



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Recubrimientos nanoestructurados preparados
usando técnicas asistidas por plasmas

Dr. Jair Giovanni Ramírez González



Dra. Sandra Rodil Posada
Asesor

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
Secretario: DR. BERNARDO FABIAN CAMPILLO ILLANES
Vocal: DRA. MARGARITA RIVERA HERNÁNDEZ
1er. Suplente: DR. LUIS ESCOBAR ALARCÓN
2do. Suplente: DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA

Lugar donde se realizó la tesis:

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

TUTOR DE TESIS:

DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA

FIRMA

Dedico este trabajo a mi familia, en especial a mi madre Yolanda, mi abuela Mercedes, mi hermana Ángela, mi novia Irma y a mi pequeña sobrinita María José. Gracias por todo el amor que me han brindado.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Sandra Rodil, agradezco profundamente por el apoyo, las enseñanzas, la excelente supervisión y la motivación que me brindó a lo largo de mi doctorado y durante la realización de mi tesis de maestría; me siento muy afortunado de haber tenido una tutora tan amable, inteligente, trabajadora, y con ese gran compromiso científico.

Agradezco a mi madre, abuela, hermana, a mis tíos y a toda mi familia por el apoyo que me dieron a lo largo de este doctorado. Gracias a su dedicación y esfuerzo pude recibir una buena formación académica desde mi niñez.

A mi querida novia Irmita por su amor, paciencia y apoyo en estos últimos años en el doctorado. También agradezco a su familia por la forma en que me acogieron.

Al Dr. Stephen Muhl, quien me asesoró todo el tiempo en la realización de esta tesis, me apoyó en todas mis actividades dentro del laboratorio y me aportó sus conocimientos y experiencias, y también me hizo ver mis errores y aprender de ellos.

Agradezco el apoyo brindado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado la beca 222293, durante el período de septiembre de 2008 a agosto de 2012 para la realización de mis estudios de doctorado que concluyen con esta tesis.

Al Dr. Enrique Camps y al Dr. Luis Escobar del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, que me colaboraron en todo momento para la realización de diferentes pruebas y con quienes tuve la oportunidad de discutir resultados, conceptos y me brindaron su amistad.

A la Dra. Margarita Rivera, que me ofreció su colaboración, amistad y me motivó todo el tiempo. Gracias por todas las enseñanzas y por las pruebas que realizamos.

A la Dra. Dora Solís por las mediciones de XPS con las que me colaboró.

Al Dr. Gonzalo González Reyes, gracias por su amistad y por todas las horas que pasamos discutiendo y entendiendo resultados y conceptos acerca de la microestructura de los materiales

A mi gran amigo Aduljay Remolina quien, todo el tiempo desinteresadamente me brindó su apoyo y me dio la motivación en los momentos más difíciles de este doctorado.

A mis compañeros y amigos Phaedra Silva, Oscar García e Iván Camps con quienes compartimos mucho tiempo; me escucharon, apoyaron y brindaron su amistad.

To the people of Argonne National Laboratory, who teaches me a lot of things about tribology and bring me their support and friendship during my stay in the U.S. Especially to Dr. Ali Erdemir, Dr. Levent Eryilmaz, Sol Torrel, Dr. Robert Erck and Dr. Cinta Lorenzo.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez, miembro de comité tutorial, quien a través de las discusiones de resultados me colaboró durante el desarrollo de mi tesis.

A los técnicos académicos del IIIM de la UNAM, en especial a Adriana Tejeda por su colaboración en todas las pruebas de XRD que realicé, a Lázaro Huerta por su amistad y apoyo en la realización de las pruebas de XPS, a Omar Novelo por las mediciones en el SEM y a Hermilo Zarco por toda la ayuda brindada con la electrónica de los equipos.

Al técnico académico del Instituto de Física de la UNAM, Señor Roberto Hernández, por la colaboración técnica con las mediciones de TEM.

A los operarios del taller de máquinas herramientas del IIM quienes me colaboraron con la fabricación de diferentes dispositivos, en especial a Miguel Pineda, Adrián Gallardo, César González y Sergio Serrano.

A los técnicos académicos Oscar Solís, Enrique Torres y Carlos Ornelas del Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., quienes me colaboraron con la preparación y medición de muestras en FIB, TEM y XRD.

A mis compañeros del laboratorio José Luis, Roberto, Osmary, Víctor, Dagoberto, Johans, Zeuz, Lizeth, Tania, Fermín, Marco, Ernesto y Betty. Gracias por su colaboración y compañía durante estos años.

Al Dr. Gonzalo Galicia, quien me brindó la oportunidad de usar los equipos a su cargo para la realización de algunas de las pruebas electroquímicas.

A mis grandes amigos, Profesores Luis y Julio Cepeda quienes, desde que los conozco, me enseñaron que podía hacer todo lo que quisiera aprovechando todas mis capacidades y siempre me motivaron para que buscara las oportunidades y realizara mis estudios de posgrado.

A los Doctores Diego Esquivel y Eduardo Low quienes, hace más de diez años me hicieron ver que yo tenía las capacidades para hacer un doctorado.

A mis amigos de Colombia, Sebastián Calderón, Carlos Garzón, Marco Duarte, Luis Bernardo Monroy y Alba Mercedes Beltrán quienes me motivaron todo el tiempo para realizar este doctorado.

Al amigo y profesor Jhon Jairo Olaya, quien me presentó las oportunidades para la realización de este doctorado en México.

A los proyectos DGAPA IN103910 de la UNAM, con el cual se financió en parte este proyecto.

A todos aquellos que trabajan incansablemente, buscando las explicaciones a lo que aún no entendemos o conocemos, construyendo lo que llamamos CIENCIA.

CONTENIDO

CONTENIDO	i
LISTA DE TABLAS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vii
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	3
CAPÍTULO I.....	5
1 INTRODUCCIÓN	5
1.1 RESUMEN CAPITULAR.....	9
1.2 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	10
1.3 JUSTIFICACIÓN	10
1.4 OBJETIVOS.....	10
1.4.1 Objetivo General.....	10
1.4.2 Objetivos Específicos.....	10
1.5 HIPÓTESIS.....	11
1.6 ANTECEDENTES	11
1.7 ORIGINALIDAD	15
CAPÍTULO II.....	17
2 MARCO TEÓRICO.....	17
2.1 NANOCOMPOSITOS	17
2.2 NITRUROS METALICOS DE TRANSICIÓN CON LOS QUE SE FORMA EL NANOCOMPOSITO	19
2.3 SPUTTERING.....	21
2.3.1 Consideraciones físicas	22
2.3.2 Sputtering asistido magnéticamente.....	24
2.3.3 Ventajas.....	27
2.3.4 Desventajas.....	28
2.3.5 Aplicaciones	28
2.4 SPUTTERING REACTIVO	29

2.5	MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE NITRUROS METÁLICOS	30
2.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	33
2.6.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	33
2.6.1.1	Difracción de rayos X (XRD).....	33
2.6.1.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	36
2.6.2	CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA	37
2.6.2.1	Espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos-X (XPS).....	37
2.6.3	CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA.....	38
2.6.3.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
2.6.3.2	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	40
2.6.3.3	Microscopía de efecto túnel (STM).....	41
2.6.4	CARACTERIZACIÓN DE LA DUREZA USANDO NANOINDENTACION	42
2.6.5	CARACTERIZACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSION	47
2.6.5.1	Pruebas de corrosión con polarización DC.....	47
2.6.5.2	Pruebas electroquímicas usando espectroscopía de impedancias EIS	51
2.6.6	CARACTERIZACIÓN DE LA ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS	54
2.6.7	CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS POR ELIPSOMETRÍA.....	55
2.6.8	CARACTERIZACIÓN DE LOS ESFUERZOS RESIDUALES.....	60
2.6.8.1	Método de Stoney	60
2.6.8.2	Método de XRD y $\text{Sen}^2\Psi$	61
CAPÍTULO III.....		65
3	METODOLOGÍA.....	65
3.1	SISTEMA DE SPUTTERING UTILIZADO	66
3.2	SUSTRATOS UTILIZADOS.....	71
3.3	DEPÓSITO DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	71
3.3.1	Procedimiento para hacer los depósitos de los recubrimientos.....	71
3.3.2	Optimización de los depósitos de NbN y TaN.....	73
3.3.3	Recubrimientos de Nb-N-Si y de Ta-N-Si.....	75
3.4	CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	76
3.4.1	Espesor de los recubrimientos	76
3.4.2	Estructura por difracción de rayos X.	77

3.4.3	Análisis de la composición química.....	78
3.4.4	Propiedades Mecánicas.....	78
3.4.5	Corrosión.....	79
3.4.6	Propiedades Ópticas.....	81
3.4.7	Esfuerzos residuales por método de Stoney.....	82
3.4.8	Esfuerzos residuales por método de $\text{Sen}^2\psi$	82
3.4.9	Morfología obtenida por microscopia de efecto túnel (STM).....	84
3.4.10	Imágenes de la superficie obtenidas por SEM y TEM.....	85
3.4.11	Adherencia de los recubrimientos usando prueba de rayado.....	86
CAPÍTULO IV.....		87
4	RESULTADOS.....	87
4.1	OPTIMIZACION DE LOS NITRUROS METALICOS.....	87
4.1.1	RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE NIOBIO.....	87
4.1.2	RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE TANTALIO.....	95
4.2	DEPOSITO DE LOS RECUBRIMIENTOS DE Nb-N-Si y Ta-N-Si.....	99
4.3	COMPOSICION QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	101
4.3.1	Recubrimientos de Nb-N-Si.....	101
4.3.2	Recubrimientos de Ta-N-Si.....	103
4.4	MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	105
4.4.1	Recubrimientos de Nb-N-Si.....	105
4.4.2	Recubrimientos de Ta-N-Si.....	108
4.5	DUREZA Y MODULO ELÁSTICO DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	110
4.5.1	Recubrimientos de Nb-N-Si.....	110
4.5.2	Recubrimientos de Ta-N-Si.....	112
4.6	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	115
4.6.1	Recubrimientos de Nb-N-Si.....	115
4.6.1.1	Evaluación electroquímica con técnicas de corriente directa D.C...	115
4.6.1.2	Evaluación con espectroscopía de impedancias electroquímica EIS.	123
4.6.2	Recubrimientos de Ta-N-Si.....	129
4.6.2.1	Evaluación electroquímica con técnicas de corriente directa D.C...	129
4.6.2.2	Evaluación con espectroscopia de impedancias electroquímica EIS.	136
4.7	PROPIEDADES OPTICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	140

4.7.1	Recubrimientos de Nb-N-Si.....	140
4.7.2	Recubrimientos de Ta-N-Si.....	143
4.8	ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	146
4.9	MORFOLOGIA DE LOS RECUBRIMIENTOS	149
4.9.1	Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de transmisión.....	149
4.9.2	Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido FE-SEM...	152
4.9.3	Morfología estudiada por microscopia de efecto túnel.....	153
4.10	ESFUERZOS RESIDUALES EN LOS RECUBRIMIENTOS	158
4.11	Esfuerzos residuales calculados por el método de Stoney	158
4.12	Esfuerzos residuales obtenidos por el método de $\text{sen}^2\Psi$	160
CAPÍTULO V		167
5	MODELO PARA EXPLICAR LA ARQUITECTURA DE LOS NANOCOMPUESTOS BASADOS EN NITRURAS METÁLICAS Y NITRURO DE SILICIO	167
5.1	APLICACIÓN DEL MODELO EN EL SISTEMA Ta-N-Si.....	177
CAPÍTULO VI.....		179
6	DISCUSIÓN.....	179
6.1	Microestructura de los recubrimientos	179
6.2	Propiedades Mecánicas de los recubrimientos	180
6.3	Resistencia a la corrosión de los recubrimientos	181
6.4	Observaciones en microscopio de las muestras.....	183
CAPÍTULO VI.....		185
7	CONCLUSIONES.....	185
ANEXOS.....		187
ANEXO A. PRODUCCION ACADEMICA		187
Artículos Publicados		187
Artículos publicados en memorias de conferencias		187
Estancia realizada		188
Trabajos presentados en conferencias		188
REFERENCIAS		193

LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1. Rendimiento de sputtering de diferentes blancos en diferentes gases inertes [66].....	23
Tabla 2-2. Elementos de circuitos utilizados para los circuitos equivalentes.....	53
Tabla 3-1. Condiciones de depósito usadas en la optimización del flujo de gases para el NbN.....	74
Tabla 3-2. Condiciones de depósito usadas en la optimización de la potencia para el NbN.....	74
Tabla 3-3. Condiciones de depósito usadas en la optimización de la presión de trabajo para NbN.....	75
Tabla 3-4. Condiciones de depósito usadas en la optimización para el TaN.....	75
Tabla 4-1. Composición de los recubrimientos en la optimización de flujos.....	89
Tabla 4-2. Valores de dureza encontrados en los recubrimientos en la optimización de flujos.....	91
Tabla 4-3. Valores de dureza encontrados en los recubrimientos en la optimización de potencia.....	93
Tabla 4-4. Valores de dureza encontrados en los recubrimientos en la optimización de potencia.....	94
Tabla 4-5. Valores de dureza encontrados en los recubrimientos en la optimización de flujos.....	97
Tabla 4-6. Composición de los recubrimientos de TaN en la optimización de flujos ...	98
Tabla 4-7. Composición de los recubrimientos de Nb-N-Si.....	102
Tabla 4-8. Composición de los recubrimientos de Ta-N-Si.....	104
Tabla 4-9. Datos de la estructura cristalina de los recubrimientos de Nb-N-Si.....	106
Tabla 4-10. Datos de la estructura cristalina de los recubrimientos de Ta-N-Si.....	109
Tabla 4-11. Dureza de los diferentes recubrimientos de Nb-N-Si.....	111
Tabla 4-12. Dureza de los diferentes recubrimientos de Ta-N-Si.....	113
Tabla 4-13. Resultados del análisis de Tafel para las películas de Nb-N-Si.....	120

Tabla 4-14. Resultados del análisis de Rp y factor de porosidad	122
Tabla 4-15. Resultados del análisis de EIS simulado con el circuito equivalente.....	126
Tabla 4-16. Resultados del análisis de Tafel para las películas de Ta-N-Si	132
Tabla 4-17. Resultados del análisis de Rp y factor de porosidad	134
Tabla 4-18. Resultados del análisis de EIS simulado con el circuito equivalente.....	138
Tabla 4-19. Parámetros del modelo de Drude-Lorentz obtenidos por elipsometría.	141
Tabla 4-20. Resistividad obtenida por elipsometría	142
Tabla 4-21. Parámetros del modelo de Drude-Lorentz obtenidos por elipsometría.	144
Tabla 4-22. Resistividad obtenida por elipsometría	145
Tabla 4-23. Rugosidad de los recubrimientos de Nb-N-Si.....	155
Tabla 4-24. Rugosidad de los recubrimientos de Ta-N-Si.....	157
Tabla 4-25. Esfuerzos residuales de los recubrimientos de Nb-N-Si y NbN.....	159
Tabla 4-26. Esfuerzos residuales de los recubrimientos de Ta-N-Si y TaN.....	160
Tabla 4-27. Distancia interplanar libre de esfuerzos d_0 para la dirección (200) del Nb-N-Si.....	161
Tabla 4-28. Distancia interplanar libre de esfuerzos d_0 para la dirección (200) del Ta-N-Si.....	162
Tabla 5-1. Cobertura de nitruro de silicio para los recubrimientos de Nb-N-Si	175

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Herramientas de corte recubiertas con TiN [2].....	5
Figura 1-2. A la izquierda, estructura de nitruro metálico. A la derecha, esquema del nanocompuesto que sella los límites de grano con una matriz amorfa.....	7
Figura 1-3. Nanocompuesto basado en nanocristales de TiN recubiertos por una monocapa amorfa de SiNx.	12
Figura 2-1. Diferentes estructuras de los materiales nanoestructurados.	17
Figura 2-2. Ejemplo de la relación de Hall-Petch para el Ni preparado por electrodeposición [47].	18
Figura 2-3. Estructura cristalina de NbN y TaN.	20
Figura 2-4. Configuración básica del sistema de sputtering.....	22
Figura 2-5. Rendimiento de sputtering para el Si, Nb y Ta en función de la energía del ion.....	23
Figura 2-6. Rendimiento de sputtering en función del ángulo de incidencia [66].....	24
Figura 2-7. Magnetron cilíndrico [66]	25
Figura 2-8. Magnetron plano [66]	25
Figura 2-9. Magnetron balanceado y desbalanceado [66].....	25
Figura 2-10. Magnetron balanceado y desbalanceado tipo 1 y 2 [67].....	26
Figura 2-11. Modelos de microestructura de un recubrimiento representada por el modelo de zonas (SZM) [73]. (a) En función de la temperatura homogénea, (b) Influencia de la temperatura homogénea y la presión de depósito y (c) Influencia de la polarización y la temperatura homogénea.....	32
Figura 2-12. Representación esquemática de la difracción de rayos X.....	34
Figura 2-13. Difractograma obtenido para el acero AISI 316L.....	35
Figura 2-14. Espectro de XPS del Nb-N-Si.....	38
Figura 2-15. Elementos principales de un SEM.....	39
Figura 2-16. Radiaciones presentes en el SEM	39
Figura 2-17. Esquema de la microscopía de fuerza atómica [76].....	40

Figura 2-18. Esquema de la microscopía de efecto túnel [77].....	42
Figura 2-19. Esquema del nanoindentador Berkovich.....	43
Figura 2-20. Esquema de las curvas esfuerzo deformación, nanoindentación y el perfil de la huella luego de la indentación.....	44
Figura 2-21. Representación esquemática del perfil de deformaciones sobre la muestra en el proceso de indentación.....	44
Figura 2-22. Esquema de la curva carga-desplazamiento	45
Figura 2-23. Curva de polarización y ajuste de Tafel.....	48
Figura 2-24. Método de la resistencia a la polarización.....	49
Figura 2-25. Diagrama de Nyquist de una prueba de EIS	52
Figura 2-26. Diagrama de Bode de una prueba de EIS.....	53
Figura 2-27. Circuito Eléctrico Equivalente para un recubrimiento	54
Figura 2-28. Esquema de la prueba de rayado.	55
Figura 2-29. Imágenes de una prueba de rayado.	55
Figura 2-30. Componentes básicos del elipsómetro	56
Figura 2-31. Esquemización de la forma como cambia la polarización de la luz al incidir sobre un material.....	57
Figura 2-32. Índice de refracción del material.....	58
Figura 2-33. Modelo para película delgada sobre sustrato	59
Figura 2-34. Deformación del sustrato debida a los esfuerzos internos.....	61
Figura 2-35. Deformación del sustrato debida a los esfuerzos internos.....	62
Figura 2-36. Datos obtenidos por el método de $\text{Sen}^2\psi$	63
Figura 3-1. Proceso de producción y caracterización de los recubrimientos.	65
Figura 3-2. Cámara de vacío del sistema de sputtering	66
Figura 3-3. Plano de la cámara de vacío del sistema de sputtering.....	67
Figura 3-4. Magnetron cilíndrico utilizado.....	67
Figura 3-5. Instrumentos usados para medir la presión en el sistema.....	68
Figura 3-6. Calentador diseñado para aplicar temperatura a los sustratos.....	69
Figura 3-7. Atravesadores eléctrico y de termopares.....	69
Figura 3-8. Fotografías del sistema ensamblado.	70
Figura 3-9. Fotografía del plasma depositando el recubrimiento.....	72

Figura 3-10. Perfilómetro Dektak 150 y ejemplo de escalón para medir el espesor.....	77
Figura 3-11. Sistema de nanoindentación	78
Figura 3-12. Esquema de la celda de corrosión.....	80
Figura 3-13. Elipsómetro de longitud de onda variable	81
Figura 3-14. Esquema del modelo del recubrimiento	82
Figura 3-15. Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-220FS de emisión de campo utilizado	85
Figura 3-16. Equipo de prueba de rayado utilizado	86
Figura 4-1. Espectro (survey) de XPS para el recubrimiento con flujo 6/14 de N ₂ /Ar	88
Figura 4-2. Espectro de alta resolución de XPS para el recubrimiento con flujo 6/14 de N ₂ /Ar.....	88
Figura 4-3. Razón atómica de Nb/N en función del flujo de N ₂	89
Figura 4-4. Espectros de XRD para los diferentes flujos de N ₂	90
Figura 4-5. Dureza para las diferentes razones de flujo usadas en el NbN	91
Figura 4-6. Espectros de XRD para las diferentes potencias utilizadas.....	92
Figura 4-7. Dureza para las diferentes potencias usadas en el recubrimiento de NbN	93
Figura 4-8. Espectros de XRD para las diferentes presiones de depósito utilizadas	94
Figura 4-9. Dureza de los recubrimientos en función de la presión de depósito	95
Figura 4-10. Dureza de los recubrimientos de TaN en función del flujo de nitrógeno .	96
Figura 4-11. Espectro de alta resolución de XPS para la película de TaN con flujo de 6/14 N ₂ /Ar	97
Figura 4-12. Espectros del nitruro de tantalio XRD para los diferentes flujos de N ₂	98
Figura 4-13. Espesor de las películas en función de la potencia aplicada en el blanco de Si.....	100
Figura 4-14. Espectro de alta resolución de XPS del Nb-N-Si preparado con 140W de Si.....	101
Figura 4-15. Composición de las películas de Nb-N-Si en función de la potencia del blanco de Si.....	102
Figura 4-16. Espectro de alta resolución de XPS del Ta-N-Si preparado con 220W de Si.	103

Figura 4-17. Composición de las películas de Ta-N-Si en función de la potencia del blanco de Si.....	104
Figura 4-18. Espectros de XRD de las películas de Nb-N-Si en función la concentración de Si.....	105
Figura 4-19. Tamaño de grano en función del contenido de Si para las películas de Nb-N-Si.....	107
Figura 4-20. Parámetro de red de en función del contenido de Si para las películas de Nb-N-Si.....	107
Figura 4-21. Espectros de XRD de las películas de Ta-N-Si en función la concentración de Si.....	108
Figura 4-22. Tamaño de grano en función del contenido de Si para las películas de Ta-N-Si.....	109
Figura 4-23. Parámetro de red de en función del contenido de Si para las películas de Ta-N-Si.....	110
Figura 4-24. Nanoindentación realizada a la película de Nb-N-Si con 5.4% de silicio	110
Figura 4-25. Dureza de las películas de Nb-N-Si en función del contenido de silicio .	111
Figura 4-26. Módulo Elástico de las películas de Nb-N-Si en función del contenido de silicio	112
Figura 4-27. Nanoindentación realizada a la película de Ta-N-Si con 5.4% de silicio	113
Figura 4-28. Dureza de las películas de Ta-N-Si en función del contenido de silicio ..	114
Figura 4-29. Módulo Elástico de las películas de Nb-N-Si en función del contenido de silicio	114
Figura 4-30. Curvas de polarización potenciodinámica para las películas de Nb-N-Si	116
Figura 4-31. Picadura en la película de Nb-N-Si con 1.2% at. de silicio.....	117
Figura 4-32. Picadura y delaminación en la película de NbN	118
Figura 4-33. Zona de Tafel en las curvas de polarización de las películas de Nb-N-Si	119
Figura 4-34. Densidad de corriente de corrosión de los recubrimientos de Nb-N-Si.	120
Figura 4-35. Potencial libre de corrosión de los recubrimientos de Nb-N-Si.....	121
Figura 4-36. Resistencia a la polarización de los recubrimientos de Nb-N-Si	122
Figura 4-37. Factor de porosidad de los recubrimientos de Nb-N-Si	123

Figura 4-38. Diagrama de Nyquist de las pruebas de EIS para los recubrimientos de Nb-N-Si.....	124
Figura 4-39. Diagrama de bode de $ Z $ para los recubrimientos de Nb-N-Si.....	125
Figura 4-40. Diagrama de bode del ángulo de fase para los recubrimientos de Nb-N-Si.....	126
Figura 4-41. Modelado del recubrimiento de Nb-N-Si con 5.4% atómico de Si.....	127
Figura 4-42. Resistencia a la polarización obtenida usando EIS.....	128
Figura 4-43. Capacitancia obtenida usando EIS.....	128
Figura 4-44. Curvas de polarización potenciodinámica para las películas de Ta-N-Si.....	129
Figura 4-45. Picadura en la película de Ta-N-Si con 5.4% at. de silicio.	130
Figura 4-46. Corrosión en la película de TaN.....	131
Figura 4-47. Zona de Tafel en las curvas de polarización de las películas de Ta-N-Si	132
Figura 4-48. Densidad de corriente de corrosión de los recubrimientos de Ta-N-Si .	133
Figura 4-49. Potencial libre de corrosión de los recubrimientos de Ta-N-Si.....	134
Figura 4-50. Resistencia a la polarización de los recubrimientos de Ta-N-Si.....	135
Figura 4-51. Factor de porosidad de los recubrimientos de Ta-N-Si.....	135
Figura 4-52. Diagrama de Nyquist de las pruebas de EIS para los recubrimientos de Ta-N-Si.....	136
Figura 4-53. Diagrama de bode de $ Z $ para los recubrimientos de Ta-N-Si.....	137
Figura 4-54. Diagrama de bode del ángulo de fase para los recubrimientos de Ta-N-Si.....	138
Figura 4-55. Resistencia a la polarización obtenida por EIS.....	139
Figura 4-56. Capacitancia obtenida del modelado de EIS.....	139
Figura 4-57. Ajuste de los resultados de elipsometría del recubrimiento de Nb-N-Si con 1% de Si.....	141
Figura 4-58. Constante dieléctrica real para cada uno de los recubrimientos de Nb-N-Si.....	142
Figura 4-59. Resistividad Óptica para los recubrimientos de Nb-N-Si.....	143
Figura 4-60. Ajuste de los resultados de elipsometría de Ta-N-Si con 5.4% de Si.....	144

Figura 4-61. Constante dieléctrica real para cada uno de los recubrimientos de Ta-N-Si	145
Figura 4-62. Resistividad Óptica para los recubrimientos de Ta-N-Si	146
Figura 4-63. Prueba de Rayado para la película de NbN, sin inclusión de silicio	147
Figura 4-64. Prueba de Rayado para la película de Nb-N-Si con 5.4% atómico de silicio	147
Figura 4-65. Prueba de Rayado para la película de TaN sin inclusión de silicio	147
Figura 4-66. Prueba de Rayado para la película de Ta-N-Si con 5.4% atómico de silicio	147
Figura 4-67. Preparación en el FIB de la película Nb-N-Si (5.4% at.) en sección transversal.....	149
Figura 4-68. Nb-N-Si (13.3% Si). Izquierda: modo STEM, Derecha: modo TEM.....	150
Figura 4-69. Nb-N-Si (5.4% Si). Izquierda: modo STEM, Derecha: modo TEM.....	150
Figura 4-70. Nb-N-Si (1% Si). Izquierda: modo STEM, Derecha: modo TEM	151
Figura 4-71. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la película Nb-N-Si (5.4% Si)	152
Figura 4-72. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la película Nb-N-Si (13.3% Si)	152
Figura 4-73. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la película Ta-N-Si (5.4% Si)	153
Figura 4-74. Imágenes de los recubrimientos de Nb-N-Si adquiridas por STM.....	154
Figura 4-75. Rugosidad para los recubrimientos de Nb-N-Si.....	155
Figura 4-76. Imágenes de los recubrimientos de Ta-N-Si adquiridas por STM.....	156
Figura 4-77. Rugosidad para los recubrimientos de Ta-N-Si	157
Figura 4-78. Medición de la curvatura del sustrato usando el perfilómetro, Nb-N-Si (4% Si).....	158
Figura 4-79. Esfuerzos residuales para las películas de Nb-N-Si y de NbN.....	159
Figura 4-80. Esfuerzos residuales para las películas de Ta-N-Si y de TaN	160
Figura 4-81. Distancia interplanar libre de esfuerzos d_0 para los recubrimientos.....	162
Figura 4-82. Medición de los 33 puntos para la película de Nb-N-Si con 7.4% de silicio	163

Figura 4-83. Medición de los 33 puntos para la película de Nb-N-Si con 7.4% de silicio	163
Figura 4-84. Esfuerzos en las direcciones x, y, z para los recubrimientos de Nb-N-Si	164
Figura 4-85. Esfuerzos en las direcciones x, y, z para los recubrimientos de Ta-N-Si	165
Figura 5-1. Resistividad Óptica de los recubrimientos de Nb-N-Si en función del contenido de Si.....	169
Figura 5-2. Celda unitaria FCC que forma los cristales de NbN.....	170
Figura 5-3. Porcentaje de silicio para una monocapa de SiNx en función del tamaño de cristal	173
Figura 5-4. Porcentaje de silicio para una monocapa de SiNx en función de 1/D.....	174
Figura 5-5. Datos experimentales superpuestos en la simulación.....	174
Figura 5-6. Cobertura calculada para los recubrimientos de Nb-N-Si.....	175
Figura 5-7. Dureza de los recubrimientos de Nb-N-Si en función de la Cobertura.....	176
Figura 5-8. Simulación para diferentes límites de solubilidad en el Ta-N-Si.....	177
Figura 6-1. Esquema del mecanismo de corrosión de las muestras.....	182
Figura 6-2. Picadura de la película de Nb-N-Si con 1.0% de Si.....	182
Figura 7-1. Mejora de la resistencia a la corrosión y la dureza de los recubrimientos	186

RESUMEN

En esta tesis se prepararon recubrimientos basados en la inclusión de silicio en dos diferentes nitruros metálicos, nitruro de niobio y nitruro de tantalio, para de esta manera obtener los sistemas de Nb-N-Si y Ta-N-Si. El objetivo de la presente investigación era producir recubrimientos de alta dureza que mejoraran la resistencia a la corrosión del acero.

Los recubrimientos, fueron preparados con la técnica de sputtering reactivo con magnetrón, usando dos magnetrones enfocados, uno para el blanco metálico (Nb o Ta) y el otro para el blanco de silicio, en una mezcla reactiva de nitrógeno y argón. Se prepararon recubrimientos con diferentes concentraciones de silicio, controlando la composición con la variación de la potencia en el blanco de silicio.

La composición química evaluada por la técnica de XPS, mostró la inclusión del silicio en cada uno de los recubrimientos, y que su contenido es una función lineal de la potencia usada. También se observó que el silicio se incorpora reemplazando los átomos del metal (Nb o Ta) en el recubrimiento.

Las propiedades microestructurales medidas por XRD mostraron recubrimientos cristalinos con la estructura FCC del nitruro metálico (NbN o TaN), a excepción de los recubrimientos con alto contenido de silicio que resultaron cuasi amorfos.

Por medio de la técnica de nanoindentación se obtuvieron las propiedades mecánicas de los recubrimientos, encontrando que para contenidos atómicos de silicio de alrededor de 5% se obtiene el máximo de dureza tanto en el Nb-N-Si como en el Ta-N-Si. Los recubrimientos preparados sobre acero, fueron ensayados por diferentes técnicas electroquímicas para evaluar su resistencia a la corrosión y se encontró que hay una mejora importante de la resistencia a la corrosión en comparación con los

nitruros metálicos de niobio y de tantalio. TEM, STM, SEM, Elipsometría fueron utilizadas para entender la microestructura de los recubrimientos, también se planteó un modelo matemático para explicar la estructura de estos materiales nanoestructurados.

La conclusión más importante de la presente investigaciones es que es posible diseñar materiales que cumplan con dos propiedades importantes mejorar la dureza y la resistencia a la corrosión de la superficie del acero.

ABSTRACT

In this work two different coatings based on metallic nitrides with silicon inclusions were prepared, niobium nitride and silicon nitride, to get the systems of Nb-N-Si and Ta-N-Si. The aim of this research was to produce coatings presenting both high hardness and improvement of the corrosion resistance on the steel.

The Nb-N-Si and Ta-N-Si coatings were deposited using a reactive dual magnetron sputtering system, using two targets, one metallic target (Nb or Ta) and a silicon target, in a reactive mixture of gases (argon and nitrogen). Coatings with different concentrations of silicon were grown, which was controlled by varying the RF-power applied on the silicon target.

The chemical composition was evaluated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), showing that the silicon content in the films follows a linear correlation with the applied power. The XPS technique showed that silicon was incorporated replacing metal atoms (Nb or Ta) on the coating, without changing the nitrogen content.

The microstructural properties, measured using X-ray diffraction, showed the growth of crystalline coatings presenting the FCC phase of the metallic nitrides (NbN or TaN), except the coating with the highest content of silicon, which showed an amorphous structure.

The hardness was obtained using the nanoindentation technique, finding a maximum in the hardness for samples containing about 5 atomic percent of silicon for both coatings. The corrosion resistance of the coatings was evaluated using different electrochemical techniques for coatings deposited on steel substrates. The results showed a good improvement of the corrosion resistance in comparison to both the bare substrate and the metal nitride coating without silicon.

In order to visualize the coating microstructure, different techniques were tried, such as TEM, STM, SEM and ellipsometric spectroscopy. Finally, using the information obtained from the different characterization techniques, an empirical model was proposed to explain the variations in the coating structure as a function of the Si content.

The most important conclusion of this research was that it was possible to design coatings presenting both properties; corrosion resistance and high hardness.

CAPÍTULO I

1 INTRODUCCIÓN

El uso de los recubrimientos duros en la industria abarca muchas aplicaciones, y durante los últimos años se han logrado avances importantes a nivel científico y tecnológico en esta área. El uso extensivo del depósito de recubrimientos por la técnica de sputtering comenzó en los años setenta con la invención del magnetrón, desde entonces son cada día más las aplicaciones, como los recubrimientos de carburo de tungsteno, los recubrimientos resistentes a la corrosión y hasta los recubrimientos para fines decorativos. En particular, los recubrimientos duros cerámicos tales como TiN, TiAlN, NbN y CrN, entre otros, poseen propiedades mecánicas que pueden mejorar el desempeño e incrementar la vida útil de las herramientas de corte [1]. También existe la necesidad de encontrar recubrimientos que permitan que las herramientas de corte funcionen sin lubricación debido a que los lubricantes utilizados son contaminantes y costosos; es decir se producen recubrimientos con propiedades de lubricantes sólidos o bajo coeficiente de fricción.



Figura 1-1. Herramientas de corte recubiertas con TiN [2]

Los recubrimientos depositados por las técnicas de PVD (Depósito por evaporación física) se caracterizan por tener una estructura columnar, la cual deja micro-poros o espacios inter-columnares que pueden causar problemas de corrosión durante su aplicación en ambientes que degradan el material a recubrir; lo anterior reduce la vida útil de las herramientas o piezas recubiertas [3-7]. Por estas razones se ha incrementado la demanda de procesos ecológicamente amigables para producir recubrimientos que ofrezcan una protección adecuada para dar resistencia a la corrosión y al desgaste a los materiales a recubrir[8].

Hace algunos años, se estaba llegando al límite de la capacidad para seguir incrementando la resistencia al desgaste y corrosión mediante nitruros metálicos y otros recubrimientos en forma de monocapa, debido a esto se realizaron estudios en donde se encontró que las multicapas podrían ser una buena manera de superar ese límite. En general, las multicapas mejoran las propiedades de dureza y resistencia a la fractura; esto se ha visto en recubrimientos multicapa de metal/cerámico como el caso de Ti/TiN [9, 10], y en sistemas cerámico/cerámico como en el caso de TiN/NbN [11-13]. Con el uso de multicapas se pueden combinar las mejores propiedades de diferentes materiales para producir un solo recubrimiento con propiedades superiores. Como explicación a la mejora en las propiedades usando multicapas se tiene que en la pequeña escala de las multicapas la interacción de la interfase es un factor importante y el material se comporta de diferente manera a sus contrapartes en volumen o monocapa con mayor espesor [14]. En las multicapas las interfases impiden el desplazamiento de las dislocaciones que son las que permiten la deformación plástica de los materiales, además, bloquean la propagación de microgrietas que son las responsables de la fractura de los cerámicos [15]. En las multicapas, la continua renucleación de cada capa permite disminuir el número de poros, por ello, las multicapas darían una resistencia a la corrosión superior a la que proporcionan los recubrimientos monocapa [16].

El problema de las multicapas es que para lograr estas propiedades, las condiciones de crecimiento son muy complicadas de controlar, ya que se necesitan interfases

perfectas sin difusión entre ellas y que estas no generen deformaciones de las redes cristalinas. Los desarrollos más recientes están enfocados en el estudio de recubrimientos basados en nanocompuestos para lograr un mayor aumento en la dureza, resistencia al desgaste, baja fricción y resistencia a la corrosión. Los nanocompuestos han demostrado características mejores a los recubrimientos convencionales e incluso a las multicapas. Estos materiales consisten de una distribución uniforme de nanopartículas contenidas en una matriz de otro material fuertemente enlazado con enlaces covalentes y generalmente amorfo. Al ser amorfo no se inducen esfuerzos en la red de nanocrystal. Con los nanocompuestos se ha llegado a durezas superiores a los 70 GPa, con tamaños de grano de las nanopartículas menores a 10 nm, recubiertos con una capa de la fase amorfa de solamente unas cuantas monocapas atómicas. Para cristales de este tamaño no es posible establecer redes de dislocaciones y la deformación ocurre únicamente por el deslizamiento de los granos dentro de la matriz amorfa [17-19].

Este mecanismo de deformación requiere mayor energía, por lo cual los recubrimientos son más duros. En algunos casos la fase amorfa puede actuar como un autolubricante para aumentar la deformabilidad elástica o como barrera de difusión para mejorar la estabilidad térmica, por lo que la inclusión de la fase amorfa puede mejorar las propiedades de estos recubrimientos.

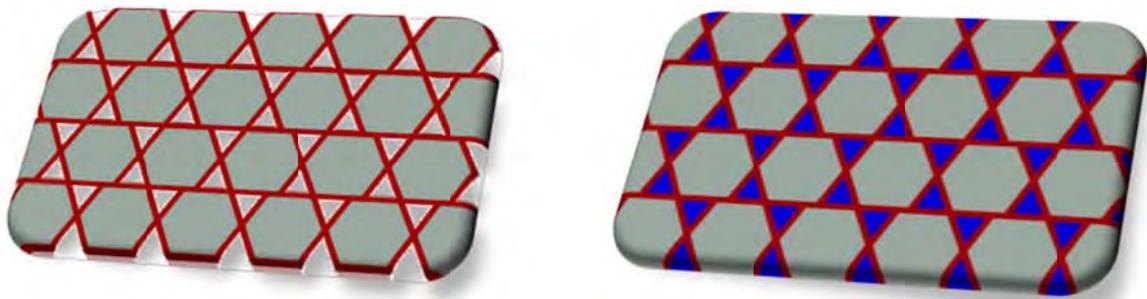


Figura 1-2. A la izquierda, estructura de nitruro metálico. A la derecha, esquema del nanocompuesto que sella los límites de grano con una matriz amorfa.

El más estudiado de este tipo de recubrimientos en forma de nanocompuesto es el nc-TiN/a-SiN_x, que consiste de nanocristales de nitruro de titanio embebidos en una

matriz amorfa de nitruro de silicio; para este nanocompuesto diferentes autores han reportado durezas superiores a los 50 GPa y la explicación del endurecimiento ha sido el mecanismo de nanocompuesto explicado anteriormente [19-21].

Otros recubrimientos basados en nitruros metálicos como el nitruro de niobio (NbN) y el nitruro de tantalio (TaN) presentan alta dureza [22-30]. Sin embargo en forma de monocapas, a pesar de ser recubrimientos cerámicos, pueden presentar una baja protección frente a la corrosión, debido a su delaminación severa[31, 32]. La hipótesis del presente trabajo es que al prepararlos en forma de nanocompuestos, nc-NbN/a-SiNx y nc-TaN/a-SiNx utilizando metodologías similares a las del nanocompuesto basado en nitruro de titanio, se logre un aumento simultáneo de la dureza y de la resistencia a la corrosión debido al selle de los poros con la inclusión de esta fase amorfa de nitruro de silicio.

De modo que la presente investigación tiene como objetivo la preparación y evaluación de la dureza y resistencia a la corrosión de dos tipos de recubrimientos nanoestructurados en forma de nanocompuesto basados en TaN y NbN con la inclusión de una fase amorfa de nitruro de silicio, preparando dichos recubrimientos por la técnica de sputtering reactivo con doble magnetrón.

Debido a que la microestructura y la composición son factores que influyen directamente en las propiedades de los nanocompuestos, ambos materiales se depositaron bajo diferentes condiciones de depósito, variando el contenido de silicio en un intervalo amplio y cada uno de estos fue caracterizando por diferentes técnicas para obtener sus propiedades físicas, microestructurales y de corrosión.

Usando los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones se buscó también encontrar explicaciones a los mecanismos que intervienen en el cambio de las propiedades de dureza y resistencia a la corrosión del nanocompuesto.

1.1 RESUMEN CAPITULAR

Para ayuda del lector, se presenta a continuación un resumen de la organización este documento.

En el capítulo 1 se presentan los antecedentes encontrados en la literatura científica, para presentar el estado actual de los estudios sobre la preparación de los nanocompuestos basados en nitruros metálicos embebidos en una matriz amorfa de nitruro de silicio. En este mismo capítulo se plantea el problema de investigación, su justificación y los objetivos del presente estudio.

En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos de los materiales nanoestructurados, de la técnica de sputtering y de las técnicas de caracterización de materiales utilizadas en el presente trabajo.

En el capítulo 3 se describe el desarrollo experimental, explicando la metodología de producción y caracterización de las propiedades físicas, microestructurales y de corrosión de los recubrimientos.

En el capítulo 4 se presentan los resultados de los experimentos realizados. Se presenta en forma detallada la influencia de las condiciones de depósito y en particular del contenido de silicio en las propiedades de los recubrimientos nanocompuestos.

En el capítulo 5 se desarrolla y propone un modelo para explicar el cambio en la estructura del recubrimiento nanocompuesto en función del contenido de silicio.

En el capítulo 6 se presenta la discusión general de los resultados, tratando de dar a éstos, posibles explicaciones.

Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones más importantes obtenidas en este trabajo.

1.2 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

Con lo anterior el problema de investigación de la presente tesis fue definido de la siguiente manera:

Modificar la superficie del acero mediante el depósito de un recubrimiento nanocompuesto de nitruro metálico contenido en una matriz de material amorfo, que se espera cumpla dos funciones: aumentar la resistencia a la corrosión del acero y mejorar su dureza.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Se han estudiado y preparado por mucho tiempo los materiales duros y superduros para recubrir herramientas, pero aún se busca el material que además de una alta dureza tenga al mismo tiempo una buena resistencia a la corrosión.

En nitruro de niobio y nitruro de tantalio poseen una alta dureza, y son buenos candidatos para preparar nanocompuestos que mejoren sus propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión que ofrecen al acero.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo General

Producir y caracterizar recubrimientos nanocompuestos de nc-NbN/a-SiNx y nc-TaN/a-SiNx por la técnica de sputtering reactivo con magnetrón.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Establecer las condiciones experimentales para producir nanocompuestos de nc-NbN/a-SiNx y nc-TaN/a-SiNx por la técnica de sputtering reactivo con magnetrón con la capacidad de controlar y variar el tamaño de los nanocristales.
- Medir la dureza y modulo elástico de los nanocompuestos preparados

- Hacer depósitos de recubrimientos de los nanocompuestos sobre el acero inoxidable austenítico y acero AISI M2.
- Medir su resistencia a la corrosión mediante pruebas electroquímicas.
- Medir sus propiedades físicas y microestructurales.

1.5 HIPÓTESIS

Los recubrimientos nanocompuestos basados en nanocristales de nitruros metálicos embebidos en una matriz amorfa presentan mejores propiedades de dureza y resistencia a la corrosión que los nitruros metálicos de los que se parte.

1.6 ANTECEDENTES

Dentro de los avances recientes con la utilización de recubrimientos nanocompuestos encontramos muchos trabajos en donde combinan diversos materiales de la forma cerámico/cerámico para obtener mejores propiedades de dureza y baja fricción, a continuación se presentan algunos antecedentes que son relevantes para el presente estudio.

Unos de los antecedentes más importantes y que es gran parte de la motivación del presente estudio es el trabajo realizado por Veprek y colaboradores [14, 33], en donde han preparado recubrimientos nanocompuestos con durezas reportadas de 105 GPa, combinando nanopartículas de TiN en una matriz de nitruro de silicio amorfo nc-TiN/a-SiNx. Veprek explicó posteriormente que la arquitectura de estos nanocompuestos está basada en el concepto de descomposición espinodal, en donde el silicio que no es soluble dentro del nitruro metálico, cuando alcanza una composición predeterminada es segregado formando una monocapa amorfa de nitruro de silicio que cubre la superficie del nanocristal, separando un cristal de otro y haciendo que el mecanismo de deformación sea dado por el movimiento de los cristales dentro de la matriz amorfa [19]. Veprek posteriormente explica que para alcanzar altos valores de dureza es necesaria una atmosfera bastante limpia de

oxígeno, la cual él pudo lograr en su sistema de depósito basado en evaporación química asistido por plasmas PE-CVD [18].

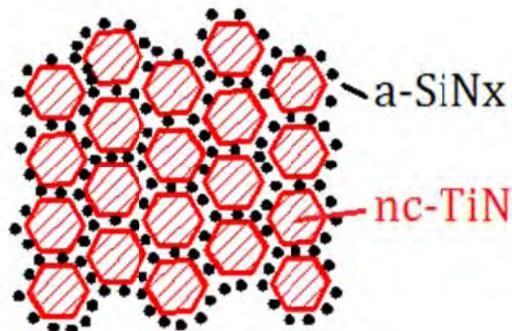


Figura 1-3. Nanocompuesto basado en nanocristales de TiN recubiertos por una monocapa amorfa de SiNx.

Algunos científicos que investigaron el mismo material, buscaron obtener los mismos resultados que Veprék pero no tuvieron éxito; es el ejemplo de Musil y colaboradores [34] que tan solo obtienen 50 GPa de dureza para el mismo tipo de material preparado con la técnica de PE-CVD. Otros casos en donde no se consiguió reproducir los resultados de Veprék son, el de Lee y colaboradores [24], que obtienen valores máximos de 40 GPa al depositar el compuesto Ti-Si-N con la misma técnica de PE-CVD, y el de Meng y colaboradores que tan solo obtienen 32 GPa produciendo el material de la misma forma [35].

Esta controversia en los valores medidos de Dureza, ha sido parcialmente explicada como un problema metodológico en la determinación de la dureza basada en las técnicas de indentación. El mismo Veprék [36] ha analizado las curvas de nanoindentación originales comparando dos modelos; el modelo antiguo de Doerner y Nix [37] con el cual se obtuvieron valores de 105 GPa y el actual método corregido por Oliver y Pharr [38]. El método antiguo hacía el cálculo haciendo pasar una recta por los datos en el 30% superior de la curva de descarga, mientras que el método corregido por Oliver y Pharr ajusta la curva de descarga con un ajuste de ley de potencias. Con el nuevo método el valor de dureza es alrededor de los 60 GPa. En el mismo trabajo toman nuevas muestras preparadas por la técnica de sputtering con magnetrón, y obtienen mediciones de 39 GPa con el método de Oliver y Pharr,

12

medidas que corroboran usando el microscopio de fuerza atómica, haciendo mediciones del área dejada por el indentador sobre la muestra y calculando de esta manera la dureza. Veprek explica que la presencia de oxígeno disminuye la dureza y que por lo tanto sus muestras originales perdieron la ultra-dureza al estar guardadas mucho tiempo.

En el presente año (2012) Fischer-Cripps publicó un artículo [39] en donde presenta los errores de las mediciones iniciales de Veprek, tomando fotografías de indentaciones obtenidas por microscopía electrónica de transmisión y publicadas en los primeros artículos. Fischer-Cripps calculó los valores reales para este nanocompuesto y al compararlos con los resultados concluyó que, los valores de dureza estaban sobre estimados por un factor de 2. A pesar de estas discrepancias, no cabe duda de que la propuesta de un nanocompuesto basado en nanocristales duros en una matriz amorfa puede producir materiales ultraduros al lograrse una nanoestructura específica.

Con respecto a nanocompuestos preparados por la técnica de sputtering con magnetron y no con PE-CVD, Rebuta y colaboradores [21] prepararon recubrimientos duros de TiN con incorporación de Si con la técnica de sputtering con magnetron desbalanceado, encontraron una alta dureza de 45 GPa con la incorporación de entre 4 y 10% de átomos de Silicio, pero no tienen evidencia de que el silicio se hubiera incorporado como una matriz amorfa de SiNx.

Con la técnica de sputtering con magnetron, Procházka y colaboradores [18] encuentran durezas de 45 GPa para el nanocompuesto de nc-TiN/a-Si₃N₄, demostrando además que bajo ciertas condiciones existe la matriz amorfa de nitruro de silicio. También concluyen que las impurezas o tan solo una inclusión de tan solo el 0.5% atómico de oxígeno limita la dureza de estos recubrimientos a 35 GPa.

Barshilia y colaboradores [20] prepararon, por la técnica de sputtering con magnetron desbalanceado, el mismo nanocompuesto y con un porcentaje atómico de silicio del 12% logran encontrar un recubrimiento ultra-duro con una dureza de 52 GPa.

Con los trabajos anteriores en donde producen nanocompuestos de nc-TiN/a-SiN_x, se demuestra que el recubrimiento nanocompuesto mejora la dureza de las superficies, siendo muy importante la cantidad de silicio incorporada y el grado de pureza del ambiente durante la preparación.

Desde el punto de vista de resistencia a la corrosión ha habido estudios que evalúan el desempeño de recubrimientos basados en nanocompuestos, un ejemplo es el de Chang y colaboradores [40], quienes estudiaron la resistencia a la corrosión de películas de Ti-Si-N preparadas por la técnica de arco catódico, usando un blanco compuesto de TiSi, concluyendo que la incorporación de silicio en el nitruro de titanio no solo mejora sus propiedades mecánicas, sino también la resistencia a la corrosión.

Cui y colaboradores [41], evaluaron la resistencia a la corrosión en medios fisiológicos del nanocompuesto basado en Zr-Si-N, preparado por la técnica de sputtering con magnetrón; y concluyeron que con un contenido de silicio de 8.32% atómico se obtiene una mejora de la resistencia a la corrosión, en comparación con el sustrato de Ti utilizado.

También existen antecedentes de la preparación de este tipo de nanocompuestos pero basados en NbN y TaN

Benkahoul y colaboradores [42] estudiaron el efecto de la incorporación de silicio en la preparación del nitruro de niobio por sputtering con magnetrón y encontraron que el máximo de dureza posible era de 34 GPa con un 5% atómico de silicio. Este valor de dureza es menor que el del recubrimiento de nitruro de niobio sin inclusión de silicio, encontrado por Rodil y colaboradores [26, 28] que está por encima de los 35 GPa.

Wang y colaboradores [43] estudiaron el recubrimiento basado en Nb-N-Si, y concluyeron que cambiando el voltaje bias en el proceso se pueden obtener diferentes fases en los cristales de nitruro de niobio y variar la composición, sus valores máximos de dureza estuvieron alrededor de 29 GPa.

Dong y colaboradores [44] depositaron películas de Nb-N-Si utilizando la técnica de sputtering con magnetrón, en una atmósfera de Ar, N₂ y SiH₄. En su trabajo concluyeron que con una concentración de 3.4% atómico de Si, obtienen la máxima dureza para este nanocompuesto con un valor de 53 GPa.

Chung y colabores [45] estudiaron el comportamiento de los recubrimientos de Ta-N-Si preparados usando sputtering con magnetrón. Ellos obtuvieron durezas máximas de 16.4 GPa con una concentración de silicio del 3%.

Nah y colaboradores [46] prepararon recubrimientos de Ta-N-Si con la técnica de sputtering con magnetrón, encontrando condiciones de depósito para las cuales la dureza máxima fue de 29.8 GPa.

Con los antecedentes presentados anteriormente se muestra como los nitruros metálicos embebidos en matrices amorfas de nitruro de silicio pueden tener alta dureza y justifica la elección de los materiales a estudiar en la presente investigación. No se ha encontrado evidencia de estudios de corrosión en estos nanocompuestos basados en Ta-N-Si y Nb-N-Si.

1.7 ORIGINALIDAD

Aunque existen pocos reportes de la preparación de nanocompuestos basados en los materiales propuestos, no se encuentran en la literatura estudios que evalúen la resistencia a la corrosión.

CAPÍTULO II

2 MARCO TEÓRICO

2.1 NANOCOMPOSITOS

Los recubrimientos de tamaño de grano nanométrico son también llamados nanoestructurados; estos materiales pueden estar organizados de diferente manera a nivel microestructural y esto define sus propiedades macroscópicas.

Dentro de las formas de organización de los materiales nanoestructurados que se obtienen a partir de la formación de granos equiaxiales (idealmente presentados como esferas, cubos etc.), se destacan cuatro formas de estructura; la primera es cuando el material solo contiene cristales nanométricos (nanocristales) con la misma composición (figura 2-1 a); la segunda es cuando hay nanocristales con diferente composición química (figura 2-1 b); la tercera es cuando el material tiene nanocristales con una composición y en las fronteras de grano existe otra composición diferente (figura 2-1 c); y finalmente la cuarta estructura es cuando los cristales están dispersos en una matriz con diferente composición (figura 2-1 d) [47].

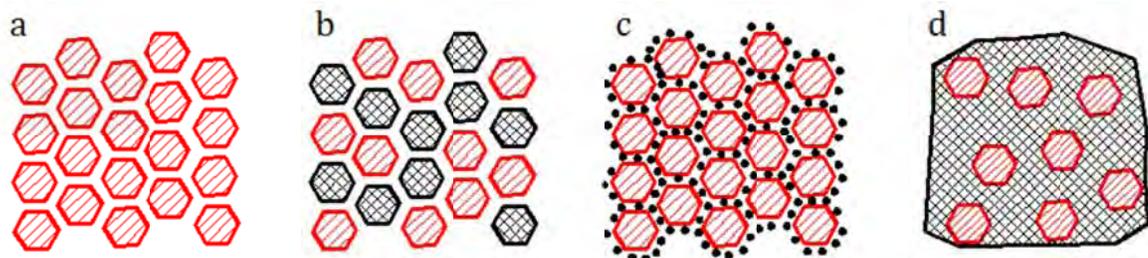


Figura 2-1. Diferentes estructuras de los materiales nanoestructurados.

Los nanocompuestos que se buscan obtener en este trabajo al combinar los nitruros metálicos de TaN y/o NbN con silicio, se pretende que tengan la estructura de la forma

tres y/o cuatro, es decir cristales de una composición con rodeados por una matriz amorfa de nitruro de silicio en las fronteras de grano.

La ventaja de obtener un nanocompuesto de la forma nc-MeN/a-SiNx, es que las propiedades mecánicas del nanocompuesto se deben a la descomposición espinodal, en donde la capa amorfa de nitruro de silicio que cubre la superficie del nanocristal, hace que el mecanismo de deformación esté dado por el movimiento de los cristales dentro de la matriz amorfa.

Mientras que en el nitruro metálico el endurecimiento se puede dar por la relación de Hall-Petch, que predice el aumento de la resistencia a la fluencia de un material debida a la disminución del tamaño de grano. Este aumento de la resistencia a la fluencia es debido a que el número de dislocaciones en un grano disminuye cuando el tamaño de grano disminuye; de esta manera el mecanismo de deformación plástica no es el del movimiento de dislocaciones que deforma el grano sino el del movimiento de los granos entre sí, mecanismo que requiere una mayor energía [48].

La relación de Hall-Petch está dada por la siguiente ecuación:

$$H = H_0 + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

Donde H es la dureza, d es el tamaño de grano, y H₀ y k son constantes.

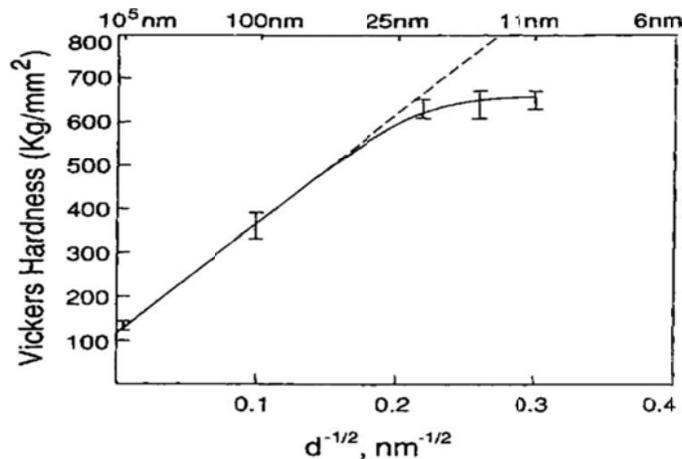


Figura 2-2. Ejemplo de la relación de Hall-Petch para el Ni preparado por electrodeposición [47].

En la figura 2-2 se presenta un ejemplo de la relación de Hall-Petch en el cual se puede observar que para el níquel el límite de H-P esta alrededor de 10 nm.

La relación de Hall-Petch tiene un límite mínimo de tamaño de grano, por debajo del cual el tamaño de las dislocaciones comienza a ser similar al tamaño de los granos y hay una disminución de la dureza, a este otro fenómeno se le llama relación de Hall-Petch inversa.

Debido al límite de Hall-Petch, no es posible endurecer el material infinitamente tan solo con la búsqueda de la disminución del tamaño de grano y esto dio lugar a la propuesta de utilizar una segunda fase que impida los movimientos de los granos entre si evitando la relación de Hall-Petch inversa.

En el caso de la resistencia a la corrosión, el problema de usar como único mecanismo de endurecimiento la relación de Hall-Petch, es que al disminuir el tamaño de grano se aumentan los límites de grano o poros que afectan la protección frente a la corrosión de los recubrimientos.

2.2 NITRUROS METALICOS DE TRANSICIÓN CON LOS QUE SE FORMA EL NANOCOMPOSITO

En el presente trabajo fueron utilizados el nitruro de niobio y el nitruro de tantalio como fases cristalinas de los dos nanocompuestos a preparar.

El NbN y el TaN son nitruros basados en metales de transición (NMT), los cuales tienen una combinación de enlaces metálicos, covalentes e iónicos, lo que brinda buena conductividad eléctrica y térmica.

La estructura del NbN y del TaN son similares y se caracteriza porque cristalizan en redes densamente empaquetadas de átomos metálicos (Nb o Ta) con los nitrógenos situados en posiciones intersticiales. Los nitruros metálicos de transición cristalizan en estructura hexagonal y/o cúbica. En los nitruros metálicos de transición existen enlaces covalentes con el nitrógeno y una gran cantidad de enlaces metálicos. Al

formarse el nitruro metálico la estructura cristalina del metal de transición cambia de BCC a FCC o HCP.

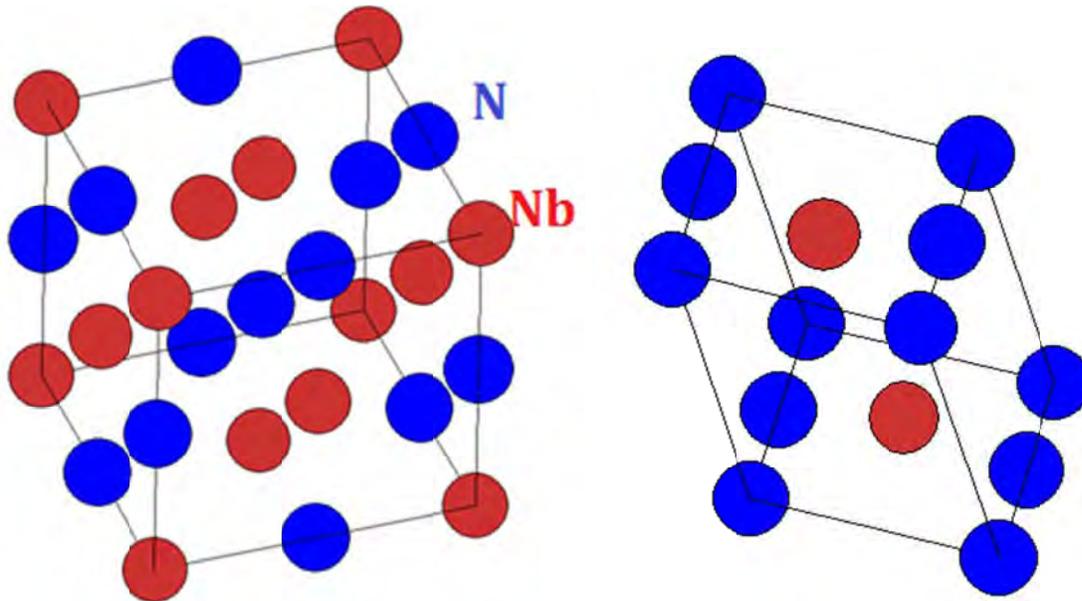


Figura 2-3. Estructura cristalina de NbN y TaN.

A la izquierda fase FCC y a la derecha fase HCP.

El nitruro de niobio ha sido estudiado ampliamente desde hace varias décadas debido a sus propiedades superconductoras, ya que posee una temperatura de transición de alrededor de 16°K [29, 49-52].

El NbN también ha sido estudiado ampliamente desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas ya que diferentes autores han reportado durezas superiores a los 30 GPa al ser preparado en forma de película delgada [30, 51, 53-56].

Desde el punto de vista de resistencia a la corrosión, el NbN ha demostrado proteger los sustratos de acero del ataque corrosivo de diferentes electrolitos creando una barrera inerte que previene el paso del electrolito al sustrato [25-28].

El nitruro de tantalio ha sido usado ampliamente en la industria electrónica como barrera de difusión del cobre y el silicio [57-61]; esto ha permitido que otras de sus propiedades hayan sido estudiadas profundamente.

En forma de recubrimiento han sido medidas durezas superiores a los 35 GPa y una alta resistencia al desgaste abrasivo [23, 24, 62-65].

2.3 SPUTTERING

A continuación se presentara la técnica usada para la preparación de los recubrimientos.

El sputtering también llamado espurreo o pulverización catódica, es una de las técnicas de PVD (Depósito por evaporación física) en la que se arrancan átomos neutros de un material-blanco mediante el bombardeo de éste por iones de alta energía. El proceso de sputtering o erosión del blanco se produce principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material, debido a colisiones. Aunque la primera colisión empuja a los átomos más hacia dentro en la agrupación del sólido, colisiones posteriores entre los átomos dan como resultado que algunos de los átomos cerca de la superficie sean expulsados. El número de átomos expulsados de la superficie por ión incidente es el rendimiento del sputtering ("sputter yield") y es una medida importante de la eficiencia del proceso.

El proceso se realiza en una cámara de vacío, la cual es llenada hasta una cierta presión (de trabajo) con un gas inerte (generalmente argón). Dentro de la cámara, aislado eléctricamente de esta, se encuentra el blanco. Posteriormente se aplica una diferencia de potencial entre el blanco y el resto de la cámara (ánodo). El efecto inicial de este potencial es acelerar electrones que inician un proceso de colisiones con los átomos neutros del gas, lo que da lugar a la ionización de los átomos del gas, contribuyendo con más electrones hasta que el gas es ionizado formando un plasma. Este plasma se compone de iones y electrones libres capaces de moverse en forma independiente. Los iones positivos del plasma bombardean al blanco arrancando átomos neutros que serán condensados sobre un sustrato o pieza a recubrir. Ver figura 2-4.

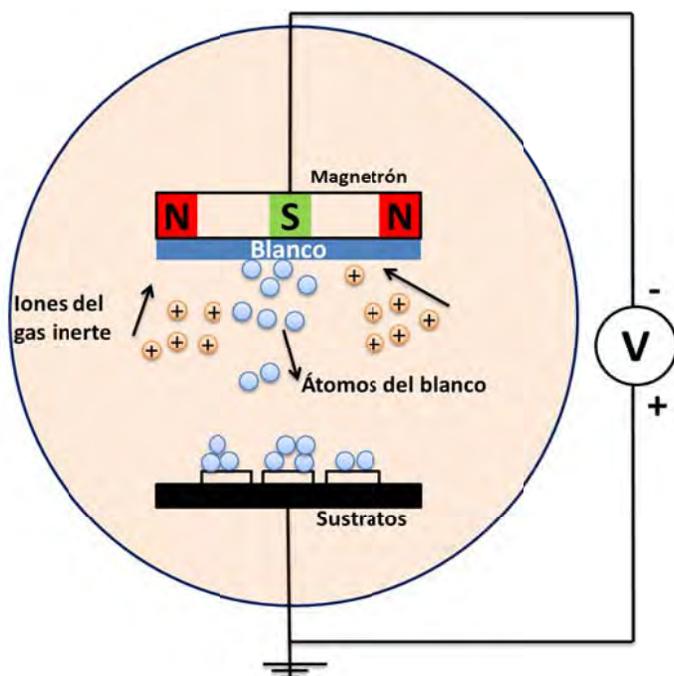


Figura 2-4. Configuración básica del sistema de sputtering

2.3.1 Consideraciones físicas

En el proceso de sputtering el blanco y el sustrato se encuentran en una cámara de vacío que inicialmente se lleva a presiones que están normalmente entre 10^{-4} y 10^{-7} Torr. Posteriormente se introduce el gas de trabajo en la cámara, que en aplicaciones de óxidos o metales de transición tiene presiones del orden de los 10^{-3} Torr.

El rendimiento del sputtering depende de la masa de las partículas que bombardean al blanco, de la masa de los átomos del blanco, de la energía del ion incidente y de la energía de sublimación del material del blanco. Este rendimiento también es dependiente del ángulo de incidencia de la partícula que bombardea. El rendimiento del sputtering suponiendo una incidencia perpendicular de los iones sobre un blanco puede ser expresado como:

$$S = \text{constante} \times \frac{M_i M_t}{M_i + M_t} \frac{E_i}{U} \text{ Átomos/ion} \quad (2.2)$$

Donde M_i es la masa del ion incidente (del gas inerte, generalmente argón), M_t es la masa del átomo del blanco, E_i es la energía del ion incidente, U es la energía de

22

sublimación del material del blanco. En la tabla 2-1 se encuentra el rendimiento del sputtering para diferentes gases inertes con diferentes blancos, para 500 eV. En la figura 2-5 se puede observar el rendimiento del sputtering para el Si, Ta y Nb, en función de la energía de los iones que llegan al blanco.

Tabla 2-1. Rendimiento de sputtering de diferentes blancos en diferentes gases inertes [66]

Rendimiento del Sputtering para 500 eV							
	Be	Al	Si	Cu	Ag	W	Au
He ⁺	0.24	0.16	0.13	0.24	0.20	0.01	0.07
Ne ⁺	0.42	0.73	0.48	1.80	1.70	0.28	1.08
Ar ⁺	0.51	1.05	0.50	2.35	2.40-3.10	0.57	2.40
Kr ⁺	0.48	0.96	0.50	2.35	3.10	0.90	3.06
Xe ⁺	0.35	0.82	0.42	2.05	3.30	1.00	3.01

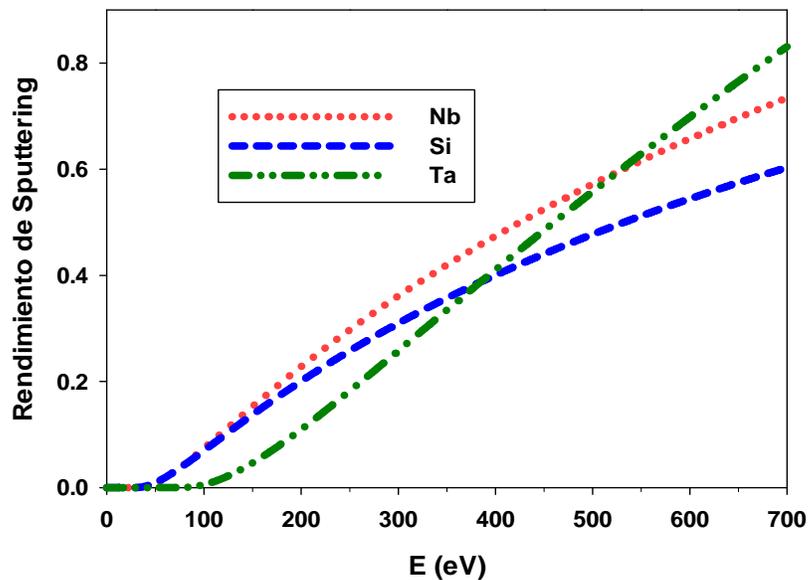


Figura 2-5. Rendimiento de sputtering para el Si, Nb y Ta en función de la energía del ion

El ángulo con que inciden los iones sobre el blanco cambia el rendimiento del sputtering. En la figura 2-6 se observa el rendimiento como función del ángulo de incidencia. La tasa de erosión del blanco por sputtering, R, está dada por:

$$R = 62.3 \frac{JSM_A}{\rho} \text{ \AA}/\text{min} \quad (2.3)$$

Donde J es la densidad de corriente de los iones, S es el rendimiento del sputtering, M_A es el peso atómico en gramos, y ρ es la densidad del material del blanco.

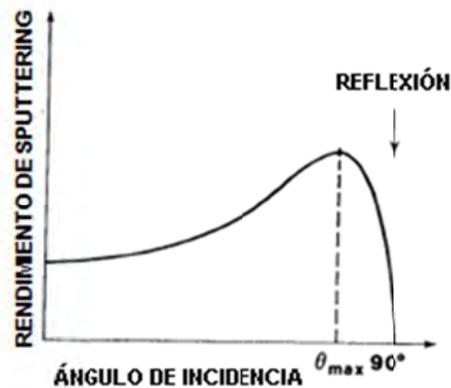


Figura 2-6. Rendimiento de sputtering en función del ángulo de incidencia [66]

2.3.2 Sputtering asistido magnéticamente

Para aumentar la eficiencia del proceso de sputtering se agrega al sistema básico un juego de imanes detrás del blanco. Este arreglo se conoce como magnetrón, en donde el juego de imanes produce un campo magnético cuyas líneas de campo van de un anillo externo al centro del blanco, de esta forma se genera un campo magnético que concentra el plasma alrededor del blanco, mejorando la eficiencia del proceso de erosión.

Existen diferentes diseños de magnetrón, hay magnetrones cilíndricos y magnetrones planos. El magnetrón cilíndrico es usado para preparar recubrimientos uniformes sobre áreas grandes. El magnetrón plano puede ser usado para depositar películas metálicas y dieléctricas con altas tasas de depósito. Ver figura 2-7 y figura 2-8.

Los magnetrones pueden ser balanceados o desbalanceados; cuando los magnetrones son balanceados todas las líneas de campo se cierran en el centro del magnetrón, mientras que en un sistema desbalanceado algunas líneas de campo se dirigen hacia el sustrato. Ver figura 2-9.

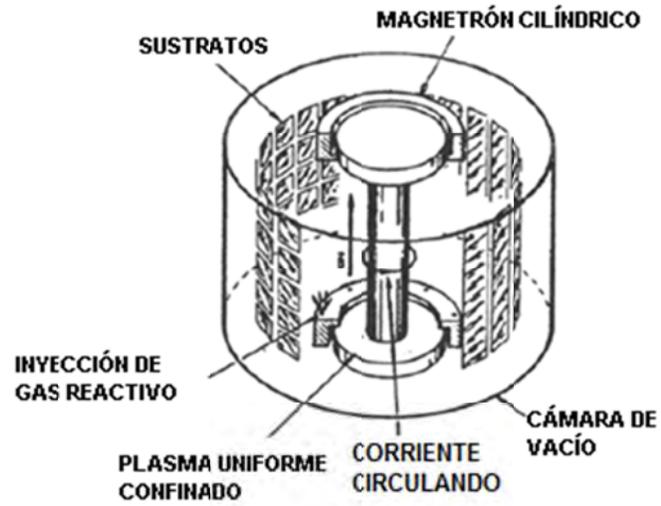


Figura 2-7. Magnetron cilíndrico [66]

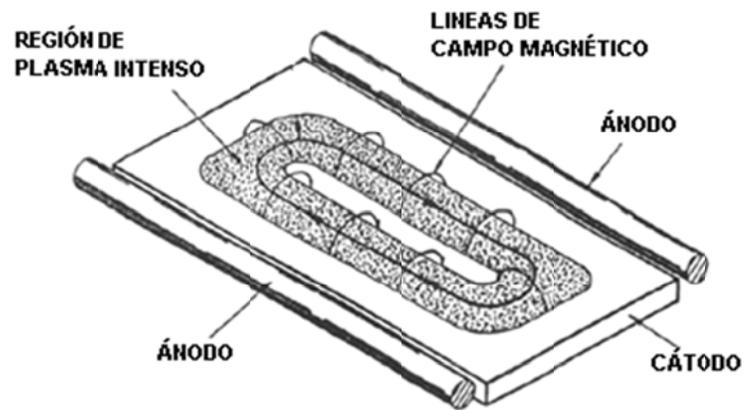


Figura 2-8. Magnetron plano [66]

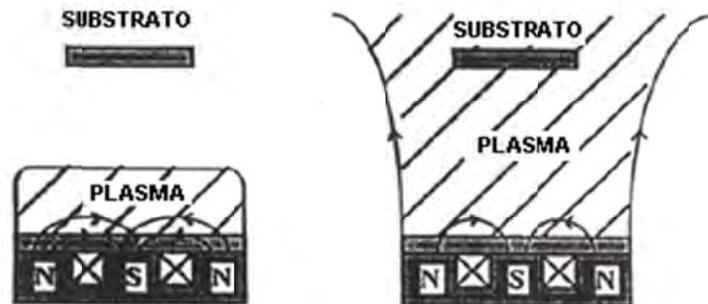


Figura 2-9. Magnetron balanceado y desbalanceado [66]

Dentro de los sistemas de magnetrón desbalanceados pueden distinguirse varios tipos. En los magnetrones desbalanceados tipo 1 el campo magnético en el centro es mayor que en la periferia y en los magnetrones desbalanceados del tipo 2 es lo contrario, como se muestra en la figura 2-10. El que se prefiere en la actualidad es el desbalanceado tipo 2, ya que la configuración del campo magnético permite que el plasma sea muy denso alrededor del blanco y a su vez promueve que los iones del plasma lleguen al sustrato, aumentando la densidad del depósito y por lo tanto las propiedades de los recubrimientos [67].

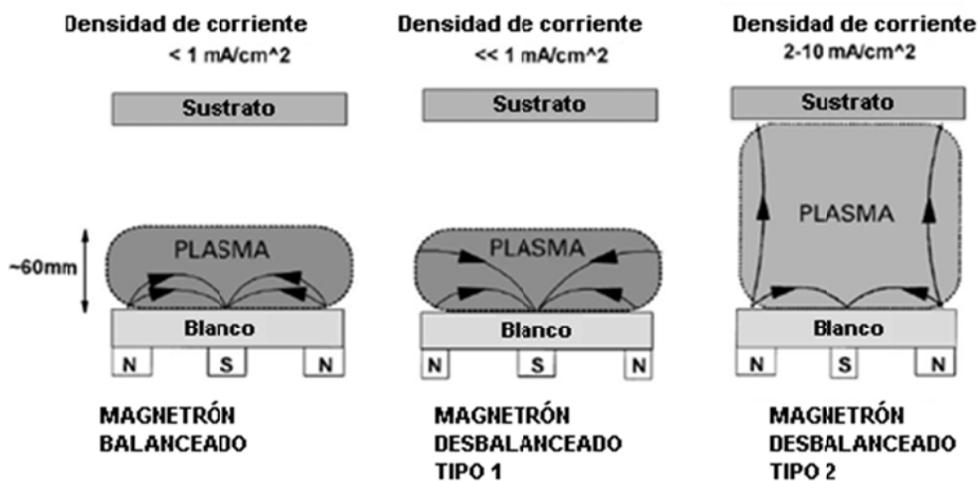


Figura 2-10. Magnetron balanceado y desbalanceado tipo 1 y 2 [67]

Las fuentes de potencia que se utilizan para producir la descarga en el sistema de sputtering con magnetrón pueden ser DC, RF y PMF (Pulsada de media frecuencia).

La fuente DC es ideal para blancos metálicos o conductores pero tiene problemas con materiales aislantes por la formación de una capa aislante sobre el blanco que limita la conducción de corriente.

La fuente RF generalmente trabaja entre 5 y 30 MHz, siendo 13.56 MHz la frecuencia más común en las fuentes comerciales. La ventaja de trabajar con fuentes RF es que el blanco no necesariamente tiene que ser compacto y conducir la corriente.

La fuente pulsada de media frecuencia PMF ha sido empleada en los últimos años y comparada con las fuentes de potencia DC y RF, presenta mejores características para aplicaciones industriales porque puede producir altas densidades de plasma y altas tasas de depósito [68].

En el monitoreo y control del proceso de sputtering con magnetrones se deben tener en cuenta los siguientes parámetros:

- Limpieza *in situ* de los sustratos
- Temperatura de los sustratos durante el depósito
- Contaminación gaseosa
- Presión del gas
- Voltaje aplicado al blanco a pulverizar
- Uniformidad del plasma de sputtering
- Geometría del sistema
- Densidad del gas reactivo y su uniformidad (En el caso de necesitar adición de gas para hacer sputtering reactivo)
- Uniformidad del plasma

2.3.3 Ventajas

Las ventajas del proceso de sputtering son:

- Cualquier material puede ser depositado, sea elemento, aleación o compuesto.
- En algunas configuraciones el blanco de sputtering puede proveer una gran área efectiva de vaporización.
- Las condiciones de sputtering pueden ser fácilmente reproducibles.
- La radiación de calor es pequeña comparada con el sistema de evaporación en vacío.
- En el depósito reactivo, el elemento que reacciona puede ser activado en el plasma.

- Cuando se usan precursores químicos las moléculas pueden ser disociadas o parcialmente disociadas en el plasma.
- La preparación de las superficies *in situ* puede ser fácilmente incorporada en el proceso.

2.3.4 Desventajas

Como desventajas del proceso se tienen:

- En algunas configuraciones de sputtering los recubrimientos pueden ser no uniformes especialmente en herramientas, y piezas con geometrías complejas.
- El blanco debe ser enfriado.
- Las tasas de sputtering son bajas comparadas con las de vaporización térmica.
- El calentamiento de los sustratos puede ser alto.

2.3.5 Aplicaciones

Algunas de las aplicaciones reportadas de recubrimientos realizados con técnica de sputtering son:

- Nanocompuestos como CrN-Cu, NbN-C, NbN-Ni.
- Una capa y/o multicapas de películas conductoras para microelectrónica y semiconductores, por ejemplo Al, Mo, Mo/Au, Ta, Ta/Au, Ti, Ti/Au, Ti/Pd/Au, Ti/Pd/Cu/Au, Cr, Cr/Au, Cr/Pd/Au, NiCr, W, WTi/Au, W/Au
- Conductores compuestos para electrodos de semiconductores, por ejemplo WSi₂, TaSi₂, MoSi₂, PtSi
- Capas para metalización de semiconductores, por ejemplo TiN, WTi
- Películas magnéticas para grabación, por ejemplo Fe-Al-Si, Co-Nb-Zr, Co-Cr, Fe-Ni-Mo, Fe-Si, Co-Ni-Cr, Co-Ni-Si
- Recubrimientos ópticos metálicos (reflejantes, parcialmente reflejantes), por ejemplo Cr, Al, Ag

- Recubrimientos ópticos dieléctricos (antirreflejantes y antirreflejantes selectivos, por ejemplo MgO, TiO₂, ZrO₂)
- Recubrimientos duros como TiN, CrN, TiAlN.

2.4 SPUTTERING REACTIVO

El sputtering no reactivo, es en el cual el gas del proceso no reacciona químicamente con el elemento metálico a depositar. Comúnmente es utilizado como gas inerte el argón, ya que es más económico que otros gases nobles y tiene alto rendimiento de sputtering.

El sputtering reactivo es el que se realiza en la presencia de un gas que no es inerte (ej. N₂, O₂). Cuando hay presencia del gas reactivo ionizando, se produce la reacción del material depositado sobre el sustrato obteniendo así el compuesto buscado; las propiedades y composición dependen de la cantidad del gas reactivo en la cámara.

En el sputtering reactivo se utiliza una mezcla de dos o más gases; en concentraciones diferentes, se mezclan el gas inerte (argón) y el gas reactivo a utilizar (ej. N₂, O₂). Esta mezcla se utiliza porque los gases no inertes normalmente son menos efectivos en el proceso de sputtering que el gas inerte.

La proporción del gas reactivo en la mezcla es importante, porque puede cambiar la composición del depósito y el rendimiento del sputtering. También esta proporción de gas puede incidir en la variación del voltaje de descarga y otros parámetros y de esta manera en las propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas del recubrimiento.

Para el caso de los nitruros metálicos, con la presencia de nitrógeno en la cámara, las moléculas de nitrógeno y argón son ionizadas por la descarga eléctrica y bombardean el blanco, los átomos neutros arrancados del blanco se transportan hacia el sustrato, y este material depositado sobre el sustrato, al reaccionar con el nitrógeno presente en la cámara, forma el recubrimiento del nitruro deseado.

En el proceso reactivo con fuente de potencia DC, si la concentración de nitrógeno en la cámara es mayor de la necesaria para producir el nitruro estequiométricamente estable, parte del nitrógeno reacciona con el blanco formando sobre este una capa de nitruro, haciendo que se modifiquen la descarga, el rendimiento del proceso y el depósito a realizar. La formación de compuesto sobre el blanco, producida por el sputtering reactivo, es conocida también como envenenamiento del blanco [69].

Cuando la cantidad del gas reactivo es pequeña, la velocidad de depósito del nitruro es similar a la del metal y sobre el sustrato se deposita un recubrimiento no estequiométrico, en donde la composición de este recubrimiento depende de la cantidad de gas reactivo en la cámara. Si se aumenta la cantidad de gas se pasa a un modo reactivo, en donde la velocidad de depósito disminuye debido al cambio en la composición superficial del blanco, pero se logra formar un recubrimiento estequiométrico [69].

Durante el sputtering reactivo, pueden aparecer arcos eléctricos y con ellos está la posibilidad de cambios no deseados tanto en el blanco como el recubrimiento depositado. El origen de los arcos eléctricos durante el depósito reactivo es la formación de compuesto dieléctricos sobre las zonas del blanco menos expuestas al bombardeo iónico.

2.5 MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE NITRUROS METÁLICOS

La microestructura de un recubrimiento está determinada por un gran número de parámetros de depósito, que incluyen la temperatura del sustrato, presión de trabajo, la presión parcial del gas reactivo, la potencia de la descarga, la polarización en el sustrato y la razón de flujos iones/átomos incidentes en el sustrato. Todos estos parámetros controlan la movilidad de los átomos depositados y con ello la microestructura y la composición química del recubrimiento [70]. Un entendimiento detallado de esta interacción de parámetros con las propiedades es importante, ya que el tipo de morfología y la orientación preferencial del recubrimiento influyen en

las propiedades mecánicas, químicas, ópticas y eléctricas de las películas. La microestructura de un recubrimiento puede ser representada por el modelo de zonas (SZM), el cual prevé la morfología y la microestructura de la película en función de la movilidad de los átomos adsorbidos, e independientemente del tipo de material. Diferentes estudios sobre la influencia de las variables del proceso (temperatura, presión, polarización (bias), etc.) han dado un modelo de zonas general para describir la estructura del recubrimiento.

En el trabajo de Movchan y Demchishin [71] se observó que la morfología de los recubrimientos evaporados de Ti, Ni y W, ZrO_2 y Al_2O_3 se relacionaba muy bien con la temperatura homóloga o normalizada T_s/T_m (donde T_s es la temperatura de la película durante el depósito y T_m es su temperatura de fusión, ambos en grados Kelvin). Estos autores encontraron tres zonas claramente definidas, ver figura 2-11a. En la zona 1 ($T_s/T_m < 0.26$) hay una difusión limitada de los átomos adsorbidos, que genera una estructura columnar de granos pequeños y alargados, con un alto grado de imperfecciones en la red, porosa y con límites entre granos débilmente unidos. La estructura es producida por un proceso de nucleación continua de grano y un crecimiento de columnas que esta combinada con efectos de sombra atómica en la dirección del flujo del recubrimiento. El fenómeno de sombra atómico se produce cuando hay restricciones geométricas impuestas por la rugosidad de la superficie de crecimiento, cuando la velocidad de crecimiento entre columnas es diferente, por el ángulo de incidencia de los átomos que llegan a la superficie y por la baja movilidad de los átomos adsorbidos. En la zona 2 ($0.26 \leq T_s/T_m \leq 0.45$) la temperatura homogénea es mayor, favorece los efectos de difusión de los átomos adsorbidos, de esta forma se produce una estructura densa con mayor grado de unión entre columnas y las fronteras entre columnas se vuelven límites de grano. En esta zona, el tamaño de partícula se incrementa y las partículas pueden extenderse de forma equiaxial desde la interfase hasta la superficie de la película. En la zona 3 ($T_s/T_m > 0.45$) la difusión volumétrica tiene una gran influencia en la morfología del recubrimiento. Al aumentarse la difusión dentro de los granos en forma de columnas se obtiene una

estructura más perfecta que se caracteriza por recristalización, crecimiento de grano y la formación de granos equiaxiales.

Thornton y sus colaboradores [72] extendieron esta clasificación de zonas introduciendo el efecto de la presión de trabajo, parámetro que modifica la energía cinética de los iones incidentes. Con la disminución de la presión de trabajo aumenta el camino libre medio de las partículas, lo cual permite aumentar el bombardeo iónico en la superficie en crecimiento. De esta manera se incrementa la movilidad de los átomos adsorbidos y se mejora la densidad del recubrimiento. En este modelo se adicionó la zona T como una zona de transición entre las zonas 1 y 2. Consiste en un arreglo de granos definidos por límites con baja porosidad. Las películas de la zona T son más densas y menos rugosas que la de las dos zonas que están a su alrededor, ver figura 2-11b.

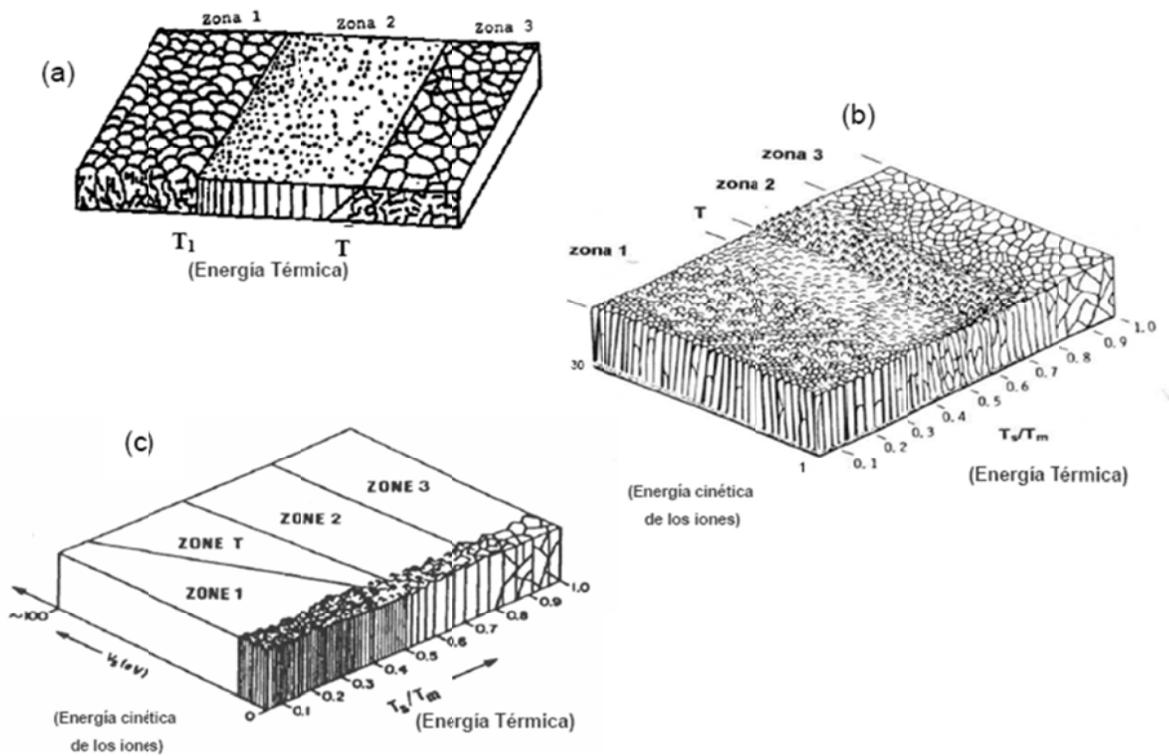


Figura 2-11. Modelos de microestructura de un recubrimiento representada por el modelo de zonas (SZM) [73]. (a) En función de la temperatura homogénea, (b) Influencia de la temperatura homogénea y la presión de depósito y (c) Influencia de la polarización y la temperatura homogénea.

Posteriormente Messier y sus colaboradores [73], encontraron un límite entre la zona 1 y la T en el depósito del TiB₂, BN y SiC, el cual no era lineal y que variaba con la polarización del sustrato. La polarización en el sustrato aumenta la energía de los iones y la movilidad de los átomos, de forma similar a cuando se aumenta la temperatura. La figura 2-11c muestra el SZM propuesto por Messier, que incluye el efecto de ambos parámetros: térmicos y la movilidad influenciada por efectos de bombardeo. Con el incremento de la energía de los iones, se aumenta la movilidad de los átomos adsorbidos y con esto se observó que la amplitud de la zona T, aumenta a expensas de la zona 1. De esta forma, se concluyó que la estructura de la zona T es generalmente una estructura interna de la estructura de la Zona 1.

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

A continuación se describen las técnicas de caracterización utilizadas para la determinación de las propiedades físicas y de resistencia a la corrosión de los recubrimientos. Debe señalarse aquí que fue necesario utilizar un conjunto extenso de técnicas de caracterización para un mayor entendimiento de las propiedades de los recubrimientos producidos.

2.6.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

2.6.1.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X son radiación electromagnética de alta energía, por lo tanto con pequeñas longitudes de onda (del orden de los espacios interatómicos de los átomos). En el momento en que el haz de rayos X incide en el material, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el trayecto, pero la otra parte del haz genera la difracción de rayos X, la cual se da si existe una estructura cristalina y si cumple con la ley de Bragg.

Esta es una técnica de caracterización no destructiva utilizada para determinar las fases presentes, proporción relativa de las mismas, orientación cristalina (textura cristalina), tamaño de grano y micro-deformaciones en el material. Se basa en la ley de

Bragg, la cual plantea que los rayos X incidentes sobre una muestra cristalina producirán difracción si se cumple la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2.4)$$

Donde, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de difracción (medido con respecto a los planos de difracción), d es la separación entre planos y n es el orden de difracción. Ver figura 2-12.

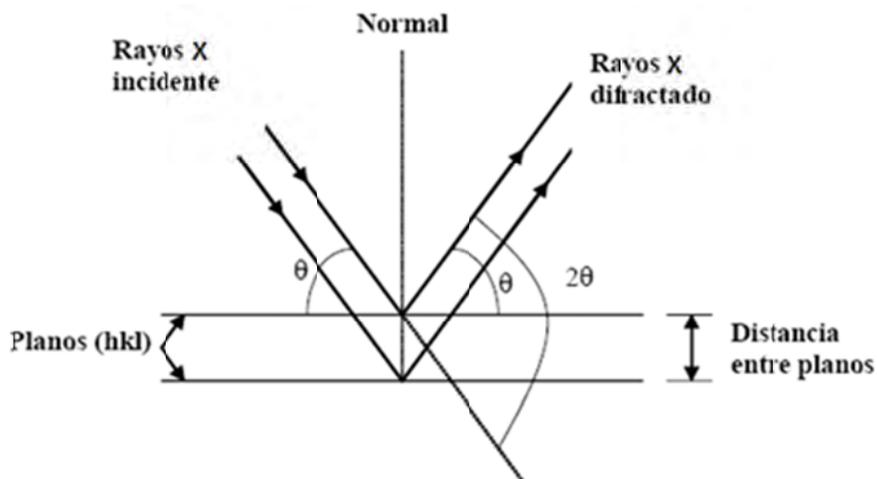


Figura 2-12. Representación esquemática de la difracción de rayos X

Como resultado de las mediciones de difracción de rayos-X (XRD) se obtiene un espectro representado en una gráfica de Intensidad vs ángulo 2θ . Los picos obtenidos del espectro de XRD representan los ángulos 2θ en que se cumple la ley de Bragg para los planos en los que ocurre la difracción, según la estructura cristalina del material. Ver la figura 2-13.

Del espectro de XRD y a partir de la ley de Bragg podemos calcular las distancias interplanares para los planos de difracción y de esta manera conocer los parámetros de red del material.

Como se observa en el ejemplo de la figura 2-13, los picos no son una función ideal, Delta de Dirac; sino que se ven ensanchados por diferentes factores como son:

- El ancho instrumental debido a la óptica del equipo
- El tamaño de grano
- Los esfuerzos residuales que modifican tanto la posición como el ancho de los picos

La intensidad de cada uno de los picos también brinda información muy importante, ya que podría indicar la orientación preferencial de los cristales dentro del recubrimiento.

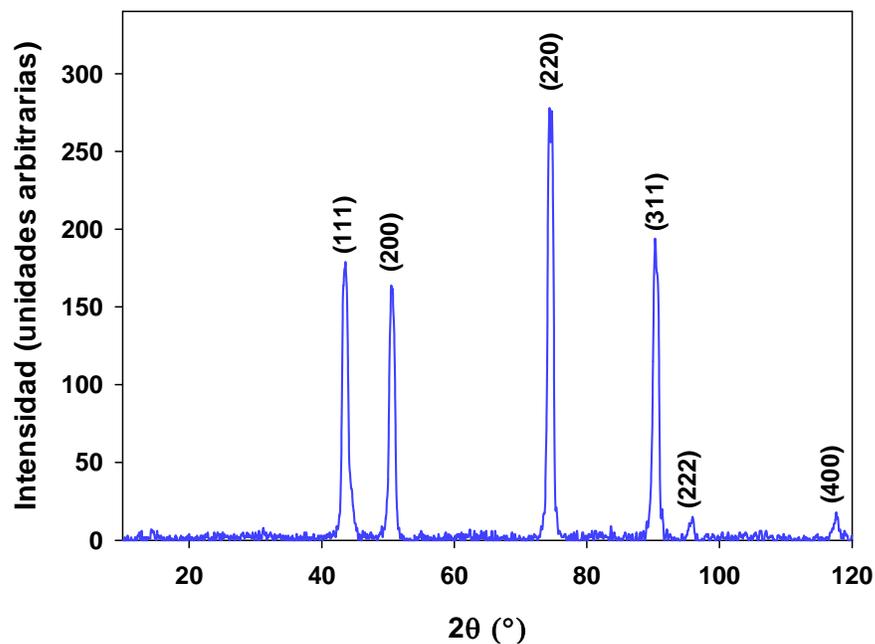


Figura 2-13. Difractograma obtenido para el acero AISI 316L

Del espectro de XRD y a partir de la ley de Bragg podemos calcular las distancias interplanares para los planos de difracción y de esta manera conocer los parámetros de red del material.

Para encontrar los parámetros de la microestructura es necesario recurrir a un modelado del espectro. Una de las técnicas más utilizadas para realizar este modelado es el método de Rietveld [74]; este usa mínimos cuadrados para modelar la forma y posición de los picos en el espectro, haciendo el refinamiento basado en modelos teóricos que incluyen los diferentes efectos (tamaño de grano, esfuerzos, ancho instrumental) representados como la convolución de varias funciones Gaussianas y

Lorentzianas. El método de Rietveld usa los grupos espaciales, las posiciones atómicas, los defectos en la estructura y otros parámetros para el modelado.

Existen algunos otros métodos que modelan la estructura basados en las formas, intensidades y posiciones de los picos, sin necesidad de tomar en cuenta los factores de forma de la estructura, tomando como desconocidas las intensidades de los picos y simplificando el modelado. Un ejemplo de estos métodos es el caso del método de Le Bail [75].

2.6.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión TEM es el mismo principio físico de un microscopio óptico, con la diferencia que la radiación que se usa no está en el rango visible, sino electrones y las lentes no son ópticas sino electromagnéticas.

El microscopio electrónico usa un haz de electrones generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y enfocados por medio de lentes magnéticas. Los electrones atraviesan la muestra (que generalmente debe ser muy delgada para permitir el paso de los electrones) y la amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones.

En los microscopios electrónicos de transmisión también se pueden obtener los patrones de difracción del material, basados en el mismo principio de XRD pero usando difracción de electrones.

Los TEM de alta resolución pueden producir imágenes de resolución del orden de los nanómetros y de esta manera son una buena opción para la observación de materiales nanoestructurados.

2.6.2 CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

2.6.2.1 Espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos-X (XPS)

La Espectroscopía de fotoelectrones generados por Rayos X (XPS) está basada en el efecto fotoeléctrico explicado por Einstein, en donde un material emite electrones cuando se hace incidir sobre él una radiación.

En el caso de XPS, la radiación que incide sobre el material es un haz de fotones de rayos-X con valores de energía $h\nu$. La energía es dependiente de la fuente de rayos-X, en el caso de Al- k_{α} es 1486.6 eV y en el caso de Mg- k_{α} es 1253.6 eV. La técnica de XPS solo arranca electrones de entre 1 y 10 nm de la superficie, por lo cual es una técnica muy superficial.

En el proceso, los fotones ceden su energía para producir el proceso de fotoemisión: parte de la energía es utilizada en remover electrones de los distintos orbitales atómicos superando la energía de enlace que los une al núcleo, E_b , y el resto es cedida a los mismos electrones como energía cinética, E_c . En el caso de átomos libres el balance de energía es $h\nu = E_b + E_c$, de los cuales $h\nu$ se conoce y E_c es medible, de esta forma se puede determinar la energía de enlace, E_b .

De la prueba se obtiene un espectro con picos en una gráfica de intensidad vs energía; debido a que cada elemento químico tiene su estructura electrónica definida, se puede relacionar el valor de energía de enlace de cada pico con cada elemento, lo cual permite su identificación.

El área bajo la curva de cada pico es proporcional a la cantidad de cada elemento presente y a la probabilidad de que el nivel de energía sea ionizado y emita electrones; de esta manera y usando tablas de factores de sensibilidad relativas a cada elemento químico (RSF) se puede obtener de forma cuantitativa la composición elemental.

XPS brinda información importante acerca de la composición, estructura electrónica y uniformidad de la composición en la muestra. En los equipos de XPS es posible

también erosionar la superficie de la muestra progresivamente para construir un perfil en profundidad de la composición química.

En la figura 2-14 se presenta como ejemplo un espectro de XPS para una película de Nb-N-Si, se puede observar la señal correspondiente a los orbitales de cada elemento en valores de energía de enlace diferentes y variación en las intensidades dependiendo de la concentración de dicho elemento químico.

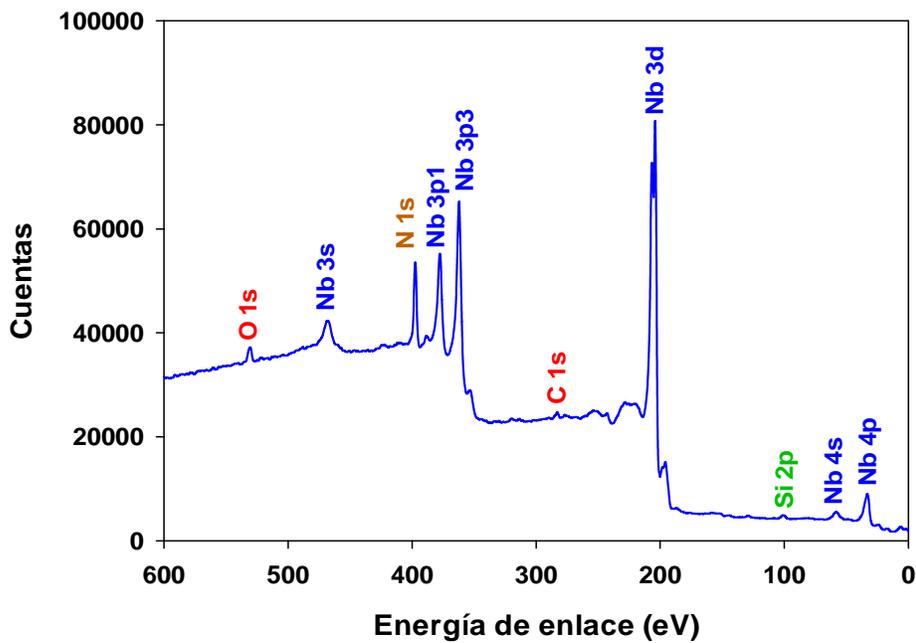


Figura 2-14. Espectro de XPS del Nb-N-Si

2.6.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA

2.6.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En el microscopio electrónico de barrido se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra de estudio. El haz de electrones se produce por emisión termiónica de un filamento metálico, típicamente de tungsteno. El haz de electrones primarios viaja a lo largo de una columna desde el filamento hasta la muestra, dicha columna se encuentra en alto vacío, para evitar la dispersión de los electrones. Durante el trayecto, el haz de electrones se concentra y guía utilizando un conjunto de bobinas deflectoras y lentes condensadoras, lo que permite barrer la muestra punto

por punto y a lo largo de líneas paralelas. Cuando los electrones primarios impactan la muestra, se provoca la emisión de diferentes señales de electrones de la muestra (secundarios, retrodispersados, Auger, etc.). El flujo o cantidad de electrones secundarios detectados determina la luminosidad punto a punto y se forma una imagen bidimensional donde las diferentes intensidades reflejan la topografía superficial de la muestra. Ver figura 2-15 y figura 2-16.

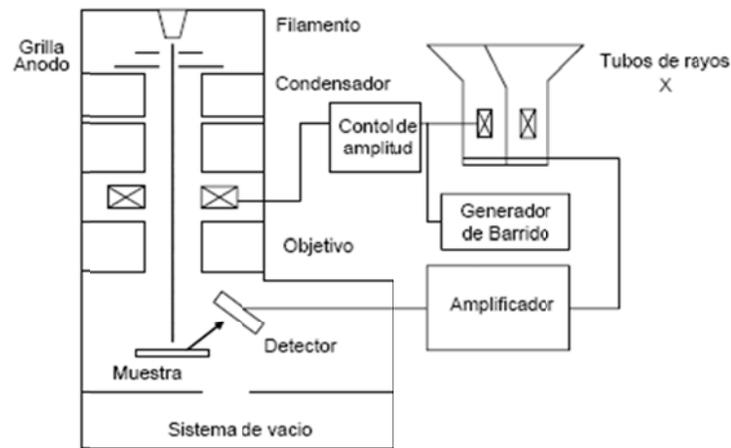


Figura 2-15. Elementos principales de un SEM

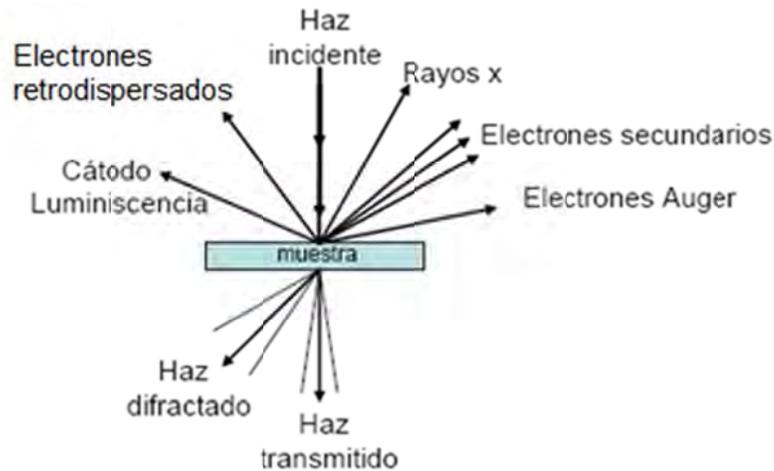


Figura 2-16. Radiaciones presentes en el SEM

Con esta técnica se pueden observar toda clase de superficies, aunque las no conductoras deberán recubrirse por una delgada capa de material conductor. Las imágenes se obtienen mediante un sistema opto-electrónico, que está constituido por las siguientes partes:

- Una columna óptico-electrónica generadora de un haz de electrones
- Un sistema de doble deflexión del haz
- Un sistema de detección de señales originadas en la superficie de la muestra
- Un sistema de amplificaciones de señales
- Un sistema de visualización final de imágenes

2.6.3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es un instrumento capaz de detectar fuerzas del orden de los nN. Al analizar una muestra, es capaz de registrar continuamente la altura sobre la superficie, por medio de una sonda o punta cristalina. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas, de aproximadamente unas 200 μm de longitud. La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. Ver figura 2-17.

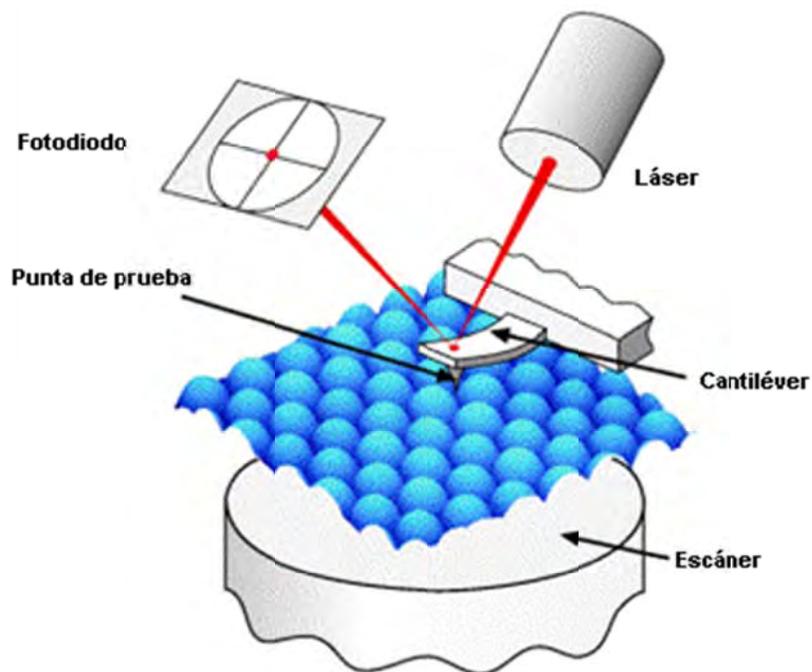


Figura 2-17. Esquema de la microscopía de fuerza atómica [76]

Es posible registrar la pequeña flexión del cantiléver mediante un haz láser reflejado en su parte posterior. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra

tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie. La técnica de AFM puede trabajar en modo contacto y no-contacto (tapping).

Modo contacto: es el modo más usado en AFM. La punta está en contacto con la superficie de la muestra (pocos angstroms) y la interacción entre ésta y la superficie es de tipo repulsivo. La imagen de la topografía se forma en función de la deflexión sufrida por el cantiléver al recorrer la muestra y cuya interacción obedece a la ley de Hooke.

No-contacto (tapping): se establece una interacción entre la punta y la muestra de tipo atractivo-repulsivo con una separación en un rango de 1 a 100 angstroms. En éste caso, la imagen de la topografía es formada en función de la variación que sufra la amplitud o frecuencia de vibración del cantiléver al recorrer la superficie.

Como resultado de las mediciones hechas con el AFM se obtienen imágenes tridimensionales que brindan información acerca de la morfología de la superficie.

2.6.3.3 Microscopía de efecto túnel (STM)

El microscopio de efecto túnel (STM) se diferencia del AFM en que su principio no se basa en la detección de fuerzas entre una punta y la muestra, sino en la medición de una diferencia de potencial que ocurre entre una punta conductora polarizada y la muestra.

El principio físico del STM es el efecto túnel que permite que los electrones pasen de la muestra a la punta a través del vacío que existe entre las dos. La corriente de tunelamiento depende del voltaje aplicado y de la densidad de estados electrónicos del material.

Tanto la conductividad eléctrica como la morfología pueden ser medidas gracias a que los equipos cuentan con un piezoeléctrico que se desplaza de manera vertical y al igual que el AFM puede detectar cambios en altura de la superficie. La punta es hecha

de oro o paladio-iridio e idealmente se espera que termine en un solo átomo que permita el efecto túnel.

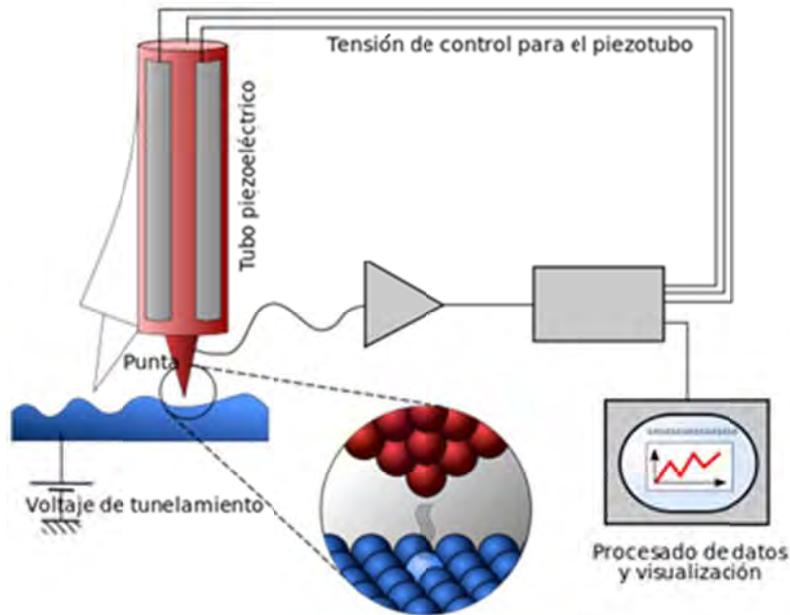


Figura 2-18. Esquema de la microscopía de efecto túnel [77]

2.6.4 CARACTERIZACIÓN DE LA DUREZA USANDO NANOINDENTACION

La dureza en un material se puede definir como la resistencia del material a la deformación plástica producida por la penetración o rayado con un material más duro. Uno de los métodos para obtener el valor de dureza de un material es a través de la penetración que se hace con un penetrador o indentador de diamante; medida mediante el cociente entre la carga aplicada y el área total de la huella o impronta. La dureza de un material es una de las propiedades mecánicas más importantes dado que influye en su comportamiento tribológico y su resistencia a la tensión. Esta propiedad está determinada por la magnitud de las fuerzas interatómicas y la microestructura.

La técnica más apropiada para encontrar la dureza de los recubrimientos es la nanoindentación, técnica que permite medir la dureza en recubrimientos con espesores desde el orden de nanómetros hasta unas cuantos micrómetros.

En la nanoindentación se usa un indentador de diamante cuyo radio de curvatura es de tamaño nanométrico y el equipo puede aplicar fuerzas del orden de los miliNewtons (mN); con estas magnitudes de fuerza se asegura que la punta de diamante solo penetra ligeramente en la profundidad del recubrimiento, lo que permite que toda la zona de deformación plástica, la cual determina la dureza, se encuentra totalmente en el recubrimiento, evitando así la influencia del sustrato.

El indentador comúnmente utilizado para hacer nanoindentación es el Berkovich que es una punta de diamante de forma piramidal de tres lados y base triangular, con un ángulo nominal de 65.3° entre las caras y la normal a la base, un ángulo de 76.9° entre las esquinas de las caras y la normal. El indentador deja una huella de triángulos equiláteros y tiene un radio en la punta menor a $0.1 \mu\text{m}$. Ver figura 2-19.

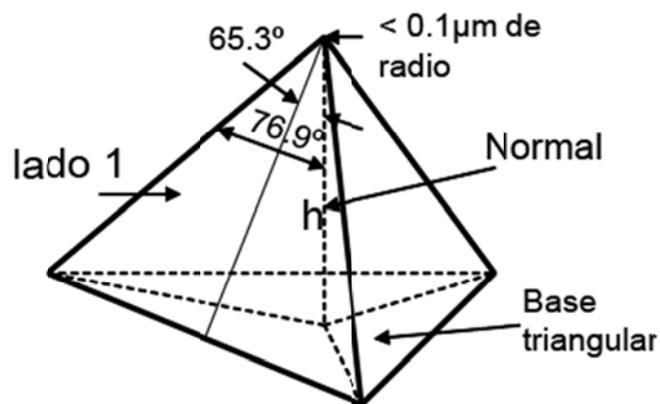


Figura 2-19. Esquema del nanoindentador Berkovich

Los ensayos de nanoindentación generan una curva que relaciona la carga aplicada con la profundidad de indentación. Estas mediciones son continuamente monitoreadas y registradas durante la indentación. El análisis de datos de un ensayo de nanoindentación se relaciona muy bien con la curva de esfuerzo-deformación, es decir, se puede obtener información de la deformación plástica y elástica del material. Por ejemplo, en la figura 2-20 se muestran las curvas de indentación y esfuerzo-deformación correspondientes de un material elástico ideal, un material totalmente plástico y un material elástico plástico.

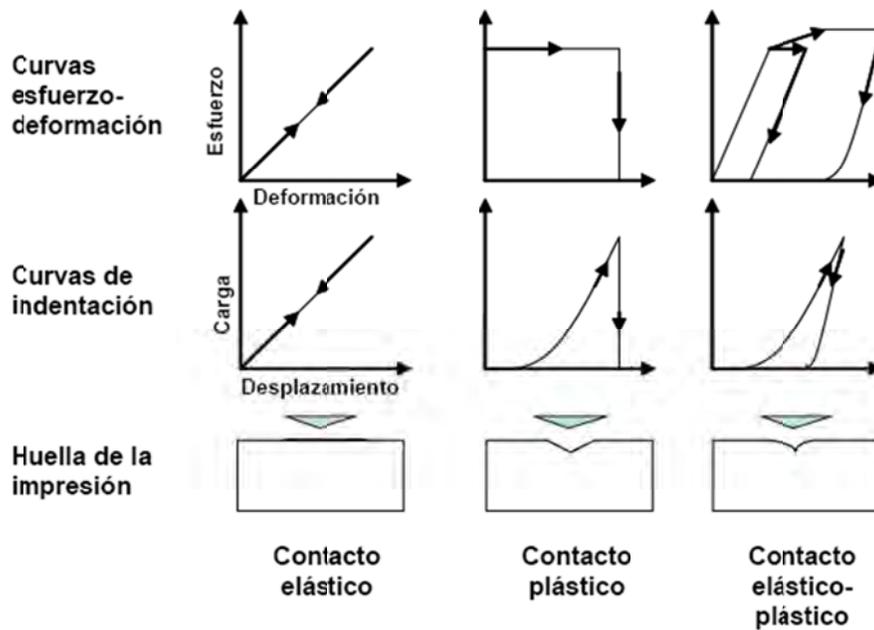


Figura 2-20. Esquema de las curvas esfuerzo deformación, nanoindentación y el perfil de la huella luego de la indentación

El patrón de deformación de una muestra elástico-plástica durante y después del ensayo de indentación se muestra en la figura 2-21. En esta figura, h_c es la profundidad de contacto, h_s corresponde a la recuperación elástica, h_{max} es la profundidad máxima que corresponde a la carga máxima aplicada W_{max} . Cuando se retira la carga aplicada, el material se recupera y la impresión tiene una profundidad final de h_f .

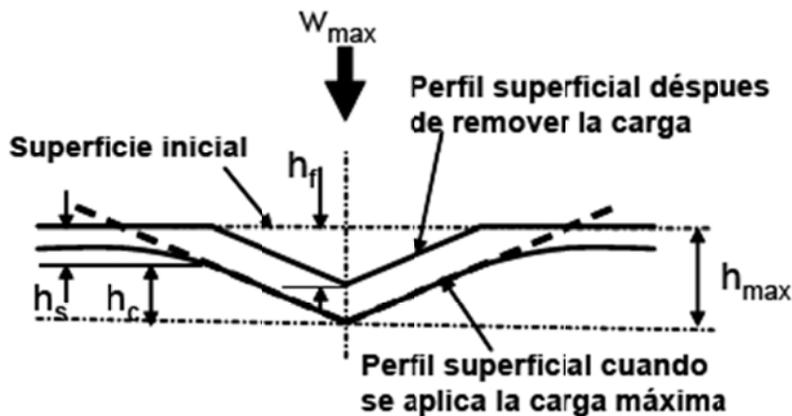


Figura 2-21. Representación esquemática del perfil de deformaciones sobre la muestra en el proceso de indentación

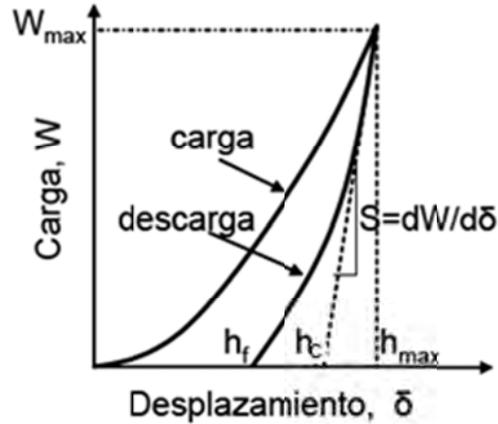


Figura 2-22. Esquema de la curva carga-desplazamiento

En la figura 2-22 se muestra esquemáticamente la curva carga-desplazamiento. De esta gráfica se puede determinar W_{max} , h_{max} , y la rigidez de contacto en el momento de la descarga, que es la pendiente de la porción inicial de descarga en la curva, el cual está dado por:

$$S = \frac{dW}{d\delta} = \frac{2}{\pi^{0.5} E_r A_c^{0.5}} \quad (2.5)$$

Donde δ es el desplazamiento, E_r es el módulo elástico reducido, el cual incluye contribuciones elásticas del recubrimiento y el material del indentador, A_c es el área de contacto proyectada de un indentador ideal tipo Berkovich y en relación con la profundidad de contacto está dada por:

$$A_c = 24.5h_c^2 \quad (2.6)$$

El módulo elástico reducido está dado por:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2.7)$$

Donde E y ν son el módulo elástico y la razón de Poisson respectivamente y los índices f e i representan la película y al indentador, respectivamente (para un indentador de diamante, $E_i = 1141$ GPa y $\nu = 0.07$).

De la curva de nanoindentación se puede obtener el modulo reducido E_r , y con las ecuaciones (2.6) y (2.7) se puede calcular el módulo elástico del recubrimiento. La dureza, H se obtiene con la siguiente relación:

$$H = \frac{W_{\max}}{A_c} \quad (2.8)$$

El área de contacto proyectada A_c , con la cual se calcula el valor de la dureza, está relacionada con la geometría del indentador que conforme se han realizado muchas penetraciones va deformándose y cambiando su radio de curvatura. Por esta razón el polinomio que relaciona el área con la profundidad de penetración se debe corregir con calibración utilizando un material estándar de modulo elástico, este polinomio es:

$$A_c = 24.5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (2.9)$$

Uno de los cálculos más importantes para encontrar un valor real de dureza es el de como calcular h_c , ya que es un ajuste que se hace a partir de la curva de descarga de nanoindentación. Doerner y Nix [37] describieron un método que se basaba en hacer el ajuste de una recta que pasara tangente al 30% de los datos de la parte superior de la curva de descarga (figura 2-22) y el valor de h_c es el cruce con la horizontal.

El método de la tangente de Doerner y Nix fue muy utilizado, hasta que Oliver y Pharr (O&P) [38] lo corrigieron, haciendo el ajuste de la curva de descarga con una ley de potencias dada por la siguiente ecuación:

$$W = k(h - h_f)^m \quad (2.10)$$

En donde k y m son constantes que se calculan al hacer el ajuste.

El método de O&P es muy preciso, el área de contacto es muy similar al área medida con la observación hecha por microscopía electrónica de barrido [36, 38].

2.6.5 CARACTERIZACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSION

Para la caracterización electroquímica de los recubrimientos es necesario acudir a diferentes técnicas de evaluación de la corrosión, ya que cada una puede brindar información interesante o complementaria.

2.6.5.1 Pruebas de corrosión con polarización DC

Esta técnica es utilizada para: (a) determinar las características activas/pasivas de un sistema, (b) obtener el potencial de corrosión que nos indica tendencia termodinámica a producir el fenómeno de corrosión, y (c) obtener mediante la técnica de extrapolación de Tafel la corriente de corrosión, la cual es proporcional a la velocidad de corrosión.

Experimentalmente se pueden medir las características de polarización cuando se aplica un potencial con respecto al potencial de reposo, obteniendo una respuesta de corriente en función del sobre-potencial aplicado. La corriente medida es normalmente graficada en escala logarítmica debido a que puede variar en varios órdenes de magnitud. La figura 2-23 muestra esquemáticamente la curva de polarización y en la región Tafeliana se presenta la reacción anódica y catódica de un proceso de corrosión. En este ejemplo, se muestra la corrosión de un metal (conocido como electrodo de trabajo en una celda electroquímica) en un electrolito ácido. En este caso la velocidad de corrosión está controlada por un proceso de transferencia de carga en la interfase metal-electrolito. Esta condición se conoce como control por activación y en ella se dan simultáneamente las siguientes reacciones:

- $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ (Reacción anódica)
- $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (Reacción catódica)

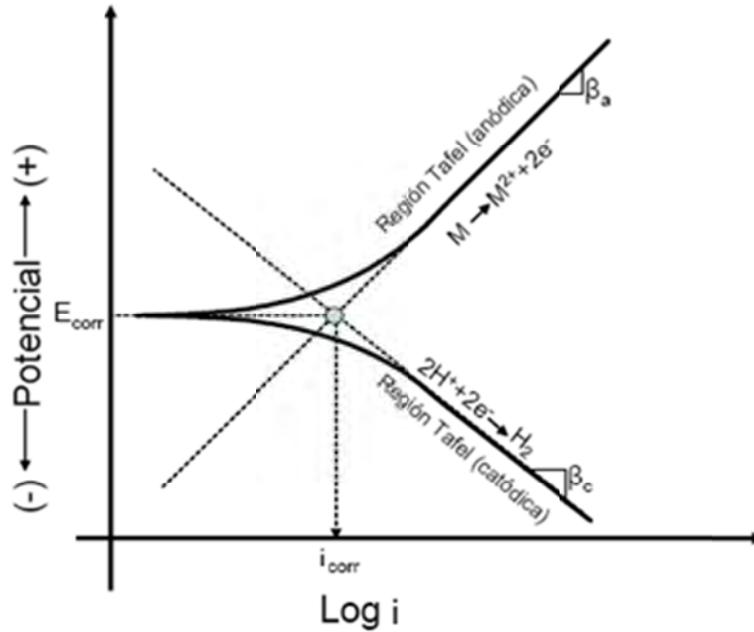


Figura 2-23. Curva de polarización y ajuste de Tafel

Con la aplicación de un voltaje al electrodo de trabajo en una celda electroquímica se puede medir la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} . Para ello se asume que los procesos anódicos y catódicos están controlados por la cinética de la reacción de transferencia de electrones en la superficie del metal, que es el caso en las reacciones de corrosión. La siguiente relación, que es experimentalmente observada en un sistema de corrosión, relaciona la densidad de corriente electroquímica y potencial en las técnicas de polarización electroquímica (generada de la ecuación Butler-Volmer [78]):

$$i = i_{corr} \left[\exp \frac{2.3(E - E_{corr})}{\beta_a} - \exp \frac{-2.3(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \quad (2.11)$$

Donde i es la densidad de corriente medida, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, E es el potencial aplicado, E_{corr} es el potencial de corrosión, β_a y β_c son los coeficientes de Tafel que dependen del mecanismo de reacción, los cuales están relacionados con las pendientes de las curvas de polarización en los regiones catódicas y anódicas y se definen como

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln i_a} \quad \text{y} \quad \beta_c = \frac{dE}{d \ln i_c} \quad (2.12)$$

La determinación experimental de los parámetros cinéticos i_{corr} , β_a , β_c , se hace mediante una representación gráfica en una escala logarítmica de i , con el fin de obtener una relación lineal entre $\log i$ y el sobrepotencial, η , ($\eta = E - E_{\text{corr}}$) tal como se observa en la figura 2-23. Ahora bien, en la región Tafeliana de las curvas de polarización experimentales, se pueden extrapolar las rectas de las regiones anódicas y catódicas hasta el valor del potencial de corrosión E_{corr} , y el punto de intersección permite determinar la densidad de corriente de corrosión. Además de las pendientes de estas rectas se calculan los coeficientes de Tafel, tal como se esquematiza en la figura 2-23.

Otro método para ajustar la curva de polarización es el de la resistencia a la polarización, aquí se debe hacer un barrido positivo y negativo de 10 mV con respecto al valor de E_{corr} . Se aplica solamente cuando existe control por transferencia de carga y el valor de R_p se determina como la pendiente de la curva de polarización evaluada en el potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero. Ver figura 2-24.

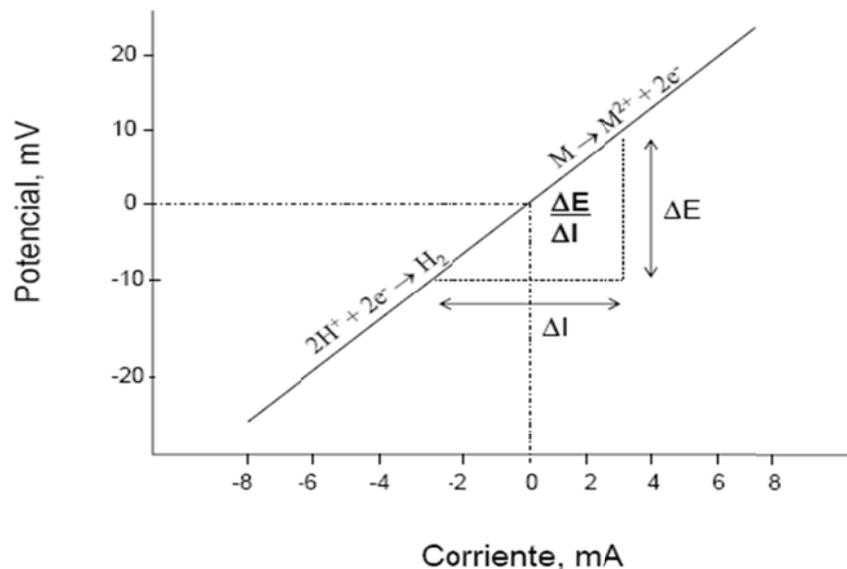


Figura 2-24. Método de la resistencia a la polarización

Por el método de resistencia a la polarización, se puede obtener i_{corr} con base en la ecuación de Stern y Geary [78] dada por:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (2.13)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (2.14)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, respectivamente ($b = 2.303\beta$).

Habiendo determinado i_{corr} , se puede obtener la velocidad de corrosión V_{corr} , así:

$$V_{\text{corr}} = \frac{K * I_{\text{corr}} * P.E.}{\rho} \quad (2.15)$$

Donde $P.E.$ es el peso equivalente de las especies que se corroen en gramos, ρ es la densidad de las especies que se corroen en $\text{gramos}/\text{cm}^3$ y K es una constante que define las unidades de la velocidad de corrosión. En el caso del acero el peso equivalente es de 27.92 g y su densidad es $7.8 \text{ gr}/\text{cm}^3$.

Los ensayos de polarización se realizan en una celda electroquímica cuyos componentes son los siguientes:

Electrodo de trabajo: En donde suceden las reacciones electroquímicas, se trata del material en estudio.

Electrodo de referencia: Se utiliza para la medición del potencial del electrodo de trabajo. Este tiene un potencial electroquímico constante.

Electrodo auxiliar o contra-electrodo: Este material conductor completa el circuito y en general se trata de un material inerte como el grafito.

2.6.5.2 Pruebas electroquímicas usando espectroscopía de impedancias EIS

En un sistema electroquímico existen elementos que tienen comportamiento resistivo y capacitivo; las técnicas de polarización con corriente directa no pueden evaluar los diferentes componentes que intervienen en los procesos de corrosión. Por lo anterior se hace necesario usar una técnica que aplique corriente alterna, en la que se determine la impedancia del sistema. El análisis de dichas impedancias se realiza simulando los procesos con componentes de un circuito eléctrico, así por ejemplo, la resistencia a la polarización se puede presentar como una resistencia eléctrica y la doble capa electroquímica se puede presentar como un elemento capacitivo, también el electrolito puede ser representado como una resistencia eléctrica basado en el valor de resistencia de la solución.

En las mediciones de EIS no es necesario un barrido de potencial que modifique el electrodo de trabajo (muestra); tan solo se aplica un pequeño voltaje cercano al potencial libre de corrosión que permita medir la respuesta, de esta manera es un método que en muchos casos podría considerarse como no destructivo.

El voltaje aplicado es básicamente una señal de corriente alterna, dada por:

$$E_{(t)}=E_o\cos(\omega t) \quad (2.16)$$

En donde $E(t)$ es el voltaje como función del tiempo, E_o es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia. Lo cual indica que podemos elegir la frecuencia o el intervalo de frecuencias a aplicar.

La señal obtenida básicamente es la respuesta eléctrica dada por la corriente:

$$I_{(t)}=I_o\cos(\omega t+\phi) \quad (2.17)$$

En donde ϕ representa a la diferencia de fase entre el voltaje aplicado y la corriente medida; esta se debe a la presencia de elementos no resistivos dentro del circuito.

La impedancia se obtiene de manera análoga a la ley de Ohm como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \cos(\omega t)}{I_o \cos(\omega t - \varphi)} = Z_o \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad (2.18)$$

Expresando como una función compleja, se obtiene:

$$E(t) = E_o \exp(j\omega t); \quad I(t) = I_o \exp(j\omega t - j\varphi) \quad (2.19)$$

$$Z = Z_o (\cos \varphi + j \sin \varphi)$$

Este manejo en números complejos que se puede dar a la respuesta, permite usar diferentes gráficas para representar los resultados. Si graficamos el valor real vs el imaginario de la impedancia, podemos representar los resultados en un diagrama de Nyquist, como se muestra en la figura 2-25.

En el diagrama de Nyquist se juntan la componente capacitiva y resistiva del material, observando así la respuesta electroquímica del sistema a estudiar. Existe otra forma de representar los resultados de la prueba de EIS, y son los diagramas de Bode que permiten representar el módulo de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia (representada en escala logarítmica).

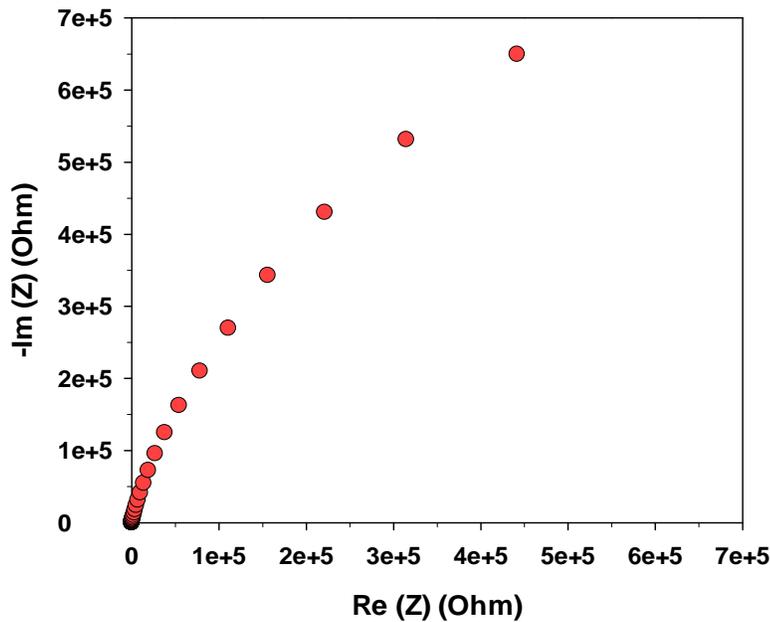


Figura 2-25. Diagrama de Nyquist de una prueba de EIS

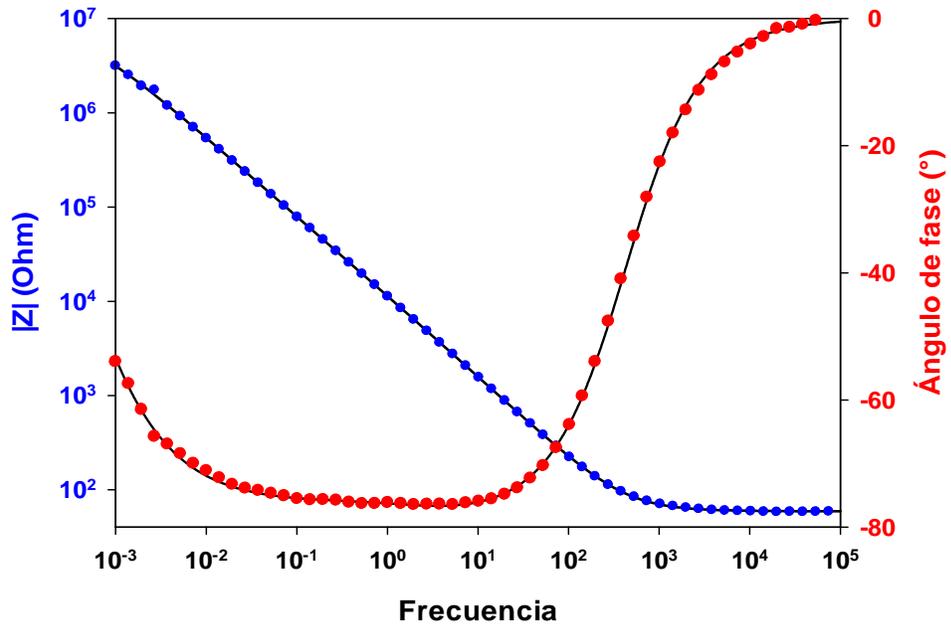


Figura 2-26. Diagrama de Bode de una prueba de EIS

Debido a que la celda electroquímica posee elementos análogos a un circuito eléctrico, puede ser representada como un circuito equivalente, usando resistencias, capacitores, elementos inductivos y otros que representan procesos mixtos como la difusión (elemento llamado Warburg), como se indica en la tabla 2-2.

Tabla 2-2. Elementos de circuitos utilizados para los circuitos equivalentes

Elemento	Impedancia
R	R
C	$1/j\omega C$
L	$j\omega L$
W	$1/Z(j\omega)^{0.5}$

Debido a que las superficies que se prueban en electroquímica no son ideales, existen modificaciones de los elementos eléctricos, tal es el caso de los elementos de fase constante (CPE) que simulan a un capacitor que no es perfecto.

Para obtener los elementos del circuito es necesario modelar los espectros de impedancia. Cada uno de los elementos del circuito eléctrico representará una propiedad real en la celda. En el caso de recubrimientos, hay circuitos que toman en

cuenta la resistencia a la solución, la resistencia que ofrecen los poros del recubrimiento, la doble capa electroquímica, la capacitancia del recubrimiento y la resistencia a la transferencia de carga del sustrato. En la figura 2-27 se presenta el circuito eléctrico equivalente que modela al recubrimiento.

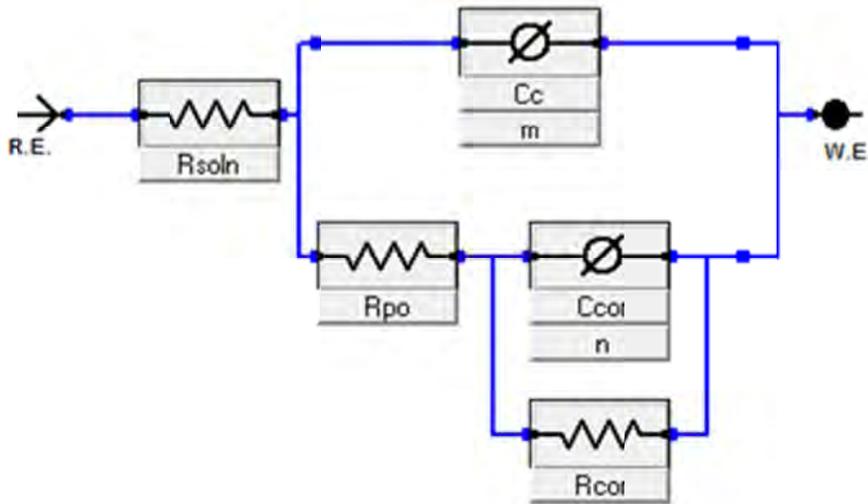


Figura 2-27. Circuito Eléctrico Equivalente para un recubrimiento

2.6.6 CARACTERIZACIÓN DE LA ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS

Existen diferentes técnicas de caracterización para evaluar la adherencia o adhesión de los recubrimientos al sustrato.

Hay una prueba cualitativa en donde básicamente se adhiere una cinta adhesiva a la superficie y posteriormente se remueve buscando despegar el recubrimiento; en esta técnica se observa si se hay o no delaminación de la película delgada o recubrimiento.

Otro método que permite evaluar de manera cuantitativa la calidad de la adherencia de los recubrimientos al sustrato es la prueba de rayado o *Scratch Test*; este método hace un rayado sobre la película usando un indentador de diamante y aumentando la carga a lo largo del rayado; como resultado de la prueba se obtiene la carga o cargas a las cuales se produjo delaminación o falla de la película. En la figura 2-28 se presenta un esquema de la prueba de rayado.

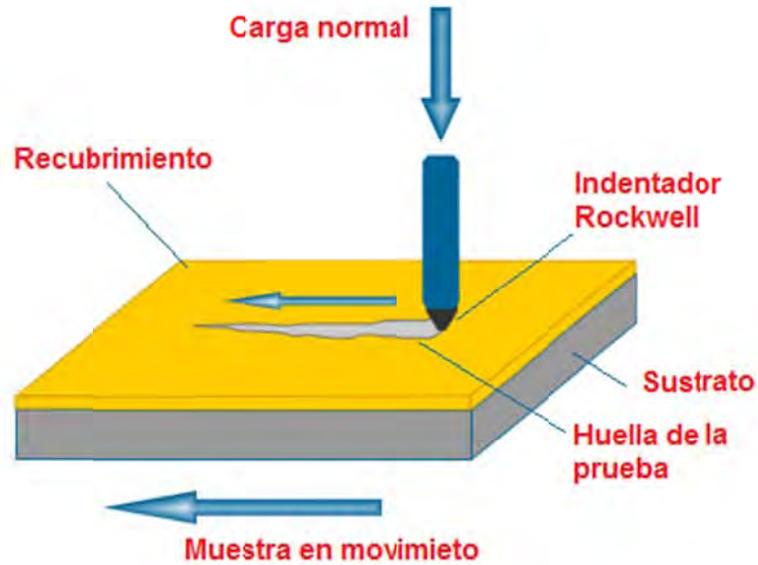


Figura 2-28. Esquema de la prueba de rayado.

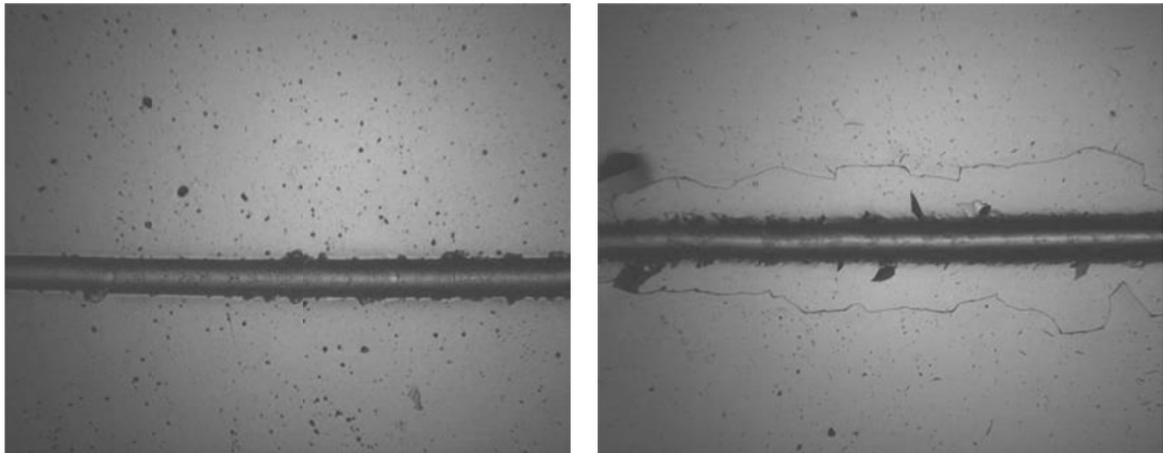


Figura 2-29. Imágenes de una prueba de rayado.

Izquierda: película sin pérdida de adherencia, derecha: película delaminada.

Existe un amplio número de tipos de fallas según la naturaleza del recubrimiento, por ejemplo hay remoción dúctil de la película, delaminado completo, delaminado localizado, entre otras. En la figura 2-29 se presenta un ejemplo del ensayo de rayado.

2.6.7 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS POR ELIPSOMETRÍA

Midiendo las propiedades ópticas del recubrimiento es posible entender el material, observando como los parámetros de depósito o los cambios en estructura o composición pueden afectar dichas propiedades ópticas. También es posible simular

las propiedades ópticas y obtener de manera indirecta parámetros como la resistividad del material, o el espesor de los recubrimientos (en el caso de ser transparentes a la radiación aplicada).

La elipsometría es una técnica no destructiva y de no contacto, que determina el cambio en la polarización de la luz reflejada por una muestra sobre la cual incide un haz. En este ensayo se pueden obtener las propiedades ópticas, la rugosidad del material y el espesor de una película delgada depositada sobre un sustrato.

Hay varios tipos de elipsómetros, el más simple cuenta con los siguientes componentes (Ver figura 2-30):

- Fuente
- Polarizador
- Analizador
- Detector

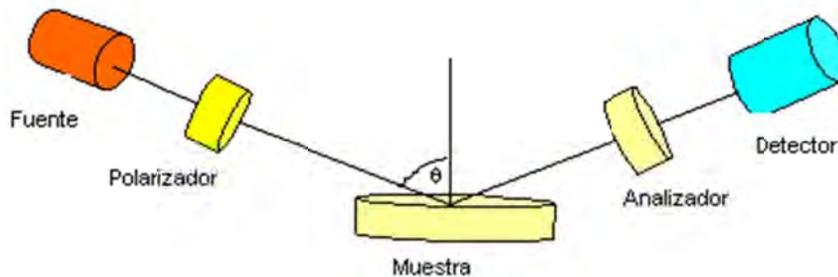


Figura 2-30. Componentes básicos del elipsómetro

La fuente de luz genera un haz de luz blanca que pasa por un polarizador, el cual controla el estado de polarización de la luz incidente, ya sea lineal, circular o elíptica; posteriormente el haz incide sobre la muestra y la luz reflejada va al analizador, el cual tiene la función de detectar el estado de polarización de la luz reflejada, de aquí pasa al monocromador, donde la señal de luz blanca es separada según la longitud de onda y finalmente el detector envía la información de intensidades al procesador.

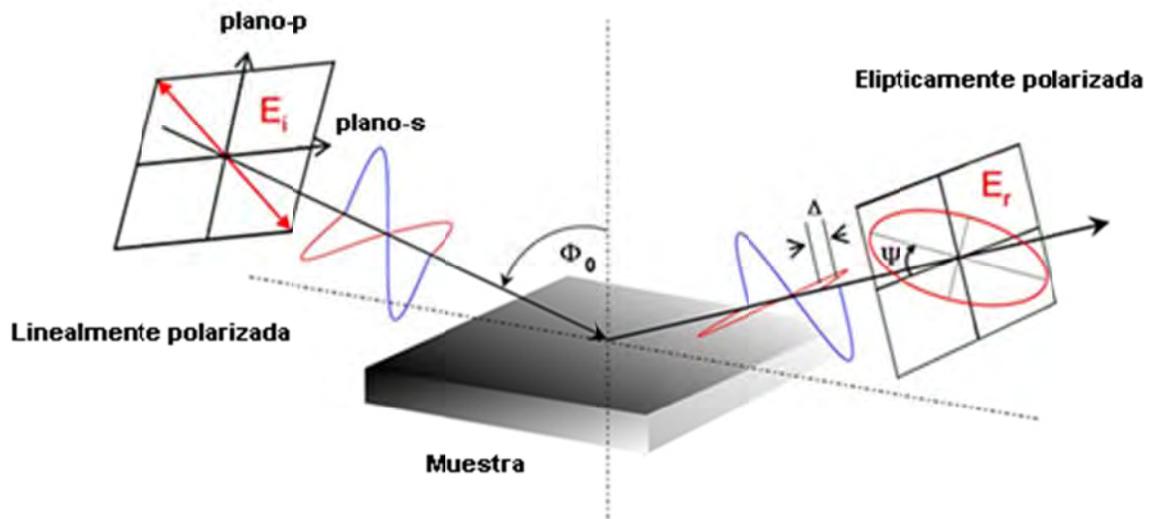


Figura 2-31. Esquematización de la forma como cambia la polarización de la luz al incidir sobre un material

La ecuación fundamental de la elipsometría es:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (2.20)$$

Donde r_p y r_s son los coeficientes de Fresnel; r_p relaciona la componente del campo eléctrico incidente paralela al plano de incidencia E_p^i (ver figura 2.31) con la componente del campo eléctrico reflejada paralela al plano de incidencia E_p^r , así:

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} \quad (2.21)$$

r_s relaciona la componente del campo eléctrico incidente perpendicular al plano de incidencia E_s^i con la componente del campo eléctrico reflejada perpendicular al plano de incidencia E_s^r , así

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} \quad (2.22)$$

Ψ (Psi) es el arco tangente de la relación entre los módulos de los coeficientes r_p y r_s y Δ (Delta) es la diferencia de fase de la onda de la reflexión, Ψ y Δ son consideradas las variables elipsométricas.

Una propiedad óptica importante de los materiales es el índice de refracción n ; éste se define como el cociente de la velocidad de la luz en el vacío (c) y la velocidad de la luz en el medio cuyo índice se busca (v), así:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.23)$$

Los coeficientes de Fresnel están relacionados con el índice de refracción del material de la siguiente manera:

$$\bar{r}_p = \frac{\bar{n}_1 \cos \bar{\phi}_0 - \bar{n}_0 \cos \bar{\phi}_1}{\bar{n}_1 \cos \bar{\phi}_0 + \bar{n}_0 \cos \bar{\phi}_1} \quad (2.24)$$

$$\bar{r}_s = \frac{\bar{n}_0 \cos \bar{\phi}_0 - \bar{n}_1 \cos \bar{\phi}_1}{\bar{n}_0 \cos \bar{\phi}_0 + \bar{n}_1 \cos \bar{\phi}_1}$$

Donde n_0 es el índice de refracción del aire, n_1 es el índice de refracción del material, ϕ_0 es el ángulo con el que incide la luz y ϕ_1 es el ángulo de la luz dentro del material. Lo anterior se puede observar en la figura 2-32 para una interfase simple (como es el caso de un material en bulto o de una película muy gruesa o que no es transparente) y en la figura 2.33 para una película transparente sobre un sustrato.

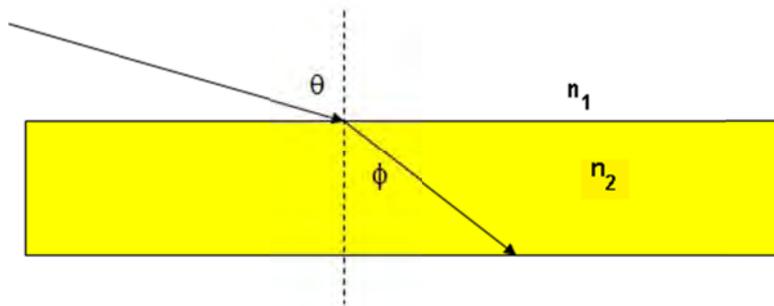


Figura 2-32. Índice de refracción del material

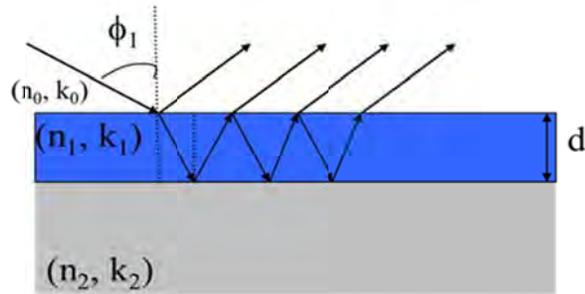


Figura 2-33. Modelo para película delgada sobre sustrato

El índice de refracción se puede expresar en forma de números complejos, en función de sus componentes real e imaginaria como:

$$\bar{n} = n - ik \quad (2.25)$$

Donde n es el índice de refracción y k el coeficiente de extinción del material. La constante dieléctrica (o permitividad relativa) compleja del material y el índice de refracción complejo se relacionan de la siguiente manera:

$$\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n - ik)^2 \quad (2.26)$$

Donde ε_1 es la constante dieléctrica real y ε_2 es la imaginaria.

Al combinar las ecuaciones 2.20 y 2.24 se puede observar que al medir los ángulos elipsométricos Ψ y Δ , se puede determinar el índice de refracción complejo de la superficie de estudio. Sin embargo, no es un proceso analítico directo, sino que es necesario utilizar algoritmos matemáticos de ajustes de gráficas para extraer la función dieléctrica del material a partir de los valores medidos de Ψ y Δ .

En general se han propuesto muchos modelos matemáticos para simular la variación de la función dieléctrica en función de la longitud de onda. Dichos modelos varían según la respuesta óptica de los materiales

Uno de los modelos planteados para modelar la interacción de la luz con la materia, y que puede ser aplicado para los recubrimientos conductores y no transparentes como es el caso de los nitruros metálicos, es el modelo de Drude-Lorentz [79].

El modelo de Drude-Lorentz considera el material como osciladores y está dado por:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_{\infty} - \frac{E_p^2}{E^2 + i\Gamma_p E} + \sum_k \frac{f_k E_k^2}{E_k^2 - E^2 - i\Gamma_k E} \quad (2.26)$$

En donde, ε_{∞} es una constante para todas las transiciones de alta energía no consideradas en los términos de Lorentz. El término Drude está caracterizado por la energía de plasma $E_p = \hbar\omega_p$ y el factor de amortiguamiento Γ_p , que están que están relacionados con la densidad de estados N y el tiempo de relajación τ de los portadores libres: $N = \varepsilon_0 m_e \omega_p^2 / e^2$, $\Gamma_p = \hbar / \tau$.

De este modelo, usando la frecuencia de plasma y la energía de amortiguamiento es posible obtener también la resistividad del material [80], dada por:

$$\rho = \frac{\Gamma_D}{\varepsilon_0 * (\omega_p)^2} \quad (2.27)$$

A esta resistividad se le ha dado el nombre de resistividad óptica tomando en cuenta que es obtenida con mediciones usando energía de la luz visible.

2.6.8 CARACTERIZACIÓN DE LOS ESFUERZOS RESIDUALES

Los esfuerzos residuales juegan un papel muy importante en las propiedades mecánicas de los recubrimientos, así como en la adherencia del recubrimiento al sustrato. Hay diversas técnicas usadas para la medición de esfuerzos residuales, en este trabajo usamos dos de ellas, una basada en difracción de rayos-X y la otra basada en el cambio de la curvatura del sustrato.

2.6.8.1 Método de Stoney

Con ayuda de un perfilómetro, bien sea óptico o mecánico es posible medir el cambio en la curvatura del sustrato posterior al depósito, que se debe a los esfuerzos internos producidos en el recubrimiento.

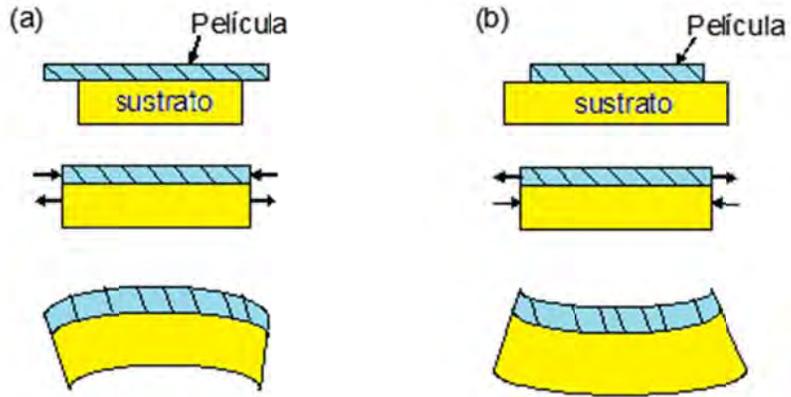


Figura 2-34. Deformación del sustrato debida a los esfuerzos internos.

(a) Esfuerzos de compresión y (b) esfuerzos de tensión.

La figura 2.34 muestra el mecanismo por el cual los esfuerzos residuales en la película depositada sobre un sustrato cambian la curvatura; se puede observar como los esfuerzos de compresión curvan el sustrato hacia abajo, mientras que los esfuerzos de tensión curvan la película hacia arriba. Para que esto se produzca y sea medible es necesario usar un sustrato delgado (por ejemplo el sustrato de oblea de silicio).

El método propuesto por Stoney en 1909 [81], utiliza un análisis básico de fuerzas y usando las ecuaciones de elasticidad obtiene la relación entre la curvatura del sustrato y los esfuerzos internos en el recubrimientos. La ecuación está dada por:

$$\sigma_r = \frac{E_s d_s^2}{6R(1 - \nu_s) d_r} \quad (2.28)$$

En donde, σ_r es el esfuerzo en la película, E_s y ν_s son el modulo elástico y relación de Poisson del sustrato, R es el radio de curvatura medido y d_r es el espesor del recubrimiento. El único valor que necesita ser calculado es R , que se obtiene de una medición de la curvatura con un barrido que usualmente es de 10 mm.

2.6.8.2 Método de XRD y $\text{Sen}^2\Psi$

Este complejo método está basado en mediciones realizadas por difracción de rayos-X. Se basa en el principio que cuando una muestra está perfectamente nivelada solo una

familia de cristales produce la difracción, pero cuando la muestra es inclinada, diferentes familias de cristales difractan. Y de esta manera cada familia de cristales resuelve un componente diferente de los esfuerzos en la muestra. Si la muestra está sometida a esfuerzos de compresión el parámetro de red de los cristales orientados paralelos a la superficie incrementara más que los que están orientados a un ángulo de la superficie. La posición del pico de difracción se moverá durante la inclinación de la muestra, dependiendo de si los cristales están sujetos a diferentes magnitudes de esfuerzos.

El método de $\text{Sen}^2\Psi$ mide un pico de difracción para diferentes inclinaciones de la muestra (ψ) positivas y negativas, también mide a tres diferentes valores de φ (ángulo medido al rotar la muestra alrededor del eje normal a la superficie). En la figura 2.35 se puede observar con más claridad la configuración de la prueba.

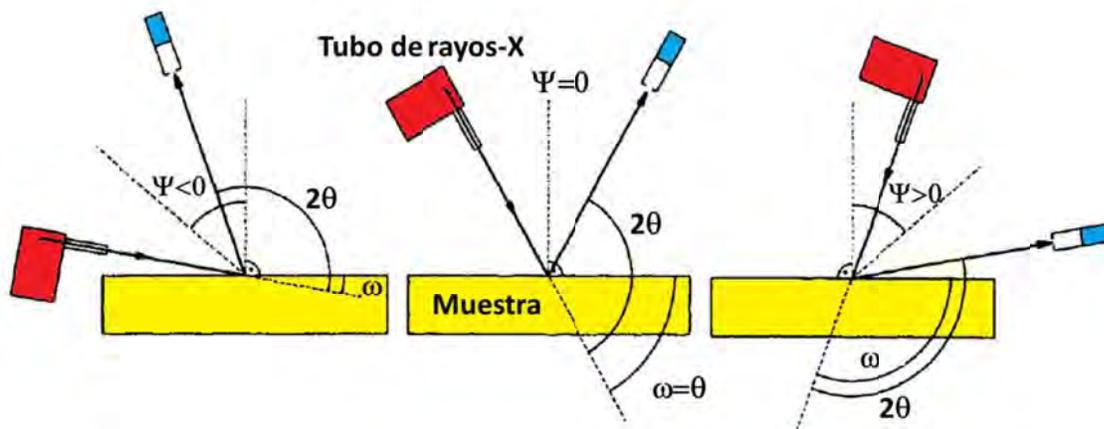


Figura 2-35. Deformación del sustrato debida a los esfuerzos internos.

La distancia interplanar del pico es graficada para cada uno de los puntos medidos en función de $\text{Sen}^2\Psi$ para observar si los esfuerzos son de compresión (pendiente negativa), de tensión (pendiente positiva) o si existen esfuerzos cortantes. Para calcular el tensor de esfuerzos se debe recurrir a la teoría de elasticidad modelando los datos medidos con siguiente ecuación de elipse [82]:

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = \frac{(d_{\varphi\psi}^{hkl} - d_0^{hkl})}{d_0^{hkl}} = \frac{1}{2} S_2 (\sigma_x \cos^2 \varphi + \tau_{xy} \sin 2\varphi + \sigma_y \sin^2 \varphi) \sin^2 \psi + \quad (2.29)$$

$$\frac{1}{2}S_2\sigma_z \cos^2 \psi + S_1(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) + \frac{1}{2}S_2(\tau_{xz} \cos \varphi + \tau_{yz} \sin \varphi) \sin 2\psi$$

En donde las constantes elásticas de rayos-X, S_1 y S_2 están dadas por:

$$S_1 = -\frac{\nu}{E} \text{ y } S_2 = 2\left(\frac{\nu+1}{E}\right) \quad (2.29)$$

Donde ν y E son las constantes elásticas del material.

El único inconveniente de esta técnica es el conocer la distancia interplanar libre de esfuerzos para el material; para de esa manera determinar la deformación unitaria en cada uno de los puntos medidos.

En la figura 2-36 se presenta un ejemplo en donde aparece una medición de 33 diferentes picos para obtener la gráfica de d vs $\text{Sen}^2\psi$.

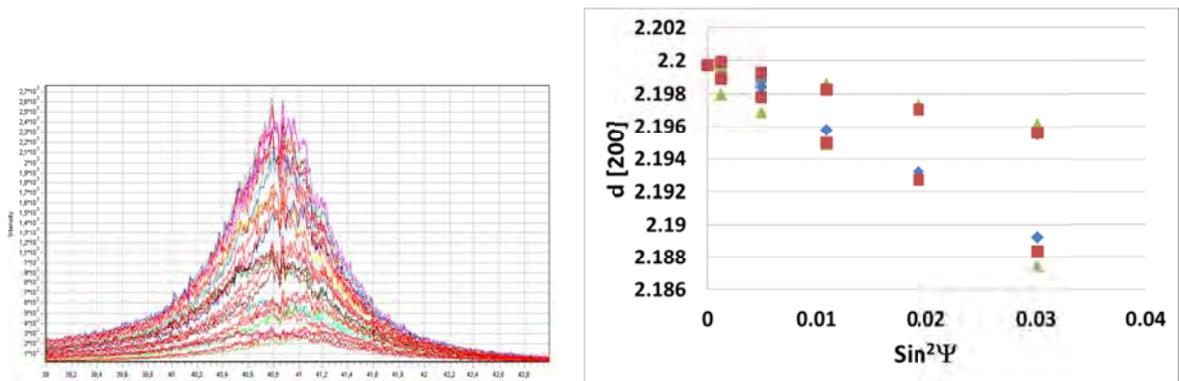


Figura 2-36. Datos obtenidos por el método de $\text{Sen}^2\psi$

CAPÍTULO III

3 METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan los detalles del proceso experimental, se describe la forma como se depositaron los recubrimientos, las condiciones utilizadas y la manera como se caracterizaron las propiedades físicas, químicas y de corrosión.

El proceso experimental de producción y caracterización física, de composición química y de resistencia a la corrosión de los recubrimientos de nc-NbN/a-SiNx y nc-TaN/a-SiNx se resume en el esquema que se muestra en la figura 3-1.

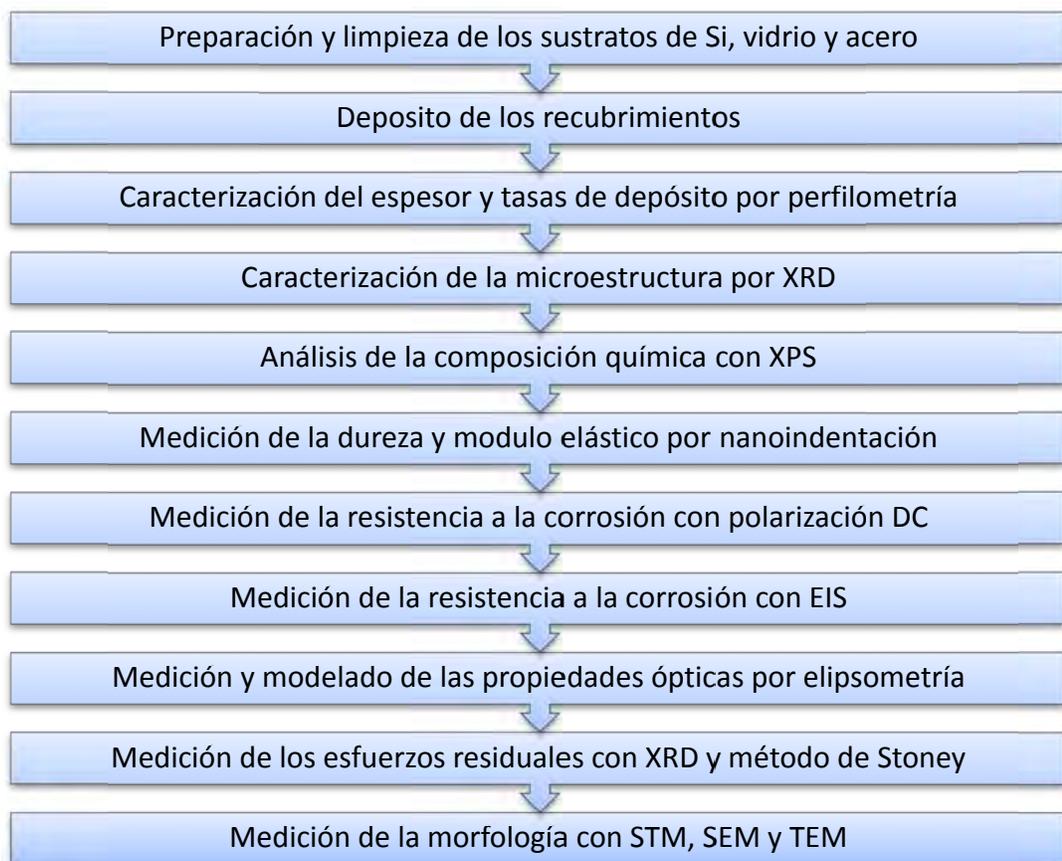


Figura 3-1. Proceso de producción y caracterización de los recubrimientos.

3.1 SISTEMA DE SPUTTERING UTILIZADO

Para el depósito de los recubrimientos se utilizó la técnica de sputtering reactivo con magnetrón. Debido a que los materiales a preparar están basados en tres elementos químicos (metal, silicio y nitrógeno) se utilizaron dos magnetrones en el mismo sistema, haciendo un sistema de sputtering dual. En un magnetrón se utilizó un blanco metálico (niobio o tantalio) y en el otro un blanco de silicio, la atmosfera reactiva usada fue una mezcla de nitrógeno y argón.

La construcción del sistema hizo parte del presente trabajo y fue realizado utilizando en mayor parte componentes comerciales y algunos elementos fueron construidos en el laboratorio. La cámara de vacío fue ordenada bajo diseño a una compañía especializada en equipos de vacío (MDC Vacuum Products LLC); está construida en acero inoxidable austenítico AISI 304 y esta se basa en una esfera de 12 pulgadas de diámetro (304.8 mm) de diámetro y 3 mm de espesor; en la parte superior tienes dos puertos con tubos de 150 mm de longitud, 6 pulgadas de diámetro (152.4 mm) y un ángulo entre ellos de 64° que reciben a los dos magnetrones.

La cámara cuenta con puertos ISO (bridas para sello con o-ring polimérico) de diferentes tamaños y puertos CF (bridas para sello en cobre); estos puertos reciben atravesadores eléctricos y de gases, medidores de presión, válvulas, bombas, ventanas, etc. En las figuras 3.2 y 3.3 se puede observar la cámara del sistema.



Figura 3-2. Cámara de vacío del sistema de sputtering

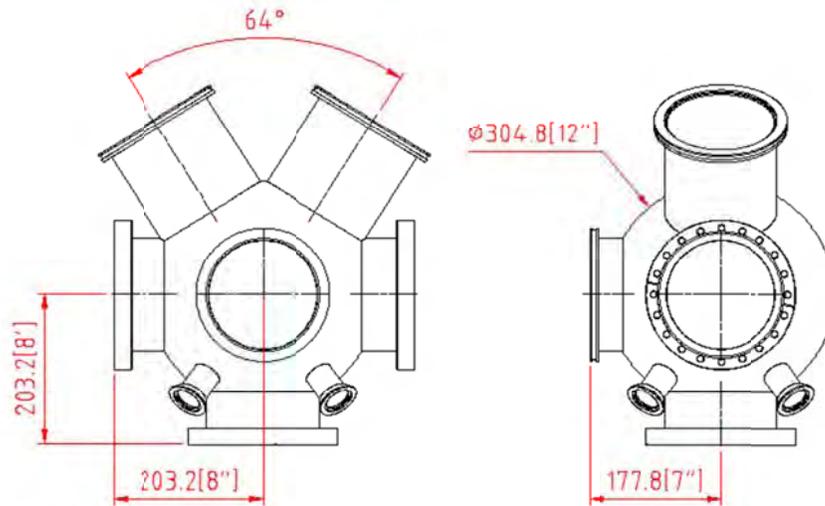


Figura 3-3. Plano de la cámara de vacío del sistema de sputtering

Los magnetron utilizados fueron magnetrones de 2 pulgadas (50.8 mm) de diámetro, con sistema de entrada de gases, chimeneas para prevenir la contaminación de un blanco con otro y la posibilidad de direccionarlos para cambiar el ángulo entre ellos. Estos magnetrones fueron adquiridos de la compañía Micro Magnetics, Inc. En la figura 3-4 se observa el diseño del magnetron.



Figura 3-4. Magnetron cilíndrico utilizado

La cámara está conectada a un sistema de alto vacío, compuesto por una cámara en T y un juego de bombas de vacío que está en funcionamiento continuo. La bomba con la que se hace el vacío es una bomba turbomolecular, soportada por una bomba mecánica rotatoria de paletas. Este sistema de alto vacío alcanza un mínimo de presiones del orden de 10^{-7} Torr (1.33×10^{-5} Pa).

Como instrumentos de medición de presión se utilizaron: para el alto vacío (10^{-4} Torr hasta 10^{-7} Torr) un sistema de medición de *ion gauge* (medidor por ionización), para el medio vacío (presión atmosférica hasta 10^{-3} Torr) se usaron medidores tipo *Convectron* (Pirani mejorado con convección), y para medir la presión de los gases durante el proceso de sputtering un medidor tipo *Baratron* con medición en el orden de 10^{-3} Torr.



Figura 3-5. Instrumentos usados para medir la presión en el sistema

Izquierda: Sistema de ion gauge con dos Convectron. Derecha: Baratrón con controlador

Para la inyección de los gases en la cámara se utilizaron controladores de flujo másico para cada gas, que pueden dosificar perfectamente el número de centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm) deseados dentro de la cámara.

Para regular la presión de los gases en la cámara, se utilizó una válvula de compuerta que permitía “reducir el área efectiva de bombeo, de esta manera se disminuye la capacidad de bombeo de la bomba turbomolecular.

Para aplicar temperatura a los sustratos en el momento del depósito, fue diseñado un sistema de calentamiento basado en dos lámparas AC de 1000W cada una; estas

lámparas fueron contenidas en un recipiente cilíndrico de acero inoxidable de varias paredes distanciadas entre si y recubierto internamente con lamina de mica que funcionaba como aislante a la vez que como reflector interno de la luz que va hacia el porta-muestras. La temperatura es variada usando un transformador que permitía variar el voltaje AC (Variac) y registrada con un termopar. Se hizo una curva de calibración del voltaje vs temperatura para de esta manera controlar la temperatura. Las conexiones eléctricas, así como los termopares entran a la cámara a través de atravesadores de alto vacío. Ver figuras 3-6 y 3-7.



Figura 3-6. Calentador diseñado para aplicar temperatura a los sustratos

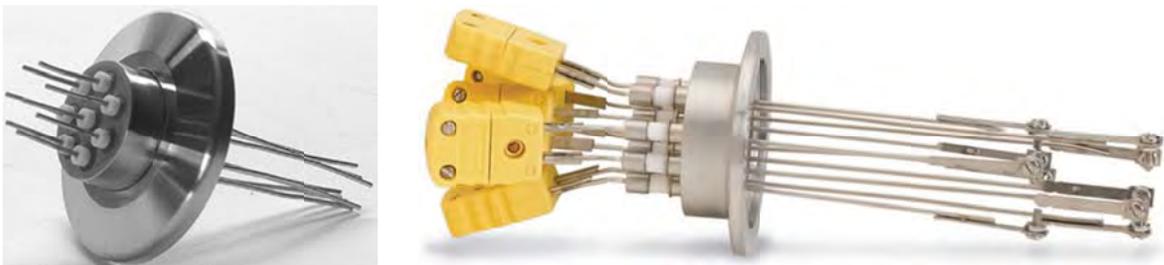


Figura 3-7. Atravesadores eléctrico y de termopares

Ya que los dos magnetrones enfocados del sistema de sputtering dual, podrían producir un depósito no uniforme debido a su angulación, se utiliza un sistema de rotación de muestras compuesto por un motor con atravesador de alto vacío que gira el portamuestras a una velocidad fija de 10 rpm.

Para aplicar la potencia a cada uno de los magnetrones se utilizaron dos fuentes comerciales de la empresa Advanced Energy Industries Inc., una fuente DC para ser usada con blancos metálicos y una fuente RF para ser usada con semiconductores como el Silicio. La fuente DC usada tiene la capacidad de producir hasta 1.5 KW y la fuente RF hasta 3KW. La fuente RF usa un sistema automático de acople de la impedancia.

Adicional a los elementos descritos anteriormente, se diseñaron atravesadores, obturadores para los magnetrones (*shutters*), tubos extensores para los puertos de los magnetrones y se hicieron modificaciones a los magnetrones para prevenir la formación de plasmas internos y de sobrecalentamiento. En la figura 3-8 se puede observar el sistema ensamblado y como se encuentra actualmente en funcionamiento y con el cual fueron preparados los recubrimientos.



Figura 3-8. Fotografías del sistema ensamblado.

3.2 SUSTRATOS UTILIZADOS

Para las diferentes pruebas realizadas a los recubrimientos de óxido de niobio fueron utilizados los siguientes tipos de sustratos:

- Si (100), de diferentes dimensiones dependiendo de la técnica de caracterización a usar.
- Acero inoxidable AISI 316L, con dimensiones de 14 mm de diámetro, obtenidos de una lámina de 1 mm de espesor y posteriormente pulidos con lijas número 80, 220, 320, 400, 600 y 1000, y posteriormente en el paño con solución acuosa de diamante de 2 μm .
- Sustratos de acero rápido AISI M2 con temple a 1200°C y revenido a 520°C. Pulidos de la misma manera que el acero inoxidable.
- Sustratos de vidrio.

Todos los sustratos fueron limpiados con el siguiente procedimiento:

1. Dos limpiezas de 15 minutos con acetona en ultrasonido
2. 30 minutos de limpieza con isopropanol en ultrasonido
3. Secado con aire comprimido

3.3 DEPÓSITO DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.3.1 Procedimiento para hacer los depósitos de los recubrimientos

Los blancos utilizados para producir los diferentes recubrimientos fueron: niobio con 99.95% de pureza, tantalio con 99.95% de pureza y silicio con 99.999% de pureza. Para hacer la reacción que consiguiera los nitruros en los recubrimientos, se usaron gases de alta pureza: nitrógeno y argón (con pureza de 99.99%).

Para preparar los recubrimientos, después de ingresar los sustratos en la cámara, previamente se hace una evacuación del aire en la cámara con el sistema de alto vacío llegando a presiones de $1.5 \cdot 10^{-6}$ Torr ($2 \cdot 10^{-4}$ Pa). Para esto el sistema actual puede

tardar un par de horas, dependiendo de la humedad del ambiente, el tiempo en que la cámara fue expuesta a la presión atmosférica, la limpieza interna de las paredes de la cámara, entre otros factores.

Cuando el sistema se encuentra en la presión de vacío esperada, se enciende el sistema de rotación de muestras y el calentador, aplicando el voltaje necesario para la temperatura esperada. Para que la temperatura llegue al valor requerido, en el caso de los recubrimientos preparados es de 380°C, es necesario esperar un cierto tiempo antes de empezar el depósito del material (para esta temperatura, se esperaba el calentamiento máximo en 1 hora).

Con la muestra a la temperatura deseada se inyectan los gases a utilizar en la cámara con los respectivos valores de flujo para cada gas, posterior a ello se controla la presión de trabajo requerida con ayuda de la válvula de compuerta y de esa manera se tiene la atmosfera requerida para el proceso.

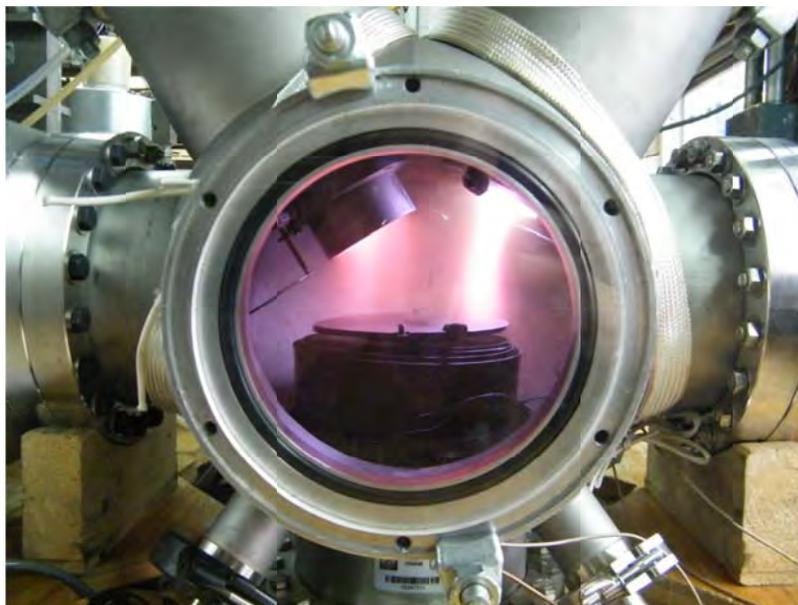


Figura 3-9. Fotografía del plasma depositando el recubrimiento

Para iniciar el depósito, se aplica la potencia deseada, bien sea con la fuente DC o RF para uno o los dos magnetrones; de esta manera la diferencia de potencial entre el cátodo (blanco en el magnetrón) y el ánodo (resto de la cámara y muestras

aterrizadas) produce la descarga luminiscente o plasma, y así comienza el depósito que dependiendo el tiempo aplicado puede ser desde unos cuantos nanómetros hasta varias micras de espesor. Terminado el tiempo de la descarga se apaga la fuente de potencia, se quita el flujo de gas y se dejan enfriar los sustratos el tiempo que sea necesario (en el caso del presente trabajo se esperaba un par de horas) Cuando la muestra llega a una temperatura cercana a la temperatura ambiente se retira de la cámara.

3.3.2 Optimización de los depósitos de NbN y TaN

Aunque están reportadas las condiciones para la preparación de recubrimientos de nitruro de niobio y nitruro de tantalio, y a pesar de que se tiene conocimiento de la influencia de los parámetros de depósito en estos materiales, cada equipo de sputtering con magnetrón puede tener una respuesta diferente debida a: la configuración de los magnetrones y su campo magnético, el tiempo de residencia de los gases debido al sistema de vacío, la geometría de la cámara y el ángulo de los magnetrones, entre otros factores. Es por lo anterior que se hace necesario hacer un barrido de las condiciones de depósito de NbN y TaN para de esta manera partir de condiciones óptimas antes de hacer a inclusión del silicio en cada uno de los recubrimientos.

Para la preparación de todos los recubrimientos, tanto de NbN como de TaN se utilizó un solo magnetrón en el sistema de sputtering, aplicando la potencia con la fuente DC.

La temperatura del sustrato de 380°C, temperatura que brinda buena cristalinidad y propiedades en los recubrimientos de nitruros metálicos [26, 83], y con la cual no tenemos problemas de sobrecalentamiento en los componentes de la cámara y magnetrones, además que está por debajo de las temperaturas de recocido del acero.

Se utilizó una presión de vacío base mínima de $1.5 \cdot 10^{-6}$ Torr y una distancia entre blanco sustrato de 10 cm, con rotación de los sustratos. Se realizaron depósitos de 60 minutos.

En el caso del NbN, para realizar la optimización se variaron tres parámetros de depósito que fueron:

1. Relación de nitrógeno/argón en la cámara
2. Potencia aplicada en el cátodo
3. Presión de trabajo

Para la optimización de los recubrimientos se empezó con las relaciones de flujo, manteniendo constante la potencia y la presión de trabajo, las condiciones utilizadas fueron:

Tabla 3-1. Condiciones de depósito usadas en la optimización del flujo de gases para el NbN

Potencias (W)	Presión de trabajo (Pa)	Relación de Flujos N ₂ /Ar (sccm/sccm)
300	0.5 (3.75 mTorr)	2/14
		3/14
		4/14
		5/14
		6/14
		7/14
		8/14
		9/14

Tomando como parámetro la dureza del recubrimiento, se escogió el recubrimiento más duro y con una fase cristalina clara, y posteriormente se hizo la optimización de la potencia aplicada en el cátodo, tomando en cuenta como máxima potencia 400W, potencia que no afectaría por calentamiento al magnetrón; las condiciones fueron:

Tabla 3-2. Condiciones de depósito usadas en la optimización de la potencia para el NbN

Potencias (W)	Presión de trabajo (Pa)	Relación de Flujos N ₂ /Ar (sccm/sccm)
200	0.5 (3.75 mTorr)	FLUJO OPTIMIZADO
300		
400		

Tomando la dureza y la tasa de depósito del recubrimiento como parámetros, se seleccionó la mejor potencia y se realizó la optimización de la presión de trabajo,

tomando como presión mínima de trabajo la que permitiera encender el plasma en el sistema de sputtering. Las condiciones de presión se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3-3. Condiciones de depósito usadas en la optimización de la presión de trabajo para NbN

Potencias (W)	Presión de trabajo (Pa)	Relación de Flujos N ₂ /Ar (sccm/sccm)
OPTIMIZADA	0.4(3 mTorr)	FLUJO OPTIMIZADO
	0.5 (3.75 mTorr)	
	0.75. (5.63 mTorr)	

Tomando la dureza como parámetro se seleccionó el mejor valor de presión de trabajo.

En el caso del TaN, con la previa optimización dada por el NbN, y encontrando que la máxima potencia producía los mejores resultados y mayor tasa de depósito, y la menor presión permite un mejor recubrimiento, tan solo se hizo optimización de la relación de flujo N₂/Ar con las siguientes condiciones:

Tabla 3-4. Condiciones de depósito usadas en la optimización para el TaN

Potencias (W)	Presión de trabajo (Pa)	Relación de Flujos N ₂ /Ar (sccm/sccm)
400	0.4 (3 mTorr)	2/14
		3/14
		4/14
		5/14
		6/14
		7/14
		8/14
		9/14

3.3.3 Recubrimientos de Nb-N-Si y de Ta-N-Si

Los recubrimientos de NbN con inclusión de silicio y los recubrimientos de TaN con inclusión de silicio, llamados desde ahora como Nb-N-Si y Ta-N-Si, fueron depositados usando los dos magnetrones del sistema, usando un blanco metálico (Nb o Ta) en uno y en el otro magnetron el blanco de silicio.

Tanto para el recubrimiento de Nb-N-Si como para Ta-N-Si se prepararon películas con diferentes porcentajes de silicio; para controlar la cantidad de silicio en el recubrimiento se varió la potencia de la fuente de radio frecuencia conectada al blanco de silicio, mientras que el blanco metálico (Ta o Nb) mantuvo constante la potencia aplicada con la fuente DC.

Se usaron las mismas condiciones de depósito para depositar los recubrimientos de Nb-N-Si y Ta-N-Si; estas condiciones fueron:

- Presión base: 1.5×10^{-6} Torr
- Distancia entre el sustrato y el blanco de 10 cm
- Angulo entre los magnetrones 64°
- Temperatura: 380°C
- Tiempo de depósito: 60 minutos
- Presión de trabajo: 3 mTorr (0.4 Pa) (optimizada del NbN y TaN)
- Relación de flujos N_2/Ar : 6/14 (optimizada del NbN y TaN)
- Potencia DC en el blanco metálico: 400W (optimizada del NbN y TaN)

La fuente RF conectada al blanco de Silicio fue variada entre 20 y 300W, con diferencia entre cada depósito de 40W, para un total de 8 recubrimientos diferentes para e Ta-N-Si y 8 para el Nb-N-Si.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

3.4.1 Espesor de los recubrimientos

Para medir el espesor de los recubrimientos, se puso una mascarilla sobre el sustrato, usando un pequeño pedazo de silicio adherido con pintura de plata. Posterior al depósito se retiró y se limpió con acetona e isopropanol. Posteriormente el escalón que forma la zona con y sin depósito fue medido con ayuda de un perfilómetro DEKTAK 150 haciendo un barrido en una longitud de $500\mu\text{m}$ y generando un perfil

del escalón como se observa en la figura 3-10. La resolución del perfilómetro es del orden de decenas de Angstrom.

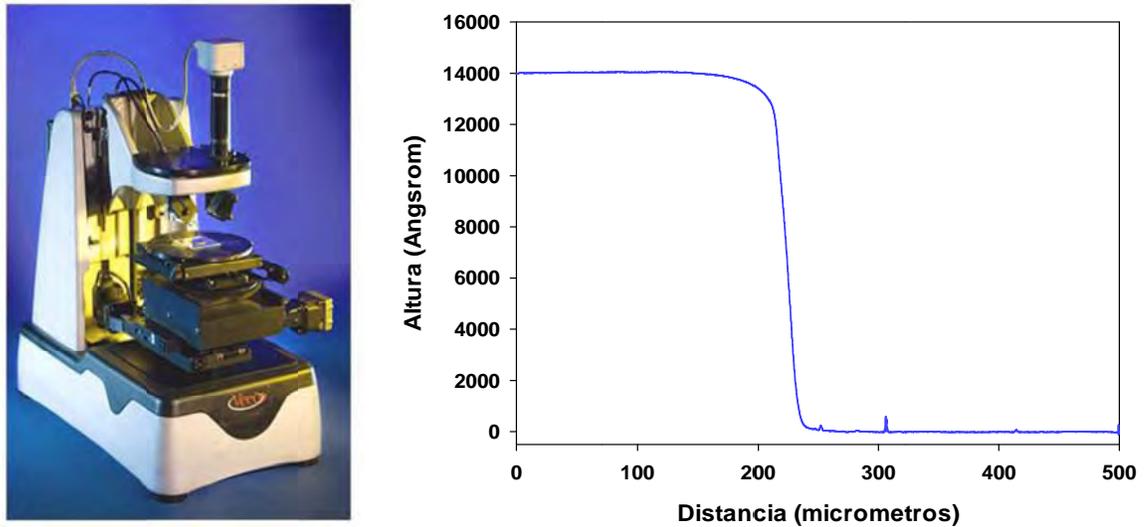


Figura 3-10. Perfilómetro Dektak 150 y ejemplo de escalón para medir el espesor

3.4.2 Estructura por difracción de rayos X.

Para el estudio de la microestructura por XRD se utilizó un difractómetro Bruker D8, haciendo las mediciones en modo $\theta-2\theta$ o Bragg-Brentano, ya que las películas son suficientemente gruesas ($>1\mu\text{m}$) y se obtienen perfectamente claros los picos de difracción sin la influencia del sustrato. Se utilizó una corriente de 40 mA y un voltaje de 30 kV, con una radiación de cobre ($\text{Cu} - K\alpha$), con longitud de onda de 1.5406 \AA . Las mediciones se hicieron variando 2θ entre 30° y 135° , con un paso de 0.0167° y un detector lineal con una ventana de 4° .

Obtenidos los espectros se hizo refinamiento de Rietveld para obtener el tamaño de grano, la deformación unitaria de los cristales y el parámetro de la red cristalina.

Para hacer el refinamiento se usó el software Fullprof [84]; utilizando como parámetros la estructura cristalina (parámetros de red y grupo espacial) reportada para el NbN y TaN.

3.4.3 Análisis de la composición química

La composición química de las películas fue caracterizada usando la técnica de XPS, con un equipo comercial VG Microtech Multilab ESCA 2000 con un detector CLAM MCD. La radiación de rayos-X usada fue Al K_{α} ($h\nu = 1453.6$ eV), con una presión de vacío de 8×10^{-7} Pa, usando una resolución espacial de 500 μm y resoluciones de 50 y 20 eV para la adquisición del espectro de reconocimiento y del de alta resolución respectivamente.

También fue usado un equipo JEOL JS 9200 XPS. El espectro fue adquirido usando una fuente de rayos-X Al- K_{α} con similares condiciones que el anterior equipo.

Para calcular los porcentajes atómicos de cada elemento químico presente, los espectros fueron modelados usando los factores de sensibilidad relativo a cada elemento químico (RSF) calculados y tabulados por Scofield [85].

3.4.4 Propiedades Mecánicas



Figura 3-11. Sistema de nanoindentación

La dureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos se midieron en un sistema de nanoindentación Nano-Hardness Tester CSM. Se empleó un indentador Berkovich.

Se hicieron, por lo menos, cinco mediciones en cada película, con una carga de 7 mN, carga que no producía penetraciones mayores a una décima parte del espesor de la película, de esta manera se evita la influencia del sustrato de Si (100) sobre la medición, como lo plantea la regla de $D/10$ de Buckle, donde D es el espesor del recubrimiento [38, 86]. Las películas fueron depositadas sobre silicio por la ventaja de calidad de la superficie de este sustrato que evita introducir errores debidos a inclinación del acero o a su morfología.

Para el análisis del valor de dureza y modulo elástico se utilizó el método de Oliver y Pharr.

3.4.5 Corrosión

Los ensayos de corrosión se realizaron sobre las películas depositadas sobre acero inoxidable AISI 316L, ya que es un acero bastante resistente a la corrosión y se quería evaluar la real mejora que puede ofrecer el recubrimiento. El electrolito utilizado fue una solución de 0.5N NaCl, electrolito que evaluara la protección frente a la corrosión producida por los cloruros que se ofrece al acero inoxidable austenítico; este electrolito ha sido usado por varios autores para evaluar los recubrimientos de nitruros metálicos [87].

Las pruebas se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, usando un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia, y uno de platino como contra-electrodo; el electrodo de trabajo (muestra de acero con recubrimiento) fue expuesto al electrolito en un círculo de 4 mm de diámetro, para un área de 0.125 cm². En la figura 3.12 se puede observar un esquema de la celda de corrosión.

El equipo usado para hacer las mediciones tanto en corriente DC como en AC, fue un potencióstato-galvanóstato marca GAMRY Instruments PCI4/300. También se hicieron mediciones en un equipo marca Bio-Logic VSP de múltiples canales de medición. Equipos con muy buena resolución y sin problema para medir estos recubrimientos conductores.

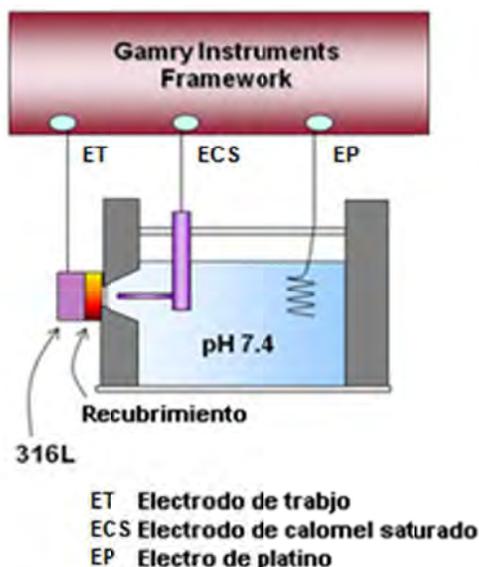


Figura 3-12. Esquema de la celda de corrosión

Para encontrar el potencial de circuito abierto (OCP), se hizo medición durante una hora con intervalos de medición de 1s.

Los barridos para las pruebas de polarización DC se llevaron a cabo a una velocidad de 10 mV/min, (0.1666 mV/s) El intervalo del potencial que se barrió fue desde 0,3 V por debajo del OCP obtenido y hasta 1 V por encima de OCP. Se obtuvieron velocidades y potenciales de corrosión mediante extrapolación de Tafel usando el software Gamry Echem Analyst y el software Bio-Logic EC-Lab.

La resistencia a la polarización fue medida a una velocidad de 0.1666 mV/s, en un intervalo de potencial de (-25mV,+25mV) con respecto al potencial de circuito abierto; R_p fue calculada con ayuda del software del equipo.

Luego de obtener la densidad de corriente de corrosión, el potencial libre de corrosión, las pendientes de Tafel y la resistencia a la polarización de los recubrimientos y del sustrato de acero AISI 316L, se calculó el factor de porosidad del recubrimiento, el cual es un índice de la protección que ofrece el recubrimiento y está dado por la siguiente expresión [88]:

$$F = \frac{R_{pm(sustrato)}}{R_{p(recubrimiento-sustrato)}} \times 10^{-|\Delta E_{corr}/\beta_a|} \quad (3.1)$$

Donde R_{pm} es la resistencia a la polarización del sustrato, R_p la resistencia a la polarización del recubrimiento, E_{corr} el potencial libre de corrosión y β_a la pendiente anódica de Tafel del sustrato. Este factor de porosidad brinda un valor numérico de calidad de la protección del recubrimiento frente a la corrosión del sustrato.

Las pruebas electroquímicas de EIS fueron realizadas en el mismo sistema utilizando un potencial de excitación de ± 10 mV con respecto a OCP; el intervalo de frecuencias en que se realizó el ensayo estuvo entre $2 \cdot 10^5$ Hz. y 10^{-3} Hz, se tomaron 7 puntos por década logarítmica.

El modelado del circuito equivalente mostrado en el capítulo 2, se hizo en el mismo software del equipo y como parámetros de calidad del recubrimiento se presentaron los valores de la suma de la resistencia al poro y la resistencia a la transferencia de carga.

3.4.6 Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas fueron medidas con un elipsómetro de longitud de onda variable marca Jobin Yvon Uvisel DH10, ver Figura 3-13. Las mediciones fueron realizadas en un intervalo de energías entre 1.5 a 5 eV con un paso de 0.05 eV. Las mediciones se hicieron a un ángulo de 70° y a temperatura ambiente.



Figura 3-13. Elipsómetro de longitud de onda variable

Las propiedades ópticas de los recubrimientos fueron calculadas usando el software del elipsómetro DeltaPsi2 para ajustar el espectro obtenido, usando el modelo de Drude-Lorentz de dos osciladores, con tres fases ópticas:

1. El recubrimiento de Nb-N-Si o Ta-N-Si
2. La capa rugosa de la superficie usando la aproximación de medio efectivo de Bruggeman, que supone esferas alternadas (50% aire y 50% material) [89]
3. El aire del ambiente

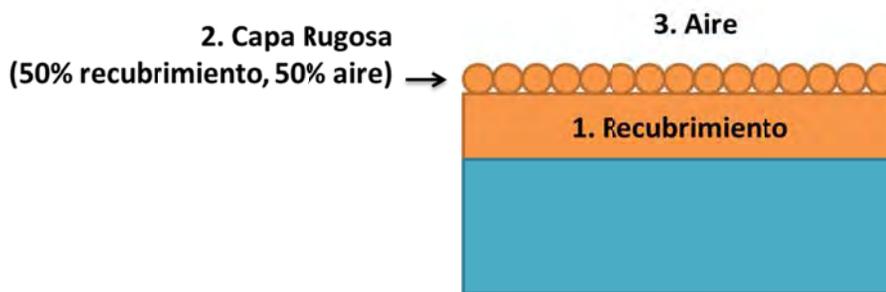


Figura 3-14. Esquema del modelo del recubrimiento

De estas mediciones se obtuvieron las propiedades ópticas así como las constantes dieléctricas del material, y de ahí se obtuvo la resistividad óptica.

3.4.7 Esfuerzos residuales por método de Stoney

Para la medición de esfuerzos residuales se usó el método de Stoney usando el mismo perfilómetro usado para la medición de espesores. Se hizo un barrido de 10 mm de longitud a lo largo del recubrimiento y se obtuvo el valor del radio de curvatura R.

Usando el radio de curvatura y las propiedades del sustrato de Silicio (100) que son conocidas, se obtuvieron los esfuerzos residuales del recubrimiento con la ecuación descrita en el capítulo 2.

3.4.8 Esfuerzos residuales por método de $\text{Sen}^2\psi$

Ya que el método de Stoney solo brinda un valor en la dirección paralela al recubrimiento y no todo el tensor de esfuerzos que podría tener componente vertical

y de esfuerzos cortantes, el método de $\text{Sen}^2\psi$ fue usado para obtener los tensores completos de esfuerzos.

Para esto se utilizó el difractómetro Bruker D8 utilizado para medir los patrones de difracción de los recubrimientos, pero con la modificación de dejar fijo el ángulo 2θ y hacer mediciones a 11 diferentes valores de θ ; de esta manera se encuentran valores de $\psi = -10^\circ, -8^\circ, -6^\circ, -4^\circ, -2^\circ, 0^\circ, 2^\circ, 4^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ$. También se hicieron mediciones rotando la muestra alrededor del eje normal a la superficie, en tres posiciones $\phi = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$. Para un total de 33 mediciones por recubrimiento.

El análisis fue realizado de manera manual, encontrando la posición de cada uno de los 33 picos por medio de un ajuste de picos y posteriormente fue calculada mediante una tabla en Excel, usando las ecuaciones de elasticidad propuestas en el capítulo 2.

Para el cálculo de los esfuerzos por este método, es necesario conocer las distancias interplanares para el material libre de esfuerzos; dichas distancias no son conocidas ya que estos materiales no se reportan preparados como polvos. Por lo anterior se usaron los valores de calculados por el método de Stoney, ingresando uno de los esfuerzos en una dirección y de ahí obtener la distancia interplanar ideal d_0 de cada recubrimiento; esta combinación de las dos técnicas ya ha sido realizada por otros autores [90].

Para el caso triaxial de esfuerzos, se utilizaron relaciones obtenidas de la ecuación de elasticidad, tomando tanto la media de la distancias interplanares entre el valor positivo y negativo para cada ψ , así como la desviación entre este valor positivo y negativo, para cada uno de los tres ángulos ϕ utilizados [82]; de la siguiente manera:

$$a_1 = \frac{d_{\phi\psi+} + d_{\phi\psi-}}{2d_0} - 1 = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{12} \sin 2\phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi - \sigma_{33}) \sin^2 \psi + \frac{1+\nu}{E} \sigma_{33} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (3.2)$$

$$a_2 = \frac{d_{\phi\psi+} - d_{\phi\psi-}}{2d_0} = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{13} \cos \phi + \sigma_{23} \sin \phi) \sin |2\psi|$$

Así, los esfuerzos σ_{11} , σ_{12} , σ_{22} , σ_{33} se obtuvieron de la pendiente y el intercepto de la gráfica a_1 vs $\text{Sen}^2\psi$ para $\phi=0^\circ$, 45° , 90° .

Los esfuerzos cortantes σ_{13} y σ_{23} se obtuvieron de la pendiente de a_2 vs $\text{Sin}|2\psi|$ para $\phi=0^\circ$, 45° , 90° .

La distancia interplanar libre de esfuerzos d_0 , se obtuvo utilizando el método de Stoney, como se explicó anteriormente.

3.4.9 Morfología obtenida por microscopia de efecto túnel (STM)

La morfología fue estudiada usando un microscopio de efecto túnel STM Jeol JSPM 4210, usando como punta de prueba un alambre de aleación de platino e iridio de 0.2 mm de diámetro. Las mediciones se hicieron con una velocidad de barrido de 0,6667/ms, un voltaje de -1V y una corriente de 1nA. Para todas las películas se hicieron mediciones en áreas de $10 \times 10 \mu\text{m}$.

Para obtener la rugosidad se usó el software WSxM [91], de donde se obtuvieron las rugosidades promedio R_a y la rugosidad rms que es el promedio de las desviaciones cuadráticas con respecto a la media. La rugosidad promedio R_a , está dada por:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (3.3)$$

Donde L es la longitud de muestreo y $y(x)$ representa a las alturas medidas a partir de la línea central. La rugosidad rms está dada por:

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |y(x)|^2 dx} \quad (3.4)$$

3.4.10 Imágenes de la superficie obtenidas por SEM y TEM

En este estudio se utilizó la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo FE-SEM y la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HR-TEM para estudiar la morfología y diferentes fases que pudieran estar presentes en los recubrimientos preparados.

Para obtener las imágenes de SEM se utilizaron los recubrimientos depositados sobre silicio cortados de manera transversal para evaluar el crecimiento de las películas, las mediciones fueron realizadas en modo de electrones secundarios en un FE-SEM Jeol 7600, no fue necesario el recubrir con oro las películas ya que son conductoras.

Para obtener las imágenes de TEM hubo dos tipos de preparación, unas películas fueron desbastadas en sección transversal con una unidad de maquinado por haz de iones (FIB) Jeol JEM-9320; otras películas fueron preparadas depositando sobre sustratos de NaCl el recubrimiento, y posteriormente diluyendo la sal en agua desionizada, se recoge el recubrimiento sobre una rejilla de TEM.

Se utilizaron dos equipos TEM, un JEM-2010F FASTEM y JEM-2200FS. Las imágenes se obtuvieron en modo TEM y STEM.



Figura 3-15. Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-2200FS de emisión de campo utilizado

3.4.11 Adherencia de los recubrimientos usando prueba de rayado

La adherencia de los recubrimientos fue evaluada usando un sistema de prueba de rayado Scratch-Tester TriboTechnic. Para la prueba se utilizó una punta de diamante Rockwell C; los barridos fueron hechos en una longitud de 10 mm, utilizando una carga que aumentaba progresivamente de 0 a 100N. Fueron tomadas micrografías para ver el tipo de falla y fue registrada la carga de falla de la película.

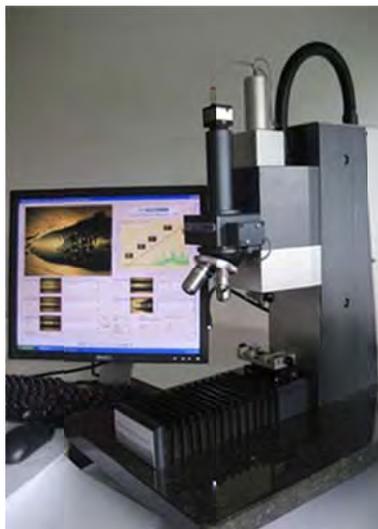


Figura 3-16. Equipo de prueba de rayado utilizado

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS

Los resultados más importantes de este trabajo, considerando el objetivo propuesto, son los que se refieren a la caracterización de la dureza y corrosión de los recubrimientos de Nb-N-Si y Ta-N-Si. Sin embargo, para explicar la razón de sus propiedades mecánicas y electroquímicas es necesario presentar los resultados de las diferentes caracterizaciones de estructura y demás propiedades físicas.

En este capítulo se presentan los resultados sin brindar posibles teorías o relaciones entre ellos, ya que las explicaciones se dejan para el capítulo de discusión.

4.1 OPTIMIZACION DE LOS NITRUROS METALICOS

4.1.1 RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE NIOBIO

Todos los depósitos de nitruro de niobio preparados en las diferentes condiciones presentaron una apariencia metálica, de color plata y reflejantes tanto como el sustrato de Silicio (100) sobre el que fueron depositados.

Para el caso de la optimización del flujo de N_2 en el depósito, en donde se mantuvo constante el flujo de Ar (14 sccm), la presión de 0.5Pa y potencia de 300W, se tomaron en cuenta la dureza, la composición química y la estructura cristalina para la selección de la mejor razón de flujo N_2 /Ar.

El análisis de composición química realizado con XPS permitió evaluar la influencia de la cantidad de nitrógeno en la cámara durante el proceso, y conocer la razón de Nb/N en el recubrimiento. En la figura 4-1 se presenta el espectro de reconocimiento (*survey*) de XPS de un recubrimiento, y se puede observar la presencia de Nb y N. Para

el análisis de composición se utilizaron los orbitales 1s del nitrógeno (factor de sensibilidad RSF de 1.8) y 3p_{3/2} del niobio (factor de sensibilidad de 5.53); ya que este orbital del niobio hace parte del doblete 3p que se puede separar, cosa que no es fácil con el orbital 3d. Ver Figuras 4-1 y 4-2.

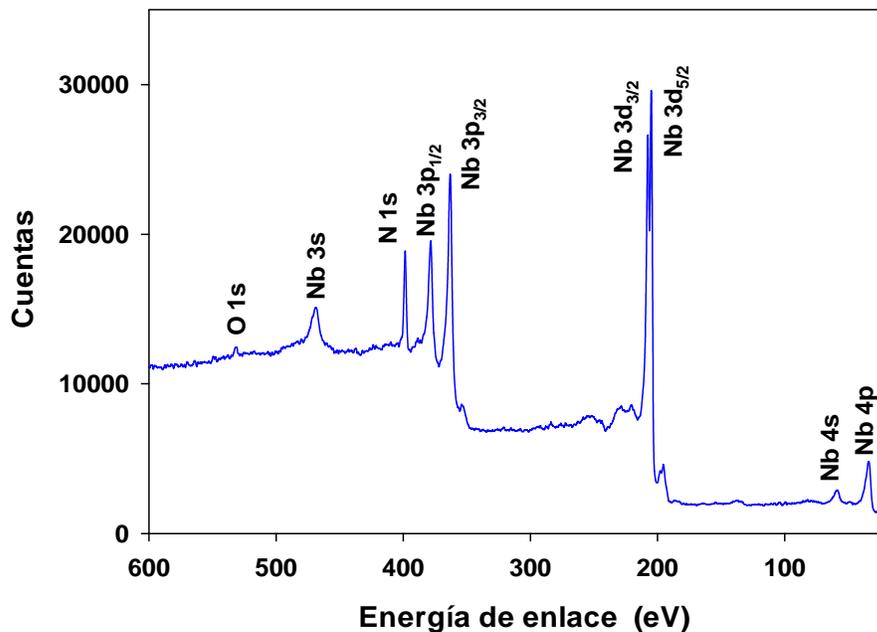


Figura 4-1. Espectro (survey) de XPS para el recubrimiento con flujo 6/14 de N₂/Ar

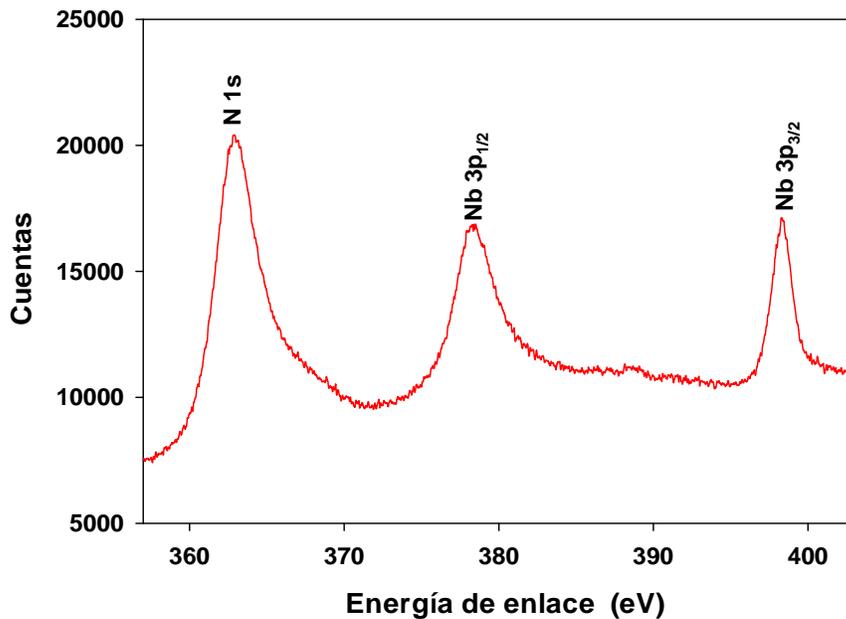


Figura 4-2. Espectro de alta resolución de XPS para el recubrimiento con flujo 6/14 de N₂/Ar

Los valores de composición química calculados para los recubrimientos depositados con diferentes flujos se presentan en la tabla 4-1, y se muestran como función de la relación Nb/N de manera gráfica en la figura 4-3.

Tabla 4-1. Composición de los recubrimientos en la optimización de flujos

Potencia (Watts)	Presión de trabajo (Pa)	Relación de Flujos N ₂ /Ar (sccm/sccm)	N (%atómico)	Nb (%atómico)	Nb/N	N/Nb
300	0.5	2/14	35.8	64.2	1.7933	0.5576
300	0.5	3/14	39.1	60.9	1.5575	0.6420
300	0.5	4/14	42.2	57.8	1.3697	0.7301
300	0.5	5/14	45.7	54.3	1.1882	0.8416
300	0.5	6/14	48.3	51.7	1.0704	0.9342
300	0.5	7/14	50.4	49.6	0.9841	1.0161
300	0.5	8/14	51.4	48.6	0.9455	1.0576
300	0.5	9/14	50.5	49.5	0.9802	1.0202

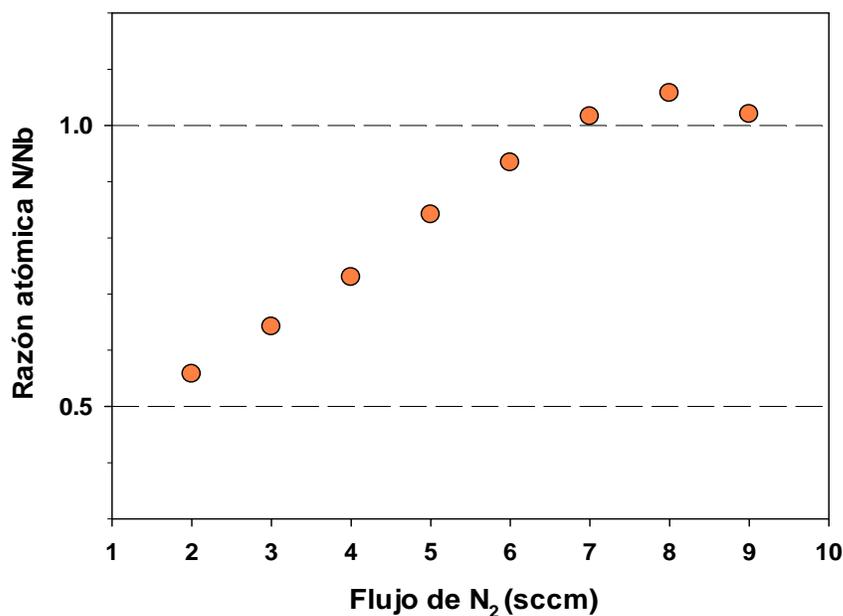


Figura 4-3. Razón atómica de Nb/N en función del flujo de N₂

Como se puede observar en la figura 4-3, el aumento del flujo de nitrógeno en la cámara produce mayor cantidad de nitrógeno en el material; la relación N/Nb a bajo flujo de nitrógeno es de 0.56 lo cual indica la formación en mayor parte de una

película escasa en nitrógeno y/o con una mezcla de niobio metálico, mientras que a flujos altos fue alrededor de 1 lo cual indica la obtención de NbN sub o sobre estequiométrico.

Los resultados de XRD permitieron conocer el tipo de fase del NbN que se está formando, ya que existen diferentes fases que se pueden formar para el NbN. Para valores de la relación N/Nb entre 0.64 y 1.06 se pueden formar[56]:

- Fase δ' del NbN (estructura HCP, JCPDS 14-0547), relación N/Nb menor que 1
- Fase δ -NbN (estructura FCC, JCPDS 38-1155), tiene una relación N/Nb mayor que 1

En la figura 4-4 se pueden observar los difractogramas de las mediciones de XRD realizadas a las películas de nitruro de niobio, y los picos de las fases del NbN para las diferentes concentraciones de nitrógeno en el proceso. El pico que aparece como Nb (110) es debido a una capa buffer de Nb puro que se agregó entre el sustrato y el recubrimiento para mejorar adherencia. Con las intensidades de los picos de difracción, se cuantificó el porcentaje de cada fase en el recubrimiento.

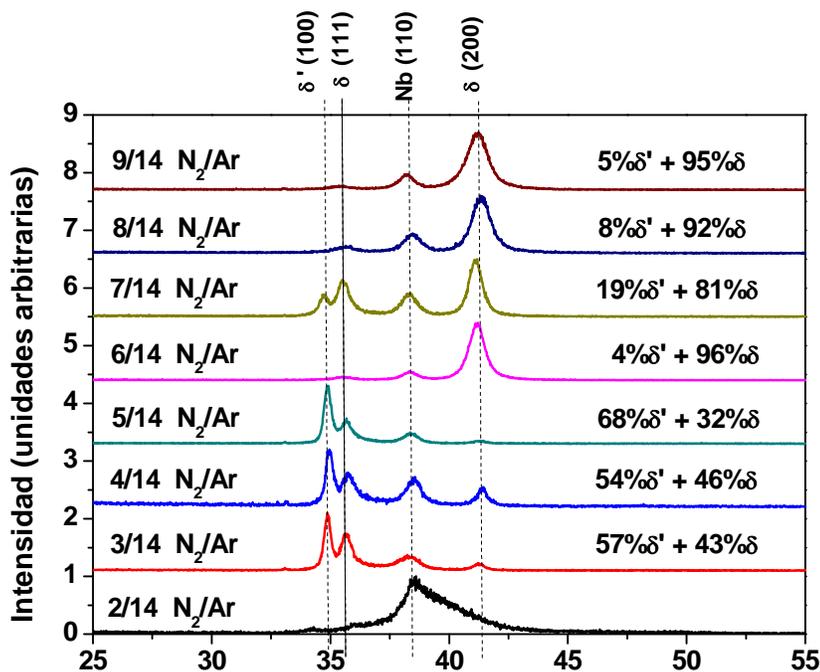


Figura 4-4. Espectros de XRD para los diferentes flujos de N₂

La razón de flujos 6/14 N₂/Ar produjo la mayor pureza de fases que las otras condiciones de depósito, con la presencia del 96% ciento de fase delta FCC. La razón de flujo de 2/14 presenta una mezcla de fases de nitruro de niobio y de niobio metálico. De los resultados de dureza realizados por la técnica de nanoindentación, se encontró que aunque las desviaciones estándar de los valores encontrados se cruzan entre sí indicando que no hay una diferencia estadísticamente significativa, la película con relación de flujos de N₂/Ar de 6/14 es la que presenta la dureza media con valor más alto. Ver figura 4-5 y tabla 4-2.

Tabla 4-2. Valores de dureza encontrados en los recubrimientos en la optimización de flujos

Potencia (Watts)	Presión de trabajo (Pa)	Relación de Flujos N ₂ /Ar (sccm/sccm)	Dureza (GPa)
300	0.5	2/14	27.59 ± 1.34
300	0.5	3/14	27.02 ± 1.95
300	0.5	4/14	24.18 ± 2.08
300	0.5	5/14	26.62 ± 1.01
300	0.5	6/14	27.84 ± 1.48
300	0.5	7/14	24.75 ± 1.92
300	0.5	8/14	26.78 ± 1.95
300	0.5	9/14	26.90 ± 1.51

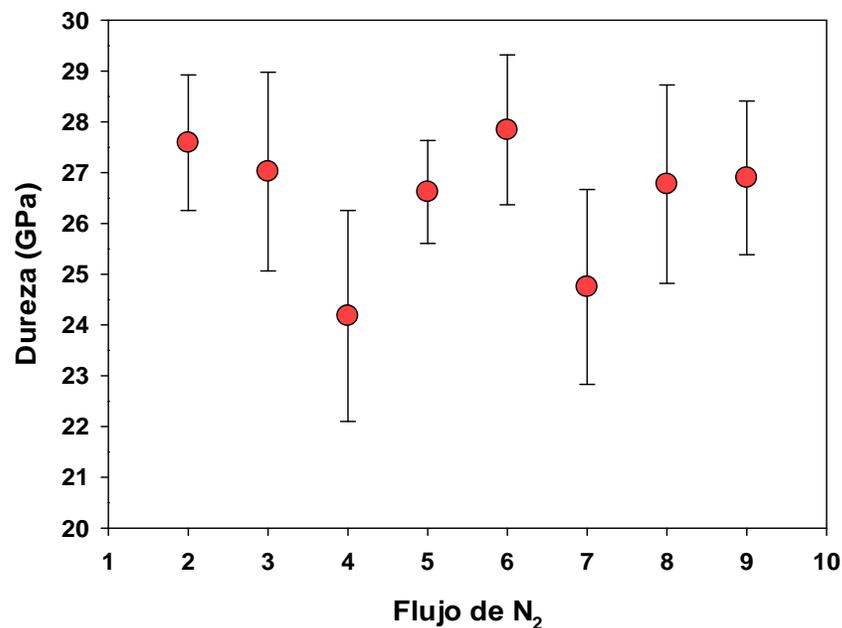


Figura 4-5. Dureza para las diferentes razones de flujo usadas en el NbN

Debido a que la relación de flujo de N_2/Ar de 6/14 fue la que obtuvo la mayor dureza con una mayor pureza de fase, fue escogida como valor óptimo para la preparación del NbN.

Habiendo encontrado el flujo de nitrógeno óptimo, se evaluó la potencia óptima para preparar el NbN tomando tres valores de prueba, manteniendo constante el flujo de Ar (14 sccm), el flujo de N_2 (6 sccm) y la presión de 0.5Pa.

Los resultados de difracción de rayos-X que se presentan en la figura 4-6, muestran el cambio de estructura como función de la potencia aplicada al blanco de niobio. En los difractogramas se observa claramente el aumento de la cantidad de la fase NbN- δ' con el aumento de la potencia, pasando desde un 4% de la fase al aplicar 200W, hasta un 80% aplicando 400W.

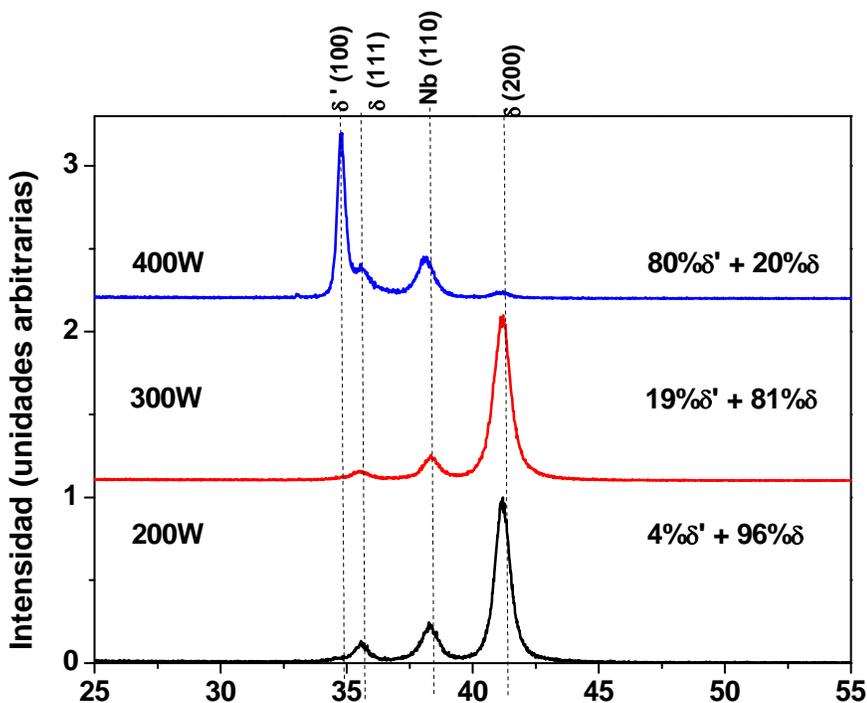


Figura 4-6. Espectros de XRD para las diferentes potencias utilizadas

De las pruebas de nanoindentación se encontró que, los recubrimientos se hacen más duros con el aumento de la potencia, incrementando la dureza progresivamente de 24 GPa con 200W, a 28.6 GPa con 400W. Ver figura 4-7 y tabla 4-3.

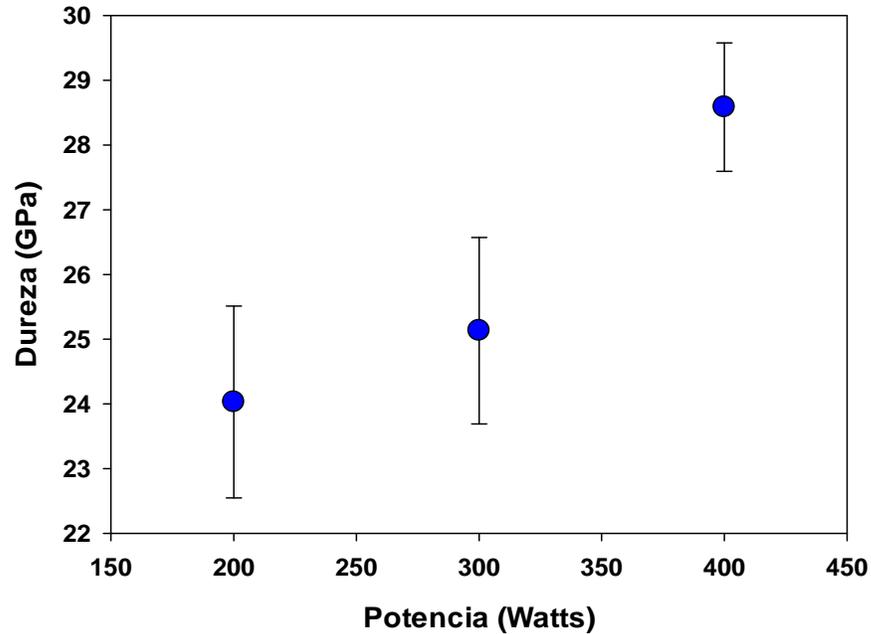


Figura 4-7. Dureza para las diferentes potencias usadas en el recubrimiento de NbN

Tabla 4-3. Valores de dureza encontrados en los recubrimientos en la optimización de potencia

Potencia (Watts)	Presión de trabajo (Pa)	Relación de Flujos N ₂ /Ar (sccm/sccm)	Dureza (GPa)
200	0.5	6/14	24.03 ± 1.48
300	0.5	6/14	25.13 ± 1.44
400	0.5	6/14	28.59 ± 0.99

La potencia seleccionada para preparar los recubrimientos fue la de 400W, debido a la alta dureza que produce con un recubrimiento en la fase δ' -NbN.

Para finalizar la optimización del NbN se probaron 4 presiones de trabajo diferentes para evaluar este importante parámetro en la calidad del recubrimiento.

Las pruebas de difracción de rayos-X que se presentan en la figura 4-8, muestran el cambio de estructura de los recubrimientos en función de la presión de depósito, a una potencia fija de 400W. En los difractogramas se observa que la disminución en la presión de trabajo, aumenta la cantidad de la fase NbN- δ' hasta el valor de presión de 0.4 Pa, luego en el valor de 0.3 Pa esta fase disminuye nuevamente.

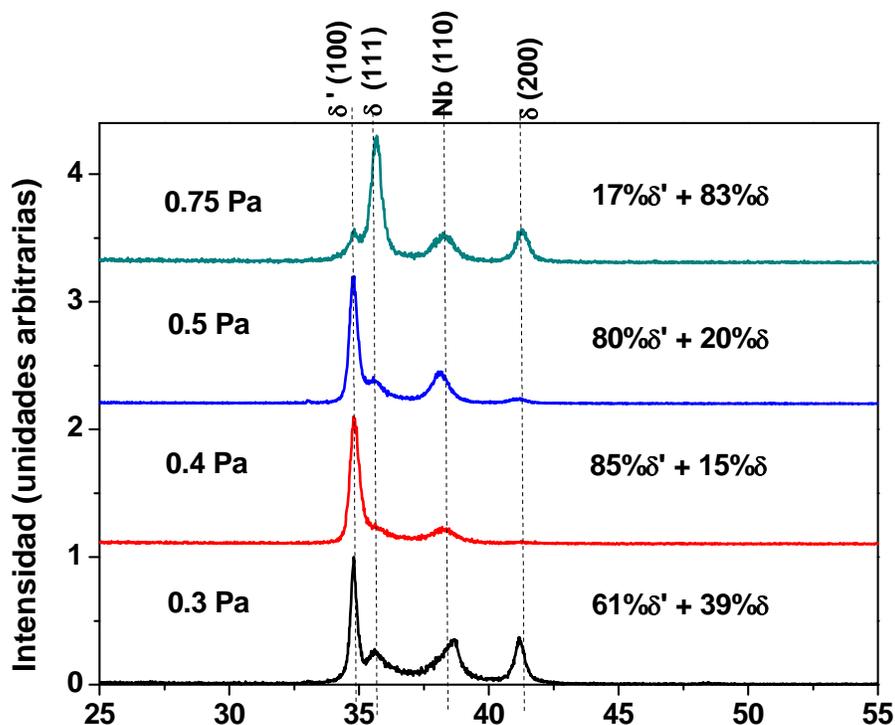


Figura 4-8. Espectros de XRD para las diferentes presiones de depósito utilizadas

De las pruebas de dureza se encontró que el valor de dureza se incrementó con la disminución de la presión de trabajo; esto se debe a que el camino libre medio aumenta con la disminución de la presión y los átomos que se depositan para formar el depósito llegan con más energía al sustrato. El máximo valor de dureza estuvo cercano a los 34 GPa. En la figura 4-9 y en la tabla 4-4 se presentan los valores de dureza de los recubrimientos en función de la presión de trabajo.

Tabla 4-4. Valores de dureza encontrados en los recubrimientos en la optimización de potencia

Potencia (Watts)	Presión de trabajo (Pa)	Relación de Flujos N ₂ /Ar (sccm/sccm)	Dureza (GPa)
300	0.3	6/14	33.36 ± 1.75
300	0.4	6/14	33.72 ± 2.25
300	0.5	6/14	28.58 ± 0.99
300	0.75	6/14	19.37 ± 2.08

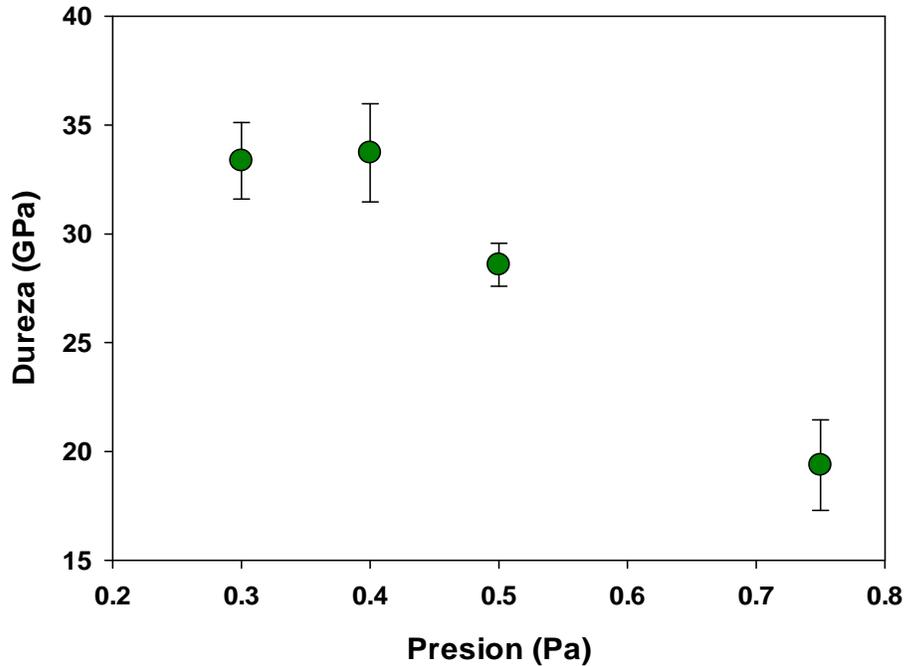


Figura 4-9. Dureza de los recubrimientos en función de la presión de depósito

Para resumir, los valores que se encontraron en la optimización del NbN, para su preparación con la inclusión de Si, fueron:

- Relación de flujos: 6/14 por presentar la mayor dureza y una estequiometría cercana al NbN
- Potencia: 400W, por presentar la mayor dureza
- Presión de depósito: 0.4 Pa, por tener alta dureza y porque en la presión de 0.3 Pa es difícil de establecer el plasma.

De esta manera, quedaron establecidos los parámetros usados en la preparación de los diferentes recubrimientos basados en Nb-N-Si.

4.1.2 RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE TANTALIO

Todos los depósitos de nitruro de tantalio preparados en las diferentes condiciones presentaron una apariencia metálica, de color plata y reflejantes, tanto como el sustrato de silicio (100) sobre el que fueron depositados.

Partiendo de que en la optimización del NbN se obtuvo que, la máxima potencia utilizada y la menor presión de trabajo posible producen el recubrimiento con mejor calidad, en el recubrimiento de TaN la optimización solo se basó en evaluar la razón de flujos de N₂/Ar que produce el recubrimiento más duro. Para estos se fijaron los parámetros de potencia (400W) y presión (0.4 Pa), y se tomó el valor constante de flujo de argón en 14 sccm. Los valores de flujo de nitrógeno fueron variados entre 2 y 9 sccm.

Usando la técnica de nanoindentación se obtuvieron los valores de dureza para cada uno de los recubrimientos. De este análisis se encontró que al igual que en la optimización de NbN, el flujo de nitrógeno que ofrece la mayor dureza es el de 6 sccm. En la figura 4-10 y en la tabla 4-5. Los valores máximos encontrados de dureza fueron de 38.81 GPa.

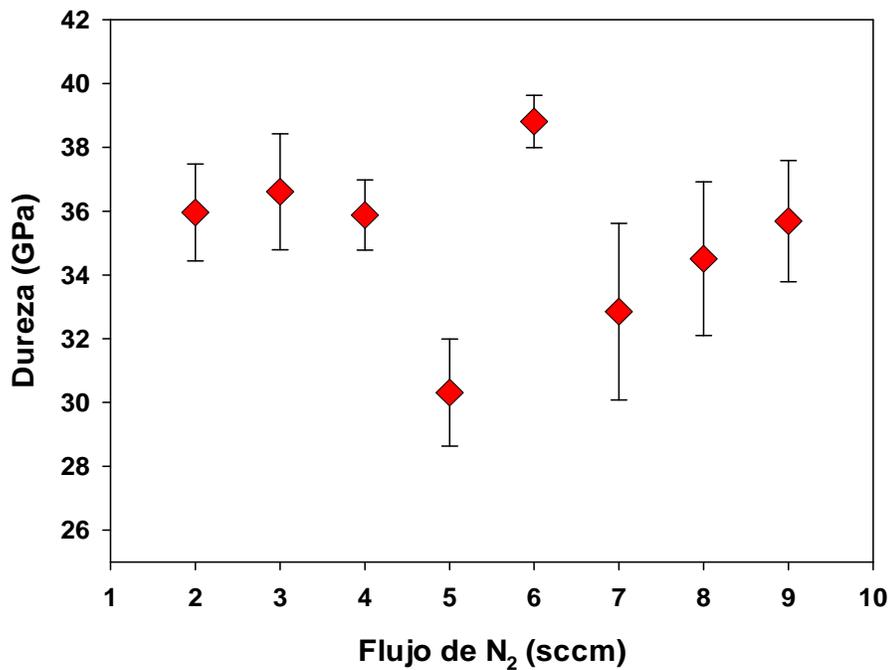


Figura 4-10. Dureza de los recubrimientos de TaN en función del flujo de nitrógeno

Tabla 4-5. Valores de dureza encontrados en los recubrimientos en la optimización de flujos

Relación de Flujos N ₂ /Ar (sccm/sccm)	Dureza (GPa)
2/14	35.96±1.52
3/14	36.61±1.82
4/14	35.88±1.10
5/14	30.31±1.68
6/14	38.81±0.82
7/14	32.85±2.77
8/14	34.51±2.41
9/14	35.69±1.90

Las mediciones y análisis de XPS permitieron encontrar la razón N/Ta en la película; para esto se hizo el análisis basado en el espectro de alta resolución con el doblete formado entre el pico N 1s y Ta 4p_{3/2}, haciendo una deconvolución, como se muestra en la figura 4-11.

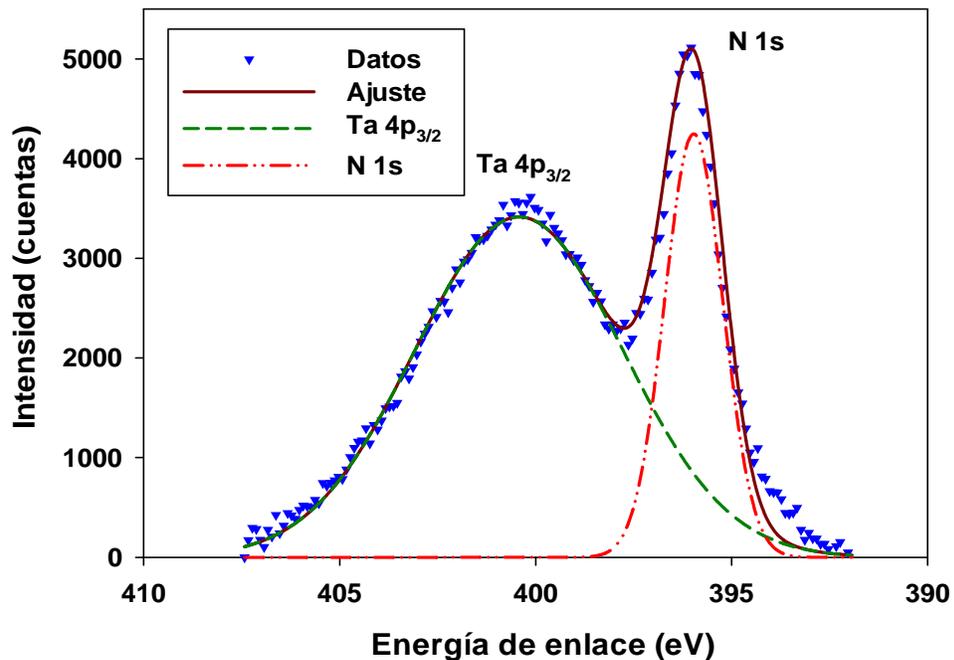


Figura 4-11. Espectro de alta resolución de XPS para la película de TaN con flujo de 6/14 N₂/Ar

Los porcentajes atómicos de N y Ta, y la relación N/Nb se encuentran en la tabla 4-6.

Tabla 4-6. Composición de los recubrimientos de TaN en la optimización de flujos

Potencia (Watts)	Presión de trabajo (Pa)	Relación de Flujos N ₂ /Ar (sccm/sccm)	N (%atómico)	Ta (%atómico)	Ta/N	N/Ta
300	0.5	2/14	36.9	63.1	1.71	0.58
300	0.5	3/14	40.3	59.7	1.48	0.68
300	0.5	4/14	44.6	55.4	1.24	0.81
300	0.5	5/14	46.9	53.1	1.13	0.88
300	0.5	6/14	49.1	50.9	1.04	0.96
300	0.5	7/14	50.8	49.2	0.97	1.03
300	0.5	8/14	51.5	48.5	0.94	1.06
300	0.5	9/14	50.9	49.1	0.96	1.04

La tendencia de la composición es similar a la del NbN, con el aumento de nitrógeno en la cámara durante el proceso se obtiene más nitrógeno en el recubrimiento.

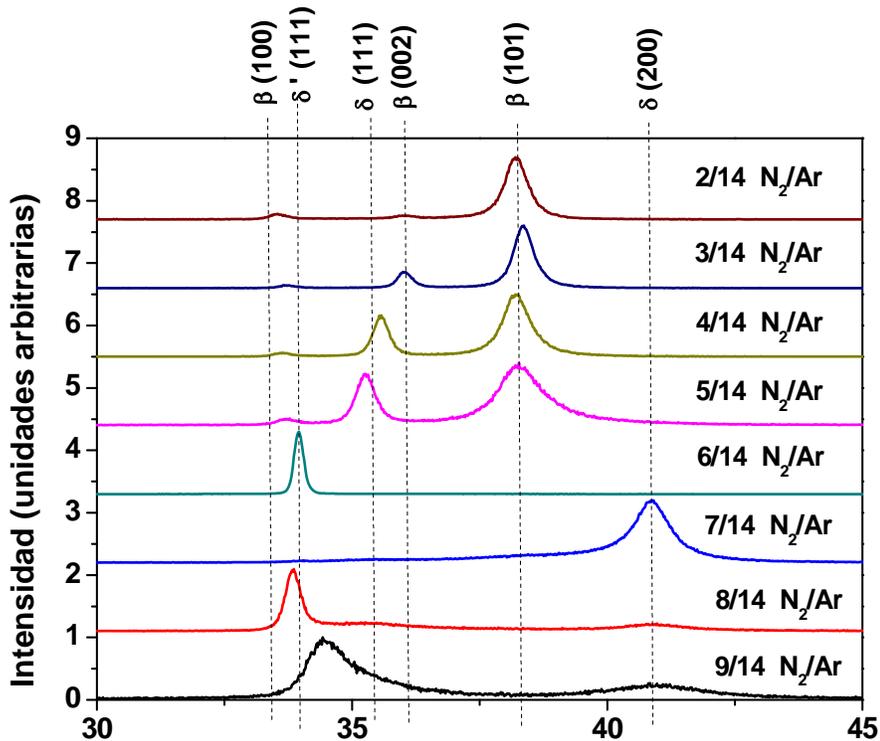


Figura 4-12. Espectros del nitruro de tantalio XRD para los diferentes flujos de N₂

Con respecto a la microestructura, las mediciones de XRD muestran cambios dependientes del porcentaje de nitrógeno; con la complejidad que el nitruro de tantalio posee muchas más fases que el nitruro de niobio. En los espectros se pudieron observar la presencia de fase β -Ta₂N (hexagonal, JCPDS 026-0985), δ -TaN (FCC, JCPDS 089-5196) y δ' -TaN (hexagonal, JCPDS 39-1485). Existen corrimientos de los picos que es dado por los esfuerzos residuales y cambio de los parámetros de red propios del depósito. Los espectros se pueden observar en la figura 4-12.

La película con razón de flujo 6/14 de N₂/Ar, y que a la vez fue la más dura, presento la fase δ' -TaN con orientación (100), de la misma manera que la película de nitruro de niobio bajo las mismas condiciones.

Por todo lo anterior, los valores óptimos para la preparación del TaN fueron:

- Relación de flujos: 6/14.
- Potencia: 400W.
- Presión de depósito: 0.4 Pa.

De esta manera, quedaron establecidos los parámetros usados en la preparación de los diferentes recubrimientos basados en Ta-N-Si.

4.2 DEPOSITO DE LOS RECUBRIMIENTOS DE Nb-N-Si y Ta-N-Si

Usando las condiciones descritas anteriormente en la metodología, se lograron depositar películas de NbN con incorporación de silicio, y también películas de TaN con silicio.

Tanto las películas de Nb-Si-N, como las de Ta-Si-N presentan una apariencia metálica, color plateado y reflejantes.

Las películas se depositaron calculando tasas de depósito que llevaran a espesores mayor a 1 μ m, y se observó que la incorporación de silicio aumenta la tasa de depósito del material, por lo cual las películas con más contenido de silicio resultaron más

gruesas. Sin embargo no se observó mucha diferencia entre la tasa de depósito de las películas de Ta-N-Si y de Nb-N-Si depositadas bajo las mismas condiciones. Para obtener las tasas de depósito se prepararon algunas películas, aplicando diferentes potencias al blanco de silicio, y haciendo depósitos de 60 min y midiendo el espesor en el perfilómetro.

En la figura 4-13 se observa la dependencia del espesor en función de la potencia aplicada al blanco de silicio, la intersección con el eje vertical equivaldría al valor del espesor de una película que no tiene incorporación de silicio, tan solo los 400W aplicados en el blanco metálico.

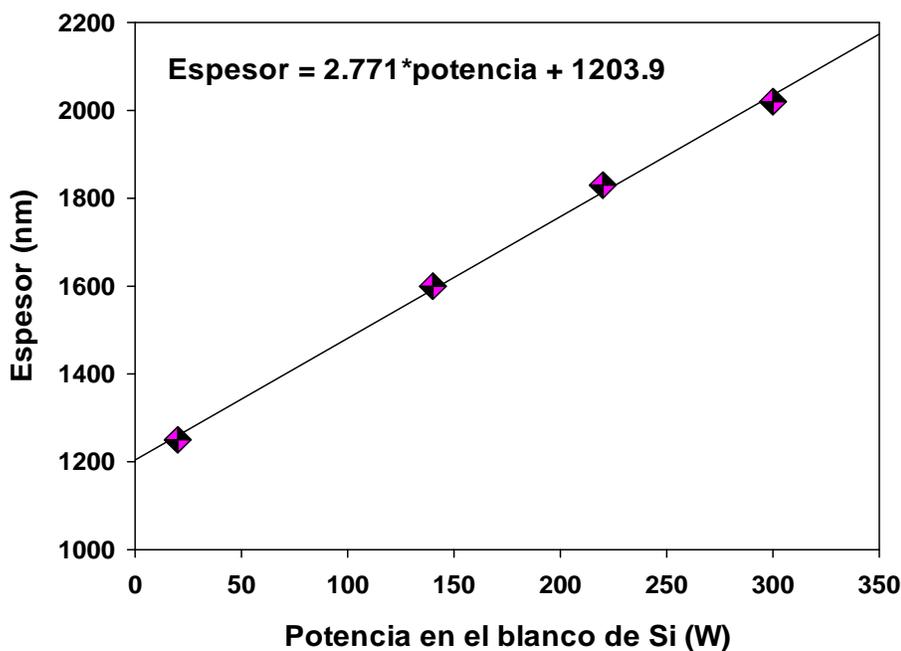


Figura 4-13. Espesor de las películas en función de la potencia aplicada en el blanco de Si.

De la regresión realizada con los datos medidos se obtuvo la fórmula que predice la tasa de depósito para cada potencia. Se observó que el espesor aumenta de manera lineal con el aumento de la potencia en el blanco de silicio.

4.3 COMPOSICION QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

4.3.1 Recubrimientos de Nb-N-Si

De los espectros adquiridos usando la técnica de XPS, se observó la presencia de Nb, Si, O, y N en las muestras de Nb-N-Si. Utilizando los picos de los orbitales Nb 3d (factor de sensibilidad de 8.21), N 1s (RSF de 1.8), O 1s (RSF de 2.93), y Si 2p (RSF de 0.82) se realizó el cálculo para obtener los porcentajes atómicos de cada uno de estos elementos presentes en cada uno de los recubrimientos. Ver figura 4-14.

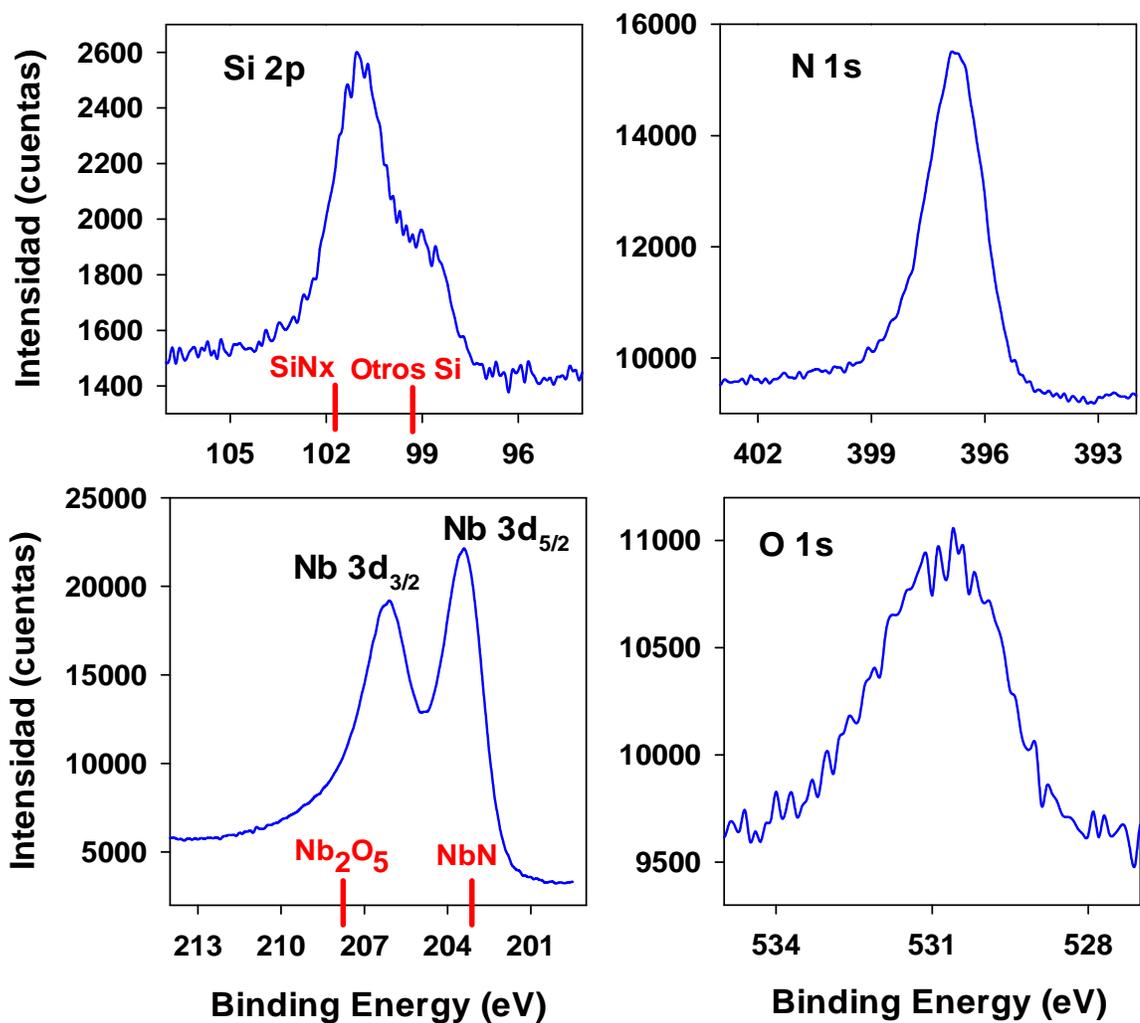


Figura 4-14. Espectro de alta resolución de XPS del Nb-N-Si preparado con 140W de Si.

Encontrados los porcentajes se relacionaron con la potencia aplicada en el blanco de silicio y se pudo observar que el contenido de oxígeno en todas las películas es cercano al 5% atómico. El contenido de nitrógeno estuvo constante alrededor del 40% para todas las potencias de silicio, mientras que el contenido de silicio se observó que, crece de manera lineal con el aumento en la potencia en el blanco, con valores que van desde el 1.0% hasta el 13.3% atómico. De manera contraria al porcentaje de silicio, el niobio decrece con el aumento de la potencia en el blanco de silicio, con valores que van desde 51.1% hasta 39.3% atómico, lo cual sugiere que el Nb está siendo sustituido por átomos de Si. Los resultados de composición se pueden observar en la tabla 4-7 y la figura 4-15.

Tabla 4-7. Composición de los recubrimientos de Nb-N-Si

Potencia blanco de Si (W)	Nb (% at.)	Si (% at.)	O (% at.)	N (% at.)
20	48.7	1.0	4.0	43.9
60	51.1	2.6	4.0	39.8
100	46.7	4.0	4.9	42.7
140	46.2	5.4	4.6	44.2
180	50.9	7.4	2.8	38.3
220	47.3	9.5	4.4	39.5
260	38.5	12.0	6.7	45.9
300	39.3	13.3	4.6	43.7

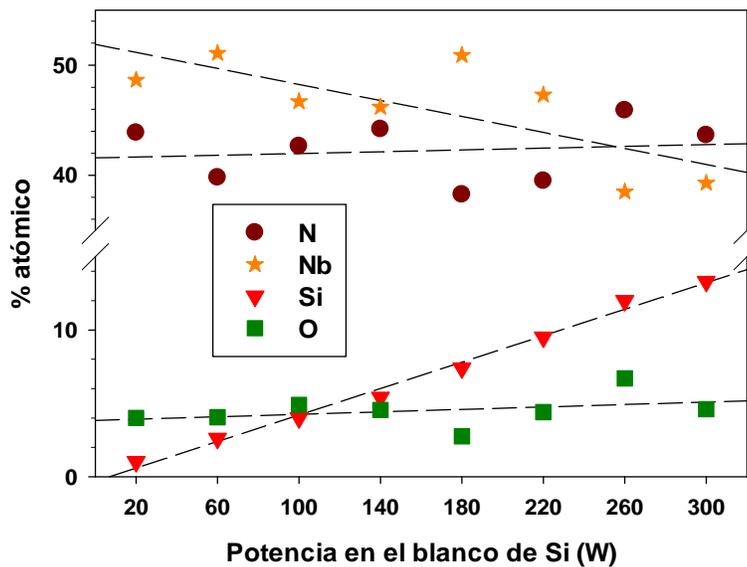


Figura 4-15. Composición de las películas de Nb-N-Si en función de la potencia del blanco de Si.

Conociendo la concentración de silicio en cada una de las películas, de ahora en adelante se hablará en función de esta.

4.3.2 Recubrimientos de Ta-N-Si

Los resultados de XPS para las películas de Ta-N-Si fueron analizados haciendo los cálculos con los picos correspondientes a los orbitales Ta 4f (factor de sensibilidad de 8.62), N 1s (RSF de 1.8), O 1s (RSF de 2.93), y Si 2p (RSF de 0.82). Para encontrar el área del pico de N 1s, fue necesario hacer la deconvolución y separarlo del pico 4p_{3/2}, como se muestra en la figura 4-16.

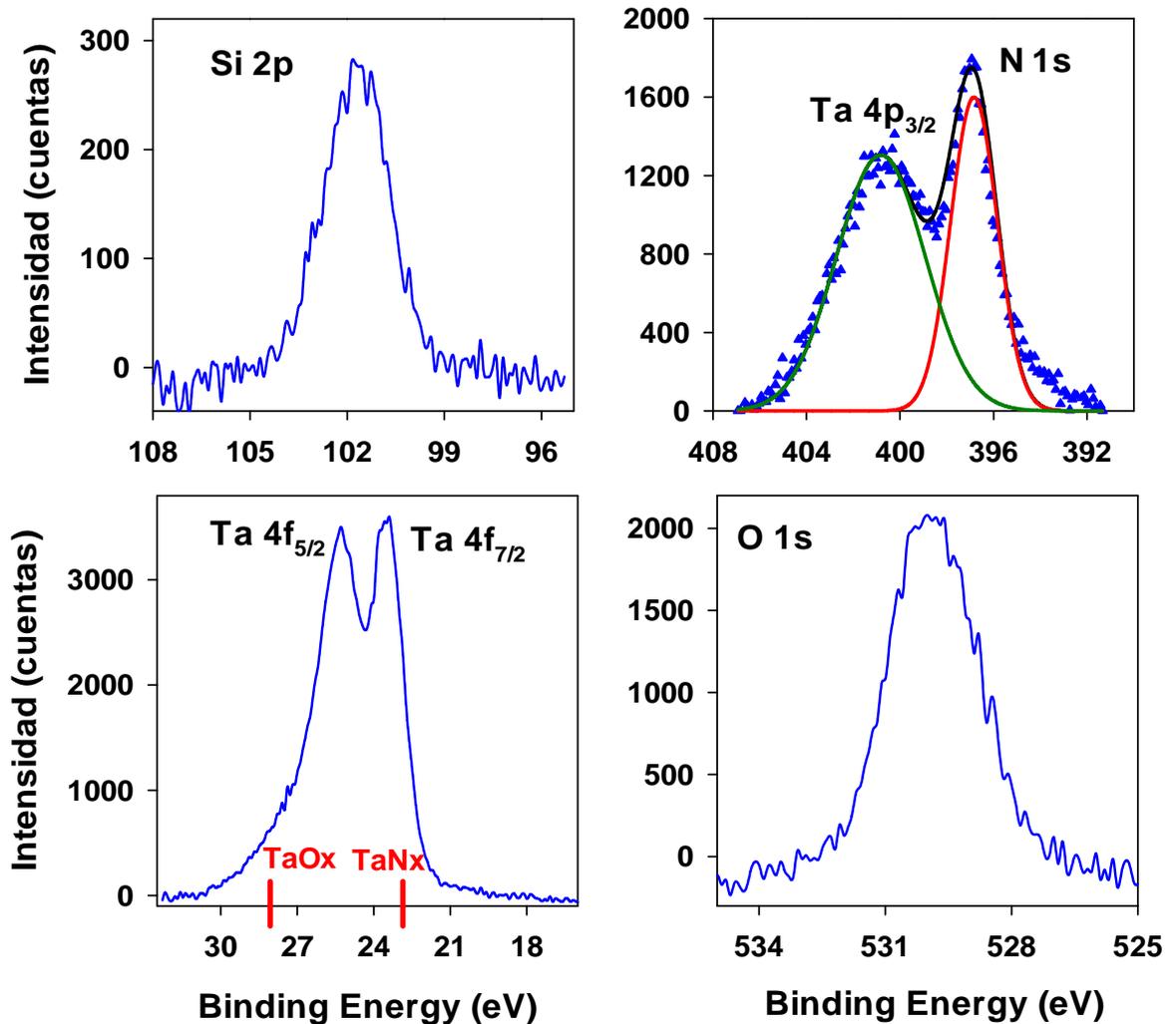


Figura 4-16. Espectro de alta resolución de XPS del Ta-N-Si preparado con 220W de Si.

De manera similar al Nb-N-Si, las películas de Ta-N-Si presentan un incremento lineal del contenido de silicio en función de la potencia aplicada en el blanco, con valores que van desde 1.2% hasta 11.7% atómico de Si. El nitrógeno permaneció en valores entre 42.1% y 44.7% atómico, mientras que el contenido de Ta se reduce con el aumento de la potencia del blanco de Si, siendo reemplazado por la incorporación de Si en la película. El oxígeno estuvo alrededor del 5%. Atómico. En la tabla 4-8 y en la figura 4-17 se puede observar el comportamiento de la composición en función de la potencia del blanco de silicio.

Tabla 4-8. Composición de los recubrimientos de Ta-N-Si

Potencia blanco de Si (W)	Ta (% at.)	Si (% at.)	O (% at.)	N (% at.)
20	48.9	1.2	4.8	44.8
60	48.0	2.2	5.6	44.7
100	45.7	4.0	6.2	44.7
140	45.3	5.4	3.8	44.3
180	44.1	6.8	4.1	44.2
220	43.3	7.7	5.2	43.9
260	43.0	9.2	5.4	42.8
300	41.8	10.4	5.1	42.2
320	41.1	11.7	4.7	42.1

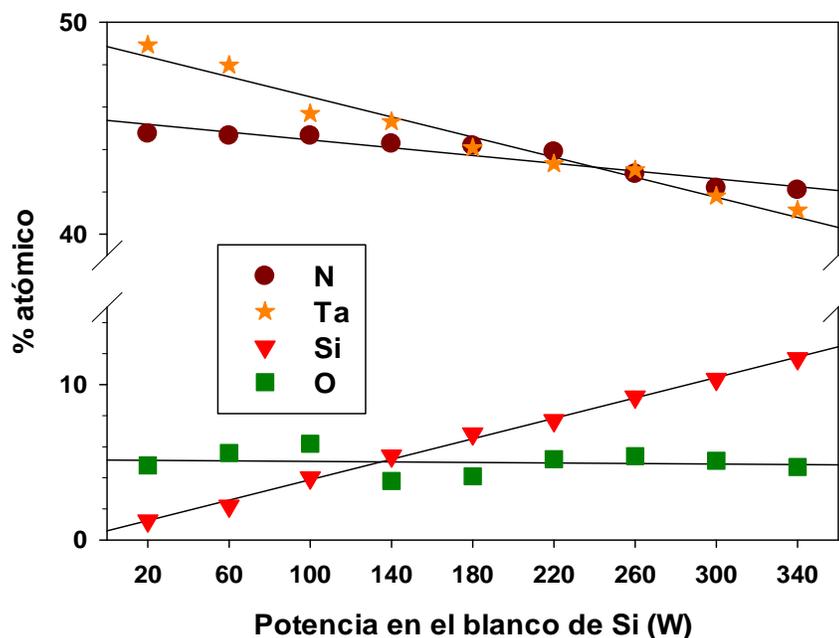


Figura 4-17. Composición de las películas de Ta-N-Si en función de la potencia del blanco de Si.

Conociendo la concentración de silicio en cada una de las películas de Ta-N-Si, de ahora en adelante se hablará en función de esta concentración.

4.4 MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS

4.4.1 Recubrimientos de Nb-N-Si

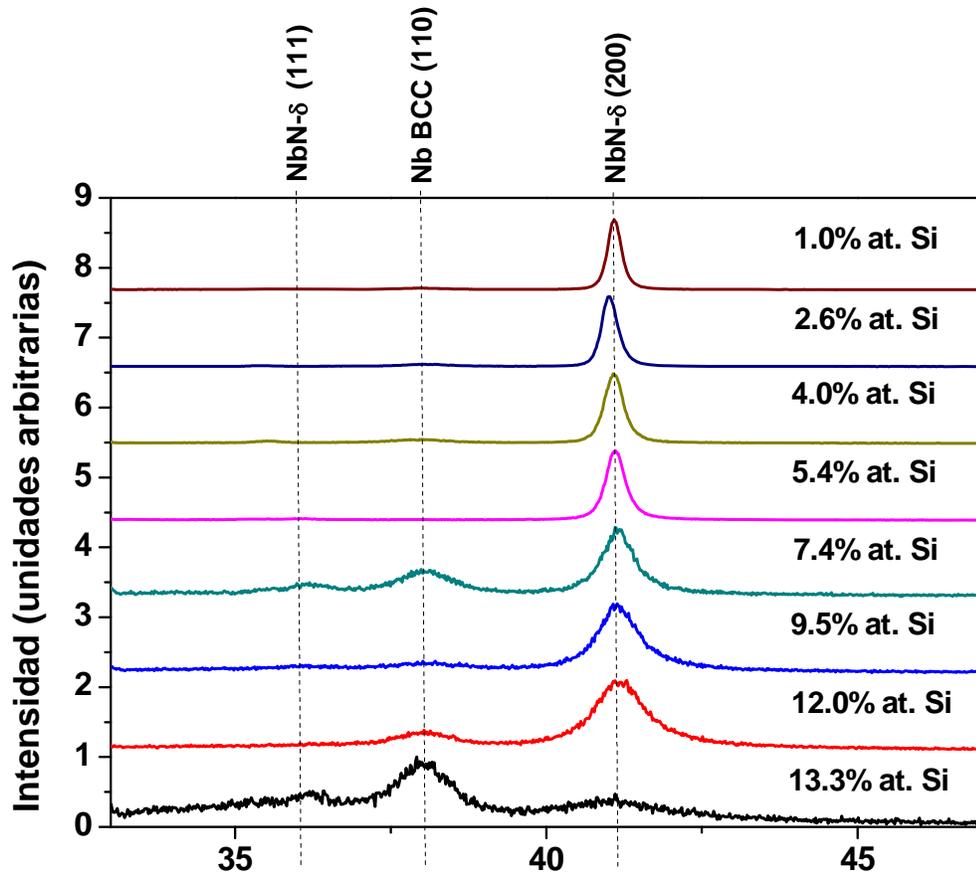


Figura 4-18. Espectros de XRD de las películas de Nb-N-Si en función la concentración de Si.

De los resultados obtenidos por la técnica de XRD se encontró que, las películas de Nb-N-Si depositadas con potencias en el blanco de Si, entre 20W (1% de Si) y 260W (12% de Si), presentan la fase cristalina FCC de la fase delta del NbN, orientada principalmente en la dirección (200). La película depositada con potencia en el blanco de Si de 300W (13.3% de Si), presenta una estructura cuasi-amorfa caracterizada por un pico muy ancho. En los difractogramas no se encontró evidencia de la presencia de nitruro de silicio cristalino. En la figura 4-18 se puede observar la presencia del Nb

metálico que corresponde a la capa de 120nm puesta antes del recubrimiento para mejorar la adherencia. La figura 4-18 muestra los espectros de XRD para las películas de Nb-N-Si, en función de la concentración de silicio.

De los espectros de XRD se puede observar claramente como al aumentar la concentración de Si, se produce un ensanchamiento del pico (200), lo cual indica una disminución del tamaño de grano con el incremento de silicio en la muestra.

Al hacer el refinamiento Rietveld para cada uno de los espectros, fue posible encontrar los tamaños de grano y parámetro de red para cada uno de los recubrimientos de Nb-N-Si; cabe aclarar que la película con 13.3% de Si no fue analizada por el método de Rietveld por su estructura cuasi-amorfa. Los datos del refinamiento para cada una de las películas se presentan en la tabla 4-9.

Tabla 4-9. Datos de la estructura cristalina de los recubrimientos de Nb-N-Si

Porcentaje de Si (%)	Tamaño de grano (Å)	Parámetro de red (Å)
1.0	714.85	4.3907
2.6	634.96	4.3994
4.0	372.30	4.3936
5.4	332.05	4.3910
7.4	116.80	4.3871
9.5	84.06	4.3862
12.0	66.77	4.3837

Del refinamiento Rietveld se obtuvo que, el tamaño de grano disminuye con el aumento de la concentración de silicio, así como se había observado en los difractogramas. Este comportamiento se presenta en la figura 4-19.

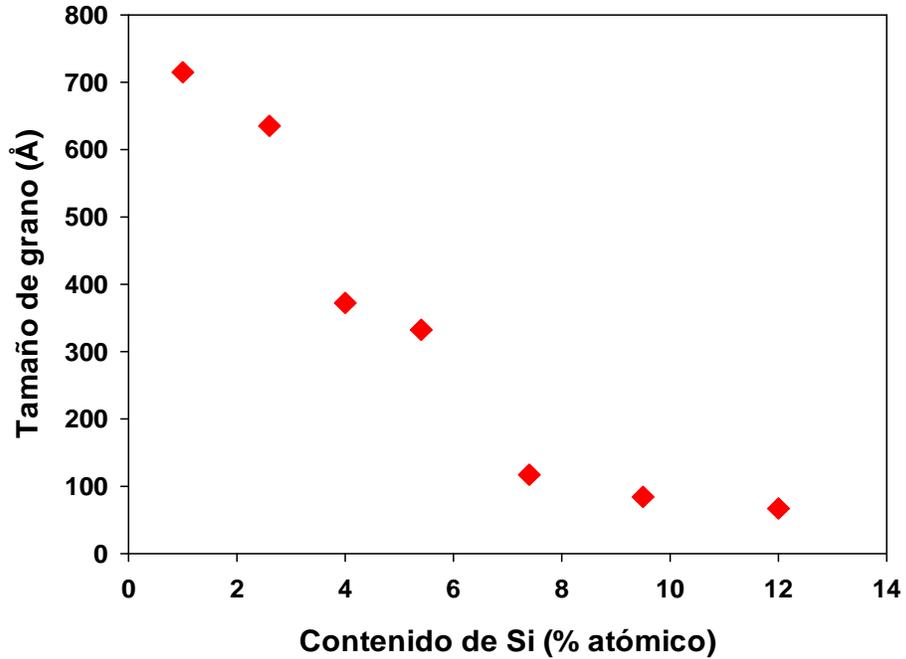


Figura 4-19. Tamaño de grano en función del contenido de Si para las películas de Nb-N-Si

Respecto al parámetro de red, este también disminuye en función del contenido de silicio, con la excepción que del primer valor de contenido de silicio, como se observa en la figura 4-20.

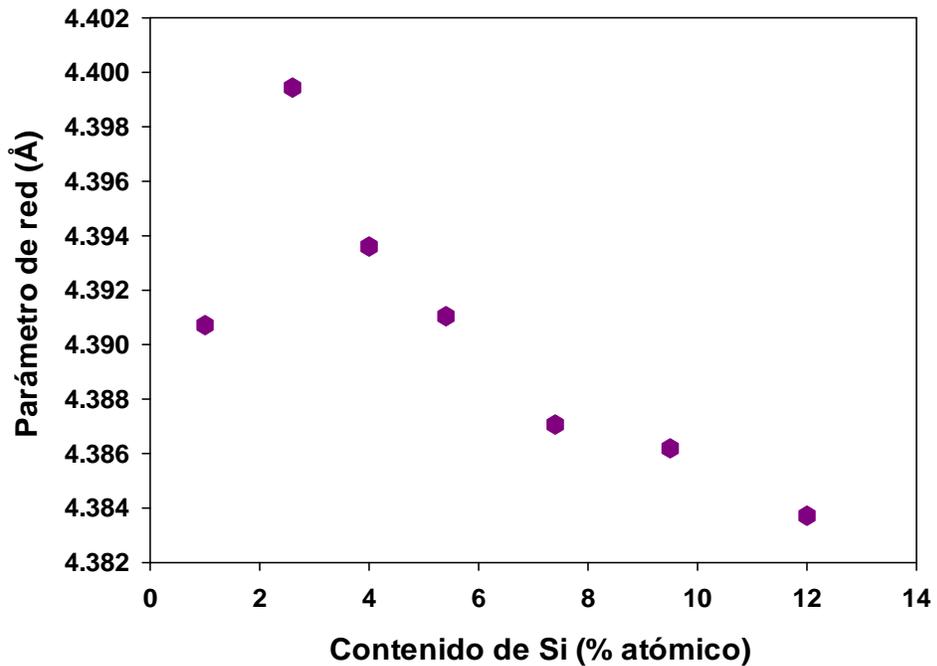


Figura 4-20. Parámetro de red de en función del contenido de Si para las películas de Nb-N-Si

4.4.2 Recubrimientos de Ta-N-Si

De manera similar al Nb-N-Si, la estructura que se obtiene de los resultados de XRD para las películas de Ta-N-Si, es una estructura FCC de la fase delta del TaN, con mayor intensidad en el pico correspondiente a la orientación (200), lo que indica una orientación preferencial. La película que presentó una estructura cuasi-amorfa fue la película depositada a 340W (11.7% de Si).

Así como en el caso de las películas de Nb-N-Si, no se encontró evidencia de algún nitruro de silicio cristalino. La figura 4-21 muestra los difractogramas de XRD para las películas de Ta-N-Si, en función de la concentración de silicio, en donde se puede observar un corrimiento de los picos debido a la incorporación de silicio.

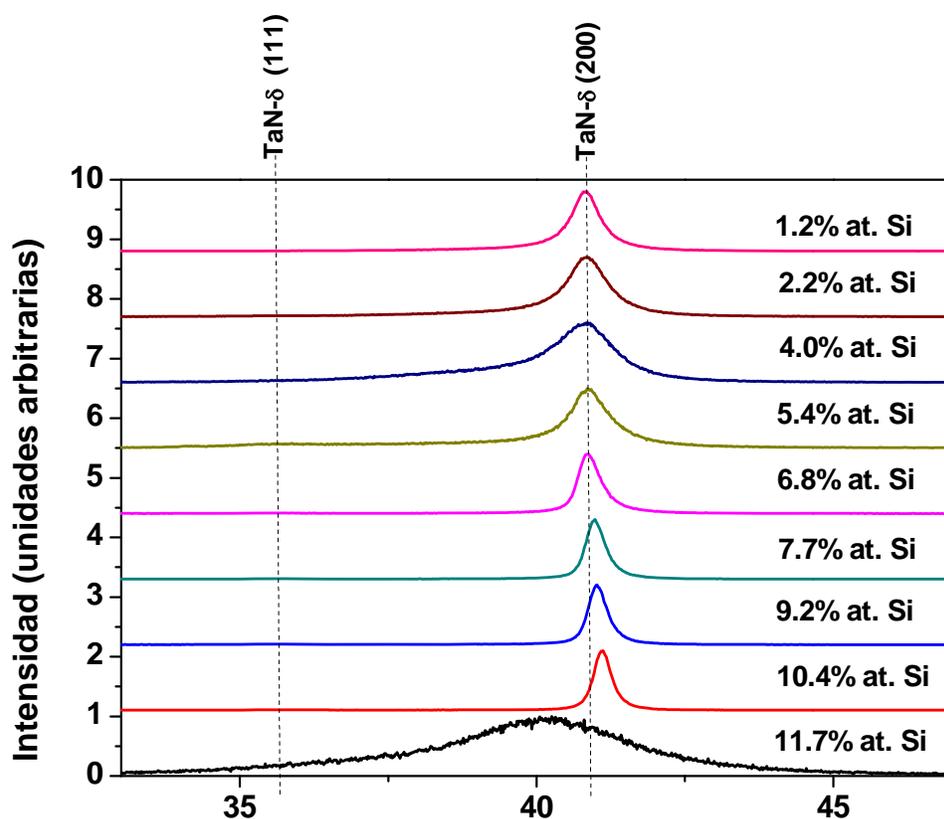


Figura 4-21. Espectros de XRD de las películas de Ta-N-Si en función la concentración de Si.

De los espectros de XRD se puede observar que, a diferencia de las películas de Nb-N-Si no hay una tendencia clara con respecto al ancho de pico, por lo que el tamaño de

grano tiene un comportamiento diferente al Nb-N-Si. Los resultados del refinamiento Rietveld para los recubrimientos de Ta-N-Si se presentan en la tabla 4-10

Tabla 4-10. Datos de la estructura cristalina de los recubrimientos de Ta-N-Si

Porcentaje de Si (%)	Tamaño de grano (Å)	Parámetro de red (Å)
1.2	88.49	4.4031
2.2	75.74	4.4010
4.0	56.00	4.3969
5.4	50.30	4.3986
6.8	90.02	4.3904
7.7	117.92	4.3836
9.2	110.93	4.3812
10.4	112.41	4.4031

Del refinamiento Rietveld se obtuvo que, el tamaño de grano decrece con el aumento de la composición, hasta la película con 5.4% de silicio y después de esta concentración aumenta nuevamente hasta un valor de tamaño de grano constante. Este comportamiento se presenta en la figura 4-22.

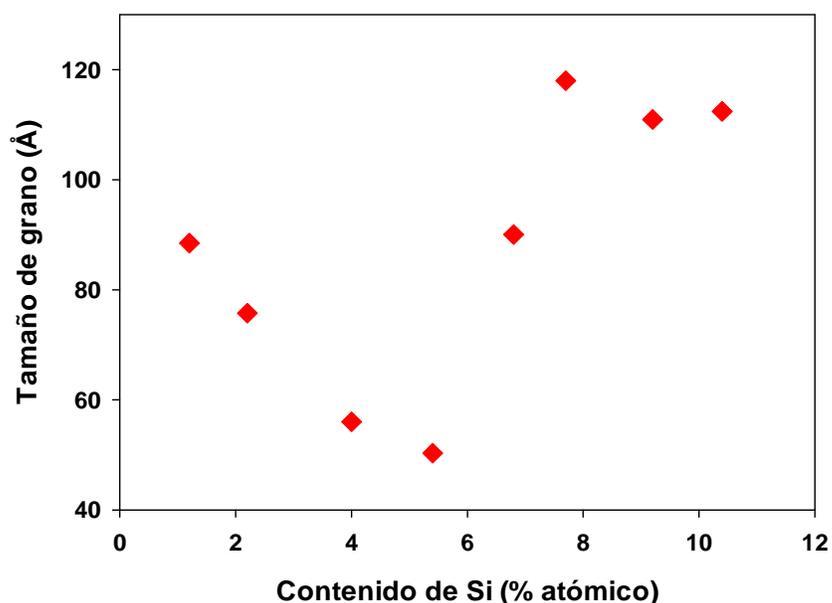


Figura 4-22. Tamaño de grano en función del contenido de Si para las películas de Ta-N-Si

Respecto al parámetro de red, al igual que en el NbN, este también disminuye como función del contenido de silicio, como se observa en la figura 4-23.

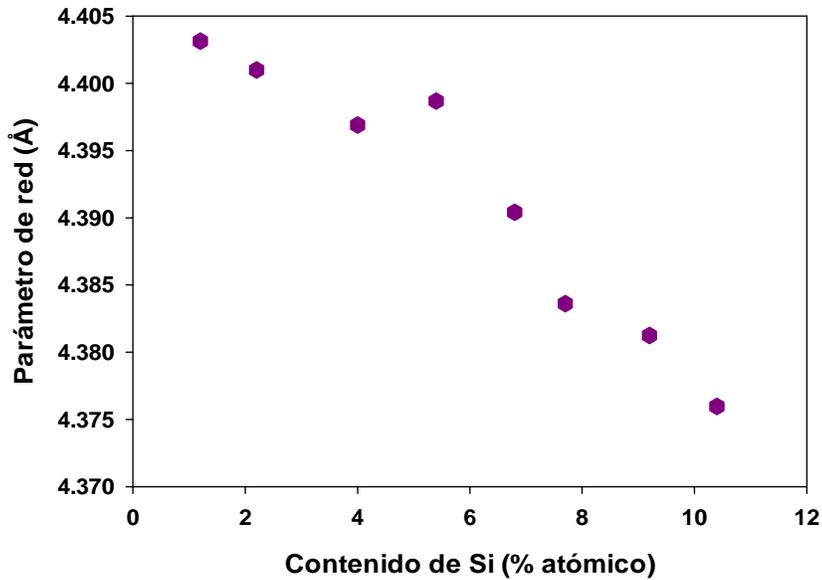


Figura 4-23. Parámetro de red de en función del contenido de Si para las películas de Ta-N-Si

4.5 DUREZA Y MODULO ELÁSTICO DE LOS RECUBRIMIENTOS

4.5.1 Recubrimientos de Nb-N-Si

La dureza y módulo elástico de los recubrimientos fueron obtenidos por la técnica de nanoindentación. Un ejemplo de varias mediciones (siete) realizadas en cada recubrimiento se presentan en la figura 4-24. También se puede observar la buena reproducibilidad de las mediciones.

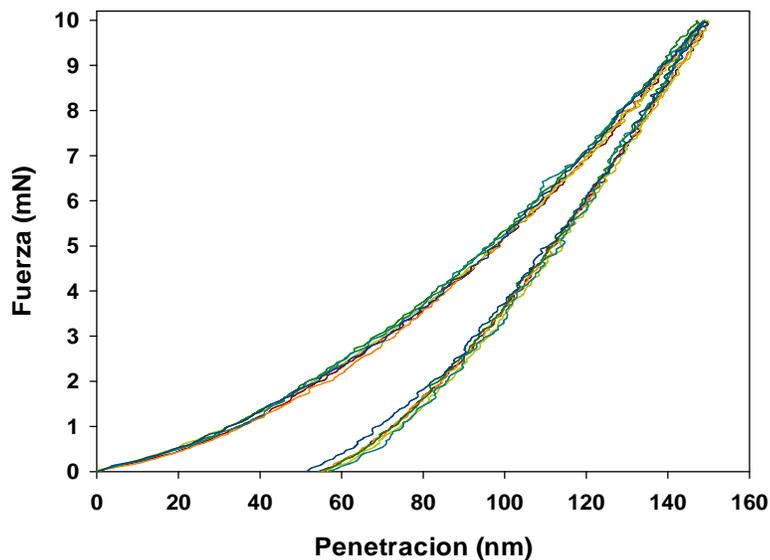


Figura 4-24. Nanoindentación realizada a la película de Nb-N-Si con 5.4% de silicio

Los valores de dureza y modulo elástico, encontrados de los cálculos hechos utilizando el modelo de Oliver-Pharr, se presentan en la tabla 4-11, y de manera gráfica la dureza se presenta en la figura 4-25. De estos resultados se puede observar el máximo de dureza en el 5.4% de silicio, y que la dureza presenta una tendencia en función del contenido de silicio. Al menor contenido de silicio la dureza fue de 27.2 GPa y con el aumento de silicio creció hasta un valor máximo de 34.8 GPa y luego de esto decreció hasta 25.9 GPa en la película cuasi-amorfa.

Tabla 4-11. Dureza de los diferentes recubrimientos de Nb-N-Si

Porcentaje de Si (%)	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)
1.0	27.2 ± 1.0	271.9 ± 4.6
2.6	32.0 ± 1.7	279.6 ± 11.8
4.0	33.4 ± 0.8	267.3 ± 7.6
5.4	34.8 ± 1.5	273.6 ± 7.9
7.4	34.6 ± 1.7	273.4 ± 9.3
9.5	32.9 ± 1.3	267.1 ± 6.7
12.0	29.7 ± 1.4	238.9 ± 7.1
13.3	25.9 ± 0.2	216.6 ± 1.8

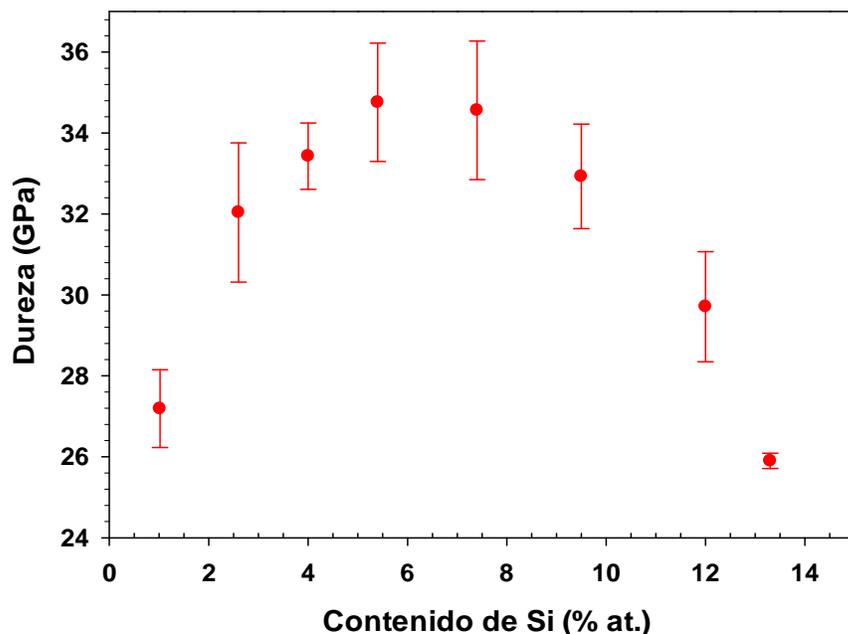


Figura 4-25. Dureza de las películas de Nb-N-Si en función del contenido de silicio

Las barras de error mostradas en la figura muestran que entre las películas con máxima dureza no hay diferencia estadísticamente significativa, lo cual indica que el endurecimiento no es abrupto sino que hay una transición suave entre película y película.

Respecto del módulo elástico de los recubrimientos, se encontró que el módulo elástico se mantiene constante desde el 1% de Si hasta el 9.5% de Si; por encima de este valor disminuye. Ver figura 4-26.

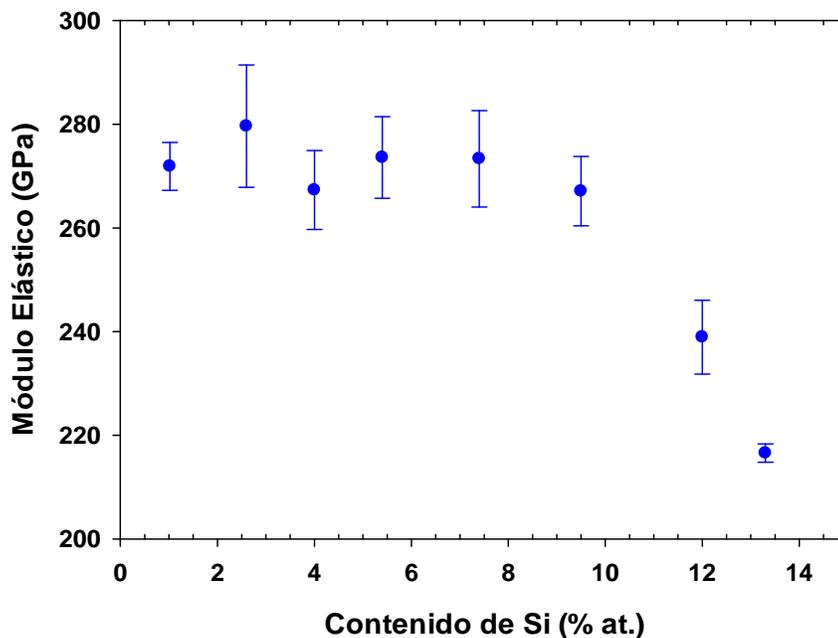


Figura 4-26. Módulo Elástico de las películas de Nb-N-Si en función del contenido de silicio

4.5.2 Recubrimientos de Ta-N-Si

Un ejemplo de varias mediciones (siete) realizadas en cada recubrimiento de Ta-N-Si se presentan en la figura 4-27.

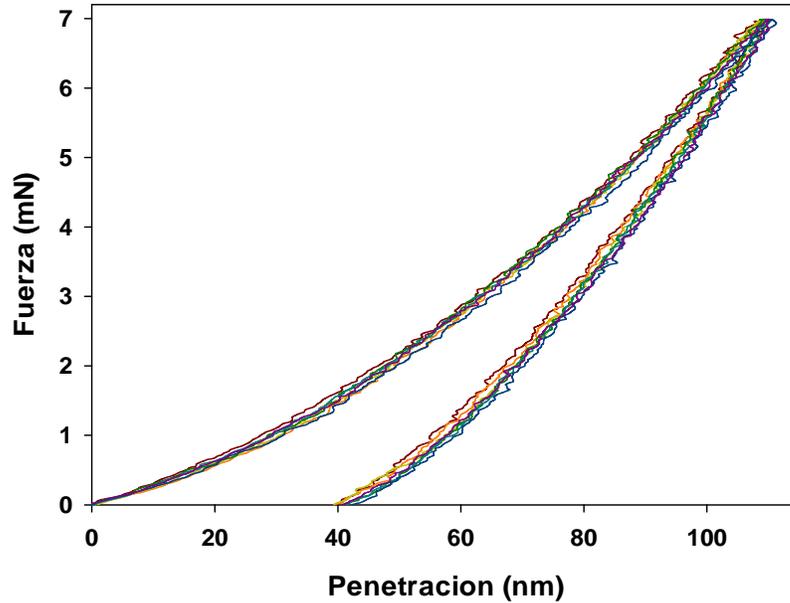


Figura 4-27. Nanoindentación realizada a la película de Ta-N-Si con 5.4% de silicio

Al igual que en el Nb-N-Si, los valores de dureza obtenidos tienen una tendencia de crecimiento en función del contenido de silicio hasta un valor máximo y luego disminuyen gradualmente hasta el contenido de silicio de la película amorfa. Los valores máximos de dureza encontrados para las películas de Ta-N-Si fueron de 40.9 GPa. Los valores mínimos fueron de 35.2 GPa y 28.8 GPa, para los porcentajes mínimo y máximo de silicio respectivamente. En la tabla 4-12 se presentan los valores de dureza y módulo elástico para las películas de Ta-N-Si.

Tabla 4-12. Dureza de los diferentes recubrimientos de Ta-N-Si

Porcentaje de Si (%)	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)
1.2	35.2 ± 2.3	324.3 ± 11.8
2.2	37.4 ± 1.3	352.1 ± 8.1
4.0	39.2 ± 1.2	348.2 ± 9.3
5.4	40.9 ± 1.5	364.1 ± 6.1
6.8	34.3 ± 1.8	318.1 ± 15.2
7.7	32.2 ± 0.8	305.6 ± 9.3
9.2	31.3 ± 1.2	289.3 ± 12.4
10.4	31.1 ± 1.4	303.4 ± 15.5
11.7	28.8 ± 1.3	280.5 ± 10.1

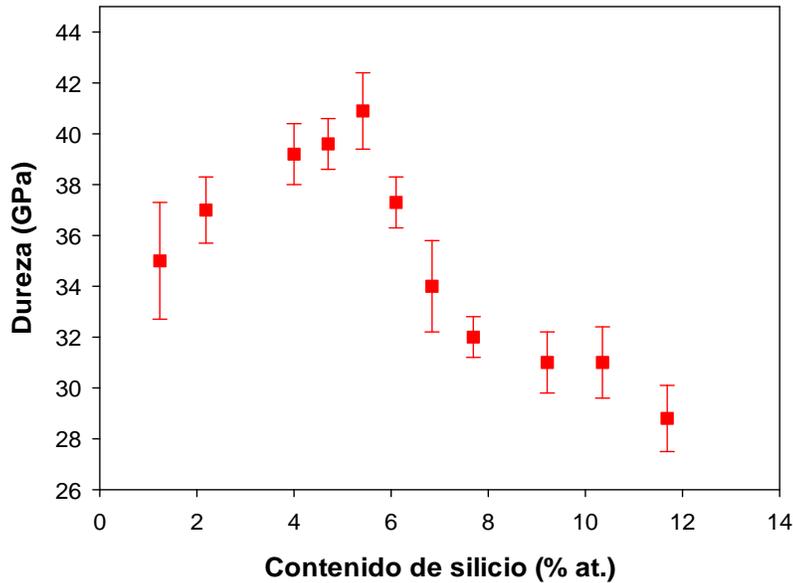


Figura 4-28. Dureza de las películas de Ta-N-Si en función del contenido de silicio

La figura 4-28 muestra de manera gráfica el endurecimiento de las películas en función de la cantidad de silicio, con un máximo en 5.4% de silicio, de la misma manera que en el recubrimiento de Nb-N-Si. Las barras de error mostradas en la figura muestran comportamiento similar al sistema Nb-N-Si, en donde las películas con máxima dureza no presentan diferencia estadísticamente significativa.

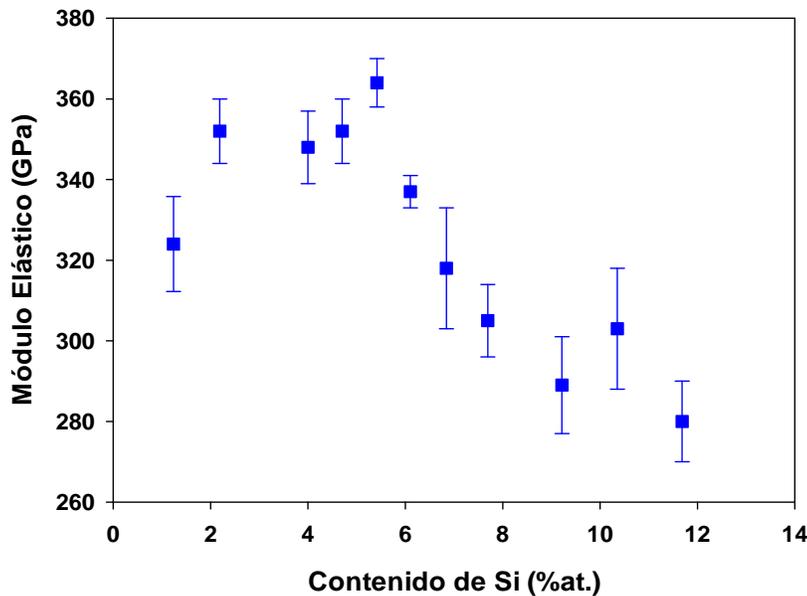


Figura 4-29. Módulo Elástico de las películas de Nb-N-Si en función del contenido de silicio

El módulo elástico, como se observa en la figura 4-29, presentó un comportamiento diferente con respecto a las películas de Nb-N-Si, ya que en este caso, el comportamiento es similar al de la dureza, con un máximo de módulo elástico en el mismo valor de la máxima dureza.

4.6 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Los resultados de resistencia a la corrosión, evaluada en una solución 0.5N NaCl, y con técnicas de caracterización de corriente directa y de corriente alterna se presentan a continuación.

Los recubrimientos más duros de Nb-N-Si (5.4% de silicio) y de Ta-N-Si (5.4% de silicio) depositados sobre los sustratos de acero inoxidable (AISI 316L), así como otros con condiciones en los extremos de composición fueron evaluados. Estos resultaron se compararon con las pruebas sobre el acero inoxidable sin depósito y los recubrimientos óptimos de NbN y TaN. Las pruebas se realizaron por triplicado para ver la reproducibilidad de los resultados.

4.6.1 Recubrimientos de Nb-N-Si

4.6.1.1 Evaluación electroquímica con técnicas de corriente directa D.C.

En la gráfica 4-30 se presentan las curvas de polarización de los recubrimientos de Nb-N-Si, depositadas con un espesor de alrededor de 1200 nm y con una capa buffer de Nb 120 nm; también se presentan las curvas de polarización del NbN y del sustrato sin recubrir. El voltaje se presenta respecto al electrodo de calomel saturado (ECS).

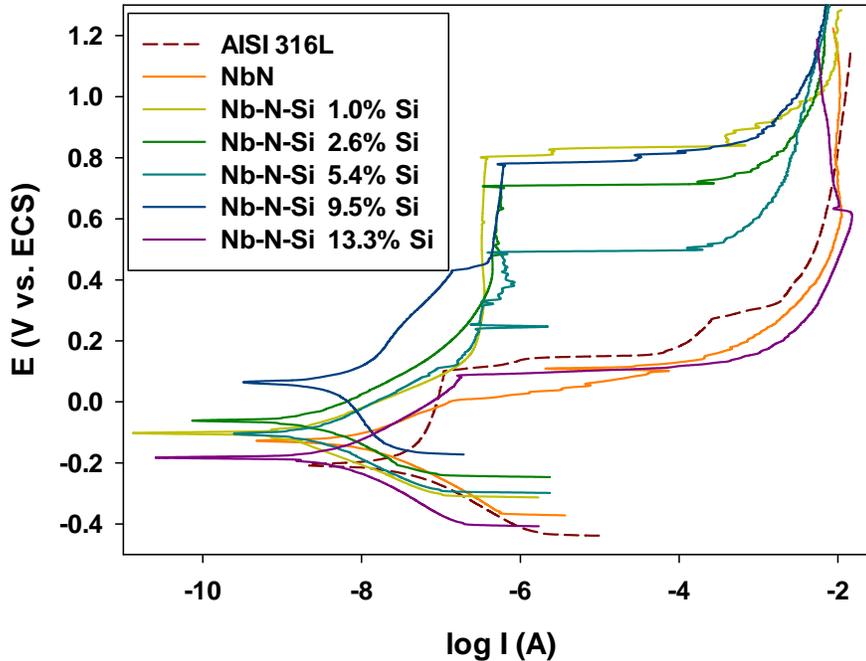


Figura 4-30. Curvas de polarización potenciodinámica para las películas de Nb-N-Si

En las curvas de polarización se observa el comportamiento del acero inoxidable con y sin recubrir, en todas las curvas se observa una pasivación producida por la capa de óxido de cromo (incremento del voltaje sin cambio en la corriente) y un posterior rompimiento abrupto de esta capa pasiva en donde se produce la picadura del acero inoxidable en donde se desprenden trozos de material con todo y recubrimiento (aumento de la corriente sin cambio de potencial). En la figura 4-31 se presentan imágenes de microcopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), en donde se puede apreciar como la corrosión localizada degrada el sustrato, y la película que no se observa afectada por la corrosión se cae al quedar sin soporte.

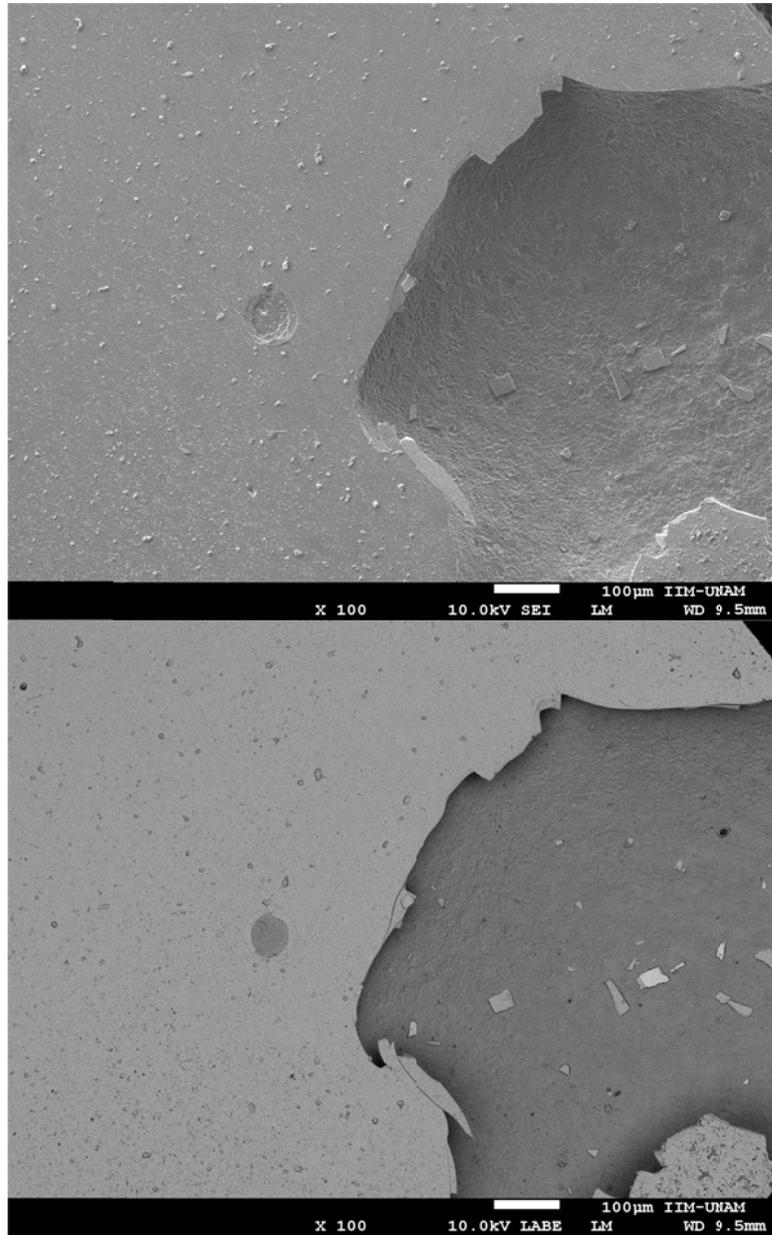


Figura 4-31. Picadura en la película de Nb-N-Si con 1.2% at. de silicio.

Arriba: imagen con electrones secundarios. Abajo: Con electrones retrodispersados.

En la figura 4-32 se puede apreciar como la película de NbN sin silicio sufre picadura, pero la pérdida de película no solo se presenta en la zona de corrosión localizada, sino en un área mucho mayor, indicando pérdida por falta de adherencia.

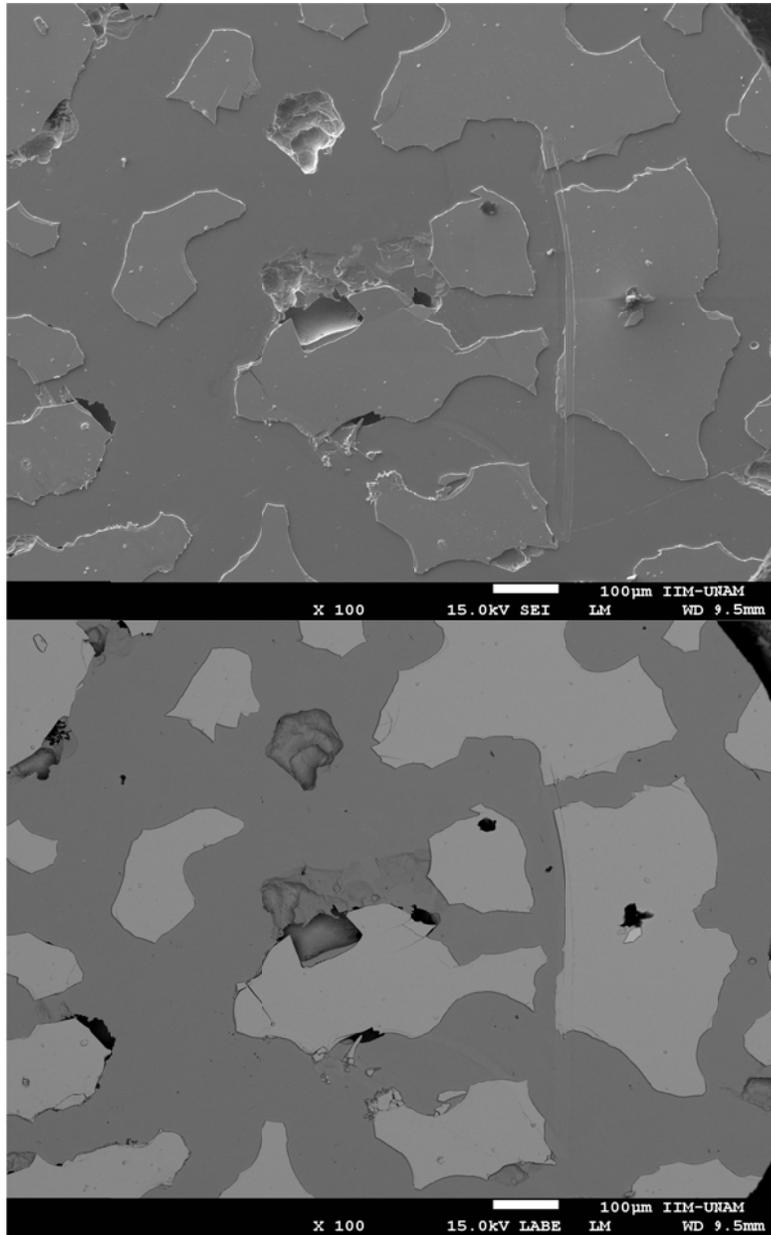


Figura 4-32. Picadura y delaminación en la película de NbN

Arriba: imagen con electrones secundarios. Abajo: Con electrones retrodispersados.

En las curvas de polarización se observa que, la curva con potencial libre de corrosión más negativo es la del acero sin recubrir (en línea punteada), así como esta es la curva que se encuentra más a la derecha de la gráfica lo que indica una mayor densidad de corriente de corrosión y por lo tanto una mayor velocidad de corrosión.

En la figura 4-33 se presenta una ampliación de la figura 4-30 mostrando únicamente la zona de la curva de polarización utilizada para hacer el análisis de Tafel. En ellas se puede observar más claramente la diferencia entre un material y otro. En los casos en que no se cumplió el criterio de tener 250mV de la rama anódica y 250mV de la rama catódica se seleccionaron los límites para el análisis cuidando no incluir cambios abruptos de la curva.

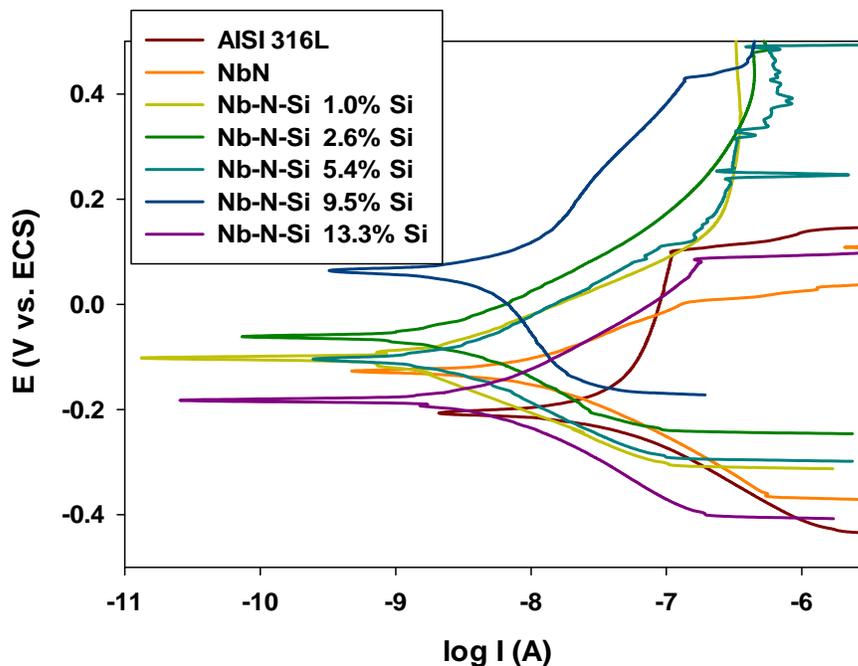


Figura 4-33. Zona de Tafel en las curvas de polarización de las películas de Nb-N-Si

En la gráfica se observa como el NbN sin inclusión de silicio y el acero sin recubrir, tienen densidades de corriente de corrosión mayores que los recubrimientos, lo cual indica que el recubrimiento de Nb-N-Si protege al acero y disminuye la velocidad de corrosión.

Del análisis de Tafel, se obtuvo la densidad de corriente de corrosión I_{corr} , el potencial libre de corrosión E_{corr} y las pendientes de Tafel β_a y β_c . Los resultados se presentan en la tabla 4-13.

Tabla 4-13. Resultados del análisis de Tafel para las películas de Nb-N-Si

Muestra	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μ A)	β_a (mV/década)	β_c (mV/década)
SS AISI 316L	-199.4 ± 28.8	0.0320 ± 0.0156	325.4 ± 72.2	109.9 ± 42.2
NbN	-170.4 ± 84.2	0.0160 ± 0.0099	109.3 ± 20.8	136.0 ± 0.7
Nb-N-Si 1.0%at. Si	-85.5 ± 49.9	0.0020 ± 0.0014	134.9 ± 45.7	123.3 ± 8.8
Nb-N-Si 2.6%at. Si	-118.2 ± 62.6	0.0020 ± 0.0010	157.5 ± 27.8	111.2 ± 34.0
Nb-N-Si 5.4%at. Si	-126.9 ± 12.7	0.0020 ± 0.0001	131.5 ± 3.2	112.9 ± 8.8
Nb-N-Si 9.5%at. Si	-51.5 ± 19.8	0.0009 ± 0.0002	143.3 ± 34.9	212.5 ± 25.7
Nb-N-Si 13.3%at. Si	-157.4 ± 25.5	0.0035 ± 0.0021	142.2 ± 6.0	155.9 ± 10.4

En los resultados del análisis de Tafel se encontró que el potencial libre de corrosión E_{corr} de los todos los recubrimientos es más positivo que el del acero sin recubrir, esto indica el carácter noble y estable de los recubrimientos. La densidad de corriente de corrosión para todos los recubrimientos es menor que la del NbN y que la del acero sin recubrir, lo que muestra que la inclusión de silicio en el NbN está mejorando la resistencia a la corrosión.

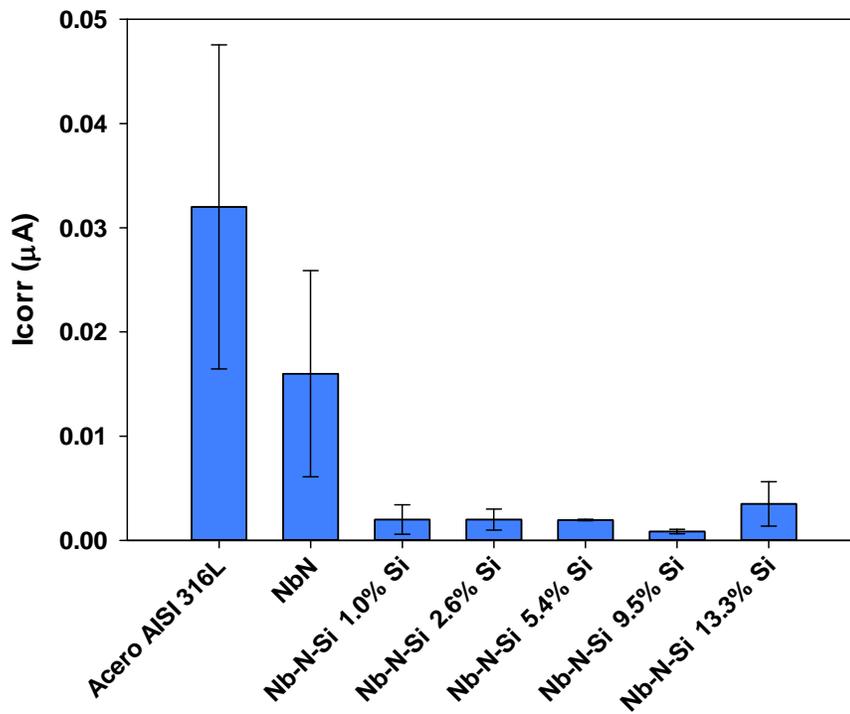


Figura 4-34. Densidad de corriente de corrosión de los recubrimientos de Nb-N-Si

Comparando los diferentes recubrimientos entre sí, se observó que los valores de I_{corr} son similares para todos, y aunque el recubrimiento cuasi amorfo (13.3% de Si) presenta mayor valor de I_{corr} , las barras de error de todos los recubrimientos se cruzan con la de este, indicando que no hay diferencia significativa entre ellos. El recubrimiento con 9.5% de silicio tuvo el valor medio más bajo de I_{corr} . El comportamiento del E_{corr} es similar que el del I_{corr} para los recubrimientos de Nb-N-Si. De manera gráfica se presentan las comparaciones de I_{corr} y E_{corr} en las figuras 4-34 y 4-35.

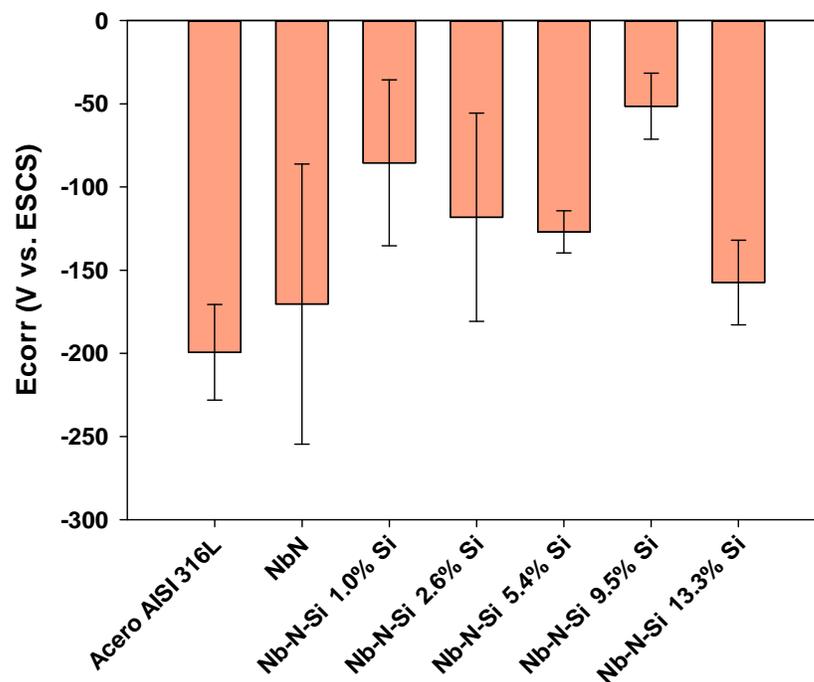


Figura 4-35. Potencial libre de corrosión de los recubrimientos de Nb-N-Si

El análisis de resistencia a la polarización R_p , tomando -10 y +10 mV con respecto a E_{corr} , en la curva adquirida entre -25 y 25 mV con respecto a E_{corr} , dio como resultado una tendencia similar a la de I_{corr} . La resistencia a la polarización del acero es el valor más bajo, seguido por la del NbN y todos los recubrimientos presentan valores más altos, con barras de error que hacen que no haya una diferencia importante entre ellos. Los valores calculados se presentan en la tabla 4-14 y de manera gráfica en la figura 4-36.

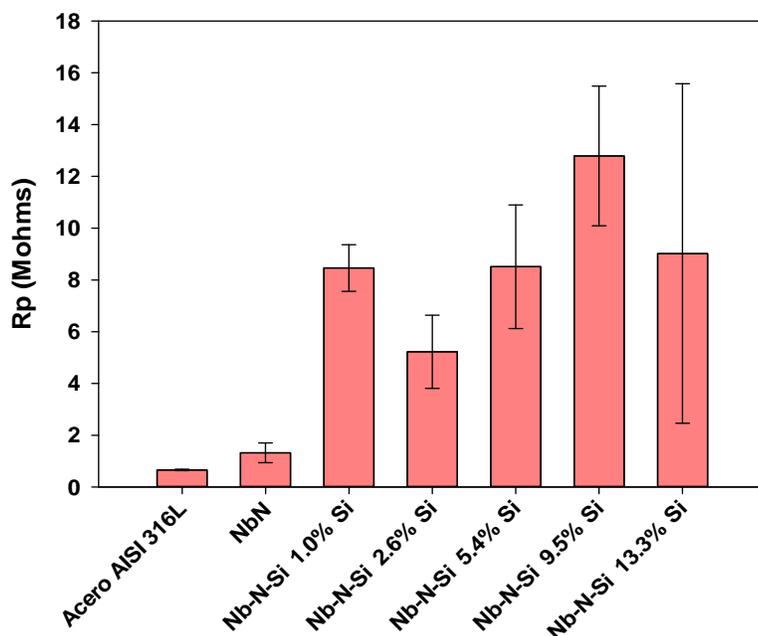


Figura 4-36. Resistencia a la polarización de los recubrimientos de Nb-N-Si

El factor de porosidad, que es un índice que cuantifica la calidad del recubrimiento, se calculó usando la ecuación 3-1. Para el cálculo se tomaron los valores promedio de cada uno de los parámetros necesarios. Los valores del factor de porosidad se presentan en la tabla 4-14 y en la figura 4-37.

Los factores de porosidad de las películas de Nb-N-Si son bajos comparados con el sustrato sin recubrir y con el NbN, el factor de porosidad mayor se presentó en la película con 9.5% de silicio, sin ser muy diferente entre todas las películas.

Tabla 4-14. Resultados del análisis de Rp y factor de porosidad

Muestra	Rp (MOhm)	Factor de Porosidad
SS AISI 316L	0.66 ± 0.03	1.00
NbN	1.32 ± 0.38	0.50
Nb-N-Si 1.0%at. Si	8.46 ± 0.90	0.08
Nb-N-Si 2.6%at. Si	5.22 ± 1.41	0.13
Nb-N-Si 5.4%at. Si	8.51 ± 2.39	0.08
Nb-N-Si 9.5%at. Si	12.79 ± 2.70	0.05
Nb-N-Si 13.3%at. Si	9.02 ± 6.56	0.07

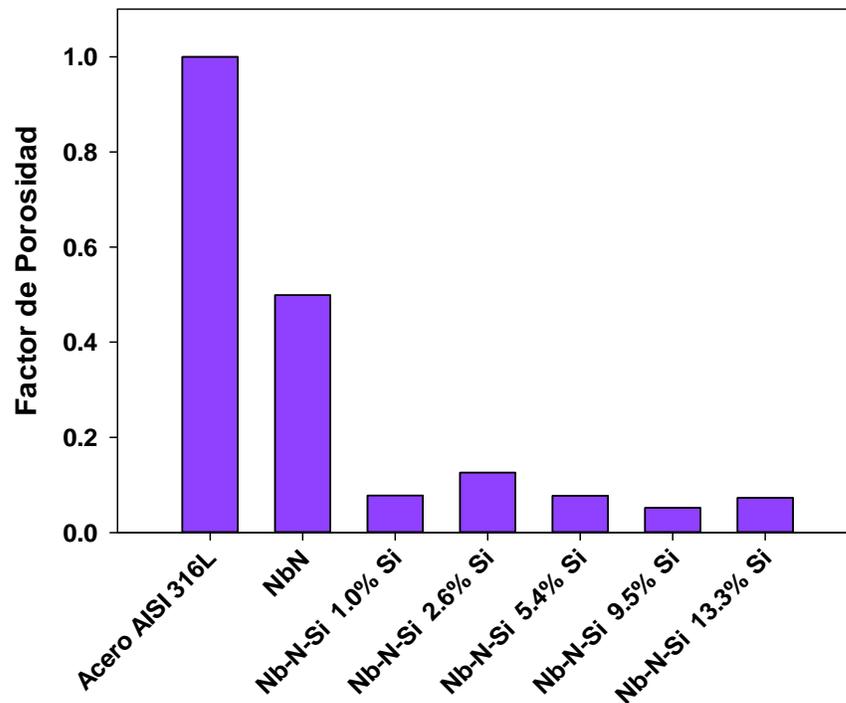


Figura 4-37. Factor de porosidad de los recubrimientos de Nb-N-Si

De los resultados presentados anteriormente se puede resumir que las pruebas de resistencia a la corrosión con polarización de corriente directa muestran que el recubrimiento protege al sustrato de la corrosión y mejora la resistencia del NbN que no contiene silicio.

4.6.1.2 Evaluación con espectroscopía de impedancias electroquímica EIS.

Los resultados obtenidos de las pruebas realizadas en corriente alterna, para el sustrato y cada uno de los recubrimientos se presentan en el diagrama de Nyquist de la figura 4-38.

De los resultados en el diagrama de Nyquist, se observa que el sustrato de acero AISI 316L presenta la menor resistencia ya que el semicírculo que se aprecia tiene el menor radio, lo que quiere decir que el módulo de la impedancia de esta muestras es menor que todas las otras. El recubrimiento de NbN sin inclusión de silicio presenta mejor resistencia que el sustrato, pero menor que los recubrimientos de Nb-N-Si.

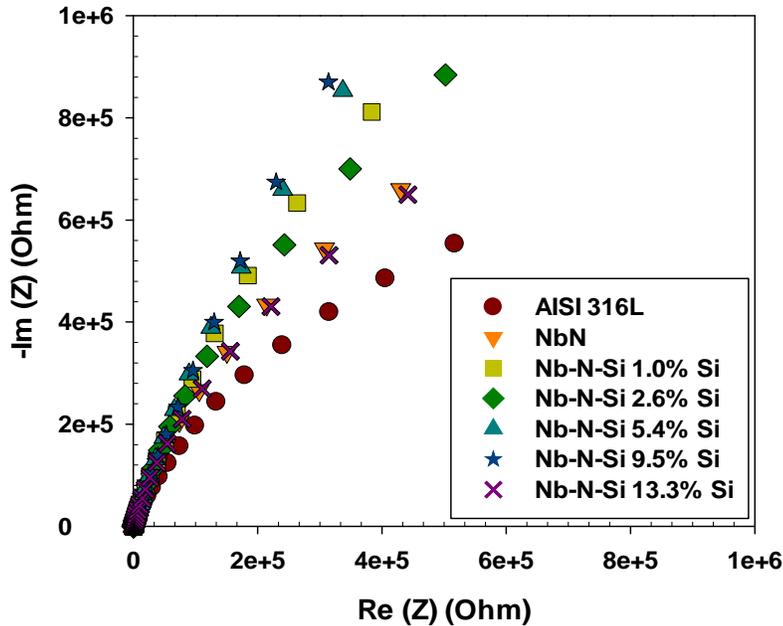


Figura 4-38. Diagrama de Nyquist de las pruebas de EIS para los recubrimientos de Nb-N-Si

De los resultados en el diagrama de Nyquist, se observa que el sustrato de acero AISI 316L presenta la menor resistencia ya que el semicírculo que se aprecia tiene el menor radio, lo que quiere decir que el módulo de la impedancia de esta muestras es menor que todas las otras. El recubrimiento de NbN sin inclusión de silicio presenta mejor resistencia que el sustrato, pero menor que los recubrimientos de Nb-N-Si.

También se observa que aunque todos los recubrimientos protegen al sustrato, se destacan como mejores los que tienen 5.4% y 9.5% atómico de silicio.

Otra forma de representación de los resultados de EIS es utilizando el diagrama de Bode. En la figura 4-39 se encuentran los resultados del módulo de la impedancia en función de la frecuencia, se puede observar que, a altas frecuencias el módulo de la impedancia tienen un valor por el orden de 10^2 , que representa la resistencia a la solución del electrolito de 0.5N NaCl; por otra parte en las bajas frecuencias se presenta el valor de la resistencia a la polarización del sistema sustrato-recubrimiento, este valor se encuentra del orden de 10^6 Ohms, mismo caso que se observó de las mediciones de resistencia a la polarización con corriente DC.

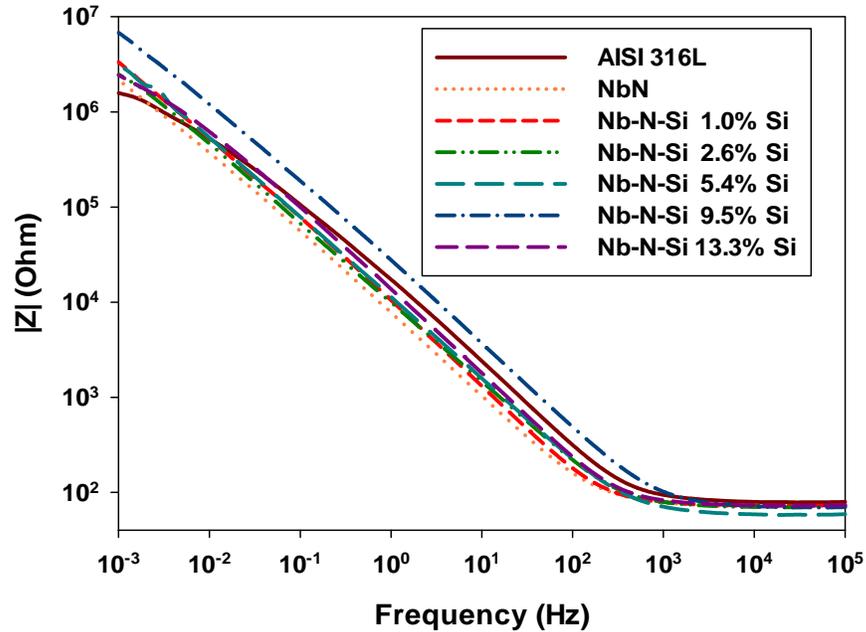


Figura 4-39. Diagrama de bode de $|Z|$ para los recubrimientos de Nb-N-Si

En el diagrama de bode de $|Z|$ también se observa que el sustrato tiene el menor valor de módulo de la impedancia, seguido por el recubrimiento de NbN sin silicio. Los recubrimientos de Nb-N-Si tienen valores de impedancia mayores que el sustrato, el valor que mejor presenta resultados es el de 9.5% atómico de silicio, mismo resultado obtenido en los resultados de polarización DC.

El diagrama de Bode del ángulo de fase, que se presenta en la figura 4-40, muestra un ángulo de fase en las bajas frecuencias más negativo en los recubrimientos de Nb-N-Si que son más protectores (5.4% de Si y 9.5% de Si), lo que indica que el recubrimiento tienen una componente capacitiva importante en el mecanismo de protección. En el diagrama no hay una separación clara de dos constantes de tiempo que representen el sustrato y el recubrimiento por aparte, lo cual puede indicar que la constante de tiempo de los dos elementos es similar, y puede deberse a la característica metálica del recubrimiento, en cuanto a la conducción se refiere.

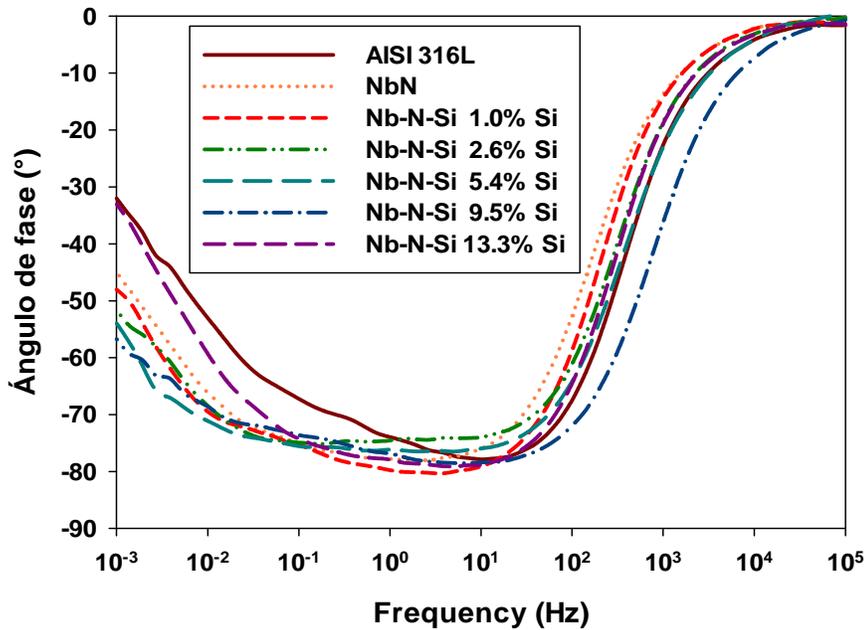


Figura 4-40. Diagrama de bode del ángulo de fase para los recubrimientos de Nb-N-Si

Para obtener valores cuantitativos que permitan comparar los recubrimientos entre sí y con el sustrato, se modelaron los resultados de todas las muestras usando el circuito equivalente para un recubrimiento presentado en el capítulo 2. En la figura 4-41 se presenta un ejemplo del modelado. Los valores obtenidos de resistencia de la solución, resistencia del poro, resistencia a corrosión y el equivalente de la capacitancia del circuito o pseudo-capacitancia se presentan en la tabla 4-15.

Tabla 4-15. Resultados del análisis de EIS simulado con el circuito equivalente

Muestra	Rsol (Ohms)	Rporo (Ohms)	Rcorr (MOhms)	Pseudo-Capacitancia (F)	χ^2
SS AISI 316L	80.21	126	2.785	9.50E-6	0.06558
NbN	72.20	399	3.138	1.31E-5	0.05071
Nb-N-Si 1.0% Si	73.72	113265	6.060	2.50E-5	0.01775
Nb-N-Si 2.6% Si	68.23	27164	8.934	2.28E-5	0.01799
Nb-N-Si 5.4% Si	58.97	111913	8.375	4.82E-5	0.03247
Nb-N-Si 9.5% Si	67.77	700776	5.221	5.4150E-5	0.03463
Nb-N-Si 13.3% Si	73.74	42982	3.639	1.4690E-5	0.01559

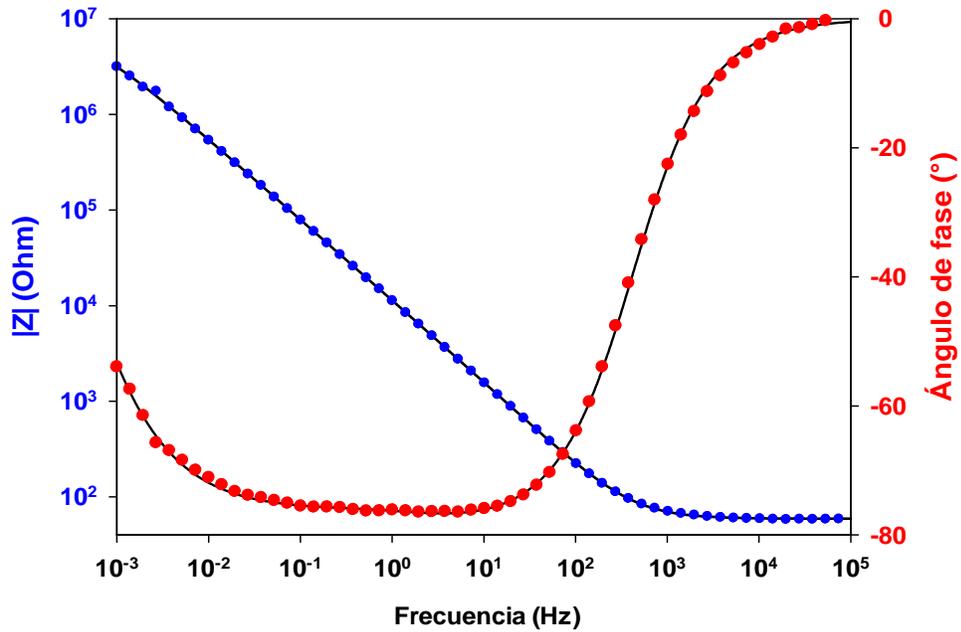


Figura 4-41. Modelado del recubrimiento de Nb-N-Si con 5.4% atómico de Si

La pseudo-capacitancia calculada es un valor que se obtiene de los elementos de fase constantes utilizados en el circuito, ya que no hay presencia de capacitores ideales en el sistema, eso es claro desde que el diagrama de Nyquist no presenta semicírculos perfectos sino deformados.

En el modelado del circuito es complejo separar las dos constantes de tiempo, por lo que se hace más adecuado sumar los valores de R_{corr} y de R_{poro} para presentar un valor de resistencia a la polarización en AC. La figura 4-42 compara los diferentes recubrimientos basados en Nb-N-Si desde el punto de vista de la resistencia, y la figura 4-43 muestra la capacitancia del sistema para los diferentes materiales.

De los resultados se puede apreciar que los recubrimientos de Nb-N-Si presentan mayor resistencia que el NbN y que el acero inoxidable sin recubrir, resultado ya observado en los diagramas de Bode y Nyquist. Los recubrimientos con 2.6% y 5.4% atómico de silicio presentaron la mejor resistencia a la polarización ($R_{poro} + R_{corr}$). Desde el punto de vista de la capacitancia se observa que el recubrimiento con 9.5% de silicio tiene el mayor valor, seguido del de 54% de silicio.

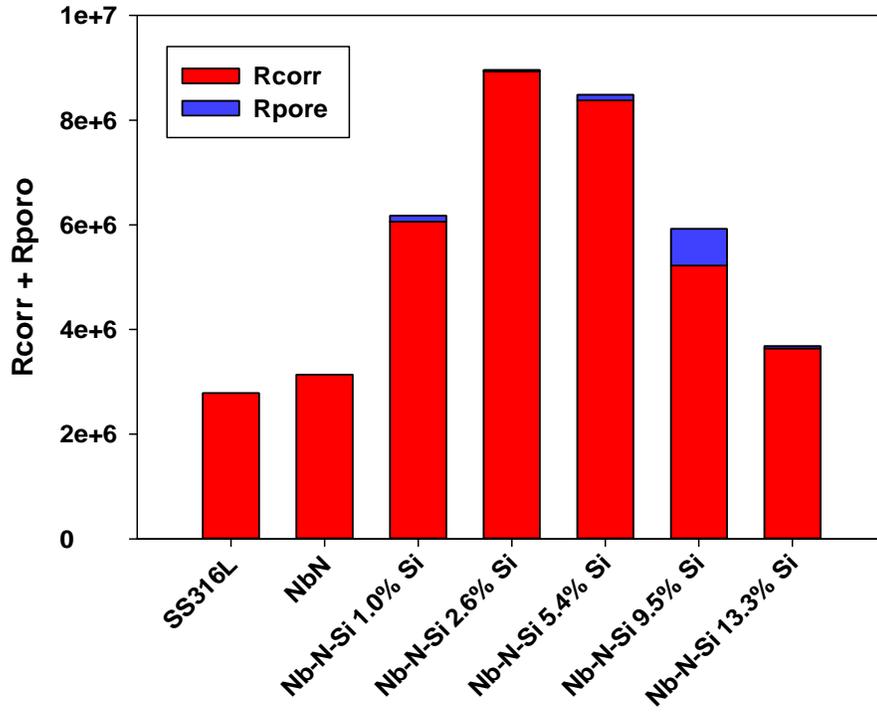


Figura 4-42. Resistencia a la polarización obtenida usando EIS

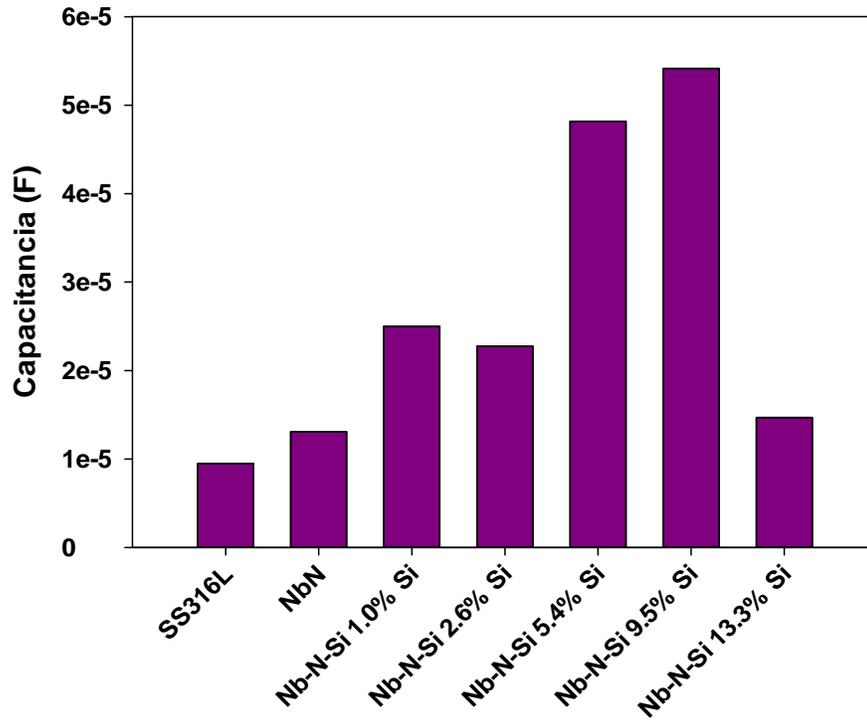


Figura 4-43. Capacitancia obtenida usando EIS

Aunque no en el mismo orden, los recubrimientos de Nb-N-Si con porcentajes de silicio entre 1% y 9.5% presentan buena protección del sustrato al igual que ocurrió con la evaluación con técnicas DC. El nitruro de niobio sin silicio se mantiene por encima del sustrato pero es mejorado con la inclusión de silicio.

4.6.2 Recubrimientos de Ta-N-Si

4.6.2.1 Evaluación electroquímica con técnicas de corriente directa D.C.

En la gráfica 4-44 se presentan las curvas de polarización de los recubrimientos de Nb-N-Si, depositadas con un espesor de alrededor de 1200 nm y con una capa buffer de Nb 120 nm; de la misma manera que en el caso del Nb-N-Si, también se presentan las curvas de polarización del TaN y del sustrato sin recubrir.

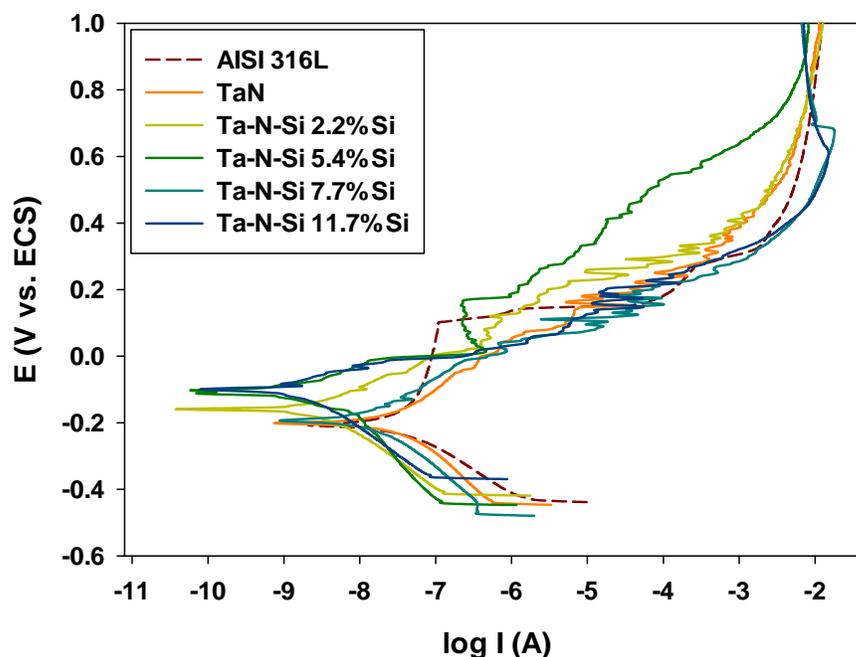


Figura 4-44. Curvas de polarización potenciodinámica para las películas de Ta-N-Si

El comportamiento mostrado en las curvas de polarización es similar al del sistema Nb-N-Si. El sustrato se muestra a la derecha y abajo, indicando un comportamiento menos noble y mayor densidad de corriente de corrosión. El recubrimiento de TaN en esta prueba se presenta en la zona de Tafel muy cerca del sustrato, mostrando de manera cualitativa que no está protegiendo al sustrato.

En la figura 4-45 puede observarse la picadura que produce pérdida de la película en las películas de Ta-N-Si, de la misma manera que en el Nb-N-Si.

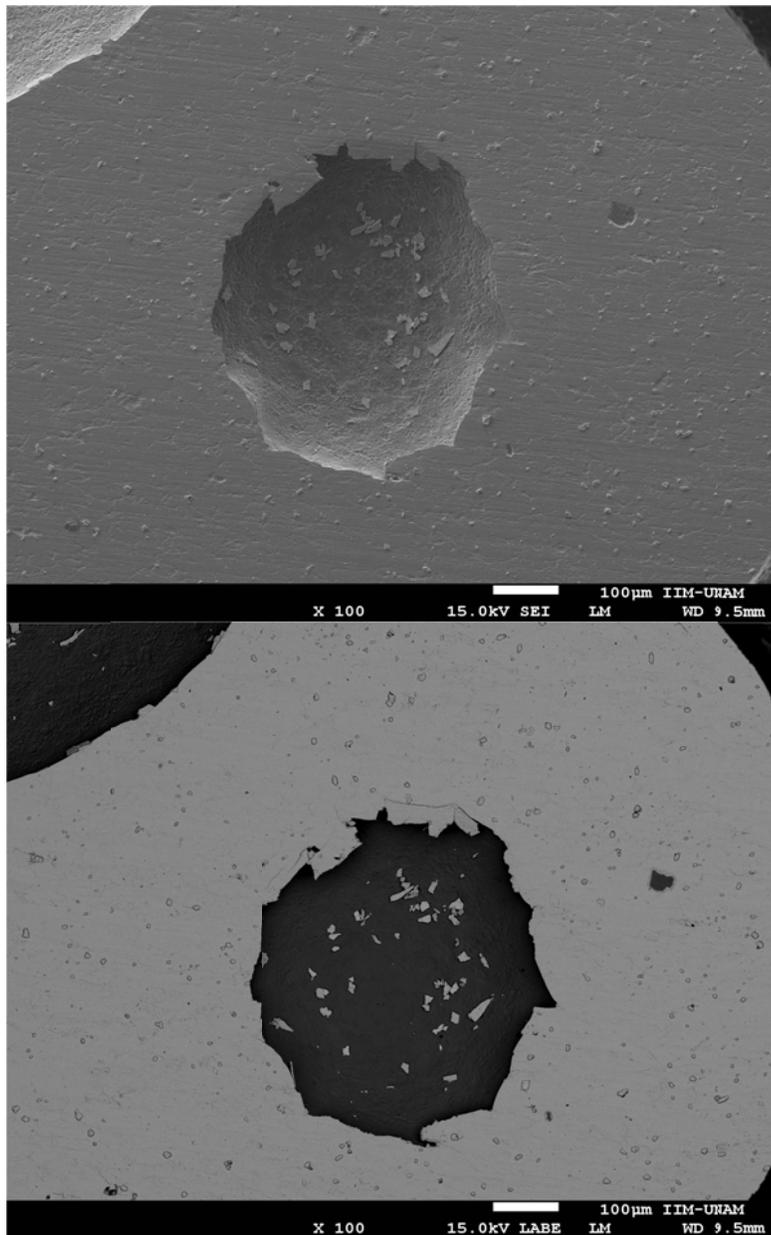


Figura 4-45. Picadura en la película de Ta-N-Si con 5.4% at. de silicio.

Arriba: imagen con electrones secundarios. Abajo: Con electrones retrodispersados.

En la figura 4-46 se puede apreciar como la película de TaN sin silicio sufre picaduras que se van uniendo formando una gran corrosión localizada.

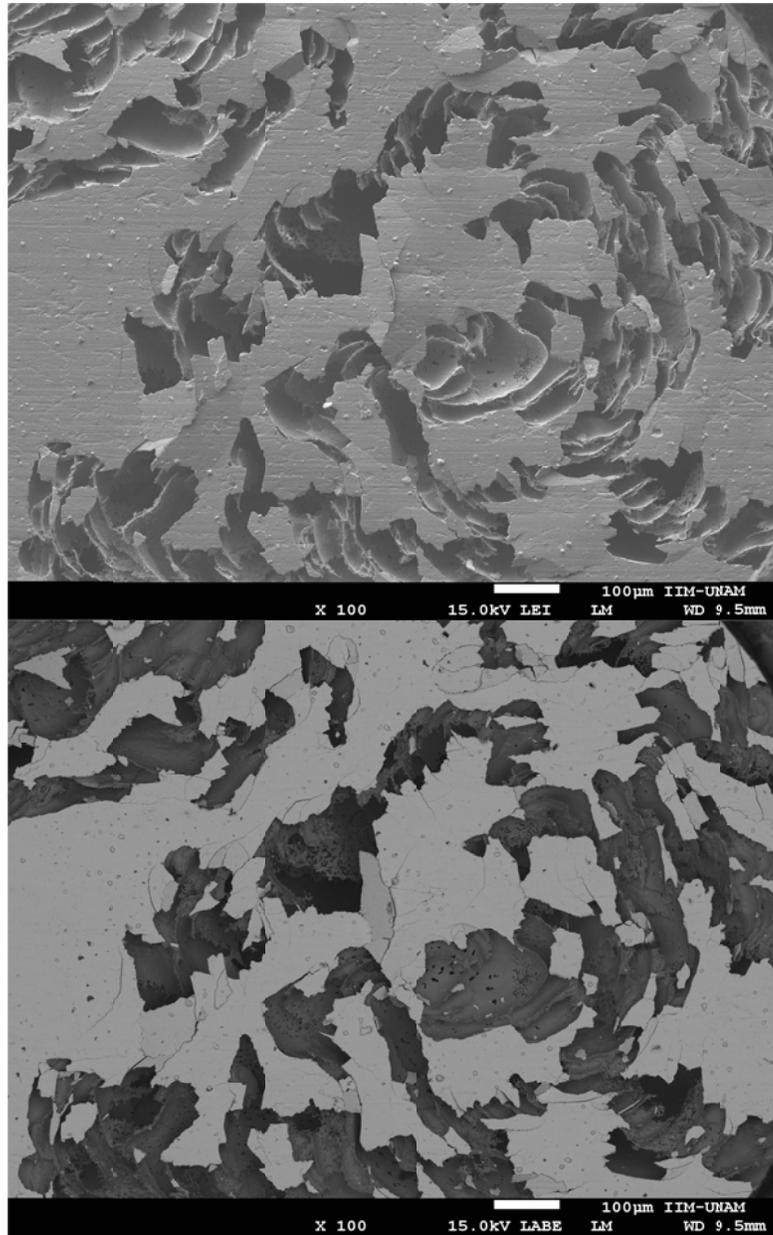


Figura 4-46. Corrosión en la película de TaN

Arriba: imagen con electrones secundarios. Abajo: Con electrones retrodispersados.

En la gráfica 4-47 se presenta la ampliación a una escala que permite visualizar la zona de las curva de polarización utilizadas para hacer el análisis de Tafel, para las películas de Ta-N-Si.

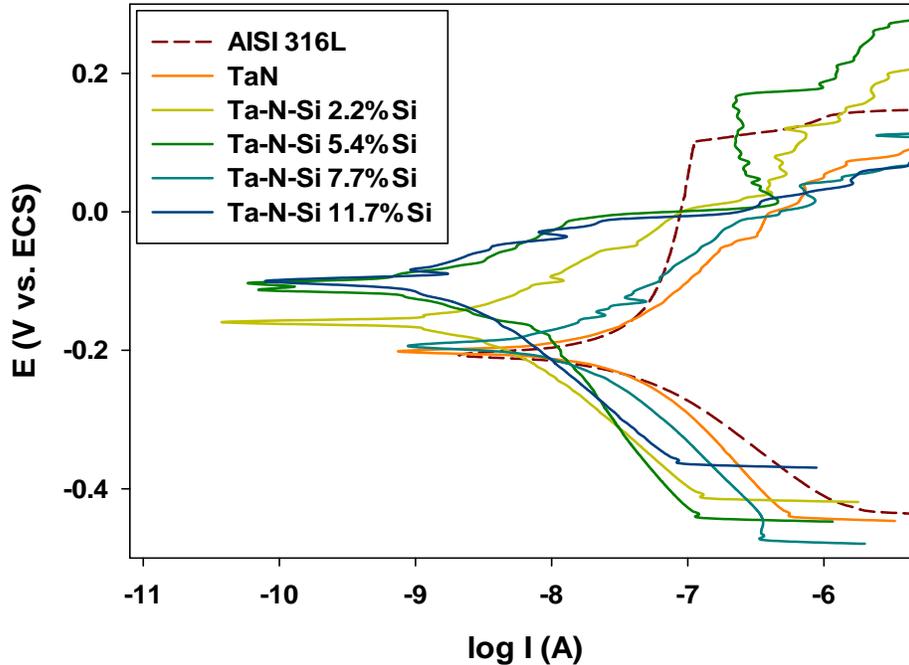


Figura 4-47. Zona de Tafel en las curvas de polarización de las películas de Ta-N-Si

En la gráfica se observa como el TaN sin inclusión de silicio y el acero sin recubrir, tienen densidades de corriente de corrosión mayores que los recubrimientos, lo cual muestra más claramente la protección que ofrece el Ta-N-Si frente a la corrosión.

Los resultados del análisis de Tafel realizados para los recubrimientos de Ta-N-Si se presentan en la tabla 4-16.

Tabla 4-16. Resultados del análisis de Tafel para las películas de Ta-N-Si

Muestra	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μ A)	β_a (mV/década)	β_c (mV/década)
AISI 316L	-199.4 ± 28.8	0.0320 ± 0.0156	325.4 ± 72.2	109.9 ± 42.2
TaN	-210.9 ± 9.9	0.0230 ± 0.0130	169.5 ± 26.1	173.0 ± 22.1
Ta-N-Si 2.2%at. Si	-139.6 ± 37.4	0.0033 ± 0.0005	105.6 ± 8.1	194.7 ± 52.2
Ta-N-Si 5.4%at. Si	-92.5 ± 57.7	0.0040 ± 0.0036	165.9 ± 76.1	139.0 ± 51.8
Ta-N-Si 7.7%at. Si	-216.1 ± 22.7	0.0034 ± 0.0016	206.4 ± 38.9	189.3 ± 6.9
Ta-N-Si 11.7%at. Si	-85.8 ± 48.8	0.0013 ± 0.0005	74.1 ± 52.1	179.5 ± 31.6

En los resultados del análisis de Tafel se encontró que el potencial libre de corrosión E_{corr} de los recubrimientos con 2.2%, 5.4% y 11.7% de silicio es más positivo que el del acero sin recubrir, esto indica el carácter noble y estable de los recubrimientos.

Los recubrimientos con 7.7% de silicio, y el recubrimiento de TaN no presentan diferencia importante en cuanto al potencial libre de corrosión. La densidad de corriente de corrosión para todos los recubrimientos es menor que la del TaN y que la del acero sin recubrir. La media y desviación estándar de la densidad de corriente de corrosión del TaN sin silicio es del mismo orden de la del acero AISI 316L, por lo que se concluye que este recubrimiento no protege al acero.

Comparando los diferentes recubrimientos entre sí, se observó que los valores de I_{corr} son similares para todos, y aunque el recubrimiento cuasi amorfo (11.7% de Si) presenta un menor valor de I_{corr} , las barras de error de todos los recubrimientos se cruzan, indicando que no hay diferencia significativa entre ellos. De manera gráfica se presentan las comparaciones de I_{corr} y E_{corr} en las figuras 4-48 y 4-49.

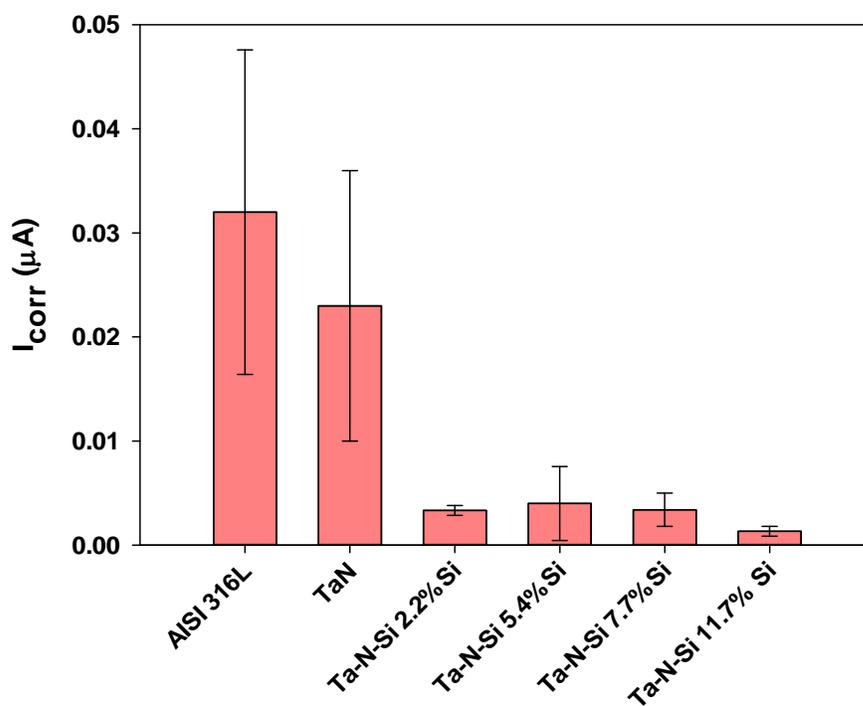


Figura 4-48. Densidad de corriente de corrosión de los recubrimientos de Ta-N-Si

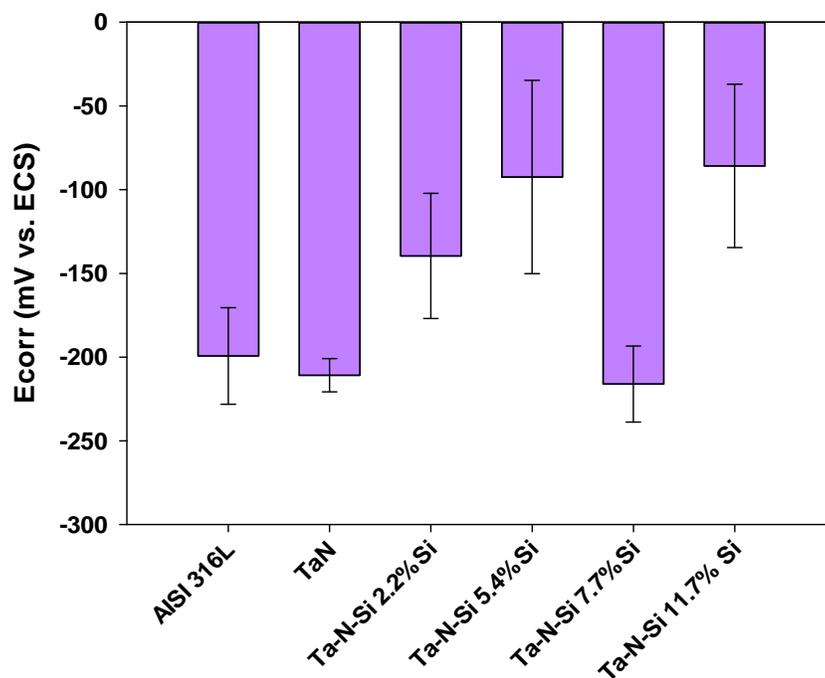


Figura 4-49. Potencial libre de corrosión de los recubrimientos de Ta-N-Si

El análisis de resistencia a la polarización, R_p realizado para los recubrimientos de Ta-N-Si, dio como resultado una tendencia similar a la de I_{corr} , con la diferencia que se hace evidente la alta resistencia a la polarización del recubrimiento cuasi amorfo (11.7% de Si). La resistencia a la polarización del acero es la más baja y es similar a la del TaN sin silicio, que de nuevo muestra que no está protegiendo al sustrato. Hay una tendencia en los recubrimientos de Ta-N-Si a disminuir la resistencia a la polarización en función del aumento de silicio y luego aumenta abruptamente con la formación del recubrimiento amorfo. Los valores se presentan en la tabla 4-17 y en la figura 4-50.

Tabla 4-17. Resultados del análisis de R_p y factor de porosidad

Muestra	R_p (M Ω m)	Factor de Porosidad
AISI 316L	0.66 ± 0.03	1.00
TaN	1.51 ± 0.62	0.44
Ta-N-Si 2.2%at. Si	7.06 ± 0.27	0.09
Ta-N-Si 5.4%at. Si	3.72 ± 0.38	0.18
Ta-N-Si 7.7%at. Si	2.03 ± 1.35	0.33
Ta-N-Si 11.7%at. Si	10.15 ± 0.76	0.06

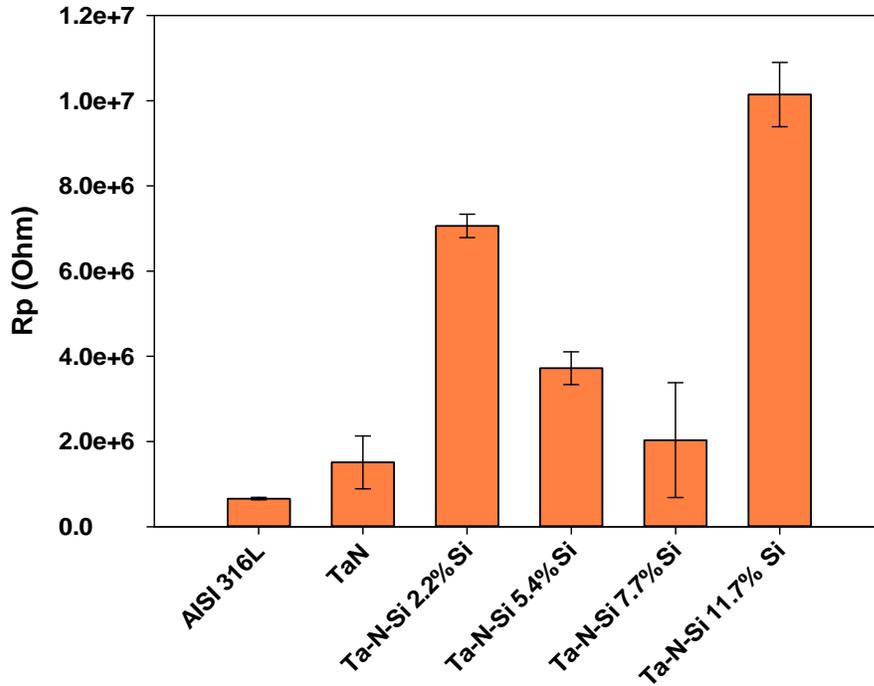


Figura 4-50. Resistencia a la polarización de los recubrimientos de Ta-N-Si

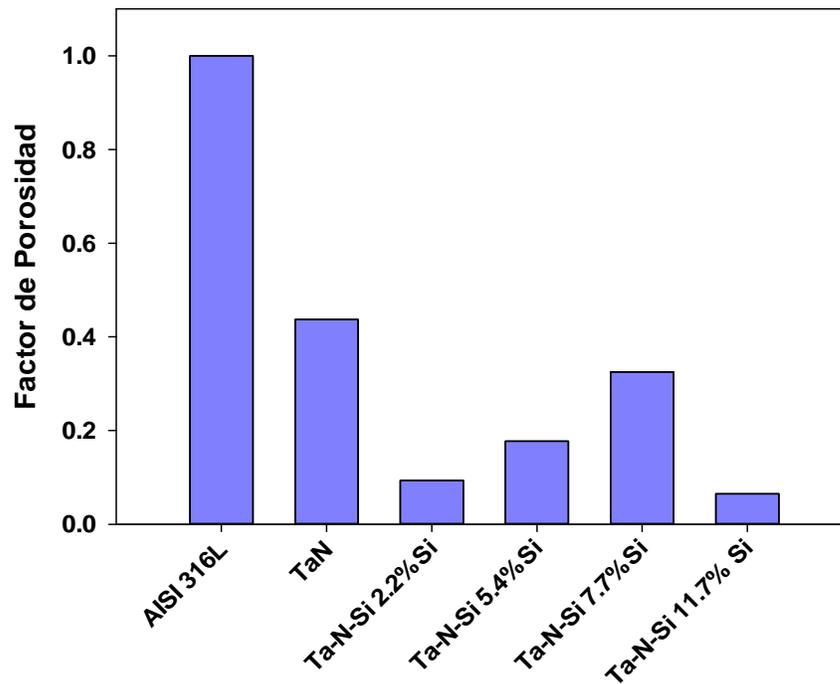


Figura 4-51. Factor de porosidad de los recubrimientos de Ta-N-Si

Al igual que en el sistema Nb-N-Si, se calculó el factor de porosidad, usando la ecuación 3-1. Para el cálculo se tomaron los valores promedio de cada uno de los

parámetros necesarios. Los valores del factor de porosidad se presentan en la tabla 4-17 y en la figura 4-51. Los factores de porosidad son bajos comparados con el sustrato sin recubrir y con el NbN, el factor de porosidad más alto se presentó en la película cuasi-amorfa, seguido por las películas de 2.2% y 5.4% de silicio. El TaN sin inclusión de silicio presenta un valor alto (0.44) lo que indica que el sustrato puede estar expuesto en gran parte sin efecto de protección por este recubrimiento.

De los resultados presentados, se puede concluir que los recubrimientos protegen al sustrato, de manera similar al sistema Nb-N-Si.

4.6.2.2 Evaluación con espectroscopia de impedancias electroquímica EIS.

De la misma manera que en el sistema Nb-N-Si, los resultados realizados por EIS para el sistema Ta-N-Si se presentan en el siguiente diagrama de Nyquist.

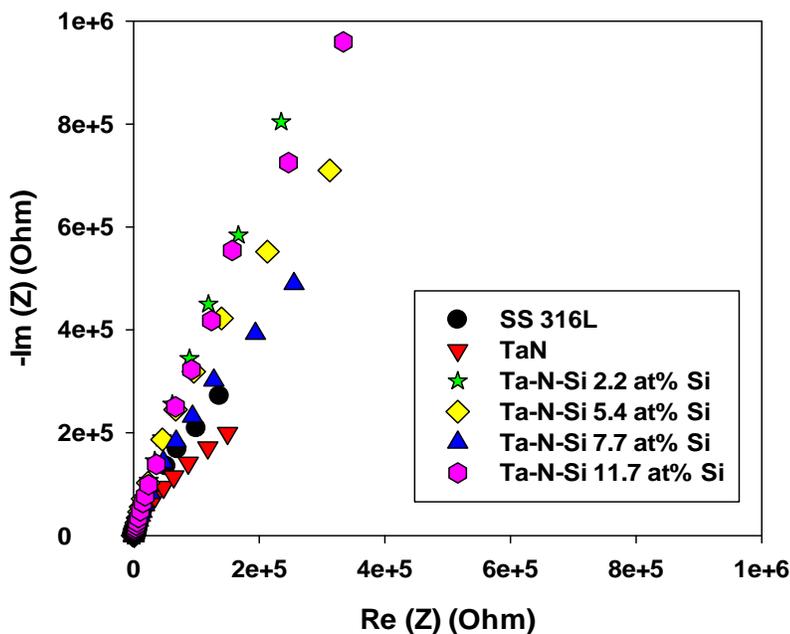


Figura 4-52. Diagrama de Nyquist de las pruebas de EIS para los recubrimientos de Ta-N-Si

De los resultados en el diagrama de Nyquist, se observa que, el TaN, presenta la menor resistencia, ya que el semicírculo presenta un radio menor que el de los demás recubrimientos y el sustrato de acero, lo cual indica que la película desfavorece el comportamiento del acero. También se puede observar que todos los recubrimientos

de Ta-N-Si presentan protección sobre el sustrato, y sobresalen los recubrimientos con 2.2% y 11.7% de silicio, mismo resultados obtenido por las pruebas de polarización D.C.

En el diagrama de Bode de la figura 4-53, se observa que, a altas frecuencias el módulo de la impedancia tienen un valor por el orden de 10^2 , que representa la resistencia a la solución del electrolito de 0.5N NaCl, similar comportamiento que en el sistema Nb-N-Si; por otra parte en las bajas frecuencias se presenta el valor de la resistencia a la polarización del sistema sustrato-recubrimiento, este valor se encuentra del orden de 10^6 Ohms, mismo caso que se observó de las mediciones de resistencia a la polarización con corriente DC.

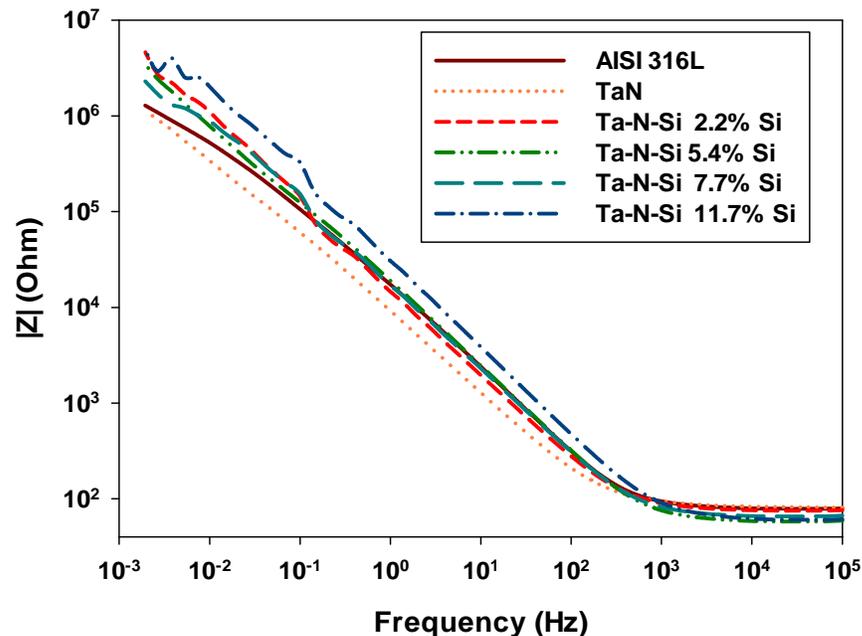


Figura 4-53. Diagrama de bode de $|Z|$ para los recubrimientos de Ta-N-Si

En el diagrama de bode de $|Z|$ también se observa que el TaN tiene el menor valor de módulo de la impedancia, seguido por el sustrato de acero. Los recubrimientos de Ta-N-Si tienen valores de impedancia mayores que el sustrato, el valor que mejor presenta resultados es el de 11.7% atómico de silicio, mismo resultado obtenido en los resultados de polarización DC y también observados en el diagrama de Nyquist.

El diagrama de Bode del ángulo de fase de la figura 4-54, muestra un comportamiento similar al de los recubrimientos de Nb-N-Si, en donde no hay una separación clara de dos constantes de tiempo que representen el sustrato y el recubrimiento, lo cual puede indicar que la constante de tiempo para los dos es similar.

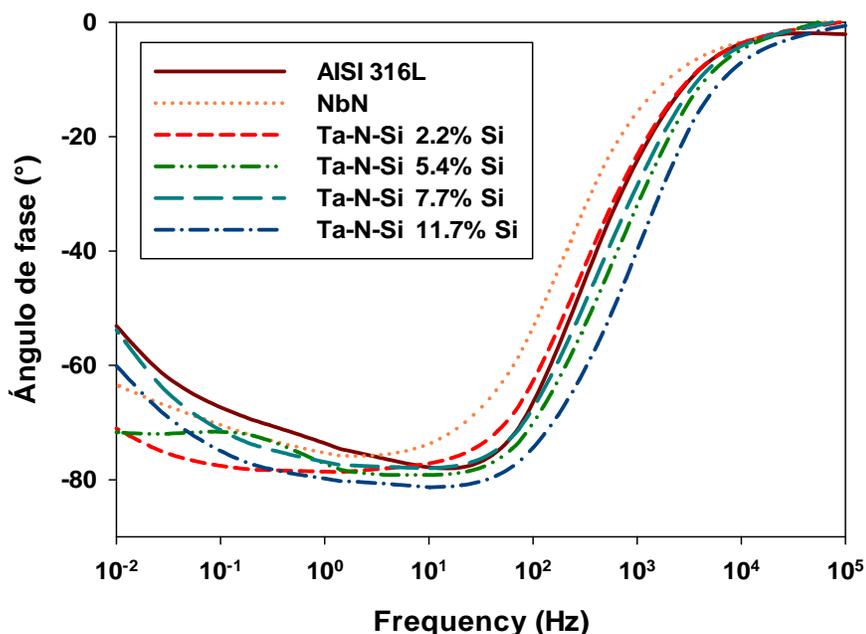


Figura 4-54. Diagrama de bode del ángulo de fase para los recubrimientos de Ta-N-Si

De la misma manera que en los recubrimientos de Nb-N-Si, se modelaron los resultados basados en el circuito equivalente para un recubrimiento. Los resultados se presentan en la tabla 4-18.

Tabla 4-18. Resultados del análisis de EIS simulado con el circuito equivalente

Muestra	Rsol (Ohms)	Rporo (Ohms)	Rcorr (MOhms)	Pseudo-Capacitancia (F)	χ^2
AISI 316L	80.21	125.6	2.78E+06	9.50E-6	0.02328
TaN	82.72	400874	1.75E+08	1.85E-5	0.01181
Ta-N-Si 2.2%at. Si	76.14	2.32E+06	9.74E+06	1.10E-5	0.02551
Ta-N-Si 5.4%at. Si	58.76	330951	1.39E+07	1.06E-5	0.01944
Ta-N-Si 7.7%at. Si	66.35	211907	4.49E+06	2.20E-5	0.02871
Ta-N-Si 11.7%at. Si	61.56	747853	1.57E+07	1.68E-5	0.02328

La comparación de los valores de $E_{corr}+E_{poro}$ y de la Capacitancia en el sistema, se presentan de manera gráfica en las figuras 4-55 y 4-56.

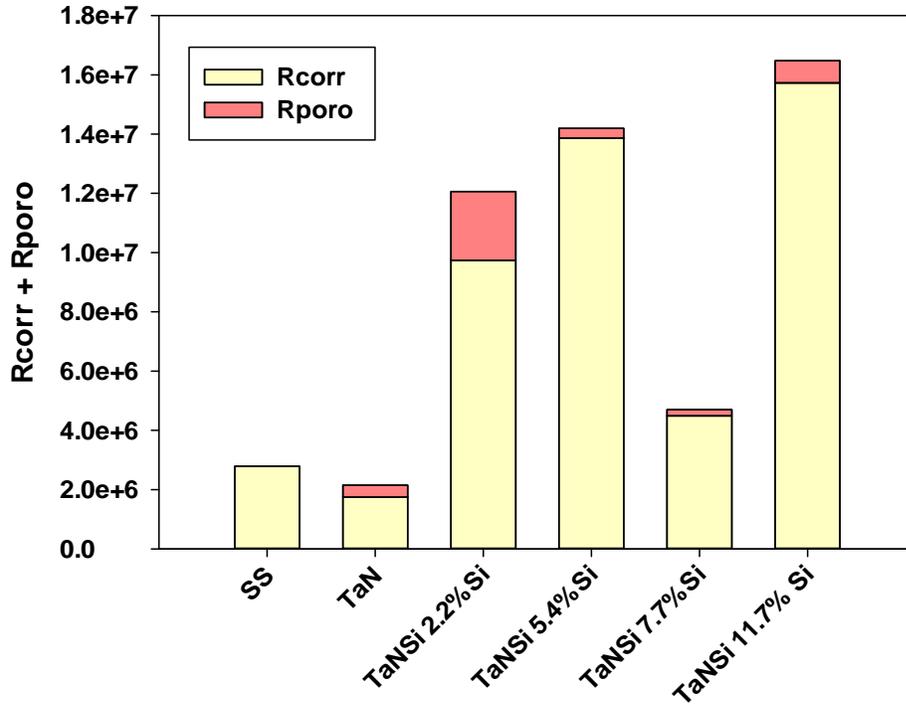


Figura 4-55. Resistencia a la polarización obtenida por EIS

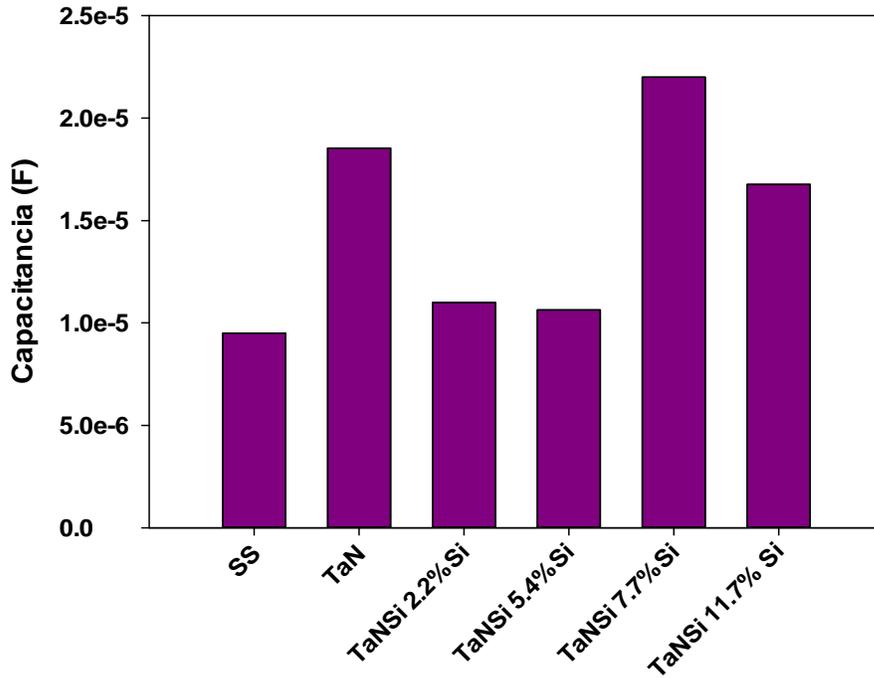


Figura 4-56. Capacitancia obtenida del modelado de EIS

De los resultados se puede apreciar que los recubrimientos de Ta-N-Si presentan mayor resistencia que el TaN. También se observa de manera numérica que el TaN

resiste menos el efecto de la corrosión que el acero inoxidable. Los recubrimientos con la mayor resistencia a la polarización son los recubrimientos con 11.7% y 5.4% de silicio, no muy lejano está el recubrimiento con 2.2% de silicio.

Con la técnica de EIS se corroboran los resultados obtenidos en la polarización con corriente directa.

4.7 PROPIEDADES OPTICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS

Buscando entender la estructura de los recubrimientos se utilizaron diferentes técnicas, una de ellas fue la de elipsometría que permitió medir las propiedades ópticas de los recubrimientos, y usando el modelo de Drude-Lorentz que se explicó en el capítulo 2 fue posible obtener la resistividad.

4.7.1 Recubrimientos de Nb-N-Si

Las propiedades ópticas de las diferentes películas fueron obtenidas a partir de las mediciones realizadas con elipsometría, en la figura 4-57 se presenta un ejemplo de los datos obtenidos I_s , I_c en función de la energía del fotón, y el ajuste realizado con la simulación.

En la tabla 4-19 se presentan los parámetros ajustados con el modelo de Drude-Lorentz para cada uno de los recubrimientos de Nb-N-Si, también se presentan el espesor de la capa rugosa y el parámetro de calidad del ajuste χ^2 .

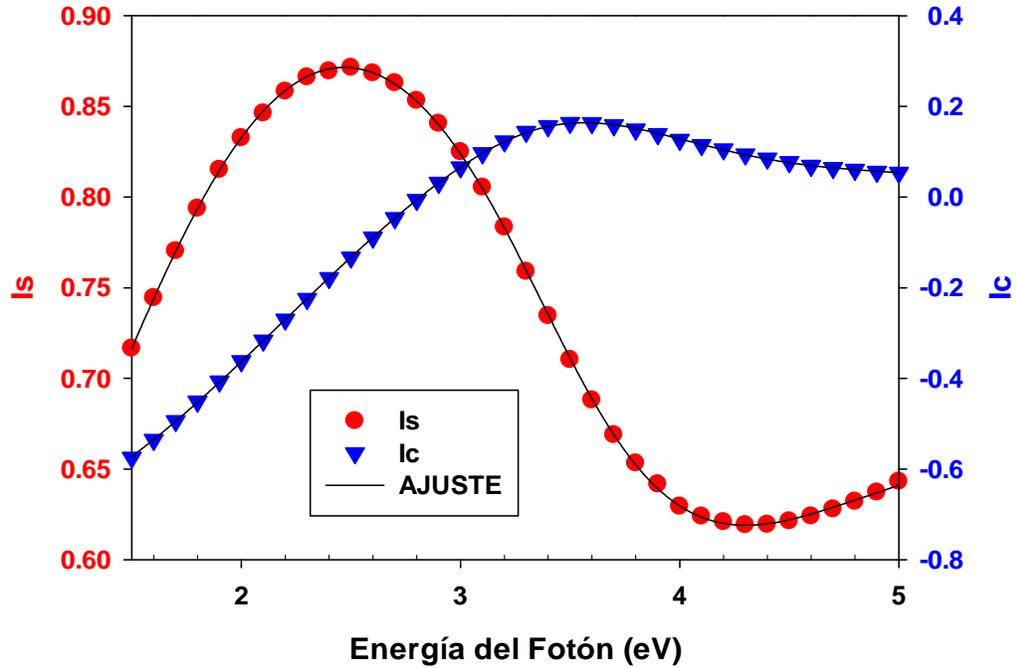


Figura 4-57. Ajuste de los resultados de elipsometría del recubrimiento de Nb-N-Si con 1% de Si.

Tabla 4-19. Parámetros del modelo de Drude-Lorentz obtenidos por elipsometría

% at. Si	Rug. (nm)	X2	ϵ_s	Ωt	Ω_p	Γ_o	Γ_d
1.0	13.6 ± 0.17	0.011	8.83 ± 0.31	8.04 ± 0.17	8.43 ± 0.31	2.07 ± 0.2	0.89 ± 0.10
2.6	4.1 ± 0.32	0.009	7.29 ± 0.30	9.08 ± 0.16	6.65 ± 0.21	6.8 ± 0.45	0.61 ± 0.07
4.0	4.5 ± 0.29	0.010	8.4 ± 0.12	7.97 ± 0.05	5.11 ± 0.24	7.8 ± 0.13	1.25 ± 0.11
5.4	3.8 ± 0.58	0.038	8.49 ± 0.26	9.26 ± 0.23	6.6 ± 0.36	9.9 ± 0.97	1.35 ± 0.17
7.4	4.5 ± 0.27	0.009	8.69 ± 0.11	8.92 ± 0.11	5.73 ± 0.21	8.61 ± 0.41	1.31 ± 0.11
9.5	5.4 ± 0.41	0.009	7.86 ± 0.19	8.51 ± 0.1	5.04 ± 0.17	7.84 ± 0.36	1.57 ± 0.12
12	5.9 ± 0.29	0.007	8.94 ± 0.10	9.13 ± 0.09	5.2 ± 0.19	9.82 ± 0.34	2.58 ± 0.17
13.3	8.9 ± 0.23	0.003	9.46 ± 0.07	9.06 ± 0.05	3.9 ± 0.10	8.54 ± 0.28	2.2 ± 0.11
% at. Si	f_1	ω_{01}	Υ_1	F_2	ω_{02}	Υ_2	
1.0	2.88 ± 0.23	5.58 ± 0.07	1.18 ± 0.1	48.03 ± 3.24	1.41 ± 0.01	1.81 ± 0.01	
2.6	1.4 ± 0.13	5.61 ± 0.05	3.09 ± 0.14	34.25 ± 2.23	1.31 ± 0.02	1.73 ± 0.01	
4.0	0.01 ± 0.00	4.7 ± 0.06	0.62 ± 0.14	19.17 ± 1.51	1.45 ± 0.01	1.8 ± 0.03	
5.4	0.28 ± 0.08	5.42 ± 0.11	1.51 ± 0.27	10.54 ± 1.49	1.58 ± 0.02	1.67 ± 0.06	
7.4	0.26 ± 0.04	5.58 ± 0.07	1.58 ± 0.13	14.77 ± 0.94	1.61 ± 0.01	2.06 ± 0.03	
9.5	0.5 ± 0.09	6.38 ± 0.29	3.91 ± 0.37	13.85 ± 0.67	1.69 ± 0.01	2.41 ± 0.03	
12	0.04 ± 0.02	5.34 ± 0.10	0.65 ± 0.11	8.55 ± 0.38	1.78 ± 0.01	2.31 ± 0.04	
13.3	0.11 ± 0.02	4.07 ± 0.05	1.87 ± 0.11	7.66 ± 0.22	2.01 ± 0.01	3.03 ± 0.04	

En la figura 4-58 se presenta la comparación de la constante dieléctrica real en función de la cantidad de silicio en el recubrimiento de Nb-N-Si, allí se puede observar como hay un aumento en el valor de la constante dieléctrica real ϵ_r con el aumento de la concentración de silicio; también se puede observar como las películas con bajo contenido de silicio presentan un comportamiento metálico, mientras que las películas con alto contenido de silicio tienen un comportamiento semiconductor. Habiendo encontrado los parámetros de frecuencia del plasma ω_p y energía de amortiguamiento Γ_d se hizo el cálculo de la resistividad óptica, usando la ecuación 2-27, para cada uno de los recubrimientos, los datos se presentan en la tabla 4-20 y la comparación entre los diferentes recubrimientos se muestra en la figura 4-59.

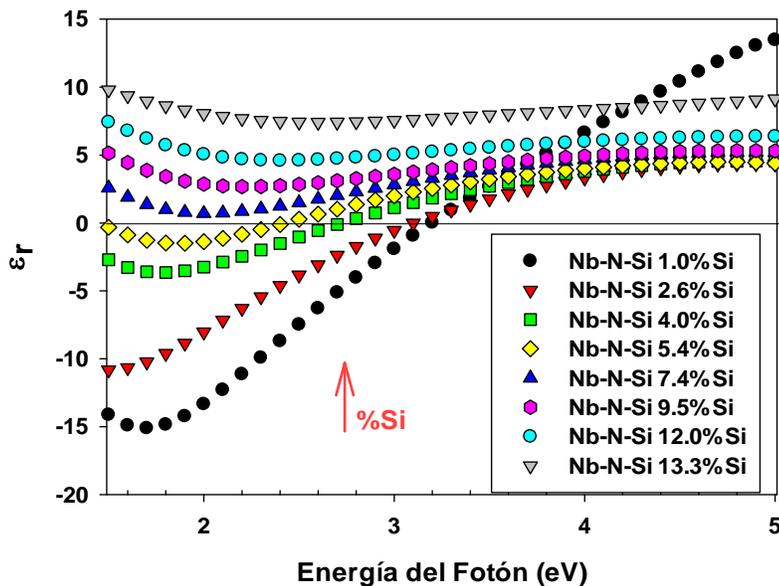


Figura 4-58. Constante dieléctrica real para cada uno de los recubrimientos de Nb-N-Si

Tabla 4-20. Resistividad obtenida por elipsometría

% at. Si	Resistividad ($\mu\text{Ohms-cm}$)
1.0	216.56
2.6	1143.26
4.0	2220.93
5.4	1705.14
7.4	1949.73
9.5	2294.71
12	2700.14
13.3	4174.56

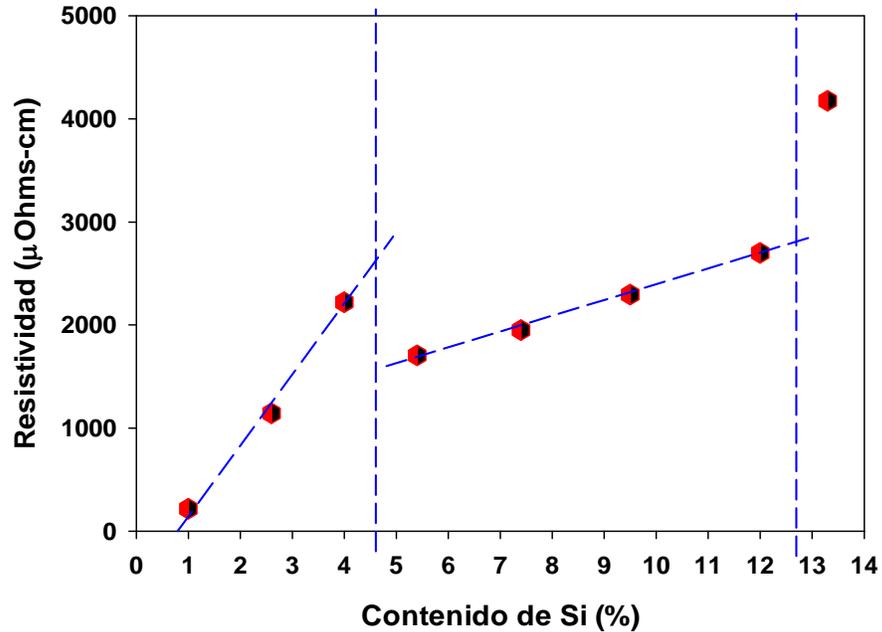


Figura 4-59. Resistividad Óptica para los recubrimientos de Nb-N-Si

En la gráfica de resistividad vs contenido de silicio, se puede observar que, hay tres zonas con diferente comportamiento, la primera es una zona que lleva una pendiente positiva hasta la película con contenido de silicio de 4.0%, la segunda zona disminuye la pendiente hasta la película de 12% de silicio, la tercera zona es la del material cuasi amorfo que tiene una resistividad mucho más alta que las otras películas. Este comportamiento de la resistividad está relacionado con la microestructura del material y se revisará más adelante, proponiendo una arquitectura para el material.

Con respecto a los valores de rugosidad, los recubrimientos presentaron espesores de capa rugosa entre 4.1 y 13.6 nm, sin alguna tendencia en particular.

4.7.2 Recubrimientos de Ta-N-Si

Las propiedades ópticas de las diferentes películas fueron obtenidas a partir de las mediciones realizadas con elipsometría, en la figura 4-60 se presenta un ejemplo de los datos obtenidos I_s , I_c en función de la energía del fotón, y el ajuste realizado con la simulación. En la tabla 4-21 se presentan los parámetros ajustados con el modelo de Drude-Lorentz para cada uno de los recubrimientos de Ta-N-Si, también se presentan el espesor de la capa rugosa y el parámetro de calidad del ajuste χ^2 .

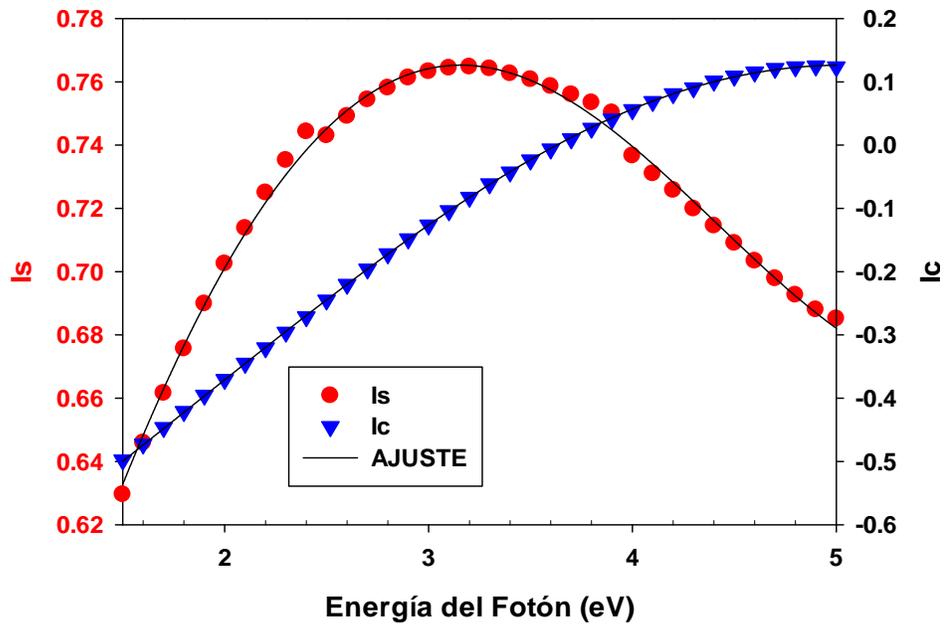


Figura 4-60. Ajuste de los resultados de elipsometría de Ta-N-Si con 5.4% de Si.

Tabla 4-21. Parámetros del modelo de Drude-Lorentz obtenidos por elipsometría

% at. Si	Rug. (nm)	X ²	ε _s	Ωt	Ω _p	Γ _o	Γ _d
2.2	0.08 ± 0.02	0.012	6.2 ± 0.11	10.1 ± 0.17	9.20 ± 0.20	4.2 ± 0.48	2.10 ± 0.10
4.0	2.00 ± 0.31	0.027	5.04 ± 0.37	11.2 ± 0.33	8.63 ± 0.66	4.77 ± 0.72	2.11 ± 0.26
5.4	1.68 ± 0.28	0.028	4.00 ± 0.20	8.14 ± 0.36	9.36 ± 0.66	6.55 ± 1.08	3.37 ± 0.53
6.8	1.36 ± 0.19	0.018	4.96 ± 0.21	8.69 ± 0.20	9.86 ± 0.36	6.21 ± 0.57	3.23 ± 0.22
7.7	1.48 ± 0.26	0.032	6.04 ± 0.20	8.43 ± 0.16	8.40 ± 0.33	6.67 ± 0.58	1.86 ± 0.15
9.2	0.95 ± 0.08	0.009	5.41 ± 0.15	8.43 ± 0.11	7.84 ± 0.19	6.32 ± 0.39	1.63 ± 0.09
10.4	0.93 ± 0.08	0.009	4.63 ± 0.14	8.41 ± 0.10	6.35 ± 0.19	6.69 ± 0.38	1.37 ± 0.09
11.7	1.31 ± 0.16	0.015	4.65 ± 0.19	9.16 ± 0.15	10.89 ± 0.68	0.48 ± 0.13	3.12 ± 0.32
% at. Si	f ₁	ω ₀₁	Υ ₁	f ₂	ω ₀₂	Υ ₂	
2.2	0.64 ± 0.07	6.13 ± 0.08	1.32 ± 0.11	7.77 ± 0.70	1.89 ± 0.02	2.74 ± 0.08	
4.0	3.28 ± 0.52	4.62 ± 0.16	5.76 ± 0.50	12.05 ± 1.52	2.17 ± 0.05	3.19 ± 0.18	
5.4	0.51 ± 0.15	6.55 ± 0.33	1.60 ± 0.28	11.46 ± 1.17	2.17 ± 0.19	4.83 ± 0.49	
6.8	0.75 ± 0.14	5.66 ± 0.15	3.62 ± 0.30	11.53 ± 1.01	1.94 ± 0.04	3.14 ± 0.14	
7.7	0.27 ± 0.09	5.02 ± 0.12	2.39 ± 0.27	11.01 ± 1.51	1.60 ± 0.03	2.09 ± 0.10	
9.2	0.72 ± 0.10	5.24 ± 0.07	3.29 ± 0.15	14.88 ± 1.05	1.58 ± 0.02	2.29 ± 0.04	
10.4	0.95 ± 0.10	5.26 ± 0.06	3.51 ± 0.13	17.97 ± 1.09	1.58 ± 0.01	2.37 ± 0.03	
11.7	3.56 ± 0.36	4.74 ± 0.07	5.46 ± 0.28	12.85 ± 1.22	2.60 ± 0.06	4.39 ± 0.22	

En la figura 4-61 se presenta la comparación de la constante dieléctrica real en función de la cantidad de silicio en el recubrimiento de Ta-N-Si, allí se puede observar

como a diferencia del sistema Nb-N-Si, no hay una tendencia, ya que los valores cambian de arriba abajo entre una composición y otra. La constante dieléctrica más alta se obtiene en el material cuasi amorfo con un comportamiento semiconductor. Por los resultados obtenidos por elipsometría se puede observar que, el mecanismo de conducción de los recubrimientos de Ta-N-Si es diferente al del Nb-N-Si, ya que no se encuentra la misma tendencia y no hay zonas claras de transición en función del contenido de silicio.

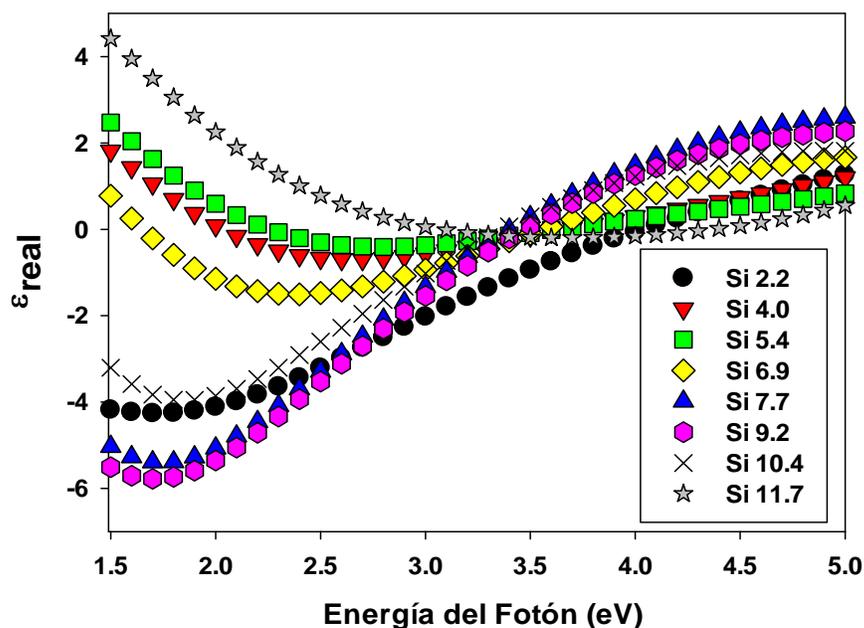


Figura 4-61. Constante dieléctrica real para cada uno de los recubrimientos de Ta-N-Si

Tabla 4-22. Resistividad obtenida por elipsometría

% at. Si	Resistividad ($\mu\text{Ohms-cm}$)
2.2	185.35
4.0	210.21
5.4	208.51
6.8	248.24
7.7	195.99
9.2	197.17
10.4	252.61
11.7	195.61

Usando ω_p y Γ_d se hizo el cálculo de la resistividad óptica, usando la ecuación 2-27, para cada uno de los recubrimientos, los datos se presentan en la tabla 4-22 y la comparación entre los diferentes recubrimientos se muestra en la figura 4-62.

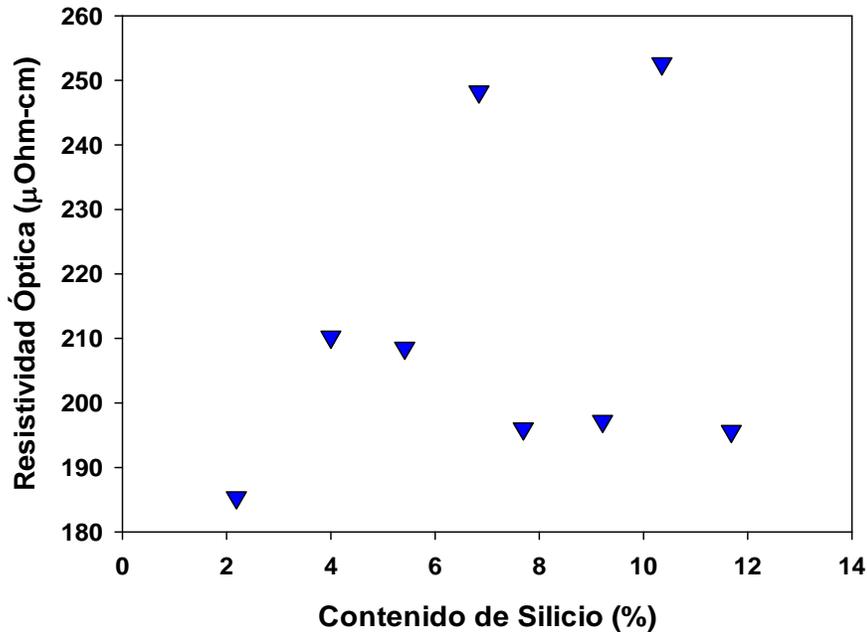


Figura 4-62. Resistividad Óptica para los recubrimientos de Ta-N-Si

En la gráfica de resistividad vs contenido de silicio, se puede observar que, así como en el comportamiento de la constante dieléctrica en función del contenido de silicio, la resistividad no presenta tendencias claras. Los valores de resistividad estuvieron entre 180 y 250 $\mu\text{Ohms-cm}$, mientras que en el caso del Nb-N-Si los cambios son importantes y están entre 200 y 4000 $\mu\text{Ohms-cm}$.

Con respecto a los valores de rugosidad, los recubrimientos presentaron espesores de capa rugosa entre 0.08 y 2 nm, sin alguna tendencia en particular. Estos valores son bastante bajos y muestran pocas diferencias entre ellos.

4.8 ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS

Las pruebas de adherencia de los recubrimientos fueron realizadas en la película más dura de Nb-N-Si y de Ta-N-Si, así como en el NbN y en el TaN, esto para evaluar la influencia de la inclusión de silicio en esta importante propiedad de los

recubrimientos. Las pruebas fueron realizadas en un sistema que no cuenta con detector acústico de fallas, por lo que las cargas críticas fueron obtenidas a partir de las imágenes obtenidas en el microscopio. En las figuras 4-63 a 4-66 se presentan las imágenes de las pruebas para diferentes zonas a lo largo de la longitud rayada.



Figura 4-63. Prueba de Rayado para la película de NbN, sin inclusión de silicio

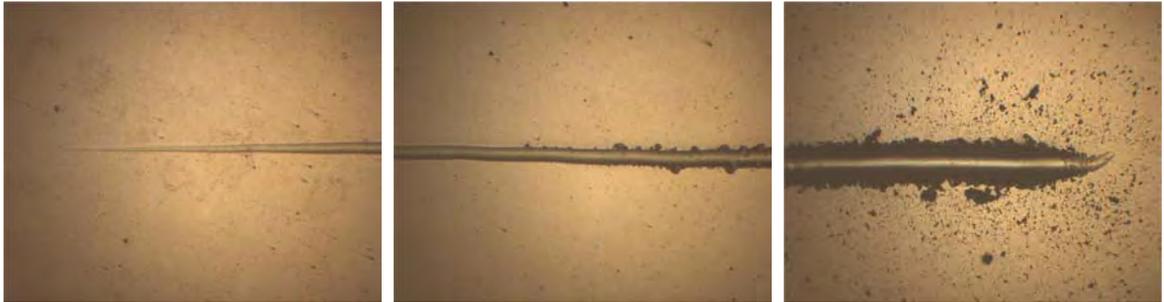


Figura 4-64. Prueba de Rayado para la película de Nb-N-Si con 5.4% atómico de silicio

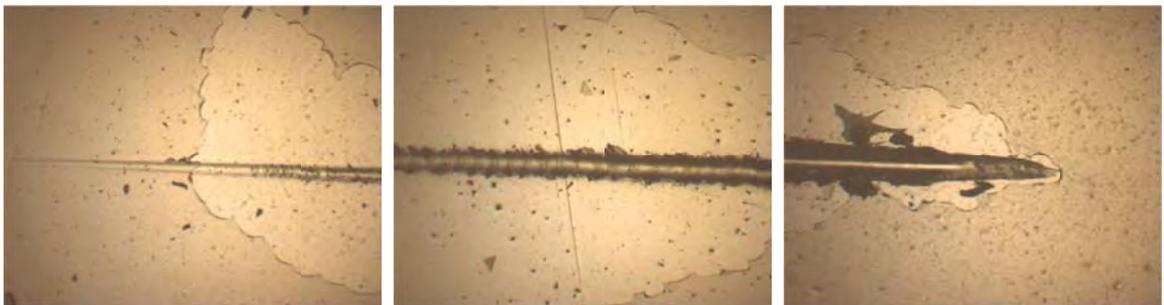


Figura 4-65. Prueba de Rayado para la película de TaN sin inclusión de silicio

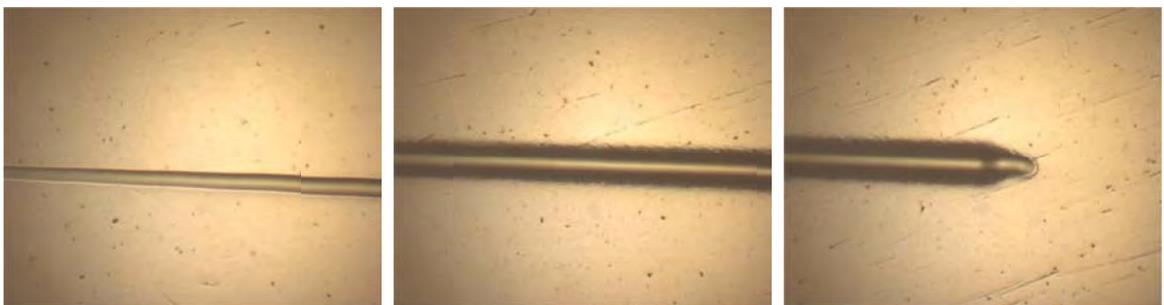


Figura 4-66. Prueba de Rayado para la película de Ta-N-Si con 5.4% atómico de silicio

Las películas analizadas en estas pruebas fueron depositadas sobre acero rápido AISI M2 con tratamiento térmico de temple y revenido (dureza medida de alrededor de 10 GPa). Estas películas fueron depositadas con una capa buffer de 120 nm del metal (Nb o Ta) para mejorar la compatibilidad de la interfase entre el acero y el nitruro metálico con o sin silicio.

En las imágenes de las pruebas de rayado se observa que, con respecto a las películas basadas en NbN, no se observa falla por delaminación de la película en ninguno de los casos; con o sin silicio, lo cual indica una buena adherencia del recubrimiento.

En las películas de Nb-N-Si con 5.4% atómico de silicio se observa que existe una falla a 30 N (imagen del centro), en donde se ven algunas porciones de la película con agujeros alrededor del rayado, más por la penetración del diamante hasta el sustrato que por la misma falta de adherencia de la película. Con carga de 80N no se ve delaminación catastrófica, tan solo se ve el movimiento de la película por la penetración de la punta de diamante. En las películas de NbN se ve el mismo tipo de falla con trozos despegados alrededor del rayado a 35N, pero hasta una carga de 100N no se vuelve a observar ningún tipo de falla en la película.

En el caso de la película de TaN sin inclusión de silicio, se ve la falla completamente catastrófica con delaminación de una buena área de la película lejos de la prueba de rayado y con una carga de tan solo 20N. Progresivamente la película se cae hasta la carga máxima aplicada de 90N.

Caso totalmente contrario se observó en la película de Ta-N-Si (5.4 % de Si), en donde la película permanece intacta hasta la máxima carga de 100N.

De estos resultados se concluye que las películas de NbN, Nb-N-Si y Ta-N-Si tienen una buena adherencia, con valores de carga crítica altos, para la mayoría de aplicaciones. Por el contrario la película de TaN es una película que presenta problemas de adherencia.

4.9 MORFOLOGIA DE LOS RECUBRIMIENTOS

La morfología y estructura de los recubrimientos fue evaluada por las técnicas de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y microscopía de efecto túnel (STM). Como principal objetivo se buscaba ver la estructura, evaluar si existe el nitruro de silicio amorfo que forma el nanocompuesto junto con los cristales y tener evidencia de esta formación.

4.9.1 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión

Para las observaciones en el HR-TEM, una de las técnicas usadas para preparar las muestras fue usar la unidad de maquinado por haz de iones (FIB) para obtener capas delgadas en sección transversal y observar el crecimiento de las películas, así como su microestructura. Tal como se observa en la figura 4-67.

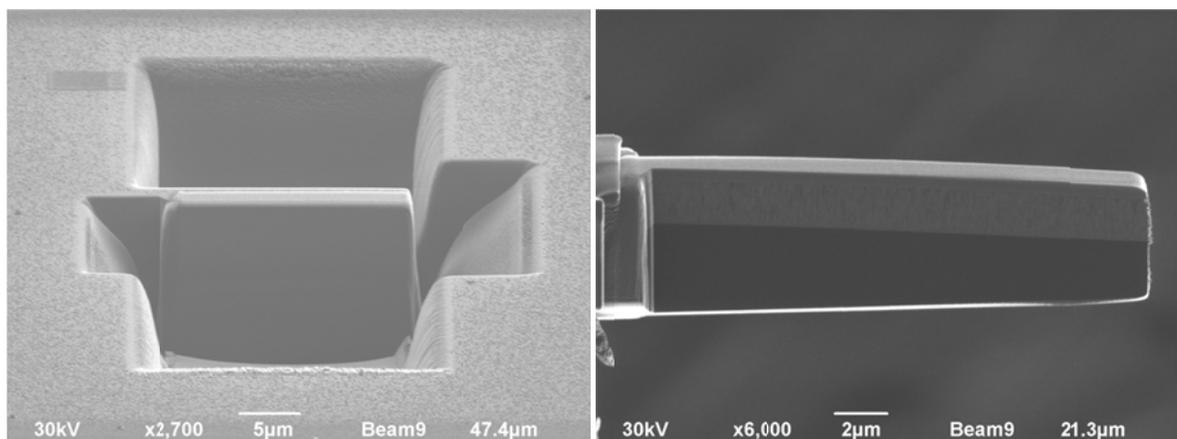


Figura 4-67. Preparación en el FIB de la película Nb-N-Si (5.4% at.) en sección transversal

Esta técnica de FIB fue utilizada en las películas de Nb-N-Si, y posteriormente fueron llevadas al HR-TEM. Se evaluaron las películas con 1%, 5.4% y 13.3% de silicio.

En la figura 4-68 se puede observar la imagen obtenida de la muestra cuasi-amorfa (13.3%) obtenida por HR-TEM en modo barrido, allí se puede apreciar que no existe el crecimiento columnar propio de los nitruros metálicos y se ve una estructura

compacta con un patrón de crecimiento de bandas horizontales. En modo TEM se observa la característica amorfa sin granos que se puedan apreciar.

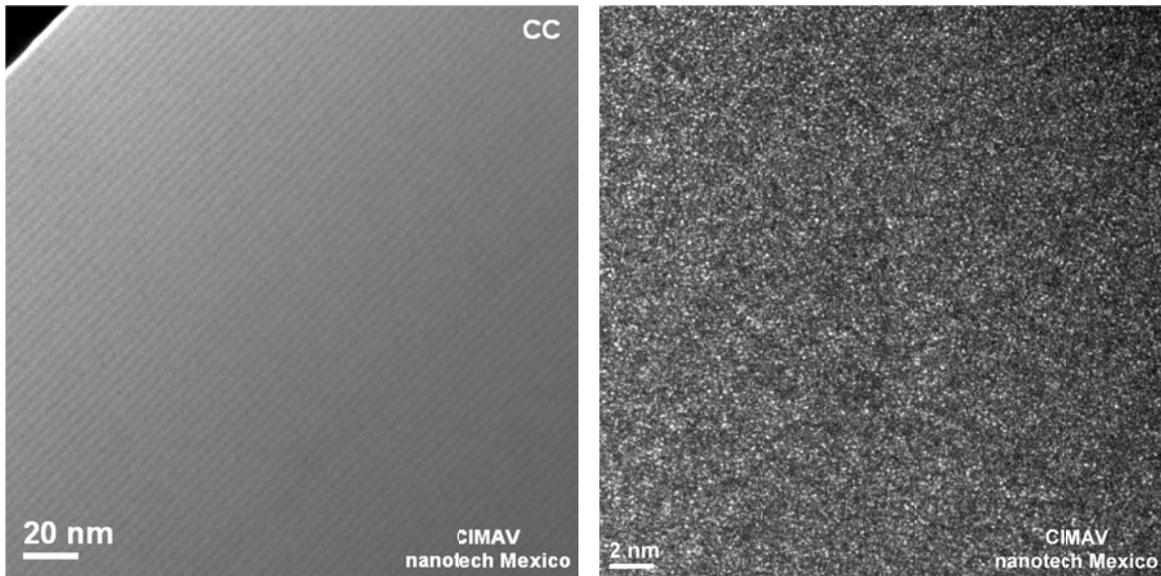


Figura 4-68. Nb-N-Si (13.3% Si). Izquierda: modo STEM, Derecha: modo TEM

La muestra de Nb-N-Si con 5.4% de silicio, fue observada también (figura 4-69), y en esta se aprecia el crecimiento columnar propio de los nitruros metálicos, y en modo TEM se muestra la formación de granos pero no se puede observar una fase amorfa en la película, y no es posible diferenciarla de un cambio de orientación en los cristales.

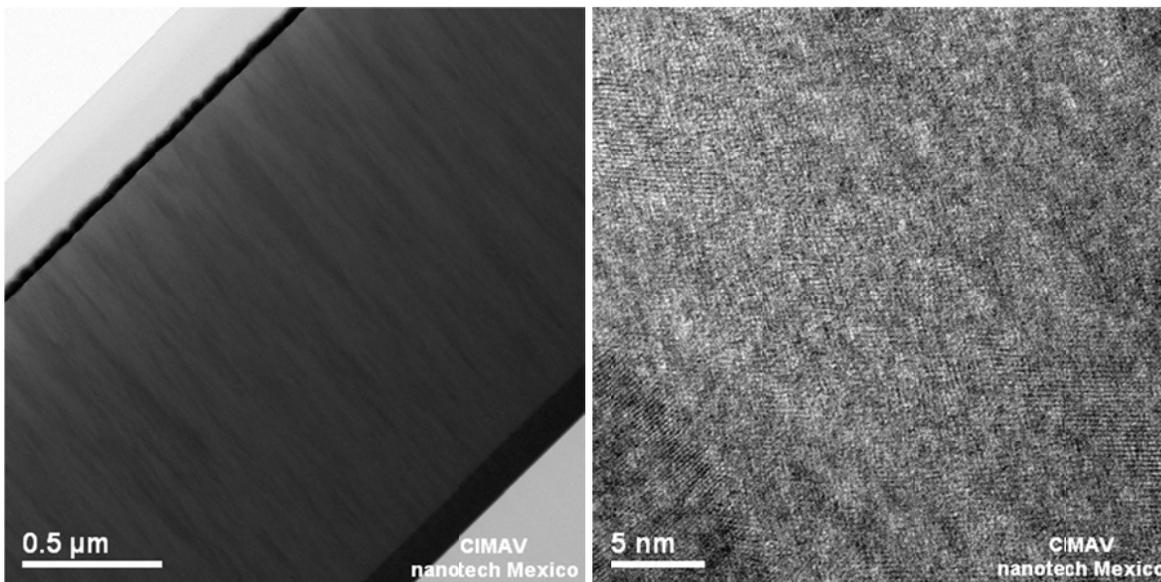


Figura 4-69. Nb-N-Si (5.4% Si). Izquierda: modo STEM, Derecha: modo TEM

Para la película con el menor contenido de silicio, Nb-N-Si (1% de Si), también se pudo observar en modo STEM la estructura columnar. En esta concentración se presenta más claramente el ordenamiento cristalino del material. Pero no se ve la presencia de otra fase. Ver Figura 4-70.

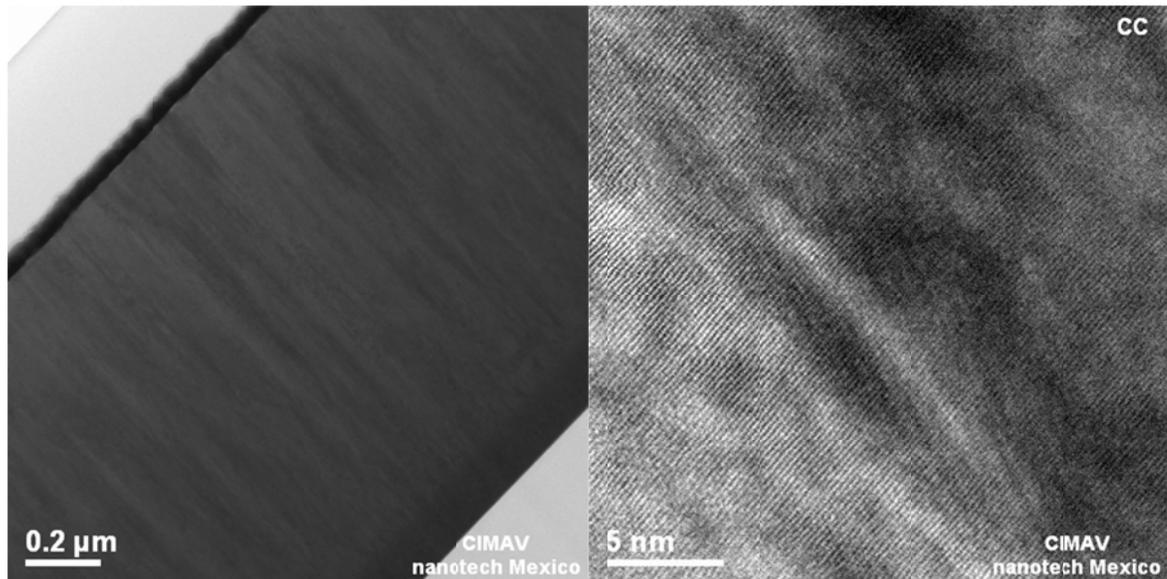


Figura 4-70. Nb-N-Si (1% Si). Izquierda: modo STEM, Derecha: modo TEM

De las imágenes anteriores se puede observar que a la misma resolución, en modo TEM se observa el ordenamiento de largo alcance de la película con poco silicio, seguida por la de 5.4% de silicio y con ordenamiento de corto alcance por la cuasi-amorfa.

En el caso de las películas de Ta-N-Si, estas fueron preparadas sobre cristales de sal de NaCl, tratando de controlar el espesor para obtener menos de 60 nm, valor que es muy complejo de preparar en sección transversal en el FIB.

A pesar de haber reducido el espesor de las capas de Ta-N-Si, no fue posible observar las películas en el HR-TEM, no tuvieron transparencia electrónica, esto puede deberse a la estructura electrónica compleja del Ta, que posee muchos electrones y hace difícil la transmisión de electrones.

4.9.2 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido FE-SEM

Usando la microscopía electrónica de barrido de alta resolución, se pudo observar el crecimiento columnar de las película de Nb-N-Si con 5.4% de silicio, pero la microestructura queda fuera del alcance visual de las imágenes. En la figura 4-71 se observa la imagen de la película en sección transversal. Se pueden apreciar columnas muy delgadas y compactas que se ven poco interrumpidas y de tamaño nanométrico.

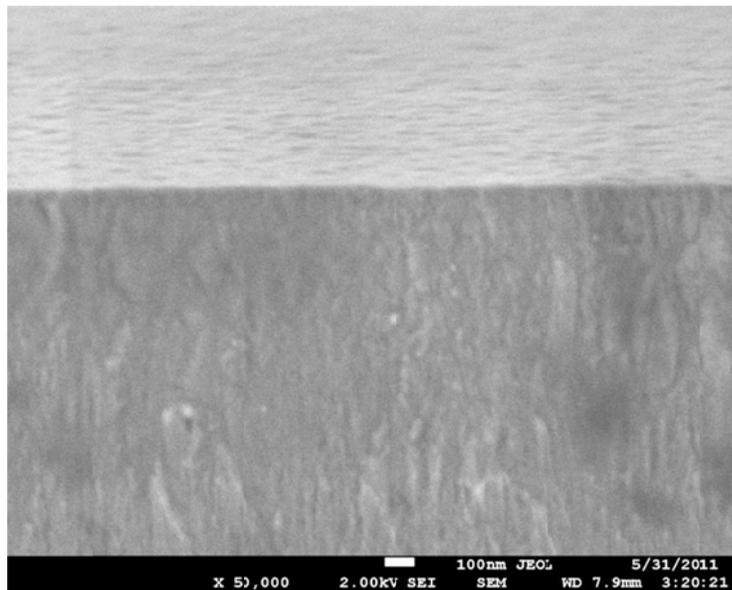


Figura 4-71. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la película Nb-N-Si (5.4% Si)

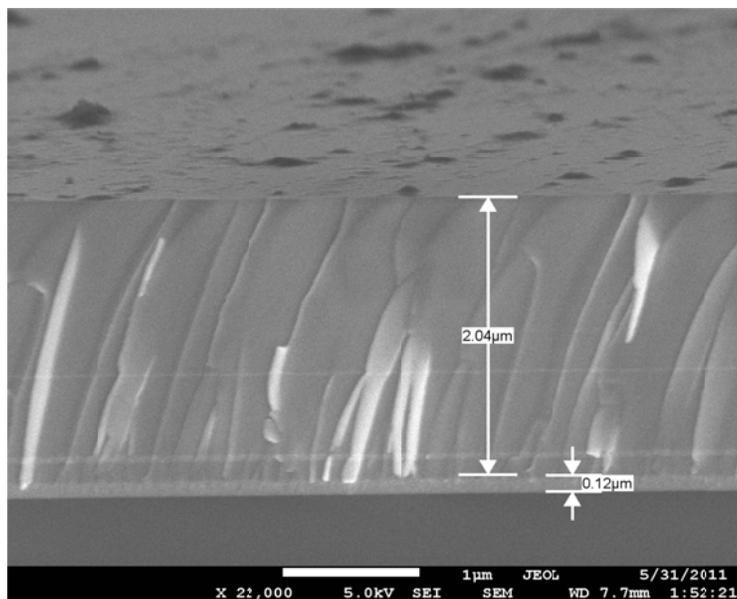


Figura 4-72. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la película Nb-N-Si (13.3% Si)

La película cuasi-amorfa de Nb-N-Si (13.3% de Si) al ser observada en sección transversal no muestra ninguna morfología, tan solo se ve una estructura compacta lisa, y las fallas en el momento de fracturar la muestra para su observación. Ver figura 4-72.

Las película de Ta-N-Si con 5.4% de silicio, se puede observar en la figura 4-73, aquí se observa también la presencia del crecimiento columnar con detalles de tamaño nanométrico y con una estructura muy compacta.

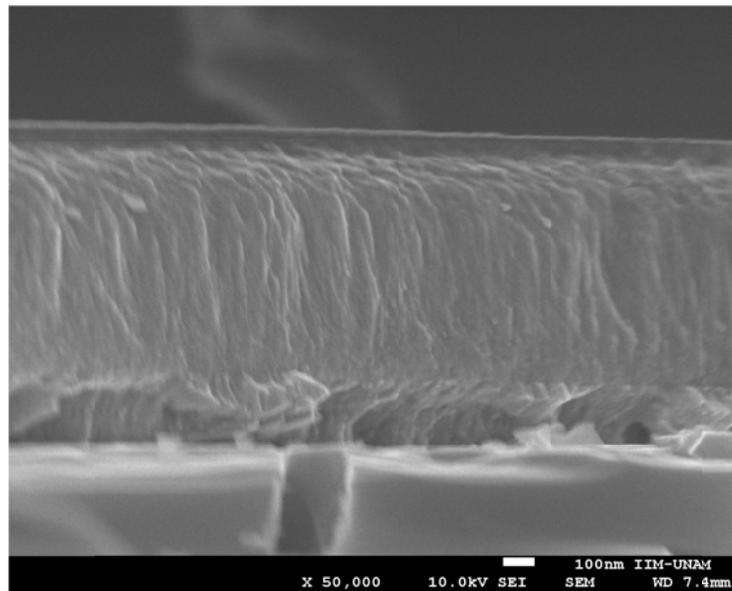


Figura 4-73. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la película Ta-N-Si (5.4% Si)

4.9.3 Morfología estudiada por microscopia de efecto túnel

La técnica de STM fue utilizada para estudiar la morfología de las superficies, a la vez que debido a su principio de funcionamiento basado en conductividad, buscar diferenciar la fase amorfa de nitruro de silicio (de baja conductividad), de la fase cristalina de nitruro (conductora). De las imágenes obtenidas para cada uno de los recubrimientos se observó que no hay diferenciación de una fase aislante de una cristalina, por lo que los resultados fueron utilizados únicamente en el estudio de la rugosidad de las superficies. En el cuadro que se presenta a continuación se presentan las imágenes de STM obtenidas para las muestras de Nb-N-Si.

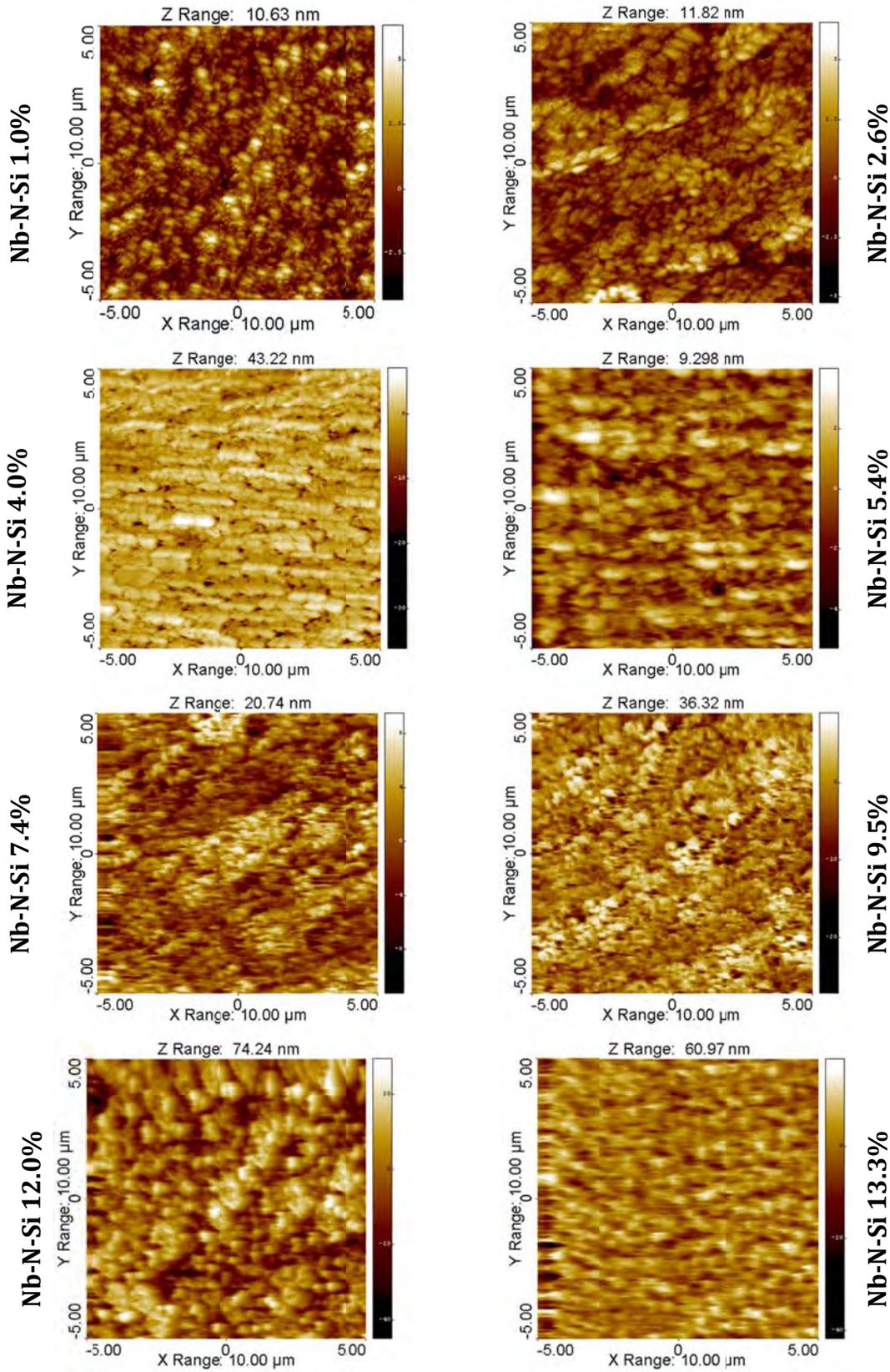


Figura 4-74. Imágenes de los recubrimientos de Nb-N-Si adquiridas por STM

Del procesamiento de las imágenes de STM se calcularon los valores de rugosidad para cada uno de los recubrimientos, estos valores se presentan en la tabla 4-23.

Tabla 4-23. Rugosidad de los recubrimientos de Nb-N-Si

% at. Si	Rugosidad RMS (nm)
1.02	1.43
2.6	1.50
4.0	2.84
5.4	1.19
7.4	2.74
9.5	3.60
12.0	10.2
13.3	5.05

La comparación grafica de los valores de rugosidad se presenta en la figura 4-75.

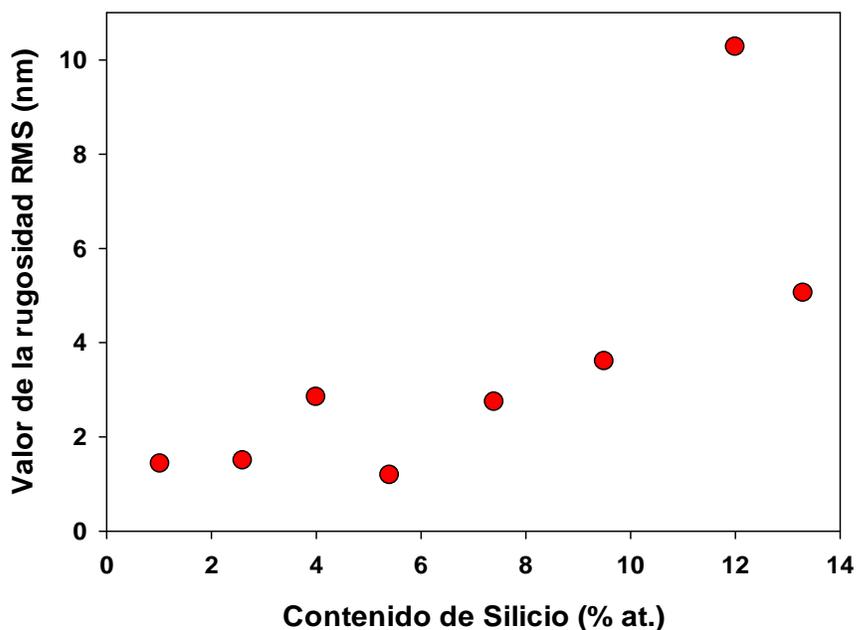


Figura 4-75. Rugosidad para los recubrimientos de Nb-N-Si

Los resultados muestran una tendencia al incremento de la rugosidad en función del aumento en el contenido de silicio, la película cuasi-amorfa sale un poco de la tendencia disminuyendo el valor de rugosidad.

De la misma manera fueron realizadas las mediciones en las películas de Ta-N-Si, como se muestra en la figura 4-76.

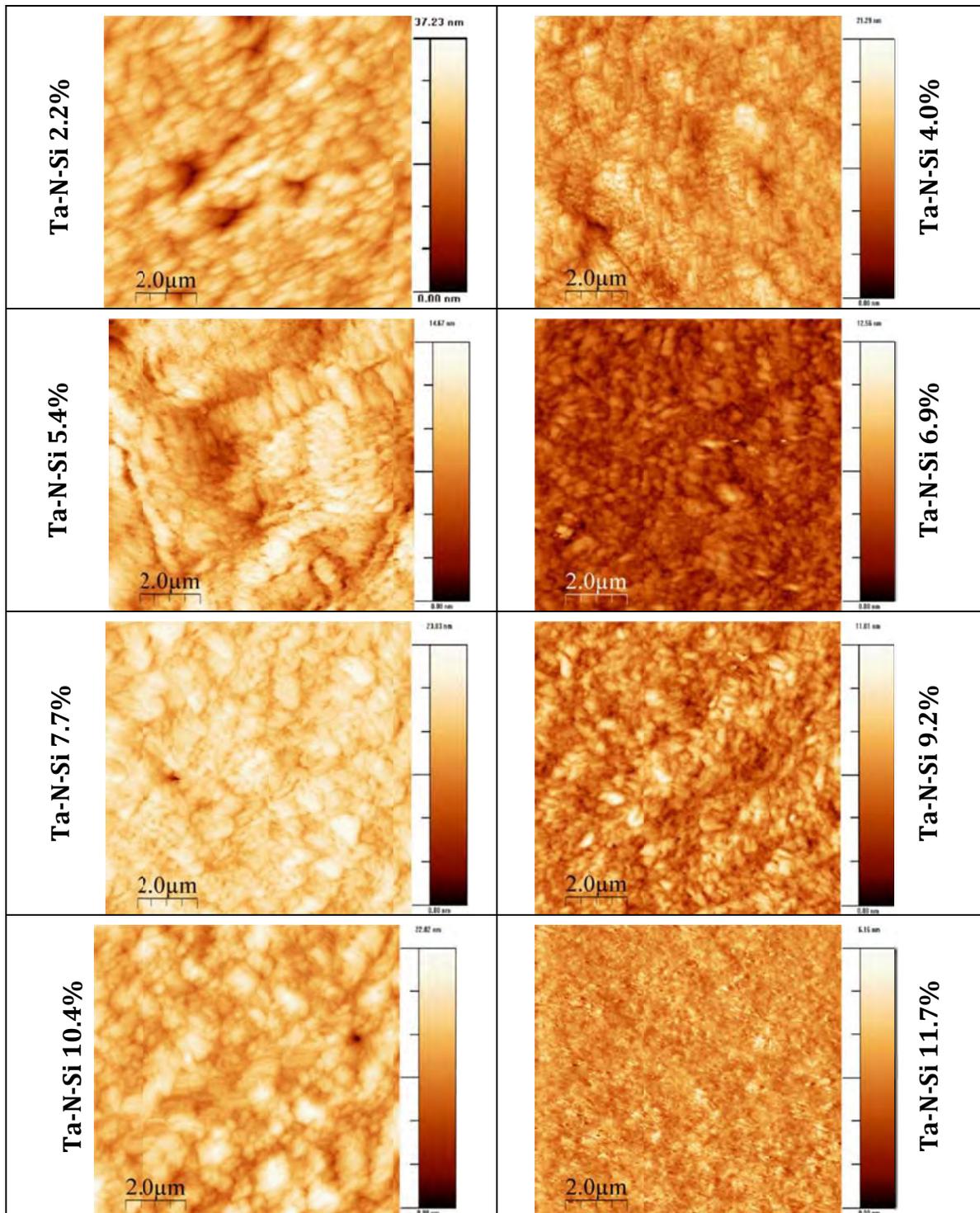


Figura 4-76. Imágenes de los recubrimientos de Ta-N-Si adquiridas por STM

Los valores de la rugosidad para los recubrimientos de Ta-N-Si, se presentan en la tabla 4-24.

Tabla 4-24. Rugosidad de los recubrimientos de Ta-N-Si

% at. Si	Rugosidad RMS (nm)
2.2	36.9
4.0	20.6
5.4	19.1
6.8	10.8
7.7	17.9
9.2	13.3
10.4	23.1
11.7	5.2

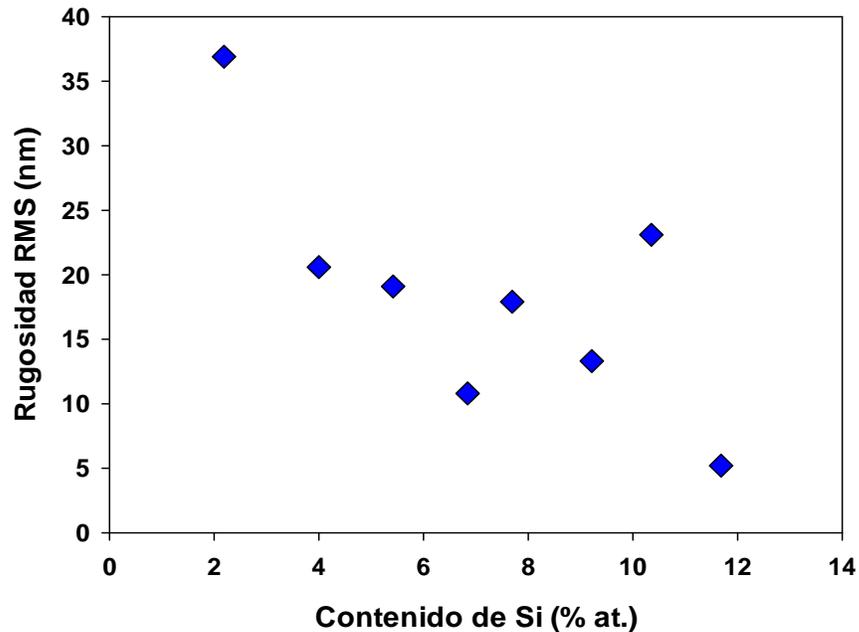


Figura 4-77. Rugosidad para los recubrimientos de Ta-N-Si

La comparación mostrada de manera gráfica en la figura 4-77, permite observar que el comportamiento de la rugosidad en el caso de las películas de Ta-N-Si, es inverso a las películas de Nb-N-Si, aquí se observa como la tendencia de la rugosidad RMS es a disminuir con el aumento del contenido de silicio. Los valores de rugosidad van desde 36.9 nm hasta 5.2 nm.

4.10 ESFUERZOS RESIDUALES EN LOS RECUBRIMIENTOS

4.11 Esfuerzos residuales calculados por el método de Stoney

Los esfuerzos residuales fueron calculados usando el método de medición de la curvatura planteado por Stoney, usando la ecuación 2-28. En la figura 4-78 se muestra un ejemplo de la medición usando el perfilómetro.

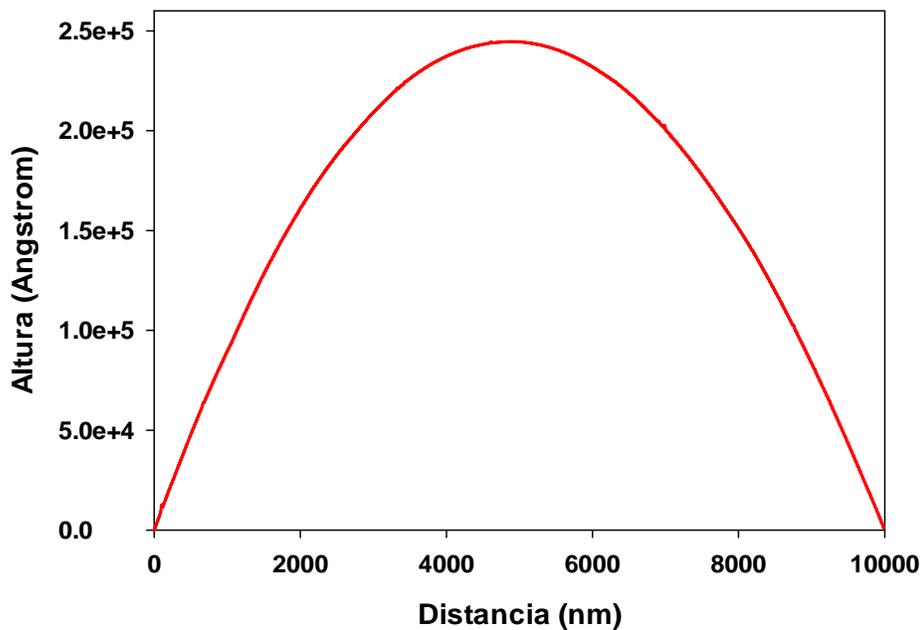


Figura 4-78. Medición de la curvatura del sustrato usando el perfilómetro, Nb-N-Si (4% Si)

Se hicieron barridos de 10 mm de longitud para calcular el radio de curvatura R. Los valores de curvatura del sustrato y de esfuerzos para cada uno de los recubrimientos de Nb-N-Si se presentan en la tabla 4-25.

Los resultados se presentan de manera comparativa en la figura 4-79. Se observa que los esfuerzos residuales tienen una tendencia similar al comportamiento de la dureza, en donde hay un crecimiento hasta la película con 5.4% atómico de silicio, con un valor de 6.2 GPa, y superando este contenido de silicio decrece hasta el valor mínimo en la película cuasi-amorfa. También se observa que la película de NbN tiene valores más altos que la película con el menor contenido de silicio y que la cuasi-amorfa, pero menores que el resto de las películas.

Tabla 4-25. Esfuerzos residuales de los recubrimientos de Nb-N-Si y NbN

% at. Si	Radio de Curvatura (mm)	Esfuerzo (GPa)
NbN sin Silicio	1849.1	1.7
1.0	6841.2	0.4
2.6	673.4	4.3
4.0	511.5	5.2
5.4	400.0	6.2
7.4	448.2	5.2
9.5	508.3	4.3
12.0	607.1	3.4
13.3	1797.8	1.1

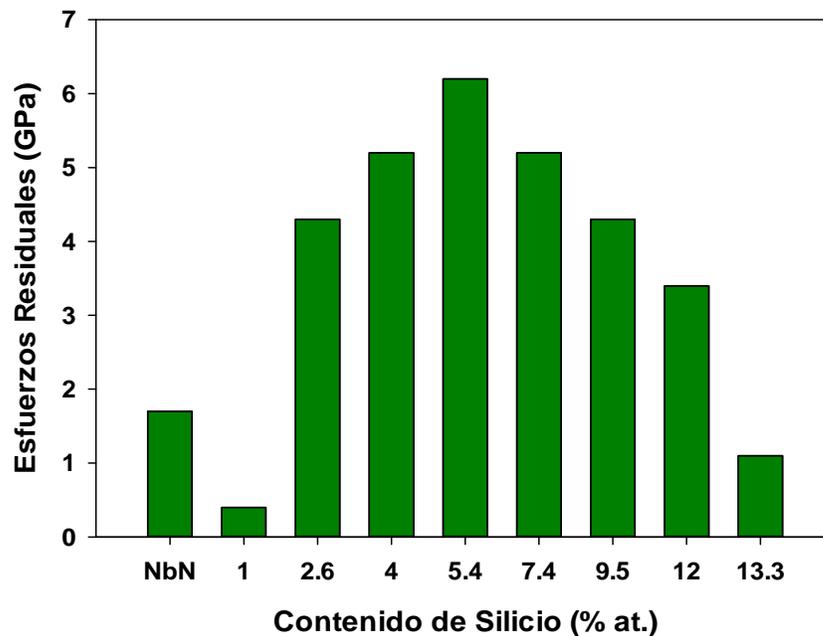


Figura 4-79. Esfuerzos residuales para las películas de Nb-N-Si y de NbN

De igual manera se hicieron las mediciones para los recubrimientos de Ta-N-Si. Los valores se presentan en la tabla 4-26 y de manera gráfica en la figura 4-80. Los resultados para el Ta-N-Si son un poco diferentes que para el Nb-N-Si, ya que se observan valores constantes de esfuerzos en casi todos los recubrimientos (superiores a 5 GPa) a excepción del recubrimiento con 1.2% de Si y el recubrimiento cuasi amorfo. De manera diferente al NbN, el TaN presenta altos esfuerzos, similares en valor a los esfuerzos más altos encontrados en los recubrimientos (5.9 GPa).

Tabla 4-26. Esfuerzos residuales de los recubrimientos de Ta-N-Si y TaN

% at. Si	Radio de Curvatura (mm)	Esfuerzo (GPa)
TaN sin Silicio	549.1	5.9
1.2	2136.8	1.8
2.2	556.9	5.8
4.0	615.8	6.3
5.4	640.7	5.0
6.8	713.5	5.4
7.7	706.6	5.5
9.2	724.2	5.3
10.4	735.3	4.4
11.7	14367.8	0.2

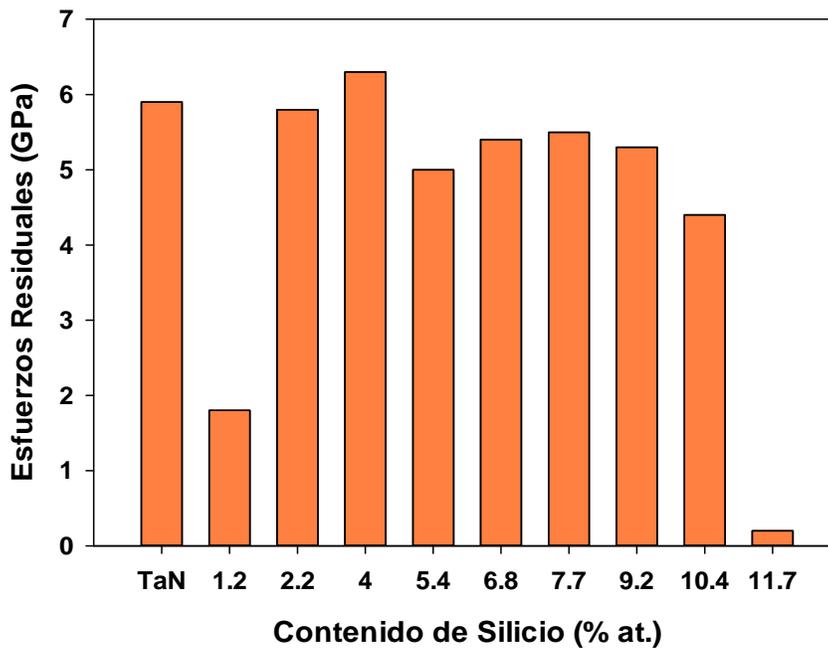


Figura 4-80. Esfuerzos residuales para las películas de Ta-N-Si y de TaN

4.12 Esfuerzos residuales obtenidos por el método de $\text{sen}^2\Psi$

Los esfuerzos residuales obtenidos por el método de Stoney solo calculan el esfuerzo en el plano y el método de $\text{sen}^2\Psi$ puede calcular completamente el tensor de esfuerzos.

Como se había explicado en el capítulo 2, la dificultad está en conocer el valor de d_0 , que representa la distancia interplanar libre de esfuerzos para el plano difractado. Usando el método de Stoney se obtuvieron las distancias interplanares libres de esfuerzos que se ingresaron en la ecuación planteada en el capítulo 3 para resolver el tensor de esfuerzos.

Para obtener d_0 se utilizó la ley de Hooke para encontrar la deformación unitaria a partir de los esfuerzos; y la definición de deformación unitaria que está dada por:

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (4.1)$$

En donde d es la distancia interplanar obtenida del análisis de Rietveld de las mediciones iniciales de XRD para cada uno de los recubrimientos. De lo cual se puede obtener d_0 , así:

$$d_0 = \frac{d}{\varepsilon + 1} = \frac{d}{\frac{\sigma}{E} + 1} \quad (4.2)$$

Donde E es el modulo elástico y σ es el valor de esfuerzos calculado por Stoney.

Los valores calculados de la constante libre de esfuerzos para los recubrimientos de Nb-N-Si y de Ta-N-Si, se encuentran en las tablas 4-27 y 4-28 respectivamente. Se aclara que las películas cuasi-amorfas no entran dentro de este análisis ya que no se les puede hacer un tratamiento a los picos obtenidos por XRD.

Tabla 4-27. Distancia interplanar libre de esfuerzos d_0 para la dirección (200) del Nb-N-Si

% at. Si	d_0 (Å)
1	2.1921
2.6	2.1664
4	2.1549
5.4	2.1468
7.4	2.1526
9.5	2.1583
12	2.1611

Tabla 4-28. Distancia interplanar libre de esfuerzos d_0 para la dirección (200) del Ta-N-Si

% at. Si	d_0 (Å)
1.2	2.1894
2.2	2.1648
4	2.1594
5.4	2.1695
6.8	2.1585
7.7	2.1530
9.2	2.1511
10.4	2.1567

De manera gráfica se presentan estas distancias interplanares libres de esfuerzos en la figuras 4-81. En esta grafica se observa que en el caso del Nb-N-Si la menor distancia está en el valor de la película más dura, y los otros valores crecen conforme la dureza decrece. El comportamiento para el Ta-N-Si no sigue una tendencia.

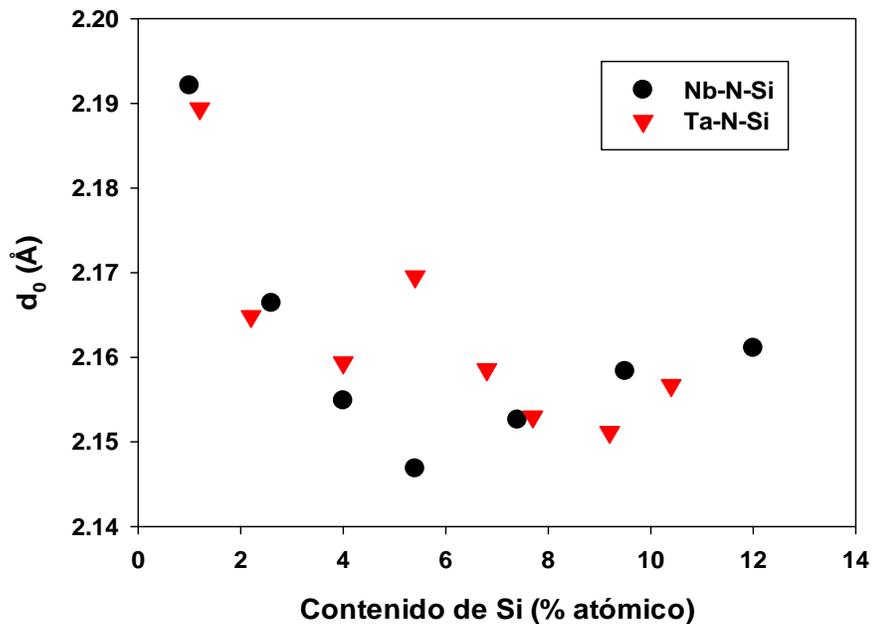


Figura 4-81. Distancia interplanar libre de esfuerzos d_0 para los recubrimientos

Habiendo obtenido los valores de d_0 y habiendo realizado las 33 mediciones en el pico que corresponde a la orientación (200), se utilizaron las formulas presentadas en el capítulo 3, para obtener los respectivos tensores de esfuerzos. En la figura 4-82 se

muestra un ejemplo de la medición y se puede observar que los picos menos intensos corresponden a valores de Ψ más pequeños.

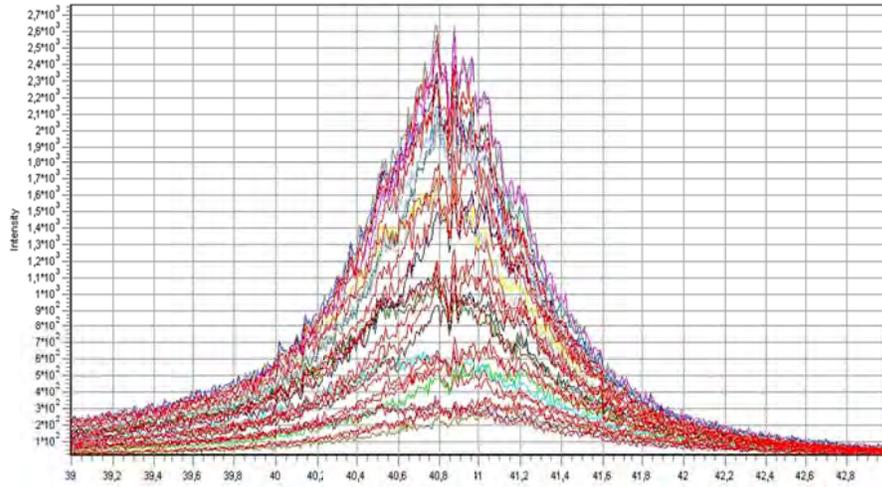


Figura 4-82. Medición de los 33 puntos para la película de Nb-N-Si con 7.4% de silicio

Al graficar los valores de d en función de $\text{sen}^2\Psi$, como en el ejemplo mostrado en la figura 4-83, se puede observar que se dibujan segmentos de elipse, lo cual indica la presencia de esfuerzos cortantes en los recubrimientos, también se aprecia que la pendiente es negativa por lo que los esfuerzos normales son de naturaleza compresiva.

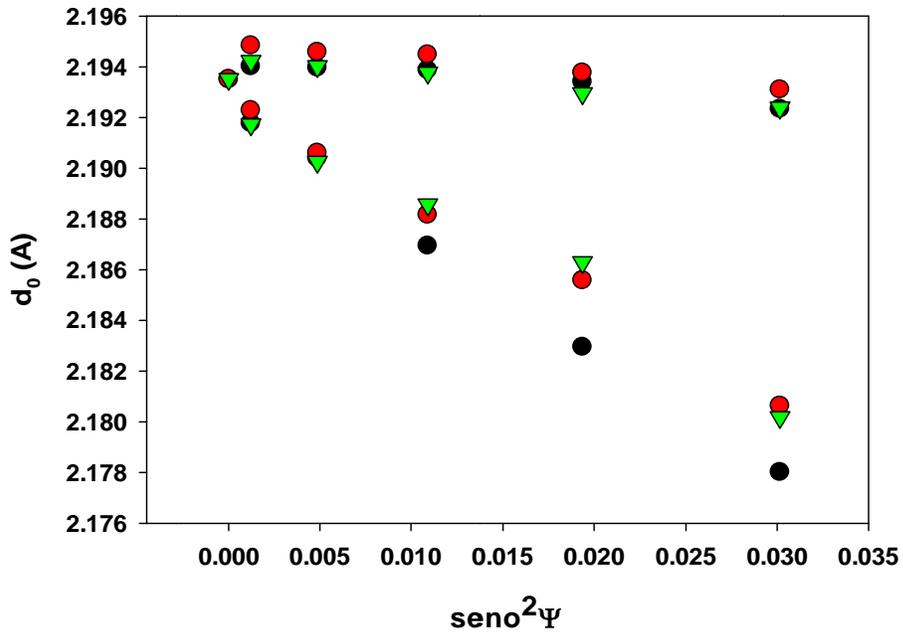


Figura 4-83. Medición de los 33 puntos para la película de Nb-N-Si con 7.4% de silicio

Los esfuerzos en las direcciones x, y y z, para los recubrimientos se presentan en las figuras de la 4-84 a la 4-87.

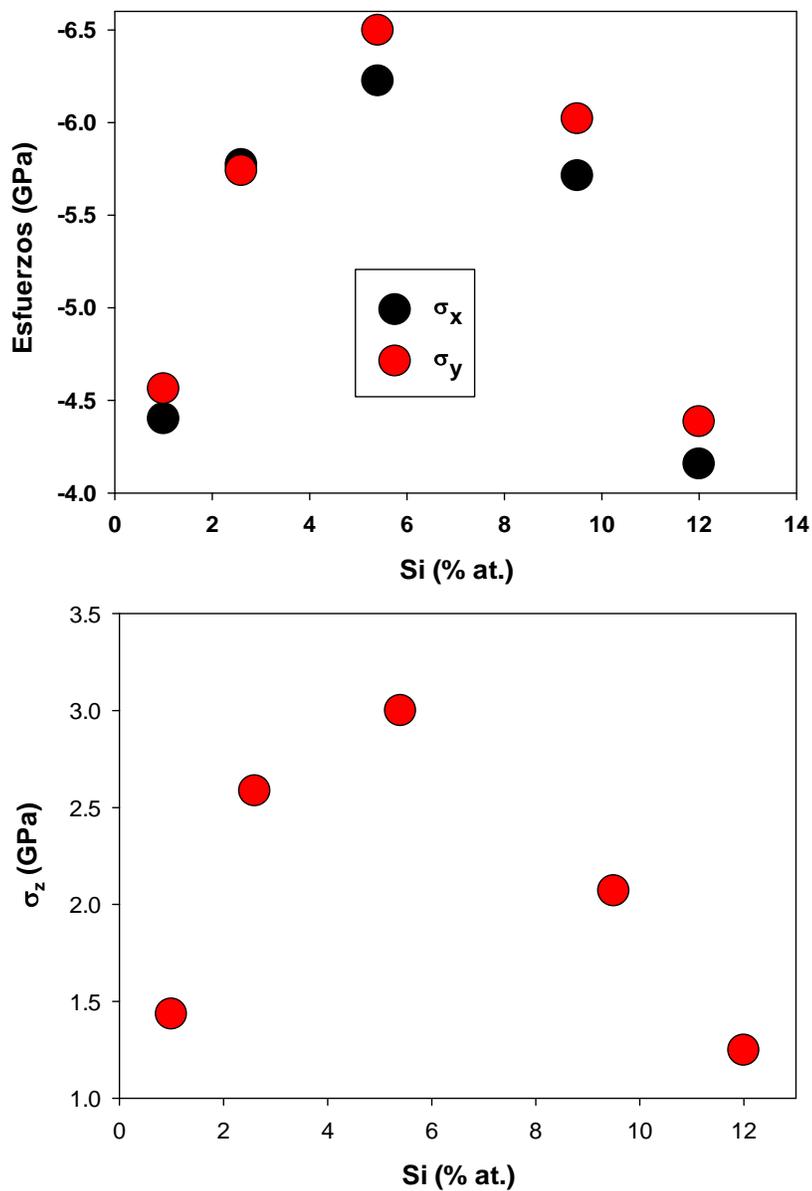


Figura 4-84. Esfuerzos en las direcciones x, y, z para los recubrimientos de Nb-N-Si

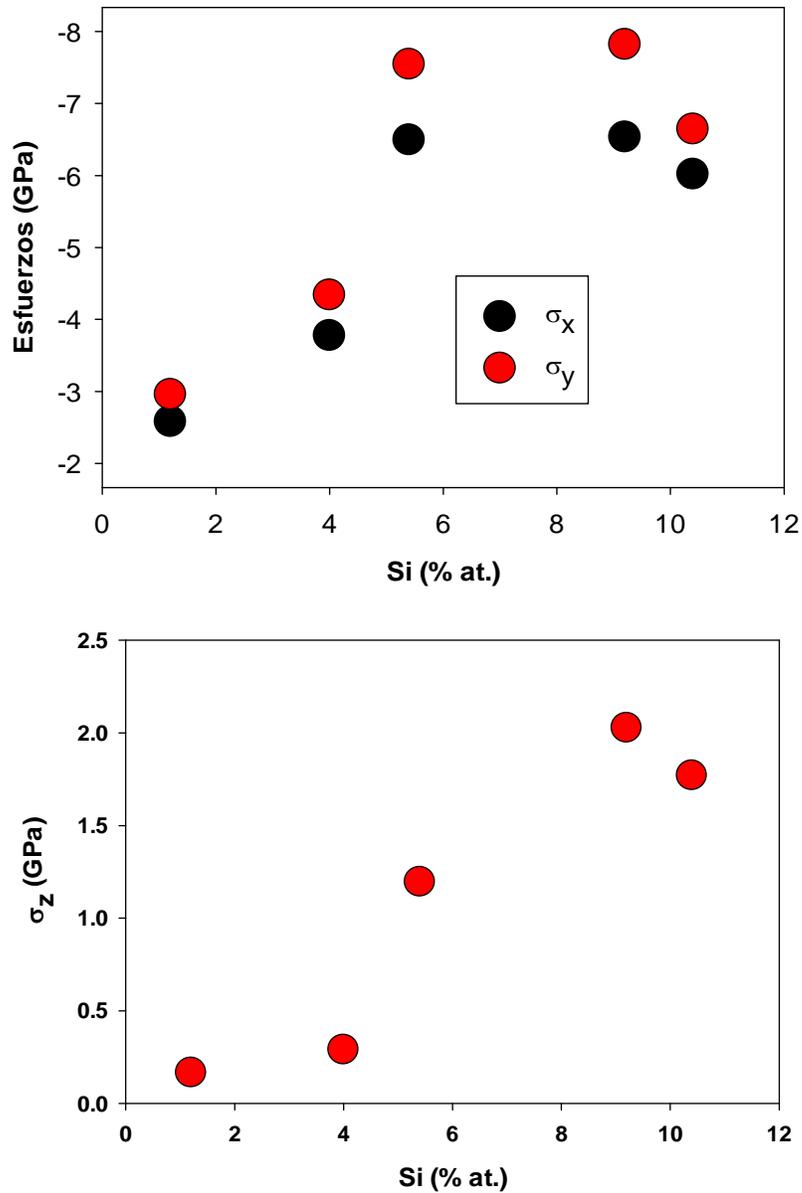


Figura 4-85. Esfuerzos en las direcciones x, y, z para los recubrimientos de Ta-N-Si

De las gráficas anteriores se puede observar que los valores de esfuerzos normales en las direcciones x e y cumplen una tendencia similar a la de la dureza de los recubrimientos, con valores máximo en 5.4% de silicio. Mismo comportamiento ocurre con la dirección z del sistema Nb-N-Si. Con respecto al sistema Ta-N-Si, la tendencia es similar pero con valor máximo de esfuerzos en concentraciones más altas de silicio.

CAPÍTULO V

5 MODELO PARA EXPLICAR LA ARQUITECTURA DE LOS NANOCOMPUESTOS BASADOS EN NITRUROS METÁLICOS Y NITRURO DE SILICIO

Parte importante de este trabajo es explicar los resultados obtenidos, ya que las técnicas de caracterización muchas veces no muestran de manera directa la estructura o arquitectura del material, por lo tanto se hace necesario explicar el porqué de sus propiedades a través de un modelo. En este capítulo se presenta la explicación de la estructura de los recubrimientos de Nb-N-Si, y de cómo el cambio del contenido de silicio, varía sus propiedades.

Diferentes autores han explicado la razón del endurecimiento en este tipo de recubrimientos nanocompuestos, tal es el caso del trabajo de Veprek y colaboradores [19], en donde explicaron que la dureza es una función de la cobertura producida por la capa de nitruro de silicio amorfo, que envuelve a los nanocristales metálicos. Veprek presenta en su trabajo que la condición de máxima dureza se presenta cuando esta capa tiene un espesor de una monocapa atómica. En su modelo la monocapa fue calculada usando resultados de XPS, haciendo deconvolución del pico del silicio y posteriormente haciendo un manejo matemático junto con el tamaño de grano. También Veprek explica que no hay solubilidad del silicio en los nitruros metálicos y que la formación de la capa inicia es desde las más bajas concentraciones de silicio, solo que se necesita una concentración específica para que la cobertura del cristal sea total y de una sola monocapa.

El problema de usar el método de Veprek para el Nb-N-Si es la mala resolución de los picos de Si en los espectros de XPS, ya que las concentraciones atómicas son en

general menores al 10%, como es el caso de la película más dura que tiene una concentración alrededor del 5% atómico.

Otra explicación del endurecimiento, que está dada para el Nb-N-Si y otros nanocompuestos, es la de Sanjines y colaboradores [92], que usaron los cambios en la resistividad a diferentes temperaturas, para proponer una explicación al endurecimiento de los materiales. Ellos plantearon tres regiones para el Nb-N-Si en función del contenido de silicio; la primera región es la comprendida en las concentraciones de silicio por debajo de la solubilidad en el NbN, es decir el silicio se incorpora en la red sin formar una capa alrededor de los cristales; la segunda región es la que está en concentraciones que pueden formar una capa de nitruro de silicio alrededor de los cristales de NbN, hasta una concentración tal que cubre completamente el cristal con una capa de espesor constante; y la tercera región es una capa que cubre completamente los cristales y es de espesor constante y con el aumento de silicio reduce el tamaño de los cristales de NbN.

En el modelo de Sanjines, el cálculo de la cobertura dada por la capa de nitruro de silicio, se realiza con un modelo geométrico simple y usando el tamaño de grano. La dificultad del modelo de Sanjines es conocer el límite de solubilidad que separa la región uno de la dos y obtener las medidas de resistividad a bajas temperaturas.

En el presente trabajo utilizamos las ideas de los dos modelos, el de Sanjines y el de Veprek para plantear un modelo que resuelva la estructura de los recubrimientos preparados en la presente tesis. Usamos la idea del modelo geométrico de Sanjines, con algunas correcciones, pero aplicado a la idea que no necesariamente la capa de nitruro de silicio se comienza a formar por encima del límite solubilidad, es decir puede haber antes del límite de solubilidad del Si en el NbN la presencia de átomos de Si en las fronteras de grano.

El modelo que planteamos en el presente trabajo, está basado en las mediciones de elipsometría que nos permiten ver el comportamiento de la resistividad del material como función del contenido de silicio. Esto lo hicimos tomando en cuenta que las

propiedades de conducción del material se ven afectadas por lo que ocurre en los límites o fronteras de grano. Usando los resultados de elipsometría presentados anteriormente, observamos claramente como la resistividad del material es una función del contenido de silicio. Como mostramos nuevamente en la figura 5-1.

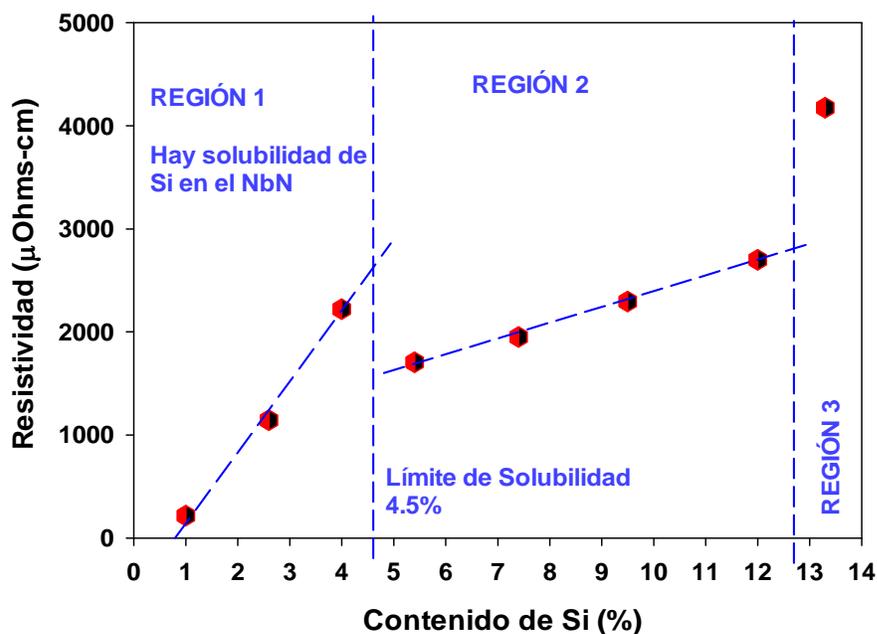


Figura 5-1. Resistividad Óptica de los recubrimientos de Nb-N-Si en función del contenido de Si.

En la gráfica de la resistividad vs concentración de Si, identificamos tres regiones que de manera análoga con las planteadas por Sanjines, pueden explicar los cambios en la microestructura. Los datos que contienen la primera pendiente son las concentraciones en las cuales se puede incorporar silicio en la red del cristal; la segunda serie de datos que cambiaron de pendiente son las concentraciones en las cuales ya no hay más ingreso de silicio dentro del cristal por lo que el aumento de la resistividad ya no es tan alto; la tercera región que observamos es el cambio a un alto valor de resistividad en la película cuasi-amorfa que posee característica semiconductor. El cambio entre la región uno y dos lo hemos asociado con el límite de solubilidad y lo hemos calculado tan solo como la diferencia entre los dos puntos al lado de cada región, este valor es de alrededor del 4.5%, valor que es similar al propuesto por Sanjines en sus recubrimientos. En la segunda región es en donde

encontramos los valores máximos de dureza por lo que predecimos que se está formando en mayor parte el material amorfo que recubre los cristales de NbN.

El modelo geométrico, es un cálculo simple de la cantidad de átomos necesarios de Si, que reemplazan a los átomos de Nb en la superficie del cristal formando el nitruro de niobio. De esta manera se podría calcular el porcentaje de la superficie del cristal cubierta por el nitruro de silicio.

El cálculo se hizo tomando la estructura FCC, encontrada en la películas de Nb-N-Si y Ta-N-Si (Ver figura 5-2). Se hizo el cálculo simple del porcentaje de átomos de niobio en el material que se encuentran en la superficie y que podrían ser reemplazados por Si.

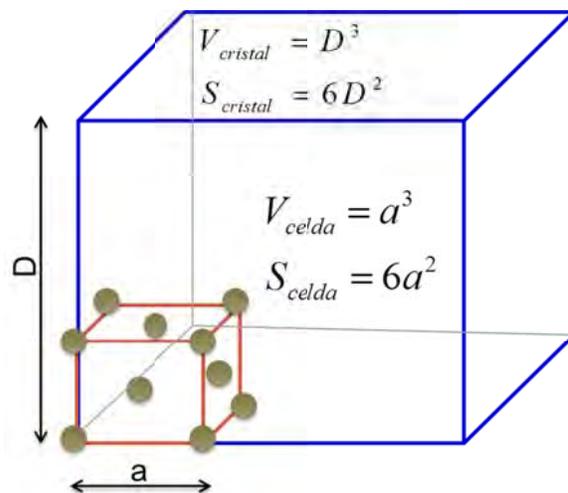


Figura 5-2. Celda unitaria FCC que forma los cristales de NbN

Suponiendo cristales de forma cubica, con longitud de cada uno de sus lados D , y tomando la celda unitaria con parámetro de red a , se tiene que, el volumen y la superficie del cristal está dados por:

$$\begin{aligned} V_{cristal} &= D^3 \\ S_{cristal} &= 6D^2 \end{aligned} \tag{5.1}$$

El volumen de la celda unitaria y su superficie están dados por:

$$\begin{aligned}V_{celda} &= a^3 \\S_{celda} &= 6a^2\end{aligned}\tag{5.2}$$

El número total de celdas en un cristal es:

$$\frac{\#celdas}{cristal} = \frac{V_{cristal}}{V_{celda}} = \frac{D^3}{a^3}\tag{5.3}$$

El número total de caras de la celda, en la superficie del cristal es:

$$\frac{\#caras\ de\ celda}{superficie\ cristal} = 6 \frac{D^2}{a^2}\tag{5.4}$$

Conociendo que el número de átomos por celda para la celda FCC es de 4 y el número de átomos en una cara de la celda FCC es de 1, se tiene que:

El número total de átomos de Nb en un cristal es:

$$\begin{aligned}\frac{\#átomos\ de\ Nb}{cristal} &= \frac{\#átomos}{celda} * \frac{\#celdas}{cristal} \\ \frac{\#átomos\ de\ Nb}{cristal} &= 4 * \frac{D^3}{a^3}\end{aligned}\tag{5.5}$$

Y el número total de átomos en la superficie del cristal es:

$$\frac{\#átomos\ de\ Nb}{superficie\ del\ cristal} = \frac{\#átomos\ de\ Nb}{cara\ de\ la\ celda} * superficie\ cristal = 1 * 6 * \frac{D^2}{a^2}\tag{5.6}$$

De todo lo anterior, se puede calcular la razón de átomos de Nb en la superficie:

$$\frac{\text{átomos de Nb en la superficie}}{\text{átomos de niobio en el cristal}} = \frac{6 * \frac{D^2}{a^2}}{4 * \frac{D^3}{a^3}} \quad (5.7)$$

$$\text{razon de atomos de Nb en la superficie} = 1.5 \frac{a}{D}$$

Esta razon de átomos de Nb en la superficie, es el porcentaje de átomos de niobio que necesita ser reemplazado por Si para cubrir el cristal.

De esta manera se encontraron relaciones para la cobertura del cristal en funcion del contenido de silicio, el contenido de niobio y la solubilidad del silicio. Para una cobertura total (valor de 1), se necesita una cierta cantidad de silicio que ocupe los atomos de a superficie, de la siguiente manera:

$$\text{Cobertura} = 1 = \frac{\%Si - \text{solubilidad del Si}}{(\%Nb + \%Si)(\text{razón átomos en la superficie})} \quad (5.8)$$

Despejando y llamado α a la solubilidad:

$$\begin{aligned} (\%Nb + \%Si)(\text{razón átomos en la superficie}) &= \%Si - \text{solubilidad del Si} \\ (\%Nb + \%Si) \left(1.5 \frac{a}{D}\right) &= Si\% - \alpha \end{aligned} \quad (5.9)$$

Despejando el porcentaje de silicio, se obtiene el valor de silicio necesario para formar una monocapa de nitruro de silicio que recubra el cristal del cristal.

$$Si\% \text{ 1ML} = (\%Nb + \%Si) \left(1.5 \frac{a}{D}\right) + \alpha \quad (5.10)$$

Tomando en cuenta que el porcentaje de N en las películas de Nb-N-Si es de alrededor del 50% y que los atomos de silicio estan reemplazando los atomos de Nb, se toma que la suma de Nb% y Si% es de 50%. Para simplificar, observando que el parametro de red para cada una de las peliculas fue de al rededor de 4.4Å, la ecuacion queda solo en función del tamaño de grano y de la solubilidad, de la siguiente manera:

$$\text{Si\% 1ML} = \frac{330}{D} + \alpha \quad (5.11)$$

Haciendo una simulación del porcentaje de silicio necesario para una monocapa en función del tamaño de cristal, y para diferentes valores de solubilidad se obtienen los resultados presentados en la figura 5-3.

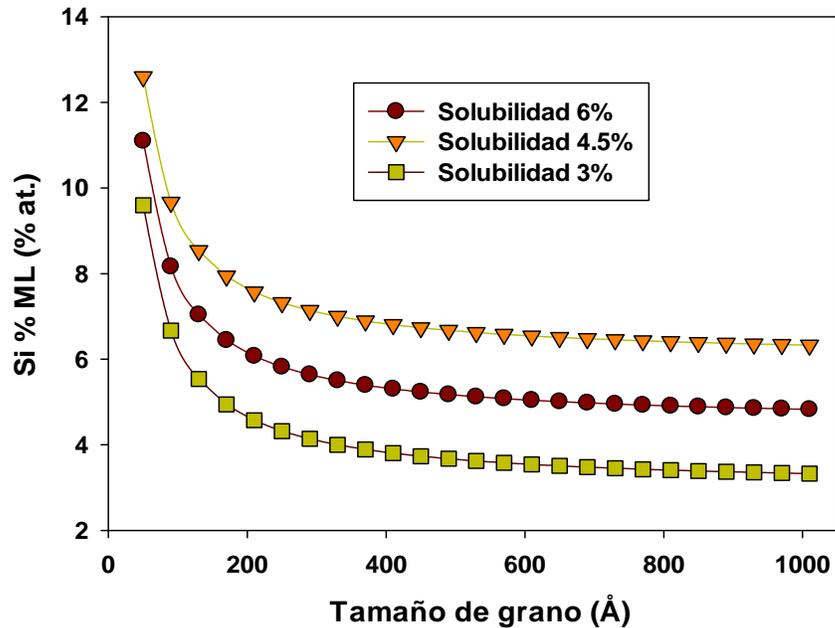


Figura 5-3. Porcentaje de silicio para una monocapa de SiNx en función del tamaño de cristal

Observando la figura 5-3, se puede apreciar que el incremento en el valor de solubilidad hace que se requiera más silicio para formar una monocapa, este comportamiento se da para todos los tamaños de grano. Ya que en la ecuación 5.10, D esta como cociente, se graficó la simulación pero en función del recíproco del tamaño de cristal $1/D$, como se muestra en la figura 5-4.

Se puede apreciar que %Si 1ML en función de $1/D$ produce líneas rectas con pendiente constante y el límite de solubilidad α , mueve de manera lineal el valor de silicio necesario para la formación de la monocapa.

Superponiendo los valores experimentales encontrados para el Nb-N-Si sobre la simulación, obtenemos la figura 5-5. En donde se puede observar que los valores

intermedios de la serie se ajustan perfectamente con el valor de solubilidad de 4.5%, mismo valor observado como la transición entre la región 1 y 2 de la resistividad, en los resultados de elipsometría.

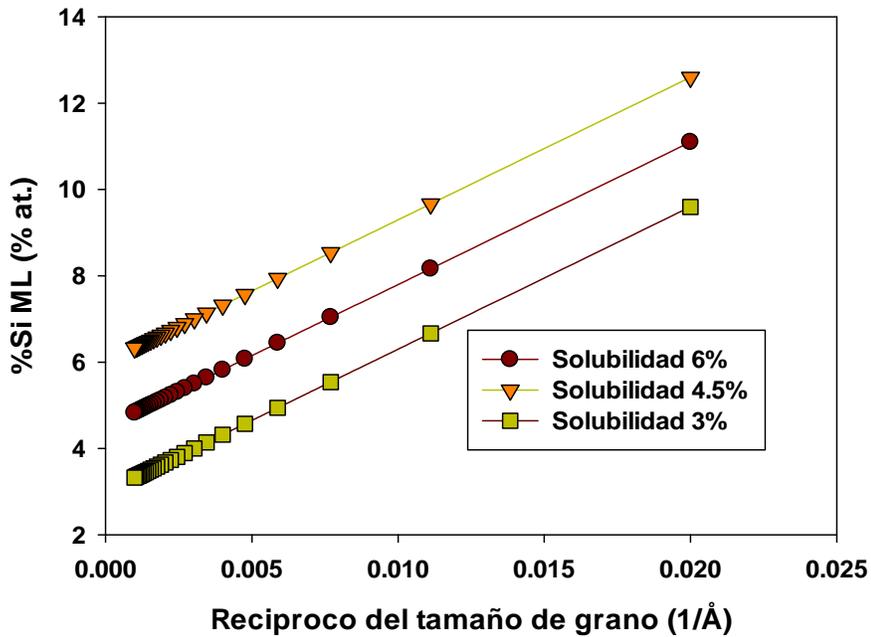


Figura 5-4. Porcentaje de silicio para una monocapa de SiN_x en función de $1/D$

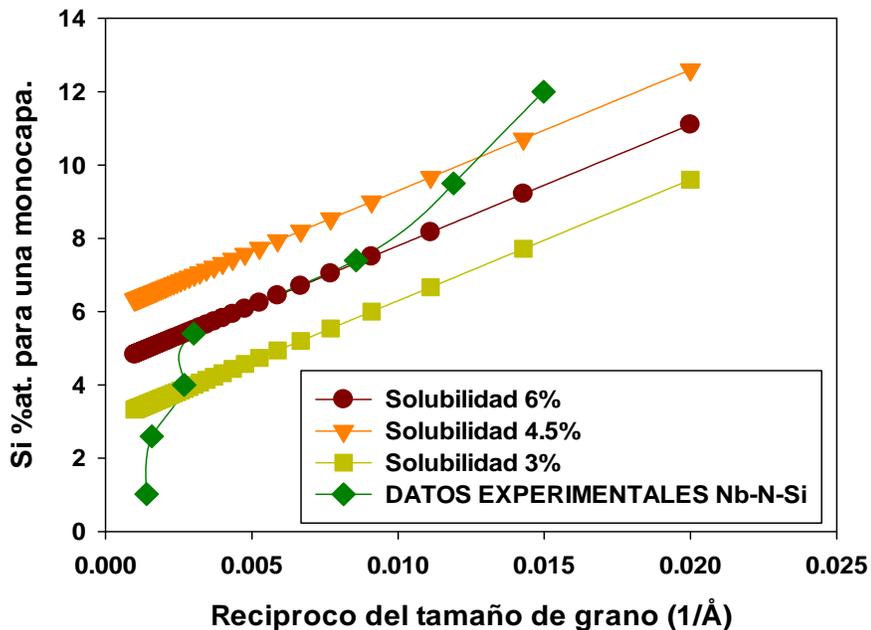


Figura 5-5. Datos experimentales superpuestos en la simulación

Teniendo la ecuación para encontrar el porcentaje de silicio ideal que produzca una monocapa de nitruro de silicio alrededor del cristal, el cálculo del valor de la

cobertura real (en número de monocapas de nitruro de silicio) se da como, la razón entre el contenido de silicio experimental y el contenido de silicio ideal que forme una monocapa, así:

$$\text{Cobertura} = \frac{\text{Si}\%}{\text{Si}\% \text{ 1ML}} = \frac{\text{Si}\%}{\frac{330}{D} + \alpha} \quad (5.12)$$

Con una solubilidad de 4.5%, se calcularon los valores de cobertura para cada uno de los recubrimientos de Nb-N-Si, los datos se presentan en la tabla 5-1 y en la figura 5-6.

Tabla 5-1. Cobertura de nitruro de silicio para los recubrimientos de Nb-N-Si

% at. Si	Cobertura (número de monocapas de SiNx)
1.0	0.21
2.6	0.52
4.0	0.74
5.4	0.98
7.4	1.01
9.5	1.13
12.0	1.27

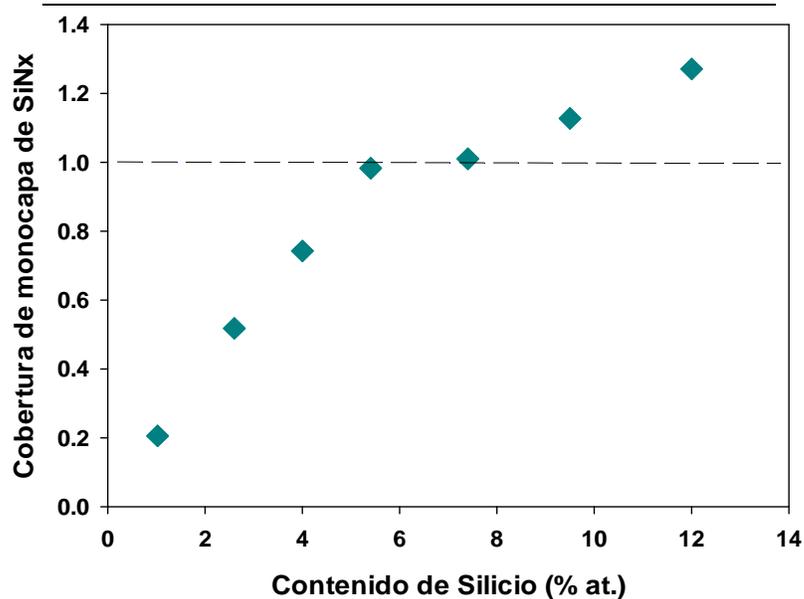


Figura 5-6. Cobertura calculada para los recubrimientos de Nb-N-Si

De los resultados de cobertura se puede observar que, para los datos experimentales, las películas que están alrededor del valor de una monocapa de nitruro de silicio, son

las películas con 5.4% y 7.4% de silicio. Estas películas a la vez fueron las que presentaron mayor dureza, tal como se muestra en la figura 5-7.

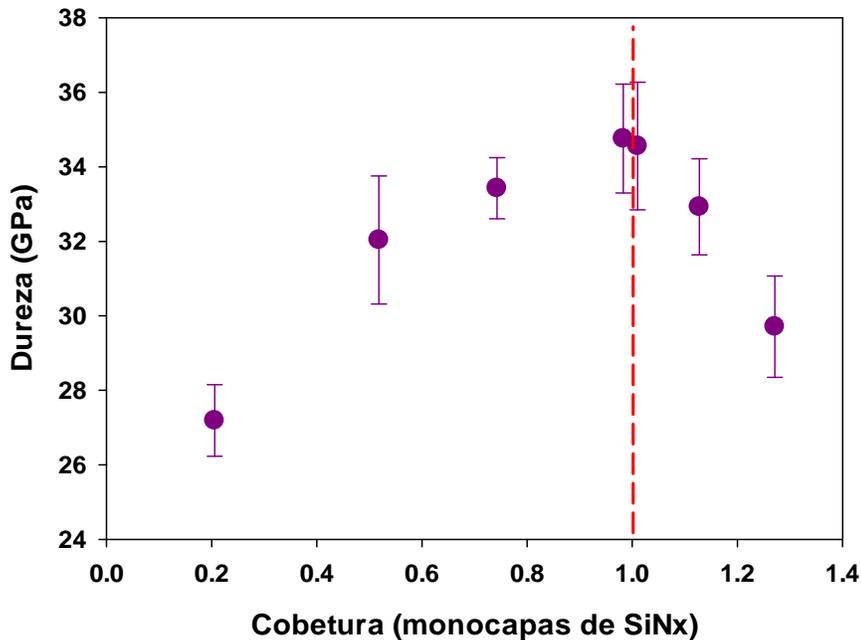


Figura 5-7. Dureza de los recubrimientos de Nb-N-Si en función de la Cobertura

De los resultados anteriores se demuestra que la arquitectura del sistema Nb-N-Si está basada en la formación del nanocompuesto α -SiNx/nc-NbN, y que la cantidad de nitruro de silicio que recubre el cristal es importante en el endurecimiento del material. La máxima dureza se presenta alrededor de una monocapa atómica de nitruro de silicio. La cobertura mayor a 1, lleva al decremento de la dureza y con valores muy altos de silicio (13.3% at.) a la cuasi-amorfización de la estructura.

El valor de límite de solubilidad del silicio en el nitruro de niobio, fue estimado de los resultados de elipsometría, y fue comprobado a través de este modelo. También es consistente con los valores planteados por Sanjines para el Nb-N-Si [56].

El modelo basado en la modificación del modelo geométrico de Sanjines [92], está de acuerdo con la explicación de Veprek [19] de la formación de una capa de nitruro de silicio que va desde un valor de cobertura muy pequeño, hasta valores que pueden superar una monocapa.

5.1 APLICACIÓN DEL MODELO EN EL SISTEMA Ta-N-Si

El modelo fue aplicado al Ta-N-Si utilizando las mismas formulaciones, y tomando en cuenta las mismas consideraciones: el silicio reemplaza átomos de tantalio, y el parámetro de red es cercano a 0.44 nm. Al no tener una transición clara encontrada a partir de los resultados de elipsometría, se utilizó la simulación de diferentes valores de solubilidad, superponiendo los datos para evaluar en qué solubilidad podían caer los valores de máxima dureza. En la figura 5-8 se presenta dicha simulación.

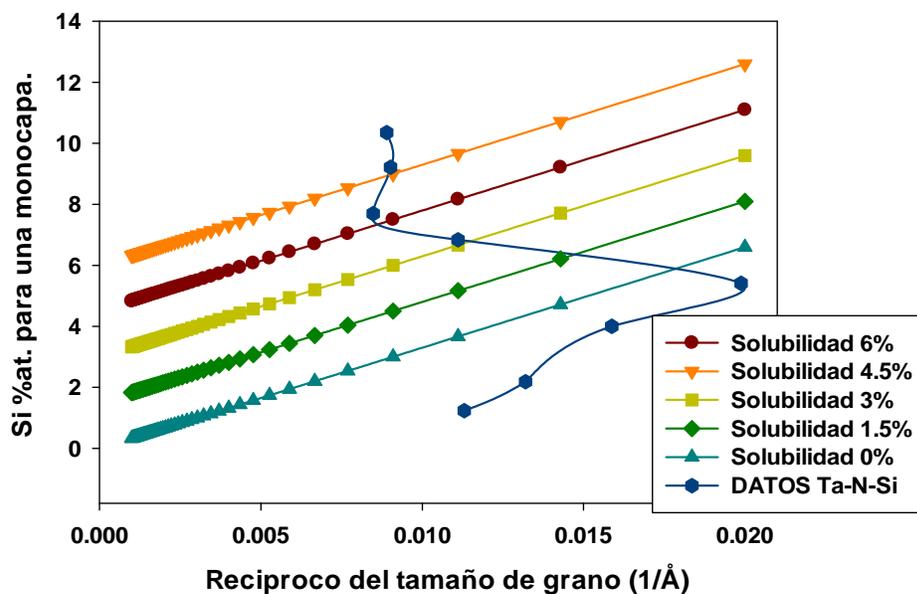


Figura 5-8. Simulación para diferentes límites de solubilidad en el Ta-N-Si

Como se observa en la simulación, no hay límite de solubilidad que se aproxime a los datos, el único valor sería de -1.5, pero no tiene un sentido físico una solubilidad negativa, o bien podría estar indicándonos que ocurre algún otro tipo de proceso al incorporar el Si en la estructura de TaN, como por ejemplo el llenado de vacancias. Basados en este modelo y en la falta de tendencias en los resultados de elipsometría, difracción de rayos X, esfuerzos residuales por el método de Stoney, se concluye que en la estructura del Ta-N-Si no hay la formación de un nanocompuesto. Esta discusión se ampliara en la discusión en el capítulo 6.

CAPÍTULO VI

6 DISCUSIÓN

En éste capítulo se amplía la discusión referente a los resultados obtenidos de la caracterización física y electroquímica; igualmente se comparan los resultados obtenidos con aquellos reportados en la literatura, lo que permite ubicar estos resultados dentro del contexto científico internacional.

6.1 Microestructura de los recubrimientos

Un punto importante en la preparación de los sistemas Ta-N-Si y Nb-N-Si, es como la estructura cambia con la inclusión del silicio. Inicialmente se observa como la inclusión del silicio en el nitruro metálico, desde muy pequeñas cantidades ($\sim 1\%$ at.), cambia la fase del nitruro original, pasando de una fase HCP a una FCC. Este cambio ha sido reportado en otros trabajos para el Nb-N-Si [42].

Este cambio de estructura juega un papel importante ya que durante la optimización de los depósitos de nitruros metálicos sin silicio (NbN y TaN), se observó que la fase HCP de ambos nitruros es la que obtiene el máximo de dureza. Al cambiarse la fase, con la inclusión de una pequeña concentración de silicio se ven afectadas las propiedades mecánicas, la dureza pasa de 33.72 GPa a 27.19 GPa en el caso de incluir 1% atómico de silicio en el NbN. En el caso del TaN, la dureza cambia de 38.8 GPa a 35.2 GPa, con tan solo 1.2% atómico de silicio.

Adicionalmente propiedades como la resistencia a la corrosión se ven mejoradas con la inclusión de tan solo ese 1% de silicio, y es un valor que no produce una cobertura total de los límites de grano, como se explicó en el modelo del capítulo 5, entonces, la explicación que se da es que la fase FCC mejora la resistencia a la corrosión. Buena

protección frente a la corrosión ha sido reportada por diferentes autores para los recubrimientos de NbN, TiN y CrN con fases FCC [26, 93].

Con respecto al tamaño de grano de los recubrimientos, se observa como en el Nb-N-Si hay una disminución constante del tamaño de grano en función del aumento de la concentración de silicio, mismo resultados ha sido encontrado por otros autores para los sistemas Nb-N-Si, Ti-N-Si y Zr-N-Si [18, 56, 94, 95].

Esta disminución del tamaño de grano en el sistema Nb-N-Si se basa en el incremento de la capa de nitruro de silicio que recubre los cristales y limita su crecimiento. Esto también produce el mismo efecto sobre el parámetro de red de la celda FCC.

Con respecto al Ta-N-Si, se observa que no hay una tendencia en el cambio de tamaño de grano y que la diferencia entre los valores no es importante (comparada con el comportamiento del NbN), por lo que se piensa que se está dentro de una sola región en donde no hay formación del nanocompuesto, sino incorporación sólida del silicio dentro de la red o de nitruro de silicio en los límites entre columnas y no alrededor de los cristales. La ligera disminución que se da en el tamaño de grano hasta el máximo valor de dureza y luego su aumento, solo sugiere que la estructura se hace más compacta, resultado comparable con el parámetro de red.

6.2 Propiedades Mecánicas de los recubrimientos

La explicación del endurecimiento del Nb-N-Si fue dada en el capítulo 5, mediante el modelo basado en explicaciones de otros autores. Básicamente se debe a la descomposición espinodal explicada por Veprek, en donde la dureza se basa en el mecanismo de deformación, en donde los cristales deben moverse dentro de la matriz amorfa de nitruro de silicio, y al ser de una sola monocapa atómica la energía necesaria para mover los cristales es más alta que en un nitruro metálico sin fase amorfa.

Con respecto al Ta-N-Si, no se evidencia la presencia del nanocompuesto, por lo que el endurecimiento de la fase FCC se da tan solo por la presencia del silicio dentro de la

red que logra una estructura más compacta y también por el disminuido tamaño de grano, que reduce el número de dislocaciones por grano.

En cuanto al módulo elástico se evidencia que para el Nb-N-Si, no es un parámetro que influya en el endurecimiento ya que hasta un 10% atómico de Si se mantiene constante y luego disminuye con las películas más suaves. De tal manera que la rigidez de la película no aumenta a pesar del incremento de su dureza.

En el Ta-N-Si el módulo elástico guarda la misma tendencia que la dureza, lo que sugiere que el módulo elástico también se ve afectado por la inclusión del silicio dentro de la red, seguramente como se ha mencionado debido al aumento en la compactación de la estructura.

Los esfuerzos residuales obtenidos por el método de $\sin^2\Psi$, muestran la misma tendencia de la dureza para los dos sistemas de recubrimientos. Esto muestra que aunque son diferentes los mecanismos de endurecimiento, se producen estructuras altamente tensionadas en los valores más altos de dureza, pero no se evidencian como el mecanismo de endurecimiento ya que las películas con altos esfuerzos de Ta-N-Si tienen valores similares de esfuerzos que las de TaN, y las de TaN se delaminan de manera catastrófica en las pruebas de rayado, mientras que las de Ta-N-Si se mantienen bastante adheridas al sustrato.

6.3 Resistencia a la corrosión de los recubrimientos

La evaluación complementaria realizada por diferentes técnicas de caracterización arrojó resultados consistentes entre sí, lo que indica la confiabilidad de los resultados obtenidos en el presente estudio.

El mecanismo de mejora de la resistencia a la corrosión por parte del Nb-N-Si, se basa en el mismo mecanismo de endurecimiento, en donde el nitruro de silicio amorfo, sella los poros o fronteras de grano que tienen un papel muy importante en la resistencia a la corrosión que el recubrimiento ofrece al sustrato. El sellado de estas fronteras disminuye la velocidad del mecanismo de corrosión basado en el

movimiento del electrolito hacia el sustrato a través de los poros, produciendo efectos corrosivos en la interfase recubrimiento-sustrato y produciendo pérdida de adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, como se muestra en la figura 6-1. En la figura 6-2 se presenta una imagen de FE-SEM en donde se ve una picadura que inicia en el sustrato produciendo la pérdida de soporte de las películas de Nb y Nb-N-Si; se observa también que los pedazos de película se ven intactos, mientras que en la picadura se degrado el sustrato.

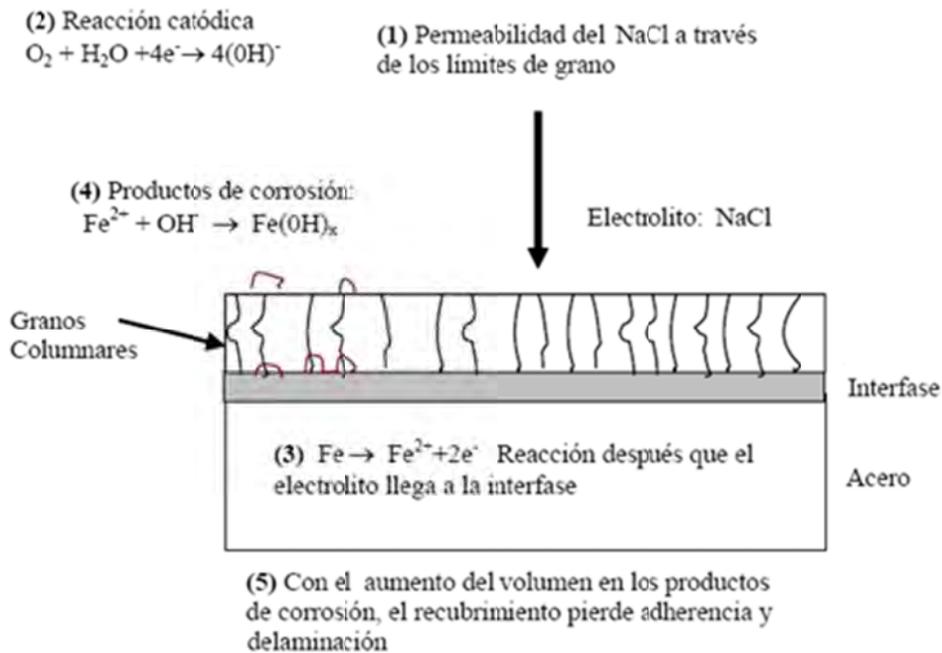


Figura 6-1. Esquema del mecanismo de corrosión de las muestras

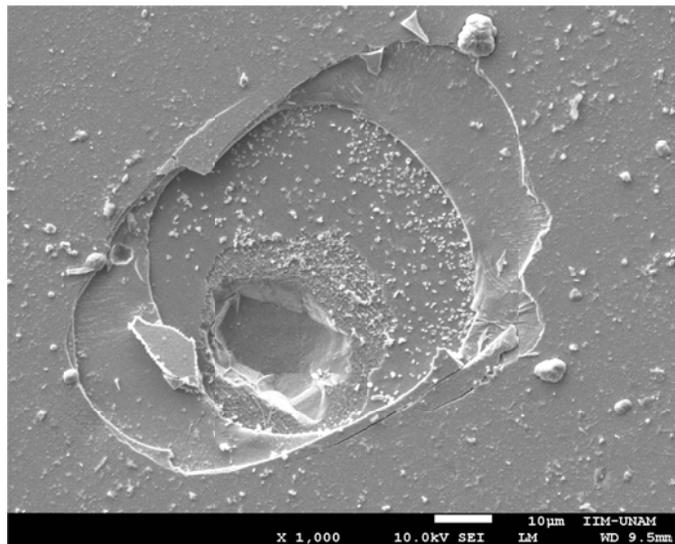


Figura 6-2. Picadura de la película de Nb-N-Si con 1.0% de Si.

En el caso del Ta-N-Si, la resistencia que ofrece el recubrimiento frente a la corrosión, es el mecanismo de barrera de difusión del electrolito, presentado anteriormente pero no con el sellado de los poros por una matriz amorfa sino por una estructura muy compacta producida por la incorporación del silicio en la red del TaN FCC. Se evidencia la mejora con respecto al TaN, gracias a la excelente adherencia que se produce con la inclusión de silicio, lo que hace que esta barrera no tenga problemas de incompatibilidad en su interfase y sea despegada fácilmente por las reacciones producidas por el proceso de corrosión.

En el caso de los recubrimientos amorfos de Ta-N-Si y Nb-N-Si, su buen comportamiento frente a la corrosión se basa en una estructura compacta libre de fronteras de grano que sirvan como poros para el paso del electrolito al sustrato. Aunque estos recubrimientos amorfos no presentan los máximos de dureza, tienen durezas bastante altas para la mayoría de aplicaciones reales y podrían ser aprovechados gracias a su buena resistencia a la corrosión.

6.4 Observaciones en microscopio de las muestras

No fue exitoso el intento de observación de la estructura amorfa dentro del Nb-N-Si, esto se debe a que si hay una monocapa atómica de nitruro de silicio es prácticamente imposible diferenciarla alrededor de un cristal, ya que a nivel de nano materiales las fronteras o límites de grano no se presentan igual que el acero, a nivel microscópico solo se puede observar el cambio en las orientaciones mas no se marcan espacios entre cristal y cristal.

CAPÍTULO VI

7 CONCLUSIONES

Con base en los resultados se concluye que:

- Se optimizaron los recubrimientos de TaN y NbN en las fases HCP para obtener recubrimientos de alta dureza.
- La incorporación de silicio en los nitruros metálicos de TaN y NbN produjo recubrimientos de Ta-N-Si y Nb-N-Si con estructura FCC.
- Se prepararon recubrimientos de alta dureza de Ta-N-Si y de Nb-N-Si, y que a la vez ofrecen resistencia a la corrosión del sustrato de acero.
- La incorporación de 5.4% atómico de silicio en el Ta-N-Si produjo recubrimientos con durezas de 40.9 GPa
- La incorporación de 5.4% atómico de silicio en el Nb-N-Si produjo recubrimientos con durezas de 34.8 GPa
- Se establecieron condiciones para la preparación de recubrimientos basados en Nb-N-Si y en Ta-N-Si, logrando controlar la incorporación de silicio en las muestras.
- En el caso del Nb-N-Si es posible controlar el tamaño de grano que es dependiente del contenido de silicio, mientras que en el caso del Ta-N-Si el tamaño de grano no es controlable en el mismo intervalo del Nb-N-Si.
- Con altos valores de contenido de silicio en los materiales (13.3% de Si para el Nb-N-Si y 10.7% de Silicio para el Ta-N-Si) se obtuvieron estructuras cuasi-amorfas, libres de límites de grano y con buena resistencia a la corrosión.
- Se desarrolló un modelo para explicar la arquitectura del nanocompuesto basado en $nc\text{-NbN}/a\text{-SiN}_x$, con ayuda de las propiedades ópticas obtenidas por la técnica de elipsometría.

- Se construyó un sistema de sputtering dual que permite producir recubrimientos basados en dos blancos.

Del presente trabajo se concluye que, es posible diseñar materiales nanoestructurados que mejoren dos propiedades importantes en las superficies del acero, dureza y resistencia a la corrosión, como se muestra en la siguiente gráfica:

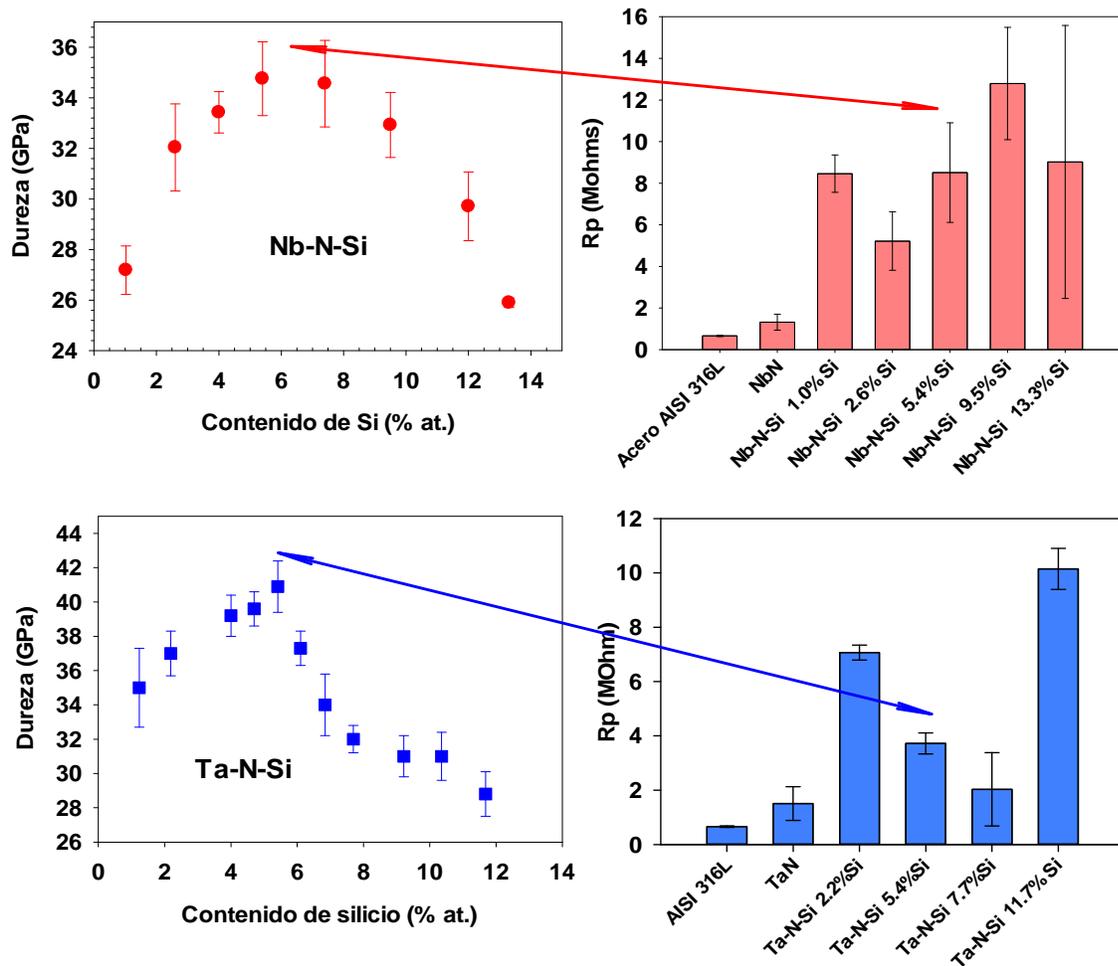


Figura 7-1. Mejora de la resistencia a la corrosión y la dureza de los recubrimientos

ANEXOS

ANEXO A. PRODUCCION ACADEMICA

Artículos Publicados

1. D. Oezer, G. Ramírez, S.E. Rodil, R. Sanjinés. Electrical and Optical Properties of Ta-Si-N Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. Journal of Applied Physics. Aceptado en septiembre de 2012.
2. G. Ramírez , S.E. Rodil, H. Arzate, S. Muhl, J. J. Olaya, Niobium Based Coatings for Dental Implants, Applied Surface Science 257 (2011) 2555-2559.
3. G. Ramírez , S.E. Rodil, S. Muhl, D. Turcio-Ortega, J.J. Olaya, M. Rivera, E. Camps, L. Escobar-Alarcón, Amorphous niobium oxide thin films, Journal of non-crystalline Solids 356 (50-51) (2010) 2714-2721.

Artículos publicados en memorias de conferencias

1. P. N. Rojas, S. E. Rodil, S. Muhl, G. Ramírez G., H Arzate. Biocompatibility and bio-corrosion resistance of amorphous oxide thin films. Biomaterials MRS Proceedings Volume 1244E (Electronic Content Only - No Book Published) Warrendale, PA, 2009.
2. S. E. Rodil, G. Ramírez, H. Arzate, S. Muhl, E. Camps, L. Escobar-Alarcón. Magnetron Sputtering Deposition of Biocompatible Coatings. XXIX International Conference on the Phenomena on Ionized Gases. Cancún, QR, México. 12-17 July, 2009. ISBN: 978-1-61567-694-1. Eds. Jaime de Urquijo and Antonio Juarez. Curran Associates, USA 2009.

Estancia realizada

1. Estancia realizada en Argonne National Laboratory, en la Sección de Tribología, de la división de energía. Marzo 11 a Julio 27 de 2012. Argonne, Illinois.

Trabajos presentados en conferencias

1. *Electrical and Optical Properties of Ta- Si- N Thin Films*. S.E. Rodil, G. Ramírez, D. Oezer, R. Sanjines. **V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum**. Tuxtla Gutierrez, Chiapas, Mexico. September 24-28, 2012. Poster presented by S.E. Rodil.
2. *Ball cratering tribological characterization of TaN-SiNx thin films deposited on Ti substrates*. M. Figueroa, E. García, G. Ramírez, S. Muhl, S.E. Rodil, M. Vite, A. Cavaleiro, A. Ramalho. **V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum**. Tuxtla Gutierrez, Chiapas, Mexico. September 24-28, 2012. Oral presentation made by M. Figueroa.
3. *Tribological and structural characterization of TaN-SiNx thin films deposited on Ti, TiAlV and steel AISI 410 substrates*. M. Figueroa, Er. Garcia, G. Ramirez, S. Muhl, S.E. Rodil, A. Cavaleiro, T. Polcar. **39th Leeds-Lyon Symposium on Tribology**. Leeds, UK. September 4-7, 2012. Oral presentation made by M. Figueroa.
4. *Improving the corrosion resistance and hardness of TaN films by silicon addition*. G. Ramírez, S.E. Rodil, S. Muhl, D. Solis-Casados, L. Escobar-Alarcón, E. Camps. **The 39th Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF**. San Diego, California, USA. April 23-27, 2012. Oral presentation made by G. Ramírez.
5. *Structural model for the spinodal decomposition of Nb-Si-N nanocomposites based on ellipsometric results*. G. Ramírez, S.E. Rodil, S. Muhl, M. Rivera. **The 39th Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF**. San Diego, California, USA. April 23-27, 2012. Oral presentation made by S.E. Rodil.

6. *Residual stress on nanocomposite thin films using $\sin^2\Psi$ method.* G. Ramírez, S.E. Rodil, J.G. González-Reyes. **The 39th Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF.** San Diego, California, USA. April 23-27, 2012. Poster presented by G. Ramírez.
7. *Microestructural analysis of Zn-Sn interface with thin films based of Ta over Cu and Si substrates.* S. Medrano, G. Ramírez, S.E. Rodil, S. Muhl, G. González. **The 39th Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF.** San Diego, California, USA. April 23-27, 2012. Poster presented by S. Medrano.
8. *Biocompatibility and Anti-Microbial Properties of Silver Modified Amorphous Carbon Films.* A. Almaguer-Flores, R. Olivares-Navarrete, G. Ramírez, S. Rodil. **The 39th Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF.** San Diego, California, USA. April 23-27, 2012. Oral presentation made by A. Almaguer-Flores.
9. *TaSiN Thin Films: Si Influence on the Optical and Electrical Properties.* G. Ramírez, S.E. Rodil, S. Muhl, M. Rivera, D. Oezer, R. Sanjines. **The 39th Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF.** San Diego, California, USA. April 23-27, 2012. Oral presentation made by R. Sanjines.
10. *Implant Surface Modification with Silver Nanoparticles and Amorphous-Carbon Films.* A. Almaguer-Flores, R. Olivares-Navarrete, G. Ramírez, S. Rodil. **American Asociation for Dental Research AADR Annual Meeting.** Tampa, Florida, USA. March 21-24, 2012. Oral presentation made by A. Almaguer-Flores.
11. *Arquitecture of Nb-N-Si Nanocomposite Thin Films.* G. Ramírez, S.E. Rodil, S. Muhl, M. Rivera. **International Conference on Polymers and Advanced Materials.** Huatulco, México, 16-21 October, 2011. Oral presentation made by G. Ramírez.
12. *Hard nanocomposite thin films based on Metal-Silicon Nitrides.* G. Ramírez, S.E. Rodil. **International Conference on Polymers and Advanced Materials.** Huatulco, México, 16-21 October, 2011. Oral presentation made by S.E. Rodil.
13. *Nanocomposite thin films based on Ta-Si-N.* G. Ramírez, S.E. Rodil, S. Muhl, E. Camps, L. Escobar-Alarcón, D. Solis-Casados. **IV International Conference on**

- Surfaces, Materials and Vacuum.** Puerto Vallarta, México. 26-30 September, 2011. Oral presentation made by G. Ramírez.
14. *Residual stress on nanocomposite Ta-Si-N and Nb-Si-N Coatings.* G. Ramírez, S.E. Rodil. **IV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum.** Puerto Vallarta, México. 26-30 September, 2011. Poster presented by G. Ramírez.
 15. *Nanocomposite thin films based on niobium nitride and silicon nitride.* G. Ramírez, S.E. Rodil, S. Muhl, E. Camps, L. Escobar-Alarcón, D. Solis-Casados. **XX International Materials Research Congress.** Cancún, México, August 15-20, 2011. Oral presentation made by G. Ramírez.
 16. *Preferred orientation of NbN films by grazing angle X-ray diffraction?.* G. Ramírez, S.E. Rodil, S. Muhl, J.G. González-Reyes. **XX International Materials Research Congress.** Cancún, México, August 15-20, 2011. Poster presented by G. Ramírez.
 17. *Effect of microbial biofilms on the electrochemical properties of stainless steel.* G. Ramírez, A. Almaguer, M. Martínez, S.E. Rodil. **XX International Materials Research Congress.** Cancún, México, August 15-20, 2011. Poster presented by G. Ramírez.
 18. *Corrosion Behavior of Ag-Ti(C,N) Coatings for Biomedical Applications.* G. Ramírez, N. Manninem, S. Carvalho, S.E. Rodil, I. Carvalho, M. Henriques. **The 38th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF.** San Diego, California, USA. May 2-6, 2011. Poster presented by G. Ramírez.
 19. *Corrosion Resistance and Hardness of Nb-Si-N Coatings Deposited by Dual Magnetron Sputtering.* G. Ramírez, S.E. Rodil, S. Muhl, L. Huerta, E. Camps, L. Escobar-Alarcón. **The 38th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF.** San Diego, California, USA. May 2-6, 2011. Oral presentation made by G. Ramírez.
 20. *Metal oxide coating for dental implants: what is important?.* P.N. Rojas, G. Ramírez, A. Almaguer, R. Olivares-Navarrete, P. Silva-Bermudez, S. Muhl, S.E. Rodil. **The 38th International Conference on Metallurgical Coatings and**

- Thin Films, ICMCTF.** San Diego, California, USA. May 2-6, 2011. Oral presentation made by S.E. Rodil.
21. *Ag-Ti(C,N) Coatings for Biomedical Applications.* G. Ramírez, N. Manninem, S. Carvalho, S.E. Rodil, I. Carvalho, M. Henriques. **XIX International Materials Research Congress.** Cancún, México, August 15-19, 2010. Oral presentation made by G. Ramírez.
 22. *Niobium oxide coatings increase the creep and wear resistance of glass.* P. Gonzalez-Zavala, S. Muhl, G. Ramirez, O.Y. Peña-Rodriguez. **EMRS Strasbourg**, France, April 2010. Oral presentation made by S. Muhl.
 23. *Corrosion resistance of amorphous niobium oxide thin films.* S. E. Rodil, G. Ramírez, D. Turcio-Ortega, S. Muhl, L. Escobar-Alarcón, E. Camps. **The 37th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF.** San Diego, California, USA. April 26-30, 2010. Oral presentation made by S.E. Rodil.
 24. *Evaluation of the crystallographic preferred orientation of NbN films by grazing angle X-ray diffraction.* G. Ramírez, S. E. Rodil, J. G. González-Reyes, S. Muhl, E. Camps, L. Escobar-Alarcón, J. L. Benitez. **The 37th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF.** San Diego, California, USA. April 26-30, 2010. Poster presented by G. Ramírez.
 25. *TiCN thin films grown by reactive crossed beam pulsed laser deposition.* L. Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Romero, S. Muhl, I. Camps, G. Ramírez. E. Haro-Poniatowski. **10th International Conference on Laser Ablation 2009**, 22-27 November, 2009. Oral presentation made by E. Haro-Poniatowski.
 26. *Influencia del espesor de las películas amorfas de óxido de niobio en la protección de la corrosión del acero inoxidable AISI 316l*, G. Ramírez, S.E. Rodil, D. Turcio-Ortega, S. Muhl, E. Camps, L. Escobar-Alarcón, presentación oral en el **XXIX Annual Meeting. International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2009**, 21 al 25 de September 2009, San Luis Potosí, S.L.P., México. Oral presentation made by G. Ramírez.
 27. *Estudio del cambio en la orientación preferencial en función del espesor de las películas delgadas de NbN depositadas por sputtering reactivo con magnetrón*, G.

- Ramírez, S.E. Rodil, J.G. González-Reyes, D. Muhl, E. Camps, L. Escobar-Alarcón, J.L. Benitez, el **XXIX Annual Meeting. International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum** 2009, 21 al 25 de September 2009, San Luis Potosí, S.L.P., México. Poster presented by G. Ramírez.
28. *Biocompatibility and Bio-corrosion Resistance of Amorphous Oxide Thin Films*. P. N. Rojas, G. Ramírez, H. Arzate, S. Muhl, S. E. Rodil. **XVIII International Materials Research Congress, IMRC**. Cancún, Q.R., México 17-21 August, 2009. Oral presentation made by S.E. Rodil.
29. *Magnetron Sputtering Deposition of Biocompatible Coatings*. S. E. Rodil P, G. Ramirez, H. Arzate, S. Muhl, E. Camps, L. Escobar-Alarcón. **XXIX International Conference on the Phenomena on Ionized Gases, ICPIG**. Cancún, QR, México. 12-17 July, 2009. Poster presented by S.E. Rodil.
30. *Biocompatibility of Niobium-based Coatings*. G. Ramírez, S. E. Rodil, H. Arzate, J. J. Olaya, E. Camps, S. Muhl. **The 36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF**. San Diego, California, USA. April 27-May 1, 2009. Oral presentation made by S.E. Rodil.
31. *Optical, Morphological and Electrochemical properties of Niobium Oxide Thin Films*. G. Ramírez, S. E. Rodil, S. Muhl, J. J. Olaya, M. Rivera, E. Camps, L. Escobar-Alarcón. **The 36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF**. San Diego, California, USA. April 27-May 1, 2009. Oral presentation made by G. Ramírez.

REFERENCIAS

1. Bhushan, B. and B.K. Gupta, *Handbook of tribology : materials, coatings, and surface treatments*. 1991, New York: McGraw-Hill.
2. *TiN Coatings*. [Imágen en Internet] Fecha de consulta: 1 de septiembre de 2012]; Available from: <http://www.ijis.si/ctp/vrste%20prevleka.html-l2>.
3. Flores, M., O. Blanco, S. Muhl, C. Piña, and J. Heiras, *Corrosion of a Zn–Al–Cu alloy coated with TiN/Ti films*. *Surface and Coatings Technology*, 1998. **108–109**(0): p. 449-453.
4. Erdemir, A., W.B. Carter, R.F. Hochman, and E.I. Meletis, *A study of the corrosion behavior of TiN films*. *Materials Science and Engineering*, 1985. **69**(1): p. 89-93.
5. Milošev, I. and B. Navinšek, *A corrosion study of TiN (physical vapour deposition) hard coatings deposited on various substrates*. *Surface and Coatings Technology*, 1994. **63**(3): p. 173-180.
6. Ries, L.A.S., D.S. Azambuja, and I.J.R. Baumvol, *Corrosion resistance of steel coated with Ti/TiN multilayers*. *Surface and Coatings Technology*, 1997. **89**(1-2): p. 114-120.
7. Massiani, Y., A. Medjahed, P. Gravier, L. Argème, and L. Fedrizzi, *Electrochemical study of titanium nitride films obtained by reactive sputtering*. *Thin Solid Films*, 1990. **191**(2): p. 305-316.
8. Navinšek, B., P. Panjan, and I. Milošev, *PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes*. *Surface and Coatings Technology*, 1999. **116–119**(0): p. 476-487.
9. Larsson, M., M. Bromark, P. Hedenqvist, and S. Hogmark, *Deposition and mechanical properties of multilayered PVD Ti–TiN coatings*. *Surface and Coatings Technology*, 1995. **76–77, Part 1**(0): p. 202-205.
10. Leyland, A. and A. Matthews, *Thick Ti/TiN multilayered coatings for abrasive and erosive wear resistance*. *Surface and Coatings Technology*, 1994. **70**(1): p. 19-25.

11. Barshilia, H.C. and K.S. Rajam, *Structure and properties of reactive DC magnetron sputtered TiN/NbN hard superlattices*. Surface and Coatings Technology, 2004. **183**(2-3): p. 174-183.
12. Nordin, M., M. Larsson, and S. Hogmark, *Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide*. Surface and Coatings Technology, 1998. **106**(2-3): p. 234-241.
13. Zeng, X.T., *TiN/NbN superlattice hard coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 1999. **113**(1-2): p. 75-79.
14. Veprek, S., *The search for novel, superhard materials*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1999. **17**(5): p. 2401-2420.
15. Was, G.S. and T. Foecke, *Deformation and fracture in microlaminates*. Thin Solid Films, 1996. **286**(1-2): p. 1-31.
16. Hovsepian, P.E., D.B. Lewis, and W.D. Münz, *Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings*. Surface and Coatings Technology, 2000. **133-134**(0): p. 166-175.
17. Musil, J. and J. Vlček, *Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties*. Surface and Coatings Technology, 2001. **142-144**(0): p. 557-566.
18. Procházka, J., P. Karvánková, M.G.J. Vepřek-Heijman, and S. Vepřek, *Conditions required for achieving superhardness of ≥ 45 GPa in nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **384**(1-2): p. 102-116.
19. Veprek, S., A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.D. Männling, P. Nesladek, G. Dollinger, and A. Bergmaier, *Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ nanocomposites with HV=80 to ≥ 105 GPa*. Surface and Coatings Technology, 2000. **133-134**(0): p. 152-159.
20. Barshilia, H.C., B. Deepthi, A.S. Arun Prabhu, and K.S. Rajam, *Superhard nanocomposite coatings of TiN/Si₃N₄ prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(1-2): p. 329-337.
21. Rebouta, L., C.J. Tavares, R. Aimo, Z. Wang, K. Pischow, E. Alves, T.C. Rojas, and J.A. Odriozola, *Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2000. **133-134**(0): p. 234-239.

22. Aryasomayajula, A., K. Valleti, S. Aryasomayajula, and D.G. Bhat, *Pulsed DC magnetron sputtered tantalum nitride hard coatings for tribological applications*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(7): p. 4401-4405.
23. Kim, D.-k., H. Lee, D. Kim, and Y. Keun Kim, *Electrical and mechanical properties of tantalum nitride thin films deposited by reactive sputtering*. Journal of Crystal Growth, 2005. **283**(3-4): p. 404-408.
24. Lee, G.R., H. Kim, H.S. Choi, and J.J. Lee, *Superhard tantalum-nitride films formed by inductively coupled plasma-assisted sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(9-11): p. 5207-5210.
25. Fenker, M., M. Balzer, R.V. Büchi, H.A. Jehn, H. Kappl, and J.J. Lee, *Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications*. Surface and Coatings Technology, 2003. **163-164**(0): p. 169-175.
26. Olaya, J.J., S.E. Rodil, and S. Muhl, *Comparative study of niobium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2008. **516**(23): p. 8319-8326.
27. Ramírez, G., S.E. Rodil, H. Arzate, S. Muhl, and J.J. Olaya, *Niobium based coatings for dental implants*. Applied Surface Science, 2011. **257**(7): p. 2555-2559.
28. Rodil, S.E., J.J. Olaya, S. Muhl, B. Bhushan, and G. Wei, *The influence of the magnetic field configuration on plasma parameters and microstructure of niobium nitride films*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(13): p. 6117-6121.
29. Du, X.-k., T.-m. Wang, C. Wang, B.-l. Chen, and L. Zhou, *Microstructure and Optical Characterization of Magnetron Sputtered NbN Thin Films*. Chinese Journal of Aeronautics, 2007. **20**(2): p. 140-144.
30. Han, Z., X. Hu, J. Tian, G. Li, and G. Mingyuan, *Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties*. Surface and Coatings Technology, 2004. **179**(2-3): p. 188-192.
31. Mody, N.R., R.Q. Hwang, S. Venka-taraman, J.E. Angelo, D.P. Norwood, and W.W. Gerberich, *Adhesion and fracture of tantalum nitride films*. Acta Materialia, 1998. **46**(2): p. 585-597.
32. Cansever, N., *Properties of niobium nitride coatings deposited by cathodic arc physical vapor deposition*. Thin Solid Films, 2007. **515**(7-8): p. 3670-3674.
33. Vepřek, S. and S. Reiprich, *A concept for the design of novel superhard coatings*. Thin Solid Films, 1995. **268**(1-2): p. 64-71.

34. Musil, J., H. Zeman, F. Kunc, and J. Vlček, *Measurement of hardness of superhard films by microindentation*. *Materials Science and Engineering: A*, 2003. **340**(1-2): p. 281-285.
35. Meng, W.J., X.D. Zhang, B. Shi, R.C. Tittsworth, L.E. Rehn, and P.M. Baldo, *Microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N coatings*. *Journal of Materials Research*, 2002. **17**(10): p. 2628-2632.
36. Fischer-Cripps, A.C., P. Karvánková, and S. Vepřek, *On the measurement of hardness of super-hard coatings*. *Surface and Coatings Technology*, 2006. **200**(18-19): p. 5645-5654.
37. Doerner, M.F. and W.D. Nix, *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*. *Journal of Materials Research*, 1986. **1**(04): p. 601-609.
38. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. *Journal of Materials Research*, 1992. **7**(06): p. 1564-1583.
39. Fischer-Cripps, A.C., S.J. Bull, and N. Schwarzer, *Critical review of claims for ultra-hardness in nanocomposite coatings*. *Philosophical Magazine*, 2012. **92**(13): p. 1601-1630.
40. Chang, C.-L., C.-T. Lin, P.-C. Tsai, W.-Y. Ho, W.-J. Liu, and D.-Y. Wang, *Mechanical and corrosion properties of (Ti,Si)N coating synthesized by cathodic arc plasma evaporation*. *Surface and Coatings Technology*, 2008. **202**(22-23): p. 5516-5520.
41. Cui, X., G. Jin, J. Hao, J. Li, and T. Guo, *The influences of Si content on biocompatibility and corrosion resistance of Zr-Si-N films*. *Surface and Coatings Technology*, (0).
42. Benkahoul, M., C.S. Sandu, N. Tabet, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, and F. Lévy, *Effect of Si incorporation on the properties of niobium nitride films deposited by DC reactive magnetron sputtering*. *Surface and Coatings Technology*, 2004. **188-189**(0): p. 435-439.
43. Wang, J., Z. Song, and K. Xu, *Influence of sputtering bias on the microstructure and properties of Nb-Si-N films*. *Surface and Coatings Technology*, 2007. **201**(9-11): p. 4931-4934.
44. Dong, Y., Y. Liu, J. Dai, and G. Li, *Superhard Nb-Si-N composite films synthesized by reactive magnetron sputtering*. *Applied Surface Science*, 2006. **252**(14): p. 5215-5219.

45. Chung, C.K. and P.J. Su, *Material characterization and nanohardness measurement of nanostructured Ta–Si–N film*. Surface and Coatings Technology, 2004. **188–189**(0): p. 420-424.
46. Nah, J.W., W.S. Choi, S.K. Hwang, and C.M. Lee, *Chemical state of (Ta, Si)N reactively sputtered coating on a high-speed steel substrate*. Surface and Coatings Technology, 2000. **123**(1): p. 1-7.
47. Tjong, S.C. and H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004. **45**(1–2): p. 1-88.
48. Callister, W.D. and D.G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering : an integrated approach*. 4th ed. 2012, Hoboken, NJ: Wiley. xxv, 910 p.
49. Akkermans, E., O. Laborde, and J.C. Villegier, *Superconducting properties and phase locking transition in NbN films*. Solid State Communications, 1985. **56**(1): p. 87-89.
50. Hollmann, E.K. and A.G. Zaitsev, *Optimal magnetron sputtering parameters for superconducting NbN thin film deposition*. Vacuum, 1993. **44**(8): p. 847-850.
51. Kim, S.K., B.C. Cha, and J.S. Yoo, *Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process*. Surface and Coatings Technology, 2004. **177–178**(0): p. 434-440.
52. Olaya, J.J., L. Huerta, S.E. Rodil, and R. Escamilla, *Superconducting niobium nitride films deposited by unbalanced magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2008. **516**(23): p. 8768-8773.
53. Benkahoul, M., E. Martinez, A. Karimi, R. Sanjinés, and F. Lévy, *Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN_x thin films*. Surface and Coatings Technology, 2004. **180–181**(0): p. 178-183.
54. Cansever, N., M. Danişman, and K. Kazmanlı, *The effect of nitrogen pressure on cathodic arc deposited NbN thin films*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(24): p. 5919-5923.
55. Mamun, M.A., A.H. Farha, A.O. Er, Y. Ufuktepe, D. Gu, H.E. Elsayed-Ali, and A.A. Elmustafa, *Nanomechanical properties of NbN films prepared by pulsed laser deposition using nanoindentation*. Applied Surface Science, 2012. **258**(10): p. 4308-4313.
56. Sandu, C.S., M. Benkahoul, M. Parlinska-Wojtan, R. Sanjinés, and F. Lévy, *Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited*

by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2006. **200**(22–23): p. 6544-6548.

57. Burgess, S.R., H. Donohue, K. Buchanan, N. Rimmer, and P. Rich, *Evaluation of Ta and TaN-based Cu diffusion barriers deposited by Advanced Hi-Fill (AHF) sputtering onto blanket wafers and high aspect ratio structures*. *Microelectronic Engineering*, 2002. **64**(1–4): p. 307-313.
58. Chen, J.K., C.-H. Chan, S.-W. Kuo, and F.-C. Chang, *TaNx thin films as copper barriers sputter-deposited at various NH₃-to-Ar flow ratios*. *Microelectronic Engineering*, 2009. **86**(3): p. 414-420.
59. Kuo, Y.-L., J.-J. Huang, S.-T. Lin, C. Lee, and W.-H. Lee, *Diffusion barrier properties of sputtered TaNx between Cu and Si using TaN as the target*. *Materials Chemistry and Physics*, 2003. **80**(3): p. 690-695.
60. Lee, W.-H., J.-C. Lin, and C. Lee, *Characterization of tantalum nitride films deposited by reactive sputtering of Ta in N₂/Ar gas mixtures*. *Materials Chemistry and Physics*, 2001. **68**(1–3): p. 266-271.
61. Stavrev, M., C. Wenzel, A. Möller, and K. Drescher, *Sputtering of tantalum-based diffusion barriers in SiCu metallization: effects of gas pressure and composition*. *Applied Surface Science*, 1995. **91**(1–4): p. 257-262.
62. Kim, S.K. and B.C. Cha, *Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering*. *Thin Solid Films*, 2005. **475**(1–2): p. 202-207.
63. Li, T.-C., B.-J. Lwo, N.-W. Pu, S.-P. Yu, and C.-H. Kao, *The effects of nitrogen partial pressure on the properties of the TaNx films deposited by reactive magnetron sputtering*. *Surface and Coatings Technology*, 2006. **201**(3–4): p. 1031-1036.
64. Liu, X., G.J. Ma, G. Sun, Y.P. Duan, and S.H. Liu, *Effect of deposition and annealing temperature on mechanical properties of TaN film*. *Applied Surface Science*, 2011. **258**(3): p. 1033-1037.
65. Westergård, R., M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, and S. Hogmark, *Mechanical and tribological characterization of DC magnetron sputtered tantalum nitride thin films*. *Surface and Coatings Technology*, 1997. **97**(1–3): p. 779-784.
66. Bunshah, R.F., *Handbook of hard coatings*, in *Materials science and process technology series Electronic materials and process technology* 2001, Noyes Publications ; William Andrew Pub.,; Norwich, N.Y. Park Ridge, N.J. p. xvii, 550 p. ill. 25 cm.

67. Kelly, P.J. and R.D. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum, 2000. **56**(3): p. 159-172.
68. Brudnik, A., A. Czapla, and W. Posadowski, *Studies of medium frequency high power density magnetron sputtering discharges*. Vacuum, 2008. **82**(10): p. 1124-1127.
69. Depla, D. and R. De Gryse, *Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation*. Surface and Coatings Technology, 2004. **183**(2-3): p. 184-189.
70. Chen, Y.M., G.P. Yu, and J.H. Huang, *Characterizing the effects of multiprocess parameters on the preferred orientation of TiN coating using a combined index*. Vacuum, 2002. **66**(1): p. 19-25.
71. Petrov, I., P.B. Barna, L. Hultman, and J.E. Greene, *Microstructural evolution during film growth*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2003. **21**(5): p. S117-S128.
72. Thornton, J.A., *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1974. **11**(4): p. 666-670.
73. Messier, R., A.P. Giri, and R.A. Roy, *Revised structure zone model for thin film physical structure*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1984. **2**(2): p. 500-503.
74. Young, R.A., *The Rietveld method*. International Union of Crystallography monographs on crystallography. 1993, Chester, England; Oxford ; New York: International Union of Crystallography; Oxford University Press. x, 298 p.
75. Le Bail, A., H. Duroy, and J.L. Fourquet, *Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction*. Materials Research Bulletin, 1988. **23**(3): p. 447-452.
76. *Uppsala University. AFM*. [Imágen en Internet] Fecha de consulta: 1 de septiembre de 2012]; Available from: <http://www.farmfak.uu.se/farm/farmfyskem-web/instrumentation/images/afm.gif>
77. *Microscopio de Efecto Túnel*. [Imágen en Internet] Fecha de consulta: 1 de septiembre de 2012]; Available from: http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_de_efecto_t%C3%BAnel.
78. Kelly, R.G., *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. Corrosion technology. 2003, New York: Marcel Dekker. viii, 426 p.

79. Drude, P., *The theory of optics*, 1902, Longmans, Green,: New York.
80. Wronkowska, A.A., A. Wronkowski, K. Kukliński, M. Senski, and Ł. Skowroński, *Spectroscopic ellipsometry study of the dielectric response of Au-In and Ag-Sn thin-film couples*. Applied Surface Science, 2010. **256**(15): p. 4839-4844.
81. Stoney, G.G., *The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1909. **82**(553): p. 172-175.
82. Noyan, I.C. and J.B. Cohen, *Residual stress : measurement by diffraction and interpretation*. Materials research and engineering. 1986, New York: Springer-Verlag. x, 276 p.
83. Olaya, J.J., S.E. Rodil, S. Muhl, and E. Sánchez, *Comparative study of chromium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2005. **474**(1-2): p. 119-126.
84. Rodríguez-Carvajal, J., *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Condensed Matter, 1993. **192**(1-2): p. 55-69.
85. Scofield, J.H., *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1976. **8**(2): p. 129-137.
86. Fischer-Cripps, A.C., *A review of analysis methods for sub-micron indentation testing*. Vacuum, 2000. **58**(4): p. 569-585.
87. Liu, C., Q. Bi, and A. Matthews, *EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution*. Corrosion Science, 2001. **43**(10): p. 1953-1961.
88. Matthes, B., E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S.P. Hannula, A. Leyland, and A. Matthews, *Corrosion performance of some titanium-based hard coatings*. Surface and Coatings Technology, 1991. **49**(1-3): p. 489-495.
89. Aspnes, D.E., J.B. Theeten, and F. Hottier, *Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry*. Physical Review B, 1979. **20**(8): p. 3292-3302.
90. Martinschitz, K.J., E. Eiper, S. Massl, H. Kostenbauer, R. Daniel, G. Fontalvo, C. Mitterer, and J. Keckes, *Rapid determination of stress factors and absolute residual stresses in thin films*. Journal of Applied Crystallography, 2006. **39**(6): p. 777-783.

91. Horcas, I., R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A.M. Baro, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, 2007. **78**(1): p. 013705.
92. Sanjines, R., M. Benkahoul, C.S. Sandu, P.E. Schmid, and F. Levy, *Relationship between the physical and structural properties of Nb_zSi_yN_x thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(12): p. 123511-6.
93. Liu, C., A. Leyland, Q. Bi, and A. Matthews, *Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings*. Surface and Coatings Technology, 2001. **141**(2-3): p. 164-173.
94. Sandu, C.S., F. Medjani, R. Sanjinés, A. Karimi, and F. Lévy, *Structure, morphology and electrical properties of sputtered Zr-Si-N thin films: From solid solution to nanocomposite*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(7): p. 4219-4223.
95. Sandu, C.S., N. Cusnir, D. Oezer, R. Sanjinés, and J. Patscheider, *Influence of bias voltage on the microstructure and physical properties of magnetron sputtered Zr-Si-N nanocomposite thin films*. Surface and Coatings Technology, 2009. **204**(6-7): p. 969-972.