguiente depósito.
- Habiendo concluido las muestras en el plato giratorio, se apaga la fuente, se interrumpe el flujo de los gases y se deja funcionando la bomba turbomolecular para mantener un alto vacío, se mantiene de esta manera aproximadamente 2 horas para enfriar las muestras, así como el blanco.
- Usualmente se sacan las muestras de la cámara el siguiente día del depósito, para tener la seguridad de que el sistema se había enfriado.

3.2.2. Serie 1 CrN

Para el análisis de las propiedades elementales de los recubrimientos, tales como: color, adherencia y espesor, se depositó una serie de muestras a una alta presión. Esto es debido al deterioro de los imanes en el equipo, que al no proveer el campo magnético adecuado, se requería una presión alta dentro de la cámara para encender el plasma.

Las condiciones de evaporación se muestran en la siguiente tabla:

Presión de Trabajo	1.5 x 10 ⁻² mbar
Tiempo de deposición	30 min.
Potencia de la fuente	100 W
Voltaje de Polarización	- 200 V
Temperatura del Sustrato	-
Frecuencia de Pulso	150 kHz

Tabla [3.1] Condiciones de deposición de la serie 1 CrN

Esta serie de muestras consistió en 5 muestras con flujo proporcional de N₂ desde 0 hasta 35%

3.2.3. Serie 2 CrN

A partir de esta serie de muestras, se logró encender el plasma a una presión baja, esto gracias a que los imanes del cañón se sustituyeron por imanes nuevos, y basado en las propiedades analizadas, se incluyó un calentamiento intencional en el sustrato, las condiciones de evaporación son las siguientes:

Presión de Trabajo	1.5 x 10 ⁻³ mbar
Tiempo de deposición	30 min.
Potencia de la fuente	100 W
Voltaje de Polarización	- 200 V
Temperatura del Sustrato	300°C (40 V)
Frecuencia de Pulso	150 kHz

Tabla [3.2] Condiciones de deposición de la serie 2 CrN

Para lograr la temperatura de 300° C se alcanzó poniendo en contacto una resistencia eléctrica con el sustrato, aplicando un voltaje de 40 V con una fuente externa.

En esta serie se depositaron 8 muestras haciendo un barrido del flujo de N₂ de 15 a 35%

3.2.4. Serie 3 CrN

Partiendo de los resultados de espesor obtenidos en la serie 2 se siguió a depositar una serie con flujos mayores de N_2 , en este caso se hicieron depósitos con sustratos a una temperatura de $200^\circ C$ (con un voltaje externo de 30 V)

Presión de Trabajo	$< 10^{-3}$ mbar
Tiempo de deposición	30 min.
Potencia de la fuente	100 W
Voltaje de Polarización	- 200 V
Temperatura del Sustrato	$200^\circ C$ (30 V)
Frecuencia de Pulso	150 kHz

Tabla [3.3] Condiciones de deposición de la serie 3 CrN

En esta serie, se utilizó una presión de trabajo aun mas baja de 10^{-3} mbar, no se especifica exactamente, debido a que el sensor no indica una presión menor. Se depositaron 6 películas variando el flujo de N_2 de 30 a 50% aproximadamente.

3.2.5. Serie 4 CrN

La serie 4 fue depositada con una fuente MDX 500 que utiliza un pulsador con una frecuencia fija de pulso de 20 kHz. La fuente Pinnacle se reemplazó por problemas técnicos.

Los depósitos en esta serie se hicieron aplicando una potencia mayor a la utilizada en las series anteriores, el tiempo de evaporación se disminuyó para efectos de espesor de la película. Las condiciones de evaporación son las siguientes:

Presión de Trabajo	1.5×10^{-3} mbar
Tiempo de deposición	5 min.
Potencia de la fuente	300 W
Voltaje de Polarización	- 200 V
Temperatura del Sustrato	-
Frecuencia de Pulso	20 kHz

Tabla [3.4] Condiciones de deposición de la serie 4 CrN

Las películas depositadas se hicieron variando el porcentaje de flujo de N₂ de 10 a 100%, en esta serie se depositaron 10 muestras. En esta serie se incluyó la muestra CrN Ar50 N50 300W que se reporta en los análisis, La proporción de esta muestra es de 50% Argón y 50% N₂.

3.2.6. Serie CrAlN

Habiendo analizado las muestras de CrN se consiguió determinar las condiciones ideales de evaporación para obtener recubrimientos de CrN de buenas propiedades mecánicas. Las condiciones finales que se tomaron como base para el depósito de CrAlN son las siguientes:

Flujo de Ar	50%
Flujo de N₂	50%
Presión de Trabajo	1.5 x 10 ⁻³ mbar
Tiempo de deposición	10 min.
Potencia de la fuente	300 W
Voltaje de Polarización	- 200 V
Temperatura del Sustrato	

Tabla [3.5] Condiciones de deposición de la serie analizada para su composición química

El primer intento por efectuar el co-sputtering se realizó añadiendo trozos de aluminio al blanco de cromo, como se muestra en la figura [3.2]:



Fig. [3.2] Blanco de Cromo con trozos de Aluminio para co-sputtering.

Al aplicar la potencia de la fuente de excitación pulsada no se logró encender el plasma dentro de la cámara. Esto se debió a que el espesor del blanco de cromo, más el espesor de los trozos de aluminio, no lograron las condiciones óptimas de densidad de corriente e intensidad de campo magnético necesarios para el encendido del plasma. Se utilizaron trozos de

aluminio de un espesor de 5mm hasta 2mm y aun así no se lograron las condiciones ideales para el plasma.

Debido a estas complicaciones se procedió a utilizar un blanco de aluminio con trozos de cromo, ya que el blanco de cromo tenía un espesor inadecuado y el espesor del blanco de Aluminio es menor al del blanco de Cromo

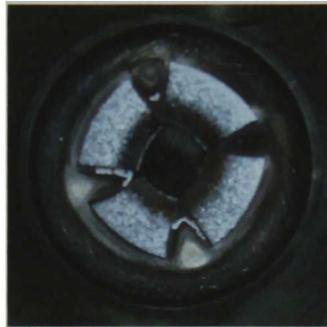


Fig. [3.3] Blanco de Aluminio con trozos de Cromo para co-sputtering.

La fuente utilizada (MDX 500), con un pulsador a 20 kHz en serie se estableció a 300W.

La serie de CrAIN consistió en 4 muestras depositadas con diferentes cantidades Cromo sobre el blanco de Aluminio, se midió el área que ocupó el Cromo sobre el blanco de Aluminio. El área relativa de Cr y Al se muestra en la siguiente tabla:

Muestra	% Área de Cr	% Área de Al
CrAIN 1	8.24	91.76
CrAIN 2	16.47	83.53
CrAIN 3	24.71	75.29
CrAIN 4	32.94	67.05

Tabla [3.6] Área relativa del blanco para cada muestra

3.2.7. Serie CrCN

Con las condiciones mencionadas en la tabla [3.5] se depositaron las muestras de CrCN, en este caso utilizando un blanco de grafito con piezas de Cromo sobre él.

Se depositaron 4 muestras de CrCN variando la cantidad de Cromo sobre el blanco de grafito (C). En la tabla se muestra el área relativa del blanco de grafito con piezas de Cromo

Muestra	% Área de Cr	% Área de C
CrCN 1	8.24	91.76
CrCN 2	16.47	83.53
CrCN 3	24.71	75.29
CrCN 4	32.94	67.05

Tabla [3.7] Área relativa del blanco para cada muestra

3.3. Caracterización

3.3.1. Perfilometría

Para las mediciones del espesor de los recubrimientos fabricados se utilizó un equipo de perfilometría de la marca Dektak II con una longitud de barrido de 2 mm.

Se forma un escalón colocando una cinta al momento de la deposición, al retirar la cinta del sustrato obtenemos un escalón. Los espesores se obtuvieron haciendo un promedio de 3 mediciones en el escalón.

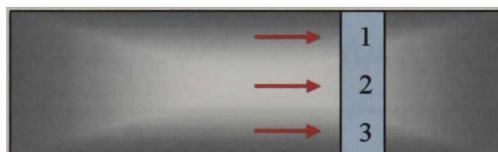


Fig. [3.4] Ubicación de las medidas de perfilometría.

3.3.2. Composición Química

La composición química de los recubrimientos se analizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo XL30 ESEM con la técnica de EDS, la potencia utilizada fue de 15 keV en una superficie con aumento de 100x.

3.3.3. Difracción de Rayos X

Las propiedades de la microestructura del material fueron analizadas con un sistema de difracción de la marca Rigaku modelo Dmax 2100 utilizando tubo de Cobalto con una longitud de onda $\lambda = 1.78899 \text{ \AA}$ y una generación de rayos X a 30 kV y 16 mA. La medición de los recubrimientos se hizo utilizando un ángulo rasante de 1° , utilizado en medición de películas delgadas, un avance de 0.2° , barrido de $\sim 40^\circ$ a 80°

El patrón de difracción nos ayuda a conocer la fase cristalina del material a través de la ubicación de los picos, utilizando este dato obtenemos la distancia interplanar utilizando la ley de Bragg, descrita en el capítulo anterior.

El tamaño de grano se obtuvo a partir del ancho medio del pico de difracción del plano (200), los valores del ancho medio y la ubicación se obtuvieron haciendo un ajuste Gaussiano de cada muestra, a continuación se muestra el ajuste efectuado para la muestra CrAIN 1.

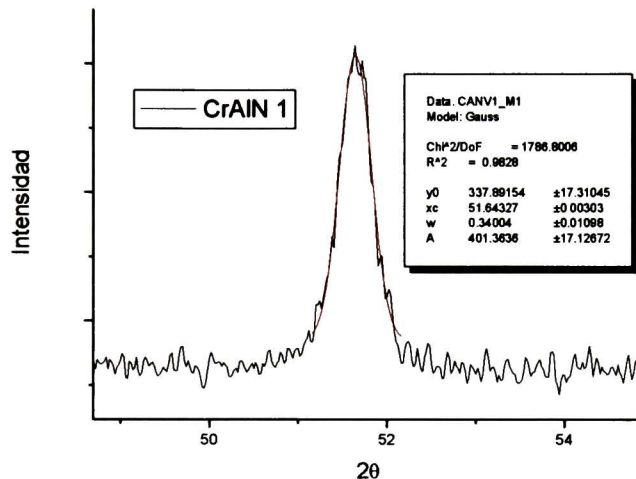


Fig. [3.5] Ajuste Gaussiano del pico del plano (200) para la muestra CrAIN 1

Habiendo obtenido los valores del ancho medio y la ubicación del pico, se utiliza el formalismo de Scherrer mencionado en la sección 1.4.3, para obtener el tamaño de grano de las muestras.

3.3.4. Nanoindentación

Las muestras se analizaron en el equipo de nanoindentación de la marca Hysitron Ub1, utilizando la punta Berkovich BK1 de diamante. Se aplicaron 25 cargas de 9000 a 400 μN con decrementos de 344 μN . El espesor de los recubrimientos se calculó a partir de los datos arrojados por el equipo. Tomando en cuenta la zona lineal de los datos de dureza (H) vs profundidad de penetración (h_c) se ajusta una recta que al intersectar con el valor de la dureza del sustrato (7 GPa) se obtiene un valor del espesor (t) igual a la profundidad de penetración.

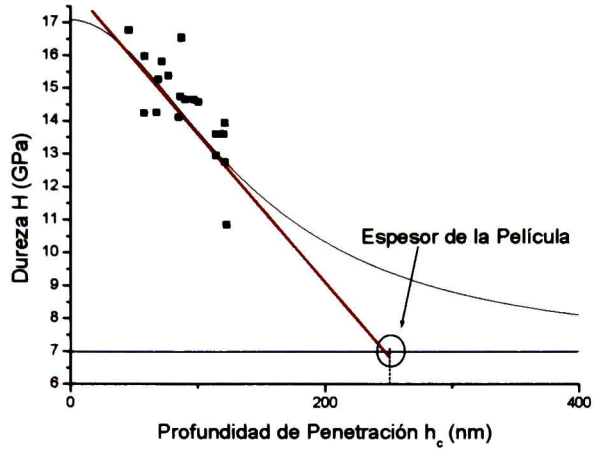


Fig. [3.6] Gráfica de obtención del espesor de la película.

Habiendo obtenido el valor del espesor del recubrimiento se obtiene la gráfica de dureza (H) vs profundidad relativa de penetración en la cual se ajusta al modelo del Trabajo de Indentación el cual se menciona en la sección 1.4.4.

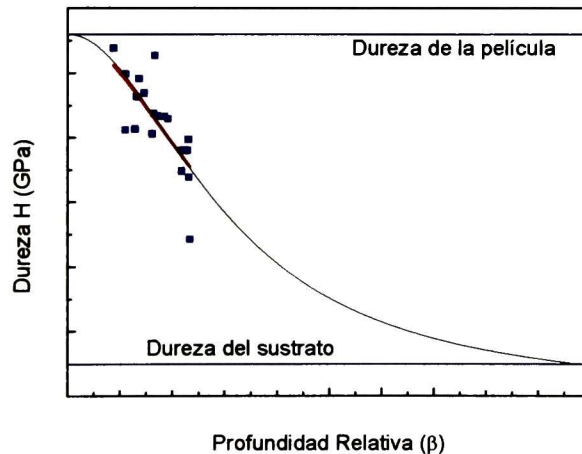


Fig. [3.7] Ajuste del Modelo del Trabajo de Indentación

3.3.5. Microscopía de Fuerza Atómica

El equipo utilizado en este método es de la marca Digital Instruments en el cual se hizo un barrido de la muestra de $1 \mu\text{m}^2$ con una punta de Nitruro de

Silicio. A partir de estos datos se obtuvo la rugosidad Rq de la muestra definida por:

$$Rq = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{prom})^2}{N}} \quad (29)$$

que es la raíz de la desviación de las altura y profundidades del relieve de la muestra.

A su vez se hizo un cálculo del tamaño de grano por medio de la obtención de la longitud de onda promedio del perfil con la ayuda del programa *Gwyddion*. Para cada muestra se obtuvieron 4 perfiles como se muestra en la figura a partir del perfil de rugosidad, los cuales se aplanan para obtener una función de onda que se analiza y se obtiene el valor de la longitud de onda promedio lo que nos da una idea del tamaño de grano.

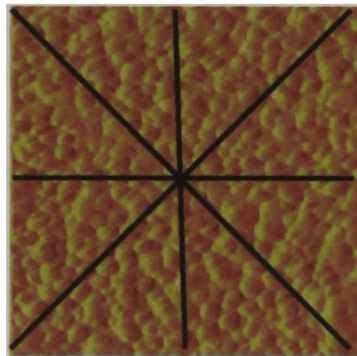


Fig. [3.8] Ubicación de las líneas de perfil medidos

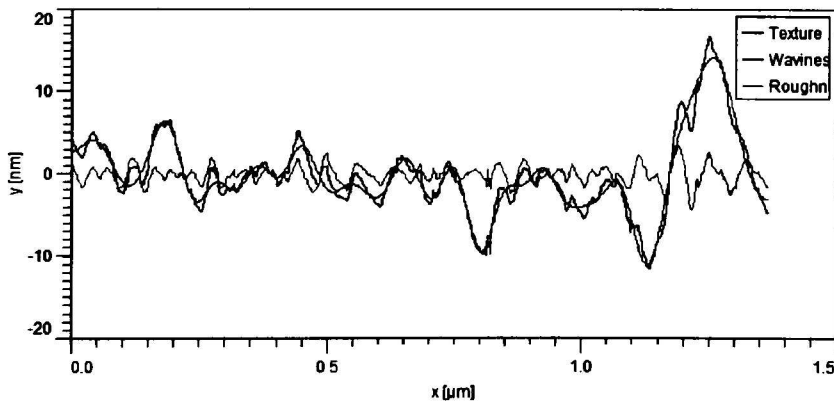


Fig. [3.9] Ejemplo de un perfil obtenido para calcular la longitud de onda promedio

4. Resultados y Discusión

4.1. CrN

La primera parte de la experimentación consistió en encontrar las condiciones óptimas de depósito de los recubrimientos de CrN, los parámetros variables son los siguientes:

- * Razón de flujo de los gases reactivo (N₂) e inerte (Ar)
- * Temperatura de sustrato
- * Tiempo de exposición al plasma (evaporación)
- * Potencia de la fuente de excitación
- * Voltaje de polarización del sustrato

Para representar los resultados se hizo una secuencia basada en las condiciones de evaporación. La próxima sección muestra la secuencia que se siguió para hacer cada uno de los recubrimientos.

4.1.1. Perfilometría

Las condiciones de evaporación de la primera serie de muestras de CrN se representan a continuación en la tabla [4.1]. La serie se sometió posteriormente a la prueba de perfilometría para conocer el espesor de los recubrimientos.

Presión de Trabajo	1.5 x 10 ⁻² mbar
Tiempo de deposición	30 min.
Potencia de la fuente	100 W
Voltaje de Polarización	- 200 V
Temperatura del Sustrato	-
Frecuencia de Pulso	150 kHz

Tabla [4.1] Condiciones de deposición de la serie 1 CrN

Con estas condiciones de evaporación se fabricaron recubrimientos con buena adherencia y distribución uniforme que permite hacer las mediciones de espesor.

Para las mediciones del espesor de los recubrimientos fabricados se utilizó un equipo de perfilometría de la marca Dektak II con una longitud de barrido de 2 mm.

Los espesores se obtuvieron haciendo un promedio de 3 mediciones en el escalón mencionado en el desarrollo experimental. La variación de la razón de deposición de los recubrimientos dependiente del porcentaje de N₂ en la cámara se muestra en la siguiente gráfica:

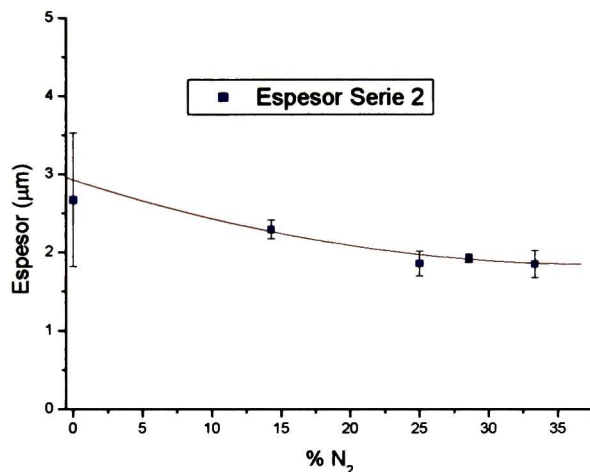


Fig. [4.1] Dependencia de la razón de deposición con la proporción de N₂ de la serie 1.

Como podemos observar, la tasa de deposición disminuye a medida que se incrementa la proporción de N₂ en la mezcla de gases. Podemos ver que para las muestras con un porcentaje de flujo de N₂ mayor a 15 % el espesor de las muestras disminuye hasta aproximadamente 2 µm, debido a este descenso se decidió incrementar el flujo de nitrógeno, además de un incremento en la temperatura del sustrato.

La segunda serie de muestras se depositó bajo las siguientes condiciones:

Presión de Trabajo	1.5 x 10 ⁻³ mbar
Tiempo de deposición	30 min.
Potencia de la fuente	100 W
Voltaje de Polarización	- 200 V
Temperatura del Sustrato	300° (40 V)
Frecuencia de Pulso	150 kHz

Tabla [4.2] Condiciones de deposición de la serie 2 CrN

El calentamiento del sustrato se consiguió por medio de una resistencia eléctrica en contacto con el plato de los sustratos. Con una fuente de voltaje externa se calentó esta resistencia, la equivalencia del voltaje y la temperatura se consiguió utilizando un termopar colocado en contacto con el sustrato. De esta manera sabemos la temperatura utilizada en la deposición del recubrimiento.

Los resultados del espesor de la segunda serie se muestran a continuación:

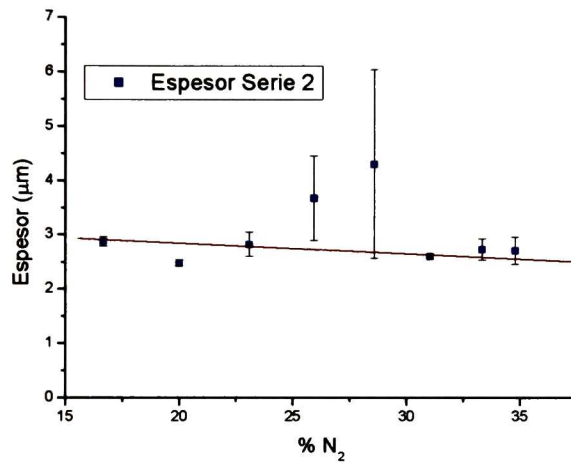


Fig. [4.2] Dependencia de la razón de deposición con la proporción de N₂ de la serie 2

Se observa en la gráfica [4.2] que sigue una tendencia a disminuir el espesor de los recubrimientos al aumentar el flujo de nitrógeno. Considerando el error, continúa la tendencia descendente con el incremento de flujo proporcional de N₂.

En una nueva serie se decidió incrementar el flujo de nitrógeno y en este caso se utilizó un voltaje de 30 V aplicado a la resistencia de calentamiento para lograr la temperatura de 200°C. Las condiciones de la tercera serie se describen en la siguiente tabla:

Presión de Trabajo	< 10 ⁻³ mbar
Tiempo de deposición	30 min.
Potencia de la fuente	100 W
Voltaje de Polarización	- 200 V
Temperatura del Sustrato	200°C (30 V)
Frecuencia de Pulso	150 kHz

Tabla [4.3] Condiciones de deposición de la serie 3 CrN

En la siguiente gráfica se muestran los espesores hasta la proporción de flujo de N_2 de 50%. No se reportan los flujos mayores al 50% debido a que en el análisis de composición química (sección 4.1.3) se llega a una saturación en la proporción atómica de N y Cr en el recubrimiento depositado. Los espesores medidos son los siguientes:

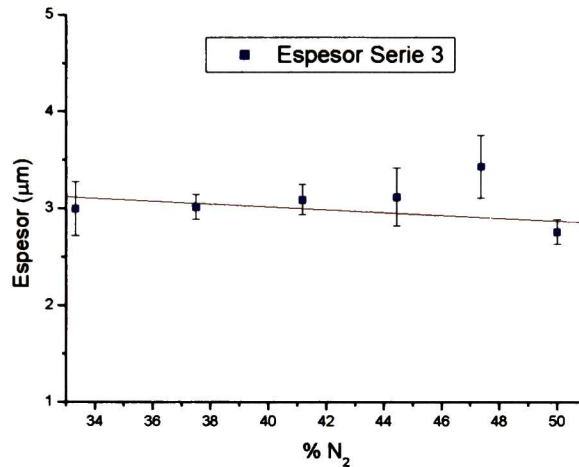


Fig. [4.3] Dependencia de la razón de deposición con la proporción de N_2 de la serie 3

La tendencia de descenso gradual en la razón de evaporación se conserva en estas muestras, abarcando el error al momento de hacer el promedio.

Debido a un problema con la fuente A. E. Pinnacle que trabajaba con una frecuencia de pulso de 150 kHz se cambió por una fuente MDX 500 con pulsador utilizando una frecuencia fija de pulso de 20 KHz

Se hicieron muestras con las mismas razones de flujos, en este caso aplicando una potencia de excitación mayor. Debido a este incremento de potencia se depositó una serie de recubrimientos sin calentamiento intencional del sustrato, ya que una potencia elevada causaba un efecto similar al calentamiento por una resistencia. Se disminuyó el tiempo de evaporación para obtener un espesor similar al de las series anteriores, ya que la razón de deposición se incrementa con la potencia. El tiempo de evaporación utilizado fue de 5 minutos, las condiciones de depósito de la serie 4 son las siguientes:

Presión de Trabajo	1.5 x 10 ⁻³ mbar
Tiempo de deposición	5 min.
Potencia de la fuente	300 W
Voltaje de Polarización	- 200 V
Temperatura del Sustrato	-
Frecuencia de Pulso	20 kHz

Tabla [4.4] Condiciones de deposición de la serie 4 CrN

La sucesión de muestras se midió en el perfilómetro y se observa la tendencia en la gráfica [4.4].

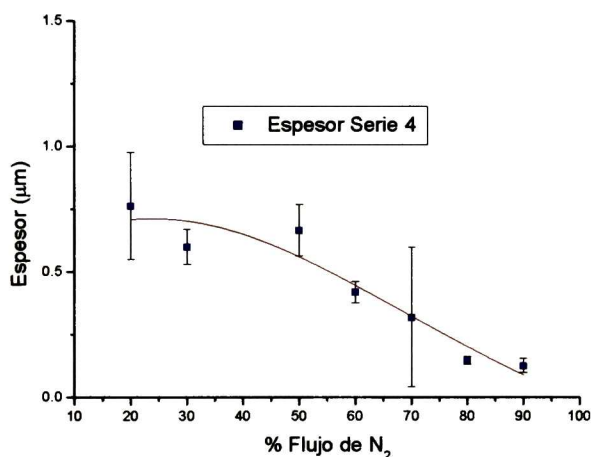


Fig. [4.4] Dependencia de la razón de deposición con la proporción de N₂ de la serie 4

Como podemos observar, la tendencia a disminuir la tasa de deposición con el flujo de N₂ es mucho más notoria. Al obtener películas de espesores de aproximadamente 0.5 μm en esta serie, se hicieron nuevos depósitos para obtener películas de alrededor de 1 μm con depósitos de 10 minutos para la potencia de 300W.

4.1.2. Difracción de Rayos X

El análisis se llevó a cabo con un difractómetro de rayos X de la marca RIGAKU, modelo Dmax 2100. Las condiciones del análisis de difracción de los recubrimientos se describen en la siguiente tabla:

Ángulo fijo	1°
2θ	≈ 40° - 100°
Step size	0.2°
Longitud de Onda Co K_α1	1.78899 Å
Generación de Rayos X	30 kV, 16 mA
Velocidad	4°/min.

Tabla [4.5] Condiciones del análisis de XRD

El rango de análisis se tomó de $2\theta = 40$ a 100° debido a que es en esa zona donde se encuentran los picos significativos del CrN, del plano (111) en $2\theta = 43^\circ$ y del plano (200) en $2\theta = 51^\circ$ [1], y debido al espesor de las películas delgadas se utilizó un ángulo fijo de 1° para reducir la señal causada por el sustrato en las mediciones. La distancia interplanar para el CrN sin esfuerzos es de 2.068 Å dado por la JCPDS. [2]

El análisis se hizo a las muestras más representativas de las series depositadas, en la siguientes gráficas se puede observar la progresión de los análisis de difracción para las muestras de CrN.

Las figuras [4.5] y [4.6] corresponden a muestras que se depositaron bajo las mismas condiciones excepto la potencia de la fuente (Tabla [4.6]), y como podemos observar tenemos la presencia de la misma fase de CrN indicada por los picos de los planos (111) y (200) en las dos muestras con una diferencia en la intensidad de cada uno.

Muestra	CrN Ar50 N50 300W	CrN Ar50 N50 150W
% Flujo de Ar	50	50
% Flujo de N₂	50	50
Presión de Trabajo	1.5×10^{-3} mbar	1.5×10^{-3} mbar
Tiempo de deposición	5 min.	5 min.
Potencia de la fuente	300 W	150 W
Voltaje de Polarización	- 200 V	- 200 V
Temperatura del Sustrato		
Frecuencia de Pulso	150 kHz	150 kHz

Tabla [4.6] Condiciones de Evaporación de las muestras analizadas en XRD con variación en la potencia

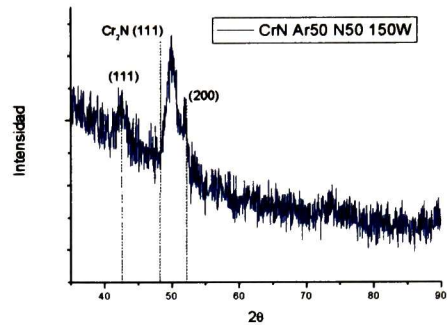
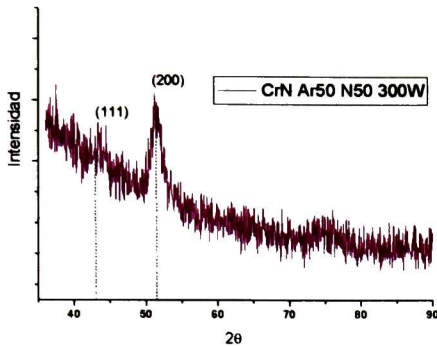


Fig. [4.5] Patrón de Difracción de la muestra depositada a 300 W con una proporción de gases Ar:N₂ = 40:60

Fig. [4.6] Patrón de Difracción de la muestra depositada a 150 W con una proporción de gases Ar:N₂ = 50:50

En la muestra CrN Ar50 N50 300 W de la figura [4.5] apenas se alcanza

a observar el pico de difracción del plano (111), al igual que en la muestra CrN Ar50 N50 150W de la figura [4.6] que muestra un pico un poco mas intenso para el plano (111) que para la muestra depositada a 300W. Debido a esta condición de poca intensidad en el pico de difracción del plano (111) se utilizó el pico del plano (200) para los cálculos de tamaño de grano. En la figura [4.6] se observa la presencia del pico (111) de Cr₂N lo que indica que no estamos encontrando la fase óptima para las propiedades deseadas.

En la figura [4.7] se muestra el comparativo de las gráficas de las figuras [4.5] y [4.6] anteriores en el que se observa la diferencia de intensidades en los patrones de difracción de cada muestra

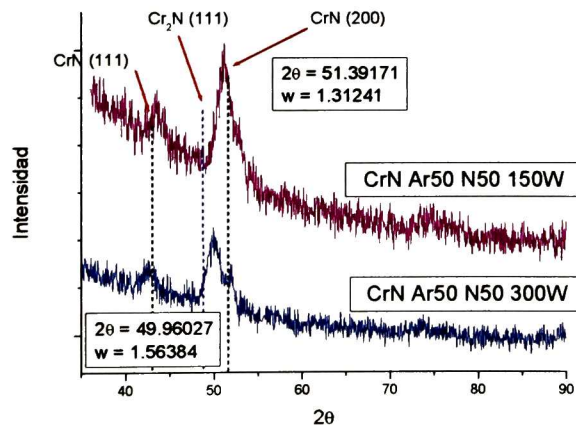


Fig. [4.7] Comparativo del patrón de difracción de las muestras de las figura [4.5] y [4.6], con las posiciones del pico del plano (200) y su ancho para los cálculos del tamaño de grano

Como podemos observar existe un incremento en el ancho del pico, lo que nos indica una reducción en el tamaño de grano (o de cristal), del recubrimiento. Esta disminución se hace clara al hacer el cálculo del tamaño de grano aplicando la fórmula de Scherrer, los datos de las muestras anteriores se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	Ubicación del Pico (2 θ)	Ancho Medio (FWHM)	Distancia Interplanar (nm)	Tamaño Promedio de Grano(Å)
CrN Ar50 N50 300W	49.96	0.78	2.11	11.9
CrN Ar50 N50 150W	51.39	0.66	2.06	16.6

Tabla [4.7] Tamaño de grano, distancia interplanar, ubicación del pico y ancho medio de las muestras CrN Ar50 N50 150W y CrN Ar50 N50 300W

Se calculó el tamaño de grano para cada una de las fases de CrN y Cr₂N las distancias interplanares coinciden con las reportadas en la JCPDS^[2], de esta forma se confirma la presencia de las fases. La distancia interplanar para la fase CrN reportada es de 2.06 Å lo que nos indica la presencia de esfuerzos residuales entre los planos (200) para la película depositada a 300W.

Las siguientes muestras se analizaron con el objetivo de encontrar la dependencia del tamaño de grano y la distancia interplanar con el flujo de los gases usado en la evaporación, el resto de las condiciones se mantuvieron constantes.

Muestra	CrN Ar40 N60 300W	CrN Ar50 N50 300W
% Flujo de Ar	40	50
% Flujo de N ₂	60	50
Presión de Trabajo	1.5 x 10 ⁻³ mbar	1.5 x 10 ⁻³ mbar
Tiempo de deposición	5 min.	5 min.
Potencia de la fuente	300 W	300 W
Voltaje de Polarización	- 200 V	- 200 V
Temperatura del Sustrato		
Frecuencia de Pulso	20 kHz	20 kHz

Tabla [4.8] Condiciones de Evaporación de las muestras analizadas en XRD con la variación del porcentaje de flujos

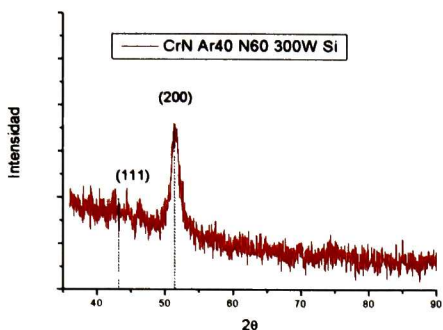


Fig. [4.8] Patrón de Difracción de la muestra depositada a 300 W con una proporción de gases Ar:N₂ = 40:60

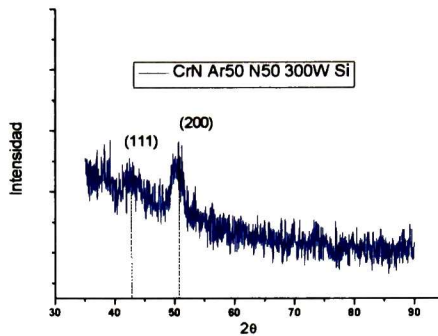


Fig. [4.9] Patrón de Difracción de la muestra depositada a 300 W con una proporción de gases Ar:N₂ = 40:60

En la figura [4.8] tenemos la presencia de un pico representativo del plano (200) de CrN y solo a nivel de ruido el pico del plano (111) de CrN, lo que nos confirma la presencia de la fase cúbica de CrN. Debido a que la fase de Cr₂N tiene picos de difracción cercanos al CrN se tiene que corroborar este resultado, que se muestra en la sección 4.1.3 por medio del análisis de composición química del recubrimiento. Se tiene una proporción atómica de 1:1 de Cr y N, y de esta manera sabemos que tenemos el material deseado al igual que la fase de CrN.

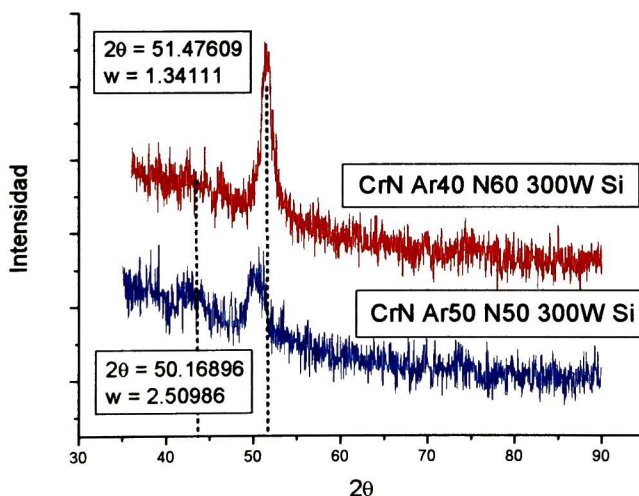


Fig. [4.10] Comparativo del patrón de difracción de las muestras de las figuras [4.8] y [4.9], con las posiciones del pico del plano (200) y su ancho para los cálculos del tamaño de grano

En la figura [4.10] se puede observar un incremento en el ancho del pico del plano (200) lo que nos indica una disminución en el tamaño promedio de cristal del recubrimiento, a continuación se muestran los resultados del tamaño de grano de las muestras anteriores utilizando la fórmula de Scherrer con la ubicación y el ancho medio del pico de difracción.

Muestra	Ubicación del Pico (2 θ)	Ancho Medio (FWHM)	Tamaño Promedio de Grano (nm)	Distancia Interplanar(Å)
CrN Ar40 N60 300W Si	51.47609	0.656205	16.74	2.05834
CrN Ar50 N50 300W Si	50.16896	1.25493	7.36	2.10989

Tabla [4.9] Tamaño de grano, con ubicación del pico y ancho medio de las muestras

CrN Ar40 N60 300W Si y CrN Ar50 N50 300W Si

Como podemos observar tenemos una disminución significativa del tamaño de grano en función de la proporción del flujo de N₂ en la segunda muestra y debido a que se conserva la composición química para tener el material deseado (sección 4.1.3) y tiene la dureza más alta (sección 4.1.4) se toman estas condiciones de evaporación como las ideales para disminuir el tamaño de grano y por consecuencia un incremento en la dureza del material.

4.1.3. Composición Química

Se analizaron las muestras con diferentes flujos durante su deposición, se analizó la proporción atómica entre Cr y N, desde un flujo de 100% de Argón, incrementando la proporción de N₂, hasta llegar a un flujo de 100% N₂. Esto con el objetivo de encontrar una proporción atómica de Nitrógeno y Cromo al 1:1, ya que en el análisis de difracción se encontró que los picos de difracción correspondían a la fase de CrN. Los resultados de composición atómica de una serie de muestras depositadas haciendo un barrido de la proporción del flujo de los gases se muestran en la siguiente gráfica:

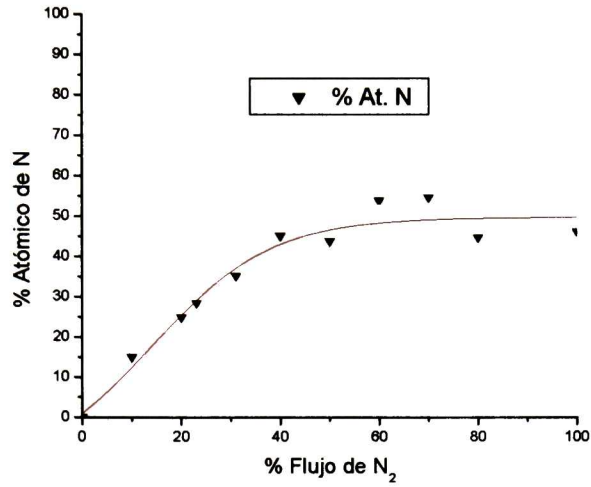


Fig. [4.11]. Concentración atómica de nitrógeno en la película dependiente del flujo.

Se puede observar que existe un porcentaje de 50% del contenido de Nitrógeno en las películas al utilizar un flujo mayor al 50%, de esta manera sabemos la presencia de la fase cúbica de CrN que reporta la SGTE:

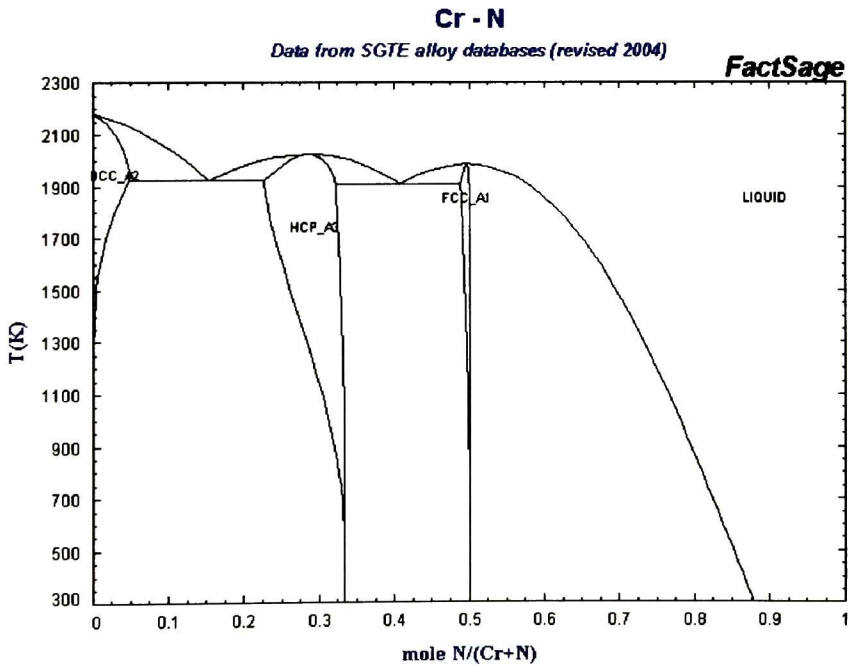


Fig. [4.12] Diagrama de fases de CrN en función del contenido de Nitrógeno

Las condiciones de deposición de estas películas son las siguientes:

Presión de Trabajo	1×10^{-5} mbar
Tiempo de deposición	5min.
Potencia de la fuente	300W
Voltaje de Polarización	-200 V
Temperatura del Sustrato	-
Frecuencia del Pulso	20kHz

Tabla [4.10] Condiciones de deposición de la serie analizada para su composición química

El flujo de los gases a partir de esta serie se varió de 0 a 100% de N_2 . Las muestras depositadas con un flujo menor de 40% de N_2 tienen una composición de N máxima de 35 % atómico, lo que nos indica la presencia de Cr_2N al hacer depósitos con proporciones de N_2 .

Al obtener estos resultados se conserva la proporción de 1:1 del flujo, ya que las películas obtenidas a partir de esta proporción de flujos tienen la estequiometría requerida para obtener el recubrimiento deseado.

Como podemos observar la concentración de nitrógeno en el recubrimiento tiende a saturarse a aproximadamente una concentración de 1:1 de átomos de Cr y N a partir de una proporción igual de gases de Ar y N_2 en la cámara, el excedente de N_2 en la cámara fluye sin reaccionar con el Cr. Debido a que la razón de deposición de las películas comienza a descender cuando se incrementa el flujo de N_2 en la cámara. Estas condiciones se tomaron como base para agregar elementos adicionales de Al o C y modificar las propiedades mecánicas de los recubrimientos base Cr, lo que es el objetivo de la presente tesis.

4.1.4. Nanoindentación

Dureza

La dureza de las muestras analizadas por el método de nanoindentación depende de la profundidad relativa de penetración ya que si la punta del nanoindentador no pasa el 10% del espesor de la película la dureza se calcula solo con el promedio de las durezas obtenida en cada una de las cargas del ensayo de indentación. Sin embargo, cuando la profundidad de penetración sobrepasa ese límite, se requiere hacer el ajuste del comportamiento de la

dureza versus profundidad de penetración por medio de un modelo efectivo de dureza, en este caso el conocido como trabajo efectivo de indentación.

El sustrato utilizado para las medidas de nanoindentación fue de Silicio cristalino con orientación en el plano (100) que tiene una dureza de 7 GPa, que es uno de los datos utilizados para realizar el ajuste del trabajo efectivo.

Solo una de las películas de CrN se analiza en esta sección que es la que arrojó los más altos valores de dureza.

Las gráficas de nanoindentación son carga vs penetración y estos son los resultados del experimento para la muestra CrN Ar50 N50 300W Si.

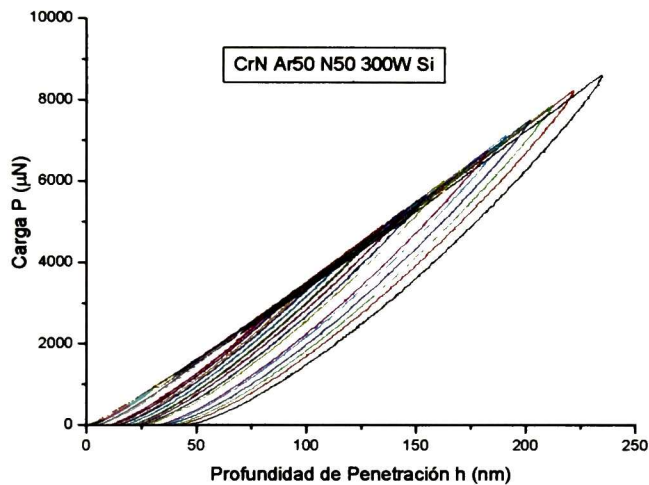


Fig. [4.13] Gráfica del experimento de nanoindentación para la muestra CrN Ar50 N50 300W Si

Cada una de las gráficas corresponde a una máxima carga en el rango de 400 a 9,000 μN y para cada una de las cargas se obtiene un valor de dureza. Se muestra en la figura [4.13] la dureza H vs penetración relativa (h/t), que es la gráfica típica para un ensayo de nanoindentación y sobre esta gráfica se hace el ajuste descrito en la sección (3.3.4).

Las mediciones del espesor por perfilometría marcaron un error importante en el ajuste del trabajo efectivo. A partir de los datos de nanoindentación se hizo un ajuste lineal de la zona de las indentaciones de la curva de dureza (H) vs profundidad de penetración (h_c) en las que no se alcanzó el valor de la dureza de la película, de esta manera obteniendo la ecuación de la recta, igualando al valor de dureza del sistema sustrato-película

a 7 GPa (que es la dureza del sustrato de silicio), se obtuvo el valor del espesor del recubrimiento. El valor del espesor del recubrimiento fue de **0.16 μm** .

Ya obtenido el valor del espesor del recubrimiento se ajustó la gráfica de dureza (H) vs profundidad relativa de penetración (β) al modelo de Korsunsky.

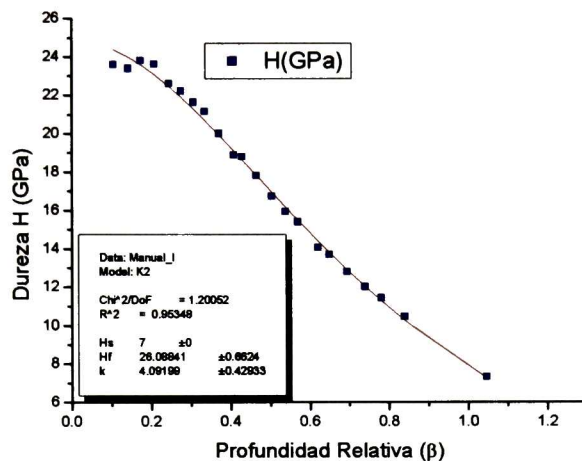


Fig. [4.14] Curva de Dureza vs Profundidad Relativa con ajuste para la muestra CrN Ar50 N50 300W Si

Como se observa en la gráfica, existe un efecto del sustrato en las indentaciones en función de la profundidad relativa de penetración. El ajuste de trabajo efectivo nos arroja una dureza del recubrimiento de **26.08 GPa \pm 0.66**, que fue la más grande para las series de recubrimientos de CrN.

Módulo de Elasticidad

A partir del mismo ensayo de nanoindentación podemos obtener los valores del módulo de elasticidad por el método descrito en la sección, los resultados de la gráfica de P_m vs a/R se muestran a continuación para la muestra CrN Ar50 N50 300W Si.

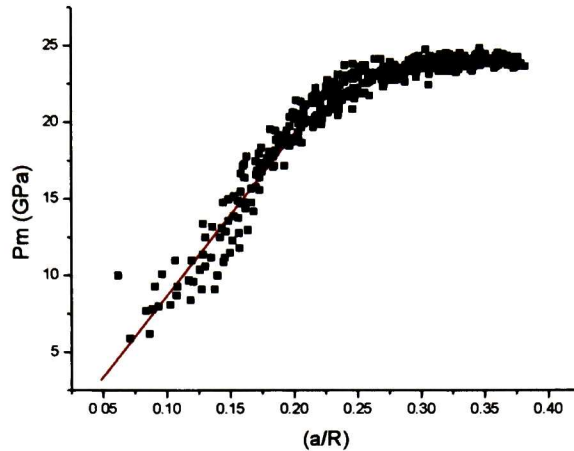


Fig. [4.15] Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad para la muestra de CrN

En base a estos resultados se calculó un módulo de elasticidad de 250 GPa para la muestra de CrN Ar50 N50 300W Si, que es la de mejores propiedades mecánicas dentro de las muestras de CrN. A su vez podemos corroborar el valor de la dureza calculado por el método de Korsunsky que muestra una dureza de 26 GPa mientras que la zona de estabilización del esfuerzo de indentación es alrededor de 25 GPa.

De esta manera se conocen las condiciones de evaporación óptimas para producir recubrimientos de CrN con la mejor calidad de composición, fase cristalina, espesor y propiedades mecánicas. El resumen de estas condiciones para iniciar a agregar elementos adicionales al CrN por medio de *co-sputtering* se muestra en la siguiente tabla:

Flujo de Ar	50%
Flujo de N₂	50%
Presión de Trabajo	1.5×10^{-3} mbar
Tiempo de deposición	10 min.
Potencia de la fuente	300 W
Voltaje de Polarización	- 200 V
Temperatura del Sustrato	

Tabla [4.11] Condiciones de deposición de la serie analizada para su composición química

4.1.5. Microscopía de Fuerza Atómica AFM

La muestra analizada por microscopía nos da una imagen de este tipo:

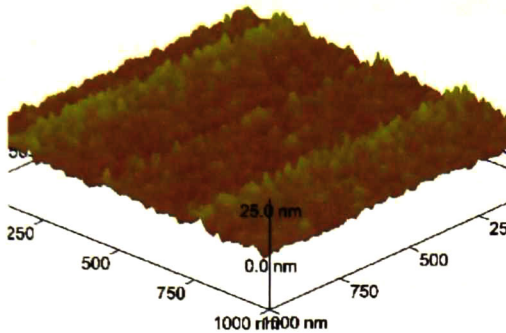


Fig. [4.16] Imagen de AFM para la muestra de CrN

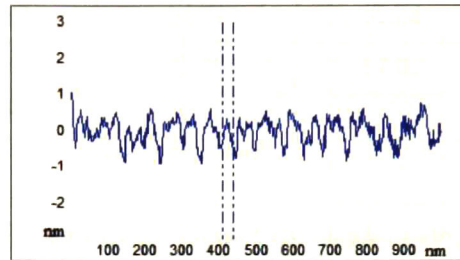


Fig. [4.17] Sección transversal de la muestra.

A partir de los datos obtenidos, se hizo un cálculo del tamaño de grano de un perfil lineal de la muestra, tomando la longitud de onda promedio, se obtiene una aproximación del tamaño de grano. La longitud de onda promedio obtenido para esta muestra fue de $33\text{nm} \pm 5$. La rugosidad obtenida a partir de esta muestra es de 3.47 nm.

4.2. CrAIN

La fuente utilizada (MDX 500), con un pulsador a 20 kHz en serie se estableció a 300W que fue la potencia ideal para las muestras de CrN, pero debido al número de piezas de Cromo sobre el blanco de Aluminio para *co-sputtering* la potencia real disminuyó, a continuación se muestra una tabla con la potencia de cada depósito de las películas de la serie CrAIN.

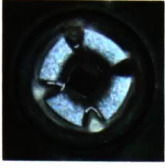
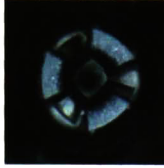

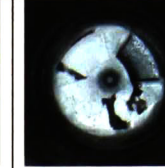
Muestra	CrAIN4	CrAIN3	CrAIN2	CrAIN1
Imagen del Blanco				
% Área de Cr	8.24	16.47	24.71	32.94
% Área de Al	91.76	83.52	75.29	67.05
Potencia Real	282	230	300	300

Tabla [4.12] Potencia efectiva de evaporación de las muestra de CrAIN

de esta manera podemos observar que al disminuir el número de piezas extras sobre el sustrato, como lo muestra la tabla [4.12] tenemos un depósito más eficiente con menos aluminio debido a la disminución del espesor añadido por los trozos de cromo.

4.2.1. Perfilometría

Los espesores de las muestras de CrAIN se obtuvieron de la misma manera que para las muestras anteriores de CrN. Después de obtener el promedio, los resultados obtenidos se listaron en la siguiente.

Muestra	Espesor (μm)
CrAIN 1	0.65
CrAIN 2	1.78
CrAIN 3	0.82
CrAIN 4	2.22

Tabla [4.13] Espesores de las muestras de CrAIN

No se observa una tendencia del espesor en función del contenido de Aluminio. Tampoco se tiene una dependencia con la potencia efectiva del depósito. Éstas mediciones de espesor se confirmarán con el experimento de nanoindentación, en el cuál, al hacer el ajuste del modelo de trabajo efectivo se toma en cuenta el espesor de la película, esta gráfica tiene que coincidir con un comportamiento constante a una penetración relativa de 10%.

4.2.2. Composición Química

En la gráfica se muestra el espectro obtenido en el microscopio electrónico de barrido en el análisis químico por EDS:

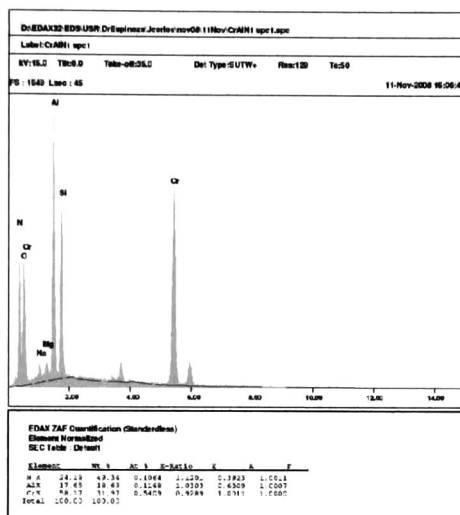


Fig. [4.18] Espectro de EDS para la muestra CrAIN 1

En esta figura encontramos la composición para la muestra depositada con el blanco de Aluminio con piezas de Cromo

En la tabla [4.14] observamos el resumen de las composiciones atómicas para las muestras de CrAIN.

Muestra	% Área del Blanco		% At. Cr	% At. N	% At. Al	% At. O
	Cr	Al				
CrAIN 1	8.24	91.76	26.39	38.44	15.29	19.87
CrAIN 2	16.47	83.53	55.06	34.34	3.3	7.3
CrAIN 3	24.71	75.29	55.07	38.33	1.39	5.2
CrAIN 4	32.94	67.05	84.09	-	9.34	6.57

Tabla [4.14] Composición química de las muestras de CrAIN

Se observa que a pesar que se supondría que la muestra CrAIN 4 sería la que tiene un menor contenido de Al no es así. Obtenemos que en la composición del recubrimiento influyen otros factores, además de la composición del blanco. Uno de estos factores puede ser el contacto entre el blanco de Aluminio y las piezas de Cromo que definen la potencia real aplicada al blanco.

4.2.3. Difracción de Rayos X

A continuación se muestran los resultados de difracción de rayos X para las muestras CrAIN 1, CrAIN2 y CrAIN3, el patrón de difracción para la muestra CrAIN4 solo mostraba ruido y no se incluyó.

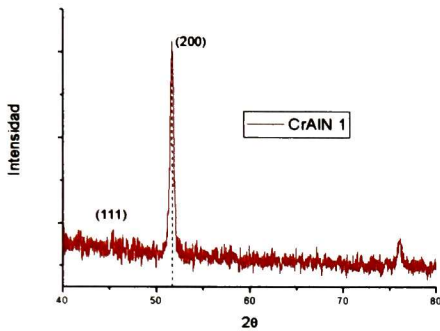


Fig. [4.19] Patrón de Difracción de la Muestra CrAIN 1

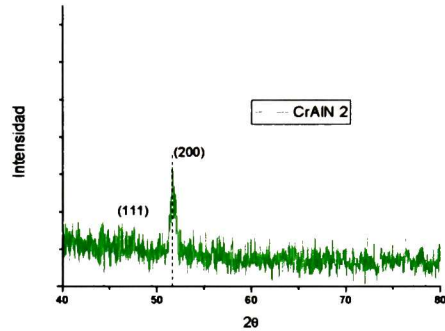


Fig. [4.20] Patrón de Difracción de la Muestra CrAIN 2

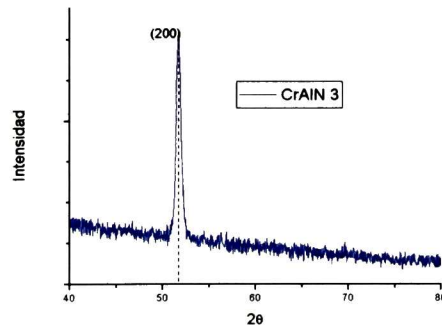


Fig. [4.21] Patrón de Difracción de la Muestra CrAIN 3

Las gráficas muestran la presencia del CrN cúbico con sus picos característicos para los planos (200) y (111) a nivel de ruido este último. Esto no es un indicativo de una fase diferente, si no que es debido a una señal muy débil de difracción del plano (111) en todos los patrones de difracción, que lo hace un parámetro que no se considera para los cálculos de tamaño de grano.

De igual manera se muestran a manera de comparativo los patrones de difracción en una sola gráfica (figura [4.20]).

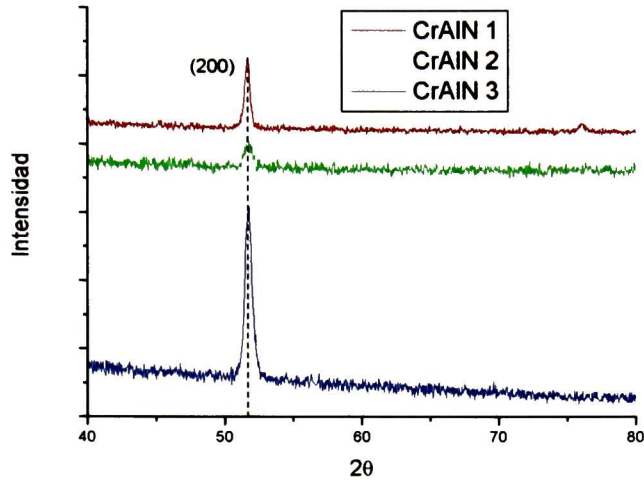


Fig. [4.22] Comparativo de los patrones de difracción para las muestras de CrAIN

En la muestra CrAIN 2 observamos el menor ancho medio para el pico del plano (200), mientras que para la muestra CrAIN 2 el mayor ancho medio, por lo que se asume que tiene el menor tamaño de grano. Esto lo podemos corroborar con el cálculo de Scherrer, los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla [4.15]:

Muestra	Ubicación del Pico (2θ)	Ancho medio (FWHM)	Tamaño Promedio de Grano (nm)	Distancia Interplanar (nm)
CrAIN 1	51.64357	0.17	70	2.0536
CrAIN 2	51.69623	0.39	30	2.0522
CrAIN 3	51.71808	0.24	50	2.0508

Tabla [4.15] Tamaño de grano, distancia interplanar, ubicación del pico y ancho medio de las muestras de CrAIN

Para las muestras de CrAIN encontramos que la muestra CrAIN 2 presenta el menor tamaño de grano en comparación a las otras muestras de CrAIN, aunque realmente no es un tamaño de grano relevante ya que en las muestras de CrN se obtuvieron tamaños de grano mas pequeños. El parámetro de red para el CrN cúbico no varía debido a que los picos del plano (200) se mantienen prácticamente en la misma posición, no existe corrimiento.

4.2.4. Nanoindentación

Dureza

Al igual que las muestras de CrN, las muestras de CrAlN se sometieron al ensayo de nanoindentación, con 25 cargas diferentes para obtener resultados confiables.

No se incluyen las curvas de carga vs profundidad de penetración, si no que solo se incluyen las gráficas de dureza vs profundidad relativa, con su correspondiente ajuste para quitar la influencia que tiene el sustrato sobre las propiedades del recubrimiento.

La muestra CrAlN 1 es representada en la figura [4.25]:

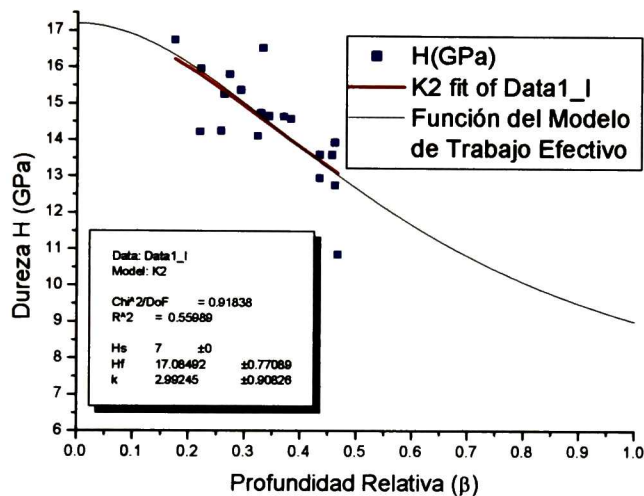


Fig. [4.23] Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrAlN 1

El espesor se obtuvo a través de un ajuste lineal de los puntos en la gráfica de dureza (H) vs profundidad de penetración (h_c), el valor obtenido fue de **0.26 μm** , a partir de este valor se obtuvo la profundidad relativa de penetración (β) y se realizó el ajuste de los valores (en rojo) para obtener el valor de dureza de la película, se obtuvo una dureza de **17.08 GPa \pm 0.77** para la película. Debido a que los datos de nanoindentación ocuparon un rango pequeño en cuanto a profundidad relativa de penetración se incluyó la función del modelo del trabajo efectivo (en negro).

Continuando con los resultados se presenta la muestra CrAlN 2 en la figura [4.26]:

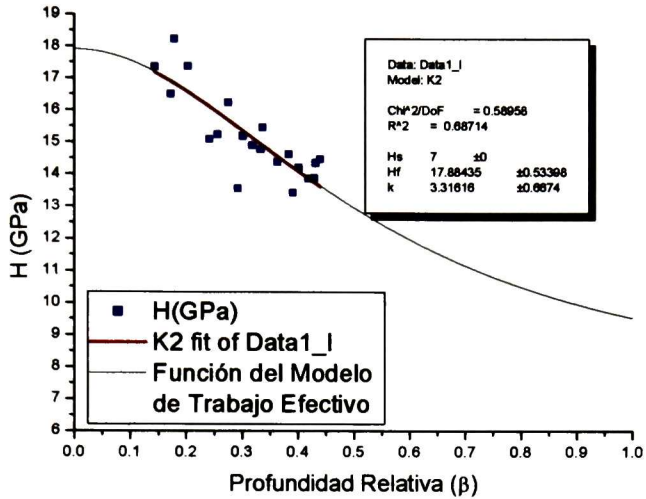


Fig. [4.24] Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrAIN 2

Se corrigió el espesor de la película en base a los resultados de nanoindentación y por medio de los valores de la dureza se encontró un valor de **0.27 μm** ajustando la región lineal de la curva dureza (H) vs profundidad de penetración (h_c).

La gráfica nos muestra profundidades de penetración fuera del 10% del espesor del recubrimiento, así que se hizo de igual manera el ajuste para eliminar el efecto del sustrato, la dureza obtenida fue **17.88 GPa, ± 0.5** .

La siguiente muestra es CrAIN 3:

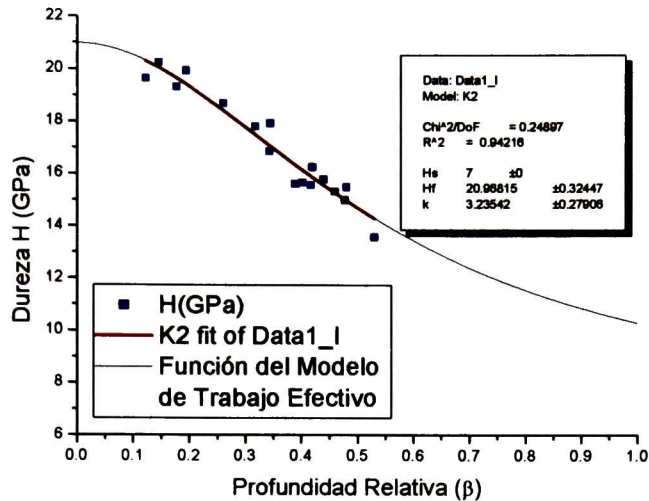


Fig. [4.25] Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrAIN 3

El espesor obtenido ajustando los resultados de nanoindentación fue de **0.23 μm** , y se obtuvo la profundidad relativa de penetración en base a este resultado, la dureza de la película en este caso es de **20.97 GPa \pm 0.3**

La última muestra analizada de CrAIN fue la muestra CrAIN 4 la cual nos arrojó la siguiente gráfica de dureza vs profundidad relativa de penetración:

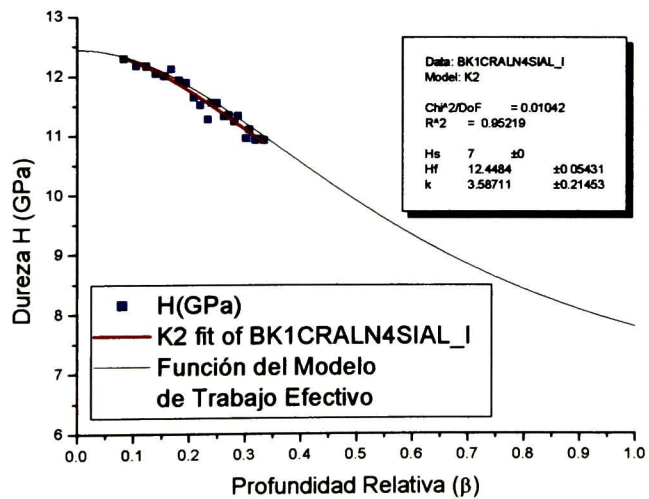


Fig. [4.26] Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrAIN 4

Ajustando el valor del espesor con los valores de nanoindentación obtuvimos un valor del espesor de **0.41 μm** , y una dureza de **12.44 GPa +0.05**.

En la siguiente tabla se muestra un resumen de los resultados de dureza para todas las muestras:

Muestra	Espesor por Nanoindentación (μm)	Dureza (GPa)
CrAIN 1	0.26	17.08
CrAIN 2	0.27	17.88
CrAIN 3	0.23	20.97
CrAIN 4	0.41	12.44

Tabla [4.16] Resumen de los resultados de durezas para las muestras de CrAIN

La dureza más alta se obtuvo para la muestra CrAIN 3 que tuvo una dureza de aproximadamente 21 GPa, que se acerca a la dureza mas alta obtenida para las muestras de CrN, sin embargo, no la supera, por consecuencia, no obtuvimos una mejora en la dureza del material al agregar aluminio en el CrN.

Módulo de Elasticidad

Se encontraron los módulos de elasticidad a partir de los ensayos de nanoindentación, haciendo el cálculo con la pendiente de la curva P_m vs a/R , a continuación se muestran los resultados para las muestras.

La muestra CrAIN 1 arrojó una gráfica que se muestra a continuación:

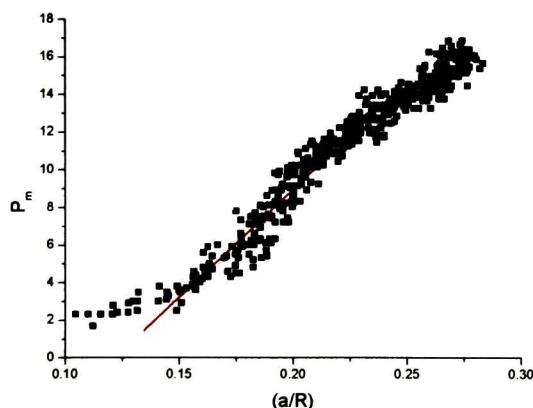


Fig. [4.27] Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrAIN 1

La pendiente medida en esta gráfica nos da como resultado un valor del módulo de elasticidad de 269 GPa, el promedio de los valores del módulo de elasticidad nos arroja un valor de 195.6 GPa, lo que nos indica que el modelo utilizado para obtener el módulo por la pendiente de la zona elástica no es muy confiable.

Para la muestra CrAIN 2 se obtuva una gráfica de este tipo:

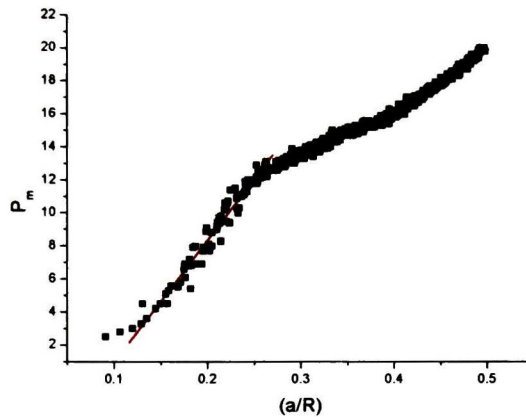


Fig. [4.28] Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrALN 2

El cálculo utilizando la pendiente nos da como resultado un módulo de elasticidad de 174 GPa. En este caso el promedio obtenido de los valores del módulo de elasticidad fue de 199.5 GPa, que es un valor más cercano a los valores calculados.

Muestra CrAIN3:

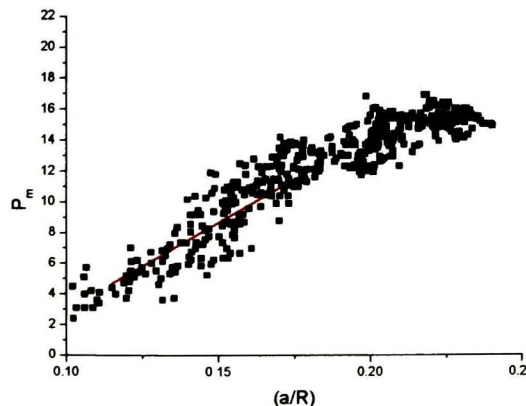


Fig. [4.29] Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrAIN3

El módulo de elasticidad obtenido para esta muestra es de 263 GPa, y el valor promediado para la misma fue de 213.7 GPa.

Muestra CrAlN4:

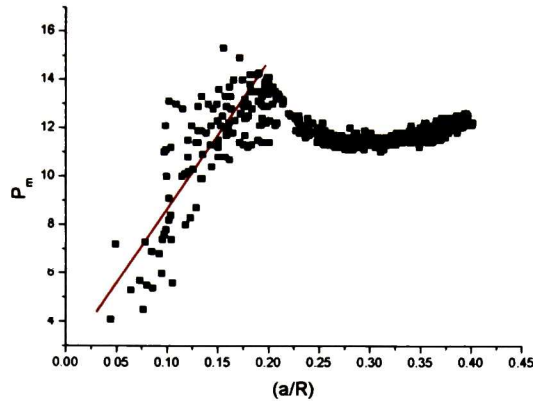


Fig. [4.30] Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrAlN4

Con esta pendiente se obtuvo un módulo de elasticidad de 144 GPa, al realizar el promedio de los valores arrojados por el equipo se obtuvo un valor de 182.13 GPa.

Las gráficas de esfuerzo vs deformación de indentación nos muestra un comportamiento similar al llegar a la zona de deformación plástica, este comportamiento nos indica que al momento de aplicar una carga y llegar a la zona de deformación plástica se requiere una carga menor o igual para seguir deformando el material. Esto es notable debido a que después de llegar al punto de cedencia la curva desciende. Al momento de estabilizarse se encuentran valores cercanos a los de dureza calculados por el modelo de Trabajo de Indentación. De esta manera corroboramos los resultados obtenidos a partir de este método.

El resumen de los resultados de las muestras de CrAlN muestra los 4 recubrimientos fabricados con sus respectivos valores de módulo de elasticidad.

Muestra	Módulo de Elasticidad		Dureza	P _m
	Promedio	Calculado	Korsunsky (GPa)	Estabilizado (GPa)
CrAIN1	195.6	268.8	17.08	16
CrAIN2	199.5	173.8	17.88	20
CrAIN3	213.7	262.9	20.97	18
CrAIN4	182.13	144	12.44	12

Tabla [4.17] Resumen de los resultados de módulo de elasticidad para las muestras de CrAIN

Como podemos observar, las muestras con mayor módulo de elasticidad son la muestra CrAIN 1 y CrAIN 3, que concuerdan con la mayor dureza reportada en la sección previa. Los valores de módulo de elasticidad de la muestra de CrN son superados por estas muestras. Los valores calculados y promediados tienen una ligera diferencia, sin embargo se acercan a los valores arrojados por el equipo.

4.2.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

A continuación se muestran las imágenes de las 4 muestras de CrAIN, haciendo un barrido de $1\mu\text{m}^2$:

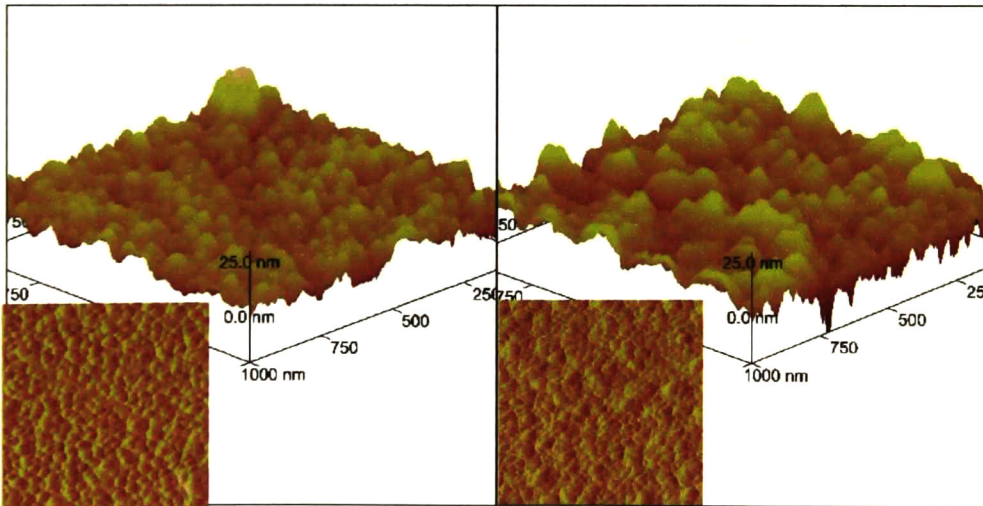


Fig. [4.32] Imagen AFM para la muestra CrAIN 1

Fig. [4.32] Imagen AFM para la muestra CrAIN 2

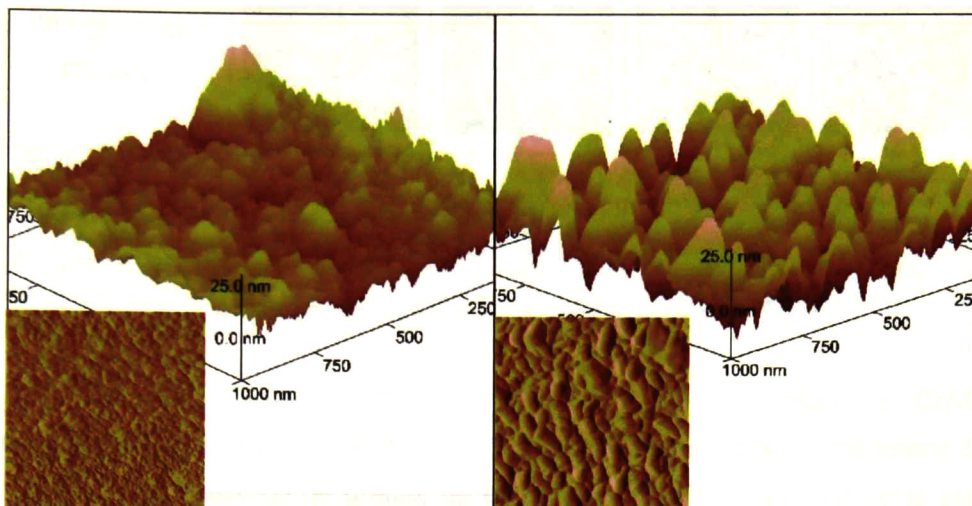


Fig. [4.33] Imagen AFM para la muestra CrAIN 3

Fig. [4.34] Imagen AFM para la muestra CrAIN 4

Tomando una sección lineal de las muestras se midió la distancia entre valles para hacer una medida del tamaño promedio de grano, los resultados se muestran a continuación, de igual manera se incluye la rugosidad de la muestra.

Muestra	Tamaño de Grano (nm)	Rugosidad (nm)
CrAIN 1	41.2 ± 4.6	6.3
CrAIN 2	36.0 ± 4.7	3.8
CrAIN 3	36.5 ± 6.4	4.6
CrAIN 4	47.2 ± 3.1	8.8

Tabla [4.18] Tamaño de Grano y Rugosidad obtenidos por AFM

Basado en los datos obtenidos a partir de la longitud de onda promedio de cada una de las muestras obtenemos una tendencia parecida a la que sigue el comportamiento de la rugosidad

4.3. CrCN

De igual forma que en las muestras que contienen Aluminio, se utilizó un blanco, en esta ocasión de grafito (C), con trozos de Cromo sobre él para fabricar los recubrimientos de CrCN. La secuencia de depósitos se detalla en la siguiente tabla:





Muestra	CrCN 4	CrCN 3	CrCN 2	CrCN 1
Imagen del Blanco				
% Área de Cr	8.24	16.47	24.71	32.94
% Área de C	91.76	83.52	75.29	67.05
Potencia Real	155	120	260	300

Tabla [4.19] Potencia efectiva de evaporación de las muestras de CrCN

De igual manera como se observó en las películas de CrAIN encontramos que la potencia real de evaporación es afectada por los trozos de Cromo sobre el blanco de grafito, no es una progresión lineal, si no que esta afectada por el contacto entre los trozos de cromo y el blanco de grafito al momento de la evaporación.

4.3.1. Perfilometría

Los datos de los espesores de las películas se obtuvieron de la misma manera que para las películas de CrN y las de CrAIN, los resultados se muestran a continuación:

Muestra	Espesor (μm)
CrCN 1	0.55
CrCN 2	0.91
CrCN 3	0.28
CrCN 4	0.46

Tabla [4.20] Espesores de las muestras de CrCN

Las muestras con mayor espesor fueron las muestras depositadas a 260 y 300W pero no muestran una tendencia, de la misma manera los espesores menores fueron para las muestras 3 y 4, depositadas con menor potencia, de igual manera, sin mostrar alguna tendencia.

4.3.2. Composición Química

Cada una de las muestras fue analizada en su composición química, la siguiente gráfica ejemplifica los resultados arrojados por el equipo:

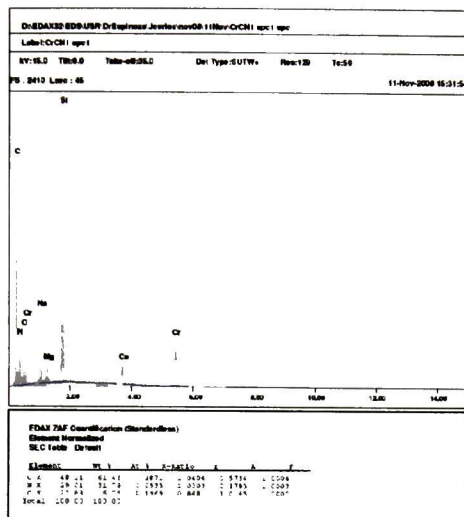


Fig. [4.35] Espectro de EDS para la muestra CrCN 1

Gracias al análisis EDS encontramos la estequiometría de cada una de las muestras depositadas utilizando el blanco de grafito con piezas de Cromo para formar películas de CrCN.

A continuación se muestra un resumen con las composiciones químicas de las muestras de CrCN:

Muestra	% Área del Blanco		% At. Cr	% At. N	% At. C	% At. O
	Cr	C				
CrCN 1	8.24	91.76	6.26	28.12	58.09	7.58
CrCN 2	16.47	83.53	41.54	37.76	20.71	
CrCN 3	24.71	75.29	20.60	27.33	14.45	37.61
CrCN 4	32.94	67.05	34.68	26.28	6.42	32.62

Tabla [4.21] Composición química de las muestras de CrCN

En la tabla se muestra una tendencia a disminuir la composición de Carbono, con el área relativa del grafito del blanco, aunque no está muy claro en la muestra CrCN 2 que por el área relativa del blanco se esperaba una menor proporción de Cr. La causa probable para esta irregularidad pueden ser el área de contacto entre las piezas de Cromo y el blanco de grafito, ya que son

superficies irregulares. A su vez, esta desproporción del contenido de Cromo se debe a la razón de evaporación en el efecto de co-sputtering.

4.3.3. Difracción de Rayos X

De las muestras de CrCN se obtuvieron los patrones de difracción de las 4 muestras depositadas que se muestran por separado para cada muestra a continuación.

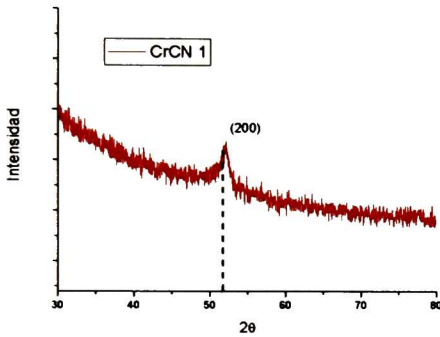


Fig. [4.36] Patrón de Difracción de la Muestra CrCN 1

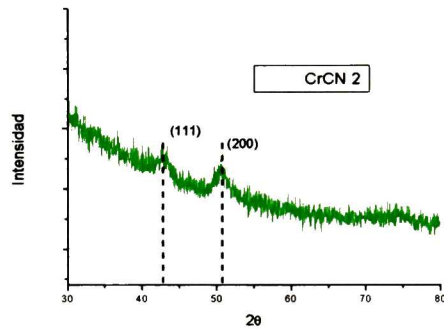


Fig. [4.37] Patrón de Difracción de la Muestra CrCN 2

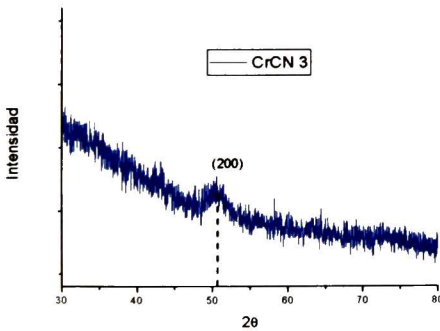


Fig. [4.38] Patrón de Difracción de la Muestra CrCN 3

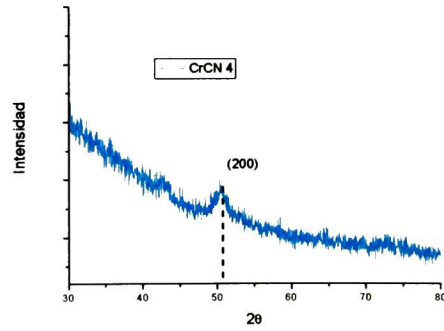


Fig. [4.39] Patrón de Difracción de la Muestra CrCN 4

Se observa en todos los patrones de difracción la presencia del pico del plano (200) y en algunos casos la presencia del plano (111) pero con una intensidad baja. A continuación se muestra el conjunto de patrones de difracción para las 4 muestras de CrCN (figura [4.33]) y posteriormente se

muestra la tabla con la ubicación de los picos y el ancho medio que se utilizó para obtener el tamaño promedio de grano del recubrimiento.

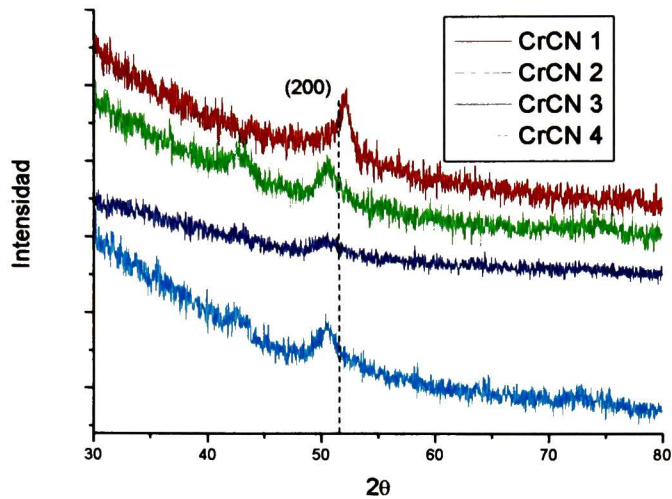


Fig. [4.40] Comparativo de los patrones de difracción para las muestras de CrAIN

Muestra	Ubicación del Pico (2θ)	Ancho medio (FWHM)	Tamaño Promedio de Grano (nm)	Distancia Interplanar (Å)
CrCN 1	52.05	0.32	45.42	2.038
CrCN 2	50.51	0.57	12.18	2.096
CrCN 3	50.29	1.58	5.82	2.105
CrCN 4	50.42	0.51	18.14	2.099

Tabla [4.22] Tamaño de grano, distancia interplanar, ubicación del pico y ancho medio de las muestras de CrAIN

Finalmente podemos observar la disminución significativa del tamaño de grano para la muestra CrCN 3, así como un tamaño de grano pequeño para las muestras CrCN 2, que son incluso menores que los obtenidos en la muestra más significativa de CrN. A su vez se observa que para la muestra con mayor tamaño de grano se tiene un valor de parámetro de red menor, y debido al corrimiento del pico del plano (200) en el resto de las muestras se aprecia un aumento en el parámetro de red.

4.3.4. Nanoindentación

Dureza

Los datos obtenidos después del ensayo de nanoindentación nos dieron los siguientes resultados de dureza vs profundidad relativa de penetración.

Para la muestra CrCN 1 obtuvimos la gráfica que se presenta a continuación:

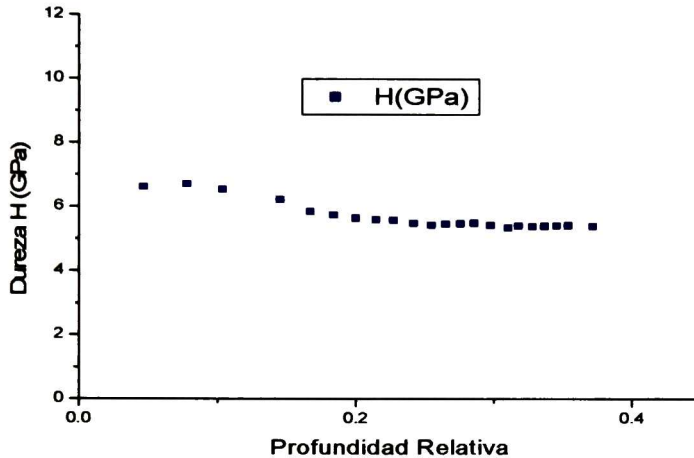


Fig. [4.41] Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrCN 1

En este caso tenemos un valor de la dureza del sistema sustrato-recubrimiento menor que la del sustrato (7GPa) de esta manera tenemos que la gráfica no seguiría el comportamiento del modelo del trabajo efectivo. Los puntos arrojados por el equipo nos dan un indicativo de la dureza de la película que promediados tenemos un valor de **5.71 GPA + 0.4**

El espesor de la película CrCN 2 fue de **0.37 μm** al hacer un ajuste de los valores del experimento de nanoindentación, para obtener la dureza de la película se ajusta la gráfica de dureza vs profundidad relativa que se muestra en la siguiente figura:

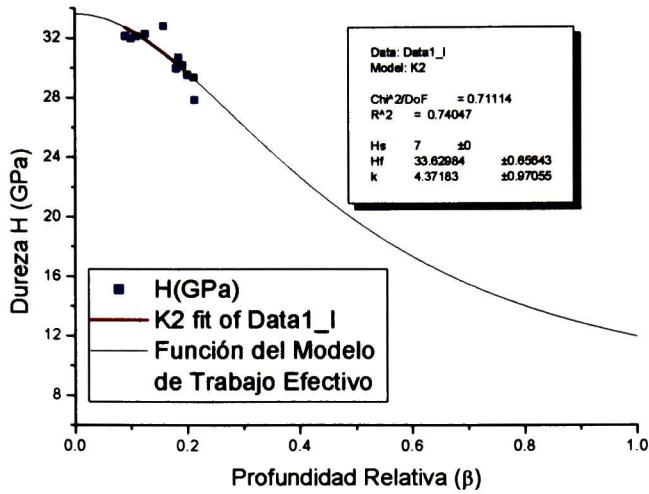


Fig. [4.42] Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrCN 2

Haciendo el ajuste para eliminar el efecto del sustrato tenemos una dureza de **33.63 GPa + 0.6**. La dureza no muestra valores con profundidad relativa mayor a 0.2 esto es debido a la dureza del material, que entre las muestras analizadas resultó la más alta, al tener un material con una dureza elevada, la penetración de la punta es menor que para una dureza baja.

Para la muestra CrCN 3, con un espesor de **0.19 μm** obtuvimos los resultados de dureza que se muestran a continuación:

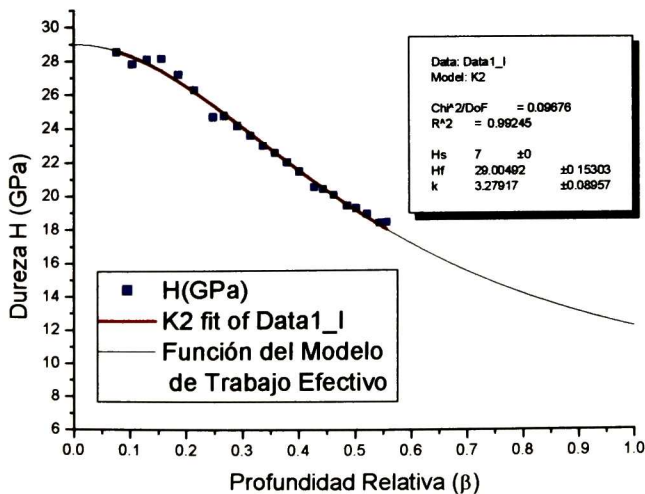


Fig. [4.43] Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrCN 3

Estos resultados nos arrojaron una dureza de **29 GPa + 0.15** en base al ajuste del modelo de trabajo efectivo debido a que se llega a una profundidad de penetración mayor a 0.1, comparado con los resultados de CrN y CrAlN tenemos una mejora significativa en la dureza del material.

Por último, se reporta la muestra CrCN 4, para concluir con la serie de recubrimientos de CrCN, la gráfica se muestra enseguida:

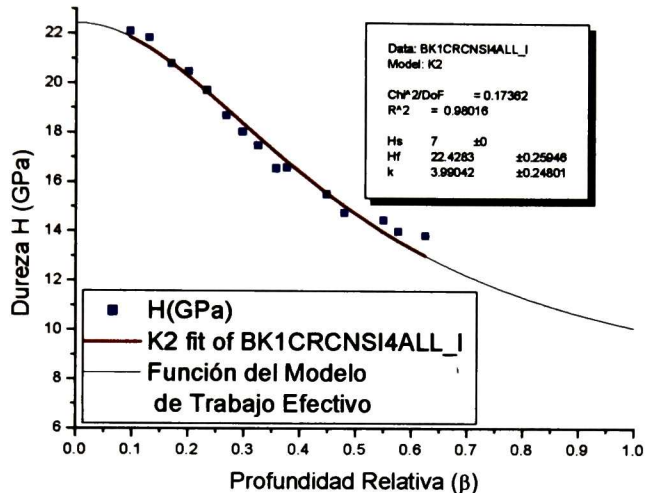


Fig. [4.44] Gráfica de Dureza vs Profundidad Relativa de Penetración (h/t) de la muestra CrCN 4

La muestra CrCN 4 rebasa el límite de 0.1 en la profundidad relativa, por lo que el ajuste efectuado nos da una dureza de 22.43 GPa para la película depositada.

El resumen de los resultados de dureza se muestran en la siguiente tabla, debido a la profundidad relativa de penetración se indica si se utilizó un ajuste para encontrar la dureza del recubrimiento, o si solo se hizo un promedio de las durezas con una profundidad relativa de penetración menor al 10%.

Muestra	Espesor por Nanoindentación (μm)	Dureza (GPa)
		Ajuste
CrCN 1 ^(*)	0.65	6.64
CrCN 2	0.17	33.63
CrCN 3	0.19	29
CrCN 4	0.19	22.43

Tabla [4.23] Resumen de los resultados de durezas para las muestras de CrCN

(*) El espesor de la muestra CrCN 1 se mantuvo, ya que al tener un valor de la dureza menor a la del sustrato no se pudo hacer un ajuste del valor del espesor, al igual que no se ajustó al modelo del trabajo efectivo de indentación.

Estos resultados comprueban el incremento en las propiedades de dureza del CrN al añadirle Carbono, en los cuales se encontró el valor de la dureza de 34 GPa, que es la dureza más alta alcanzada de las películas depositadas en este trabajo.

Módulo de Elasticidad

Al igual que para las muestras de CrAlN se realizó un cálculo para obtener los módulos de elasticidad de las muestras de CrAlN pero debido a discordancias con los datos arrojados por el equipo de nanoindentación, no fueron tomados en cuentas, si no que se utilizó el promedio de los datos obtenidos por el equipo.

La gráfica de la muestra CrCN1 no mostró un comportamiento elástico al elaborar la gráfica, así que utilizando un promedio de los resultados de nanoindentación obtuvimos un módulo de elasticidad de 99 GPa, este resultado va de la mano con el resultado de la dureza que nos arrojó un valor de 6.6 GPa por lo que concluimos que es un recubrimiento con bajas propiedades mecánicas y esta concentración de Carbono no es adecuada para el reforzamiento del CrN.

Enseguida mostramos la gráfica para la muestra CrCN 2 :

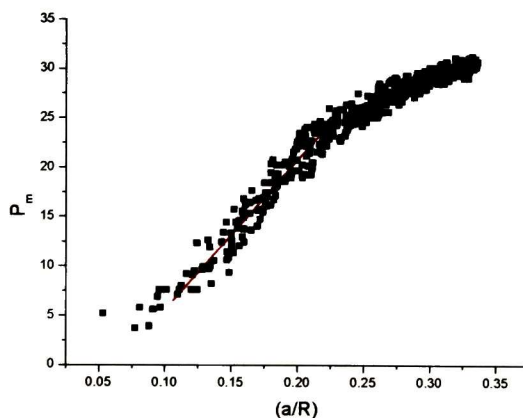


Fig. [4.45] Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrCN 2

El valor del módulo de elasticidad para la muestra CrCN 2 es de **247.1 GPa** el más elevado para las muestras de CrN (obtenido por el promedio de los datos del equipo de nanoindentación), el valor calculado por la pendiente fue de 357 GPa. esto indica que la película CrCN 2 es la que tiene las mejores propiedades mecánicas en conjunto de las muestras de CrCN.

Para la muestra CrCN 3 tenemos la siguiente gráfica

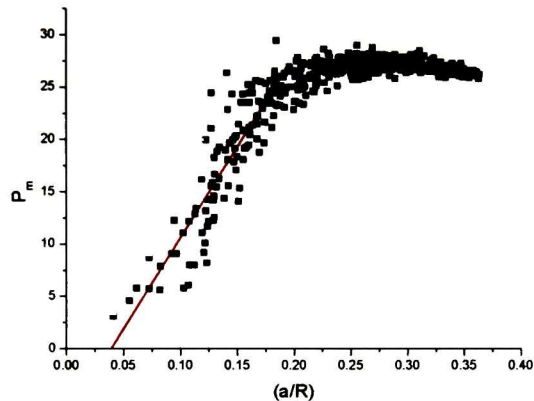


Fig. [4.46] Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrCN 3

El módulo de elasticidad para la muestra CrCN 3 fue de 196.7 GPa. Este módulo fue calculado con el promedio de los datos arrojados por el equipo; el módulo calculado por la pendiente de la zona elástica fue un valor que no correspondía con los del equipo, así que no se incluye. Combinado con la dureza, es de las películas con las mejores propiedades mecánicas al igual que la muestra CrCN 2

Y por último, para la muestra CrCN 4 obtuvimos la siguiente gráfica.

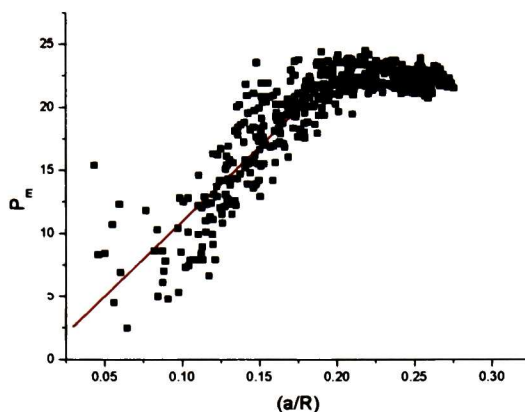


Fig. [4.47] Pendiente utilizada para obtener el módulo de elasticidad de la muestra CrCN 4

Finalmente el valor del módulo de elasticidad para la muestra CrCN 4 fue de 186 GPa, utilizando el promedio de los valores que arrojó el equipo, el valor calculado por la pendiente fue de 278 GPa.

Muestra	Módulo de Elasticidad (GPa)		Dureza Korsunsky (GPa)	P _m Estabilizado (GPa)
	Promedio	Calculado		
CrCN 1	98.99	-	6.64	
CrCN 2	247	357.053495	33.63	32.5
CrCN 3	196.7	404.157947	29	27.5
CrCN 4	186	278.581522	22.43	22.5

Tabla [4.24] Resumen de los resultados de módulo de elasticidad para las muestras de CrCN

Como se puede observar los valores del módulo de elasticidad promediados y calculados difieren, por lo que se toman los valores del módulo promediado, ya que al obtener el cálculo con la pendiente de la zona elástica se obtienen valores no confiables.

Los valores de P_m nos muestran valores cercanos a los calculados por el modelo de Korsunsky lo que nos corrobora los resultados obtenidos por este método. A diferencia de las muestras de CrAlN las curvas en la zona plástica continúan con un comportamiento ascendente en el esfuerzo de indentación P_m, lo que nos indica que para deformar de manera plástica el material se requiere un incremento en el esfuerzo de indentación.

4.3.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Se hizo el barrido de las muestras para comprobar el tamaño de grano obtenido por el método de Scherrer, las imágenes obtenidas para cada muestra se muestran a continuación:

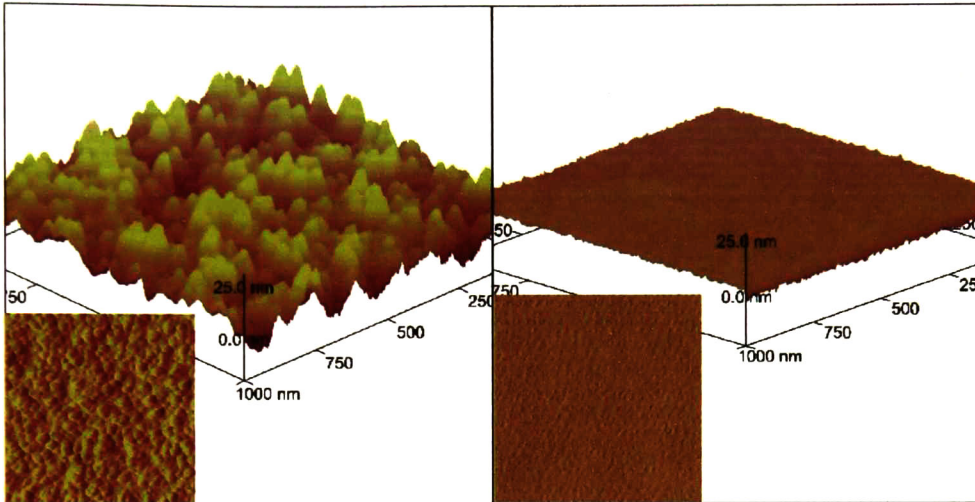


Fig. [4.48] Imagen AFM para la muestra CrCN 1

Fig. [4.49] Imagen AFM para la muestra CrCN 2

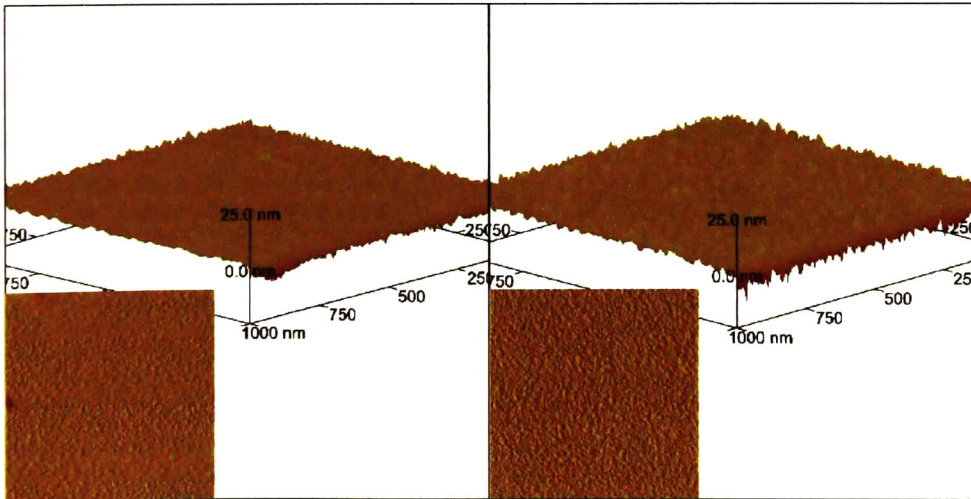


Fig. [4.50] Imagen AFM para la muestra CrCN 3

Fig. [4.51] Imagen AFM para la muestra CrCN 4

El tamaño de grano obtenido por la longitud de onda promedio se muestra en la siguiente tabla:

Muestra	Tamaño de Grano (nm)	Rugosidad (nm)
CrCN 1	41.2 ± 8.3	4.9
CrCN 2	16.0 ± 0.8	1.9
CrCN 3	25.2 ± 2.9	0.8
CrCN 4	24.2 ± 1.5	1.2

Tabla [4.25] Tamaño de grano y rugosidad obtenidos por AFM

A continuación se presenta un resumen de todas las propiedades para la muestra de CrN más significativa, las muestras de CrAIN y las muestras de CrCN

Muestra	t (µm)	% At. Comp. Quím.			T _g (nm)		Rq (nm)	H (GPa)	E (GPa)	d (Å)
		Cr	N		DRX	AFM				
CrN	0.16	56	44	-	7.4	33.3	3.47	26.08	103.4	2.12
CrAIN 1	0.26	58.17	24.18	18.69 Al	70.2	41.3	6.3	17.08	195.6	2.05
CrAIN 2	0.18	59.06	37.38	3.57 Al	30.9	36.0	3.8	17.88	199.5	2.05
CrAIN 3	0.23	57.86	40.67	1.47 Al	50.9	36.5	4.6	20.97	213.7	2.05
CrAIN 4	0.41	51.54	42.62	5.84 Al	-	47.3	8.8	12.45	144	
CrCN 1	0.55	6.75	31.78	61.46 C	45.4	41.3	4.9	6.64	98.99	2.04
CrCN 2	0.37	41.54	37.76	20.71 C	12.2	16.0	1.9	33.63	247	2.09
CrCN 3	0.19	30.43	47.1	22.46 C	5.8	25.3	0.8	29	196.7	2.10
CrCN 4	0.19	49.28	41.04	9.69 C	18.1	24.3	1.2	22.43	186	2.10

Tabla [4.26] Resumen de Resultados de las muestras analizadas.

En la gráfica se muestran las composiciones de los recubrimientos sin el contenido de oxígeno, sin embargo, tiene un efecto sobre las propiedades de las películas. La siguiente tabla muestra el contenido atómico de las muestras en comparativo con su dureza.

Muestra	% At. Cr	% At. N	% At. Al	% At. O	Dureza H (GPa)
CrAIN 1	26.39	38.44	15.29	19.87	17.08
CrAIN 2	55.06	34.34	3.3	7.3	17.88
CrAIN 3	55.07	38.33	1.39	5.2	20.97
CrAIN 4	84.09	-	9.34	6.57	12.45
CrCN 1	6.26	28.12	58.09	7.58	6.64
CrCN 2	41.54	37.76	20.71		33.63
CrCN 3	20.60	27.33	14.45	37.61	29
CrCN 4	34.68	26.28	6.42	32.62	22.43

Tabla [4.27] Comparativo de dureza con la composición química

El contenido elevado de oxígeno en las muestras se debe a la profundidad del análisis de composición química, ya que las muestras medidas se hicieron sobre sustratos de vidrio, debido al tamaño de las muestras sobre sustrato de silicio, la presencia de Sodio, Silicio, Calcio y Oxígeno nos indica que se alcanzó el sustrato de vidrio en los análisis. Las muestras medidas sobre sustratos de Silicio no presentan estas composiciones (CrAIN 2, CrAIN 3, CrAIN 4 y CrCN 2). En la tabla [4.26] se observa que las muestras con mayor contenido de oxígeno son las que tienen el menor espesor. Esto nos indica la influencia de la composición del sustrato, de esta manera, sabemos que no hay presencia importante de oxígeno en los recubrimientos, y no afectan en sus propiedades.

El tamaño de grano calculado por el método de Scherrer y el obtenido por microscopía de fuerza atómica son similares, excepto en los que tienen un tamaño de grano menor, ya que la resolución del AFM no permite hacer mediciones más precisas de esta característica. Sin embargo, la rugosidad nos muestra la misma tendencia de las muestras en cuanto a su tamaño de grano. Como se muestra en la gráfica de tamaño de grano vs rugosidad.

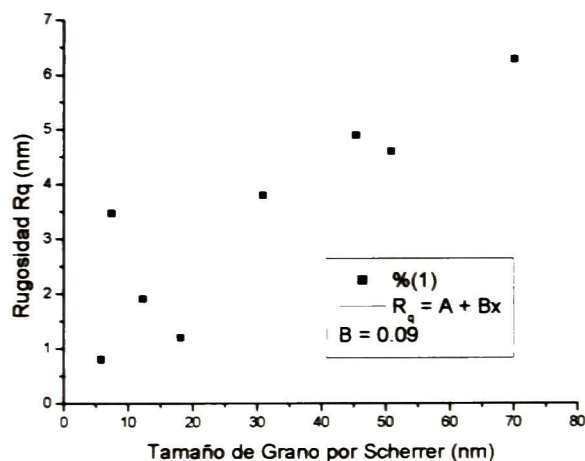


Fig. [4.52] Correlación entre la rugosidad y el tamaño de grano

Existe una proporcionalidad entre la rugosidad y el tamaño de grano, que nos indica una correlación de $T_g \sim 10R_q$ entre estos dos resultados.

Las muestras con las mejores propiedades se lograron agregando carbono a los recubrimientos de CrN, esto es, teniendo un porcentaje atómico de aproximadamente 20% de Carbono en el recubrimiento, con esta

estequiometría y condiciones de evaporación se obtuvieron películas con durezas elevadas, al igual que módulos de elasticidad altos.

Podemos observar una dependencia de la dureza con el tamaño de grano, en la figura siguiente se muestran las durezas de todas las muestras en función de su tamaño de grano y la rugosidad.

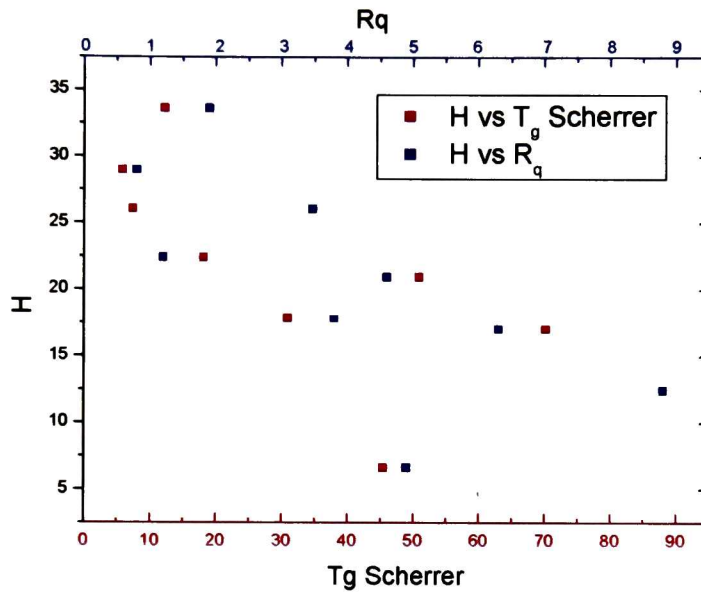


Fig. [4.53] Dureza en función del tamaño de grano y rugosidad.

Se puede observar una relación entre el tamaño de grano y la dureza del material, esto se había tomado como objetivo en la tesis.

A continuación se muestra la gráfica de la relación de Hall-Petch, en la que se muestra la relación de la dureza con el inverso de la raíz del tamaño de grano.

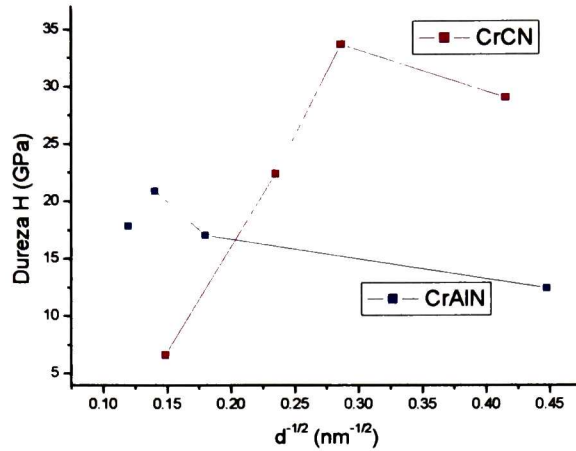


Fig. [4.54] Gráfica de Hall-Petch para la dureza de las muestras CrAlN y CrCN

En esta gráfica podemos observar la tendencia de los valores de dureza relacionados con el inverso de la raíz cuadrada del tamaño de grano. La relación inversa de Hall-Petch nos indica que al alcanzar un tamaño crítico de grano, se tiene una tendencia a disminuir el valor de la dureza del material. Los resultados de dureza graficados confirman esta relación.

El valor crítico ($d^{-1/2}$) para las muestras de CrAlN se encuentra a aproximadamente 0.15, esto nos confirma la hipótesis en la que se espera que disminuyendo el tamaño de grano, se incremente la dureza. Estos resultados no tienen una confiabilidad total, ya que fueron pocas las muestras analizadas, de esta manera tenemos una aproximación de la tendencia que siguen. El valor del tamaño de grano de la última muestra de la serie CrAlN se toma como 5nm ya que el patrón de difracción de rayos X no mostró picos mayores al nivel de ruido, ya que la muestra con menor valor de tamaño de grano fue de 5 nm, se asume que el valor del tamaño de grano de esa muestra es menor.

En la serie de muestras de CrCN encontramos la tendencia lineal que describe la relación de Hall-Petch, de igual manera que en la serie CrAlN, se tiene un valor crítico, en este caso en $d^{-1/2} \approx 0.30$ donde se rompe esta tendencia y comienza a disminuir la dureza a medida que se disminuye el tamaño de grano como lo menciona la relación inversa de Hall-Petch.

La cantidad de muestras analizadas son pocas, así que no es muy confiable los resultados obtenidos, sin embargo, se observa la tendencia en las dos series.

4.4. Referencias

- [1] S. K. Pradhan, C. Nouveau, T. A. Vasin, M. A. Djouadi; Surf. & Coat. Tech. 200 (2005) 141
- [2] A. Vyas et al.; Composites Science and Technology 68 (2008) 2922–2929

5. Conclusiones

Utilizando una razón de flujo de 50% Ar y 50% N₂, se logró la estequiometría deseada para los recubrimientos de CrN, al incrementar el flujo de N₂ la proporción atómica de Cromo y Nitrógeno se nivela teniendo una relación 1:1

Al incrementar el flujo de N₂ al momento de la evaporación la tasa de deposición disminuye, y al querer mantener un espesor adecuado para los ensayos de difracción y nanoindentación se buscó obtener espesores de 1 μm haciendo depósitos de 10 minutos. El método de perfilometría provoca un error significativo al utilizar este dato en otros cálculos. El espesor real se pudo encontrar ajustando su valor en base a las gráficas de dureza (H) vs profundidad de penetración (h_c), de esta manera se encontró un valor más acertado del espesor de los recubrimientos.

El modelo del trabajo efectivo hace evidente la influencia que tiene el sustrato en el sistema sustrato-recubrimiento, y utilizando el ajuste logramos deducir la dureza de la película sin efecto del sustrato. Éste modelo no se ajusta siempre a los resultados arrojados por el equipo de nanoindentación, debido a errores en la medición del espesor. Los valores de espesor de las muestras son más acertados al calcularse por el ajuste a partir de las curvas dureza vs profundidad relativa de penetración

A través del análisis de difracción de rayos X se corroboró que se consiguió depositar la fase CrN cúbica con tamaño de grano de 7.4 nm y corroborado por el análisis químico se llegó a la conclusión de que se formó el material deseado.

Se fabricaron recubrimientos de CrN con una dureza de **26.08 GPa**, y un módulo de elasticidad de 103.4 Gpa, coincidiendo la disminución del tamaño de grano con el incremento en la dureza del recubrimiento. Estas fueron las mejores propiedades para las muestras de CrN.

Definidas las condiciones experimentales para la obtención de una película de CrN, se tomaron como base para agregar elementos para modificar el material y de esta manera mejorar sus propiedades mecánicas.

La utilización de un blanco de cromo con trozos de Aluminio o grafito (C) no logra encender el plasma para un depósito con el efecto de co-sputtering, debido a que el sustrato de un espesor elevado sumado al espesor de los trozos de Aluminio o Carbono no permite el encendido del plasma; por lo que se utilizó un blanco de Aluminio o de grafito que logra una evaporación eficiente.

Con las condiciones de evaporación de 300W de potencia y flujos iguales de Ar y N₂ se prepararon muestras de CrAlN en las cuales los resultados obtenidos no sobrepasaron los valores de dureza y módulo de elasticidad de los recubrimientos de CrN. La mayor dureza de **20.97 GPa**, con tamaños de grano entre 30 y 70 nm, lo que nos indica que el Aluminio no es un buen material para incrementar la dureza de las películas de CrN.

Se obtuvieron películas de CrCN con propiedades superiores a las del CrN, la muestra CrCN 2 obtuvo la dureza más alta con un valor de **33.63 GPa** con un tamaño de grano de **12 nm** y la muestra CrCN 3 logró un valor de **29 GPa** y el tamaño de grano de **5 nm**, el menor para la serie de muestras de CrCN. Estas propiedades marcan un claro incremento en la dureza del material.

Para calcular el valor de la dureza del material es necesario tener un valor del espesor, el cuál, no es exacto utilizando la técnica de perfilometría para su evaluación. La dureza de los recubrimientos se calculó de manera exitosa utilizando el modelo de trabajo efectivo de indentación de Korsunsky.

La técnica de microscopía de fuerza atómica nos da una idea del tamaño de grano del material, sin embargo, se requiere una resolución mayor para analizar muestras con tamaño de grano pequeñas.

Existe una relación entre el tamaño de grano del recubrimiento y la dureza del material. Las muestras de CrN, CrCN 2 y CrCN3 demuestran que al disminuir el tamaño de grano se obtiene una mayor dureza del material.

Las muestras de las series CrAlN y CrCN comprueban la relación inversa de Hall-Petch en la que se tiene una tendencia a incrementar la dureza con la disminución del tamaño de grano, y a su vez se tiene un valor crítico en el que la dureza comienza a disminuir al tener un valor de tamaño de grano menor al crítico.

6. Perspectivas

- Fabricar recubrimientos de CrCN con diferentes composiciones a las previamente fabricadas y analizar sus propiedades.
- Fabricar recubrimientos de CrN añadiendo otro tipo de material además de Carbono o Aluminio para el refuerzo, y el mejoramiento de las propiedades mecánicas de las películas delgadas.
- Analizar las propiedades que involucran los esfuerzos internos del material y encontrar la relación con la dureza de los recubrimientos duros.
- Hacer un análisis más a fondo de las muestras obtenidas, tales como XPS, TEM, etc, y de esta manera obtener más información de las propiedades de los recubrimientos.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL (LA) C. JUAN CARLOS SÁNCHEZ DE ALBA TITULADA: "FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DUROS POR TÉCNICAS FÍSICAS DE EVAPORACIÓN", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 30 DÍAS DEL MES DE ABRIL DE 2009.



Dr. Gustavo Zambrano Romero



Dr. Juan Muñoz Saldaña



Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000009036