

00347  
2  
31



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**RECUBRIMIENTOS DE TIN/TI DEPOSITADOS  
SOBRE ZINALCO POR ESPURREO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS  
(CIENCIA DE MATERIALES)**

**P R E S E N T A :  
MARTIN FLORES MARTINEZ**

**DIRECTORES DE TESIS:**

**DR. JESUS L. HEIRAS AGUIRRE  
DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS  
División de Estudios  
de Posgrado

OF. NUM. P-123

DR. JESUS L. HEIRAS AGUIRRE  
DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS  
PRESENTE.

Por este conducto me permito comunicarles que han sido ratificados como Directores de Tesis del(a) alumno(a) FIS. MARTIN FLORES MARTINEZ, quien desarrolló el Trabajo de Tesis titulado: RECUBRIMIENTOS DE TIN/TI DEPOSITADOS SOBRE ZINALCO POR ESPURREO.

Así mismo, les comunico a los siguientes miembros que la Dirección de la Facultad, los ha designado como sinodales para dictaminar si el trabajo que ha desarrollado como tesis el(a) alumno(a) antes mencionado(a) tiene los méritos para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS ( CIENCIA DE MATERIALES)

CARGO	GRADO,	NOMBRE COMPLETO
PRESIDENTE	: DR.	JORGE RICKARDS CAMBELL
PRIMER VOCAL	: DR.	LORENZO MARTINEZ GOMEZ
SEGUNDO VOCAL	: DR.	STEPHEN MUHL SAUNDERS
TERCER VOCAL	: DR.	JULIO ALBERTO JUAREZ ISLAS
SECRETARIO	: DR.	RAMIRO PEREZ CAMPOS
SUPLENTE	: DR.	JUAN MANUEL MENDEZ ACEVEDO
SUPLENTE	: DR.	GABRIEL TORRES VILLASEÑOR

Sin más por el momento y en espera de su respuesta, quedo de ustedes.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Cd. Universitaria, D. F., a 24 de Enero de 1997.  
JEFE DE LA DIVISION

  
DRA. MARGARITA COLLAZO ORTEGA

MCO/ASR/mnm

***A mis padres Rafael Flores B.† y Herminia Martínez R., por guiarme y apoyarme durante todos mis estudios.***

***A mi esposa Emilia por ayudarme a alcanzar mis objetivos. A mis hijos Verónica y Luis M. A mis hermanos.***

## **Agradecimientos**

A los directores de tesis Dr. Jesús L. Heiras Aguirre y Dr. Stephen Muhl Saunders por su asesoría, sus valiosos consejos y la revisión de este trabajo.

A todas las personas que de alguna manera me apoyaron en la realización de este trabajo, especialmente a la Dra. Cristina Piña por su gran ayuda y asesoría en los estudios de corrosión. Al Dr. Manuel Vite por la revisión de este trabajo. A Felipe Alvarado por su colaboración en las medidas de corrosión. A la Fís. Leticia Baños que amablemente me asesoró y ayudó con los estudios de rayos x. A Ulises, Benito y José Guzmán por su apoyo en los estudios de microscopía electrónica de barrido. A mis amigos y compañeros especialmente al M. en C. Oscar Blanco.

A los sinodales, por la revisión del trabajo, las correcciones y sus sugerencias.

Al DIP y el CUCEI de la Universidad de Guadalajara, por su apoyo para la elaboración de esta tesis.

A la UNAM, especialmente al personal del IIM.

Al Conacyt, por su apoyo económico.

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>4</b>
<b>CAPITULO I</b>	
<b>1. LOS RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS</b>	
<b>1.1 El desarrollo y la aplicación de los recubrimientos duros .....</b>	<b>8</b>
<b>1.2 Recubrimientos de Nitruros Cerámicos.....</b>	<b>9</b>
1.2.1 <i>El Nitruro de Titanio como recubrimiento.....</i>	<i>11</i>
1.2.2 <i>Recubrimientos de TiN aplicados por espurreo.....</i>	<i>12</i>
1.2.3 <i>El TiN como recubrimiento anticorrosivo.....</i>	<i>14</i>
<b>CAPITULO II</b>	
<b>2. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS</b>	
<b>2.1 El Depósito de Vapores y los Procesos PVD.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Evaporación.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 Chapeado iónico.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4 Técnicas CVD.....</b>	<b>19</b>
<b>CAPITULO III</b>	
<b>3. DEPÓSITO POR ESPURREO</b>	
<b>3.1 Producción del espurreo.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2 Mecanismo de espurreo.....</b>	<b>24</b>
<b>3.3 La descarga gaseosa en el espurreo.....</b>	<b>26</b>
3.3.1 <i>Arreglo diodo.....</i>	<i>26</i>
3.3.2 <i>Descarga gaseosa normal.....</i>	<i>27</i>
3.3.3 <i>Descarga gaseosa normal y anormal.....</i>	<i>29</i>
<b>3.4 El plasma.....</b>	<b>31</b>
3.4.1 <i>Las temperaturas en el plasma.....</i>	<i>32</i>
3.4.2 <i>Grado de ionización del plasma.....</i>	<i>33</i>

<b>3.5 Reacciones en el plasma</b> .....	<b>35</b>
3.5.1 Ionización y excitación.....	36
3.5.2 Procesos de recombinación.....	38
3.5.3 Reacciones Ion-molécula y reacciones que involucran iones negativos.....	39
<b>3.6 Espurreo magnetrón</b> .....	
3.6.1 El campo magnético en el espurreo magnetrón.....	41
3.6.2 Magnetrones.....	44
<b>3.7 Evaporación reactiva</b> .....	<b>47</b>
<b>3.8 Espurreo reactivo</b> .....	<b>50</b>

## **CAPITULO IV**

### **4. CRECIMIENTO Y ESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS**

<b>4.1 Crecimiento de películas</b> .....	<b>53</b>
<b>4.2 Microestructura de los recubrimientos depositados por espurreo</b> .....	<b>57</b>
<b>4.3 Propiedades de los recubrimientos espurreados por descarga gaseosa</b> .....	<b>60</b>

## **CAPITULO V**

### **5. PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS Y EL SUSTRATO**

<b>5.1 Propiedades mecánicas</b> .....	
5.1.1 Dureza.....	65
5.1.2 Adhesión.....	67
<b>5.2 Corrosión</b> .....	<b>67</b>
5.2.1 Importancia de la corrosión.....	67
5.2.2 Formas de corrosión.....	68
<b>5.3 Propiedades del Zinalco y del TiN</b> .....	<b>69</b>
<b>5.4 Naturaleza electroquímica de la corrosión acuosa</b> .....	<b>71</b>
<b>5.5 Cinética electroquímica de la corrosión</b> .....	<b>73</b>
<b>5.6 Medición de la corrosión</b> .....	<b>76</b>
5.6.1 Mediciones de polarización potenciodinámica.....	76

5.6.2 Gráficas de Tafel.....	78
------------------------------	----

## **CAPITULO VI**

### **6. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### **6.1 Recubrimiento de las muestras**

6.1.1 Preparación de las muestras.....	82
6.1.2 Depósito de recubrimientos sobre sustratos de vidrio y medición del espesor.....	85
6.1.3 Depósito de la capa de titanio.....	85
6.1.4 Depósito del nitruro de titanio.....	86

#### **6.2 Medición de la microdureza.....**

87

#### **6.3 Medición de la corrosión.....**

87

6.3.1 Medición del potencial de reposo .....	89
6.3.2 Obtención de las curvas de polarización.....	89

#### **6.4 Estudio de la topografía de los recubrimientos y análisis de composición .....**

89

#### **6.5 Difracción de rayos x.....**

90

## **CAPITULO VII**

### **7. RESULTADOS y DISCUSIÓN**

#### **7.1 Propiedades electroquímicas**

7.2 Resultados de los estudios de corrosión.....	91
--	----

#### **7.2 Propiedades Mecánicas**

7.2.1 Resultados de la medición de la microdureza.....	97
--	----

#### **7.3 Estudios de difracción de rayos x .....**

100

#### **7.4 Estudios de topografía por medio de microscopía electrónica de barrido y análisis de composición .....**

105

#### **7.5 Optimización de los parámetros de depósito.....**

109

#### **7.6 Discusión General.....**

111

#### **CONCLUSIONES.....**

112

#### **REFERENCIAS.....**

114



## INTRODUCCIÓN

En la categoría de recubrimientos duros, que comprende desde los recubrimientos de carbón, los nitruros, los boruros, hasta los carburos de metales de transición y los silicatos, los recubrimientos de nitruro de titanio (TiN) están entre los más estudiados y usados. El nitruro de titanio presenta adecuadas propiedades mecánicas (alta dureza) y tribológicas (bajo coeficiente de fricción y alta resistencia al desgaste) que lo hacen excelente para recubrir herramientas de corte. Además, por su estabilidad química, su resistencia a la corrosión y su biocompatibilidad puede ser utilizado como recubrimiento de materiales usados en la fabricación de prótesis para implantes. Por otra parte, su color amarillo dorado permite utilizarlo como recubrimiento decorativo. En el capítulo I se hace una breve revisión de los principales recubrimientos duros.

Existen diferentes técnicas para depositar los recubrimientos duros, entre las principales técnicas de depósito físico de vapores están la evaporación, el chapeado iónico y el espurreo; en el capítulo II se describen las principales características de la evaporación y chapeado iónico, dejando para otro capítulo el proceso de espurreo.

El espurreo reactivo magnetrón es una técnica de alto vacío que permite depositar diferentes materiales en forma de recubrimiento o película sobre un sustrato con el fin de que el nuevo material recubierto tenga una combinación de las propiedades del sustrato y del recubrimiento. Por ejemplo, se puede depositar TiN o CrN sobre herramientas de acero de alta velocidad, la herramienta recubierta posee la dureza de un cerámico y la ductilidad del acero. En el capítulo III se describe el espurreo reactivo magnetrón y los procesos asociados a éste.

Existen varios factores, que determinan la forma de crecimiento de la películas cuando son depositadas por espurreo, entre ellos están la temperatura del sustrato y la energía cinética de los átomos que inciden sobre él. La forma de crecimiento genera la microestructura, que condiciona las propiedades de las películas, en el capítulo IV se

describen las formas de crecimiento de las películas así como su estructura y la influencia en sus propiedades.

El Zinalco es una aleación basada en zinc y aluminio que se desarrolló para dar aplicación al zinc, metal abundante en México. En el capítulo V se describen las principales propiedades de esta aleación. Mediante los recubrimientos de TiN se pueden mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas (propiedades superficiales) de este material y hacerlo además, un mejor candidato para aplicaciones donde se requiera resistencia a la corrosión o donde el acabado decorativo sea importante. En este trabajo se depositó por primera vez, el TiN/Ti sobre Zinalco.

La corrosión es uno de los fenómenos que afectan el funcionamiento de las partes metálicas, ocasiona fuertes pérdidas y puede llegar a provocar grandes daños e inclusive accidentes si no se controla adecuadamente. Existen diferentes técnicas para reducir la corrosión, entre ellas, el uso de recubrimientos protectores. La velocidad a la que un metal es atacado por la corrosión se puede medir por varias técnicas como el cambio de peso, la resistencia a la polarización y la extrapolación de Tafel. En este trabajo se hicieron estudios de corrosión por medio de curvas de polarización realizadas en forma potenciodinámica con un potencióstato-galvanostato, también se midió el potencial asumido por las muestras al ser sumergidas en soluciones de NaCl, la descripción de los experimentos se hace en el capítulo VI y los resultados se presentan en el capítulo VII.

El desgaste es una propiedad tribológica que se encuentra entre las principales causas del deterioro de los materiales metálicos usados en equipos e instalaciones. Una propiedad que está directamente asociada al desgaste es la dureza, por ello se utiliza como un indicativo de la resistencia al desgaste que presentará el material. Se midió el incremento en la dureza del Zinalco recubierto y se reporta en el capítulo de resultados.

Uno de los principales obstáculos para depositar TiN sobre Zinalco por medio de espurreo reactivo, fue la baja temperatura que soporta la aleación, se intentó depositar el TiN sobre el Zinalco a temperaturas de 250 °C pero se dañaba la superficie o se deformaba todo el sustrato, por ello se buscó la temperatura adecuada para realizar el depósito sin dañar el sustrato. También se encontraron los parámetros de depósito adecuados para obtener recubrimientos que retuvieran sus propiedades mecánicas

como su alta dureza y que tuvieran buena adherencia al sustrato a pesar de ser depositados a bajas temperaturas. Mediante el depósito de la capa intermedia de titanio se mejoró la adhesión y la resistencia a la corrosión.

Mediante estudios de difracción de rayos x se identificaron los planos de orientación preferencial. A través de microscopía electrónica de barrido se observó la topografía de los recubrimientos y los daños causados por la corrosión. Usando la técnica EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) se hicieron microanálisis de la composición de los recubrimientos.

# CAPITULO I

## 1. LOS RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS

Los recubrimientos cerámicos duros solamente constituyen una parte del grupo de capas protectoras conocidos como recubrimientos duros. Estos recubrimientos, presentan bajo desgaste y generalmente son capaces de soportar cargas pesadas y altas temperaturas por periodos largos sin sufrir algún deterioro que afecte su funcionamiento. Se utilizan para proteger diferentes sustratos contra el desgaste y la corrosión en condiciones extremas de operación (como ambientes corrosivos a temperaturas elevadas). Sin embargo, dichos recubrimientos no necesariamente presentan bajo coeficiente de fricción cuando están en contacto con metales, por ello, los mejores recubrimientos para aplicaciones tribológicas son los que presentan bajo coeficiente de fricción.

Los recubrimientos duros se pueden dividir en tres grandes categorías

- Aleaciones ferrosas
- Metales y aleaciones metálicas no ferrosas
- Materiales cerámicos.

Las aleaciones basadas en hierro (aceros y hierro colado) son usadas donde se presenta fuerte desgaste y bajo condiciones críticas donde los choques mecánicos y térmicos son frecuentes. Se usan para resistir la corrosión y la oxidación arriba de los 650 °C. Aunque las aleaciones basadas en cobalto y níquel son superiores en dureza (resistencia al desgaste), resistencia a la corrosión y la oxidación a temperaturas elevadas, las aleaciones de hierro son usadas más frecuentemente debido a su bajo costo. Las aleaciones ferrosas se aplican generalmente por depósito de soldadura y por procesos de arco eléctrico.

Entre los recubrimientos no ferrosos se encuentran los recubrimientos de cromo, que son muy utilizados por la industria metal mecánica; se aplican por métodos electroquímicos con propósitos decorativos y para protección contra el desgaste y la corrosión en muchas áreas de ingeniería. Estos recubrimientos presentan una dureza alta (1000 a 1100 HV, HV: Hardness Vickers en Kg/mm<sup>2</sup>) a una temperatura mayor de

400 °C. También se pueden depositar por métodos de depósito físico de vapores (PVD por las siglas en inglés de Physical Vapor Deposition) como el espurreo. Pueden alcanzar durezas tan altas como 3000 HV si se incorporan pequeñas cantidades de oxígeno, carbono, o nitrógeno durante el proceso de espurreo.

Después de los recubrimientos de cromo, los de níquel son los más usados para resistir el desgaste. Presentan una dureza relativamente baja si se comparan con los de cromo, pero poseen adecuada resistencia mecánica, son más dúctiles, son buenos conductores del calor, tienen buena resistencia a la corrosión y a la oxidación en altas temperaturas. Los recubrimientos metálicos de molibdeno depositados por espurreo magnetrón y modificados con C y N adquieren durezas muy altas, entre 2500 y 3000 HV. Otros recubrimientos metálicos, son las aleaciones basadas en Co y Ni (como CoCrAlY y NiCrAlY) que se usan para protección contra el desgaste en ambientes corrosivos, la variación en la composición de estas aleaciones multicomponentes influye fuertemente en la dureza y la ductilidad de los recubrimientos, por ello mediante el control de su composición se pueden obtener diferentes propiedades según las necesidades específicas.

Por último, están los recubrimientos de materiales cerámicos como los óxidos, carburos, nitruros, boruros y silicatos, que han sido extensamente estudiados y son usados como recubrimientos protectores contra el desgaste. El nitruro de titanio forma parte de los recubrimientos cerámicos, dentro del grupo de los nitruros.

### **1.1 El desarrollo y la aplicación de los recubrimientos duros**

En forma paralela al desarrollo espectacular de la tecnología de películas delgadas en la microelectrónica, se hicieron avances notables en el área convencionalmente llamada de recubrimientos metalúrgicos. Se han desarrollado nuevos materiales, que se utilizan como recubrimientos duros de partes sometidas a condiciones críticas de funcionamiento, donde las capacidades de los materiales comúnmente disponibles son rebasadas.

Los recubrimientos duros son materiales con muy alta dureza, aproximadamente 3 veces mayor que la de los aceros de alta velocidad, tienen un alto punto de fusión, entre los 1700 y los 3800 °C en promedio, pueden presentar bajo coeficiente de fricción y alta resistencia al desgaste y la corrosión. Estas propiedades los hacen excelentes para emplearlos como recubrimientos protectores en herramientas de corte, tales como brocas, buriles y fresas entre otros. Por otra parte, el color dorado de algunos de ellos (como el TiN) han permitido aplicarlos como recubrimientos decorativos en autopartes y accesorios para baño.

Los óxidos cerámicos iónicos como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ; los materiales covalentes como el SiC, BC, el diamante; los materiales compuestos de metales de transición como el TiC, TiN, WC y las aleaciones metálicas como CoCrAlY, NiAl, NiCrBiSi y TiAl, pertenecen al grupo de recubrimientos duros (Orhing, 1992).

La aplicación de estos materiales sobre brocas, buriles, machuelos, fresas y otras herramientas de corte permite obtener los siguientes beneficios:

- Reducción de la fricción; se necesita menor energía para hacer el mismo trabajo con herramientas recubiertas que con las herramientas convencionales.
- Reducción del desgaste; el menor desgaste permite incrementar el tiempo de vida útil de las herramientas de corte y reduce el tiempo perdido en su reemplazo, se reduce el gasto de material (acero) y con ello se evita procesar (reciclar o extraer) más material. Recubriendo las brocas con TiN se incrementa en más de tres veces el número de hoyos realizables con éstas.
- Mayor resistencia a la corrosión; las herramientas recubiertas con TiN sufren menores daños por corrosión, debido a la estabilidad química del recubrimiento.
- Incremento de la calidad y productividad; con los recubrimientos de TiN y TiC se obtienen cortes más finos, además, se incrementa la velocidad de corte.

El ahorro en tiempo y energía, además del aumento en la capacidad de corte, y el incremento en la calidad que se obtiene con las herramientas recubiertas, justifica añadir este tratamiento en el diseño de las máquinas y herramientas que incluyan procesos de fricción y desgaste como el corte, el barrenado y el extruido entre otros, (Halling, 1983), (Godet, 1991).

## **1.2 Recubrimientos de Nitruros cerámicos**

Entre los recubrimientos cerámicos, los nitruros tienen el mayor punto de fusión después de los carburos. Los mononitruros de boro, titanio, circonio, hafnio y tantalio son en su mayoría refractarios y térmicamente estables, con un punto de fusión de alrededor de 3000 °C. Los demás nitruros se caracterizan, en su mayoría, por tener poca estabilidad a altas temperaturas. Los nitruros de tantalio y de hafnio tienen teóricamente la más alta densidad, mientras que los nitruros de tungsteno tienen la densidad más baja (Bhushan, 1991).

El nitruro de boro cúbico (c-BN),  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN y CrN tienen muy alto calor específico comparado con los otros nitruros. Se ha observado que la conductividad térmica de los nitruros de metales de transición, se incrementa con la temperatura. El coeficiente de expansión térmica lineal es de moderado a bajo, excepto el de nitruro de silicio y el de cromo que lo tienen muy bajo. Por otra parte, el TiN posee uno de los mayores coeficientes de expansión entre dichos materiales.

El módulo de Young es moderado para el AlN, TiN, TaN y ZrN; y sus propiedades mecánicas son intermedias. Por otra parte, la microdureza de la mayoría de los nitruros es moderada; varía entre los 1000 y los 2000  $\text{Kg/mm}^2$ . El nitruro de boro es la excepción, tiene una dureza de únicamente  $\sim 200 \text{ Kg/mm}^2$  para la estructura hexagonal, mientras que para la estructura cúbica tiene la segunda dureza más alta que existe, superado sólo por el diamante.

Los nitruros tienen una resistencia intermedia a la oxidación, con excepción del nitruro de boro cúbico y el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que son resistentes a temperaturas superiores a 1500 °C. Los nitruros de Ti, Zr, Cr, Hf y Ta tienen moderada resistencia a la oxidación, mientras que los nitruros de V y Nb tienen una resistencia mecánica relativamente pobre. El AlN es atacado rápidamente por el vapor de agua. Casi todos los nitruros son estables en ambientes reductores y por supuesto en nitrógeno. En la tabla 1.1 se compara la dureza de los nitruros.

Nitruro	Técnica de Depósito	Dureza $\text{Kg/mm}^2$	Referencia
TiN	Espurreo Magnetrón	2500	Sproul, 1985
ZrN	Espurreo Magnetrón	2600	Sproul, 1983
ZrN	Chapeado Iónico	$3200 \pm 200$	Randhawa, 1988
c-BN	Evaporación reactiva activada	2000-2200	Chopra, 1985
c-BN	Chapeado Iónico	4000	Inagawa, 1987
HfN	Evaporación reactiva activada	2420	Bhushan, 1991
(Ti,Al)N	Chapeado Iónico	2200-2400	Knoket, 1987

Tabla 1.1 Dureza de los nitruros.

Los nitruros con mayor dureza tales como el nitruro de boro cúbico,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiN, ZrN, y HfN son los recubrimientos resistentes al desgaste más usados entre los nitruros. El nitruro de hafnio (HfN) es un candidato viable para muchas aplicaciones de resistencia al desgaste y para trabajar a altas temperaturas, debido a que su dureza a

temperaturas elevadas es mucho mayor que la del TiN y el TiC (Sproul, 1983). El HfN también presenta menor desgaste que el TiN, (Kramer, 1985). El Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tiene buenas propiedades mecánicas y buena resistencia química, lo cual lo hace interesante para las aplicaciones de resistencia al desgaste, además tiene aplicaciones como aislante eléctrico en la microelectrónica debido a que presenta buenas propiedades dieléctricas.

### *1.2.1 El nitruro de titanio como recubrimiento*

En la categoría de recubrimientos duros, que comprende desde los recubrimientos duros de carbón, los nitruros, los boruros, hasta los carburos de metales de transición y los silicatos, los recubrimientos de nitruro de titanio están entre los más estudiados y usados debido a sus propiedades mecánicas, tribológicas y su color dorado (Ramalingam, 1980), (Buhl, 1981), (Sproul 1985, 1996), (Matthews, 1985) (Valdova, 1988), (Thoman, 1994). Además puede ser usado como barrera de difusión (Ting, 1982). El TiN tiene estructura cúbica, densidad de 5.4 Kg/cm<sup>3</sup> (la misma que el Zinalco), un módulo de Young de 600 GPa, coeficiente de expansión térmica de  $9.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , temperatura de fusión de 2950 °C y una temperatura máxima de operación de 500 °C, puesto que a los 425 °C se vuelve fácilmente oxidable (Bhushan, 1991). El TiN es químicamente muy estable, es altamente resistente a la corrosión para ácidos fuertes y presenta bajo coeficiente de fricción y desgaste. Por lo anterior, estos recubrimientos son usados frecuentemente en herramientas de corte y otras superficies sometidas a deslizamientos. Además se ha encontrado que es biocompatible y se aplica para disminuir el rechazo de prótesis de aleaciones de cobalto (Brauner 1993). Así también, su color dorado, permite usarlo como recubrimiento decorativo, en cajas de relojes de pulsera, bolígrafos y armazones para lentes oftálmicos, entre otros objetos. Sin embargo, puede ser complicado lograr un tono exacto de color oro, que depende de la estequiometría y de los parámetros de depósito. Se ha observado que el cambio en la orientación preferencial (111) hacia una mezcla de (111) y (311) vuelve más amarillo el color de recubrimientos de TiN depositados por chapeado iónico (Perry, 1985). La dureza y el color de los recubrimientos de TiN son fuertemente dependientes de su composición y su fase; en la figura 1.1 se observa la relación de la dureza y el color del TiN con su estequiometría

Los recubrimientos de TiN son aplicados por una variedad de técnicas de procesos PVD tales como la evaporación reactiva activada, el chapeado iónico, espurreo reactivo o no reactivo DC o RF, espurreo con magnetrón y por procesos de depósito químico de vapores o CVD (por las siglas en ingles de Chemical Vapor Deposition) (Rebenne, 1994), (Almond, 1984), (Sundgren, 1986).



Los diferentes procesos de obtención ocasionan una gran dispersión en las microestructuras de los recubrimientos y por lo tanto en sus propiedades. También se ha intentado producir carbonitruros, oxicarbonitruros y borocarbonitruros de titanio para incrementar aún más la resistencia y la dureza.

El TiN se ganó su aceptación inicial gracias a que presentó una alta adhesión y resistencia al desgaste cuando se aplicó por técnicas CVD sobre carburos empleados en herramientas de corte. La alta adhesión se debe a que las elevadas temperaturas (700 a 1000 °C) de los procesos CVD provocan la difusión del material del recubrimiento dentro del sustrato. Estas temperaturas no dañan los carburos, pero si perjudican los aceros de alta velocidad, que pueden modificar sus propiedades mecánicas. Por ello, los procesos CVD no son muy útiles para recubrir aceros. Los procesos PVD de bajas temperaturas, como el chapeado iónico y el espurreo son utilizados por las empresas internacionales como Domer, Niagara, Cutter y Fette, entre otras, para recubrir herramientas de aceros de alta velocidad con TiN.

### *1.2.2 Recubrimientos de TiN aplicados por espurreo*

De los métodos PVD, el espurreo reactivo es la técnica más comúnmente usada para depositar el TiN. En ella el titanio es espurreado por medio de una descarga gaseosa de una mezcla Ar-N<sub>2</sub>, sobre un sustrato caliente (-450 °C). La morfología, la composición, la dureza, la adhesión y otras propiedades son fuertemente influenciadas por los parámetros utilizados durante el proceso. Münz y Hessberger midieron un incremento en la dureza de 1300 a 3500 Kg/mm<sup>2</sup> para recubrimientos de TiN depositados por espurreo con magnetrón cuando aumentaron la temperatura del sustrato de 100 a 600°C (Münz, 1981).

La gran variación en los valores de la dureza medida en recubrimientos se atribuye a los diferentes patrones de crecimiento y los tamaños de grano obtenidos con diferentes condiciones de depósito, lo cual se describirá en el capítulo IV. Además, la composición del recubrimiento tiene gran influencia en su dureza, ver figura 1.1. Para recubrimientos no estequiométricos donde N/Ti < 1, se pueden observar dos casos, ya sea que la dureza aumente por arriba del valor típico de 2200 kg/mm<sup>2</sup> y llegue hasta 3500 ± 500 kg/mm<sup>2</sup> o baje hasta un valor de 1500 ± 500 kg/mm<sup>2</sup>. Cuando N/Ti > 1, todos los resultados presentan un decremento en los valores de la dureza que pueden ser tan bajos como 340 kg/mm<sup>2</sup>.

La máxima dureza se obtiene para recubrimientos que casi son estequiométricos, es decir cuando N/Ti es, aproximadamente, igual a uno, pero ligeramente menor que uno (ver figura 1.1).

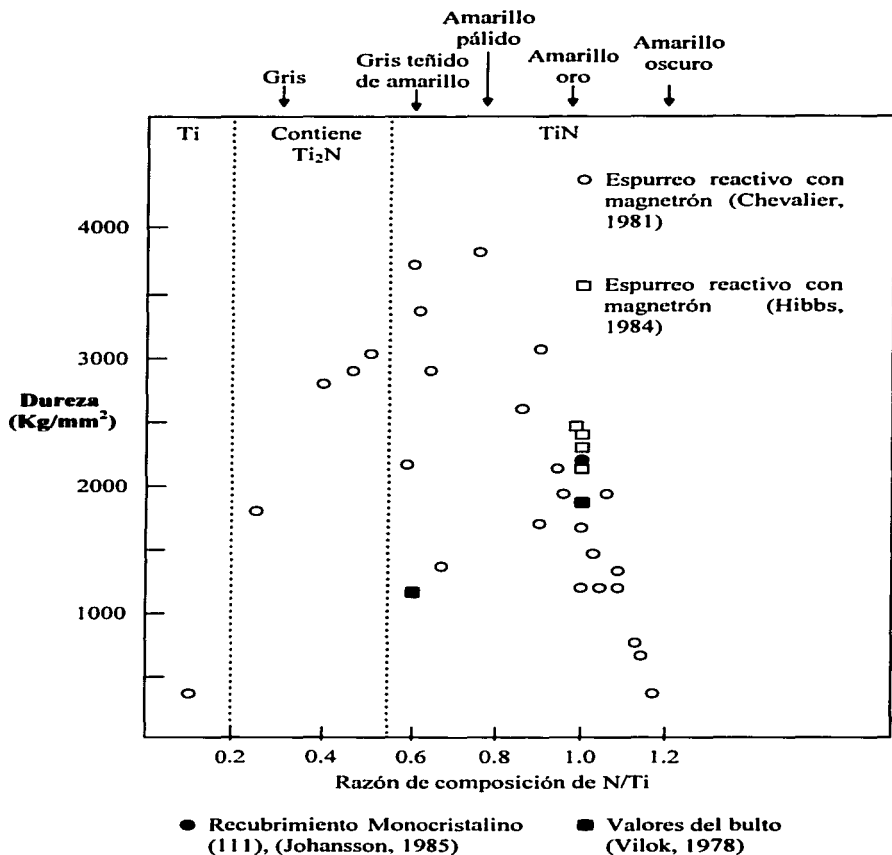


Figura 1.1 Efecto de la estequiometría en la dureza y el color de los recubrimientos de TiN depositados por espurreo (tabla adaptada con base en la de Sundgren, (1985).

Por otra parte también se ha observado que los recubrimientos con alta dureza son depositados a una tasa considerablemente mayor que la de aquellos con menor dureza, cuando son depositados a temperaturas del sustrato relativamente bajas de 120 °C (Flores, 1996), esto puede ocasionarse porque las partículas incidentes al blanco llegan con mayor energía cinética compensando así la disminución en la movilidad que les causa la baja temperatura. Toda esta información indica que los parámetros experimentales tienen un papel determinante en las propiedades de los recubrimientos, por ende, este tipo de estudios tienen una gran importancia.

### *1.2.3 EL TiN como recubrimiento anticorrosivo*

Como se mencionó anteriormente, el TiN posee una reactividad química muy baja; por eso, es un material muy interesante para usarlo como recubrimiento protector contra la corrosión. En estudios electroquímicos en soluciones acuosas de  $H_2SO_4$  (0.5 M),  $Na_2SO_4$  (0.5 M), y NaCl (0.51 M 30g/l), se ha logrado un incremento en la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables mediante la aplicación de capas de TiN y TiN/Ti observándose una mayor resistencia en las capas de TiN/Ti principalmente en las soluciones salinas y de ácido sulfúrico (Massiani, 1991). Por otra parte se han realizado estudios para medir la biocompatibilidad del TiN, observándose que mejora la aceptación de aleaciones de cobalto y titanio (Brauner, 1993). Lo anterior sugiere que el TiN puede utilizarse para incrementar la resistencia a la corrosión de la aleación Zinalco. El principal problema que tienen los recubrimientos de TiN depositados por espurreo para proteger un sustrato contra la corrosión, es la presencia de defectos. Se ha encontrado una correlación entre el grosor de los recubrimientos y su resistencia a la corrosión, lo cual indica que los defectos tienen un papel importante, debido a que permiten que la solución entre en contacto con el sustrato iniciándose la corrosión (Park, 1990). Para impedir que la solución alcance el sustrato se ha empleado una capa intermedia de titanio, disminuyendo el número de defectos y logrando así una mejoría en la resistencia a la corrosión (Massiani, 1992).

Por las propiedades antes mencionadas, los recubrimientos duros cerámicos tienen una buena perspectiva de aplicación, en diferentes campos que abarcan desde la disminución del desgaste, la fricción y la corrosión, hasta usos decorativos. Entre estos recubrimientos sobresalen los nitruros, por sus aplicaciones y las investigaciones realizadas sobre ellos. La posibilidad de obtener compuestos multicomponentes como

**los polinitruros permite mejorar algunas propiedades específicas de los recubrimientos según las necesidades, lo cual amplía el horizonte de aplicación de estos materiales.**

**Para seleccionar el recubrimiento que se debe aplicar sobre algún sustrato, deben analizarse las condiciones bajo las cuales operará la pieza recubierta y la mejor combinación de propiedades recubrimiento-sustrato, (Hillery,1986), (Holleck, 1986), (Hocking, 1993), (Stappen, 1993).**

## **CAPITULO II**

### **2. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS**

Se utilizan diferentes técnicas para sintetizar y depositar los recubrimientos en forma de película sobre diferentes sustratos, logrando una combinación de las propiedades del sustrato y la película. Entre las técnicas de depósito se encuentran, la aplicación desde la fase sólida, como el depósito por arco eléctrico y el método de flama, la aplicación desde la fase de vapor como el espurreo y la evaporación, y otros métodos tan variados como los electroquímicos y el sol-gel. Además existen varias técnicas para modificar la superficie de los materiales como el nitrurado, el aluminizado y la modificación por láser entre otros, (Folkes, 1994), (Bhushan, 1991).

En este capítulo se presentan las técnicas de evaporación y chapeado iónico que están entre las más usadas que emplean el depósito físico de vapores o PVD. El espurreo también forma parte de los procesos PVD, no obstante, se presenta en el siguiente capítulo para tratar por separado los fenómenos que suceden en el espurreo. Por otra parte, las técnicas CVD (Chemical Vapor Deposition) también son muy utilizadas, tienen capacidad y versatilidad para depositar recubrimientos de varios materiales y producen recubrimientos con muy alta adhesión al sustrato.

#### **2.1 El Depósito de Vapores y los Procesos PVD**

El depósito de vapores puede ser definido como la condensación de elementos o compuestos de la fase de vapor a la fase sólida.

En la literatura la clasificación detallada de los procesos de depósito usando vacío puede cambiar de acuerdo al clasificador. En la figura 2.1 se presenta una de estas clasificaciones.

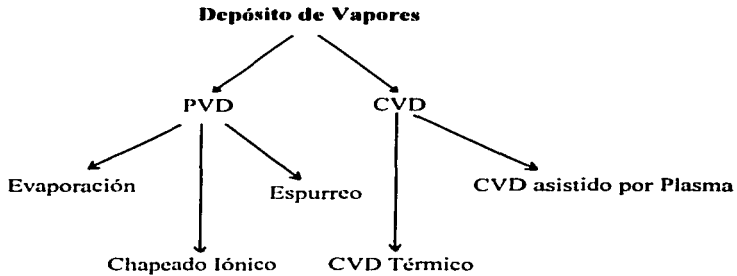


Figura 2.1 Técnicas de depósito de vapores para formar recubrimientos y películas delgadas.

En el proceso PVD, el material del recubrimiento es transportado hacia la superficie del sustrato tanto en forma de iones como de átomos y moléculas. Los procesos PVD se desarrollan a una temperatura relativamente baja; esto, los hace atractivos para depositar recubrimientos y películas sobre materiales que puedan sufrir daños al ser llevados a altas temperaturas, como es el caso del Zinalco, que sufre daños en su superficie a partir de los 250 °C, también los aceros de alta velocidad (HSS, High Speed Steel), pueden perder el temple a partir de los 400 °C. Su uso abarca una amplia variedad de aplicaciones que van desde las decorativas hasta las ramas de la ingeniería mecánica, química y nuclear; la microelectrónica y la medicina (Bunshah, 1994), (Rechberger, 1993).

## 2.2 Evaporación.

La evaporación se efectúa en una cámara de vacío donde la presión es usualmente  $10^{-5}$  mm Hg (Torr) o menor, calentando el material hasta la temperatura necesaria para evaporarlo a la presión de la cámara. Los átomos evaporados se condensan como película o recubrimiento sobre cualquier superficie disponible. El grosor de las películas puede variar desde angstroms hasta milímetros, según sean las necesidades.

En el proceso de evaporación, los metales y no metales generalmente se adhieren al sustrato únicamente por medio de las fuerzas de van der Waals. Si el recubrimiento y el sustrato son compatibles, se pueden obtener enlaces de tipo covalente, sin embargo, la fuerza del amarre depende principalmente de la limpieza del sustrato. Para mejorar la adhesión, el porta sustratos puede ser calentado, produciendo la difusión de la película en el sustrato.

La evaporación térmica del material que se quiere depositar como recubrimiento se obtiene por una amplia variedad de métodos físicos, como el calentamiento resistivo, radiativo, por láser, por arco eléctrico y por haz de electrones entre otros, (Chopra,1969), (Bhushan, 1991).

### **2.3 Chapeado Iónico.**

El chapeado iónico (Ion Plating) es un término genérico que se aplica al proceso de depósito de películas en el cual la superficie del sustrato está sujeta a un flujo de iones de alta energía capaces de causar un espurreo considerable antes y durante la formación de la película. El chapeado iónico se realiza generalmente en un sistema con una descarga de un gas inerte similar a la usada en el depósito por espurreo, excepto que al sustrato se le aplica un alto voltaje catódico. Antes de iniciar el depósito de la película, el sustrato es sometido al bombardeo iónico de un gas inerte por un tiempo suficiente para remover los contaminantes de la superficie (limpieza por espurreo). Después de que la superficie es limpiada por espurreo se inicia el depósito de la película sin interrumpir el bombardeo iónico. Para que se forme una película es necesario que la tasa de depósito sea mayor que la tasa de espurreo.

La técnica de Chapeado Iónico (Ion plating o Ion vapor deposition) fue reportada por primera vez en 1964 por Mattox (Mattox, 1973). En el chapeado iónico se usa la ionización parcial del vapor metálico para incrementar la adhesión del recubrimiento al sustrato. Mediante la polarización del sustrato se logra incrementar la energía cinética de los iones, los cuales se introducen al sustrato y se mezclan con él. En esta técnica de depósito la superficie del sustrato o la película en crecimiento, o ambas, son bombardeadas por partículas energéticas cuyo flujo produce mayor movilidad de las partículas y aumenta la región de la interfase.

El sistema básico de chapeado iónico emplea una cámara de vacío, dentro de ella, una fuente evaporadora de átomos y un gas inerte o cuando es necesario un gas reactivo. El depósito se realiza a presiones típicas de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  Torr. El material que será depositado es evaporado en forma similar a la evaporación ordinaria (evaporación por calentamiento con resistencias, cañón de electrones etc.,) pero el vapor pasa a

través de una descarga gaseosa y después al sustrato al cual se aplica un voltaje negativo (2 a 5 KV); de esta forma los átomos del vapor se ionizan al pasar por el plasma. La condensación del vapor se logra en el sustrato, que se encuentra sometido al bombardeo de los iones provenientes tanto del gas de trabajo que forma el plasma como de los átomos ionizados del vapor mismo. Generalmente el gas inerte es argón y sus iones pueden tener energías tan altas como 10 KeV. Mediante el uso de un gas reactivo se tiene el chapeado iónico reactivo que hace posible producir materiales tales como los carburos, nitruros, óxidos cerámicos y aun los boruros.

Al aplicar el alto voltaje negativo al sustrato se producen iones positivos que son acelerados hacia el sustrato. Por ello, en este proceso se genera una fuerte adhesión entre el sustrato y el recubrimiento, debido a los siguientes hechos:

- 1) Los átomos del gas inerte espurrean el sustrato limpiándolo y manteniéndolo así hasta que se deposita el recubrimiento
- 2) Provoca un alto flujo de energía hacia la superficie del sustrato elevando la temperatura superficial de éste lo suficiente para generar difusión y reacciones químicas sin necesidad de calentar todo el volumen.
- 3) Altera la estructura superficial y de la interfase al introducir una alta concentración de defectos, mezcla físicamente el material de la película y el sustrato, además influye en el crecimiento y la nucleación del recubrimiento en depósito.

## **2.4 Técnicas CVD**

El Depósito Químico de Vapores (CVD), también llamado CVD térmico es otra técnica ampliamente empleada, se usan diversas reacciones de sólidos y gases para producir el recubrimiento. Durante el depósito, usualmente, las reacciones son inducidas y mantenidas mediante el calentamiento del sustrato. Mediante una selección apropiada de las condiciones de depósito se controlan las propiedades del sistema (composite) recubrimiento-sustrato. Las reacciones químicas son usadas en muchos procesos para preparar películas a partir de vapores, como en el espurreo reactivo y la evaporación reactiva, no obstante, el CVD se define comunmente como un proceso donde los materiales iniciales son introducidos en forma gaseosa a un reactor, donde se obtiene un material sólido mediante reacciones químicas.

Existen diferentes formas de activar los procesos CVD como son:

**Activado térmicamente, TACVD (thermally activated CVD), Asistido por laser LCVD, (laser assisted CVD) y Activado con plasma, PACVD (plasma-activated CVD) entre otros.** También la presión a la que se realiza el proceso puede dar origen a otro acrónimo como el APCVD (Atmospheric pressure CVD).



Las reacciones del proceso CVD tienen lugar generalmente entre el intervalo de temperatura de 150 a 2200 °C, desde una presión de 0.5 Torr hasta la presión atmosférica de 760 Torr. Prácticamente cualquier gas o vapor puede ser usado como material base.

Técnica de Depósito	Ventajas	Desventajas
Evaporación reactiva directa	Simple, barata, con muy altas tasas de depósito, sin dispersión del gas.	Baja energía cinética, adhesión inadecuada, alta temperatura en el sustrato para obtener recubrimientos densos.
Evaporación reactiva activada	Altas tasas de depósito, variedad en la composición de los recubrimientos y control en su estequiometría, buena adhesión.	Alta temperatura del sustrato, el proceso se vuelve complicado al adicionar un electrodo extra.
Chapeado Iónico con descarga gaseosa	Adhesión excelente, interfase gradual, capacidad de recubrir formas complejas.	La polarización del sustrato hace el proceso de depósito más complejo comparado con el espurreo.
Espurreo con descarga gaseosa (Diodo)	Simple, relativamente fácil de fabricar, depósitos con grosor uniformes sobre grandes áreas.	La energía de las partículas que inciden en el sustrato es relativamente baja.
Espurreo con Magnetron	Muy altas tasas de depósito, baja presión y temperatura de depósito, escalable para la producción industrial.	Más complejo que el espurreo con diodo, erosión parcial del blanco.
Depósito Químico de Vapores (CVD)	Puede depositar una amplia variedad de materiales, excelente adhesión, control del tamaño de grano, recubrimientos uniformes.	Sustrato a alta temperatura, baja energía cinética de las partículas y costo relativamente alto de los materiales.
CVD asistido por plasma	Baja temperatura del sustrato comparada con el CVD, excelente adhesión debida a la alta energía cinética de las partículas incidentes al sustrato, altas tasas de depósito.	La adición del plasma lo hace más complejo que el CVD, difícil de depositar materiales puros.

**Tabla 2.1 Ventajas y desventajas de varias técnicas de depósito de vapores**

Una de las principales ventajas de los procesos CVD, es que, cuando se usan temperaturas lo suficientemente altas se pueden tener zonas de difusión que generan recubrimientos con excelente adhesión al sustrato. En la tabla 2.1 se comparan las ventajas y desventajas de algunas técnicas de depósito de vapores.

Analizando los diferentes procesos para producir películas a partir de la fase de vapor se puede encontrar el método adecuado para depositar el recubrimiento de interés sobre algún sustrato. Si lo que se requiere es obtener alta adhesión, se puede elegir el chapeado iónico o los procesos CVD. Por otra parte, para recubrir sustratos que no resistan altas temperaturas puede optarse por los procesos PVD como la evaporación o el espurreo.

## **CAPITULO III**

### **3. DEPÓSITO POR ESPURREO**

El proceso de depósito por espurreo está constituido por varios fenómenos, como son la formación y el sostenimiento de un plasma por medio de una descarga gaseosa, la interacción de iones del plasma con la superficie del blanco, la reacción entre el material desprendido del blanco y el gas reactivo, además de la condensación y crecimiento de la película en el sustrato, entre otros. En este capítulo se tratarán los tres primeros procesos y en el capítulo IV la condensación y el crecimiento de la película en el sustrato.

#### **3.1 Producción del espurreo**

El espurreo es un proceso donde el material a depositarse como recubrimiento es desprendido de una superficie sólida, mediante el intercambio de momento que se presenta cuando partículas con alta energía bombardean la superficie. Este fenómeno fue reportado por primera vez en 1852 por W.R. Grove quien observó depósitos metálicos sobre las paredes de vidrio, cuando estudiaba la conductividad de los gases (Stuart, 1983). Las partículas incidentes se componen de iones positivos y partículas neutras con alta energía cinética. Las partículas neutras se originan de iones positivos que fueron acelerados por el campo eléctrico y luego se recombinaron ganando electrones y neutralizándose pero manteniendo alta su energía cinética. Las partículas energéticas cargadas o neutras provienen del gas introducido a la cámara que puede ser inerte, reactivo o una mezcla de ambos. Entre los gases inertes, el argón es el más usado. Mientras que el gas reactivo depende del compuesto que quiera formarse al reaccionar con el material del blanco. El sustrato es colocado frente al blanco de tal

forma que reciba el flujo de átomos y permita su condensación para formar el recubrimiento.

El proceso de intercambio de momento entre las partículas incidentes y los átomos de la superficie del blanco, ocurre principalmente en una región que se extiende únicamente alrededor de 1 nm al interior de la superficie (Bhushan, 1991).

Entre los procesos usados para producir iones se encuentra la ionización por descarga gaseosa (glow-discharge). Para generar una descarga gaseosa, se coloca un blanco del material deseado dentro de una cámara, haciendo un prevacío entre  $10^{-7}$  y  $10^{-5}$  Torr, con el propósito de reducir los contaminantes adsorbidos. Luego, se introduce a la cámara el gas de trabajo. A una presión adecuada se aplica un voltaje negativo al blanco (de 0.5 a 5 KV), para que éste sea bombardeado por las partículas energéticas y se produzca el espurreo de sus átomos. Las presiones comunes en el proceso convencional con geometría de diodo plano están entre  $5 \times 10^{-3}$  y  $10^{-1}$  Torr.

El propósito de efectuar un alto vacío a la cámara antes de introducir los gases de trabajo y reactivo es evacuar los gases indeseables para reducir la contaminación de la superficie del sustrato durante el proceso de depósito. Para lograr una limpieza del sustrato a nivel atómico, se espurrea el sustrato dentro de la cámara al alto vacío y luego se inicia el depósito, evitando así que el sustrato se vuelva a contaminar. Aun con el alto vacío convencional ( $10^{-6}$  Torr) las superficies son expuestas a una constante interacción con átomos y moléculas que se quedan en el vacío residual, de tal forma que se pueden formar monocapas de contaminantes cada segundo, lo que generalmente perjudica la adhesión del recubrimiento al sustrato.

De acuerdo a la teoría cinética de los gases, la tasa de arribo a una superficie, de  $N$  moléculas por centímetro cuadrado por segundo, con peso molecular  $M$  a una temperatura  $T$  (K) y a una presión  $p$  (en Torr) está dada por

$$N = 2.89 \times 10^{22} p(MT)^{-1/2} \text{ moléculas cm}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Así, para una presión de  $10^{-6}$  Torr, la tasa de arribo de moléculas de nitrógeno a temperatura ambiente es de  $3 \times 10^{14}$  moléculas  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Una monocapa, de un metal típico tiene alrededor de  $10^{15}$  átomos por centímetro cuadrado, entonces, suponiendo

una probabilidad de adhesión de 100%, una monocapa de contaminantes se formaría en sólo tres segundos. Sin embargo, la formación de dicha capa depende de la naturaleza del sustrato y de la presencia de otros gases que pueden ser inertes, lo cual reduce el número de choques del nitrógeno .

### **3.2 El Mecanismo de espurreo**

El proceso de espurreo puede ser cuantificado en términos de la eficiencia de espurreo  $S$  que se define como la razón entre los iones incidentes a la superficie y los átomos expulsados del blanco.

Experimentalmente se ha observado el siguiente comportamiento de la eficiencia de espurreo  $S$ :

- Se incrementa con la energía de las partículas
- Se incrementa con el aumento en el flujo de las partículas
- Se incrementa con la masa de las partículas incidentes
- Es máxima a un ángulo de impacto de alrededor de  $70^\circ$  a la normal de la superficie.

Además, la eficiencia de espurreo tiene una pequeña dependencia de la temperatura del blanco. Se ha estimado que solamente alrededor del 1% de la energía que incide en la superficie del blanco al ser bombardeado, produce la expulsión de átomos, mientras que alrededor del 75% causa el calentamiento del blanco y el resto se asocia con la emisión de electrones secundarios del blanco, (Maissiel, 1970).

Para estudiar el proceso de intercambio de momento durante el espurreo, considérese una partícula de masa  $M_i$  y velocidad  $V_i$  que choca en el centro de una partícula del blanco de masa  $M_t$  , que está inicialmente en reposo ( $V_t = 0$ ), como se presenta en la figura 3.1.

El momento transmitido a la partícula del blanco la impulsa hacia el interior de éste. Entonces, la expulsión por espurreo de una partícula de la superficie del blanco requiere de una serie de colisiones para que un componente del vector del momento inicial pueda cambiar más de  $90^\circ$ , ver la figura 3.1. Cuando una colisión se realiza en

una línea dirigida al centro del átomo, la fracción de energía cinética de la partícula incidente que transfiere a la partícula del blanco esta dada por,

$$\epsilon = 4M_i M_t / (M_i + M_t)^2 .$$

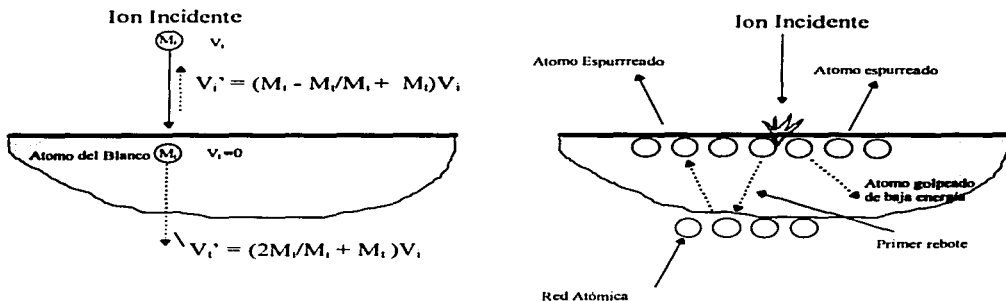


Figura 3.1 Representación esquemática del proceso de intercambio de momento que ocurre durante el espurreo.

Si suponemos la incidencia perpendicular de un arreglo al azar de átomos que chocan con una superficie plana la eficiencia de espurreo  $S$  está dada por, (Thornton, 1982),

$$S = (\text{constante}) \epsilon (E/U) \alpha (M_t / M_i)$$

el término  $\alpha (M_t / M_i)$  es una función casi lineal de  $M_t / M_i$ ,  $E$  es la energía cinética de la partícula incidente,  $U$  es el calor de sublimación del material del blanco.

La tasa de espurreo  $W$  o sea la erosión generada en el blanco por unidad de área está dada por (Thornton, 1973),

$$W = 6.23 JSMA/\rho \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$$

donde  $J$  = densidad de corriente iónica, en  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

$S$  = eficiencia de espurreo en átomos por ion

$M_A$  = peso atómico del material del blanco, en gramos

$\rho$  = densidad del material del blanco en  $\text{gr}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Generalmente la tasa de depósito en el sustrato es igual a  $W$ , especialmente para cátodos planos.

### **3.3 La descarga gaseosa en el espurreo**

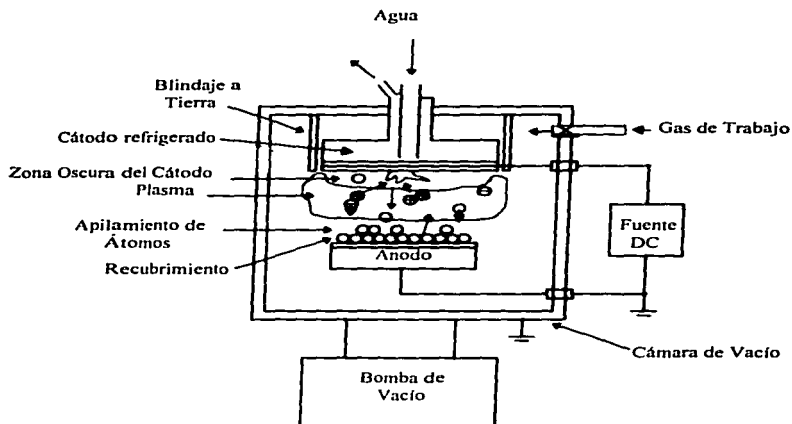
#### **3.3.1 Arreglo diodo**

El arreglo más simple para generar un espurreo auto sostenido, es el diodo, que consiste en dos electrodos planos con diámetros entre 2 y 30 cm, los cuales son colocados uno frente al otro, separados entre 5 y 10 cm, como se muestra en la figura 3.2. Aunque el sistema de espurreo funciona con corriente alterna existe una fuente de corriente directa que es la que proporciona la corriente a los electrodos. En este trabajo solo se describe la descarga gaseosa operada en modo DC.

El blanco, un disco del material del recubrimiento, se suelda o se pega con pasta de plata a una placa disipadora del calor y conductora de la corriente eléctrica, esto constituye un electrodo (cátodo), que es enfriado por agua. El sustrato o espécimen se coloca en el otro electrodo (ánodo), ambos electrodos están dentro de la cámara de vacío. Entonces se introduce un gas para proporcionar un medio donde la descarga gaseosa pueda ser iniciada y mantenida. El cátodo es conectado a una fuente de potencia que le proporciona un voltaje que puede variar entre -500V y -5 KV según sea necesario.

Al aplicar el voltaje se inicia la descarga, los iones positivos del plasma chocan en la superficie del blanco con la suficiente energía para espurrear sus átomos. El sustrato debe estar colocado de tal forma que intercepte los átomos espurreados, los cuales chocan varias veces (debido a la presión relativamente alta) con átomos del gas

de trabajo antes de alcanzar el sustrato donde se condensarán para formar el material del recubrimiento. En el modo DC los sustratos conductores pueden aterrizarse o aplicárseles un voltaje. En el arreglo diodo es necesario mantener una presión de trabajo relativamente alta entre 5 a 100 mTorr, mientras que las densidades de corriente son bajas ( $\sim 1 \text{ mAcm}^{-2}$ ).



**Figura 3.2** Representación esquemática de un sistema para producir espurreo con una descarga gaseosa de diodo operada en modo DC.

### 3.3.2 Descarga gaseosa normal

En la *descarga gaseosa* generada en un diodo plano se producen zonas luminosas y espacios oscuros como se presenta en la figura 3.3, donde se muestra además la variación del voltaje y la intensidad del campo eléctrico en las distintas



regiones entre el cátodo y el ánodo. La luz emitida en las zonas luminosas tiene un color característico que depende del gas y presión empleadas.

Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados en la gran caída de potencial de las vecindades de éste, es aquí donde los electrones alcanzan una energía que corresponde al máximo de la función de excitación de las moléculas del gas.

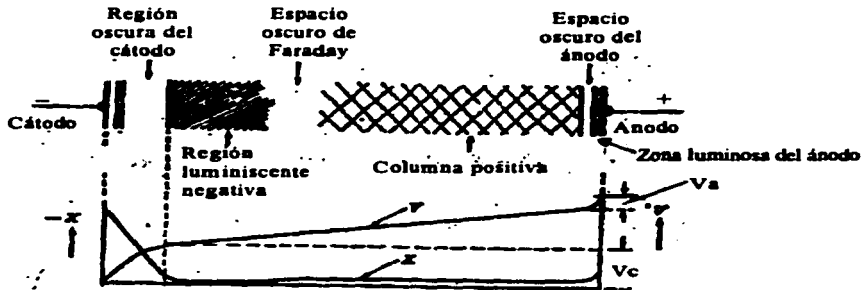


Figura 3.3 Zonas luminosas y espacios oscuros de una descarga gaseosa DC, potencial  $V$ , e intensidad de campo eléctrico  $X$  entre los electrodos. ( $V_a$  = caída del ánodo,  $V_c$  = caída del cátodo).

En la *región oscura del cátodo*, la energía de los electrones excede el valor máximo de la función de excitación de las moléculas. La alta energía de los electrones reduce la probabilidad de colisión entre ellos y las moléculas. En consecuencia se tiene poca luminiscencia.

En la *región luminiscente negativa*, la intensidad del campo eléctrico disminuye debido al incremento de la densidad de electrones. Si el campo eléctrico es menor la

fuerza que ejerce sobre cada electrón es menor. En consecuencia en esta región la energía de los electrones es menor, con ello su energía alcanza un valor adecuado para excitar las moléculas. En esta zona se tiene la mayor probabilidad de excitación. Las moléculas excitadas vuelven a su estado de menor energía emitiendo la energía de excitación en forma de luz. Después de esta zona, la energía de los electrones disminuye tanto que no es suficiente para excitar las moléculas, disminuyendo en consecuencia la cantidad de luz emitida; este es el llamado *espacio oscuro de Faraday*.

En la *columna positiva* la intensidad del campo eléctrico es uniforme o casi constante y las densidades de los electrones y los iones son similares una a la otra. La ionización de las moléculas es causada por colisiones entre ellas y los electrones. Cerca del ánodo los electrones son atraídos y acelerados mientras que los iones son repelidos. Los electrones acelerados excitan las moléculas del gas, provocando que el ánodo sea cubierto por un resplandor llamado *zona luminosa del ánodo*. El espacio oscuro de Faraday y la columna positiva son considerados como regiones casi libres del campo eléctrico que poseen concentraciones semejantes de iones y electrones. Por estas características, en la descarga gaseosa normal, la columna positiva es la región que más adecuadamente representa un plasma. Cuando los dos electrodos que forman el diodo, se acercan, la columna positiva se encoge, mientras que la longitud del espacio oscuro del cátodo y la región de la descarga negativa permanece constante.

### 3.3.3 Descarga gaseosa normal y anormal

La descarga gaseosa empleada en el depósito por espurreo, es de la forma llamada *descarga gaseosa anormal*. La corriente es transportada por iones positivos que salen de la región del plasma hacia las vecindades del cátodo con voltaje negativo y por electrones que van de la región del plasma hacia el ánodo. Una condición para mantener la descarga es que en el plasma exista una adecuada generación de iones y electrones.

La relación corriente voltaje en el proceso de descarga gaseosa está caracterizada por diferentes comportamientos como se muestra en la figura 3.4; esto da origen a cinco formas de descarga que van desde la subnormal hasta el arco. En la descarga gaseosa normal la caída de voltaje de la región cercana al cátodo y la

densidad de corriente del cátodo permanecen constantes aun si la corriente es variada en algunos ordenes de magnitud. La corriente se varia porque se cambia el área del cátodo que emite electrones secundarios. La caída de voltaje en la región cerca del cátodo es llamada la *caída normal del cátodo*, cuyo valor resulta afectado únicamente por el tipo de gas y el material del cátodo.

Una vez que la descarga cubre la totalidad de la superficie del cátodo, para seguir incrementando la corriente se requiere un incremento en la densidad de corriente. Este incremento se logra con un aumento en el voltaje aplicado que incrementa la caída de voltaje del cátodo, lo que genera un aumento en el número de electrones producidos por la ionización de las moléculas del gas, que además aumenta el número de iones. Un mayor crecimiento en la potencia produce incrementos del voltaje y la corriente, llegando a la región conocida como descarga anormal. Esta forma de descarga es usada para el depósito de películas delgadas y recubrimientos debido a que en esta región del plasma el número de iones incidentes al cátodo así como sus energías con que inciden son controlados por el voltaje aplicado al plasma. Sin embargo, si se sigue incrementando la corriente, se induce la descarga hacia la descarga en forma de arco, no sin antes pasar por una zona de transición; la cual se caracteriza por presentar una histéresis que se observa desde la transición de la descarga gaseosa al arco.

En el dispositivo diodo, los sustratos generalmente están en contacto con el plasma. Entonces, aunque estén eléctricamente aislados, son bombardeados por los iones del plasma que tienen energías cinéticas de alrededor de 5 a 30 eV. Además están sujetos al bombardeo de electrones de alta energía (100 a 1000 eV) emitidos por el cátodo. Estos electrones son la principal fuente de calentamiento del sustrato y pueden causar daños en sustratos térmicamente sensibles, dado que la temperatura de los sustratos puede alcanzar los 300 °C o más.

El dispositivo diodo es ampliamente utilizado a pesar de tener bajas tasas de depósito (20 a 200 nm/min), de calentar el sustrato y de cubrir áreas de depósito relativamente bajas. El motivo es su simplicidad y la relativa facilidad para fabricar un blanco plano de una amplia variedad de materiales y obtener películas con alta uniformidad en el grosor.

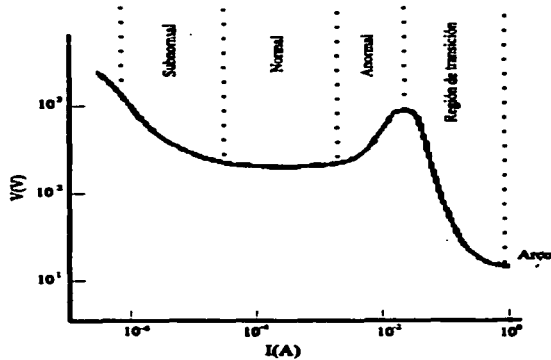


Figura 3.4 Relación entre la corriente y el voltaje en una descarga gaseosa.

Una técnica que permite incrementar la tasa de depósito es el arreglo triodo, que consiste en agregar una fuente de electrones al arreglo diodo, esta fuente puede ser un filamento caliente. Con esta técnica se alcanzan altas tasas de depósito, pero se tienen los inconvenientes de su complejidad, su vulnerabilidad y la limitación de la corta vida del filamento.

### 3.4 El plasma

Un plasma es un conjunto de partículas, constituido por electrones, iones, moléculas excitadas y especies neutras; en algunos casos un gas parcialmente ionizado puede ser considerado como un plasma.

La materia que vemos en nuestra vida diaria normalmente está en la fase sólida, líquida o gaseosa. Sin embargo existe otro estado de la materia llamado plasma, en este estado se encuentra el gas conductor de la electricidad de un tubo fluorescente o el gas de un anuncio de neón. Por otra parte, todas las estrellas, incluyendo el sol, están formadas por plasmas de alta temperatura. La materia interestelar y las nebulosas también se encuentran en este estado de plasma. Por ello, podemos decir que la mayor parte del universo está en estado de plasma.

Para generar un plasma en el laboratorio se usa generalmente una descarga eléctrica. Para ello se utiliza una cámara de vacío en la cual se instalan dos electrodos, evacuándola a una presión entre 0.1 y 1 Torr, se inyecta un gas y se aplica un voltaje entre los dos electrodos para ionizar el gas y formar el plasma.

### 3.4.1 Las temperaturas en el plasma

Las velocidades de los electrones o moléculas de un gas que se mueven al azar pueden ser descritas por una distribución de Maxwell cuando el sistema está en equilibrio térmico. La relación entre la energía cinética promedio  $\bar{E}$  y el cuadrado de la velocidad promedio  $v$ , es

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m v_r^2 = \frac{3}{2} kT$$

donde  $m$  es la masa de las partículas,  $k$  es la constante de Boltzmann, y  $T$  la temperatura. En un plasma, la energía cinética promedio de los electrones, los iones y las moléculas excitadas es diferente, en contraste con un gas molecular, donde las partículas tienen una misma energía cinética promedio. Por lo anterior, la temperatura de un plasma se describe de acuerdo a la temperatura de sus respectivas partículas: la temperatura electrónica  $T_e$ , la iónica  $T_i$  y la del gas  $T_g$ . Además, como a su vez las moléculas del gas tienen estructura interna propia, la energía  $\epsilon$  del sistema está dada por

$$\epsilon = \epsilon_{\text{trans}} + \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}} + \epsilon_{\text{elec}},$$

donde  $\epsilon_{\text{trans}}$ ,  $\epsilon_{\text{rot}}$ ,  $\epsilon_{\text{vib}}$ ,  $\epsilon_{\text{elec}}$ , representan las energías de translación, rotación, vibración y del estado electrónico respectivamente. En el caso de moléculas de gases monoatómicos como, las de Ar y He; la energía de translación representa la energía cinética. Sin embargo, para moléculas diatómicas como las de  $N_2$  y  $O_2$  ó moléculas poliatómicas como las de  $CH_4$  y  $NH_3$  las energías de rotación y vibración también deben considerarse. La cantidad que resulta de restar la energía de translación  $\epsilon_{\text{trans}}$  a la energía total  $\epsilon$  es llamada la *energía interna*. Cuando el sistema está en equilibrio térmico, la distribución de las energías internas de las partículas del gas en un ensemble, puede ser descrita por la ley de distribución de Boltzmann, es decir por,

$$n_i = N g_i e^{-\epsilon_i/kT} / \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

donde  $n_i$  es el número de partículas en el nivel de energía  $\epsilon_i$ ,  $N$  es el número total de partículas y  $g_i$  el peso estadístico. Para el caso de moléculas las energías de rotación, vibración y los estados electrónicos son descritas en términos de la *temperatura rotacional*  $T_r$ , la *temperatura vibracional*  $T_v$ , y la *temperatura electrónica*  $T_{elec}$ . Por otra parte, la energía de los electrones es descrita únicamente por  $T_e$  debido a que los electrones no presentan estructura interna como ocurre con las moléculas. Así, la energía de un plasma puede ser representada usando varias temperaturas siendo normalmente cada una de ellas diferentes. Entonces, el equilibrio térmico no es aplicable entre las partículas de un plasma o entre los estados de energía de una misma partícula. Esto indica que los electrones y los iones pueden ser considerados con distribuciones de Maxwell separadas caracterizadas por diferentes temperaturas  $T_e$  de los electrones y  $T_i$  de los iones, aunque esta suposición no es siempre adecuada para todas las condiciones experimentales. Los electrones y los iones están en equilibrio térmico por separado. Los iones y los átomos neutros del gas tienen energías bajas que corresponden a una temperatura de algunos cientos de grados. Mientras que los electrones son mucho más energéticos y pueden tener una “temperatura” de algunos electronvoltios, equivalentes a varias decenas de miles de Kelvin.

### 3.4.2 Grado de ionización del plasma

Generalmente las partículas con carga positiva de un plasma son los iones, y los electrones son las partículas con carga negativa, excepto en plasmas que contienen gases con gran afinidad electrónica como el  $O_2$ , que puede ganar electrones y producir iones con carga negativa.

El grado de ionización de un plasma como el usado en el espurreo, es típicamente de solo 0.01%, por ende, este tipo de plasmas están constituidos principalmente por especies neutras (Venugopalan, 1985).

Para un plasma compuesto por varios tipos de iones a densidades  $n_{i1}$ ,  $n_{i2}$ ,  $n_{i3}$ ,... y una *densidad de electrones*  $n_e$ , la relación,

$$n_e = n_{i1} + n_{i2} + n_{i3} + \dots = n$$

debe ser satisfecha para la totalidad del plasma, lo cual muestra la neutralidad eléctrica del mismo. En el estado de equilibrio un plasma es macroscópicamente neutro, conociéndose a  $n$  como la densidad del plasma.

Los electrones son los principales transportadores de carga en un plasma. Gracias a su pequeña masa, responden al campo eléctrico mucho más rápido que los iones pesados. Para muchos cálculos con plasmas es común suponer que los iones están virtualmente inmóviles, considerando únicamente el movimiento de los electrones. Esto no implica que el movimiento de los iones sea despreciable. En la técnica de espurreo con magnetrón se llega a controlar en cierto grado el movimiento de los iones mediante la aplicación de campos magnéticos externos con lo cual se controla el bombardeo que sufre el sustrato, (Window, 1986).

Los plasmas son conductivos, en consecuencia pueden responder a cambios locales del potencial. La distancia en la cual un pequeño potencial puede perturbar un plasma es la longitud de Debye.

La longitud de Debye es un importante parámetro físico de un plasma. Si un objeto cargado negativamente se introduce en un plasma, lo envuelve una nube de iones, en cambio si está cargado positivamente lo rodea una nube de electrones. Fuera de esa nube, no existe un campo eléctrico proveniente del objeto. Este fenómeno es llamado el blindaje de Debye y la nube es conocida como la *cobertura*. La longitud de Debye determina el grosor de esta cobertura, donde el blindaje es casi completo. Solamente los alrededores de la cobertura pueden mantenerse eléctricamente neutros. Por esta razón, un sistema con dimensiones del orden de la longitud de Debye, que contenga un gas ionizado y un objeto cargado, no es considerado como un plasma, por no ser macroscópicamente neutro.

La condición de neutralidad en una descarga gaseosa se cumple cuando su tamaño es mucho mayor que la longitud de Debye  $\lambda_D$  que se define como,

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e}{4\pi n e^2}}$$

Este es uno de los principales criterios para que un gas ionizado sea considerado como un plasma. En el caso de una descarga gaseosa, estos parámetros presentan los siguientes valores:  $n = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  y  $kT_e = 1\text{eV}$ ; entonces se obtiene  $\lambda_D = 7 \times 10^{-3} \text{ cm}$ , que es significativamente menor que las dimensiones del tubo de descarga típico. En consecuencia, la descarga gaseosa puede ser considerada neutra y como tal ser analizada como un plasma.

### 3.5 Reacciones en el plasma

En un plasma los electrones adquieren energía del campo eléctrico y chocan con las moléculas del gas. Las colisiones con los electrones causan la excitación y la ionización de dichas moléculas. Las moléculas y los iones excitados pueden producir varios tipos de reacciones en el plasma.

La probabilidad de que se presente cada una de las diferentes reacciones está en función de su sección transversal de reacción, y del número de colisiones que sufran las partículas, tanto la sección de reacción como el número de colisiones están en función de la energía. Por otra parte, el número de colisiones que sufren las partículas por unidad de volumen, está determinado por las densidades de ellas, por su velocidad relativa promedio y su sección transversal de colisión. La sección transversal de reacción puede ser definida al medir la proporción entre la intensidad inicial y la intensidad final de un haz de partículas al penetrar una distancia  $x$  a través de un medio de cierta densidad  $n_2$ .

Cuando se conoce la sección transversal de reacción  $\sigma_r(\epsilon)$  de una excitación, una disociación o una ionización; se puede calcular la tasa macroscópica de reacción mediante una combinación de  $\sigma_r(\epsilon)$  con la función de distribución de energías de los electrones  $f(\epsilon)$ . Combinando además la velocidad del movimiento al azar de los electrones  $v_e(\epsilon)$ , la densidad de electrones  $N_e$  y la densidad de partículas del gas  $N_g$  la tasa de reacción por unidad de volumen está dada por, (Konuma, 1992)

$$dN_e/dt = N_e N_g \int_0^{\infty} \sigma_r(\epsilon) v_e(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon.$$



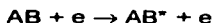
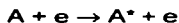
### 3.5.1 Ionización y excitación

Cuando un átomo o una molécula reciben energía, se incrementa tanto su energía de translación como su energía interna, esta última a través de una transición a un estado más energético. Este proceso se llama excitación. Si la energía ganada es suficiente, los electrones más débilmente unidos, son removidos del átomo, este proceso se llama ionización y la energía mínima para realizarlo se conoce como energía de ionización. Cuando esta energía se mide en eV se le da el nombre de potencial de ionización. Para átomos que tienen dos o más electrones existen potenciales para la segunda, tercera, etc., ionización. En la tabla 3.1 se presentan los valores de los potenciales de ionización para algunos átomos.

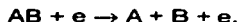
#### *Ionización y excitación por colisión de un electrón*

Los procesos más importantes en la ionización y excitación de átomos y moléculas en un plasma se realizan mediante la colisión con un electrón. Se sabe que pueden ocurrir las siguientes reacciones cuando se tiene una colisión de un átomo o molécula con un electrón,

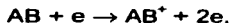
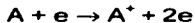
##### 1) *Excitación*



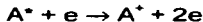
##### 2) *Disociación*



##### 3) *Ionización directa*



##### 4) *Ionización cumulativa*



##### 5) *Ionización disociativa*



donde A y B son átomos, e un electrón, A<sup>+</sup> y B<sup>+</sup> son iones, A\* y AB\* son átomos y moléculas excitadas respectivamente, y AB una molécula.

Atomo	Número de ionizaciones				
	1	2	3	4	5
N	14.523	29.601	47.887	77.471	97.888
Ar	15.759	27.629	40.74	59.81	75.02
O	13.618	35.116	54.934	77.412	113.896
He	24.586	54.416			
H	13.598				

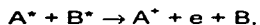
Tabla 3.1 Potenciales de ionización en eV para algunos átomos (Konuma 1992).

*Ionizaciones y excitaciones ocasionadas por iones energéticos y partículas neutras*

a) Ionización Térmica

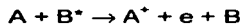
Cuando un gas alcanza altas temperaturas, la energía cinética de los átomos y moléculas neutras es tan alta que causa ionización por colisión. Este proceso es importante en plasmas producidos por arco.

b) Ionización por colisión entre partículas excitadas,



no es un proceso de ionización importante para descargas gaseosas autosostenidas, se vuelve importante cuando la temperatura de los electrones es baja.

c) Ionización "Penning",



Este proceso de ionización se presenta por la colisión entre partículas excitadas en estados metaestables con partículas neutras que tienen una baja energía de ionización menor que la energía de excitación de la partícula metaestable. Durante el depósito por espurreo, se observan iones metálicos del material del blanco cuya producción se asocia con procesos de ionización "Penning" inducidos por los átomos excitados del gas noble.

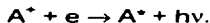
La ionización "Penning" es importante en los regímenes de presión donde el camino libre medio es grande, es decir para presiones menores que 10 mTorr.

### 3.5.2 Procesos de recombinación

En el plasma pueden ocurrir otros procesos donde no se presente una colisión de un electrón con un átomo o molécula; como es el caso de la ionización por una colisión entre dos átomos excitados o una recombinación entre iones, o entre un ion y un electrón, donde se produce un fotón, dando origen al nombre de descarga luminiscente como se conoce este tipo de plasmas.

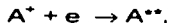
#### *Recombinación Ion-Electrón*

##### 1) Recombinación radiativa



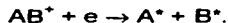
El coeficiente del proceso de recombinación radiativa está entre  $10^{-10}$  y  $10^{-13}$  cm<sup>3</sup>/s.

##### 2) Recombinación dielectrónica



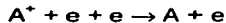
El coeficiente de recombinación dielectrónica es pequeño, está por abajo de  $10^{-12}$  cm<sup>3</sup>/s.

##### 3) Recombinación Disociativa



El coeficiente de recombinación disociativa ha sido determinado para algunos gases y su valor ha sido grande, está entre  $10^{-6}$  y  $10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/s.

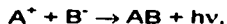
##### 4) Recombinación de tres cuerpos



En el último caso la tasa de reacción depende de la presión y de la temperatura, es proporcional a  $p(kT_e/e)^{-5/2}$ , donde p es el valor de la presión en Torr, para temperatura ambiente el coeficiente es de sólo  $10^{-11}$  p·cm<sup>3</sup>/s.

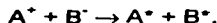
### ***Recombinación Ion-Ion***

#### **1) Recombinación radiativa**



su coeficiente es de  $10^{-14}$  cm<sup>3</sup>/s, que resulta muy pequeño comparado con otros.

#### **2) Neutralización mutua**



su coeficiente está entre  $10^{-8}$  a  $10^{-7}$  cm<sup>3</sup>/s a temperatura ambiente.

#### **3) Recombinación de tres cuerpos**



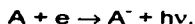
su coeficiente está entre  $10^{-7}$  a  $10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/s.

### ***3.5.3 Reacciones Ion-Molécula y reacciones que involucran iones negativos***

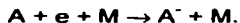
#### ***Acoplamiento y desacoplamiento***

Si en un gas un electrón choca con una molécula neutra, el electrón puede ser capturado por la molécula, formándose un ion negativo. El proceso es llamado agregación o acoplamiento (*Attachment*) depende del tipo de gas y de la energía de los electrones. El proceso inverso es llamado desacoplamiento. Los procesos de acoplamiento pueden clasificarse de la siguiente manera,

#### **1) Acoplamiento radiativo**



#### **2) Acoplamiento de tres cuerpos**



#### **3) Acoplamiento por colisiones**



donde AB<sup>-</sup> es una molécula ionizada.

#### **4) Acoplamiento disociativo**



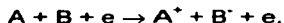
#### **5) Acoplamiento dielectrónico**



6) **Transferencia electrónica**

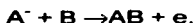


7) **Producción de un par de iones**

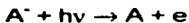


Los iones negativos producidos en estos procesos vuelven a ser átomos o moléculas neutras después de algunos procesos de desacoplamiento como los siguientes:

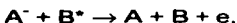
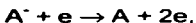
1) **Desacoplamiento asociativo**



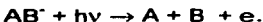
2) **Fotodesacoplamiento**



3) **Desacoplamiento por colisión**



4) **Fotodesacoplamiento disociativo**



La posibilidad de que se produzca un ion negativo por estos procesos puede obtenerse por medio de la afinidad electrónica. Una mayor afinidad electrónica facilita la formación de un ion negativo. La afinidad electrónica para los átomos de N es de -0.07 eV para el O es de 1.465 eV y para las moléculas de N<sub>2</sub> es de -1.9 eV, y para O<sub>2</sub> es de 0.43 eV.

*Reacciones ion-molécula*

Las reacciones ion molécula es un proceso por el cual un ion reacciona con un átomo o una molécula neutra. El proceso de reacción es en conjunto eléctricamente neutro (sin electrones libres); sin embargo, la composición de la carga de los iones y las

moléculas cambia. Aunque estas reacciones son un proceso importante en plasmas de baja temperatura que usan gases reactivos, no están bien entendidas debido a la variedad de procesos de reacción y a su complejidad. Las reacciones ion-molécula pueden ser clasificados de acuerdo a los siguientes modos de reacción:

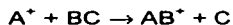
1) Transferencia de carga



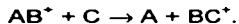
2) Agrupamiento (Clustering)



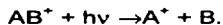
3) Intercambio Ion-átomo



4) Reemplazo (switching)



5) Fotodisociación



Las tasas de reacción ion-molécula en un gas se sabe que son varios órdenes de magnitud mayor que las que se presentan entre moléculas neutras. Esto se explica por el hecho que, la carga del ion induce un dipolo en la molécula cuando se aproxima a ella. El radio de captura, que es la sección transversal de colisión se vuelve mayor en comparación con una colisión equivalente entre partículas neutras. En moléculas que no tienen momento dipolar permanente la sección transversal de colisión depende de la velocidad relativa entre ellas y el ion, de su polarizabilidad, de la carga del ion, y de la masa reducida del sistema de reacción.

Las reacciones en el plasma determinan el tipo de partículas que inciden sobre el sustrato, para tener control sobre ellas es necesario conocer como son alteradas estas reacciones al modificar los parámetros de depósito como la presión, voltaje y composición de los gases entre otros.

### **3.6 Espurreo magnetrón**

#### **3.6.1 El campo magnético en el espurreo magnetrón.**

Los plasmas son moderadamente conductivos, por ello, son perturbados débilmente al aplicarles un campo eléctrico (Rossmagel, 1991, 1991a). Por el contrario al

someterlos a un campo magnético puede tener efectos significativos. Una carga que se mueve en un campo magnético está sujeta a una fuerza dada por,

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$$

donde  $q$  es la carga de la partícula,  $\vec{v}$  es la velocidad y  $\vec{B}$  es el campo magnético. Cuando una partícula cargada se mueve a cierto ángulo de un campo magnético, esta fuerza la obliga a describir una trayectoria en forma de círculo. El tamaño de la órbita puede encontrarse de la ecuación del campo magnético y de las fuerzas centripetas,

$$r = mv_{\perp} / qB$$

donde  $r$  es el radio de la órbita,  $m$  es la masa de la partícula y  $v_{\perp}$  es la componente de la velocidad perpendicular al campo magnético, ver figura 3.5.

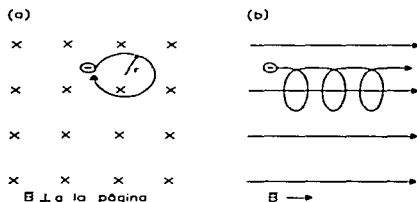


Figura 3.5 Movimiento de un electrón en un campo magnético con orientación perpendicular a la página, (a) visto de frente, (b) visto de lado.

La componente paralela al campo magnético no es afectada y por lo tanto la trayectoria que describe la partícula cargada es una hélice, la ecuación para el radio de la órbita, también se puede escribir en términos de la energía cinética de la partícula,  $E_c$ ,

$$r = \frac{\sqrt{2mE_c}}{qB}$$

En esta relación se observa que para un campo magnético dado, la partícula puede tener órbitas grandes tanto por tener alta energía cinética o una gran masa. Para hacer un cálculo de un caso particular se puede considerar un electrón y un ion de argón, ambos con  $E_c$  de 50 eV. Si el campo magnético tiene una intensidad de 500G, el radio de la órbita del electrón es de 0.34 mm, mientras que el radio de la órbita del ion es de 47 cm. En la mayoría de los procesos de plasmas, las dimensiones del sistema son mucho mayores que la órbita del electrón mientras que la órbita de los iones es generalmente mayor que la cámara y por lo mismo es ignorada.

Un caso especial de movimiento de partículas cargadas se presenta cuando estas se mueven bajo la influencia combinada tanto de un campo eléctrico como de un campo magnético, especialmente si estos campos son perpendiculares entre si. Esta situación se presenta en la figura 3.6.

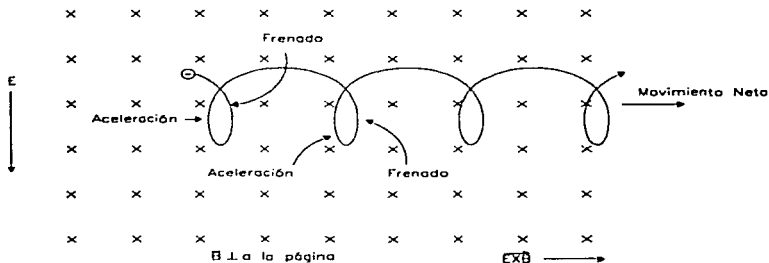


Figura 3.6 Un electrón que se mueve bajo la influencia de los campos eléctrico y magnético.

Existe un campo eléctrico orientado verticalmente y un campo magnético normal tanto al campo eléctrico como a la página. Sin la presencia del campo eléctrico, la partícula continuaría su órbita en el plano de la página. Cuando se aplica el campo eléctrico, el electrón experimenta una fuerza constante en este caso orientada hacia la



parte superior de la página. Esta fuerza afecta el movimiento orbital que produciría el campo magnético solo; la partícula es frenada cuando se mueve hacia abajo, reduciendo la velocidad y en este caso equivale a reducir la energía, resultando en una disminución del radio de la órbita. Por el contrario, en la parte ascendente de la órbita, el electrón es acelerado y el radio de la órbita crece. El resultado es un movimiento cíclico que produce un desplazamiento efectivo hacia la derecha, en la dirección perpendicular tanto al campo magnético como al eléctrico. Este desplazamiento es conocido como el desplazamiento  $\vec{E} \times \vec{B}$  y es la base de una variedad de técnicas que utilizan el proceso de plasma, incluyendo por supuesto la técnica magnetrón, (Rossmagel, 1991).

La velocidad de desplazamiento se puede calcular para el caso de una sola partícula en movimiento,

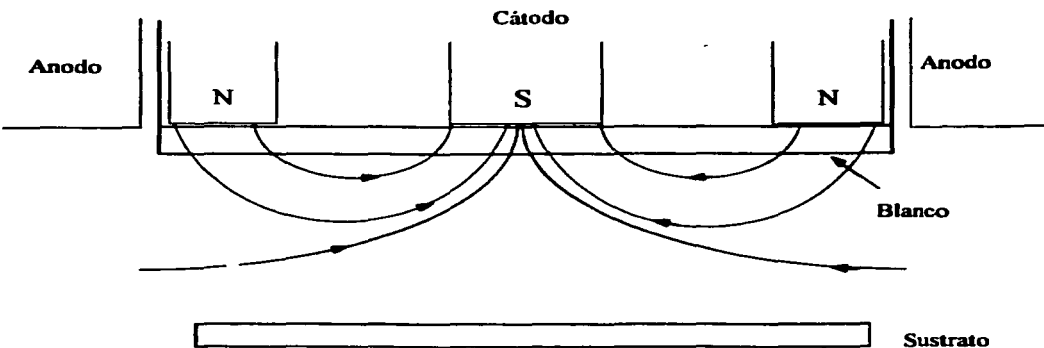
$$V_{\text{EXB}} = E/B.$$

Este movimiento es independiente de si la partícula es un ion o un electrón. Sin embargo suponemos que la partícula es capaz de sufrir un movimiento orbital. Para el caso de los iones, se mencionó que sus trayectorias son generalmente mas grandes que el dispositivo que contiene el plasma; por ello, este efecto es de importancia únicamente para el movimiento de los electrones.

### 3.6.2 Magnetrones

El proceso de espurreo por descarga gaseosa asistida magnéticamente, permite incrementar la ionización a bajas presiones del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$  Torr. En esta técnica, por medio de un campo magnético se incrementa la eficiencia de ionización de los electrones disponibles. Esto permite realizar el espurreo a bajas presiones, o bien, tener una corriente mayor sin aumentar el voltaje o la presión. Por lo anterior, el espurreo con magnetrón ha alcanzando una importancia principal como proceso de altas tasas de espurreo, (Schiller, 1978), (Thornton, 1981).

El principal efecto del campo magnético es que los electrones que no están moviéndose perpendicularmente a las líneas de fuerza, describen trayectorias helicoidales alrededor de estas líneas que se encuentran frente al blanco. El radio de las hélices decrece con el incremento del campo. Así, los electrones recorren una mayor trayectoria aumentando el número de colisiones y la ionización. El campo magnético actúa como un aumento en la presión. En la figura 3.6 se observa un esquema de un magnetrón plano y sus líneas del campo magnético, visto de perfil.



**Figura 3.7** Esquema de un magnetrón plano y sus líneas del campo magnético, visto de perfil.

Otro efecto del campo, es la difusión radial de los electrones hacia afuera de la descarga, impidiendo que electrones de alta energía incidan sobre el sustrato.

La intensa ionización lograda con el incremento en las trayectorias de los electrones produce aumentos en las tasas de espurreo que a su vez generan altas tasas de depósito que pueden llegar a  $2\mu\text{m}/\text{min}$  que son hasta en un orden de magnitud mayores que aquellas logradas con el arreglo de diodo plano. Los magnetrones pueden ser usados tanto en el espurreo DC como en el RF. Se pueden operar con alta densidad de corriente ( $\sim 10\text{ mA cm}^{-2}$ ).

Las altas tasas de depósito logradas con el magnetrón son comparables a las alcanzadas con la evaporación por haz de electrones sin el grado de calentamiento por radiación que generan las fuentes térmicas.

Un magnetrón plano o cilíndrico puede ser escalado a grandes tamaños, para generar depósitos continuos sobre grandes áreas (metros cuadrados). Con esta técnica, los sustratos generalmente se localizan fuera del plasma confinado magnéticamente.

Por lo tanto, un buen diseño de los magnetrones, virtualmente elimina el calentamiento del sustrato provocado por el bombardeo de los electrones. Las presiones de operación son lo suficientemente bajas (comparadas con el dispositivo diodo) para que los átomos espurreados lleguen al sustrato con apenas una pequeña pérdida de su energía cinética, lo que aumenta su adhesión al mismo.

Aunque se pueden hacer una variedad de arreglos geométricos que dan eficientes efectos magnéticos, el más usado es el magnetrón plano, debido a su simplicidad para construir el blanco. En este arreglo, el valor máximo de la componente transversal del campo magnético frente al blanco es de 200 a 500 G, aunque el umbral de la densidad de flujo para la descarga magnetrón puede ser tan baja como 80 o 90 G. Los magnetrones planos generalmente son operados en una atmósfera de argón con una presión entre 1 y 10 mTorr y con potenciales del cátodo de 300 a 700 V; con estas condiciones la densidad de corriente puede variar de 4 a 60 mAcm<sup>-2</sup> y la densidad de potencia de 1 a 36 W cm<sup>-2</sup>.

Una de las desventajas que presenta el magnetrón plano es que, el blanco es erosionado únicamente en la región frente a las líneas del campo magnético transversales a la superficie del blanco, formándose en éste un perfil de erosión en forma de V, que reduce su vida; para disminuirlo, se han realizado varias modificaciones, como usar blancos muy gruesos, usar un campo magnético oscilante y mediante el movimiento mecánico de los magnetos. Otra desventaja es la falta de uniformidad en el grosor del recubrimiento depositado. A pesar de ello, la técnica magnetrón es de las más usadas industrialmente entre las técnicas de vacío, además de haber presentado grandes avances en los últimos diez años (Window, 1995). Destaca especialmente el desarrollo de magnetrones desbalanceados que permiten un mayor control del bombardeo de iones y electrones sobre la película en crecimiento. Se llama magnetrones desbalanceados, a aquéllos donde el magneto central es debilitado. Con esto, se logra que las líneas del campo magnético se extiendan hasta el sustrato, provocando que algunos electrones sean llevados hacia este, los electrones arrastran, por medio de atracción coulombiana, los iones del material a depositarse. Si varios magnetrones desbalanceados se arreglan en una forma que los polos opuestos de los imanes queden próximos, se genera una trayectoria cerrada con las líneas del campo magnético de tal forma que los electrones producidos en los cátodos tienen muy poca probabilidad de cruzar estas líneas y permanecen disponibles para la ionización. En la figura 3.8, se representa un arreglo de cuatro magnetrones desbalanceados que generan un campo magnético de trayectoria cerrada. Mediante el uso de magnetrones desbalanceados y polarizando adecuadamente el sustrato se puede controlar la

estructura y las propiedades mecánicas de los recubrimientos, a través del control del bombardeo del sustrato, lográndose recubrimientos de muy alta calidad (Arnell, 1993), (Efeoglu, 1993).

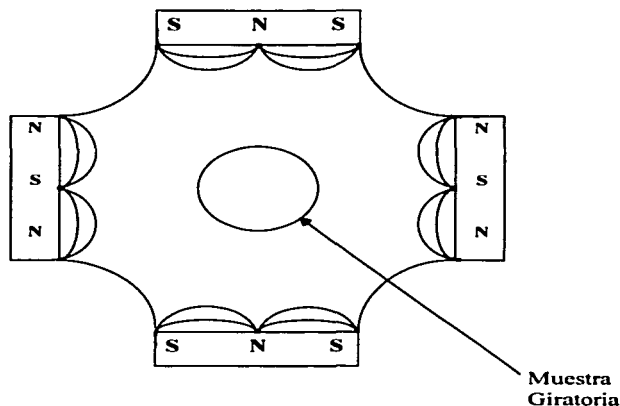


Figura 3.7 Arreglo de cuatro magnetrones desbalanceados para generar un plasma confinado.

### 3.7 Evaporación reactiva

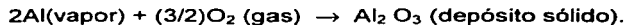
El proceso de evaporación reactiva fue desarrollado hace más de veinte años, con el fin de obtener altas tasas de depósito de compuestos y para depositarlos estequiométricamente.

La evaporación directa de compuestos de una sola fuente ha sido usada para depositarlos como película. Sin embargo, esto presenta dos problemas. Primero, puede ocurrir la disociación del compuesto durante el proceso de depósito, dando lugar a una película no estequiométrica. En la evaporación del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la disociación ocasiona una

película deficiente en oxígeno, lo cual se puede corregir, realizando la evaporación en presencia de una presión parcial de oxígeno. Segundo, para evaporar compuestos con alto punto de fusión como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  etc., debe usarse una fuente con alta densidad de potencia, para obtener tasas de evaporación apreciables. Para mantener esta potencia se presentan problemas de operación con la fuente para corridas de tiempos largos, la energía consumida para alcanzar las temperaturas requeridas es alta. Estos problemas de operación para depositar compuestos motivaron el inicio de la explotación del proceso de evaporación reactiva, dado que es mucho más fácil evaporar un metal que algunos compuestos.

En el proceso de evaporación reactiva los átomos metálicos son evaporados térmicamente, en una cámara con una cierta presión parcial del gas reactivo.

Por ejemplo, se puede presentar la siguiente reacción,



La reacción entre el vapor metálico y el gas reactivo (como  $\text{Ti}$  y  $\text{N}_2$  para formar  $\text{TiN}$  o  $\text{Al}$  y  $\text{O}_2$  para formar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o entre dos vapores de sólidos (como el de  $\text{Zn}$  y el  $\text{S}$  para formar  $\text{ZnS}$ ) puede tener lugar en uno o más de tres posibles sitios; sobre la superficie del sustrato, en la fase de vapor o en la superficie de evaporación. La reacción en la fase de vapor es poco probable debido a que se debe conservar el momento de las partículas reactivas, para ello se necesita la presencia de un tercer cuerpo. La reacción en la superficie de evaporación puede ser insignificante, ya que el compuesto puede disociarse debido a la alta temperatura presente en este sitio. Entonces la mayor parte de la reacción que forma el compuesto se realiza en la superficie del sustrato.

Para asegurar que tenga lugar la reacción deben cumplirse tres condiciones importantes,

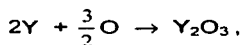
- a) Un adecuado suministro de reactivos
- b) Colisiones entre las especies reactivas

c) Que se presente la reacción química entre las especies colisionantes

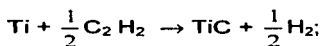
La probabilidad de colisión entre las especies reactivas depende de su camino libre medio, el cual es inversamente proporcional a la presión parcial. Si el camino libre medio es mayor que la distancia fuente-sustrato, no habrá colisiones entre las especies reactivas en la fase de vapor, sino únicamente en el sustrato. Este es el caso típico de bajas presiones parciales del gas reactivo. Para obtener mayores tasas de depósito se necesita buen suministro de especies reactivas y por lo tanto una alta presión parcial. El tiempo que permanecen las especies reactivas en la superficie del sustrato también influye en la formación del compuesto.

Por otra parte, la colisión entre las especies reactivas no asegura que pueda existir una reacción entre ellas. Los factores que influyen para que ocurra son más sutiles, e indudablemente incluyen la naturaleza química de la especies reactivas, su estabilidad química, su temperatura de disociación, la presión del gas, la temperatura del sustrato y el comportamiento de la condensación de las especies reactivas sobre el sustrato. La condensación puede ser influenciada por la temperatura del sustrato, la presión parcial de los vapores y gases reactivos y la remoción de los productos en la interfase de reacción. Para obtener altas tasas de depósito, la tasa de reacción química debe ser grande. La probabilidad de que las especies reaccionen al chocar, puede ser aumentada por la activación de los reactivos. La activación puede hacerse con una descarga eléctrica. Este proceso es llamado evaporación reactiva activada.

Si consideramos las dos reacciones siguientes (Bunshah, 1972) para la formación de un compuesto



donde la energía libre de formación  $\Delta F = -429,000$  cal/mol a 298 K y por otra parte,



donde  $\Delta F = -76000$  cal/mol a 298 K. La energía libre de formación  $\Delta F$ , es más favorable para la primera reacción que para la segunda. La segunda reacción tiene además

especies de gases reactivos más complejos que la primera, como el  $C_2H_2$  que puede verse competido por el  $O_2$ . Además la segunda reacción puede ser conducida en la dirección inversa, mediante un incremento de la presión parcial de  $H_2$  en la zona de reacción. Por lo tanto, se puede esperar que la eficiencia de reacción para la formación de  $Y_2O_3$  por evaporación será más favorable que para el TiC.

Si en un sistema de depósito donde se desea formar un compuesto pueden existir reacciones que formen otro compuesto indeseable deben buscarse las condiciones para que su formación no sea favorable, en el caso de la formación del TiN por espurreo reactivo no se tiene ese problema ya que los gases presentes son el argón y el  $N_2$ .

### **3.8 Espurreo reactivo**

El espurreo reactivo es un proceso en el que una fracción de por lo menos una de las especies que forman el recubrimiento ingresa al sistema de depósito en la fase gaseosa. El blanco puede ser un metal puro (o aleación metálica) o un compuesto que contiene especies volátiles.

Existe una variedad de gases reactivos que pueden ser usados para sintetizar compuestos a partir de blancos metálicos o para mantener la estequiometría cuando se espurrea blancos con varios componentes. Estos gases son: aire,  $O_2$  o  $H_2O$  para formar óxidos,  $N_2$  o  $NH_3$  para formar nitruros,  $O_2 + N_2$  (oxinitruros),  $H_2S$  (sulfuros),  $C_2H_2$  o  $CH_4$  (carburos),  $SiH_4$  (silicatos),  $HF$  o  $CF_4$  (fluoruros) y As para formar arseniuros, entre otros gases, (Vossen, 1978).

Las ventajas del espurreo reactivo son:

- 1) Se pueden formar compuestos utilizando blancos relativamente fáciles de fabricar.
- 2) Se pueden depositar compuestos aislantes usando fuentes DC y blancos conductores.
- 3) Se pueden formar películas con composiciones variables controladas por medio de los parámetros experimentales.

Por otra parte, la dificultad del proceso de espurreo reactivo radica en la complejidad asociada a su versatilidad. En este proceso, la reacción química ocurre tanto en el blanco, como en el sustrato y en casos de muy altas presiones de trabajo puede ocurrir en la fase de vapor. Sin embargo, la reacción en la fase de vapor serían mas bien la excepción a la regla, contra esta reacción se oponen las mismas razones que desfavorecen que se neutralicen los iones en la fase gaseosa. El compuesto generado en la fase de vapor puede llegar con poca energía al sustrato, lo cual disminuye su movilidad y puede producir recubrimientos poco densos. El calor liberado en la reacción química no puede ser disipado en una colisión de dos cuerpos. Además, la conservación simultánea de la energía y del momento requiere que la reacción ocurra en una superficie; que puede ser la del blanco o la del sustrato. Cuando las presiones parciales del gas reactivo son bajas y la tasa de espurreo del blanco es alta; se ha establecido que virtualmente toda la síntesis del compuesto ocurre en la superficie del sustrato, y que la estequiometría de la película que se forma depende de la tasa relativa de arribo a la superficie del sustrato del vapor del metal y del gas reactivo. Bajo estas condiciones la tasa de remoción ó descomposición de compuestos en la superficie del blanco es mucho mayor que la tasa de formación de compuestos en su superficie. Sin embargo, conforme se incrementa la presión parcial del gas reactivo o la tasa de espurreo del blanco se reduce, se alcanza el umbral en el cual la tasa de formación de compuestos en el blanco excede la de remoción. Para blancos metálicos este umbral es acompañado generalmente por una caída brusca en la tasa de espurreo. Este decremento se debe parcialmente al hecho de que los compuestos tienen tasas de espurreo más bajas que los metales y por otra parte se debe a que los compuestos tienen una mayor emisión de electrones secundarios. En consecuencia, los iones incidentes gastan energía en producir tales electrones.

En este capítulo se describieron algunas de las características de los plasmas usados en los procesos de depósito por espurreo. Entre ellas destacan la distribución de energías que tienen las diferentes especies, la longitud de Debye que nos indica el alcance de una perturbación local de potencial en el plasma, las reacciones de ionización y excitación que suceden en el plasma y que producen los iones necesarios para el espurreo. En el caso del fenómeno de espurreo su parámetro mas importante es



la eficiencia de espurreo definida como la razón entre los iones incidentes y los iones expulsados de la superficie del blanco. Entre los avances realizados en las técnicas de depósito físico de vapores destaca el espurreo magnetrón y los magnetrones desbalanceados que permiten controlar la estructura y algunas propiedades de los recubrimientos.

En la medida que se puede controlar los diferentes procesos que se presentan en el plasma como el espurreo y la condensación del material espurreado en el sustrato, entonces los resultados obtenidos bajo determinadas circunstancias son reproducibles. Además si se logra predecir los efectos que se tienen al modificar los parámetro controlables como la densidad de potencia, la geometría del campo magnético y la presión entre otros, sobre la dinámica de los fenómenos como las reacciones en el plasma, la tasa de espurreo y de depósito, se tiene el criterio para hacer las modificaciones en estos parámetros.

## CAPITULO IV

### 4. CRECIMIENTO Y ESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS.

#### 4.1 Crecimiento de películas

El interés en los procesos de formación de las películas delgadas data desde 1920. El concepto de la coalescencia de los núcleos para formar una película fue desarrollado durante las investigaciones sobre películas delgadas evaporadas que se realizaron en los laboratorios Cavendish de Inglaterra (Ohring, 1992).

Las principales variables de depósito que determinan la nucleación, la cinética del crecimiento, la evolución de la microestructura y en consecuencia las propiedades físicas de las película crecidas por PVD son:

- El material de la película
- El flujo de átomos que inciden en la película
- La energía cinética de los átomos incidentes
- La temperatura del sustrato

Todas las transformaciones de fase, incluyendo la formación de las películas delgadas, involucran procesos de nucleación y crecimiento. En las primeras etapas de formación de una película, los átomos o moléculas de la fase de vapor se condensan y se quedan permanentemente en el sustrato. Muchos de los eventos del nacimiento de una película ocurren en la etapa llamada de nucleación. Actualmente se tienen dudas si existe una división clara entre el fin de la nucleación y el inicio del crecimiento de los núcleos. Numerosas investigaciones de microscopía electrónica de transmisión se enfocan a este objetivo. La descripción de la secuencia entre nucleación y crecimiento puede hacerse con referencia a las fotografías de la figura 4.1.

Inmediatamente después que el sustrato es expuesto al vapor incidente, se observa una distribución uniforme de pequeños cúmulos o islas con alta movilidad. En esta etapa el núcleo incipiente (pre-núcleo) incorpora los átomos y cúmulos o islas con

alta movilidad, creciendo en tamaño, mientras que se inicia la saturación en la densidad de las islas.

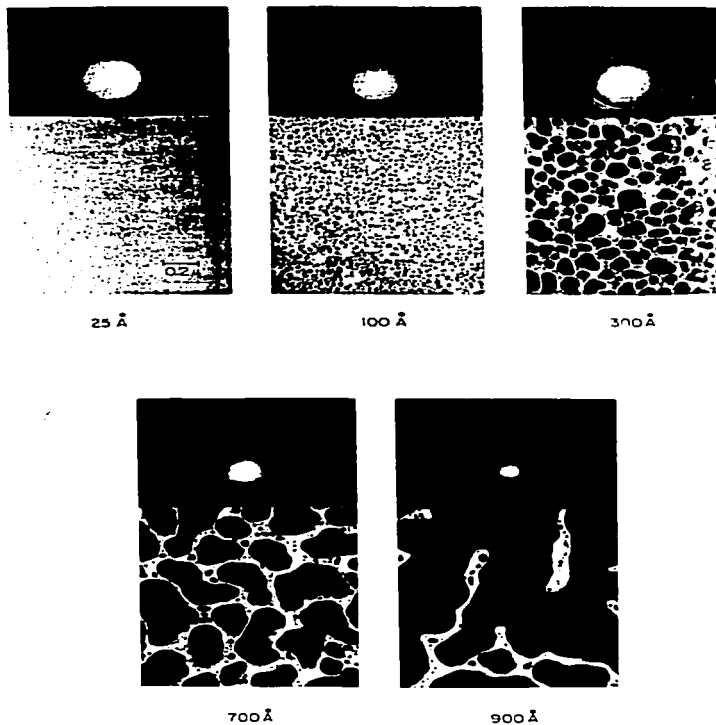


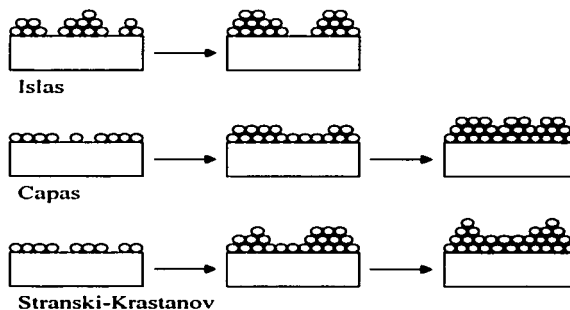
Figura 4.1 Fotografías que muestran la secuencia entre la nucleación, crecimiento y coalescencia de películas de plata sobre sustratos de NaCl (111). También se presenta el patrón de difracción correspondiente. Adaptado de (Ohring, 1992).

El siguiente estado comprende la fusión de las islas por medio del fenómeno de coalescencia que ocurre en estado cuasilíquido especialmente para sustratos que alcanzan altas temperaturas. La coalescencia disminuye la densidad de islas, provocando que queden al descubierto algunas zonas del sustrato donde puede ocurrir mayor nucleación. Las fases cristalográficas y las orientaciones, frecuentemente se mantienen en las islas y en la interfase de las partículas coalescentes que inicialmente están desorientadas. El fenómeno de la coalescencia continúa hasta formarse cadenas interconectadas con canales vacíos en medio de ellas. Con una mayor condensación, los canales se encogen y se forman cuerpos aislados en medio. Finalmente aun estos espacios entre los cuerpos aislados, se llenan completamente y la película pasa a ser continua. Este acontecimiento colectivo de eventos ocurre durante las primeras etapas de depósito, o sea en los primeros cientos de Angstroms de grosor de la película. Entonces, para una tasa de depósito de varios cientos de Angstroms por minuto, esto ocurre en menos de un minuto.

En muchas observaciones de la formación de películas, se han identificado tres formas básicas de crecimiento que son:

- 1) Por islas o de Volmer-Weber, de tres dimensiones.
- 2) Por capas o de Frank-van der Merwe, de dos dimensiones.
- 3) Stranski- Krastanov.

Estos tres modos de crecimiento son ilustrados esquemáticamente en la figura 4.2.



**Figura 4.2** Esquema de los tres modos de crecimiento de las películas. Adaptado de (Ohring, 1992).

El crecimiento por islas ocurre cuando los cúmulos estables forman núcleos en el sustrato y crecen en las tres dimensiones formándose islas. Esto sucede cuando los átomos o las moléculas en depósito tienen una energía de amarre más fuerte entre ellos que con el sustrato. Muchos sistemas de metales sobre aislantes o metales depositados sobre sustratos contaminados, presentan este tipo de crecimiento, como es el caso de los metales depositados sobre sustratos de cristales de halogenuros alcalinos, grafito y mica. La característica opuesta se presenta en el crecimiento por capas, donde la extensión del núcleo inestable ocurre principalmente en dos dimensiones, resultando la formación de capas planas. Este crecimiento se presenta si la energía de amarre entre los átomos es igual o menor que la que existe con el sustrato. La primera monocapa es cubierta por una segunda capa con amarre menos intenso. Al seguir el crecimiento de las capas, continúa el decremento de la energía de amarre al aumentar la distancia al sustrato. Un ejemplo importante de la formación de capas, es el crecimiento epitaxial de películas semiconductoras monocristalinas sobre un sustrato limpio; también se observa en sistemas metal-metal (como Cd sobre W) y semiconductor-semiconductor.

Por otra parte el mecanismo de crecimiento tipo Stranki-Krastanov es una combinación intermedia entre el crecimiento por islas y por capas. En este caso, después de formarse una o más monocapas, el crecimiento por capas se vuelve desfavorable y se forman islas. La transición de un crecimiento bidimensional a uno tridimensional todavía no está entendido, pero puede provocarlo cualquier factor que distorsione el decrecimiento monótono en la energía de amarre característica entre las capas en crecimiento. Por ejemplo, puede deberse a la energía almacenada en las tensiones de las interfases película-sustrato, que se acumula durante el crecimiento. Cuando se liberan estas energías en la capa de interfase de la película, puede dispararse la formación de islas. Este modo de crecimiento es medianamente común y se observa en sistemas metal-metal y metal semiconductor.

Existen modelos que explican el comportamiento de la nucleación de la película, como es la teoría de la capilaridad que se basa en consideraciones termodinámicas basadas en la energía de formación, para predecir el crecimiento y la formación de los núcleos, sin embargo, este modelo es cuantitativamente inadecuado. Otro modelo es, la teoría de la cinética de la nucleación pero es física y matemáticamente compleja, sirve para entender la coalescencia de clusters y su agotamiento.

Si nos alejamos de los fenómenos que ocurren en las primeras etapas de formación de una película, podemos hablar de los efectos relacionados con la morfología externa de los granos de una película policristalina. Esta estructura externa de los granos, junto con los defectos internos, los huecos y la porosidad, generalmente

determinan las propiedades de ingeniería de las películas. Por ejemplo, una estructura columnar que se desarrolla frecuentemente tanto en películas amorfas como policristalinas, tiene un profundo efecto en sus propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas y mecánicas. Se pueden establecer algunos mecanismos de control sobre la morfología de los granos, en función de los parámetros de depósito, como la presión del gas, la temperatura del sustrato, la tasa de depósito y la composición de los gases entre otros. La estructura de las películas se puede modificar a través del bombardeo de iones que puede aplicarse durante el depósito.

#### **4.2 Microestructura de los recubrimientos depositados por espurreo.**

En el proceso de espurreo, un átomo pasa por tres pasos durante su etapa de depósito sobre el sustrato. Primero, si los átomos desprendidos del blanco que inciden sobre el sustrato, no tienen suficiente energía para implantarse, transfieren su energía cinética a la red del sustrato y se convierten en átomos "huéspedes" frágilmente adheridos. Segundo, los átomos huéspedes se difunden sobre la superficie intercambiando energía con la red y con otros átomos absorbidos por ésta, hasta que sean desorbidos por evaporación, re-espurreados o queden atrapados en algún sitio de baja energía. Finalmente los átomos incorporados, reajustan su posición dentro de la red por medio de procesos de difusión. La estructura de los recubrimientos que son obtenidos en condiciones específicas, es determinada por la cinética de los procesos antes mencionados, principalmente por la movilidad que tienen en la superficie los átomos huéspedes antes de quedar atrapados en un sitio.

Las películas depositadas por espurreo pueden diferir significativamente de aquellas depositadas por técnicas de evaporación o por técnicas CVD asistidas con plasmas. Esta diferencia se debe principalmente a la energía cinética relativamente alta que tienen los átomos espurreados con respecto a los emitidos térmicamente y a la presencia de especies energéticas que bombardean la película durante el proceso de depósito. Los átomos emitidos en el espurreo tienen en promedio energías de entre 5 y 25 eV, mientras que la energía de los átomos evaporados está en el orden de 0.1 eV. Los átomos espurreados pierden una fracción de su energía debido a las colisiones que sufren al cruzar la descarga gaseosa en el traslado del cátodo al sustrato. Como se mencionó en el capítulo III, el camino libre medio depende inversamente de la sección transversal de colisión y de la densidad del gas. Asimismo, la sección transversal de colisión está en función de la energía de los átomos espurreados. A temperatura ambiente el camino libre medio para un átomo en la fase gaseosa es aproximadamente 5 cm para una presión de 1 mTorr. Debido a su energía los átomos espurreados pueden

tener una sección transversal de colisión de aproximadamente la mitad del valor para un átomo a temperatura ambiente. Entonces los átomos espurreados tienen un camino libre medio proporcionalmente mayor. Cuando el camino libre medio es mucho mayor que la distancia del cátodo al blanco la dispersión puede ser insignificante. Cuando el camino libre medio es pequeño se presenta un grado significativo de dispersión resultando una disminución de la energía promedio de los átomos espurreados.

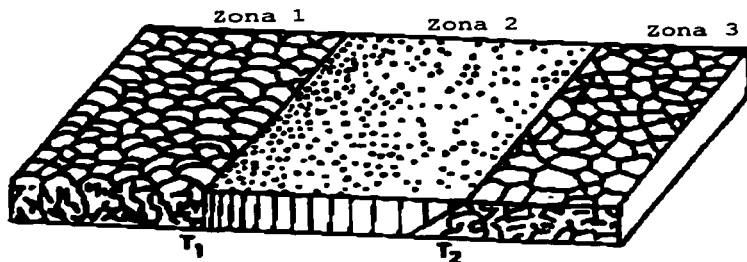
Las dispersiones en el gas pueden causar cambios significativos en la energía con la que llegan al sustrato los átomos espurreados. Para muy altas presiones de la cámara, se presenta una gran cantidad de dispersiones, en consecuencia los átomos llegan con menor energía al sustrato y la estructura comienza a ser similar a la de películas evaporadas. Lo contrario sucede para muy bajas presiones de la cámara.

El ejemplo clásico del efecto que tiene en la microestructura el grado de dispersión de la energía de los átomos espurreados, es el diagrama de las zonas de Thorton, que fue precedido por el diagrama de zonas hecho por Movchan y Demchishin.

En 1969 Movchan y Demchishin (Movchan, 1969) representaron a los recubrimientos evaporados por cañón de electrones en términos de tres zonas determinadas en función de  $T$  y  $T_f$ , como se muestra en la figura 4.3, cada una con su estructura y propiedades físicas propias,  $T$  es la temperatura del sustrato y  $T_f$  es la temperatura de fusión del material del recubrimiento.

Thorton amplió y aplicó este modelo al espurreo (Thorton 1974, 1977), aumentando un eje que introduce el efecto del gas de espurreo (Ver figura 4.4) que en esencia explica el efecto del bombardeo durante la condensación de los átomos emergentes. Las Zonas numeradas corresponden a aquéllas sugeridas por Movchan y Demchishin. Thorton identificó y adhirió una zona de transición  $T$  entre las zonas 1 y 2.

La estructura de la zona 1 se presenta cuando la difusión de los átomos huéspedes es insuficiente para compensar los efectos del sombreado. El sombreado es un fenómeno de abombamiento producido por las restricciones geométricas impuestas por la rugosidad de la superficie de la película en crecimiento y por la dirección de incidencia (quedando lugares fuera del alcance de los átomos incidentes) de los átomos que arriban a la superficie. Esta estructura se forma para bajos valores de  $T/T_f$  y se incrementa para altas presiones del gas de trabajo. Esta zona consiste de formaciones delgadas con la parte superior en forma de domo, las cuales están separadas por fronteras huecas. El sombreado produce fronteras huecas debido a que los puntos más altos de la superficie en crecimiento reciben más flujo del recubrimiento que los valles, particularmente cuando se tiene un flujo significativamente oblicuo.



Valores de la temperatura del sustrato para cada zona

	Zona 1	Zona 2	Zona 3
<b>Metales</b>	$T < 0.3 T_f$	$T = 0.3 T_f$ a $0.45 T_f$	$T > 0.45 T_f$
<b>Óxidos</b>	$T < 0.25 T_f$	$T = 0.26 T_f$ a $0.45 T_f$	$T > 0.45 T_f$

Figura 4.3 Modelo de la estructura de un recubrimiento grueso en función de la temperatura del sustrato, para óxidos y metales evaporados con un cañón de electrones.  $T$  es la temperatura del sustrato y  $T_f$  es la temperatura de fusión del material del recubrimiento en grados absolutos.

La zona de transición  $T$  consiste de una estructura densa con fibras de granos pobremente definidos y sin las fronteras huecas. Se forma cuando los átomos inciden en forma normal sobre un sustrato con superficie relativamente pulida y homogénea, para un cierto valor de  $T/T_f$  que permite a los átomos huéspedes una difusión lo suficientemente grande para cubrir la rugosidad generada por el sustrato y la nucleación inicial.

La estructura de la zona 2 se define como el intervalo de  $T/T_f$  donde el proceso de crecimiento es dominado por la difusión de los átomos huéspedes. La estructura consiste de columnas de granos separados por otra estructura densa formada en sus fronteras.

La estructura de la zona 3 se define como el intervalo de  $T/T_f$  donde la difusión en el volumen tiene una influencia dominante en la estructura final del recubrimiento. Movchan y Demchishin sugirieron que la zona 3 se forma de granos equidimensionales, a una temperatura tal que  $T/T_f$  fuera cercano o mayor que 0.5, para metales puros. Sin



embargo, el valor de  $T/T_f$  para el cual ocurre la recristalización depende de la energía almacenada en los esfuerzos. Esto ocurre típicamente a  $0.3 T/T_f$  para materiales en bulto. Aunque, puede observarse a temperatura ambiente en recubrimientos de Cu depositados por espurreo sometidos simultáneamente a un bombardeo iónico. Esto hace creer que la recristalización equidimensional no necesita de altas temperaturas.

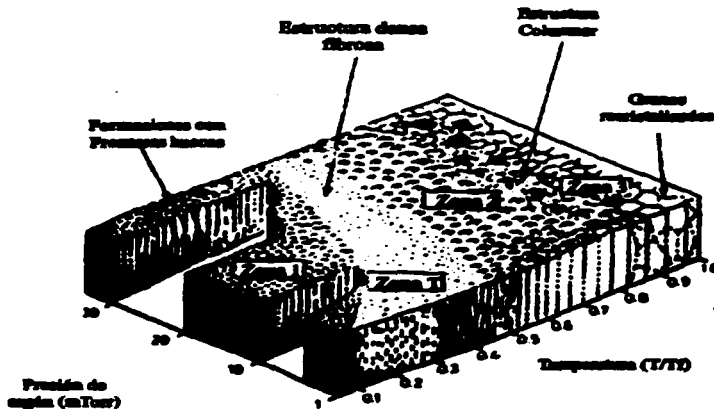


Figura 4.4 Representación esquemática de la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de argón en la microestructura de recubrimientos metálicos depositados con magnetrón cilíndrico,  $T$  es la temperatura, y  $T_f$  es el punto de fusión del recubrimiento en grados absolutos (Thornton, 1982).

Los recubrimientos espurreados generalmente son depositados con una morfología columnar. La recristalización para equidimensionar los granos puede aparecer si se generan puntos de esfuerzo con alta energía de esfuerzo en la red.

#### 4.3 Propiedades de los recubrimientos espurreados por descarga gaseosa

Las propiedades de los recubrimientos espurreados son influenciados considerablemente por parámetros pertenecientes a los materiales iniciales, parámetros

del proceso y por la forma de espurreo ya sea por diodo dc, rf, triodo, magnetrón o magnetrón desbalanceado. Generalmente los parámetros de espurreo son optimizados para cada sistema de recubrimientos, con el propósito de obtener un recubrimiento terso, denso, con alta adherencia y con las propiedades mecánicas deseadas. Entre los parámetros típicos del proceso que pueden ser variados se cuenta a la temperatura del sustrato, la presión parcial del gas durante el depósito, la distancia del blanco al sustrato, el nivel de potencia, la polarización o conexión a tierra del sustrato, la forma y topografía del sustrato, la dureza del sustrato y el grosor del recubrimiento.

Los recubrimientos depositados a bajas temperaturas del sustrato (zona 1) se caracterizan por tener una gran cantidad de defectos estructurales, mientras que aquellos depositados a altas temperaturas (zona 3) tienen propiedades similares a las del material en volumen. Los metales solos que tienen una estructura fibrosa como en la zona T tienen alta dureza pero muy poca ductilidad. Una estructura densa como en la zona 1 puede hacer que el recubrimiento presente una dureza mayor que la que tendría el volumen, sin embargo, dicho recubrimiento también presentará baja resistencia lateral. Dentro de la región que comprende las zonas 2 y 3 el tamaño de las columnas de granos equidimensionales se incrementa con  $T/T_f$ , la dureza disminuye y se aumenta la ductilidad. En contraste con los metales solos, los compuestos cerámicos tienden a tener dureza más baja que en volumen cuando son depositados a bajos valores de  $T/T_f$ , pero se aproxima al valor del volumen cuando  $T/T_f$  es grande. Las aleaciones depositadas por espurreo generalmente tienen tamaños de grano más pequeños y más alta dispersión de fases que aquéllas formadas en bulto de la manera convencional. La estructura columnar tiende a promover irregularidades superficiales, siendo débil en las direcciones perpendiculares al crecimiento. Entonces, para obtener máxima resistencia y superficies tersas, las condiciones de depósito deben cambiarse de tal forma que se obtenga un recubrimiento con granos finos. Mediante el calentamiento del sustrato se logra un incremento en la temperatura de depósito que propicia la formación de películas densas, mientras que un incremento en la presión produce el efecto contrario, debido a que los átomos espurreados llegan con menos energía a la superficie del sustrato por efecto de la mayor dispersión que sufren. Por ello, la temperatura mínima necesaria para obtener un crecimiento denso (en la zona T) de la película se incrementa con la presión de la descarga, lo que hace necesario mantener un cuidadoso control de esos parámetros con el fin de hacer reproducible el depósito de películas densas que sean resistentes al desgaste y la corrosión.

Aplicando un voltaje negativo al sustrato durante el depósito se puede simular en cierto grado el efecto inducido por la temperatura y la presión. Bajo la influencia de este

potencial negativo, los iones positivos (y las especies neutras) chocan con la superficie del sustrato, produciendo; un incremento en la movilidad de los átomos que se encuentran moviéndose al azar, el calentamiento del sustrato y la generación de puntos de tensión entre otros efectos. Entonces, la zona densa de transición se desplaza hacia la región de bajas temperaturas a medida que se incrementa el voltaje negativo, como se ilustra esquemáticamente en la figura 4.5.

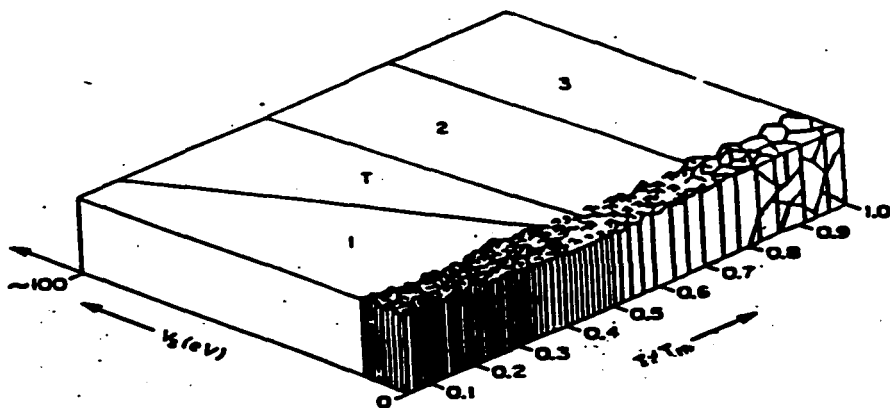


Figura 4.5 Modelo modificado de las zonas de estructura para ilustrar la influencia combinada de la polarización y la temperatura del sustrato (relativo a la temperatura de fusión) en el crecimiento de películas gruesas, (Messier, 1984).

Bhushan encontró que los recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  depositados por espurreo rf tenían una adhesión máxima y una rugosidad mínima cuando la presión de depósito era menor que 5 mTorr, (Bhushan, 1980). Cuando la presión es alta existe un mayor

contenido de argón y otros contaminantes en el recubrimiento que lo hacen rugoso y menos adherente. También encontró que una menor distancia blanco sustrato produce un incremento en la adhesión. Mientras que un incremento en la distancia blanco sustrato ocasiona que los átomos espurreados sean frenados debido a que pierden parte de su energía cinética al interactuar con partículas del gas ionizado y otras especies. Resultando recubrimientos con adhesión pobre y poca resistencia al desgaste.

Un alto voltaje del blanco generalmente produce un incremento en la densidad, una estructura cercana a la del volumen y un mejoramiento de la adhesión de las capas, esto se debe a la alta energía de los iones incidentes. Sin embargo, en algunos casos la alta densidad de potencia produce recubrimientos blandos con poca resistencia al desgaste, debido a que se genera un mayor número de defectos.

Cuando el sustrato alcanza altas temperaturas el recubrimiento puede expulsar los gases y presentarse una desorción de impurezas durante el espurreo. Por lo tanto, se tiene una superficie limpia donde depositar el recubrimiento y se mejora la adhesión.

En algunos casos el calentamiento del sustrato puede ayudar a la formación de una capa intermetálica en la interfase recubrimiento-sustrato, la cual también facilita la adhesión. Además el calentamiento del sustrato recoge el recubrimiento en depósito y disminuye las tensiones residuales producidas durante el depósito; sin embargo el recocido también puede producir el reblandecimiento de los recubrimientos, perjudicar al sustrato o a los dos.

Cuando se aplica un voltaje al sustrato se busca proporcionar una limpieza efectiva a través del bombardeo iónico de la superficie de éste, el bombardeo remueve las impurezas que el recubrimiento adquirió por adsorción química y condensación. La remoción de las impurezas depende de la fuerza de la unión metal-impureza y metal-metal. El mejoramiento de la adhesión se logra controlando el flujo de iones y electrones que incidentalmente bombardean al sustrato.

Por último, si los recubrimientos espurreados son demasiado gruesos (más que unas micras), las tensiones residuales pueden ser tales que despegan al recubrimiento del sustrato y lo convierten en una hojuela. La tensión residual de compuestos refractarios como los nitruros son compresivos y pueden estar en el orden de un GPa, los esfuerzos presentes en las películas dependen del bombardeo a que fueron sometidas.

Como se mencionó en el capítulo III, el depósito por espurreo está constituido por varios procesos básicos, como la producción de iones positivos en el plasma, la incidencia de ellos y de partículas neutras a la superficie del blanco, la emisión de átomos del blanco, la dispersión de la energía de éstos al cruzar la descarga gaseosa,

su arribo a la superficie del sustrato y su condensación. Todos estos procesos están determinados por los parámetros de depósito como el voltaje aplicado, la distancia entre el cátodo y el sustrato, la presión del gas y la temperatura del sustrato entre otros. Los parámetros de depósito están interrelacionados y tienen una gran influencia en la cinética del crecimiento de la película, en su estructura y por ende en las propiedades del recubrimiento así obtenido, como se describió en este capítulo. Entonces es claro que únicamente a través del control preciso de estos parámetros se hace posible el depósito de películas de buena calidad en forma reproducible.

## CAPITULO V

### 5. PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS Y EL SUSTRATO

#### 5.1 Propiedades Mecánicas

##### 5.1.1 Dureza

La dureza se puede definir como la resistencia que presenta un material a sufrir una deformación local. En el caso de los metales la dureza representa su resistencia a una deformación plástica (permanente). Su valor se obtiene al dividir la carga aplicada con un indentador entre el área de la huella que deja en la superficie del material.

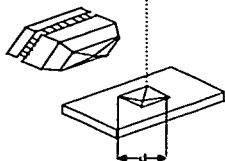
En las pruebas de macro dureza el material a estudiar se penetra con una punta de acero de alta dureza, aplicando diferentes pesos dependiendo de la técnica de que se trate.

Para medir la dureza de capas delgadas se utilizan las técnicas de microdureza Vickers (HV) y Knoop (HK), ambas utilizan como indentador una punta pequeña de diamante en forma de pirámide y cargas tan pequeñas como la de un gramo. En la técnica Vickers el indentador es una pirámide de diamante de base cuadrada con un ángulo de 136° entre sus caras (que corresponde a un ángulo de 148.1° entre sus filos), como se muestra en la figura 5.1.

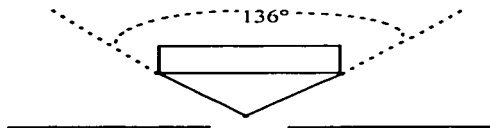
Tanto en las mediciones de microdureza Vickers como Knoop se utiliza un microscopio óptico para medir las diagonales de las huellas dejadas por las indentaciones. Si  $d$  es el valor promedio de las diagonales en milímetros y  $W$  es la carga aplicada en kilogramos, el número de dureza Vickers está dado por la carga dividida por el área de la superficie de la indentación, en  $\text{Kg/mm}^2$ ,

$$HV = 1.8544W / d^2$$

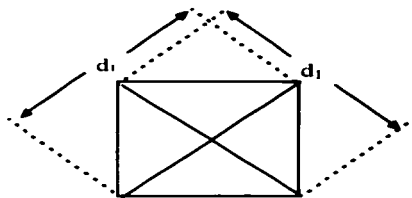
Posición de Operación



a) Indentador y huella Vickers



b) Vista lateral de la penetración Vickers



c) Vista superior

Figura 5.1 Geometría del indentador Vickers.

En la figura 5.1 se observa esquemáticamente la geometría del la indentación Vickers. Aunque el indentador tiene forma de pirámide de base cuadrada, las diagonales de la huella pueden ser diferentes, por ello se obtiene el promedio de las dos diagonales.

En las mediciones de dureza de capas delgadas se debe tener cuidado de que la penetración del indentador no llegue hasta el sustrato, porque de lo contrario se estaría midiendo la dureza de una parte de sustrato y otra de recubrimiento. Para lograr medir la dureza de un recubrimiento sin que se presente una influencia considerable del sustrato se recomienda (Jönsson, 1984) que la razón  $d/t$  ( $d$  es el valor de la diagonal de la indentación y  $t$  es el grosor del recubrimientos) esté entre 0.07 y 0.2, donde el caso más desfavorable es un recubrimiento duro sobre un sustrato blando. En general se

considera que los valores de la microdureza tienen sentido sólo si la profundidad de la indentación no es mayor que una tercera parte del espesor de la película.

### **5.1.2 Adhesión**

La adhesión de los recubrimientos es un parámetro muy importante, pero es difícil de medir. Uno de los ensayos cualitativos que existen para evaluarla, consiste en rayar el recubrimiento formando un cuadrículado, entonces se pega una cinta adhesiva y se tira de ella con fuerza, se cuenta el número de cuadros despegados y el de no despegados. Sin embargo, si el recubrimiento tiene buena adhesión no se despegará ningún cuadro. Una prueba cuantitativa usada frecuentemente es el "*scratch test*", que consiste en rayar el recubrimiento con una punta de diamante con una carga que se incrementa hasta que el recubrimiento se desprende. Esta última prueba proporciona información tanto de la adhesión como de la resistencia al desgaste. (Mehnrota, 1985).

## **5.2 CORROSIÓN**

La corrosión es el ataque destructivo que sufre un metal por reacciones químicas o electroquímicas con su ambiente. El deterioro por causas físicas no es llamado corrosión sino erosión, abrasión o desgaste. En algunos casos el ataque químico es acompañado de deterioro físico, entonces es llamado corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción. Los no metales están excluidos de esta definición. Los plásticos pueden hincharse o agrietarse y la madera, romperse, abrirse o pudrirse, el granito erosionarse y el cemento Portland lixiviarse, pero en la actualidad el término corrosión se aplica sólo al ataque químico de los metales (Uhlig, 1963).

El término "aherrumbrado" u "oxidación" se aplica a la corrosión del hierro y las aleaciones en que éste es el metal base. Por lo tanto, los metales no ferrosos se corroen pero no se aherrumbran.

### **5.2.1 Importancia de la corrosión.**

La importancia de los estudios de la corrosión es múltiple. El que figura en primer lugar es el económico. Por otra parte, es importante la seguridad de la vida humana que puede ser amenazada por la corrosión. Algunos países como México, tienen grandes



pérdidas por corrosión pero no se tiene medido su costo total, sin embargo, estudios realizados en otros países, como Estados Unidos o Inglaterra pueden ayudar a estimarlos. El costo económico de la corrosión en los Estados Unidos ha sido calculado en decenas de miles de millones de dólares por año. Estos estudios se realizaron considerando sólo los costos directos de la corrosión; los costos indirectos son más difíciles de evaluar pero probablemente son mayores. Algunos de los costos indirectos son los siguientes:

*Interrupciones en la producción.* El costo de reemplazar las partes corroidas puede ser poco si se compara con la pérdida en la producción debido a que la planta permanece inoperable durante la reparación.

*Pérdida del producto.* Las fugas en contenedores, tanques, pipas y tuberías causan perdidas de los productos que contienen, estas fugas pueden alcanzar un alto costo.

*Pérdida de la eficiencia.* La acumulación de los productos de corrosión en tubos intercambiadores de calor y ductos, reduce la eficiencia para transferir calor y la capacidad de bombeo respectivamente.

*Contaminación del producto.* Los productos de corrosión solubles pueden estropear la preparación química de alimentos, pinturas o medicamentos entre otros productos.

*Sobremedidas.* Por falta de la información adecuada sobre las tasas de corrosión de los materiales, frecuentemente se proyectan los equipos e instalaciones varias veces más fuertes que lo requerido para soportar las presiones normales de trabajo.

### **5.2.2 Formas de corrosión**

Las formas de corrosión pueden dividirse en diferentes maneras dependiendo del autor que haga la clasificación. En esta sección, se presenta brevemente una de las formas más amplias de clasificación, basada de la clasificación que hace Denis A. Jones (Jones, 1992).

*Ataque Uniforme.* Es un tipo común de corrosión, para medir la tasa de corrosión se supone que este es el mecanismo que se presenta.

*Picaduras.* Se denomina así al tipo de ataque local que se forma porque la velocidad de corrosión es mayor en unas zonas que en otras.

*Corrosión galvánica.* Cuando dos aleaciones disímiles se acoplan en presencia de un electrolito corrosivo, una de ellas se corroe preferentemente mientras la otra se protege de la corrosión.

*Corrosión en rendijas.* La corrosión de una aleación se acelera en el pequeño volumen cerrado de una hendidura creada por el contacto con otro material.

*Agrietamiento inducido por el ambiente.* Cuando una aleación que normalmente es dúctil, sufre una fractura frágil en presencia de un ambiente que le causa una corrosión mínima e uniforme, es conocida como agrietamiento inducido por el ambiente. Otras tres fallas relacionadas pero diferentes son: corrosión bajo tensión, corrosión bajo fatiga y agrietamiento inducido por hidrógeno.

*Corrosión intergranular.* Esta ocurre cuando la composición química en los límites o fronteras de grano es notablemente distinta de la del interior de éstos. Las impurezas reactivas de una aleación se pueden segregar o bien los elementos pasivantes pueden empobrecerse en las fronteras de grano. Como resultado las fronteras de grano o sus regiones adyacentes presentan menor resistencia a la corrosión preferencial, la cual puede ser severa en esta zona. Este ataque frecuentemente es rápido, penetra con profundidad en el metal y en algunas veces causa averías catastróficas.

*Corrosión selectiva y descincado.* La corrosión selectiva separa a un elemento de una aleación de solución sólida. El elemento vulnerable puede ser aluminio o hierro, siendo el ejemplo más conocido el descincado del latón. El zinc es relativamente más activo que el cobre, rápidamente es evacuado del latón, quedando cobre poroso relativamente puro con propiedades mecánicas pobres.

*Corrosión por erosión o fricción.* Cuando un metal está en contacto con un líquido corrosivo que tiene alta velocidad de flujo se origina un proceso combinado de corrosión-erosión.

### **5.3 Propiedades del Zinalco y el TiN.**

El Zinalco<sup>MR</sup> es una aleación eutectoide basada en zinc, 78%Zn-20%Al-2%Cu. Esta aleación fue investigada por el Dr. Gabriel Torres y su grupo, en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, buscando aprovechar una materia prima nacional, el zinc (Torres, 1988). El trabajo se inició en 1976, investigando las propiedades del zinc y sus aleaciones, lo cual condujo al desarrollo de la aleación

Zinalco que puede ser aplicada en diferentes áreas como la fundición y las estructuras arquitectónicas, la extrusión, la forja y el laminado. Las principales propiedades físicas del Zinalco, el nitruro de titanio (TiN) y el titanio se muestran en la tabla 5.1. El Zinalco presenta una densidad intermedia entre el hierro y el aluminio, cuyo valor es 33% más ligero que el acero, pero dos veces más pesado que el aluminio.

El Zinalco es una aleación de baja temperatura, con punto de fusión entre 420 y 480 °C, mientras que su coeficiente de expansión térmica es alto. Además tiene una resistencia general a la corrosión ubicada entre la del zinc y el aluminio. Por otra parte el nitruro de titanio presenta alta resistencia a la corrosión. En este trabajo se espera mejorar la resistencia a la corrosión del Zinalco recubriéndolo con TiN.

El coeficiente de expansión térmica del Zinalco resulta mucho mayor que el del nitruro de titanio, por ello, al recubrir Zinalco con TiN pueden generarse altos esfuerzos de compresión en el recubrimiento.

Material	Temperatura de fusión °C	Dureza Vickers Kg/mm <sup>2</sup>	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Coefficiente de expansión térmica (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
Zinalco	421- 481	80 -100	5.4	25
Titanio	1667	250	4.5	11
TiN	2950	2100	5.4	9.3

*Tabla 5.1 Propiedades físicas del Zinalco el titanio y el TiN.*

El Zinalco puede sufrir daños superficiales a temperaturas mayores de 250 °C. Cuando se crece una película bajo un flujo de partículas energéticas (como es el caso) la superficie donde chocan puede calentarse por arriba de la temperatura del volumen, dependiendo de la energía de las partículas y de su densidad de flujo. Por esta razón, durante el depósito del recubrimiento, el sustrato de Zinalco debe mantenerse en un intervalo de temperatura entre 100 y 150 °C. Esta temperatura es baja si se compara con la temperatura estándar a la que son calentados los sustratos durante el depósito físico de TiN (250-450°C), (Hedenqvist, 1994). Usando bajas temperaturas en la técnica de espurreo magnetrón convencional el recubrimiento obtenido puede presentar una alta densidad de defectos, la cual ocasiona que, al exponer el material recubierto en ambientes corrosivos, la solución llegue hasta el sustrato provocando el inicio de la corrosión por el mecanismo de picadura. Existen algunos criterios que pueden usarse

para optimizar la constitución de la interfase y las propiedades del sistema recubrimiento-sustrato (Holleck, 1986 y 1987).

Para disminuir el número de defectos y los esfuerzos por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica en el sistema recubrimiento-sustrato se recomienda depositar una capa intermedia de un material que posea mayor continuidad y un coeficiente de expansión térmica intermedio entre el sustrato y el recubrimiento, en el sistema TiN/Zinalco la capa intermedia puede ser de titanio, cuyo coeficiente de expansión térmica es mayor que el del TiN pero menor que el del Zinalco (ver tabla 5.1).

#### 5.4 Naturaleza electroquímica de la corrosión acuosa

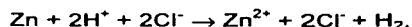
Casi todos los procesos de corrosión metálica incluyen la transferencia de carga eléctrica en una solución acuosa.

##### *Reacciones electroquímicas*

Considérese la corrosión del Zn en ácido clorhídrico, que se representa con la reacción general.



El zinc reacciona con el ácido formándose cloruro de zinc soluble y liberándose burbujas de hidrógeno en la superficie. Reacciones como ésta, son usadas para la limpieza y desbastado de las superficies de muchos metales y aleaciones. La forma iónica de la reacción es



Eliminando el  $\text{Cl}^-$  en ambos lados, la reacción queda como



Esta misma reacción puede ocurrir en ácido sulfúrico. Entonces la ecuación de la reacción 5.2 puede ser separada como sigue



La reacción 5.3 definida como la reacción anódica es una reacción de oxidación en la cual la valencia del zinc se incrementa de 0 a +2, liberando dos electrones. Mientras que la reacción 5.4 definida como la reacción catódica es una reducción en la cual el estado de oxidación del hidrógeno decrece de +2 a 0, consumiendo dos electrones.

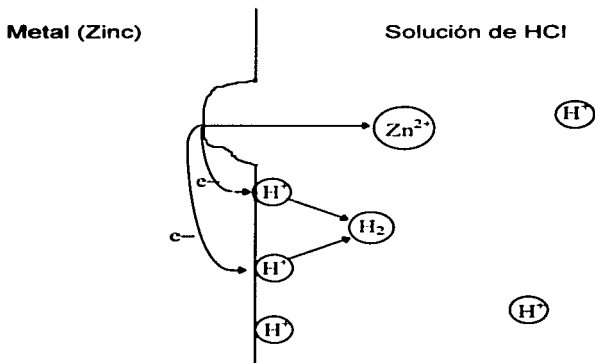


Figura 5.2 Diagrama esquemático de la disolución del Zn, liberando a la solución un ion metálico Zn y electrones  $e^-$  al metal, que son consumidos por la reducción de  $H_2$ .

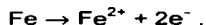
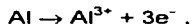
La forma como se desarrolla la reacción compuesta que incluye la transferencia de carga o el intercambio de electrones se presenta esquemáticamente en la figura 5.2. El metal se disuelve debido a la reacción anódica liberando electrones desde la superficie del metal hacia su interior donde emigran a la superficie contigua donde reaccionan con los iones  $H^+$  de la solución para formar  $H_2$  a través de la reacción catódica. La suma de estas reacciones nos da la reacción total 5.2. Se necesita del agua para que funcione como conductor de iones, tales como  $Zn^{2+}$  y  $H^+$ , llamándole electrolito.

La separación de la ecuación 5.2 para generar las reacciones anódica y catódica con intercambio de electrones  $e^-$  es artificial. Sin embargo, cuando se suministra un exceso de electrones al metal, ver la figura 5.1, siempre se observa que la tasa de corrosión de éste, expresada por la reacción anódica, se reduce, mientras que la tasa de evolución de la reacción del hidrógeno se incrementa. Si la polarización se hace en sentido inverso o sea que se extraen los electrones del metal, la corrosión se incrementa y la reacción de reducción decrece. Todas las reacciones de corrosión en agua involucran una reacción anódica del tipo de la reacción 5.3. La aplicación de un potencial que suministre un exceso de electrones es la base de la técnica llamada protección catódica usada para mitigar la corrosión que se presenta en tuberías y tanques de acero.

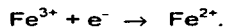
En metales que se corroen, la reacción anódica invariablemente tiene la forma



Algunos ejemplos de reacciones que tienen la forma de 5.5 son



Por otra parte, las reacciones catódicas que juegan un papel significativo en los procesos de corrosión son pocas, siendo una de las más comunes la reducción de iones de hidrógeno en una solución ácida, como sucede en la reacción 5.2. Otra, es la reducción en la solución de un ion oxidado a través de una reacción redox, cuyo ejemplo más importante ocurre cuando la ferrita se reduce a iones férricos,



## **5.5 Cinética electroquímica de la corrosión**

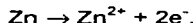
### *Leyes de Faraday*

Las reacciones electroquímicas involucran el movimiento de electrones. Entonces la rapidez del flujo de electrones hacia o desde las reacciones de la interfase es una medida de la velocidad de la reacción. El flujo de electrones se mide convencionalmente como corriente  $I$  en amperios, donde  $1A$  es igual a un flujo de un Coulomb de carga

$(6.25 \times 10^{18} \text{ e})$  por segundo. La proporcionalidad entre  $I$  y la masa de reacción  $m$  en una reacción electroquímica está dada por las leyes de Faraday

$$m = Ita/nF \quad 5.1$$

donde  $F$  es la constante de Faraday (96500 C/equivalente),  $n$  es el número de equivalentes,  $a$  el peso atómico y  $t$  el tiempo. Si se usa la reacción anódica para el zinc, reacción 5.3,



Por lo tanto, se transfieren dos equivalentes por cada peso atómico que reacciona. Entonces  $n = 2$ ; y  $n$  es en efecto el número de electores transferidos o el número de oxidación que cambia durante la reacción. Dividiendo la ecuación 5.1 por  $t$  y el área de la superficie,  $A$ , obtenemos la tasa de corrosión,  $r$ :

$$r = m/tA = ia/nF, \quad 5.2$$

donde  $i$ , es definida como la densidad de corriente,  $i = I/A$ .

La ecuación 5.2 es una proporción entre la masa perdida por unidad de área por unidad de tiempo (por ejemplo en  $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{día}$ ) y la densidad de corriente (por ejemplo en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). La constante de proporcionalidad incluye  $a/nF$  y algún factor de conversión de las unidades. Es la densidad de corriente y no la corriente la que es proporcional a la tasa de corrosión debido a que una misma corriente concentrada en una pequeña superficie representa una tasa de corrosión mayor.

La densidad de corriente se puede medir con precisión en forma cotidiana para valores tan bajos como  $10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$  hasta altos como varios  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Por ello, las mediciones electroquímicas son muy sensitivas así como una herramienta para el estudio de la corrosión tanto en el laboratorio como en las aplicaciones.

La unidad de penetración por unidad de tiempo se obtiene de dividir la ecuación 5.2 por la densidad,  $D$ , de la aleación. Para obtener la tasa de corrosión en milipulgadas (0.001) por año (mpy), la ecuación 5.2 queda como

$$r = 0.129 \text{ ai}/nD \text{ (en mpy)}. \quad 5.3$$

Usando las unidades de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para  $i$  y  $\text{g}/\text{cm}^3$  para  $D$ . La constante de proporcionalidad 0.129 se vuelve 0.00327 para  $\text{mm}/\text{año}$ . En el caso del hierro la equivalencia entre la densidad de corriente en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y la tasa de corrosión en  $\text{mpy}$  es

$$1\mu\text{A}/\text{cm}^2 = 0.129 (55.8)(1)/(2)(7.86) = 0.46 \text{ mpy}.$$

Para calcular la relación entre la tasa de penetración y la densidad de corriente de una aleación se requiere determinar el peso equivalente  $EW$  (cuyo valor está dado por  $a/n$  en el caso de un metal) para dicha aleación, e introducir el valor en las ecuaciones 5.2 y 5.3. El peso equivalente de la reacción de una aleación es el promedio de los pesos equivalentes  $a/n$  para los principales componentes de dicha aleación. El procedimiento recomendado para calcular el peso equivalente de una aleación es sumar la fracción de número de equivalentes con que contribuye cada uno de los elementos al número de equivalentes total de la aleación  $N_{EO}$ . Para ello se toma en cuenta el número de equivalentes individual y el porcentaje con que participa el elemento en la masa de la aleación. Así, el número total de equivalente  $N_{EO}$  está dada por, (Jones, 1992),

$$N_{EO} = \sum(f_i/(a/n_i)) = \sum f_i n_i / a_i \quad 5.4$$

donde  $f_i$ ,  $n_i$  y  $a_i$  son la fracción en masa, los electrones intercambiados y el peso atómico respectivamente para cada elemento aleante. Entonces el peso equivalente  $EW$ , es el recíproco de  $N_{EO}$ ; es decir,  $EW = N_{EO}^{-1}$ . El cálculo del peso equivalente del Zinalco para una cierta composición se hace de la siguiente manera:

Zn: 78%,  $n = 2$ ;

Al: 20%,  $n = 3$ ;

Cu: 2%,  $n = 2$ .

Si hubiera elementos que participaran con menos del 1% no se tomarían en cuenta. Usando la ecuación 5.4,

$$N_{EO} = (0.78)(2)/65.38 + (0.20)(3)/21 + (0.02)(2)/63.54,$$



$$N_{EQ} = 0.05306$$

5.5

Entonces  $EW = 1/0.05306 = 18.84$ , para obtener la equivalencia entre la tasa de corrosión del Zinalco y la densidad de corriente se usa la ecuación 5.3,

$$r = 0.129 (18.84)(1)/5.4 = 0.45 \text{ mpy},$$

$$1\mu A/cm^2 = 0.45 \text{ mpy en Zinalco.}$$

5.6

Algunos autores (Grovas, 1994) han medido la corrosión del Zinalco en soluciones de NaCl al 3%, encontrando una tasa de ataque entre 8.75 y 15.86 mdd (mdd = miligramos por decímetro cuadrado por día) que equivalen a 6 y 11 mpy respectivamente (1mpy = 1.44 mdd). En consecuencia el Zinalco puede calificarse como una aleación con buena resistencia a la corrosión, según la clasificación hecha por M.G. Fontana (Fontana, 1986) para aleaciones ferrosas y de níquel. Una solución de NaCl al 3% equivale aproximadamente a una solución 0.5 M de NaCl; para preparar la primera solución se le agregan 30 gramos de NaCl a un litro de agua destilada y para preparar la segunda se le agregan 29.22 gramos.

## **5.6 Medición de la corrosión.**

### **5.6.1 Mediciones de Polarización Potenciodinámica**

Los fenómenos de corrosión pueden ser explicados en términos de reacciones electroquímicas. Por lo tanto estas reacciones pueden ser usadas para estudiar dichos fenómenos. Las mediciones de la relación potencial-corriente bajo condiciones cuidadosamente controladas pueden producir información sobre las tasas de corrosión, de las películas y recubrimientos, así como de la pasivación, tendencias de picado y otros datos importantes.

La caracterización de un espécimen metálico se realiza mediante su relación corriente-voltaje obtenida a través de la polarización hecha con un potencióstato. Al espécimen se le aplica un potencial que es variado lentamente hacia la dirección

positiva, el espécimen actúa como un ánodo de tal forma que es corroído o se le forma una capa de óxido. Estas mediciones son usadas para determinar las características de corrosión en ambientes acuosos. Una gráfica completa corriente-potencial de un espécimen puede medirse en algunas horas o incluso en pocos minutos.

Con esta técnica se pueden realizar las investigaciones sobre las tendencias de pasivación y los efectos que tienen inhibidores y oxidantes sobre un espécimen. Esta información permite comparar las características de corrosión de los diferentes metales y aleaciones, cotejando estos datos con pruebas de mayor duración se tienen los criterios para hacer las combinaciones ambiente-especimen.

Cuando un espécimen metálico es sumergido en un medio corrosivo, en su superficie ocurren procesos tanto de oxidación como de reducción. Generalmente el espécimen se oxida (corroe) y el medio (solvente) se reduce. El espécimen puede funcionar tanto como ánodo o como cátodo, presentándose corrientes anódicas y catódicas en su superficie. Usualmente cualquier proceso de corrosión es el resultado de corrientes anódicas.

Si el espécimen está en contacto con un líquido corrosivo y no está conectado a ningún instrumento, (como estaría en "servicio") el potencial que adquiere (con relación a un electrodo de referencia) es llamado *Potencial de Corrosión*  $E_{corr}$ . Una muestra que se encuentra en  $E_{corr}$  presenta en su superficie corrientes anódicas y catódicas. Sin embargo estas corrientes son exactamente iguales en magnitud por lo que no se presenta una corriente neta que pueda ser medida. Esto significa que la muestra está en equilibrio con su ambiente (aún cuando pueda estar corroyéndose visiblemente).  $E_{corr}$  puede ser definido como el potencial en el cual la tasa de oxidación es exactamente igual que la tasa de reducción.

Es importante repetir que cuando un espécimen se encuentra en  $E_{corr}$  están presentes las corrientes de ambos signos. Entonces mediante una fuente de voltaje se puede polarizar el espécimen para forzarlo a que asuma un potencial diferente al de corrosión de tal forma que la corriente neta medida represente la diferencia entre las corrientes anódica y catódica.

Si el espécimen es polarizado hacia un potencial ligeramente más positivo que  $E_{corr}$ , entonces la corriente anódica predomina a expensas de la corriente catódica.

Conforme el espécimen es llevado a un potencial mucho más positivo, la componente de la corriente catódica se vuelve despreciable con respecto a la componente anódica. Obviamente si la polarización se hace en la dirección negativa, la corriente catódica predomina y la componente anódica se convierte en insignificante.

Experimentalmente se miden las características de polarización graficando la corriente de respuesta como una función del potencial aplicado. Debido a que la corriente medida puede variar en varios ordenes de magnitud, generalmente se grafica el logaritmo de la corriente como una función del potencial aplicado. Este método es llamado de polarización potenciodinámica. En los estudios de corrosión suele llamarse potencial de reposo  $E_{rep}$  al potencial asumido por la muestra al sumergirla en el electrolito y potencial de corrosión  $E_{corr}$  al valor del potencial para el cual la corriente pasa de catódica a anódica al efectuar una polarización (ver figura 5.3), si estos dos potenciales son diferentes significa que la muestra ha sufrido cambios superficiales, durante la polarización.

### **5.6.2 Gráficas de Tafel**

La medición de la corrosión con técnicas electroquímicas alcanzó popularidad entre buen número de ingenieros de corrosión debido principalmente a la rapidez con la que se realizan esas mediciones. Los estudios de larga duración como la determinación de la pérdida de peso pueden tomar días o semanas para completarlos, mientras que un experimento electroquímico puede requerir a lo mucho de algunas horas. La rapidez de las mediciones electroquímicas es especialmente útil para aquellos metales o aleaciones que son altamente resistentes a la corrosión.

Una curva de Tafel se obtiene polarizando un espécimen metálico 300 mV alrededor del potencial de corrosión  $E_{corr}$  en la dirección anódica y catódica. Este potencial no puede ser barrido en una forma continua, pero puede ser variado en forma escalonada. La corriente resultante es graficada en una escala semilogarítmica como se muestra en la figura 5.3.

La corriente de corrosión  $i_{corr}$  se obtiene al extrapolar la parte lineal de la curva de Tafel a  $E_{corr}$ , como se muestra en la figura 5.3. La tasa de corrosión es directamente proporcional a  $i_{corr}$ .

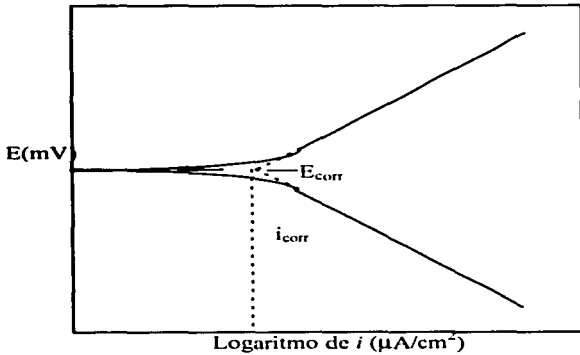


Figura 5.3 Medición de  $i_{corr}$  mediante las curvas de Tafel.

Las partes anódica y catódica de las curvas de Tafel son descritas por la ecuación de Tafel,

$$\eta = \beta \log i / i_{corr} \quad 5.7$$

donde  $\eta$  = sobrevoltaje, o sea la diferencia entre el potencial aplicado al espécimen y el potencial de corrosión.

$\beta$  = constante de Tafel

$i_{corr}$  = densidad de corriente de corrosión.

$i$  = densidad de corriente con el sobrevoltaje  $\eta$ .

Rearreglando la ecuación tenemos

$$\eta = \beta (\log i - \log i_{corr}) \quad 5.8$$

esta ecuación tiene la forma  $y = mx + b$ , que corresponde a una línea recta, así una gráfica de  $\eta$  contra  $\log i$  es una recta con pendiente  $\beta$ . Por lo tanto en la ecuación 5.8, se observa que si  $\eta = 0$  (en  $E_{corr}$ ), entonces  $\log i/i_{corr} = 0$ , en consecuencia  $i/i_{corr} = 1$ , por ello se obtiene la relación directa,

$$i = i_{corr}.$$

Con este valor se puede encontrar la tasa de corrosión al sustituir  $i_{corr}$  en la ecuación 5.3, en el caso del Zinalco en la ecuación 5.6.

La ecuación 5.7 describe la parte anódica y catódica solo si  $|\beta_c| = |\beta_a|$ , es decir si las curvas tienen las mismas pendientes. Cuando no sucede lo anterior, la parte anódica de la gráfica de Tafel es descrita por la ecuación

$$\eta_a = \beta_a \log i_a / i_{int}. \quad 5.9$$

y la parte catódica por la ecuación

$$\eta_c = \beta_c \log i_c / i_{int}. \quad 5.10$$

Donde  $i_a$  = densidad de corriente anódica

$i_c$  = densidad de corriente catódica

$i_{int}$  = corriente intercambiada (análoga a  $i_{corr}$  en un sistema corroyéndose).

Generalmente las curvas experimentales no son simétricas como en el caso de la figura 5.3, además es común que la parte anódica de la curva no sea lineal. En esos casos se hace difícil conocer el valor de  $\beta_a$ . Sin embargo pueden calcularse los valores de la parte anódica mediante las ecuaciones 5.9 y 5.10 igualándolas en la región cercana a  $E_{corr}$ , obteniéndose resultados que no son muy diferentes de los experimentales.

Las razones de la no linealidad no están bien entendidas, pero se han hecho algunas especulaciones razonables. La disolución anódica del metal es irreversible al diluirse en la solución corrosiva. Una disolución anódica rápida puede ocasionar una contaminación indeseable de la solución antes de que se complete la curva de polarización anódica.

La superficie se puede volver rugosa o se modifica de otra manera como puede ser por la precipitación y acumulación de los productos liberados por la corrosión, o por la formación de películas de óxidos e hidróxidos en la superficie. En soluciones poco o moderadamente corrosivas el sobrepotencial anódico es frecuentemente mayor que el esperado basándose en los datos catódicos, probablemente debido a la formación de películas inhibidoras en la superficie.

Las extrapolación de Tafel puede ser válida aun si la parte anódica no es muy lineal, sobre todo cuando se hacen mediciones de la tasa de corrosión en forma comparativa y no en términos absolutos como es el caso de este trabajo que busca comparar la resistencia a la corrosión del Zinalco solo y del recubierto con TiN/Ti.

## CAPITULO VI

### 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 6.1 Recubrimiento de las muestras

##### 6.1.1 Preparación de las muestras

Las muestras fueron preparadas a partir de Zinalco extruído para las pruebas de corrosión y a partir de Zinalco en placa para la pruebas de dureza. En el caso de las muestras para mediciones de dureza, se hicieron muestras planas cuadradas de 3 cm de lado y 3 mm de grosor y en el caso de las muestras para estudios de corrosión fueron cilindros de 1 cm de diámetro por 1 cm de alto con un barreno con rosca en una de las caras planas del cilindro, siendo la tapa sin barrenar la que se recubrió y donde se hicieron los estudios de corrosión del Zinalco con la capa de TiN/Ti.

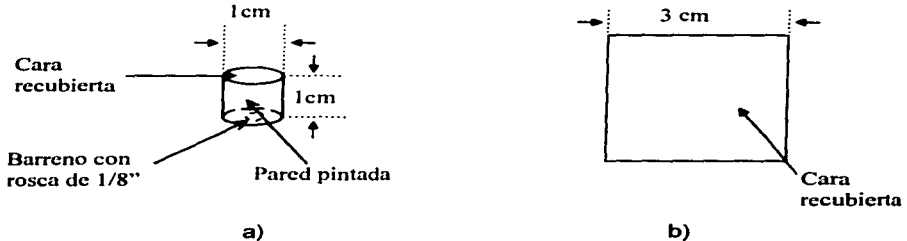
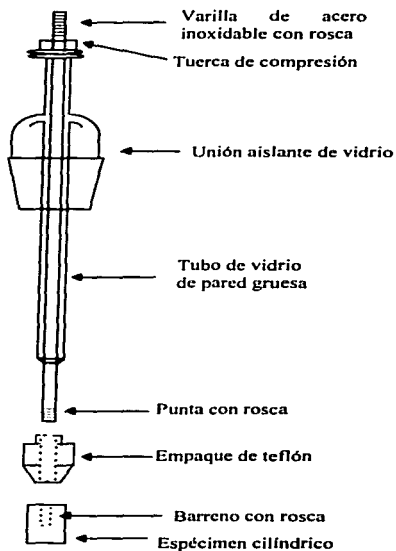


Figura 6.1 Forma de las muestras recubiertas , a) muestra recubierta para estudios de corrosión; b) muestra recubierta para medición de la dureza.

En la figura 6.1 se presenta la forma de las muestras para estudios de dureza y de corrosión. Para el caso de los estudios de corrosión de Zinalco sin recubrir los

cilindros fueron lijados y pulidos, posteriormente se montaron en el electrodo de trabajo de la celda de corrosión y todo el cilindro fue expuesto a la solución corrosiva, excepto la parte del barreno que se enroscó al electrodo de trabajo, y quedó sellado con un empaque de teflón. En la figura 6.2 se presenta como se montó la muestra en el electrodo de trabajo para lo estudios de corrosión. Para hacer los estudios de corrosión del Zinalco recubierto se debía exponer a la solución sólo la cara recubierta, por ello, las paredes del cilindro y la tapa con el barreno fueron pintadas con pintura de esmalte, cuidando de no pintar el barreno con rosca para permitir el contacto eléctrico.



**Figura 6.2 Montaje de la muestra en el electrodo de trabajo según el diseño de Stern-Makrides (Jones, 1992).**



En algunos casos como en la muestra de Zinalco solo (Z-6), también se pintó las paredes con el objetivo de que la superficie expuesta fuera igual a la superficie expuesta en la muestra recubierta, es decir sólo se expuso la tapa.

La limpieza de la superficie del sustrato determina la adherencia de la película. La superficie de un sustrato donde se han removido los contaminantes superficiales como la grasa y el polvo no está limpia en escala atómica, ya que existe contaminación residual que puede estar en la forma de gases adsorbidos físicamente. Estos gases están unidos a la superficie con energías del orden de 0.1 o 0.5 eV. Por otra parte, los gases adsorbidos químicamente se unen con energías mayores, del orden de 1 a 10 eV. En la técnica de espurreo la energía cinética de los átomos que se depositan es generalmente mayor que la energía de amarre de los gases adsorbidos en la superficie, entonces los átomos incidentes pueden penetrar y afectar apreciablemente estas capas; en consecuencia, las películas que se depositan bajo la incidencia de partículas energéticas generalmente tienen alta adherencia al sustrato.

Entre las técnicas para eliminar los contaminantes se encuentra la limpieza con ultrasonido que es una de las más prácticas y efectivas. Es muy útil para remover partículas frágilmente adheridas y material soluble en el líquido limpiador. Cuando se requiere un sustrato limpio casi a escala atómica, el sustrato se debe limpiar por espurreo, en ese caso, una vez que el sustrato se limpia con ultrasonido, se coloca dentro de la cámara de depósito, entonces se emplea el plasma para eliminar los contaminantes del sustrato mediante el proceso de espurreo, que se logra al aplicar un voltaje negativo al sustrato convirtiéndolo en blanco. Después de limpiar el sustrato se inicia el depósito al polarizar el blanco del material a depositar. Con este procedimiento se limpia el sustrato dentro de la cámara evitando que se vuelva a contaminar al entrar en contacto con la atmósfera.

Las muestras recubiertas en el presente trabajo fueron desbastadas con lija de agua número 400 y número 600, con el fin de eliminar la superficie deformada debido al proceso de corte. También fueron pulidas con pasta de alúmina de 0.1 micras para obtener una superficie lisa donde se pudiera observar las indentaciones de las pruebas de microdureza que se realizaron posteriormente.

El procedimiento utilizado para limpiar las muestras fue el siguiente; primero se les desgrasa con una gasa mojada con acetona luego se someten a una limpieza por ultrasonido en propanol. Concluido esto, se retiran con unas pinzas, secándolas con aire filtrado, procurando introducir las inmediatamente después a la cámara de vacío. Cuando las muestras se encuentran dentro de la cámara de vacío se hace un prevacío de  $10^{-5}$  Torr en la cámara de depósito antes de iniciar el espurreo con el fin de disminuir la presencia de gases residuales que pudieran ser contaminantes. Las muestras recubiertas en este trabajo no fueron limpiadas con el plasma.

#### *6.1.2 Depósito del recubrimiento sobre sustratos de vidrio y medición del espesor*

Se depositaron capas de titanio y TiN por separado sobre sustratos de vidrio para hacer una selección de los parámetros de depósito con los cuales se recubrirían después los demás sustratos. Para medir la tasa de depósito, se registró el tiempo de duración del proceso de depósito y se colocó un vidrio sobre otro en el portasustratos, con ello se formó un escalón o borde donde se termina el área recubierta e inicia el área sin recubrir. El tamaño del escalón fue medido con un perfilómetro obteniendo el grosor del recubrimiento. Entonces la tasa de depósito se obtiene de dividir el espesor con el tiempo (en nm/min).

#### *6.1.3 Depósito de la capa de titanio*

Todos los recubrimientos se obtuvieron a partir de un blanco circular de titanio de 4 pulgadas de diámetro por 1/4 de espesor y 99.99% de pureza. Una vez que las muestras están limpias y colocadas en el calentador de sustratos de la cámara de depósito con un vacío de  $10^{-5}$  Torr. Las muestras se calientan hasta que alcanzan los 120 °C. Entonces se cierra el obturador, que es una placa que cubre al sustrato y evita que se deposite el titanio sobre el sustrato cuando se realiza la limpieza del blanco. Se introduce argón a la cámara hasta alcanzar una presión de 4 mTorr, luego se enciende el plasma, para ello se emplea una fuente de voltaje que aplica una diferencia de potencial de -350 a 440 V al cátodo, donde está el blanco, el gas se ioniza y los iones positivos se aceleran hacia el blanco algunos, chocando con su superficie y produciendo la expulsión de sus átomos, formando una corriente de espurreo de 0.2 a 0.4 A. Los

primeros 3 minutos se espurrea el blanco de titanio para eliminar de su superficie los compuestos y contaminantes que se forman al entrar en contacto con la atmósfera. En seguida, se abre el obturador para permitir que el titanio espurreado llegue a la superficie del sustrato y se inicie el crecimiento de la película. Una vez que la capa de titanio alcanza el espesor requerido, se apaga el plasma para introducir nitrógeno e iniciar el depósito del TiN. En la tabla 6.1 se enuncian los valores de los principales parámetros de depósito de las capas de titanio en las diferentes muestras.

Muestra	Temperatura °C	Corriente A	Voltaje V	Presión mTorr	Espesor del Recubrimiento (µm)
M-19	75	0.2	380	4.00	0.30
M-20	40	0.2	350	4.00	0.75
M-26	100	0.2	370	4.00	0.24
M-30	130	0.2	350	4.00	0.18
M-32	130	0.2	350	4.07	0.22
M-35	150	0.4	360	4.00	0.16
Z-39	130	0.4	400	4.02	1.40
Z-43	115	0.4	400	4.05	0.30
Z-47*	110	0.4	440	4.02	0.15+0.20*

Tabla 6.1 Parámetros de depósito del Ti. \* Esta muestra tiene dos capas de titanio y dos de TiN.

#### 6.1.4 Depósito del nitruro de titanio.

Después de depositar la intercapa de titanio se introduce nitrógeno además de argón a la cámara de depósito para que el argón continúe funcionando como gas de trabajo y el nitrógeno funcione como gas reactivo, es decir que reaccione con el titanio para formar nitruro de titanio. El motivo de realizar la mezcla de argón y nitrógeno se debe a que el argón tiene mayor eficiencia de espurreo que el nitrógeno. La proporción de la mezcla de estos gases es 60% nitrógeno y 40% argón (6 sccm de N<sub>2</sub> y 4 sccm de Ar), esta proporción en la mezcla de los gases ha sido reportada como la típica para obtener recubrimientos estequiométricos (Castronovo, 1992). En este proceso también

se alcanza una presión de 4 mTorr, una vez obtenida, se enciende el plasma con el obturador abierto para iniciar el depósito de nitruro de titanio en el sustrato. Se requiere aplicar una diferencia de potencial de aproximadamente -450 a 480V para obtener una corriente de 0.4 A. En la tabla 6.2 se muestran los valores de los parámetros de depósito del TiN así como los estudios realizados a las diferentes muestras.

Muestra	Temperatura °C	Corriente A	Voltaje V	Presión mTorr	Grosor µm	Estudios Realizados
Vidrio	400	0.4	450	4	0.15	R-X
M-19	90	0.4	455	4	0.46	Corr.(Suero)
M-20	120	0.5	490	4	0.77	Corr.(Suero)
M-26	100	0.5	460	4	1.12	Dureza
M-30	130	0.4	510	4.02	2	R-X
M-32	130	0.4	430	4	2	Dureza
M-35	150	0.8	590	4	2.2	Dureza
Z-39	130	0.6	455	4.01	1.8	Corr(NaCl)
Z-43	115	0.6	450	4.03	1.2	Corr(Hartmann)
Z-47	110	0.4	450	4	2.5	Dureza

Tabla 6.2 Parámetros de depósito del TiN.

### 6.2 Medición de la Microdureza

La microdureza se midió mediante un microdurómetro Shimadzu 341-64278 con capacidad para aplicar cargas de 1, 5, 10, 20, 50 y 100 gramos, la cargas aplicadas fueron de 5 y 10 con un tiempo de aplicación de 15 segundos. El valor de la microdureza se obtuvo al promediar el valor de cinco mediciones realizadas en la misma muestra con una misma carga. En la prueba de dureza Vickers la profundidad de la indentación es aproximadamente un séptimo del tamaño de la diagonal.

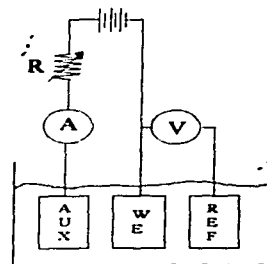
### 6.3 Medición de la corrosión

Las mediciones de la tendencia a la corrosión del Zinalco solo y el recubierto con TiN/Ti se realizaron en una solución de NaCl 0.5 M, en suero y en solución Hartmann

Abbott (solución de Ringer y lactato de sodio). Cada 100 ml de la solución de Hartmann Abbott contienen:

Lactato de sodio	0.310 g.
Cloruro de sodio	0.600 g.
Cloruro de potasio	0.020 g.
Cloruro de calcio	0.020 g.
Agua inyectable c.b.p.	100 ml.

En un matraz de cinco bocas se forma una celda de corrosión utilizando un litro de la solución que se emplea como electrolito. Se introducen tres electrodos conectados al Potenciostato-Galvanostato modelo PG-3EV, un electrodo de trabajo donde se monta la muestra (ver figura 6.2), un electrodo auxiliar (de grafito) y un electrodo de referencia, electrodo saturado de calomelanos (ESC), generalmente abreviado como SCE por Saturated Calomel Electrode, como se observa en la figura 6.3.



AUX: electrodo auxiliar  
WE: electrodo de trabajo  
REF: electrodo de referencia

Figura 6.3 Fotografía del matraz donde se forma la celda de corrosión con los tres electrodos conectados al potenciostato. También, diagrama de la forma de medir la corriente y el voltaje mediante el potenciostato-galvanostato.

### **6.3.1 Medición del potencial de reposo**

Mediante el potencióstato-galvanostato (PG) se mide el potencial de reposo  $E_{REP}$  que adquieren las muestras, respecto del electrodo de referencia al ser introducidas al electrolito. Se midió la evolución del potencial de reposo respecto al tiempo para obtener información sobre posibles cambios ocurridos en la superficie de las muestras. Posteriormente se obtuvieron las gráficas del potencial contra el tiempo. El potencial de reposo se estabiliza típicamente en 60 o 90 minutos, una vez que esto sucede, se tiene el criterio para polarizar la muestra, cuando se quiere conocer la tasa de corrosión mediante el método de extrapolación de Tafel. Como se mencionó el potencial de reposo corresponde al potencial de corrosión que asume la muestra al ser introducida al electrolito, no obstante se le da el nombre de  $E_{Rep}$  reservando  $E_{corr}$  para cuando  $i = 0$  en la curva de polarización.

### **6.3.2 Obtención de las curvas de polarización**

Mediante el equipo potencióstato-galvanostato se aplica a las muestras un voltaje desde -1300 mV hasta -700 mV con una velocidad de barrido de 10 mV/s, la corriente establecida en la celda de corrosión fue medida por el P-G y la información fue enviada a una computadora para su almacenamiento. Con estos datos se realiza la gráfica del potencial aplicado contra el logaritmo de la densidad de corriente en  $\mu A/cm^2$ , a fin de conocer el valor de  $i_{corr}$  a través del método de extrapolación de Tafel y calcular la tasa de corrosión con la ecuación 5.6.

Las muestras recubiertas a las que se realizaron los estudios de corrosión fueron la M-19, M-23, Z-38, Z-39 y Z-43, sus parámetros de depósito se encuentran en la tabla 6.1 y 6.23. Por otra parte las muestras de Zinalco solo que fueron sometidas a estudios de corrosión fueron Z-5, Z-6 y Z-7, estas muestras se manufacturaron a partir de Zinalco extruido.

## **6.4 Estudio de la topografía de lo recubrimientos y análisis de composición**

Se utilizó un microscopio de barrido Jeol JSM -T20 con un voltaje acelerador de 20 KV y amplificación de 35000 aumentos, para observar las muestras antes y después de ser corroídas y para estudiar la sección transversal del recubrimiento. También se

utilizó un microscopio electrónico de barrido equipado con analizadores de composición por medio de la técnica EDS (Energy-dispersive x-ray spectrometer) para hacer el microanálisis de la composición de los recubrimientos.

### **6.5 Difracción de rayos X**

Los estudios de difracción de rayos se hicieron en un difractómetro Siemens D-500. Mediante el método de polvos se identificó la fase del TiN. Se encontraron los planos preferenciales de orientación de los recubrimientos de TiN y Ti depositados sobre las diferentes muestras de Zinalco y sobre vidrio.

## CAPITULO VII

### 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 7.1 Propiedades electroquímicas

##### 7.1. 2 Resultados de los estudios de corrosión

Los estudios de corrosión realizados en soluciones 0.5M de NaCl y soluciones fisiológicas Hartmann Habbott y suero, permitieron obtener las gráficas el comportamiento del potencial  $E_{corr}$  contra el tiempo, tanto en muestras de Zinalco sin recubrir y recubierto con TiN/Ti (muestras Z-6, Z-39-1 y Z-43). En las figuras 7.1 y 7.2 se muestra el comportamiento de  $E_{corr}$ , para muestras de Zinalco solo y recubierto en solución de cloruro de sodio 0.5 M y Hartmann respectivamente.

En la figura 7.1 podemos ver que durante más de dos horas el potencial de la muestra recubierta se mantuvo más noble respecto al del Zinalco, luego cambió abruptamente para hacerse casi igual al del Zinalco. Después aparentemente el Zinalco recubierto se pasivo volviendo el potencial a su valor inicial.

En la figura 7.2 se observa el comportamiento del potencial de reposo de una muestra (Z-43) de Zinalco recubierta con TiN/Ti en solución Hartmann, esta muestra, pasó de -920 mV a -1050 mV, el último potencial es el que asume comúnmente el Zinalco, por ello se puede pensar que el Zinalco entro en contacto con la solución. El comportamiento de  $E_{corr}$  en la muestra Z-43, indica que la superficie sufrió una fuerte modificación en forma continua desde que la muestra se puso en contacto con el medio hasta que el potencial alcanzó el valor que corresponde al Zinalco solo.

Las curvas de polarización potenciodinámica del Zinalco solo y el recubierto en solución NaCl 0.5 M se puede observar en la figura 7.3, aquí podemos ver que al extrapolar la sección de la curva (parte anódica) que tiene comportamiento tafeliano, se encuentra la  $i_{corr}$ . La corriente de corrosión de la muestra recubierta es menor que la del



Zinalco solo, por ello la muestra recubierta tiene menor tasa de corrosión dado que  $i_{corr}$  es directamente proporcional a la tasa de corrosión

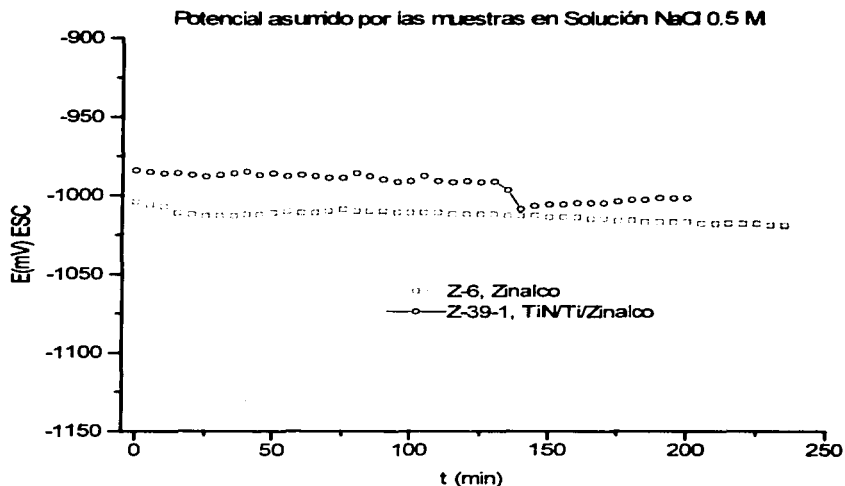


Figura 7.1 Comportamiento del potencial de reposo de muestras de Zinalco y Zinalco recubierto con TiN/Ti en solución de NaCl 0.5 M. ESC: Electrodo saturado de calomelanos.

En la figura 7.4, se encuentran las curvas de polarización de Zinalco solo y recubierto en una solución Hartmann. Esta muestra de Zinalco recubierto no presenta comportamiento tafeliano. Por ello no se puede calcular la tasa de corrosión por este método, además esta muestra es un cilindro de solamente 0.5 cm de diámetro del cual sólo se expuso una de las tapas, por ello no cumplió con la recomendación de que la superficie expuesta en un estudio de corrosión debe ser por lo menos de  $0.5 \text{ cm}^2$ . Al

terminar la polarización de esta muestra se observó que aproximadamente la mitad del recubrimiento se desprendió.

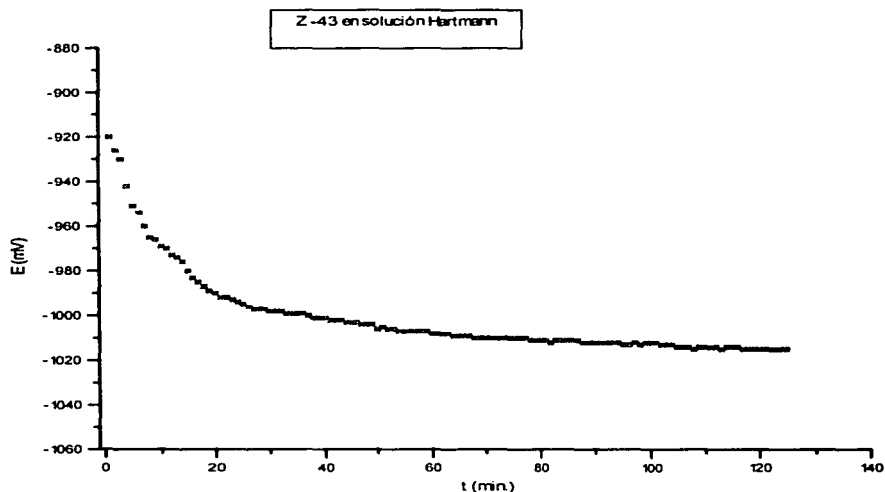


Figura 7.2 Comportamiento del potencial en reposo de la muestra Z-43 (TiN/Ti/Zinalco) en solución Hartmann.

Aunque la tasa de corrosión no puede ser calculada, el comportamiento de esta muestra nos indica los problemas que se pueden presentar al acelerar la corrosión en una zona pequeña, donde después de iniciarse el picado pueden formarse grietas en el recubrimiento por donde la solución acelera la corrosión, los productos de corrosión desprenden partes del recubrimiento quedando zonas cubiertas y zonas descubiertas. La muestra sigue corroyéndose como Zinalco solo pero con un área menor que

corresponde a la parte descubierta. Por otra parte, la muestra Z-5 si fue un cilindro de un centímetro de diámetro por uno de alto como se describe en el capítulo VI.

En la figura 7.5 se presenta la polarización de una muestra de Zinalco recubierto en una solución de NaCl al 0.9%. Esta muestra también fue dañada como la muestra Z-43 pero la disminución en la tasa de corrosión no fue importante respecto a la muestra corroída en una solución de mayor concentración, la muestra Z-39-1, corroída en solución de NaCl al 2.9 % (0.5M). En la tabla 7.1 se presentan los principales parámetros obtenidos en los estudios de corrosión del Zinalco solo y recubierto con TiN/Ti en NaCl 0.5M (2.9%) y solución isotónica (0.9%). En la tabla se observa una disminución de la tasa de corrosión del Zinalco recubierto respecto al Zinalco solo en la solución de NaCl 0.5M así como un potencial de corrosión mas noble para las muestras recubiertas. Sin embargo en la solución Hartmann la posición es invertida debido a las razones ya expuestas.

Muestra	Solución	$E_{corr}$ (1h después) mV(ESC)	$E(I=0)$ mV(ESC)	$i_{corr}$ $\mu A/cm^2$	$r$ mpy
Z-6 (Zinalco)	NaCl, 0.5M	-1010	-1000	177	79.6
Z-39-1 (TiN/Ti/z)	NaCl, 0.5M	-985	-980	17.78	8
M-19 (TiN/Ti/z)	NaCl, 0.9%	-980	-950	11.48	5.16
Z-5 (Zinalco)	Hartmann	—	-970	5.37	2.42
Z-43 (TiN/Ti/z)	Hartmann	-1010	-990	—	—

Tabla 7.1 Parámetros de las curvas de polarización.

Los estudios realizados por V.L. Leaven concluyeron que el TiN solo no mejora la resistencia a la corrosión del acero inoxidable 304 en una solución 0.5N de NaCl. Tampoco mejoró la corrosión haciendo una implantación de iones de oro o titanio al sustrato antes de recubrirlo con TiN (Leaven 1992). En su trabajo sugiere que el mecanismo de picadura se produce porque la solución puede permear el recubrimiento a través de las fronteras de grano de la estructura columnar. Cuando se comparó el

comportamiento electroquímico del TiN y el ZrN se encontró que mientras el TiN se comporta como recubrimiento inerte el ZrN es capaz de reaccionar y formar ZrO con lo cual aumenta su resistencia a la corrosión localizada de una forma similar a como lo hace el titanio que forma  $TiO_2$ , por lo cual presenta buena resistencia a la corrosión por picadura (Brown, 1993).

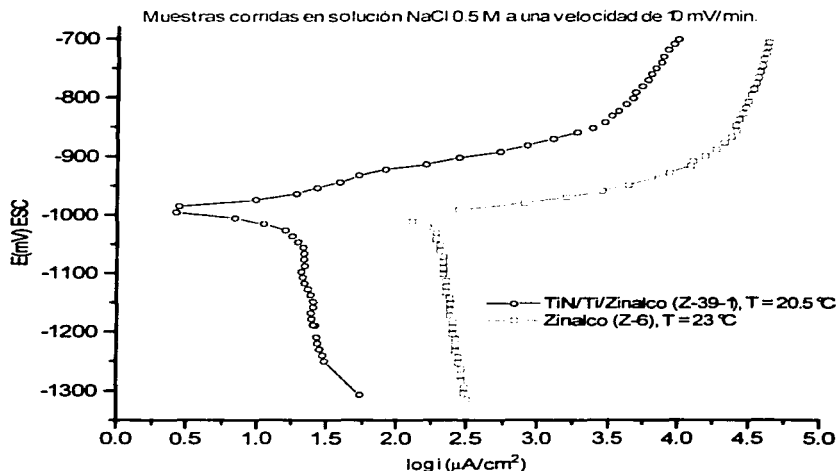


Figura 7.3 Curvas de polarización obtenidas con mediciones potenciodinámicas de muestras de Zinalco sin recubrir (Muestra Z-6) y recubierto (muestra Z-39-1) en solución NaCl 0.5 M.

También se ha observado que el mejoramiento de la resistencia a la corrosión en acero al carbón mediante el recubrimiento con TiN solo es pobre y que se mejora al depositar una capa intermedia de titanio (Massiani, 1987, 1991, 1992), (Francois, 1993).

Por otra parte, se ha estudiado el comportamiento electroquímico intrínseco del TiN, depositándolo sobre vidrio (Massiani, 1990). Massiani encontró que el TiN presenta un potencial libre de corrosión ( $E_{corr}$ ) de -371 mV(SSE) medido con respecto a un electrodo saturado de sulfato en soluciones 0.51M de NaCl. Si comparamos ese potencial con el del Zinalco en soluciones 0.5 M ( $E_{corr} = -1050$  mV(ESC)), resulta mucho más noble. Por ello, si en una muestra recubierta existen defectos en el recubrimiento que permitan que la solución tenga contacto con el sustrato, se formará el par galvánico recubrimiento-sustrato que favorece la corrosión galvánica.

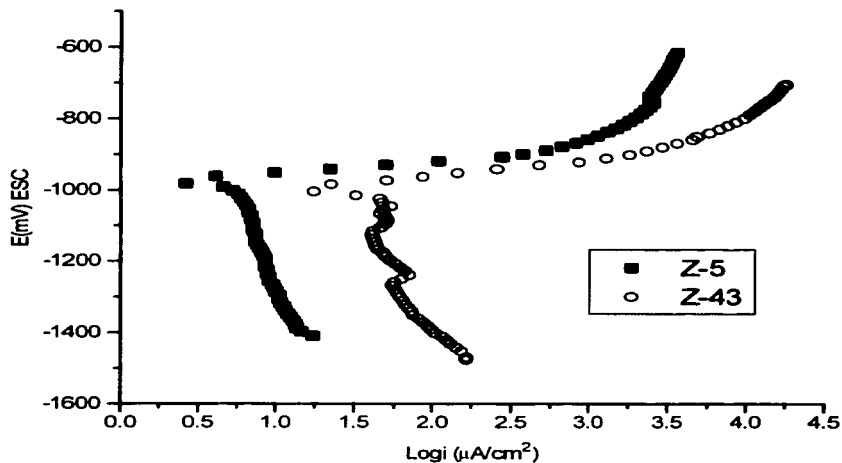


Figura 7.4 Muestras de Zinalco solo (Z-5) y recubierto con TiN/Ti (Z-43) estudiadas en solución Hartmann.

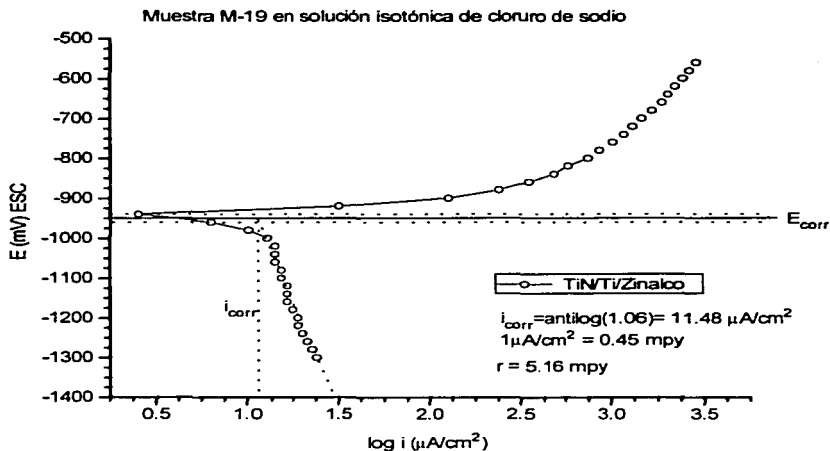


Figura 7.5 Muestra de Zinco recubierto en solución de cloruro de sodio al 0.9%.

## 7.2 Propiedades mecánicas

### 7.2.1 Resultados de la medición de la microdureza

El Zinco posee una microdureza baja comparada con el TiN, por ello se podía esperar un incremento importante en este parámetro al recubrir el Zinco con TiN/Ti. Sin embargo, las temperaturas empleadas para depositar el TiN fueron relativamente bajas lo cual podía ocasionar un decremento en la dureza típica del TiN, como ha sido observado (Hedenqvist, 1994). Los valores de las microdurezas de las muestras recubiertas con TiN/Ti (M-26, M-32, M-35) y de la muestra recubierta con la multicapa de TiN/Ti/TiN/Ti (Z-47) se presentan en la figura 7.6. Las primeras muestras, M-26 y M-32 depositadas a bajas tasas de depósito (150 nm/min.) a 370 V y corriente de 0.4 A (ver tablas 6.1 y 6.2) presentaron una dureza moderada entre 600 y 800 HV. Sin embargo al

incrementar el voltaje (un 37 %), y la corriente de depósito (100%), comparando la muestra M-32 con la M-35 se incrementó la dureza del recubrimiento.

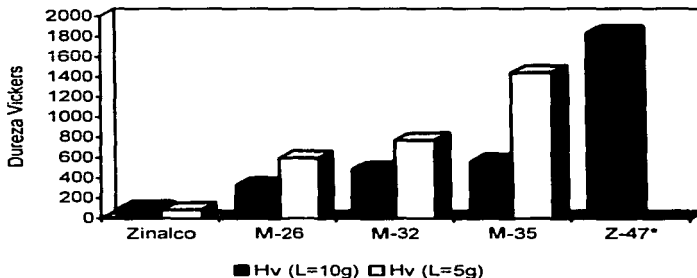


Figura 7.6 Gráfica de la microdureza de muestras de Zinalco recubiertas con TiN/Ti.  
\*TiN/Ti/TiN/Ti/Zinalco

El incremento en la dureza se puede asociar al incremento en el voltaje que aumenta la energía de las partículas incidentes al blanco y éstas intercambian su energía con los átomos del blanco resultando átomos espurreados con mayor energía quienes también llegan con mayor energía al sustrato lo cual propicia el crecimiento de un recubrimiento mas denso. En este caso no se puede atribuir el incremento en la dureza al aumento en el grosor debido a que el grosor de M-35 sólo aumentó un 10% respecto al de M-32. Por otra parte, al aumentar la tasa de depósito también puede incrementarse el efecto del sombreado lo cual propicia un recubrimiento con menor densidad. En el caso de la muestra Z-47 se trata de una muestra recubierta con dos capas de Ti y dos de TiN aquí se incrementó el grosor de la película hasta llegar a casi 3 micras con lo cual también se incrementó la dureza al disminuir la influencia del sustrato.

En la figura 7.7 se observa una gráfica de la microdureza contra el espesor de los recubrimientos, el hecho de que para mayores espesores se tenga también mayor dureza se explica por que los recubrimientos gruesos tienen menor influencia del sustrato.

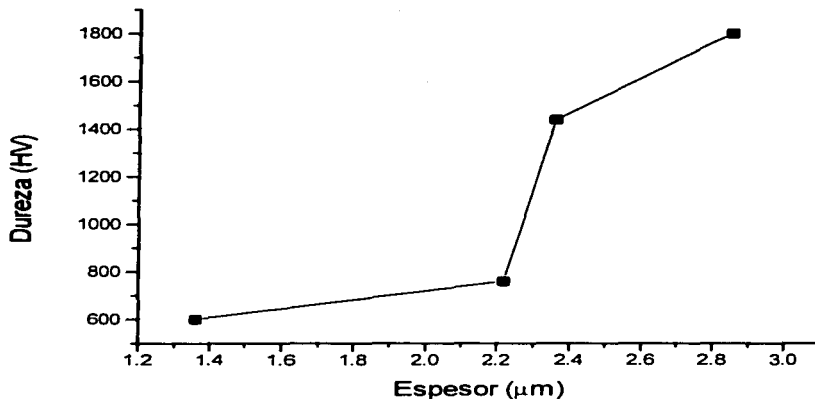


Figura 7.7 Variación de la dureza al aumentar el espesor de los recubrimientos.

Por otra parte se observa una dureza mayor para cargas de 5 g que para las cargas de 10 g como puede observarse en la figura 7.6, esto también lo ocasiona la menor influencia del sustrato para cargas menores y por lo tanto el menor tamaño de la indentación. La profundidad de la indentación para el caso más desfavorable, de la muestra M-26 fue de alrededor de 1 micra, en este caso no se cumple con la recomendación de que el tamaño de la indentación sea menor a un tercio del espesor. La menor profundidad de indentación fue de 0.15 micras, para la muestra Z-47 y es la única que no presenta influencia del sustrato. Sin embargo, cuando la dureza es alta, como en el caso de la muestra Z-47, el tamaño de la indentación realizado con la carga de 5 gr es tan pequeño que no puede medirse o casi se vuelve indistinguible con el microscopio adaptado al microdurómetro, por ello esta muestra sólo tiene el valor de la dureza para la carga de 10 gr.



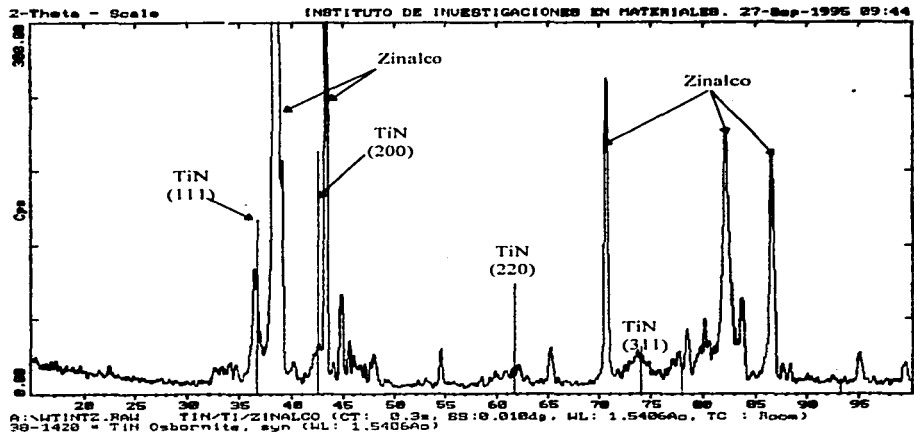


Figura 7.8 Difractograma la muestra Z-43 de Zinalco recubierto con TiN/Ti.

### 7.3 Estudios de difracción de rayos X

El nitruro de titanio tiene una estructura fcc como la del cloruro de sodio. Comparando los espectros obtenidos con los estándares se concluye que estos recubrimientos también tienen estructura fcc. Los estudios de difracción de rayos x muestran que los planos de orientación preferencial del TiN es la dirección (111), excepto en la muestra de vidrio.

La muestra de vidrio fue depositada a 400 °C, lo cual pudo ocasionar su transición hacia otra orientación preferencial. Este comportamiento ha sido reportado para TiN depositado por espurreo magnetrón, observándose que para temperaturas mayores de 280 °C, el crecimiento en la orientación (111) se vuelve desfavorable y adquieren importancia las orientaciones (200) y (220), (Combadiere, 1996).

En las muestras Z-43 y M-30, también se observan picos que indican la existencia de las orientaciones (200) y (220), y en menor medida la (311). Mientras que la orientación preferencial del Ti en la muestra Z-43 es la (101), como puede observarse en la figura 7.12.

En la figura 7.8 se observa un difractograma de una muestra de TiN/Ti/Zinalco, la (Z-43), los picos con mayor intensidad corresponden al zinc y al aluminio del sustrato, también aparecen los picos del cobre. En la figura 7.9 se observa el difractograma de la muestra M-20, en la figura 7.10 el de una muestra de vidrio recubierta con TiN y en la figura 7.11 el espectro de la muestra M-30.

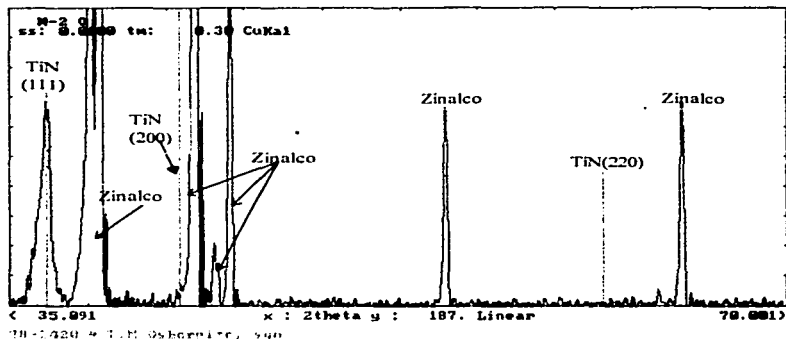


Figura 7.9 Difractograma de la muestra M-20 de Zinalco recubierto con TiN/Ti.

La orientación preferencial presentada por las muestras es similar a la que se reporta en la literatura. Aunque existen algunas discrepancias en la literatura en cuanto a la orientación preferencial, la mayoría reportan la (111). Este plano es el más compacto, con la menor energía superficial. Los planos compactos son de lento crecimiento y es conocido que sobreviven a expensas de los planos de rápido crecimiento.

La orientación preferencial cambia con las condiciones de crecimiento. Gabriel, Matthews y Sundquist reportaron un cambio de (111) a (200) con el incremento de la densidad de corriente, mientras que Kobayashi y Doi observaron un cambio de (200) a (111) cuando se incrementa la tasa de depósito (Sundgreen, 1985). Si comparamos los difractogramas de las muestras M-20 con la Z-43, en el caso de M-20 no aparece la orientación (200), como la corriente de depósito fue mayor para la muestra Z-43, esa puede ser la razón que favoreció la formación del plano (200). En el caso de la muestra M-30 se depositó a la misma densidad de corriente que M-20, no obstante, M-30 sí presenta la orientación (200).

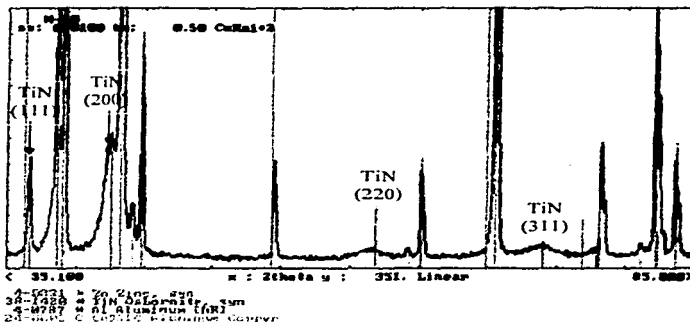


Figura 7.10 Difractograma de la muestra M-30 de Zinalco recubierto con TiN/Ti, aquí se aprecia una proporción similar en la orientación (111) y la (200).

El tamaño de grano de los recubrimientos puede determinarse a través de los estudios de rayos X. Una vez identificado que un pico corresponde una orientación preferencial de un compuesto en un difractograma, el ancho total del pico a la mitad del máximo es inversamente proporcional al tamaño de grano. El tamaño de grano depende de la temperatura y del bombardeo iónico que sufra la película. Un incremento en la temperatura del sustrato suministra alta movilidad a los átomos que no se han

incorporado a la red y también incrementa la migración de la fronteras de grano, ambos factores aumentan el tamaño de grano.

Si las películas son expuestas a bombardeo iónico durante su crecimiento, se ha encontrado que el tamaño de grano decrece cuando la energía de los iones aumenta. La alta energía de los iones genera un mayor número de defectos que aumentan el número de sitios de nucleación preferencial, decreciendo en consecuencia el tamaño de los granos. Sin embargo, no únicamente la energía de los iones es importante sino también el número de ellos (su densidad de corriente). En los casos que se tiene bajo voltaje pero una corriente iónica relativamente alta, puede ocurrir una transferencia de momento de los iones a los átomos sin sitio en la red, lo cual les da una gran movilidad y también puede aumentar el tamaño de grano o disminuir el número de defectos en las películas o ambas cosas.

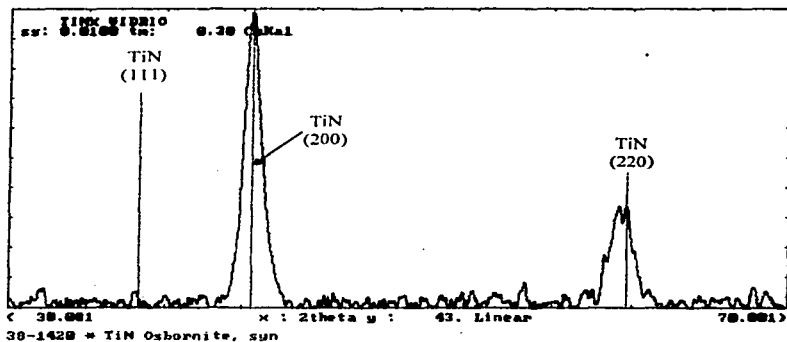


Figura 7.11 Muestra de vidrio recubierta con TiN.

Otros parámetros como la presión, la tasa de crecimiento y la presión de los gases residuales (impurezas) afectan el tamaño de grano, pero no se describirán en este trabajo. Si se compararan los anchos de los picos de la orientaciones preferenciales

en las diferentes muestras y se toma en cuenta que los estudios de rayos X fueron realizados bajo las mismas condiciones, se puede encontrar la variación en el tamaño de los granos para cada muestra.

Comparando el tamaño de los granos entre las muestras Z-43 y la depositada sobre vidrio se observa que es ligeramente mayor el de la muestra Z-43. Esto puede deberse a la mayor corriente de iones que se produjeron en la muestra Z-43 al aumentar la corriente de espurreo en un 50% (ver tabla 6.2), lo cual produce un mayor número de partículas hacia el sustrato, incluyendo los iones.

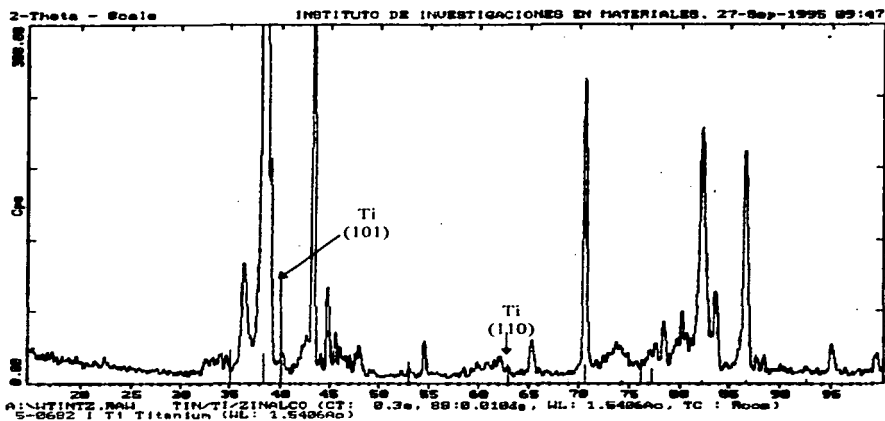
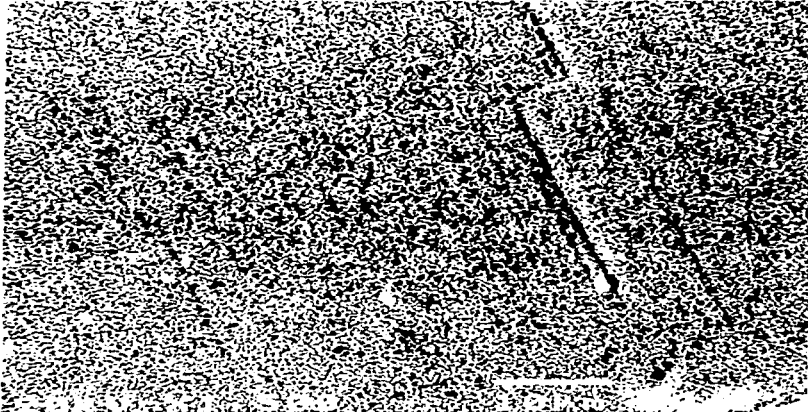


Figura 7.12 La orientación preferencial del titanio en la muestra Z-43 es la (101).

En el caso de las muestras M-20 y M-30 el tamaño del grano es alrededor del doble que el de las otras dos muestras. La muestra M-30 es la que presenta el pico mas angosto para la orientación (111) lo cual indica que también tiene el mayor tamaño de grano, esto puede explicarse si se observa que esta muestra se depósito a una temperatura mayor que las demás muestras depositadas sobre Zincolco.

#### **7.4 Estudios de topografía por medio de microscopía electrónica de barrido y análisis de composición.**

La fotografía 7.1 fue tomada a una muestra de Zinalco recubierto con TiN/Ti, a la cual se le hicieron estudios de dureza. Se observa un recubrimiento continuo y terso, sin embargo se distingue una raya que fue originada por otra ya existente en el sustrato, lo cual nos indica que el recubrimiento puede reproducir los defectos del sustrato.



Fotografía 7.1 Muestra de Zinalco recubierta con TiN/Ti. La superficie es homogénea y tersa.

Las fotografías 7.2 y 7.3 fueron tomadas a la misma muestra después de realizarle estudios de corrosión. En la fotografía 7.2 se observa un cráter producido por una picadura, debajo del recubrimiento el Zinalco está muy dañado mientras que el recubrimiento casi no tiene daños producidos por corrosión. También se observa que la sección transversal del recubrimiento parece fracturada, lo cual pudo producirse por la formación de los productos de corrosión entre el recubrimiento y el sustrato que al

ocupar un mayor volumen rompen el recubrimiento, no obstante, se observa una zona desvanecida o adelgazada junto al filo del cráter, este ataque sí puede ser corrosión del recubrimiento.



Fotografía 7.2 Cráter producido por una picadura en Zinalco recubierto con TiN/Ti.

En la fotografía 7.3 se observa un hoyo fotografiado a un ángulo de  $80^\circ$  con respecto a la normal de la superficie, con lo cual se puede observar la sección transversal del recubrimiento, se pueden distinguir las dos capas de los dos recubrimientos. La capa inferior que corresponde al titanio es continua sin apreciarse ningún tipo de formación especial del crecimiento mientras que la capa superior que corresponde al TiN presenta formaciones que no corresponden al crecimiento en forma de fibras pero tampoco se define un crecimiento columnar. Esto hace pensar que los recubrimientos crecieron con estructura dentro de la zona llamada de transición según el modelo de Thorton.

En la fotografía 7.4 se observa una muestra con una sección de Zinalco sin recubrir, donde se aprecia la estructura bifásica de la aleación. La sección recubierta con TiN muestra una estructura granular fina. Por otra parte, en la fotografía 7.5 se observa

una muestra corroída en NaCl 0.5M, apreciándose varias picaduras ocasionadas por la corrosión.



Fotografía 7.3 Sección transversal del recubrimiento fracturado en una picadura, se observa la capa superior de TiN y debajo una capa más blanca y continua que corresponde al titanio.

Los estudios de microanálisis realizados con la técnica EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) mediante un microscopio electrónico en la muestra Z-39 de Zinalco recubierto con TiN/Ti muestra los siguientes resultados promedio de tres pruebas:

% en peso de N	52.08
% en peso de Ti	45.25
% en peso de Zn	2.67.

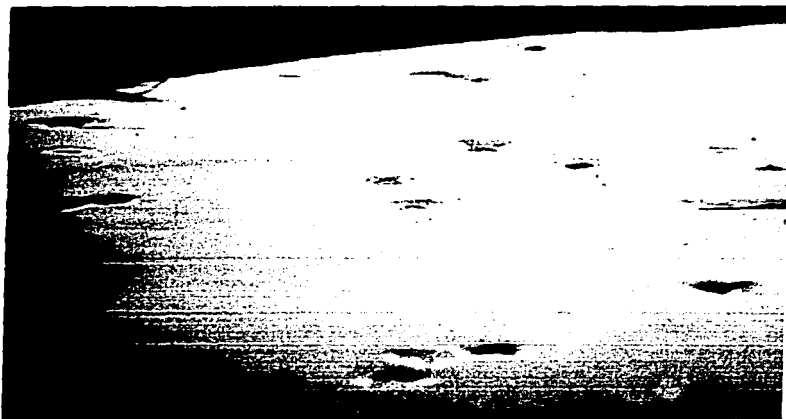
La presencia del zinc se puede deber más a imperfecciones del recubrimiento que por la salida de rayos x que atraviesen el recubrimiento. Otra posibilidad es que el zinc



se haya difundido a través del recubrimiento. El recubrimiento posee un grosor de poco más de tres micras lo cual hace improbable que se obtenga información del sustrato atravesando el recubrimiento. Para un voltaje aplicado de 20 KV la profundidad de la cual se obtiene información para una muestra de aluminio es de 3.5 micras (Goldstein, 1982). Como la profundidad de penetración de los electrones es inversamente proporcional al peso atómico de la muestra y a su densidad puede esperarse que en el caso de un recubrimiento de TiN/Ti con mayor densidad que el aluminio y con el titanio con mayor peso atómico, los electrones no lleguen al sustrato con suficiente energía al atravesar el recubrimiento pero sí por una imperfección.



Fotografía 7.4 Muestra de Zinalco con una zona cubierta con TiN/Ti y otra sin recubrir donde se aprecia la estructura bifásica de la aleación.



Fotografía 7.5 Daños causados por corrosión en una muestra de Zinalco recubierto con TiN/Ti, se observan varias picaduras.

### **7.5 Optimización de los parámetros de depósito**

Algunos de los parámetros de depósito no fueron modificados durante este trabajo, como son la presión y la proporción de los gases o la distancia blanco-sustrato, esto se debió a que ya se cuenta con amplia información en la literatura. Por otra parte la temperatura del sustrato, el grosor del recubrimiento y la potencia de espurreo si se fueron modificando para obtener recubrimientos con las mejores propiedades.

En el caso de la temperatura del sustrato se sabía que a mayores temperaturas se tienen mejores propiedades del recubrimiento y mejor adhesión del sustrato, pero por otra parte el sustrato puede soportar una temperatura más bien baja. Por ello los depósitos de los recubrimientos se iniciaron a temperatura ambiente y se fue incrementando hasta que el sustrato se dañara, lo cual sucedió a temperaturas mayores que 150 °C. Esta temperatura fue medida con un termopar en la base de la muestra

que es la cara opuesta a la recubierta. Como la muestra es bombardeada por partículas del plasma durante el depósito, la superficie donde crece la película puede estar a una temperatura superior a la del resto de la muestra.

En el caso del grosor del recubrimiento se sabe que los recubrimientos de menos de una micra no mejoran mucho la resistencia a la corrosión de los sustratos y además cuando se mide la dureza se presenta una gran influencia del sustrato. Por ello puede pensarse que lo mejores recubrimientos serían los gruesos, sin embargo, los recubrimientos gruesos aparte de que requieren mayor tiempo en su preparación pueden llegar al límite donde las tensiones del recubrimiento son mayores que la adhesión al sustrato, entonces el recubrimiento se desprende formándose una hojuela. Aunque en este trabajo no se determinó el grosor crítico para el cual el recubrimiento de TiN se desprende del Zinalco, sí se observó que para espesores mayores de 3.5 micras, algunos recubrimientos presentan grietas, mientras que los recubrimientos de más de 6 micras se pueden desprender totalmente del Zinalco formando una sola hojuela.

La potencia de espurreo con la que se depositaron las muestras también se buscó que fuera lo más alto posible debido a que a mayores potencias de espurreo se tiene también mayor tasa de depósito. Además cuando se incrementa la potencia aumenta la energía de las partículas incidentes al blanco lo cual puede beneficiar la adhesión del recubrimiento al sustrato. Sin embargo las altas tasas de depósito y la incidencia de partículas del plasma también pueden calentar los sustratos. Se observó que cuando se deposita con corrientes de espurreo de 0.8 A o más, el sustrato incrementa su temperatura por arriba de los 130 °C incluso dejando de calentarlo con el calentador de sustratos, por ello cuando se intentó depositar una muestra a 180 °C con una corriente de 1 A es probable que la superficie de la muestra haya alcanzado una temperatura de más de 300 °C. Cuando la muestra se sacó de la cámara estaba deformada en forma de domo, pero el recubrimiento estaba adherido al sustrato. Por lo anterior, la corriente de espurreo se mantuvo por debajo de los 0.8 A. Para lograr mayores tasas de depósito, se requiere tener control en la temperatura que alcanza el sustrato, especialmente en su superficie.

## **7.6 Discusión general**

En las primeras muestras donde se depositó el TiN sin la intercapa de titanio, la mayoría presentaba grietas y adhesión muy pobre, debido a que en algunas el recubrimiento se desprendía en cuanto la muestra era sacada de la cámara de depósito.

Se intentó estudiar la corrosión en muestras recubiertas sólo con TiN, sin embargo, después de sumergir la muestra en el electrolito algunas zonas del recubrimiento se despegaban quedando el Zinalco al descubierto, por ello no se continuó con estas mediciones. Para mejorar la adhesión y además la resistencia a la corrosión se depositó la capa intermedia de titanio que permitió hacer las pruebas de corrosión.

Se sabe que existe una relación directa entre el espesor del recubrimiento y la resistencia a la corrosión de los materiales recubiertos, debido a que los recubrimientos gruesos hacen más difícil que la solución entre en contacto con el sustrato. Sin embargo, como se mencionó anteriormente no se puede incrementar el espesor del recubrimiento por arriba de las 6 micras debido a la generación de tensiones que vencen su adhesión. Si se encuentra un mecanismo para disminuir estas tensiones se podrán depositar recubrimientos mas gruesos.

El incremento en la dureza de los recubrimientos fue muy notable siendo la mayor para la muestra Z-47 recubierta con TiN/Ti/TiN/Ti. La alta dureza de esta muestra hace pensar que las intercapas de titanio inducen el crecimiento de formaciones más densas, además probablemente tienen menor número de defectos donde se inicie la corrosión.

Los estudios de análisis de composición muestran una proporción promedio N/Ti de aproximadamente 1.1, además la mayoría de las muestras tuvieron un color amarillo oscuro, con durezas menores a 2000 HV lo cual coincide totalmente con lo reportado por Sundgren y Perry, como se describe en la figura 1.1 (Sungred, 1985), (Perry, 1986). Se puede pensar que el factor determinante del color oro es la mezcla de los gases, pero también influye la temperatura de depósito. Cuando se depositó el recubrimiento sobre sustratos de vidrio se obtuvieron recubrimientos dorados usando una temperatura de 400 °C y la misma proporción Ar-N<sub>2</sub>, (40%-60%) empleada para recubrir el Zinalco. Como las aplicaciones del Zinalco recubierto con TiN pueden ser decorativas se pueden optimizar los parámetros de depósito para obtener recubrimientos con color amarillo oro.

La resistencia a la corrosión medida como la disminución de la tasa de corrosión se mejoró principalmente en la solución NaCl 0.5 M. Este beneficio puede considerarse grande si se toma en cuenta que se trata de un recubrimiento más noble que el sustrato, entonces su capacidad para reducir la corrosión esta determinada por su permeabilidad. Por ello las imperfecciones del recubrimiento deben ser mínimas. La tasa de corrosión indica el ataque que sufrirá un metal en un medio dado, sin embargo en otro medio la resistencia a la corrosión es diferente. Las muestras recubiertas en 1993 permanecen con la superficie sin ningún cambio aparente lo cual muestra que son resistentes a la corrosión atmosférica.

## **CONCLUSIONES**

Se pueden mejorar las propiedades mecánicas (como la microdureza) del Zinalco a través del depósito de recubrimientos de TiN/Ti por medio de espurreo reactivo con magnetrón; estas propiedades son las que dependen de la superficie y no del volumen. Generalmente una mayor dureza representa una mayor resistencia al desgaste; por ello puede esperarse un incremento en las propiedades tribológicas. La dureza de las muestras se incrementó en más de 18 veces mediante estos recubrimientos.

Se puede mejorar la resistencia a la corrosión del Zinalco mediante los recubrimientos de TiN/Ti para soluciones de NaCl. Sin embargo debe mantenerse bajo el número de defectos, dado que el mecanismo de corrosión en las muestras recubiertas fue principalmente por picadura. Después de depositar la intercapa de Ti la resistencia a la corrosión mejoró, manteniéndose el recubrimiento en relativo buen estado durante los estudios de corrosión.

Se hizo un intento para optimizar los parámetros para depositar el nitruro de titanio y titanio sobre Zinalco a temperaturas relativamente bajas (100 °C -150 °C), mediante la técnica de espurreo reactivo magnetrón. La adhesión se mejoró notablemente al depositar la capa intermedia de titanio.

El color de los recubrimientos fue amarillo oscuro, casi café, lo cual puede asociarse con una deficiencia de titanio, esto indica que deben optimizarse los parámetros para obtener un recubrimiento dorado brillante y estequiométrico.

Los estudios de difracción de rayos x muestran el crecimiento preferencial de los planos (111), encontrándose presente también la fase (200).

Existe un espesor crítico después del cual el recubrimiento acumula tensiones que lo despegan del sustrato. Para disminuir las tensiones puede polarizarse el sustrato para aumentar la movilidad de los átomos depositados dado que no puede realizarse un incremento en la temperatura del sustrato. También el depósito de más capas intermedias de titanio puede ayudar a disipar estas tensiones. Otra forma de aumentar la energía de las partículas incidentes al sustrato es disminuir la presión.

Los recubrimientos deben ser mejorados para disminuir la cantidad de imperfecciones por donde pueda iniciarse una picadura, esta mejora se puede realizar depositando multicapas de TiN/Ti/TiN/Ti; la doble intercapa de Ti puede cubrir los defectos formados en la primera capa de TiN y ayudar a disminuir la formación de poros en la segunda capa de TiN dando mayor continuidad al recubrimiento. Además, el titanio presenta alta resistencia a la corrosión por picadura lo cual contribuye a disminuir el efecto de las imperfecciones del TiN.

## REFERENCIAS

- Almond E. A.** (1984), *Aspects of varios processes for coating and surface hardening*, Vacuum, Vol. 34, No.10/11, pp. 835-842.
- Arnell R. D.** (1993), *Control of mechanical and structural properties of coatings deposited using unbalanced magnetrons*, Surface and Coatings Technology, No.59, pp. 105-109.
- Bhushan B.** (1980), *Characterization of R.F.-Sputter-Deposited Chromium Oxide Films*, Thin Solid Films, Vol. 73, pp. 255-265.
- \_\_\_\_\_ and B. K. Gupta (1991), *Handbook of Tribology Materials, Coatings, and Surface Treatments*, Mc Graw-Hill, New York.
- Brauner H.** (1993), *Corrosion resistance and biocompatibility of physical vapour deposition coatings for dental applications*, Surface and Coatings Technology, No. 62, pp. 618-625.
- Brown R., M. N. Alias and R. Fontana** (1993), *Effect of composition and thickness on corrosion behavior of TiN and ZrN thin films*, Surface and Coatings Technology, No. 62, pp. 467- 473.
- Buhl R., H. K. Pulker and E. Moll**, (1981), *TiN coatings on steel*, Thin Solid Films, Vol. 80, pp. 265-270.
- Bunshah R. F. and A. C. Raghuram** (1972), *Activated reactive evaporation process for high rate deposition of compounds*, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 9, No. 6, pp. 1385-1388.
- \_\_\_\_\_ (1994), *Deposition Technologies: An overview* in "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Science, Technology and Applications", (R. F. Bunshah, ed.) pp. 1-27, Second ed., Noyes, Park Ridge, NJ.
- Castronovo F. S. y A. Ponce** (1992), Tesis de Licenciatura, *Preparación y caracterización de películas duras por medio del sistema de espurreo reactivo magnetrón*, Facultad de Ciencias, UNAM, México.

- Chevalier J., J.P. Chabert and J. Spitz (1981), *Microhardness of TiN<sub>x</sub> coatings by reactive cathode sputtering*, Thin Solid Films, Vol. 80, p. 263.**
- Chopra K. L. (1969), *Thin film phenomena*, Mc Graw Hill, New York.**
- \_\_\_\_\_, V. Agarwal, V. D. Vankar, C. V. Deshpandey and R. F. Bunshah, (1985), *Synthesis of cubic boron nitride films by activated reactive evaporation of H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>*, Thin Solid Films, Vol. 126, pp. 307-312.
- Combadiere L. and J. Machet (1996), *Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. I. Influence of the substrate temperature on structure, composition and morphology of the films*, Surface and Coatings Technology, No. 88, pp. 17-27.**
- Efeoglu I., R. D. Arnell, S. F. Tinston, and D. G. Teer (1993), *The mechanical and tribological properties of titanium nitride coatings formed in a four magnetron closed-field sputtering system*, Surface and Coatings Technology, No. 57, pp. 61-69.**
- Flores M., J. L. Heiras, S. Muhl and M. Vite (1996), *Low temperature TiN coating of Zinalco by sputtering*, AIP conference proceedings 378, Surface, Vacuum, and their applications, Cancun, Mex. Sep. pp. 342-347.**
- Folkes J. A. (1994), *Developments in laser surface modification and coating*, Surface and Coatings Technology, No. 63, pp. 65-71.**
- Fontana M. G. (1986), *Corrosion Engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York.**
- Francois J. C., Y. Massiani, P. Gravier, J. Grimblot and L. Gengembre (1993), *Characterization and optical properties of thin films formed on TiN coatings during electrochemical treatments*, Thin Solid Films, Vol. 223, pp. 223-229.**
- Godet M., Y. Berthier, L. Vicent and L. Flamand (1991), *Hard coatings for tribological applications: a pluridisciplinary approach*, Surface and coating Technology, No. 45, pp. 1-8.**
- Goldstein J. I., D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, (1982), *Scanning Electron Microcopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum, New York, pp. 307-331.**
- Grovas T. J., T. Pérez, and J. Genescá (1994), *Alternating current corrosion of Zinalco wire in synthetic sea water*, in "Advances in Science, Technology and Applications of**



- Zn-Al Alloys", (G. Torres Villaseñor, Y. H. Zhu and C. Piña, Eds), pp. 225-229, UNAM, México.
- Halling J.** (1983), *The tribology of surface films*, Thin Solid Films, Vol. 108, pp. 103-115.
- Hedengvist P., M. Bromark, M. Olsson, S. Hogmark and E. Bergmann** (1994), *Mechanical and tribological characterization of low-temperature deposited PVD TiN coatings*, Surface and Coatings Technology, No. 63, pp. 115-122.
- Hibbs M. K., B. O. Johansson, J. E. Sundgreen and U. Helmersson** (1984), *Effects of substrate temperature and substrate material on the structure of reactively sputtered TiN films*, Thin Solid Films, Vol. 122, pp. 115-129.
- Hillery R. V.** (1986), *Coatings for performance retention*, J. Vac. Sci. Technol. A., Vol. 4, No. 6, pp. 2624-2628.
- Hocking M. G.** (1993), *Coating resistant to erosive/corrosive and severe environments*, Surface and Coatings Technology, No. 62, pp. 460-466.
- Holleck H.** (1986), *Materials selection for hard coatings*, J. Vac. Sci. Technol. A4, No. 6, pp. 2661-2669.
- \_\_\_\_\_ and H. Schulz (1987), *Advanced layer material constitution*, Thin Solid Films, Vol. 153, pp. 11-17.
- Inagawa K., K. Watanabe, H. Ohsone, K. Saitoh and A. Itoh** (1987), *Preparation of cubic boron nitride film by activated reactive evaporation with a gas activation nozzle*, J. Vac. Sci. Technol., A5, pp. 2696-2700.
- Jones D. A** (1992), *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing, New York.
- Johansson B. O., J. E. Sundgren, J. E. Greene, A. Rockett and S. A. Barnett** (1985), *Growth and Properties of Single Crystal TiN Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering*, J. Vac. Sci. Technol., A3, pp. 303-307.
- Jönsson B. and S. Hogmark** (1984), *Hardness Measurements of Thin Films*, Thin Solid Films, Vol. 114, pp. 257-269.
- Knotek O., W. D. Münz and T. Leyendecker** (1987), *Industrial Deposition of Binary, Ternary, and Quaternary Nitrides of Titanium, Zirconium, and Aluminum*, J. Vac. Sci. Technol., Vol. A5, pp. 2173-2179.

- Konuma M.** (1992), *Film Deposition by Plasma Techniques*, Springer-Verlag, Berlin.
- Kramer B. M.** and P. K. Judd (1985), *Computational design of wear coatings*, J. Vac. Sci. Technol. A3 (6), pp. 2439-2444.
- Leaven van L., M. N. Alias** and R. Brown (1992), *Corrosion behavior of ion plated and implanted films*, Surface and Coatings Technology, No. 53, pp. 25-34.
- Maissiel L.I.** (1970), *Application of Sputtering to the Deposition of Films* in "Handbook of Thin Film Technology" (L.I. Maissiel and R.Glang, eds.), pp. 4-1-4-44., Mc Graw-Hill, New York.
- Massiani Y., J. Crousir, L. Fedrizzi, A. Cavalleri** and P. L. Bonara (1987), *Study of the Behavior in acidic solution of titanium and TiN coatings obtained by cathodic sputtering*, Surface and Coatings Technology, No. 33, pp. 309-317.
- \_\_\_\_\_, A. Medjahed, P. Gravier, L. Argeme and L. Fedrizzi (1990), *Electrochemical study of titanium nitride films obtained by reactive sputtering*, Surface and Coatings Technology, No. 191, pp. 305-316.
- \_\_\_\_\_, A. Medjahed, J. P. Crousier, P. Gravier and I. Rebatel (1991), *Corrosión of sputtered titanium nitride films deposited on iron and stainless steel*, Surface and Coatings Technology, No. 45, pp. 115-120.
- \_\_\_\_\_, A. Medjahed, P. Gravier and J. P. Crousier (1992), *Effect of a titanium underlayer on the corrosion behavior of physically vapour deposited titanium nitride films*, Thin Solid Films, Vol. 217, pp. 31-37.
- Matthews A.** and A. R. Lefkow (1985), *Problems in the physical vapour deposition of titanium nitride*, Thin Solid Films, Vol. 126, pp. 283-291.
- Mattox D.M.** (1973), *Fundamentals of Ion Plating*, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 10, No 1, pp. 47-52.
- Mehrota P.K.** and D.T. Quinto (1985), *Techniques for evaluating mechanical properties of hard Coatings*, J. Vac. Sci. Technol. A3(6), pp. 2401-2405.
- Messier R., A.P. Giri** and R.A. Roy (1984), *Revised structure zone model for thin film physical structure*, J.Vac. Sci. Technol., A2 (2), pp. 500-503.

- Movchan B.A.** and A. V. Demchishim (1969), *Study of structure and properties of thick vacuum condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum Oxide and Zirconium Dioxide*, Phys. Metals Metallog., Vol. 28, pp. 83-90.
- Münz W.D.** and G. Hessberger (1981), *Coatings for Preformed Pieces with TiN by High Rate Sputtering*, VaK. Tech., Vol. 30 pp. 78-86.
- Ohring M.** (1992), *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego.
- Park M. J.**, A. Leyland and A. Matthews (1990), *Corrosion performance of layered coatings produced by physical vapour deposition*, Surface and Coatings Technology, No. 43/44, pp. 481-492.
- Perry A. J.**, (1986), *The structure and colour of some nitride coatings*, Thin Solid Films, Vol. 135, pp. 73-85.
- Ramalingam S.** and W. O. Winer (1980), *Reactively sputtered TiN coatings for tribological applications*, Thin Solid Films, Vol. 73, pp. 267-274.
- Randhawa H.**, P. C. Johnson and R. Cunningham (1988), *Deposition and Characterization of Ternary Nitrides*, J. Vac. Sci. Technol., A6, pp. 2136-2139.
- Rebenné H. E.** and D. G. Bhat (1994), *Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance*, Surface and Coatings Technology, No. 63, pp. 1-13.
- Rechberger J.**, P. Brunner and R. Dubach (1993), *High performance cutting tools with a solid lubricant physical vapour-deposited coating*, Surface and Coatings Technologies No. 62, pp. 393-398.
- Rossnagel S. M.** (1991), *Glow Discharge Plasmas and Sources for Etching and deposition*, in "Thin Films Processes II", (J. L. Vossen and K. Werner eds.), pp. 11-77, Academic Press, San Diego.
- \_\_\_\_\_ (1991), *Use of plasmas in deposition technologies*, in "Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering", (D.S. Rickerby and A. Matthews, eds.), pp. 15-40, Blackie, Glasgow.
- Schiller S. U.**, Heising and K. Goedicke (1978), *The Role of Plasmatron/Magnetron Systems in Physical Vapor Deposition Techniques*, Thin Solid Films, Vol. 54, pp. 33-47.

- Sproul W. D.**, (1983), *Very High Rate Reactive Sputtering of TiN, ZrN and HfN*, Thin Solid Films Vol. 107, pp. 141-147.
- \_\_\_\_\_ and R. Rothstein (1985), *High Rate reactively Sputtered TiN Coatings on High Speed Steel Drills*, Thin Solid Films, Vol. 126, pp. 257-263.
- \_\_\_\_\_ (1996), *Physical vapor deposition tool coatings*, Surface and Coatings Technology, No. 81, pp. 1-7.
- Stappen M. V.**, M. Kerkhofs, C. Quaeyhaens and L. Stals (1993), *Introduction in Industry of a duplex treatment consisting of plasma nitriding and PVD deposition of TiN*, Surface and Coatings Technology, No. 62, pp. 655-661.
- Stuart R. V.** (1983), *Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering: An Introduction*, Academic Press, New York.
- Sundgren J. E.** (1985), *Structure and Properties of TiN Coatings*, Thin Solid Films, Vol. 128, pp. 21-44.
- \_\_\_\_\_ and H. T. G. Henstzell (1986), *A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase*, J. Vac. Sci. Technol., A4(5), pp. 2259-2279.
- Ting C. Y.** (1982), *TiN formed by evaporation as a diffusion barrier between Al and Si*, J. Vac. Sci. Technol., 21(1), pp. 14-18.
- Thoman A. L.**, J. Hermann and C. Boulmer-Leborgne (1994), *TiN Layer synthesis by laser-plasma*, Thin Solid Films, Vol. 241, pp. 39-43.
- Thornton, J. A.** (1973), *Sputter Coatings, Its Principles and Potential*, Trans. SAE, Vol. 82, pp. 1787- 1805.
- \_\_\_\_\_ (1974), *Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings*, J. Vac. Sci. Technol., Vol.11, No. 4, pp. 666-670.
- \_\_\_\_\_ (1977), *High Rate Thick Film Growth*, Ann. Rev. Mater. Sci., Vol.7, pp. 239-260.
- \_\_\_\_\_ (1981), *High Rate Sputtering Techniques*, Thin Solid Films, Vol. 80, pp. 1-11.
- \_\_\_\_\_ (1982), *Coating Deposition by Sputtering*, in "Deposition Technologies for Films and Coatings" (R. F. Bunshah, J. M. Blocher, T. D. Bomifield, J. G. Fish, P. B. Ghate, B. E. Jacobson, D. M. Mattox, G. E. McGuire, M. Shwuartz, J. A. Thornton, and R. C. Tucker, eds.), pp. 170-243, Noyes Publications, Park Ridge, N.J.

- Torres V. G.** (1988), *Microestructura y propiedades mecánicas del Zinalco*, Ciencia, Vol. 39, páginas 103-111.
- Uhlig H.** (1963), *Corrosión y control de la corrosión*, Urmo, Bilbao.
- Valvoda V., R. Cerny, R. Kuzel, J. Musil and V. Poulek** (1988), *Dependence of microstructure of TiN coatings on their thickness*, Thin solid Films, Vol. 158, pp. 225-232.
- Venugopalan M. and R. Avni** (1985), *Analysis of Glow Discharges for understanding the process of film formation*, in "Thin films from free atoms and particles" (Kenneth J. Klabunde, ed.), pp. 49-152, Academic Press, Florida.
- Vilok Y.N.** (1978), *Character of microhardness Variation in the Homogeneity Field of Titanium Carbonitride*, Sov. Powder Metall. Met. Ceram., Vol. 17 pp. 467-470.
- Vossen J.L. and J.J. Cuomo** (1978), *Glow Discharge Sputter deposition*, in "Thin Films Processes", (Vossen J.L. and K. Werner, eds.), pp. 12-73, Academic Press, San Diego.
- Window B. and N. Savvides** (1986), *Unbalanced dc magnetron as source of high ion fluxes*, J. Vac. Sci. Technol., A4, No. 3, pp. 453-456.
- \_\_\_\_\_ (1995), *Recent advances in sputter deposition*, Surface and Coatings Technology, No. 71, pp. 93-97.