

00388



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIAS DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

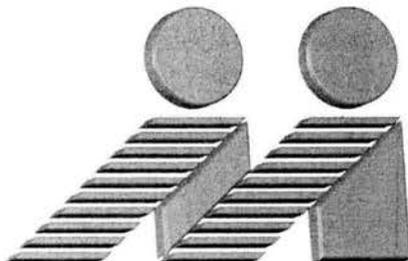
**Multicapas de TiN/Ti depositadas por espurreo
asistido con campos magnéticos variables**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
PRESENTA:

M. en C. MARTIN FLORES MARTINEZ

DIRECTOR DE TESIS
DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

**Dedicado a mi esposa y mi familia
por su apoyo durante la realización de este trabajo.**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Martín
Flores Martínez

FECHA: 31/03/2004

FIRMA: Martín Flores Mtz.

FECHA: _____
FIRMA: _____

Agradecimientos

Este trabajo se pudo realizar gracias al interés y apoyo recibido, por lo cual me siento afortunado y agradecido.

A todas las personas que se interesaron por este trabajo y me ayudaron a desarrollarlo en especial al Dr. Stephen Muhl por su continua dirección y revisión. A los sinodales por sus valiosas observaciones que contribuyeron a mejorar la tesis.

Al laboratorio del acelerador Van der Graff del Instituto de Física por su contribución mediante los estudios de RBS y reacciones nucleares que permitieron caracterizar las películas, en especial al Dr. Eduardo Andrade y E. Savala.

Al Fís. Lázaro Huerta por su interés y contribución en el análisis de las interfases de las multicapas y por su gentileza en la revisión de la redacción.

Al Dr. Manuel Vite por su contribución en la medición del desgaste abrasivo en multicapas gruesas.

Al Ing. Esteban Sánchez por su ayuda en la medición de las características de los plasmas.

Al personal del IIM, por el trato amable y cordial que recibí durante la realización del posgrado, en especial a Fís. Leticia Baños por los estudios de DRX.

A los compañeros y amigos del laboratorio de recubrimientos duros, por su grata compañía y amistad.

Al CONACYT, Promep y Universidad de Guadalajara por su apoyo económico en la realización del posgrado. Asimismo, al Programa de Apoyo a Estudiantes de Posgrado (PAEP) de la Dirección General de Estudios de posgrado de la UNAM.

ÍNDICE

	Página
Abstract- Resumen	x
INTRODUCCIÓN	viii
1. ANTECEDENTES Y AVANCES DE RECUBRIMIENTOS, MULTICAPAS Y ESPURREO	1
1.1 Clasificación de recubrimientos duros	1
1.1.1 Desarrollo y aplicación de recubrimientos duros	3
1.1.2 Recubrimientos de Nitruros cerámicos	4
1.1.3 El nitruro de Titanio como recubrimiento	6
1.1.4 Recubrimientos de TiN aplicados por espurreo	8
1.1.5 EL TiN como recubrimiento anticorrosivo	9
1.2 Propiedades de multicapas de recubrimientos duros	9
1.3 Importancia y aplicaciones de multicapas resistentes a la corrosión y al desgaste	11
1.3.1 Alternativa a los procesos electroquímicos	11
1.3.2 Aplicación como biomateriales	12
1.3.3 Las multicapas como materiales superduros	12
1.3.4 Corrosión en multicapas	13
1.4 Antecedentes y Avances recientes en la técnica de espurreo magnetron	14
REFERENCIAS	18
2. PLASMAS Y PROCESOS DEL DEPÓSITO DE PELÍCULAS POR ESPURREO	23
2.1 Características de los plasmas	23
2.1.1 Temperatura de las partículas del plasma	23
2.1.2 Grado de ionización del plasma	25
2.1.3 Oscilación del plasma	26

2.2 Reacciones en el plasma	27
2.2.1 Colisiones en el plasma	27
2.2.2 Ionización y excitación	28
2.2.3 Ionización y excitación por colisión de un electrón	38
2.2.4 Ionizaciones y excitaciones ocasionadas por iones energéticos y partículas neutras	30
2.2.5 Procesos de recombinación	30
2.2.6 Reacciones Ion-Molécula y reacciones que involucran iones negativos	32
2.2.7 Reacciones ion-molécula	33
4.3 Diagnóstico del Plasma	34
2.3.1 Sondas	34
2.3.2 Sonda simple de Langmuir	36
2.3.3 Programa de cómputo para el diagnóstico de plasmas con sondas eléctricas	40
2.3.4 Análisis de la energía de los iones	40
2.3.5 Medición de la densidad de corriente iónica	42
2.3.6 Cálculo de la razón entre las tasas de arribo de iones y átomos	43
2.4 Producción del espurreo por una descarga gaseosa	45
2.4.1 Producción del espurreo	45
2.4.2 El Mecanismo de espurreo	46
2.5 Descarga gaseosa en el espurreo	48
2.5.1 Arreglo diodo	48
2.5.2 Descarga gaseosa normal	48
2.5.3 Descarga gaseosa anormal	50
2.6 Espurreo magnetrón	52
2.6.1 El campo magnético en el espurreo con magnetrón	52
2.6.2 Magnetrones	54
2.7 Espurreo reactivo magnetrón	58
2.7.1 Evaporación reactiva	58
2.7.2 Espurreo reactivo	59
2.7.3 Histéresis en el espurreo reactivo	59
2.7.4 Envenenamiento diferencial del cátodo del magnetrón	62

2.8 Crecimiento de películas	63
2.9 Microestructura y propiedades de las películas	66
2.9.1 Diagramas de zonas de microestructura	66
2.9.2 Ampliación del modelo de zonas	71
2.9.3 Relación de los parámetros de depósito y las propiedades de multicapas	73
2.10 Bombardeo de las películas en el espurreo magnetrón	74
2.10.1 Efectos del bombardeo durante el depósito de las películas	74
REFERENCIAS	77
3. PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS Y MULTICAPAS	81
3.1 Corrosión	81
3.1.1 Definición de corrosión	81
3.1.2 Costo de la corrosión	82
3.1.3 Costos indirectos de la corrosión	82
3.1.4 Métodos para combatir la corrosión	83
3.1.5 Formas de corrosión	84
3.1.5.1 Ataque Uniforme	84
3.1.5.2 Corrosión galvánica	84
3.1.5.3 Fronteras de grano	85
3.1.5.4 Aleaciones multifásicas	86
3.1.5.5 Celdas generadas por esfuerzos	87
3.1.5.6 Picaduras	87
3.1.5.7 Mecanismo de la corrosión por picaduras	87
3.1.5.8 Corrosión erosiva	89
3.1.5.9 Corrosión seca (oxidación)	90
3.2 Corrosión electroquímica	91
3.2.1 Termodinámica de la corrosión acuosa	91
3.3.2.1 Energía libre	91
3.2.2 Potencial del electrodo	91
3.3 Medición de la corrosión por Polarización Potenciodinámica	94
3.3.1 Curvas de polarización	94

3.3.2 Extrapolación de Tafel	95
3.3.3 Relación entre la corriente y la tasa de corrosión: Leyes de Faraday	98
3.4 Desgaste	99
3.4.1 Desgaste adhesivo	100
3.4.2 Desgaste abrasivo	103
3.4.3 Desgaste corrosivo	104
3.4.4 Desgaste por fatiga	105
3.5 Dureza	106
3.5.1 Microdureza	106
3.5.2 Dureza compuesta	107
3.6 Propiedades de las multicapas	110
3.6.1 Conceptos para el diseño de las multicapas	110
3.6.2 Deformación y fractura en estructuras multicapas	110
3.6.3 Alcance del efecto de Hall Petch	114
3.6.4 Corrosión en recubrimientos duros y multicapas de TiN/Ti	115
3.6.5 Desgaste en recubrimientos duros	116
REFERENCIAS	116
4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	120
4.1 Equipo de depósito	120
4.2 Parámetros de depósito: selección y optimización	121
4.2.1 Prevacío	122
4.2.2 Temperatura del sustrato	122
4.2.3 Control de la temperatura del sustrato	123
4.2.4 Distancia Blanco-Sustrato	123
4.2.5 Presión, mezcla y flujo de gases	123
4.2.6 Voltaje y corriente del plasma	124
4.2.7 Densidad de potencia del plasma	124
4.2.8 Intensidad del campo magnético adicional	125
4.2.9 Espesor total, tamaño y forma del periodo de las multicapas	126
4.3 Grupos de muestras depositadas y su características	126

4.3.1 Grupos Cn y CPn, multicapas, resistentes a la corrosión	127
4.3.2 Grupo D-n multicapas gruesas resistentes al desgaste abrasivo	128
4.3.3 Multicapas depositadas a diferentes campos magnéticos	129
4.3.4 Multicapas con diferente tamaño de periodo	129
4.3.5 Monocapas Ti sobre silicio	130
4.4 Recubrimiento de las muestras	130
4.4.1 Preparación de los sustratos	130
4.4.2 Medición de espesor de recubrimientos	131
4.4.3 Depósito de las multicapas de TiN/Ti	131
4.5 Medición del desgaste	132
4.5.1 Medición del desgaste abrasivo	132
4.5.2 Medición de desgaste y espesor por sistema de cráter por bola	133
4.6 Medición de la Microdureza	135
4.7 Medición de la corrosión	135
4.7.1 Montaje de las muestras en la celda de corrosión	135
4.7.2 Medición del potencial de corrosión	137
4.7.3 Obtención de las curvas de polarización	137
4.8 Análisis de composición y superficial de las multicapas	138
4.8.1 Estudio de la topografía de los recubrimientos	138
4.8.2 Análisis de composición de multicapas de TiN/Ti por bombardeo con iones	138
4.9 Estudio de la estructura y microestructura por difracción de rayos x	141
REFERENCIAS	143
5. RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	144
5.1 Campo magnético del magnetrón solo y con la bobina	144
5.1.1 Componente z del campo magnético	144
5.1.2 Componente del campo magnético paralela a la superficie del blanco	147
5.2 Características del plasma	148

5.2.1	Temperatura electrónica	149
5.2.2	Densidad del plasma	150
5.2.3	Voltaje del plasma y voltaje flotante	151
5.2.4	Densidad de corriente iónica que llega al sustrato	152
5.2.5	Energía de los iones que bombardean el sustrato	154
5.2.6	Efecto de la corriente aplicada a la bobina en la configuración del plasma	156
5.2.7	Variaciones del voltaje aplicado al plasma	157
5.3	Películas de titanio sobre silicio.	158
5.3.1	Tasa de depósito	158
5.3.2	Relación de iones por átomo depositado	159
5.3.3	Energía por átomo depositado	160
5.3.4	Rugosidad del Ti	161
5.4	Propiedades de las multicapas n-Ib-M depositadas a diferentes campos magnéticos.	163
5.4.1	Estructura y microestructura de las multicapas n-Ib-M	163
5.4.2	Composición de las multicapas.	166
5.4.3	Corrosión de multicapas n-Ib-M	169
5.4.4	Dureza de multicapas n-Ib-M	170
5.4.5	Desgaste abrasivo medido con una máquina tribológica que usa arena seca y disco metálico vulcanizado	172
5.4.6	Desgaste abrasivo medido con el sistema de cráter por bola	173
5.5	Propiedades de las multicapas para diferentes tamaños del periodo	174
5.5.1	Resistencia a la corrosión	175
5.5.2	Resistencia al desgaste	174
5.6	Corrosión y estructura de multicapas gruesas depositadas sobre acero inoxidable.	177
5.7	Desgaste de multicapas	184
5.7.1	Multicapas gruesas D-n	184
5.7.2	Monocapas depositadas a diferentes campos magnéticos	187
5.7.3	Multicapas polarizadas depositadas con diferentes periodos	188
	CONCLUSIONES	189
	REFERENCIAS	192

Abstract

In this work we reported the results of studies of the plasma characteristics and ion bombardment of the substrate, and the relation of these to the properties of multilayer hard coatings, produced using an additional external magnetic field to conventional magnetron sputtering system. The additional field was applied using an electromagnetic coil concentric to magnetron cathode. The bombardment of the substrate was studied in terms of the atomic and ion fluxes, and the energy per deposited atom, for argon plasmas and titanium films. The magnetic intensity, plasma characteristics and ion bombardment were spatially mapped at the substrate position. The composition, structure and microstructure of multilayers of titanium and titanium nitride deposited on substrates of H13 steel and 304 stainless steel, and monolayers of titanium were studied as a function of the substrate bombardment by means of x-ray diffraction and ion beam analysis. The atomic flux and density of titanium was studied by depositing monolayers films on pieces silicon wafers. The relation between the hardness, corrosion and wear as a function of the ion bombardment and microstructure of multilayers was analyzed.

It was found that the magnetic field was increased in the central substrate zone from 35 to 95 Gauss when the current in the coil was increased from 0 to 12 amps, and this in turn increased the electron temperature in the central substrate zone, the luminescence of the plasma was confined in the radial direction and extended in the z distance perpendicular to the target. For currents in the coil greater than 10 amps, the energy per deposited atom increased to 40 eV/atom, and the film microstructure was considerably improved. It was notable that increasing the magnetic field the grain size was reduced and simultaneously the wear and corrosion resistance was improved. Generally it has been reported that when the number on grain boundaries is increased the corrosion resistance is decreased, this not the case in our study and we suppose that for our multilayers deposited at more intense magnetic fields the grain boundaries are more compact.

Other multilayers were deposited without additional magnetic field but with different numbers and sizes of periods, it was found that the thicker multilayers with larger numbers of bilayers had better corrosion resistance. Additionally, it was found that multilayers deposited on biased substrates had better wear resistance but less corrosion resistance than those deposited on grounded substrates. When the period size was reduced this increased the wear resistance but the corrosion performance was mixed.

We conclude that the additional magnetic field can be used to control the ion bombardment of multilayers and this can be used to modify the microstructure and consequently the properties of such coatings.

Resumen

En este trabajo se estudió la influencia de un campo magnético externo en las características del plasma y las condiciones de bombardeo iónico del sustrato de un sistema de espurreo y su relación con las propiedades de multicapas de recubrimientos duros. El campo adicional fue aplicado por una bobina concéntrica al magnetrón. El bombardeo del sustrato se estudió en cuando a los flujos de iones y átomos y la energía por átomo depositado, para plasmas de argón y películas de titanio. Por medio de difracción de rayos x y técnicas de análisis de origen nuclear se analizó la composición, estructura y microestructura de multicapas de titanio y nitruro de titanio depositadas sobre sustratos de acero H13 e inoxidable 304, en función del bombardeo del sustrato. Se depositaron monocapas de titanio sobre obleas de silicio para medir su densidad y el flujo de átomos. Se analizó la dureza corrosión y desgaste de las multicapas y se les relacionó con su microestructura y condiciones de bombardeo.

Se encontró que el campo magnético aumenta en la zona central del sustrato de 35 a 95 Gauss al aumentar la corriente en la bobina de 0 a 12 amperios, esto aumenta la temperatura electrónica del plasma en la zona central del sustrato, confina la luminiscencia del plasma en la distancia radial y la extiende en la distancia z perpendicular al blanco. Para corrientes en la bobina de más de 10 amperios, la energía por átomo depositado se incrementa a 40 electronvoltios, con esto, se mejoró la microestructura. Destaca que al aumentar el campo magnético en la dirección z, se reduce el tamaño de grano lo cual aumentó la resistencia al desgaste y a la vez se midió un incremento en la resistencia a la corrosión. Generalmente, al aumentar el número de fronteras de grano sube la corrosión; como no fue así, se puede inferir que las multicapas depositadas a mayores intensidades de campo magnético tuvieron fronteras de grano más densas.

Se depositaron otras multicapas sin campo magnético adicional, con diferentes números y tamaños de periodos, se encontró que las multicapas más gruesas, con mayor número de bicapas, resisten mejor la corrosión. Las multicapas depositadas con sustratos polarizados resisten más al desgaste pero menos a la corrosión que aquellas aterrizadas. Al disminuir el tamaño del periodo aumenta la resistencia al desgaste y presentan un comportamiento mixto respecto a la corrosión.

Se concluyó que el campo magnético adicional puede ser usado para controlar el bombardeo de multicapas y así modificar la microestructura y en consecuencia sus propiedades.

INTRODUCCIÓN

El uso extensivo del depósito por espurreo¹ para producir películas o recubrimientos resistentes comenzó en los inicios de la década de los setenta del siglo pasado con la invención del magnetrón circular plano, desde entonces ha venido ampliando sus áreas de aplicación, pasando de los dados de carburo de tungsteno a los aceros de alta velocidad y las aleaciones de baja temperatura, los recubrimientos anticorrosivos y los decorativos.

Los recubrimientos duros de nitruros como el nitruro de titanio (TiN), y el nitruro de cromo (CrN) poseen propiedades mecánicas y tribológicas, que les permiten mejorar el desempeño e incrementar la vida útil de herramientas de corte. Por otra parte, existen algunas áreas como es el caso de los discos duros de almacenamiento magnético de información donde el uso de recubrimientos protectivos con alta resistencia al desgaste y coeficientes de fricción pequeños son factores clave para el desarrollo de la tecnología actual y de la siguiente generación.

El TiN tiene un color dorado oro que le permite ser aplicado con fines decorativos sobre diferentes artículos como accesorios de baño y bisutería.

Se ha estado llegando al límite en la capacidad para seguir incrementando la resistencia al desgaste mediante nitruros y otros recubrimientos en forma de monocapa.

Las multicapas presentan mejores propiedades mecánicas como la dureza y la resistencia a la fractura; este comportamiento ha sido reportado tanto para sistemas metal/cerámico como el Ti/TiN como para sistemas cerámico/cerámico como el TiN/NbN. Con el uso de multicapas se pueden combinar las mejores propiedades de diferentes materiales para producir un solo recubrimiento protectorio con propiedades superiores.

Los recubrimientos depositados por técnicas PVD (Physical Vapor Deposition) se caracterizan por su microestructura columnar y algunos problemas de corrosión durante la aplicación, estos problemas son atribuidos a los huecos entre las columnas, los poros y otros defectos. Lo anterior reduce la vida útil de dados y moldes recubiertos, usados en la manufactura del plástico debido a que se presenta la acción combinada del ataque por abrasión y corrosión causado por fibras duras y, flúor, azufre y cloro provenientes del plástico.

Por otra parte las cromadoras sufren cada vez de mayores presiones ambientales para controlar la contaminación de sus aguas residuales. Por ello, se ha incrementado la demanda de un

proceso limpio, como los procesos PVD, que produzca películas gruesas que sean tenaces y resistentes a la corrosión y el desgaste para reemplazar el llamado cromo duro y el decorativo.

Se ha intentado explicar la razón del incremento de las propiedades en los materiales en multicapas nanométricas pero todavía hay mucho trabajo por hacer tanto en el mejoramiento mismo de las propiedades de las multicapas como comprender la naturaleza del mismo. Se sabe que en la pequeña escala de las multicapas la interacción de la interfase se vuelve un factor importante y el material se comporta de manera muy diferente a sus contrapartes en volumen o monocapa con espesor mayor. En las multicapas las interfaces impiden el desplazamiento de las dislocaciones que son las responsables de la deformación plástica de los materiales metálicos. Asimismo, bloquean la propagación de microgrietas que son las responsables de la fractura de los cerámicos.

También existe la necesidad de encontrar recubrimientos que permitan que las herramientas de corte funcionen sin lubricación, debido a que los lubricantes usados son caros y contaminantes. Además, en las multicapas, la continua renucleación permite disminuir el número de poros, por ello, permiten una mejor resistencia a la corrosión, muy superior a la que proporcionan los recubrimientos monolíticos. También estas, pueden proporcionar ductilidad a los recubrimientos duros sin perder su gran dureza (alrededor de 20 GPa).

Tanto para películas homogéneas como para multicapas, hacen falta estudios que ayuden a comprender mejor cual es el bombardeo óptimo, es decir la energía y cantidad iones, el número de partículas neutras incidentes y la relación iones-átomo para obtener películas de alta calidad, cual es el bombardeo óptimo durante la limpieza del substrato (para obtener mejor adhesión), durante la formación de las interfaces y durante el crecimiento de la película, además es necesario saber si se deben cambiar las condiciones durante el depósito de cada capa.

Los campos de multicapas depositadas por PVD tanto nanoestructuradas como microlaminadas se presentan como candidatos prometedores para el desarrollo de la nueva generación de recubrimientos que superen los ya existentes.

La técnica de depósito por espurreo asistido con campos magnéticos variables está muy poco desarrollada, pero el control que puede proporcionar sobre la incidencia de iones en la

¹ Erosión de un sólido por iones de un plasma, en el capítulo 1 se trata el origen de la palabra.

película promete beneficiar el control de las propiedades del recubrimiento, especialmente en las multicapas.

En este trabajo se estudiaron las multicapas del sistema metal cerámico TiN/Ti depositadas sobre aceros inoxidable 304 y sobre acero H13 por espurreo magnetrón asistido con el campo magnético adicional de una bobina externa a la cámara de depósito. La tesis está dividida en 5 capítulos.

En el capítulo I, se abordan brevemente las principales características de recubrimientos monocapa de TiN y de las multicapas TiN/Ti desde el punto de vista de sus propiedades y de sus posibles aplicaciones. Asimismo, se mencionan los antecedentes históricos de la técnica de espurreo y su denominación en el idioma español.

En el capítulo II se describen los procesos involucrados en el depósito por espurreo de películas delgada como son; la forma de medir algunas de las características de los plasmas que se usaron en este trabajo, el fenómeno de espurreo, el uso de los magnetrones para hacer eficiente el espurreo, el bombardeo de las películas y se hace una breve descripción de los parámetros involucrados en el crecimiento y en la determinación de las propiedades de las películas. Se describen los efectos que el bombardeo tiene sobre las propiedades de las películas usando el modelo de las zonas de Thornton y las mejoras que se han propuesto a este modelo, además de definir el concepto de calentamiento a escala atómica.

En el capítulo III se aborda, en forma general los mecanismos de desgaste que causan más daño como es el caso de la abrasión, así como el tipo de corrosión que más afecta a los materiales recubiertos; la picadura. La dureza, por ser un indicativo de la resistencia al desgaste también será descrita. Asimismo, se mencionan algunas propiedades relacionadas con las multicapas.

En el capítulo IV se describe los equipos utilizados y la forma de realizar los experimentos. Los experimentos descritos son: corrosión electroquímica por medio de graficas de Tafel, desgaste abrasivo por medio de un equipo arena y disco metálico vulcanizado y por un sistema de cráter por bola, microdureza, difracción de rayos x y técnicas de análisis de origen nuclear.

Por último, en el capítulo V se reportan los resultados resaltando la influencia que tuvo la modificación del campo magnético. Se estudió la influencia de aplicar un campo magnético externo a un magnetrón balanceado en cuanto a los cambios que produce en la configuración del campo magnético desde la superficie del blanco hasta la zona donde se colocó el sustrato, se hizo

un mapeo cada 0.50 cm y se conoció la forma como se modificó el campo en función de la corriente aplicada a la bobina, de la separación z del blanco y de la distancia al radial r al centro de éste. El cambio en el campo magnético produjo modificaciones en el plasma y en el bombardeo de las películas, estos cambios del plasma fueron medidos también en forma de mapeo a través de la superficie del blanco, obteniendo los valores de la temperatura electrónica, la densidad del plasma, el potencial del plasma y el voltaje flotante, en función del campo magnético y de la posición.

Las alteraciones en campo magnético produjeron cambios en la forma como inciden al sustrato tanto las partículas neutras como los iones, se midieron y analizaron los cambios en los flujos de átomos de titanio arribando al sustrato así como de iones, también se midió la energía con que llegan dichos iones. Usando estos datos se pudo calcular la energía proveniente de los iones por átomo depositado, lo anterior en función del campo magnético externo representado por la corriente en la bobina y de la posición en el sustrato.

La forma como influyen los cambios del bombardeo y la energía por átomo depositado se estudiaron mediante un grupo de películas de Ti depositadas sobre obleas de silicio a las mismas condiciones en que se estudiaron los plasmas, se les midió el espesor con un perfilómetro que combinados con estudios de RBS, permitió encontrar sus densidades. Se calculó la relación del número de iones por átomo en el depósito, la energía por átomo depositado y se midió la rugosidad en función del campo magnético y de la posición.

Por medio de la variación del campo magnético se controló el bombardeo de las películas durante su crecimiento, y este fue usado como un parámetro más del plasma que se puede variar y optimizar similarmente como se hace con la presión o la distancia blanco sustrato.

La capacidad de controlar el bombardeo del sustrato se utilizó para depositar multicapas de TiN-Ti con seis periodos donde se estudiaron los efectos sobre sus propiedades como son la dureza, la corrosión y el desgaste. Adicionalmente, se estudiaron los cambios en la estructura y microestructura de dichas multicapas y se les relacionó con las condiciones de depósito.

CAPITULO I

1. ANTECEDENTES Y AVANCES DE RECUBRIMIENTOS, MULTICAPAS Y ESPURREO

En el presente capítulo se abordan, brevemente, las principales características de recubrimientos de monocapas de TiN y de las multicapas TiN/Ti, desde el punto de vista de sus propiedades y sus posibles aplicaciones. Asimismo, se describen los antecedentes históricos de la técnica de espurreo.

La palabra espurreo tiene su origen en la palabra del latín *sputare* o quizá *aspergĕre*, que significa salpicar saliva con la boca (escupir). En el idioma español en el lenguaje coloquial la palabra espurrear o espurriar significa: rociar con un líquido expelido por la boca [1]. La adopción de la palabra espurreo en el idioma español ha estado envuelta en controversia y no ha sido fácilmente incorporada al lenguaje técnico para definir la erosión de un sólido por iones y muchos autores prefieren usar el término más largo de erosión catódica, pulverización catódica o simplemente importan el término en inglés *sputtering*. En el idioma inglés en el lenguaje no técnico *sputter* tiene el mismo origen y significado que en español espurreo. En el libro *The Foundations of Vacuum Coating Technology*, publicado recientemente, Mattox relata la forma como se incorporó la palabra *sputtering* al idioma inglés hace 70 años [2], menciona que no se conoce quién fue el primero en usar la palabra. En 1913 J.J. Tompson usa el término *spluttering* pero citándolo como un bien conocido efecto de un cátodo en un tubo de vacío, lo cual indica que no fue el primero en usarlo. I. Langmuir eliminó la letra l en sus artículos publicados entre 1920 y 1923.

1.1 Clasificación de Recubrimientos duros

Los recubrimientos duros son ampliamente utilizados para proteger diferentes sustratos contra el desgaste y la corrosión en condiciones extremas de operación (como ambientes corrosivos a temperaturas elevadas).

Los recubrimientos duros se pueden dividir [3] en tres grandes categorías

- Aleaciones ferrosas

- Metales y aleaciones metálicas no ferrosas
- Materiales cerámicos.

Las aleaciones de hierro son usadas frecuentemente debido a su bajo costo, 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 gran dureza de 1000 a 1100 HV, (HV: Hardness Vickers, dureza Vickers en Kg/mm^2) a una temperatura mayor de 400 °C. También se pueden depositar por métodos de depósitos físico de vapores (PVD por las siglas en inglés de Physical Vapor Deposition) como sucede con la técnica conocida como el espurreo. Si se les incorporan pequeñas cantidades de oxígeno, carbono, o nitrógeno durante el proceso de depósito las películas pueden alcanzar durezas tan altas como 3000 HV.

Después de los recubrimientos de cromo, los de níquel son los más usados para resistir el desgaste. Presentan una dureza relativamente pobre 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. La variación en la composición de las 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 que se requieran.

Los recubrimientos de materiales cerámicos como los óxidos, carburos, nitruros, boruros y silicatos, han sido extensamente estudiados y son usados como recubrimientos protectores contra el desgaste.

Como es sabido, los materiales pueden tener una mezcla de enlaces y su fracción de enlace covalente puede ser estimado mediante la diferencia de sus electronegatividades. Por su compleja combinación de enlaces y su considerable fracción de enlaces metal-metal el TiN tiene una combinación especial de propiedades como su relativamente baja resistividad (respecto otros nitruros como el AlN) eléctrica de $1.3 \times 10^6 \Omega\text{m}$ para material cerámico en volumen a temperatura ambiente [4,5]. Por ello dentro del grupo de cerámicos se consideran a un subgrupo de recubrimientos metálicos duros de compuestos de metales de transición como sucede con el TiC, TiN, y el WC, como se muestra en la figura 1.1 adaptada de la publicación de Holleck [6]

donde se presenta una clasificación de algunos recubrimientos según su tipo de enlace que incluye los óxidos cerámicos iónicos como el Al_2O_3 , y los materiales covalentes como el SiC.

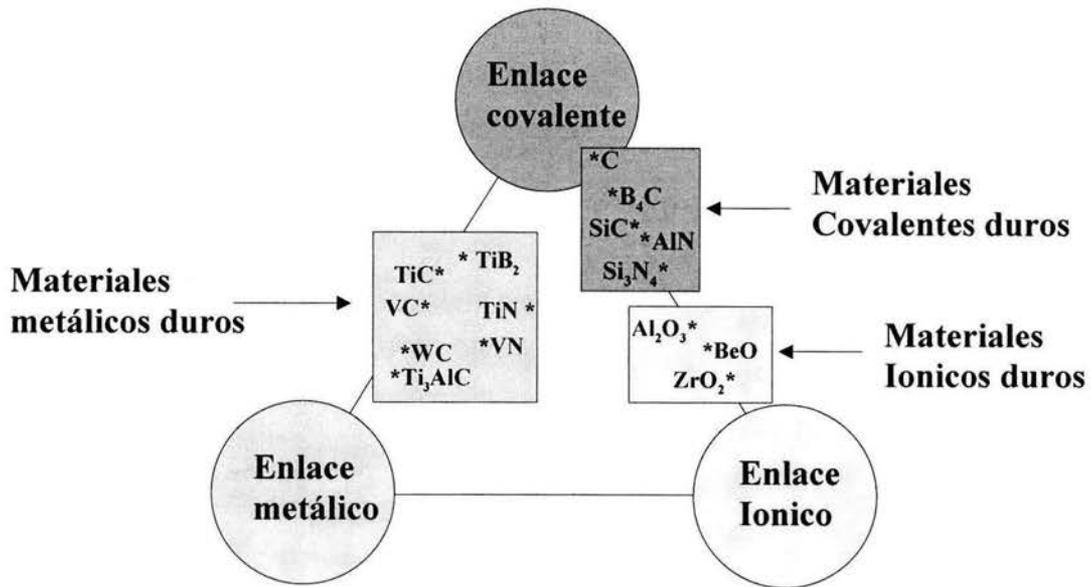


Figura 1.1. Clasificación de los recubrimientos cerámicos según su tipo de enlace dominante.

El TiN es quizás el material usado más frecuentemente en las capas protectoras depositadas por técnicas PVD; ha adquirido un importante papel no únicamente por su color dorado, sino también por su posición en el centro del triángulo de tipos de enlace (ver figura 1.1). Posee una especial y favorable combinación de propiedades. Si se quiere construir una multicapa que contenga una mezcla de las propiedades de cada grupo de recubrimientos según su tipo de enlace, se pueden combinar varios materiales tomados de cada grupo para lograrlo.

1.1.1 Desarrollo y aplicación de recubrimientos duros

Los recubrimientos duros tienen una dureza de aproximadamente 3 veces la de los aceros de alta velocidad, tienen un alto punto de fusión, entre 1700 y 3800 °C en promedio, pueden presentar bajo coeficiente de fricción, 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, bisutería y accesorios para baño [7].

La aplicación de estos materiales sobre herramientas de corte permite obtener varios beneficios. Se reduce la fricción; se necesita menor energía eléctrica para hacer el mismo trabajo con herramientas recubiertas que con las herramientas convencionales. Se reduce el desgaste; lo que aumenta el tiempo de vida útil de las herramientas de corte y reduce el tiempo perdido en su reemplazo. Recubriendo las brocas con TiN se incrementa en más de tres veces el número de barrenos realizables con éstas. Se obtiene mayor resistencia a la corrosión; las herramientas recubiertas con TiN sufren menores daños debido a la estabilidad química del recubrimiento. Se logra un aumento de la productividad en el maquinado; con los recubrimientos de TiN y TiC se obtienen cortes más finos, además, se incrementa la velocidad de corte. Actualmente más del 40% de las herramientas de corte de uso intensivo son recubiertas y el 60% de los insertos se recubren [8] y el mercado continúa en creciente expansión. Si los recubrimientos superduros ($HV > 40\text{Gpa}$) resistentes al desgaste, se logran aplicar para el maquinado de alta velocidad en seco, podrían incrementar la productividad de las máquinas de maquinado automatizadas de alto costo y evitarían el gasto del reciclaje de los refrigerantes contaminantes. Actualmente, en los países con legislación ambiental estricta, el reciclado de los refrigerantes representa un porcentaje considerable del costo del maquinado.

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, barrenado y extruído entre otros.

1.1.2 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 $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 [3].

El nitruro de boro cúbico (c-BN), Si_3N_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 por el del 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 1000 y 2500 Kg/mm^2 (ver figura 1.2). 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. En la tabla 1.1 se presentan la durezas de algunos de los nitruros mencionados.

Tabla 1.1. Dureza de los nitruros.

Nitruro	Técnica de Depósito	Dureza Kg/mm^2	Referencia
TiN	Espurreo Magnetron	2200	Sproul, 1985 [9], [3]
ZrN	Espurreo Magnetron	2600	Sproul, 1983 [10]
ZrN	Chapeado Iónico	3200 ± 200	Randawa, 1988 [11]
c-BN	Evaporación reactiva activada	2000-2200	Chopra, 1985 [12]
c-BN	Chapeado Iónico	4000	Inagawa, 1981 [13]
HfN	Evaporación reactiva activada	2420	Bhushan, 1991 [3]
(Ti,Al)N	Chapeado Iónico	2200-2400	Knoket, 1987 [14]

Los nitruros tienen una resistencia intermedia a la oxidación, con excepción del nitruro de boro cúbico y el Si_3N_4 que mantienen su resistencia a temperaturas superiores a los 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. Los nitruros con mayor dureza tales como el nitruro de boro cúbico, Si_3N_4 , TiN, ZrN, y HfN son los recubrimientos resistentes al desgaste más usados entre ese grupo.

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 [3]. El Si₃N₄ 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.

1.1.3 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 [15-20]. Además puede ser usado como barrera de difusión [21]. El TiN tiene estructura cúbica centrada en las caras, densidad de 5.4 Kg/cm³, 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 [3]. El TiN es químicamente muy estable, es altamente resistente a la corrosión en ácidos fuertes y presenta un coeficiente de fricción, de 0.18 a 0.14 para una aleación de aluminio 6061 [15] y 0.65 para el acero. 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 [22]. 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 porque 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 ésta y la (311) vuelve más amarillo el color de recubrimientos de TiN depositados por chapeado iónico.

La dureza y el color de los recubrimientos de TiN son fuertemente dependientes de su composición y las fases presentes; en la figura 1.2 se observa la relación de la dureza y el color del TiN con su estequiometría [23]. Esto permite usar el color dorado como un parámetro de control de calidad en los procesos de depósito, y en particular permite detectar, inmediatamente, anomalías.

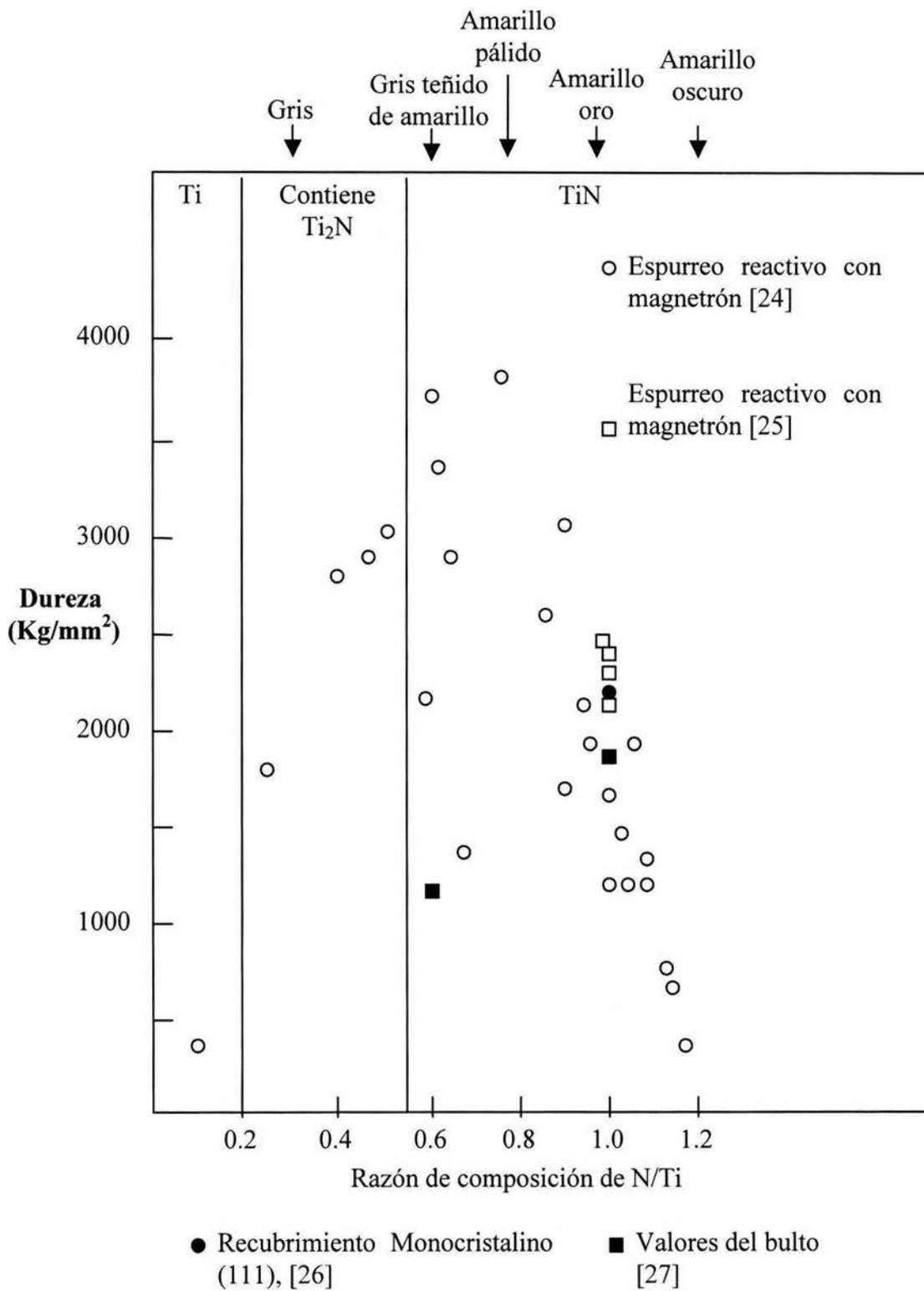


Figura 1.2. Efecto de la estequiometría en la dureza y el color de los recubrimientos de TiN depositados por espurreo [23, 28].

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 sus siglas en inglés de Chemical Vapor Deposition) [29].

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. En los procesos CVD, la alta adhesión se debe a que las elevadas temperaturas (700 a 1000 °C) provocan la difusión del material del recubrimiento dentro del sustrato. Estas temperaturas no dañan los carburos, pero sí perjudican los aceros de alta velocidad, que pueden modificar sus propiedades mecánicas. Por ello, los procesos CVD no son adecuados para recubrir aceros. Los procesos PVD se realizan a bajas temperaturas, como sucede con el chapeado iónico y el espurreo, que son mayormente utilizados por las empresas, para recubrir herramientas de aceros de alta velocidad con TiN.

1.1.4 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-N₂, 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/mm² para recubrimientos de TiN depositados por espurreo con magnetrón cuando aumentaron la temperatura del sustrato de 100 a 600°C [30].

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. Además, la composición del recubrimiento tiene gran influencia en su dureza, ver figura 1.2. 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^2 y llegue hasta $3500 \pm 500 \text{ kg/mm}^2$ o baje hasta un valor de $1500 \pm 500 \text{ kg/mm}^2$. 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^2 .

La máxima dureza se obtiene para recubrimientos que casi son estequiométricos, es decir cuando N/Ti es ligeramente menor que uno (ver figura 1.2). Por otra parte también se ha observado que los recubrimientos pueden retener una dureza por arriba de 1500 HV cuando son depositados a temperaturas del sustrato relativamente bajas de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ [31], Toda esta información indica que los parámetros experimentales tienen un papel determinante en las propiedades de los recubrimientos, por ende, este tipo de estudios tiene una gran relevancia.

1.1.5 EL TiN como recubrimiento anticorrosivo

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 [32-34]. 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.

1.2 Propiedades de multicapas de recubrimientos duros

Los recubrimientos duros de nitruros como el TiN, CrN y TiAlN son extensamente utilizados para mejorar el desempeño e incrementar la vida útil de herramientas de corte [3]. Se han mejorado las técnicas como el espurreo magnetrón que permiten depositar los recubrimientos con buenas propiedades de forma repetitiva, haciendo posible su amplia aplicación industrial. Sin embargo, se ha estado llegando al límite en la capacidad para seguir incrementando la resistencia al desgaste mediante nitruros y otros recubrimientos en forma de monocapa. Por otra parte existen algunas áreas como es el caso de los discos duros de almacenamiento magnético de información

donde el uso de recubrimientos protectivos con alta resistencia al desgaste y bajos coeficientes de fricción son factores clave para el desarrollo de la actual y la siguiente generación [35]. Esto genera una demanda adicional de recubrimientos más resistentes.

Existen recubrimientos en vías de ser desarrollados como el nitruro de carbono C_3N_4 , y el nitruro de boro cúbico (c-BN) que tal vez podrían llegar a superar el desempeño de los actuales, sin embargo después de probar su viabilidad técnica deben también probar su viabilidad económica para que lleguen a ser extensamente aplicados. En el caso del C_3N_4 todavía no se logran obtener películas estequiométricas ni con la fase cristalina deseada.

En 1970 Koehler [36] propuso que una estructura laminar (multicapa) compuesta de dos metales (1 y 2), donde el primero tiene una línea de dislocación de alta energía y el segundo posee una línea de dislocación de baja energía, debía resistir mejor el movimiento de las dislocaciones y presentar mejor plasticidad que una aleación homogénea. En la década de los ochenta se investigaron los principales fundamentos de los recubrimientos duros nanoestructurados o crecidos como super-redes encontrando otros mecanismos de refuerzo además del propuesto por Koehler.

A mediados de los noventa se incrementó considerablemente el interés por incrementar las propiedades mecánicas mediante multicapas. Desde finales de los ochenta se encontró que los recubrimientos multicapa tienen mejores propiedades mecánicas que los recubrimientos homogéneos. Sin embargo ha sido en los últimos cinco años cuando ha estado creciendo el interés en los recubrimientos estructurados en forma de multicapa de escala nanométrica y micrométrica. Los recubrimientos multicapa nanoestructurados consisten en dos o más materiales diferentes que tienen capas con espesor individual en la escala de nanómetros. Las multicapas presentan mejores propiedades mecánicas como la dureza y la resistencia a la fractura; este comportamiento ha sido reportado tanto para sistemas metal/cerámico [37] como el Ti/TiN, como para sistemas cerámico/cerámico como el TiN/NbN [38]. En el caso del sistema TiN/CrN, presenta mayor resistencia al desgaste y la oxidación que sus materiales componentes por separado. Con el uso de multicapas se pueden combinar las mejores propiedades de diferentes materiales [7], pueden usarse capas de óxidos como el Al_2O_3 que resisten las temperaturas del maquinado a altas velocidades ($1000^\circ C$) y los nitruros como el TiN o el CrN que resisten mejor el impacto en los procesos de corte para producir un solo recubrimiento protectorio con propiedades superiores.

Se ha intentado explicar la razón del incremento de las propiedades en los materiales en multicapas pero todavía hay mucho trabajo por hacer tanto en el mejoramiento mismo de las propiedades de las multicapas como en entender la forma como se logra éste. Se sabe que en la pequeña escala de las multicapas la interacción de la interfase se vuelve un factor importante y el material se comporta de manera muy diferente a sus contrapartes en volumen o monocapa con espesor mayor. Las interfaces impiden el desplazamiento de las dislocaciones que son las que permiten la deformación de los materiales metálicos, además bloquean la propagación de microgrietas que son las responsables de la fractura de los cerámicos.

1.3 Importancia y aplicaciones de multicapas resistentes a la corrosión y al desgaste

1.3.1 Alternativa a los procesos electroquímicos

Las cromadoras sufren cada vez de mayores presiones de las autoridades ambientales para controlar la contaminación de las aguas residuales usadas en la fabricación de recubrimientos por procesos electroquímicos. Por ello, se ha incrementado la demanda de un proceso limpio, como los procesos PVD, que produzca películas gruesas que sean tenaces y resistentes a la corrosión y el desgaste para reemplazar el llamado cromo duro y el decorativo.

El Cr^{+6} que se usa en el depósito electroquímico del cromo se clasifica como un cancerígeno confirmado en humanos. El electrodeposito del llamado cromo duro produce grandes volúmenes de desechos tóxicos además de contaminación del agua y el aire. Debido a esto, numerosos países eliminaron su uso en las décadas de los años 80's y los 90's del siglo XX [38]. Existen varias alternativas para reemplazar los cromados electroquímicos, pero las que han recibido mayor atención son las técnicas de depósito físico de vapores (PVD), el CVD, el PACVD y el rociado térmico (Thermal spraying). Entre los procesos PVD que pueden usarse para depositar el cromo está el espurreo con magnetrón. Mediante este proceso se pueden depositar capas monolíticas de Cr y CrN, multicapas de CrN/Cr, TiN/Ti y CrN/TiN con propiedades mecánicas y tribológicas superiores a las del cromo duros, sin embargo en cuanto a la resistencia a la corrosión hacen falta trabajos para lograr que los superen sin que estos recubrimientos PVD alcancen los espesores del cromo duro (10 a 100 micras).

Una de las posibles técnicas PVD para depositar capas gruesas de algún material, es el espurreo con magnetrones desbalanceados donde se pueden alcanzar tasas de depósito del orden de micras por minuto. La dificultad estriba en que en los recubrimientos depositados por técnicas PVD presentan esfuerzos residuales que crecen al aumentar el espesor, estas tensiones pueden llegar al punto en que vencen la adhesión existente entre el sustrato y el recubrimiento, en consecuencia éste se despega. Este problema se puede combatir mediante el depósito de multicapas de materiales con diferentes propiedades plásticas y elásticas que además pueden funcionar como barreras para la propagación de grietas, como es el caso del sistema Ti/TiN. Leyland [39] depositó capas gruesas de este sistema por medio de la técnica de cañón de electrones asistida con un plasma “triodo”, conocido como un método PVD asistido por plasma (PAPVD), les hizo estudios de resistencia al desgaste erosivo y abrasivo, encontrando que las multicapas gruesas son más resistentes comparadas con el TiN monolítico.

1.3.2 Aplicación como biomateriales

Actualmente se está trabajando en buscar alternativas para reemplazar los implantes de acero inoxidable 316L debido al alto grado de rechazo que se presenta por sus problemas de corrosión. A pesar de lo anterior el acero inoxidable sigue siendo el material más usado como implante debido a su bajo costo. Existen prótesis fabricadas con aleaciones de Co-Cr, Titanio y Ti-6Al-4V con alta resistencia a la corrosión. Sin embargo, las aleaciones basadas en titanio tienen el problema de su pobre dureza y el alto grado de citotoxicidad del vanadio y el aluminio. El TiN ha demostrado que mejora la biocompatibilidad pero se tienen problemas para mejorar la corrosión debido a la presencia de un alto número de defectos que promueven que el sustrato se corra por picadura al formarse el par galvánico recubrimiento noble y sustrato activo. Una posible solución a este problema es depositar multicapas de recubrimientos de TiN/Ti sobre el acero 316L para mejorar su resistencia a la corrosión y su biocompatibilidad.

1.3.3 Las multicapas como materiales superduros

Los materiales superduros se definen como aquellos cuya dureza Vickers excede los 40 Gpa ($1\text{GPa} = 102\text{ Kg/mm}^2$). Existen dos tipos de materiales superduros los intrínsecos como el diamante y el nitruro de boro en su fase cúbica (c-BN) y los extrínsecos como las multicapas en

las cuales se obtiene su alta dureza por el control de su microestructura. Hasta ahora el material más duro comprobado es el diamante, sin embargo recientemente se han obtenido materiales en forma de multicapas nanoestructuradas como el nc-TiN/SiN_x (nitruro de titanio/nitruro de silicio nanocristalinos) en los que se han hecho mediciones de dureza que indican que se ha alcanzado la dureza del diamante, 105Gpa [41]. El nitruro de carbono se predijo que sería un material superduro, sin embargo hasta ahora solo ha alcanzado una dureza de 30 Gpa que lo ubica como material duro.

1.3.4 Corrosión en multicapas

Los recubrimientos depositados por técnicas PVD (Physical Vapor Deposition) se caracterizan por su microestructura con morfología columnar y algunos problemas de corrosión durante la aplicación, estos problemas son atribuidos a los huecos entre las columnas, los poros y otros defectos [42-44]. Lo anterior reduce la vida útil de dados y moldes con recubrimientos monolíticos usados en la manufactura del plástico debido a que se presenta la acción combinada del ataque por abrasión y corrosión causado por fibras duras, flúor, azufre y cloro provenientes del plástico. Por ello, las multicapas se han propuesto como un medio para reducir los defectos de la estructura columnar o inclusive evitar dicha estructura. Si se comparan con un recubrimiento monocapa, los recubrimientos de multicapa tienen menor grado de porosidad que atraviese el recubrimiento completo, lo cual evita caminos por donde puedan llegar compuestos químicos corrosivos desde la superficie al sustrato. Esto se debe a que los poros y defectos son interrumpidos por la repetida nucleación de las interfases entre las subcapas.

Actualmente los procesos de depósito del TiN incluyen de manera común el depósito de una intercapa de Ti. El efecto benéfico de las capas de titanio que se agregan entre el sustrato y los recubrimientos de TiN se debe a la capacidad que tiene el titanio para resistir la corrosión localizada, que se origina, por la formación en su superficie de una película de óxido altamente adherente y protectora [45]. Por ello, cuando se deposita el TiN combinado con capas de Ti mejora notablemente su resistencia a la corrosión, sin embargo, no se ha logrado eliminar, por completo, la corrosión por picadura en estas multicapas. Esto se debe en parte a que el TiN sigue presentando la morfología columnar en sus granos.

1.4 Antecedentes y Avances recientes en la técnica de espurreo magnetrón

El espurreo fue reportado por primera vez en Inglaterra por W.G. Grove en 1852 [46]. Él observó depósitos metálicos sobre una superficie pulida de plata cuando estudiaba una descarga gaseosa a una presión de 0.5 Torr. Dos años después M. Faraday también reportó el depósito por espurreo en el tubo de una descarga gaseosa. En 1877 el Prof. A.W. Wright de la Universidad de Yale, publicó un artículo en la revista *American Journal of Science and Arts* sobre el uso de un *Aparato Eléctrico de Depósito* [47] para formar espejos y estudiar sus propiedades, sin embargo existe confusión si Wright usó espurreo o arco eléctrico, su descripción no es muy específica. En 1894 la oficina de patentes de Estados Unidos concedió a T. Edison una patente [48] de un proceso de depósito basado en el arco eléctrico, la oficina usó el trabajo de Wright como “arte previo”. Edison defendió la originalidad de su patente argumentando que Wright, usó un arco pulsado y él usaba un arco continuo; también describió el trabajo de Wright como una curiosidad de laboratorio. El primero en usar un depósito por espurreo en forma comercial podría ser T. Edison, quien en 1902 usó un cátodo de espurreo que llamó electrodo.

En 1891 W. Crookes [49] publicó en el *Scientific American Supplement* un artículo sobre espurreo y depósito, el cual llamó “Evaporación Eléctrica”, probablemente fue la primera publicación “popular” sobre espurreo. En 1912 Kohlschütter [50] publicó la primera comparación de las tasas de espurreo de varios materiales. En 1936 Penning [51] reportó el uso de una trampa de electrones de campo cruzado (eléctrico y magnético) usada para asistir plasmas en el espurreo de magnetrones cilíndricos huecos. En la “descarga Penning” se usa una combinación de campos eléctricos y magnéticos para confinar el plasma cerca de la superficie del blanco espurreado. En la década de los sesenta del siglo pasado se desarrolló el espurreo RF usado para depositar materiales aislantes y para limpiar substratos. En 1968 Clarke [52] desarrolló una fuente de espurreo usando un túnel magnético dentro de una superficie cilíndrica. Ésta fuente fue conocida como el “sputter gun” o “S-gun”.

En la figura 1.3, se presenta un corte esquemático de uno de los magnetrones actuales con nombre comercial Torus. Chapin desarrolló un magnetrón planar cuya patente [53] solicitó en 1974 y le fue concedida en 1979, es reconocido como el inventor del magnetrón planar, que después fue ampliamente comercializado. La principal ventaja de los magnetrones respecto a los sistemas no magnéticos fue su alta tasa de depósito y la baja temperatura de “vaporización”.

Hasta mediados de la década de 1970 la evaporación era preferida sobre el espurreo debido a la baja tasa de depósito obtenida con el espurreo diodo, y a la relativamente alta presión, mayor que un pascal necesaria para sostener la descarga de espurreo, esto empezó a cambiar con la adopción del magnetrón. Con su buen desempeño, el magnetrón empezó a remplazar a la evaporación térmica en algunas aplicaciones. En 1975 se usaron magnetrones para depositar cromo en parrillas de plástico de carrocerías de automóviles Chevrolet.

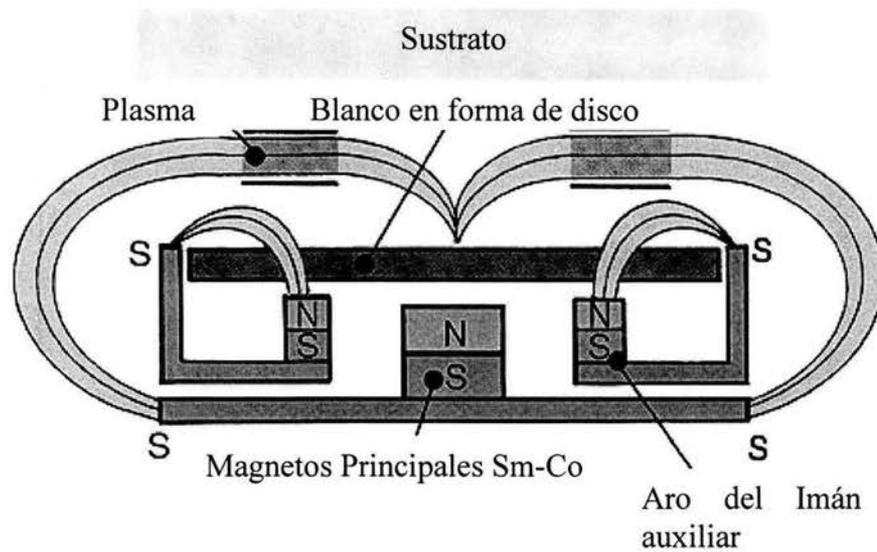


Figura 1.3. Diagrama esquemático de un magnetrón comercial con un arreglo original de imanes.

El uso extensivo del depósito por espurreo para producir recubrimientos resistentes al desgaste comenzó en los inicios de la década de los setenta, desde entonces ha venido ampliando sus áreas de aplicación, pasando de los dados de carburo de tungsteno a los aceros de alta velocidad y las aleaciones de baja temperatura, los recubrimientos anticorrosivos y los decorativos. Los sistemas de depósito de recubrimientos duros sobre herramientas se volvieron disponibles comercialmente a principios de los ochenta [2].

Una desventaja de los primeros magnetrones era que confinaban el plasma en un pequeño volumen cerca de la superficie del blanco espurreado y el plasma no era capaz de “activar” el gas reactivo cerca del sustrato, ni era considerable el calentamiento atómico que puede proporcionar el bombardeo con iones provenientes del plasma. Esto presentaba problemas en el depósito por

espurreo reactivo como en el caso de los nitruros. En la figura 1.4 se muestra esquemáticamente los elementos que forman un magnetrón planar, las líneas del campo magnético mantienen al plasma cerca del blanco formando una descarga en forma de dona.

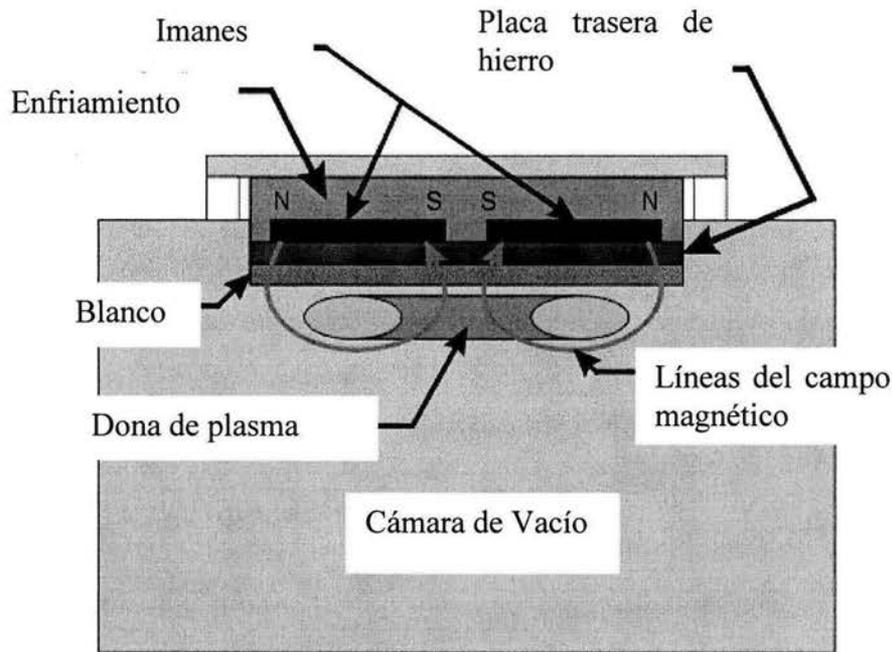


Figura 1.4. Las líneas del campo magnético y la dona del plasma en un dispositivo de magnetrón plano circular.

La falta de plasma en la superficie del sustrato puede ser superada mediante el uso de una fuente auxiliar de plasma. Estos plasmas podrían ser formados suministrando tanto polarización RF como DC al blanco de espurreo o teniendo un plasma auxiliar. El uso de esta técnicas decreció con el desarrollo de magnetrones deliberadamente desbalanceados. A la mitad de la década de los ochenta, Window y Savides [54] presentaron formalmente la clasificación de dos tipos de magnetrones llamados tipo I y II o balanceados y desbalanceados, en el magnetrón desbalanceado se incrementa el bombardeo iónico del sustrato y se puede influir en la microestructura de la película. En esta técnica se permite que algunos electrones escapen al confinamiento $E \times B$ y lleven parte del plasma a las regiones de la superficie del sustrato. En 1988 Teer [55] publicó un artículo sobre el arreglo de magnetrones desbalanceados que forman un campo magnético cerrado que disminuye el escape de electrones e incrementa el bombardeo

del substrato, unos años después lo patentó [56] y actualmente lo comercializa, como un arreglo de cuatro magnetrones [57]. En los últimos cinco años la compañía Gencoa [58] ha desarrollado magnetrones de campo variable que permiten variar el grado de bombardeo de la película durante su depósito.

La desventaja de los magnetrones sigue siendo que se erosiona sólo una parte del blanco, quedando la mayor parte del blanco sin erosionarse e inutilizada, existen algunos mecanismos para mover los blancos o cambiar los campos magnéticos para aumentar el volumen aprovechable del blanco, pero esto puede desestabilizar el depósito (debido al cambio de impedancia del sistema) y los cambios deben ser cuidadosamente compensados.

Un avance notable para el control del depósito de materiales dieléctricos ha sido las fuentes pulsadas, que permiten variar el voltaje aplicado a un blanco con una forma de onda rectangular, a mediados de los 80 se inició su desarrollo y varias compañías iniciaron su comercialización en los 90. En 1987 Quazi [59] patentó el espurreo de un blanco de un magnetrón usando pulsos discretos de una fuente pulsada bipolar (alternativamente positiva y negativa) que permite al blanco espurreado descargar cualquier carga positiva acumulada en su superficie dieléctrica formada por el “envenenamiento”, (reacción del metal del blanco con el gas reactivo que forma un dieléctrico) durante la porción positiva de su forma de onda. Esto puede prevenir el arqueado que sucede cuando se acumulan cargas positivas en la película de la zona dieléctrica del blanco.

El conocimiento de los efectos del bombardeo de las películas sobre sus propiedades que fue iniciado por Demchysin y formalizado por Thornton y Messier (en el siguiente capítulo se tratará este tema) permitió que en 1988 Mattox [2] y sus colegas controlaran los esfuerzos totales de películas depositadas variando cíclicamente la presión y depositando capas con esfuerzos compresivos y de tensión en forma alternada.

El crecimiento columnar encontrado en depósitos gruesos hechos en vacío es dependiente del ángulo de incidencia del flujo de partículas que está depositándose, de la rugosidad de la superficie, de la temperatura de depósito y de la cantidad y energía de las partículas incidentes. Usando un ángulo bajo de incidencia de las partículas y variándolo se pueden obtener “películas esculpidas” [60].

En el ámbito del control del depósito a través de la información del plasma también se han tenido algunos avances. En 1984 Sproul y Tomashek patentaron un método de espectrometría de

masas retroalimentado, para controlar la presión parcial del gas reactivo en el depósito por espurreo reactivo [61]. La espectroscopia de emisión óptica [62,63] también puede ser usada para controlar la presión de los gases reactivos en el proceso de espurreo, para evitar la operación del depósito en la zona inestable de histéresis y lograr el depósito de películas estequiométricas de manera repetitiva y controlada.

El desarrollo del magnetrón, el depósito controlando el gas reactivo y el uso de métodos de control del bombardeo iónico como un parámetro del proceso, permitió que el depósito por espurreo rápidamente se expandiera después de mediados de la década de los setenta. El espurreo ha tenido una amplia aplicación en los procesos de metalización en la industria de los semiconductores y más recientemente, en y los sistemas microelectromecánicos (MEMS por sus siglas en Inglés) y nanoelectromecánicos (NEMS), dispositivos que incluyen además de circuitos eléctricos, partes móviles y dispositivos capaces de actuar o sensar usando diferentes variables físicas.

Por último para resaltar la importancia de los antecedentes de un área del conocimiento se puede mencionar la siguiente frase de G. Santayana [2], “Aquellos que no conocen la historia de su campo, están condenados a repetir sus errores o terminar en litigios de patentes”.

Referencias

- 1) Diccionario de la lengua española, Real Academia Española, Vigésima segunda edición, (2001).
- 2) D.M. Mattox, *The Foundations of Vacuum Coating Technology*, Noyes Publications, New York, (2003).
- 3) B. Bhushan and B. K. Gupta, *Handbook of Tribology Materials, Coatings, and Surface Treatments*, Mc Graw-Hill, New York, (1991).
- 4) J. Woltersdorf, A. Feldhoff, O. Lichtemberg, *The complex Bonding of titanium Nitride Layers in C/Mg Composites Revealed by ELNES Features*, Cryst. Res. Technol. 35, 6-7, pp. 653-661 (2000).
- 5) J. F. Shackelford, W. Alexander, Ed., *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, Lewis publisher Inc., p.565, (2000).
- 6) H. Holleck, *Basic Principles of Specific Applications of Ceramics Materials as protective Layers*, Surf. and Coat. Technol. 43/44, pp.245-258, (1990)

- 7) W.D. Sproul, *New Routes in the Preparation of Mechanically Hard Films*, Science, Vol. 273, pp. 889-892, (1996).
- 8) H. G. Prengel W.R. Pfouts, A.T. Santhanam, *State of art in hard coatings for carbide cutting tools*, Surf. and Coat. Technol., 102, pp.183-190, (1998).
- 9) W. D. Sproul and R. Rothstein, *High Rate reactively Sputtered TiN Coatings on High Speed Steel Drills*, Thin Solid Films, Vol. 126, pp. 257-263, (1985).
- 10) W. D. Sproul, *Very High Rate Reactive Sputtering of TiN, ZrN and HfN*, Thin Solid Films Vol. 107, pp. 141-147, (1983).
- 11) H. Randhawa, P. C. Johnson and R., Cunningham, *Deposition and Characterization of Ternary Nitrides*, J. Vac. Sci. Technol., A6, pp. 2136-2139, (1988).
- 12) K. L. Chopra, *Thin film phenomena*, Mc Graw Hill, New York, (1969).
- 13) K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohson, K. Saitoh and A. Itoh, *Preparation of cubic boron nitride film by activated reactive evaporation with a gas activation nozzle*, J. Vac. Sci. Technol., A5, pp. 2696-2700, (1987).
- 14) O. Knotek, W. D. Münz and T Leyendecker, *Industrial Deposition of Binary, Ternary, and Quaternary Nitrides of Titanium, Zirconium, and Aluminum*, J. Vac. Sci. Technol., Vol. A5, pp. 2173-2179, (1987).
- 15) S. Ramalingam and W. O. Winer, *Reactively sputtered TiN coatings for tribological applications*, Thin Solid Films, Vol. 73, pp. 267-274, (1980).
- 16) R. Buhl, H. K. Pulker and E. Moll, *TiN coatings on steel*, Thin Solid Films, Vol. 80, pp. 265-270, (1981).
- 17) W. D. Sproul, *Physical vapor deposition tool coatings*, Surf. and Coat. Technol., No. 81, pp. 1-7, (1996).
- 18) A. Matthews and A. R. Lefkow, *Problems in the physical vapour deposition of titanium nitride*, Thin Solid Films, Vol. 126, pp. 283-291, (1985).
- 19) V. Valvoda, R. Cerny, R. Kuzel, J. Musil and V. Poulek, *Dependence of microstructure of TiN coatings on their thickness*, Thin Solid Films, Vol. 158, pp. 225-232, (1988).
- 20) A. L. Thoman, J. Hermann and C. Boulmer-Leborgne, *TiN Layer synthesis by laser-plasma*, Thin Solid Films, Vol. 241, pp. 39-43, (1994).
- 21) C. Y. Ting, *TiN formed by evaporation as a diffusion barrier between Al and Si*, J. Vac. Sci. Technol., 21(1), pp. 14-18, (1982).

- 22) H. Brauner, *Corrosion resistance and biocompatibility of physical vapour deposition coatings for dental applications*, Surf. and Coat. Technol., No. 62, pp. 618-625, (1993).
- 23) A. J. Perry, *The structure and colour of some nitride coatings*, Thin Solid Films, Vol. 135, pp. 73-85, (1986).
- 24) J. Chevalier, P. K. Gantzel and R. G. Hudson, *The structure of chemical vapor deposited silicon carbide*, Thin Solid Films, Vol. 40, pp. 57-72, (1977).
- 25) M. K. Hibbs, B. O. Johansson, J. E. Sundgreen and U. Helmersson, *Effects of substrate temperature and substrate material on the structure of reactively sputtered TiN films*, Thin Solid Films, Vol. 122, pp. 115-129, (1984).
- 26) B. O. Johansson, J. E. Sundgren, J. E. Greene, A. Rockett and S. A. Barnett, *Growth and Properties of Single Crystal TiN Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering*, J. Vac. Sci. Technol., A3, pp. 303-307, (1985).
- 27) Y.N. Vilok, *Character of microhardness Variation in the Homogeneity Field of Titanium Carbonitride*, Sov. Powder Metall. Met. Ceram., Vol. 17 pp. 467-470, (1978).
- 28) J. E. Sundgren, *Structure and Properties of TiN Coatings*, Thin Solid Films, Vol. 128, pp. 21-44, (1985).
- 29) H. E. Rebenne and D. G. Bhat, *Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance*, Surf. and Coat. Technol., No. 63, pp. 1-13, (1994).
- 30) W.D. Münz and G. Hessberger, *Coatings for Preformed Pieces with TiN by High Rate Sputtering*, Vak. Tech., Vol. 30 pp. 78-86, (1981).
- 31) M. Flores, J. L. Heiras, S. Muhl and M. Vite, *Low temperature TiN coating of Zinalco by sputtering*, AIP conference proceedings 378, Surface, Vacuum, and Their Applications, pp. 342-347, (1996).
- 32) A. Massiani, Medjahed, J. P. Crousier, P. Gravier and I. Rebatel, *Corrosión of sputtered titanium nitride films deposited on iron and stainless steel*, Surf. and Coat. Technol., No. 45, pp. 115-120, (1991).
- 33) M. J. Park, A. Leyland and A. Matthews, *Corrosion performance of layered coatings produced by physical vapour deposition*, Surf. and Coat. Technol., No. 43/44, pp. 481-492, (1990).

- 34) A. Massiani, Medjahed, P. Gravier and J. P. Crousier, *Effect of a titanium underlayer on the corrosion behavior of physically vapour deposited titanium nitride films*, Thin Solid Films, Vol. 217, pp. 31-37, (1992).
- 35) Y.Y. Wang, M.S. Wong, W.J. Rechner, and W.D. Sproul, J. Vac. Sci. Technol. A 16(6) Nov-Dec. 1998.
- 36) J. S. Koehler, *Attempts to design a strong solid*, Physical Review B, Volume 2, Number 2, p.547 (1970).
- 37) Mats Larsson, Michael Bromark, Per Hedenqvist, Sture Hogmark, *Deposition and mechanical properties of multilayered PVD Ti---TiN coatings*, Surf. and Coat. Technol. 76-77, pp. 202-205, (1995).
- 38) Mats Larsson, Michael Bromark, Per Hedenqvist, Sture Hogmark, *Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/NbN*, Surf. and Coat. Technol, 91, pp. 43-49 (1997).
- 39) A. Leyland, A. Matthews, *Thick Ti/TiN multilayered coatings for abrasive and erosive wear resistance*, Surf. and Coat. Technol., 70, pp. 19-25 (1994).
- 40) B. Navinsek, P.Panjan and I. Milosev, *PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating an electroless processes*, Surf. and Coat. Technol., 116-117, pp. 476-487, (1999).
- 41) Stan Veprek, *The search for novel, superhard materials*, J. Vac. Sci. Technol., A 17(5) Sep/Oct, pp. 2401-2420, (1999).
- 42) M. Flores, O. Blanco, S. Muhl, C. Pina, J. Heiras, *Corrosion of a Zn-Al-Cu alloy coated with TiN/Ti films*, Surf. and Coat. Technol., pp. 108-109 (1998).
- 43) A. Erdemir, W.B. Carter, R.F. Hochman, E.I. Meletis, Materials Science and Eng., 69, pp. 89-93 (1995).
- 44) I. Milosev, B. Navinsek, *A corrosion study of TiN (physical vapour deposition) hard coatings deposited on various substrates*, Surf. and Coat. Technol., 63, pp. 173-180, (1994).
- 45) ASM Handbook Vol. 13 Corrosion, p. 669 (1987).
- 46) W.G. Grove, *On the Electrical Polarity of Gases*, Phil. Trans. Royal Soc. (London), B142, p. 87 (1852).

- 47) A.W. Wright, *On the Production of Transparent Metallic Film by Electrical Discharge in Exhausted Tubes*, Am. J. Sci. Arts, Vol.13 p. 49 (1877).
- 48) T.A. Edison, *Art of Plating One Material on Another*, U.S. Patent 526,147 (filed 1884) (Sept. 18, 1894).
- 49) W. Crookes, *On Electrical Evaporation*, Scientific American Supplement, Vol. 32 (811) p. 12958 (1891).
- 50) V. Kohlschütter, *Jahrb. D. Radioaktivität*, 9, 355 (1912).
- 51) F.M. Penning, *Coating by Cathode Disintegration*, (filed Dec. 1935 in Germany), U.S. Patent No. 2,146,025 (Feb. 7, 1939).
- 52) P.J. Clark(e), *Sputtering Apparatus*, (filed Nov. 1968), U.S. Patent No. 3,616,450 (Oct. 26 1971).
- 53) J.S. Chapin, *Sputtering Process and Apparatus*, (filed Jan. 1974), U.S. Patent No. 4,166,018 (Aug. 28, 1979).
- 54) B. Window and N. Savvides, *Unbalanced dc magnetron as source of high ion fluxes*, J. Vac. Sci. Technol., A4, No. 3, pp. 453-456, (1986).
- 55) D. G. Teer, *A magnetron sputter ion plating system*, Surf. and Coat. Technol., 36, pp. 901-907, (1988).
- 56) D.G. Teer, *Magnetron Sputter Ion Plating*, U.S. 5,556,519 (Aug. 17, 1996)
- 57) www.teercoatings.com, consultado en 2004.
- 58) www.gencoa.com, consultado en 2004.
- 59) Fazle S. Quazi, *Method and Apparatus for Sputtering a Dielectric or for Reactive Sputtering*, U.S. Patent No. 4,693,805 (filed Feb. 1986), (Sept. 15, 1987).
- 60) R. Messier, A. Lakhtakia, V.C. Venugopal, and P. Sunal, *Sculptured Thin Films: Engineered Nanostructural Materials*, Vac. Technol. Coat., 2(10) 40 (2001).
- 61) W.D. Sproul and James R. Tomashek, *Rapid Rate reactive Sputtering of a Group IVB Metal*, U.S. Patent No.4,428,811 (Jan. 31, 1984).
- 62) J.E. Greene and F. Sequeda-Osorio, *Glow discharge Spectroscopy for Monitoring Sputter Deposited Film Thickness*, J. Vac. Sci. Technol.,10(6) 1144 (1973).
- 63) S. Schulz and J. Strumpfel, *Plasma Emission Monitoring*, Vac, Technol. Coat., 2(8) 42 (2001).

CAPITULO II

2. PLASMAS Y PROCESOS DEL DEPÓSITO DE PELÍCULAS POR ESPURREO

En este capítulo se abordan brevemente los procesos involucrados en el depósito por espurreo de películas delgadas como son; la forma de medir algunas de las características de los plasmas que se usaron en este trabajo, el fenómeno de espurreo, el uso de los magnetrones para hacer eficiente el espurreo, y el bombardeo de las películas. Se hace una breve descripción de los parámetros involucrados en el crecimiento y en la determinación de las propiedades de las películas.

2.1 Características de los plasmas

El plasma es llamado el cuarto estado de la materia, está formado por un gas ionizado. El uso del término plasma para un gas ionizado fue propuesto por Irving Langmuir y L. Tonks de los laboratorios de investigación General Electric en 1928 [1]. Las descargas eléctricas en un gas de baja densidad, donde una fracción de las partículas del gas están ionizadas, son empleadas en el procesamiento de materiales y pueden tratarse como plasmas. Cuando la concentración de cargas libres en el volumen de interés alcanzan un valor tal que los efectos colectivos dominan el movimiento de las especies cargadas, el gas ionizado es llamado plasma. Dentro del plasma se cumple la condición de cuasineutralidad eléctrica, es decir que las concentraciones de iones positivos y electrones sean aproximadamente iguales.

En un plasma sin equilibrio térmico (plasma frío) los iones, los átomos y los electrones tienen cada especie diferentes distribuciones de energía, en ese estado se encuentran el gas conductor de la electricidad de un tubo fluorescente o el gas de un anuncio de neón.

2.1.1 Temperatura de las partículas del 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 se encuentra en equilibrio térmico. En los plasmas generados por descargas eléctricas en gases como el usado en este trabajo 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, (una energía de un electrónvolt corresponde a 11600 K). Se considera que la temperatura electrónica del plasma es una característica colectiva que representa la energía promedio de los electrones.

La relación entre la energía cinética promedio \bar{E} y el cuadrado de la velocidad promedio v_r es

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m v_r^2 = \frac{3}{2} kT \quad 2.1$$

donde m es la masa de las partículas, k es la constante de Boltzmann, y T la temperatura en Kelvin. Por lo general, en un plasma generado en el laboratorio como en el caso de la descarga gaseosa, la energía cinética promedio de los electrones, los iones y las moléculas excitadas es diferente. 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, su energía ϵ está dada por

$$\epsilon = \epsilon_{\text{trans}} + \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}} + \epsilon_{\text{elec}}, \quad 2.2$$

donde ϵ_{trans} , ϵ_{rot} , ϵ_{vib} , ϵ_{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 $\epsilon - \epsilon_{\text{trans}}$ 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 ensamble, puede ser descrita por la ley de distribución de Boltzmann, es decir por [2],

$$n_i = \frac{N g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad 2.3$$

donde n_i es el número de partículas en el nivel de energía ϵ_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 distintas especies de 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.

2.1.2 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 es definido como el cociente entre el número de iones relativo al número total de partículas ionizables, para el caso de plasmas usados en el espurreo, éste es típicamente de sólo 0.01%, en consecuencia, este tipo de descargas están constituidos principalmente por especies neutras [2,3].

Para un plasma compuesto por varios tipos de iones con densidades n_{i1} , n_{i2} , n_{i3}, \dots y una *densidad de electrones* n_e , la condición de cuasineutralidad debe ser satisfecha mediante la ecuación,

$$n_e = n_{i1} + n_{i2} + n_{i3} + \dots = n \quad 2.4$$

En estado de equilibrio, un plasma, es macroscópicamente neutro, conociéndose a n como la densidad del plasma y está dada en número de partículas por unidad de volumen.

Los electrones son los principales transportadores de carga en un plasma, debido a su pequeña masa responden al campo eléctrico mucho más rápido que los iones que son más pesados. Para muchos cálculos de 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, de hecho es influido a través de atracción coulombiana ejercido por los electrones. En la técnica de espurreo con magnetrón, mediante la aplicación de campos magnéticos, se controla el movimiento de los electrones y estos a su vez modifican el de los iones, con lo cual se influye en el bombardeo que sufre el sustrato.

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, siendo un importante parámetro físico en 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 ella, no existe un campo eléctrico proveniente del objeto. Este fenómeno es llamado el blindaje de Debye y la nube que apantalla la carga es conocida como la *cobertura* o la *capa*. La longitud de Debye determina el espesor de la misma, donde el blindaje es casi total. 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 λ_D que se define como,

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e}{4\pi n e^2}} \quad 2.5$$

En el caso de una descarga gaseosa generado en un sistema de espurreo, los parámetros mencionados pueden presentar los siguientes valores:

$$n = 10^{10} \text{ cm}^{-3}, kT_e = 1\text{eV}; \text{ entonces } \lambda_D = 7 \times 10^{-3} \text{ cm.}$$

Así, λ_D es órdenes de magnitud menor que las dimensiones del sistema de descarga típico. Una descripción amplia de los plasmas de descarga gaseosas se puede encontrar en las referencias 3 y 4.

2.1.3 Oscilación del plasma

Generalmente la distribución de la densidad de un gas que está en el estado de equilibrio es macroscópicamente uniforme como un todo. Sin embargo, a través de las fluctuaciones la uniformidad se puede romper en un tiempo y una posición dados. Asimismo, en un plasma la

densidad de distribución de las partículas tiene fluctuaciones. Esto, es evidenciado por las oscilaciones causadas por la carga de las partículas. Si la densidad electrónica en un cierto punto se vuelve mayor que el fondo uniforme, entonces los electrones serán regresados a sus posiciones mediante las fuerzas de Coulomb; manteniéndose el plasma neutral. Sin embargo, debido a su inercia, los electrones sobrepasan sus posiciones de equilibrio y una vez más son sujetos a las fuerzas de Coulomb, pero ahora en la dirección opuesta. Por lo tanto, los electrones oscilarán en movimientos sucesivos de ida y vuelta alrededor de una posición de equilibrio con una frecuencia característica. Esto es conocido como oscilación del plasma, donde su frecuencia angular ω_p y frecuencia f_p están dadas por:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}} \quad 2.6$$

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = \sqrt{\frac{n e^2}{\pi m}} \quad 2.7$$

Las oscilaciones del plasma son divididas en oscilaciones electrónicas del plasma y en oscilaciones iónicas. La frecuencia de las oscilaciones electrónicas del plasma es, generalmente, muy grande debido a que la masa del electrón es pequeña. Para un plasma de densidad $n = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $f_p = 898 \text{ MHz}$, la cual está en la región de las microondas.

La extensión de las fluctuaciones de la distribución de la densidad es de alrededor de la longitud de Debye. La velocidad media de los electrones es igual al producto de la longitud de Debye y la frecuencia angular de las oscilaciones electrónicas, dado por,

$$v_e = \omega_p \lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e}{m_e}} \quad 2.8$$

2.2 Reacciones en el plasma

2.2.1 Colisiones en el plasma

En un plasma los electrones adquieren energía del campo eléctrico y chocan con las moléculas del gas. Estas colisiones pueden causar la excitación y la ionización de dichas moléculas y lo que a su vez puede 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 son funciones 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 y por su velocidad relativa promedio. La sección transversal de reacción $\sigma_r(\epsilon)$ puede ser conocida al medir la proporción entre la intensidad inicial y la intensidad final de un haz de partículas al recorrer 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 [2]:

$$dN_e/dt = N_e N_g \int_0^{\infty} \sigma_r(\epsilon) v_e(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon. \quad 2.9$$

2.2.2 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 el umbral de la energía para realizarlo se conoce como energía de ionización. Esta energía se mide en eV, conociéndose como potencial de ionización. Para átomos que tienen dos o más electrones existen potenciales para la segunda, tercera, etc., ionización. En la tabla 2.1 se presenta la energía necesaria para causar una ionización en diferentes átomos y para la molécula de N_2 , para una y para segundas o mayores ionizaciones. Se presentan las energías para los átomos de argón, titanio y nitrógeno usados en este trabajo [2].

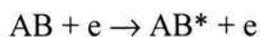
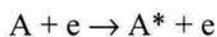
2.2.3 Ionización y excitación por colisión de un electrón

Los procesos más importantes en la ionización y excitación de átomos y moléculas en un plasma se realizan mediante la colisión con un electrón, donde se sabe que pueden ocurrir las siguientes reacciones,

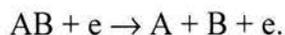
Tabla 2.1. Potenciales de ionización para algunos átomos y moléculas.

Partícula	Potencial de Ionización (eV), número de ionizaciones.				
	1	2	3	4	5
N	14.523	29.601	47.887	77.471	97.888
N ₂	15.57				
Ar	15.759	27.629	40.74	59.81	75.02
Ti	6.8	13.6	27.5		
O	13.618	35.116	54.934	77.412	113.896
He	24.586	54.416			
H	13.598				

1) *Excitación*

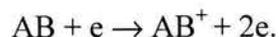
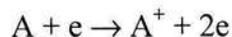


2) *Disociación*



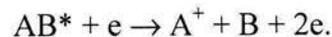
donde A y B son átomos, AB una molécula, e es un electrón, A⁺ y B⁺ son iones, A* y AB* son átomos y moléculas excitadas, respectivamente. La energía de disociación, producida mediante el choque con un electrón, de una molécula de N₂, es de 24.3 eV y la disociación térmica es de 9.76 eV [2].

3) *Ionización directa*



La energía de ionización de la molécula de N₂ se presentó en la tabla 2.1. La sección eficaz de ionización para la molécula de N₂ mediante choques con electrones crece con la energía de ellos y es máxima a alrededor de 100 eV.

4) *Ionización acumulativa*



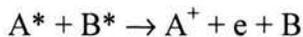
5) *Ionización disociativa*: $AB + e \rightarrow A^+ + B + 2e.$

2.2.4 Ionizaciones y excitaciones ocasionadas por iones energéticos y partículas neutras

a) Ionización Térmica

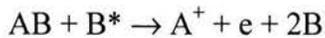
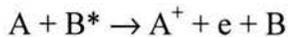
Cuando un gas alcanza altas temperaturas, la energía cinética de los átomos y moléculas neutras es tan grande que causa ionización por colisión. Este proceso es importante para plasmas producidos por arco eléctrico.

b) Ionización por colisión entre partículas excitadas



Este es un proceso de ionización poco importante para descargas gaseosas autosostenidas, pero se vuelve importante si la temperatura de los electrones es pequeña.

c) Ionización "Penning",



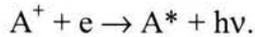
En este proceso la ionización se presenta por colisiones entre partículas excitadas en estados metaestables con partículas neutras, que presentan una energía de ionización menor que la energía de excitación de la partícula metaestable. Durante el depósito por espurreo, se observan iones metálicos del 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.

2.2.5 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 de iones, o entre un ion y un electrón, donde se produce un fotón, dando origen al nombre de descarga luminiscente como se conoce a este tipo de plasmas.

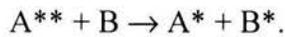
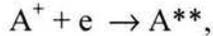
Recombinación Ión-Electrón

1) Recombinación radiativa



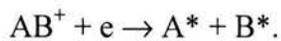
El coeficiente del proceso de recombinación radiativa está entre 10^{-10} y 10^{-13} cm^3/s .

2) Recombinación dielectrónica



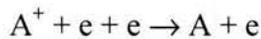
El coeficiente de recombinación dielectrónica es pequeño, está por abajo de 10^{-12} cm^3/s .

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^3/s .

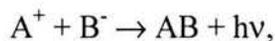
4) Recombinación de tres cuerpos



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} $p \cdot \text{cm}^3/\text{s}$.

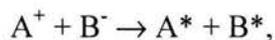
Recombinación Ion-Ion

1) Recombinación radiativa



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

2) Neutralización mutua



su coeficiente se encuentra entre 10^{-8} a 10^{-7} cm^3/s a temperatura ambiente.

3) Recombinación de tres cuerpos



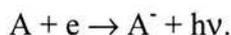
su coeficiente está entre 10^{-7} a 10^{-6} cm^3/s .

2.2.6 Reacciones Ion-Molécula y reacciones que involucran iones negativos

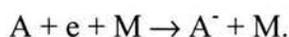
Acoplamiento y desacoplamiento

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 y depende del tipo de gas y de la energía de los electrones. El proceso inverso es llamado desacoplamiento. Los procesos de acoplado pueden clasificarse de la siguiente manera [2]:

1) Acoplamiento radiativo



2) Acoplamiento de tres cuerpos



3) Acoplado por colisiones



donde AB^- es una molécula ionizada.

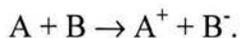
4) Acoplamiento disociativo



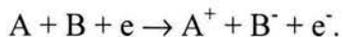
5) Acoplamiento dielectrónico



6) Transferencia electrónica

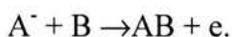


7) Producción de un par de iones

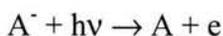


Los iones negativos producidos en estos procesos vuelven a ser átomos o moléculas neutras después de algunos procesos de desacoplado como los siguientes:

1) Desacoplamiento asociativo

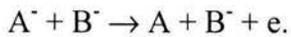
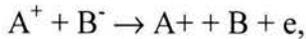
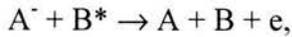
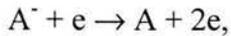


2) Fotodesacoplamiento

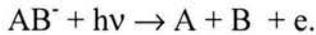


3) Desacoplamiento por colisión





4) Fotodesacoplamiento disociativo



La posibilidad de que se produzca un ión negativo por estos procesos puede obtenerse por medio de la afinidad electrónica. 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 N₂ es de -1.9 eV, y para O₂ es de 0.43 eV.

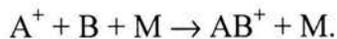
2.2.7 Reacciones ion-molécula

Las reacciones ión-molécula son procesos por el cual un ión 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 clasificadas de acuerdo a los siguientes modos de reacción:

1) Transferencia de carga



2) Agrupamiento (Clustering)



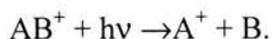
3) Intercambio Ion-átomo



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.

2.3 Diagnóstico del Plasma

Los parámetros de la descarga como la presión y voltaje entre otros son iguales que los usados para depositar las películas y se incorporan en las figuras donde se presentan los resultados de las características del plasma en el siguiente capítulo; con el fin de no repetir los valores aquí se presenta la forma como se estudio el plasma.

Los plasmas fríos son generados con varias descargas eléctricas bajo ciertas condiciones que son caracterizadas por las especies de las partículas, sus densidades y energías es decir sus temperaturas, su potencial espacial y flotante del plasma. Estas características del plasma son fuertemente dependientes de los parámetros *externos* como el tipo de descarga, la especie de gas, la presión y la potencia suministrada a la descarga. Además, aunque esos parámetros *externos* sean mantenidos constantes, las condiciones del plasma cambian en el espacio y en el tiempo. Por lo tanto, las técnicas de diagnóstico de plasma son importantes para determinar las características del plasma. El diagnóstico del plasma se vuelve una técnica indispensable no únicamente para la investigación básica sino en los procesos de películas delgadas en los cuales se requiere control y reproducibilidad.

2.3.1 Sondas

Las sondas eléctricas han sido ampliamente utilizadas para determinar las densidades de electrones, la temperatura electrónica y los potenciales en el plasma. Estos parámetros pueden ser

determinados insertando un pequeño electrodo metálico o sonda dentro del plasma, donde se mide la corriente eléctrica contra el voltaje aplicado a dicha sonda como una función del voltaje espacial del plasma. Se han diseñado varios tipos de sondas [2]. Entre las que se encuentra la sonda de Langmuir o simple aplicada en descargas que al menos tienen un electrodo en el plasma; las sondas dobles o triples, son usadas, principalmente, para descargas sin electrodos, y por último la sonda emisiva en la cual el potencial del plasma puede ser claramente observado mediante los cambios abruptos en la señal de la misma; debido a la superposición de los electrones termoiónicamente emitidos por ella y con la corriente proveniente de los electrones que ya existen en el plasma.

En la figura 2.1 se presentan varias formas de sondas que son comúnmente usadas. En este trabajo se empleó una sonda cilíndrica para el diagnóstico del plasma y una sonda plana para la medición de la corriente iónica. Las sondas son fabricadas con metales como el Pt, W, Mo o acero inoxidable, debido a la necesidad de tener, tanto un alto punto de fusión, como durabilidad contra las partículas cargadas que las bombardean. La sonda metálica que se introduce en el plasma se debe proteger con un tubo de algún material aislante, dejando una punta de entre 5 y 10 mm en contacto con el plasma. Se mantiene un espacio entre la sonda y la pared del tubo, que evita el cambio de la superficie aparente de la sonda causado por el espurreo del material conductor de la misma que se deposita sobre la superficie aislante, o el depósito del material espurreado del electrodo usado para producir la descarga, como en el caso del plasma generado por espurreo magnetrón en un blanco de Ti. Aunque los dispositivos y procesos experimentales son simples, el tratamiento teórico; el cual ha sido estudiado y analizado en detalle, se vuelve muy complicado. Un tratamiento básico de las ecuaciones que gobiernan el plasma puede encontrarse en la referencia 5.

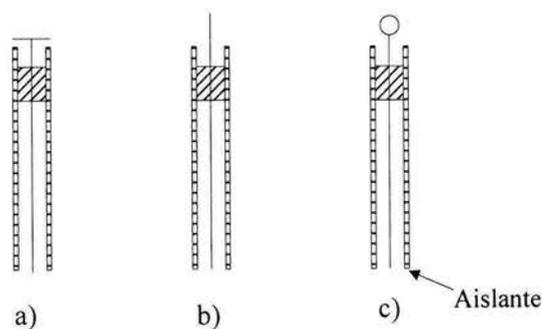


Figura 2.1. Forma de las sondas. a) plana, b) cilíndrica c) esférica.

Para lograr la certeza experimental, se deben hacer análisis precisos y complicados de las características de la sonda conforme a los análisis teóricos. No obstante, en el diagnóstico de plasmas de procesos de películas delgadas, se puede usar ciertas simplificaciones y sumado al cuidadoso manejo (limpieza entre otros) de las sondas, pueden producir buenos resultados.

La complejidad en las teorías de las sondas, proviene principalmente de las interacciones entre las partículas en el plasma así como su comportamiento en la zona de blindaje o cobertura. El tratamiento se vuelve relativamente simple para la región de baja presión, por debajo de alrededor de 0.1 Torr, en el cual el camino libre medio de las partículas cargadas es mayor que el tamaño de la sonda. Esto significa a su vez que éste es mayor que la longitud de Debye. Escogiendo un tamaño pequeño de la sonda, o radio en el caso de una sonda cilíndrica, la sonda se vuelve aplicable para altas presiones. Pero el tamaño está limitado por la estabilidad mecánica y por su dificultad de fabricación. Se han usado alambres metálicos con diámetros entre varios decenas y centenas de micras. El criterio para elegir el radio de una sonda cilíndrica es que este sea mayor que la longitud de Debye y mucho menor que el recorrido libre.

2.3.2 Sonda simple de Langmuir

Las sondas simples de Langmuir han sido usadas por más de 60 años en el diagnóstico del plasma. Son dispositivos simples, su representación esquemática se muestra en la figura 2.1. El circuito eléctrico usado para las caracterizaciones de la sonda se describe esquemáticamente en la figura 2.2.

La corriente que circula por la sonda es medida como una función del potencial de la misma, el cual es variado mediante una fuente DC externa. En sistemas que usan plasmas excitados por una señal RF, es necesario emplear sondas dobles o filtros, para eliminar cualquier efecto de la variación temporal de la porción del potencial local espacial.

En la figura 2.3 se ilustra una curva típica de la relación corriente-voltaje (también llamada curva característica de la sonda) de una sonda obtenida de un plasma de N_2 . Es fácil de reconocer cuatro regiones en la curva característica. Estas regiones se etiquetan con las letras A, B, C y D. La región B es llamada la región de saturación de corriente iónica. En esta región los iones son acelerados y recolectados por la sonda.

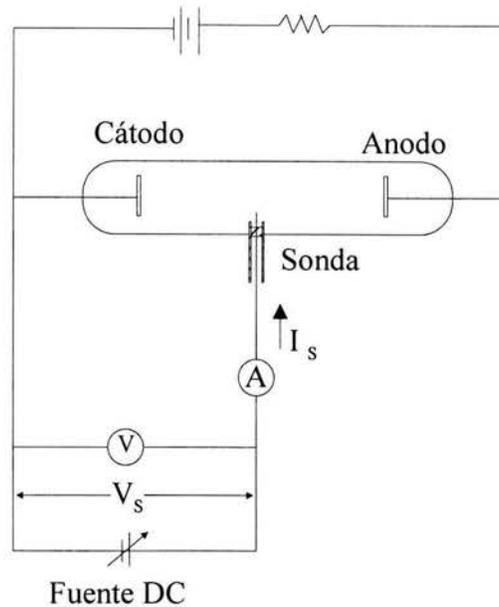


Figura 2.2. Circuito de una sonda simple para medición de la relación corriente voltaje.

Los electrones son repelidos de la superficie de la sonda la cual es polarizada negativamente contra el plasma. La región C que es definida como la región entre el potencial flotante V_f y el potencial del plasma V_p es llamada la región retardadora del campo o la región de transición. En la región donde el potencial de la sonda es menor que V_p , los iones son atraídos a la sonda. Los electrones que tienen mayor energía térmica que el potencial de la sonda V_s también alcanzan la sonda y debido a que su energía térmica es suficiente para vencer la repulsión electrostática. Cuando el potencial de la sonda es mayor que V_p , los electrones del plasma son atraídos hacia la sonda y los iones son repelidos. Esta región D es llamada región de saturación de corriente electrónica. En la región C unos cuantos voltios debajo de la potencial flotante en realidad también es parte de la zona de transición, dado que la corriente total es la suma del flujo de electrones e iones. Cuando se aplica un potencial grande, después de la región de saturación iónica, se produce una descarga entre la sonda y el ánodo, punto A.

El potencial flotante V_f es definido como el potencial de la sonda al cual la corriente neta se vuelve cero, es decir cuándo la corriente iónica y de electrones son iguales. El potencial del plasma V_p es dado por el potencial en el cruce de las dos líneas que son obtenidas de extrapolar la curva corriente voltaje en las regiones C y D. El potencial del plasma representa el potencial espacial de la zona no perturbada de los alrededores de la sonda. La diferencia de potencial entre el voltaje del

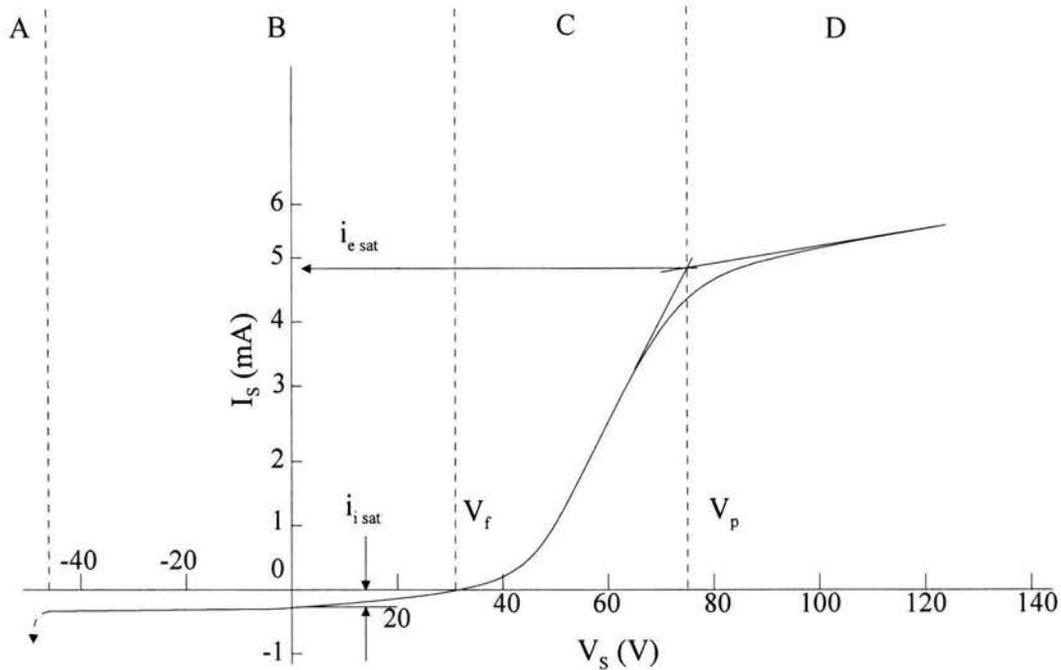


Figura 2.3. Curva característica típica de una sonda de Langmuir. I_s : corriente de la sonda, V_s : voltaje de la sonda, V_p : Voltaje del plasma, V_f : voltaje flotante, $i_{e\text{ sat}}$: corriente electrónica de saturación $i_{i\text{ sat}}$: corriente iónica de saturación.

plasma y el flotante es el máximo valor de energía que puede tener los iones incidentes sobre substratos flotados.

Se hace un número de supuestos cuando se analizan las mediciones de las sondas: plasma sin colisiones, la distribución de energías de los electrones es Maxwelliana, la temperatura de los electrones es mucho mayor que la de los iones, los iones tienen carga individual, y la densidad iónica y electrónica es igual.

En la región de transición C, tanto los iones como los electrones son colectados por la sonda, pero la corriente iónica es mucho menor que la corriente electrónica. Por lo tanto, asumiendo que la función de distribución de energía de los electrones es $f(\epsilon)$, la corriente de la sonda puede ser dada por

$$I_s = \frac{1}{4} n_e s e \int_{eV}^{\infty} \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}} f(\epsilon) \left[1 - \frac{eV}{\epsilon}\right] d\epsilon \quad 2.10$$

donde n_e es la densidad de electrones, s es el área de la superficie de la sonda y e y m son la carga y la masa del electrón respectivamente. V es el potencial de la sonda determinado de el potencial del plasma V_p como referencia, esto es, $V = V_p - V_s$. Cuando la función de distribución de la energía de los electrones es Maxwelliana la integración puede realizarse y produce

$$I_s = \frac{1}{4} n_e s e \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m}} \exp\left(\frac{-e(V_p - V_s)}{kT_e}\right) \quad 2.11$$

Entonces una grafica del logaritmo natural de la corriente de la sonda $\ln I_s$ como una función del potencial de la sonda V_s debe producir una línea recta con una pendiente igual al inverso de la temperatura electrónica promedio e/kT_e .

La corriente de saturación electrónica $i_{e,sat}$, la cual es dada por la corriente a el potencial espacial del plasma V_p , es igual a

$$i_{e,sat} = n_e s e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m}} \quad 2.12$$

Si se conoce T_e y s , se puede calcular la densidad de electrones n_e . Debido a que el plasma debe ser eléctricamente neutro la densidad iónica n_i debe ser igual a la densidad electrónica, y considerando la energía que adquieren los iones y electrones en el potencial entre la región cuasineutral y un cuerpo eléctricamente flotado (potencial en la frontera de la capa de carga espacial, llamado V_b o V_c), n_i puede ser obtenida de la corriente de saturación de iones $i_{i,sat}$ [2]

$$i_{i,sat} = n_i s e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi M}}, \quad 2.13$$

donde M es la masa del ión.

Si la distribución de energía de los electrones es Maxwelliana, la característica de la sonda, graficada como $\ln(I_s)$ vs V_s , se predice recta. Sin embargo, en los plasmas fríos producidos por descargas eléctricas, pueden existir dos grupos de electrones con distribuciones Maxwellianas que poseen diferentes temperaturas. En este caso la grafica $\ln(I_s)$ vs V_s podría ser una línea con un quiebre como se muestra en la figura 2.4. Las pendientes de las dos segmentos de la recta B_1 y B_2 dan la temperatura de cada grupo.

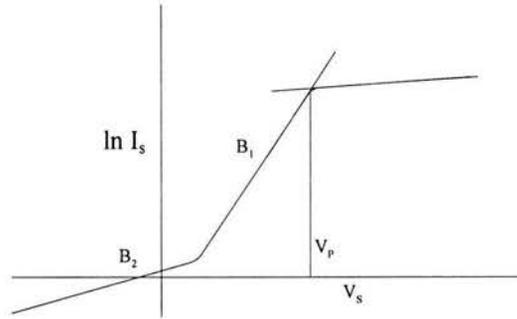


Figura 2.4. Representación esquemática de la característica de la sonda para la presencia simultánea de dos grupos de electrones con diferentes temperaturas

2.3.3 Programa de cómputo para el diagnóstico de plasmas con sondas eléctricas

El plasma usado en este trabajo está débilmente magnetizado, los electrones son afectados por el campo magnético, pero no así los iones. Si los cálculos para obtener los parámetros del plasma se basan en la teoría iónica que usa los datos de la parte iónica de la curva característica I-V, se evita el efecto que tendría el campo magnético cuando se usa la parte electrónica. Por ello, en este trabajo se aplica un programa de cómputo para el diagnóstico de plasmas con sondas eléctricas que usa cálculos basados en la teoría iónica. Este programa fue desarrollado en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por los investigadores E. Camps, R. Ondraza y G. Anguiano [6]. Para la interpretación de la característica de la sonda se considera que la función de distribución electrónica no varía a lo largo de la trayectoria de las partículas, en el espacio de velocidades y de posiciones, se tiene que ésta depende solo de la energía. Se considera que la parte electrónica del plasma no perturbado presenta una distribución maxwelliana, los detalles de la forma de realizar los cálculos para obtener la temperatura electrónica, la concentración del plasma y el voltaje del plasma, para una sonda unitaria, se encuentran en la referencia 6.

2.3.4 Análisis de la energía de los iones

Un tema de principal importancia en el crecimiento de películas es el análisis de la energía de los iones, cada tipo de ión tiene su propia distribución de energías y algunos iones tienen energías de más de algunas decenas de eV.

En la figura 2.5 se muestra esquemáticamente el detector de iones que se utilizó en este trabajo. Los electrodos del detector están dentro de un cilindro de acero para protegerlos del plasma, la parte etiquetada con 1 es el extractor de iones del plasma que aplica un voltaje lo suficientemente negativo (-140V) para repeler los electrones provenientes del plasma y dirigirlos al cilindro aterrizado, así se obtiene un flujo de iones positivos.

El electrodo aterrizado etiquetado con el número 2 se agrega para dar uniformidad al campo eléctrico generado con la malla etiquetada con el número 3. Esta malla, mediante un voltaje variable actúa como selectora de la energía de los iones, los iones con energías menores o iguales al voltaje de la malla son repelidos y solo cruzan la malla iones con energías superiores al voltaje de ésta. El plato o copa de Faraday etiquetado con el número 4 opera como un electrodo colector de la corriente iónica J_i que logró pasar la malla.

Con este dispositivo se puede obtener la relación entre el voltaje aplicado a la malla respecto a la corriente de iones J_i , y generar una gráfica como se muestra en la figura 2.6. El material del colector debe ser tal que no emita electrones secundarios al ser bombardeado por iones, porque disminuiría la corriente total. Debido a que ingresan partículas neutras, que en esta caso son átomos de Ti la superficie del colector puede cubrirse con este material y cambiar sus propiedades, por ello debe ser revisarse y limpiarse periódicamente.

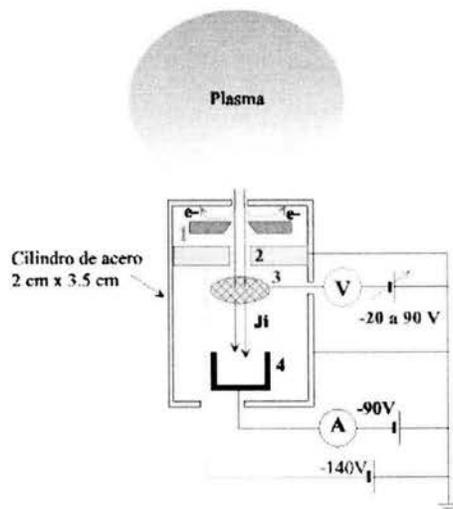


Figura 2.5. Esquema del detector de iones usado para medir la energía de los iones.

- 1) Extractor de iones y repulsor de electrones.
- 2) Electrodo para uniformizar el campo en la malla.
- 3) Malla selectora de energías de los iones.
- 4) Colector de corriente iónica.

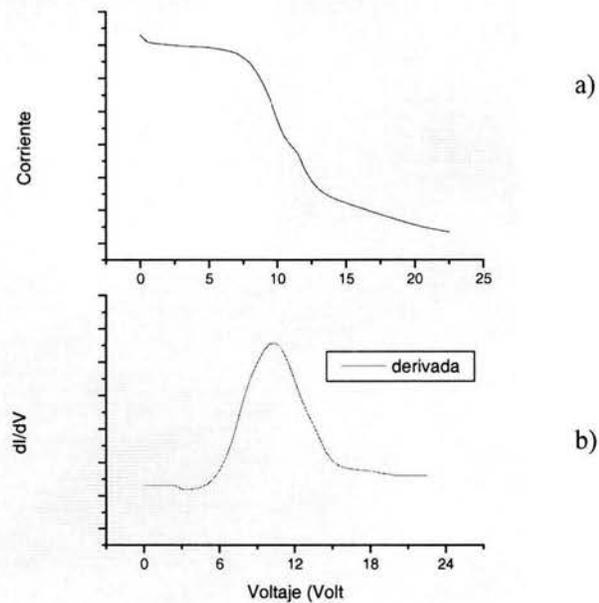


Figura 2.6. a) relación corriente voltaje obtenida mediante la corriente del colector vs el voltaje aplicado a la malla del detector de iones. b) Derivada cuyo máximo indica la energía más frecuente de los iones.

La relación corriente voltaje obtenida con el detector de iones se presenta en la figura 2.6a. Haciendo la derivada de la corriente respecto al voltaje aplicado se genera una gráfica como la que se presenta en la figura 2.6b. La forma de la gráfica de la figura 2.6b sugiere que los iones arribaron con una amplia distribución de energías entre 6 y 15 eV y tienen un máximo en alrededor de 10 eV. Si los iones tuvieran una sola energía la forma de la gráfica 2.6b sería una delta de Dirac. Entonces, aplicando una gaussiana a la derivada y tomando el máximo se obtiene la energía más frecuente de los iones y dependiendo de la forma de la cola de la curva se puede inferir que proporción de iones llegan a energías diferentes al promedio.

2.3.5 Medición de la densidad de corriente iónica

En principio, si no se perdieran iones en el detector mostrado anteriormente se podría calcular la densidad de la corriente iónica dividiendo la corriente del colector entre el área del orificio de entrada por donde ingresan las partículas del plasma al detector, sin embargo, algunos iones que ingresan con ángulos alejados de la perpendicular a la superficie del orificio, pueden perderse en las paredes del detector.

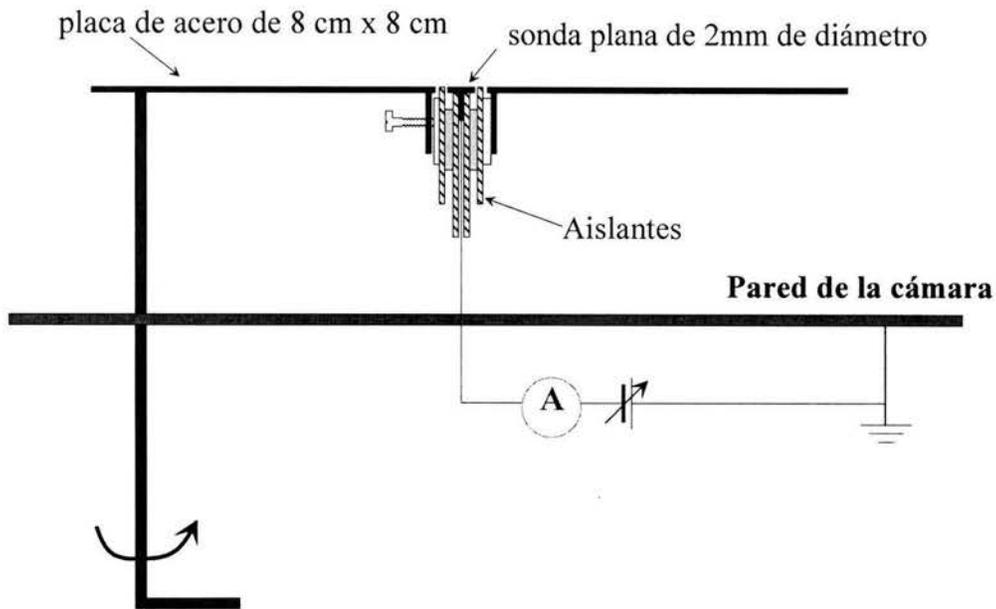


Figura 2.7. Arreglo de la sonda plana usada para medir la corriente iónica.

Una forma más precisa de medir la corriente iónica es mediante una sonda plana como la de la figura 2.7, si se aplica un potencial negativo a esta sonda hasta alcanzar la zona de saturación iónica de la figura 2.3, sólo los iones contribuyen a la corriente o algún electrón con energía superior al potencial negativo (-100V) pero su contribución es despreciable.

El estudio de la densidad de corriente iónica se hace para conocer el bombardeo que sufre un sustrato colocado en ese plasma. La forma del porta sustratos influye en el plasma y puede cambiar el bombardeo de su superficie. Por ello, se coloca una placa similar al portasustratos donde se acomoda la sonda, de tal forma que el plasma sea afectado similarmente a como sucede cuando se hacen los depósitos. En la figura 2.7 se muestra una forma de colocar la sonda por debajo de una placa. Mediante la placa móvil se logra encontrar la corriente iónica en función de la posición.

2.3.6 Cálculo de la razón entre las tasas de arribo de iones y átomos

La densidad del titanio en bulto para su estructura cristalina hexagonal compacta HC, misma que presentaron las películas de este trabajo, es:

$$\rho = m/V, = 4.507 \text{ g/cm}^3 \quad 2.14$$

donde ρ es la densidad, m la masa y V el volumen

$$m = \rho V \quad 2.15$$

para una película, de espesor t y área A , $V = tA$,

$$m = \rho t A \quad 2.16$$

la masa por unidad de área para un nanómetro de espesor es

$$m/A = \rho t = 4.507 \text{ g/cm}^3 (1 \times 10^{-7} \text{ cm}) = 4.507 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2. \quad 2.17$$

Un mol de Ti tiene 47.9 gramos, y una cantidad de partículas igual al número de Avogadro (1.602×10^{23}). Entonces un gramo de Ti tiene tantas partículas como,

$$1 \text{ g (Ti)} = 6.02 \times 10^{23} / 47.9 \text{ átomos de Ti} \quad 2.18$$

Para una tasa de depósito de titanio de 1nm/seg, desde la ecuación 2.17 se tiene la masa depositada por unidad de área por unidad de tiempo

$$1 \text{ nm/seg} = 4.507 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \text{ seg} \quad 2.19$$

suponiendo que todos los átomos que arriban a la superficie se incorporan a la película, la tasa de arribo de neutros en átomos/cm²·seg se obtiene sustituyendo 2.18 en 2.19,

$$J_{\text{Ti}} (1 \text{ nm/seg}) = 5.664 \times 10^{15} \text{ átomos/cm}^2 \text{ seg} \quad 2.20$$

Generalmente la densidad de las películas es menor que las del bulto, por ello, para mayor precisión, se debe cambiar el valor de la densidad medido con RBS en la ecuación 2.17.

Suponiendo que los iones que arriban a la sonda plana son de primera ionización, es decir que tiene la carga elemental positiva $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, la tasa de arribo de iones se puede relacionar con la densidad de corriente, expresando los Amperios de corriente como flujo de cargas elementales,

$$1 \text{ A/cm}^2 = 1 \text{ C/cm}^2 \text{ seg} = 6.25 \times 10^{18} \text{ e-/cm}^2 \text{ seg} \quad 2.21$$

para una densidad de corriente iónica J_i de 1mA/cm^2 se tiene que

$$J_i (\text{mA/cm}^2) = 6.25 \times 10^{15} \text{ iones/cm}^2 \text{ s} \quad 2.22$$

Si se tiene una tasa de depósito de 1nm/s y una densidad de corriente iónica de 1 mA/cm^2

$$\frac{J_i \left(\frac{\text{mA/cm}^2}{\text{nm/s}} \right)}{J_{Ti}} = 1.1 \left(\frac{\text{iones}}{\text{átomos}} \right) \quad 2.23$$

2.4 Producción del espurreo por una descarga gaseosa

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 y el gas reactivo, además de la condensación y crecimiento de la película en el sustrato.

2.4.1 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. Las partículas incidentes se componen de iones positivos y partículas neutras con alta energía cinética. Éstas últimas, 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 se quiera formar cuando reaccione 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 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 escala atómica,

primero se espurrea el sustrato dentro de la cámara 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 puede perjudicar 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

$$N = 2.89 \times 10^{22} p(MT)^{-1/2} \text{ moléculas cm}^{-2} \text{ s}^{-1}. \quad 2.24$$

Así, para una presión de 10^{-6} Torr, la tasa de arribo de moléculas de oxígeno a temperatura ambiente es de 3×10^{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, su formación 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 oxígeno con el sustrato.

2.4.2 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 [6,7]:

- Se incrementa con la energía de las partículas pero se satura a altas energías
- 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° a la normal de la superficie.

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 2.8.

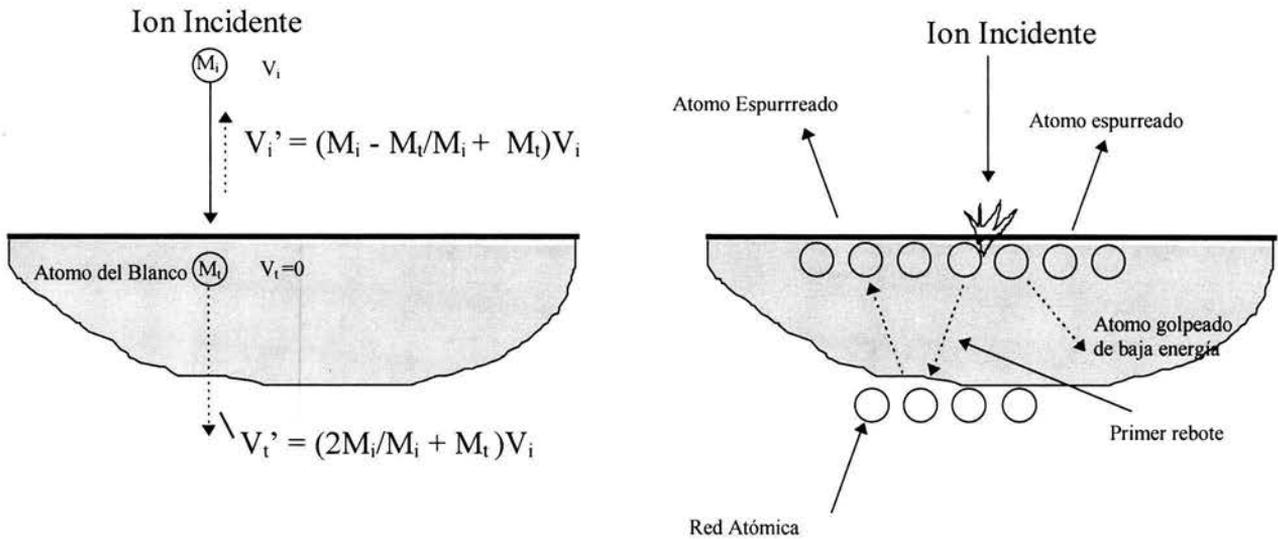


Figura 2.8. Representación esquemática del proceso de intercambio de momento que ocurre durante el espurreo.

El momento transmitido a la partícula del blanco la impulsa hacia el interior de éste. Entonces, la expulsión de una partícula en la superficie del blanco requiere, de una serie de colisiones para que un componente del vector del momento inicial pueda cambiar más de 90° , ver la figura 2.8. 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,

$$\epsilon = 4M_i M_t / (M_i + M_t)^2 \quad 2.25$$

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 [8-9],

$$S = (\text{constante}) \epsilon (E/U) \propto (M_t/M_i) \quad 2.26$$

el término $\propto (M_t/M_i)$ 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

$$W = 6.23 J S M_A / \rho \quad (\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}) \quad 2.27$$

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

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

Experimentalmente se ha encontrado que la tasa de depósito en el sustrato es similar a la tasa de espurreo W , especialmente para cátodos planos.

2.5 Descarga gaseosa en el espurreo

2.5.1 Arreglo diodo

El arreglo más simple para generar 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., un arreglo diodo puede ser como el que se muestra esquemáticamente de la figura 2.9. 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), lo cual debe ser enfriado por un flujo continuo de 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 en la cámara, 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 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 de los sustratos conductores pueden aterrizar 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 ($\sim 1 \text{ mAcm}^{-2}$).

2.5.2 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 2.9, donde se muestra además la variación del voltaje y la

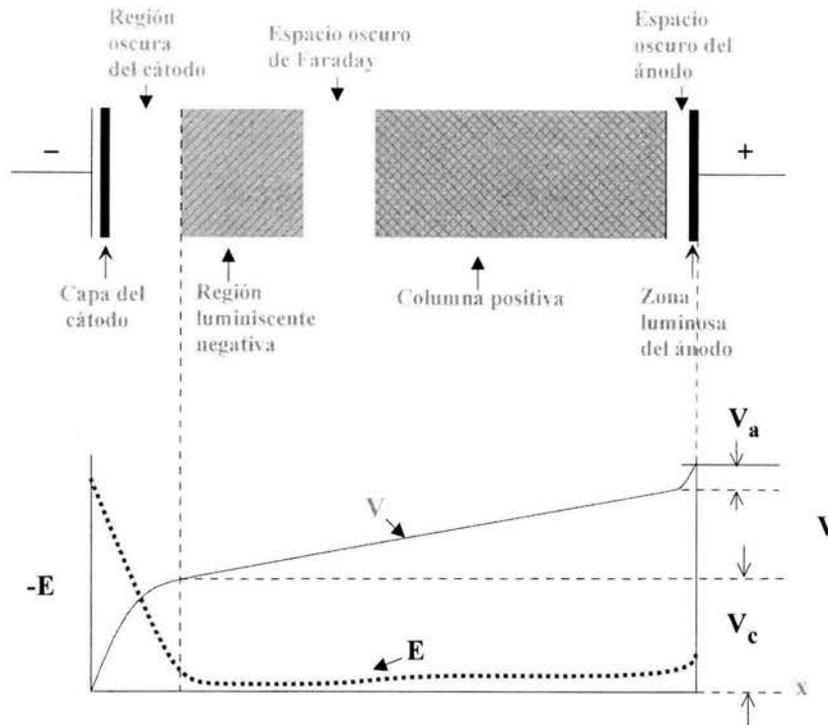


Figura 2.9. Zonas luminosas y espacios oscuros de una descarga gaseosa DC, potencial V , e intensidad de campo eléctrico E entre los electrodos. (V_a = caída del ánodo, V_c = caída del cátodo).

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 empleados.

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.

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 también lo es, 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, disminuye drásticamente

la energía de los electrones, y ya no es suficiente para excitar las moléculas, reduciéndose así, 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.

2.5.3 Descarga gaseosa 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 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 2.10; 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 aún si la corriente es variada en algunos ordenes de magnitud. La corriente varía 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 su densidad. 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. Como se ve en la figura 2.10 la relación corriente voltaje en la zona de descarga anormal es casi lineal. 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 substratos 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 substrato y pueden causar daños en substratos térmicamente sensibles, dado que la temperatura de los substratos puede alcanzar los 300 °C o más.

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.

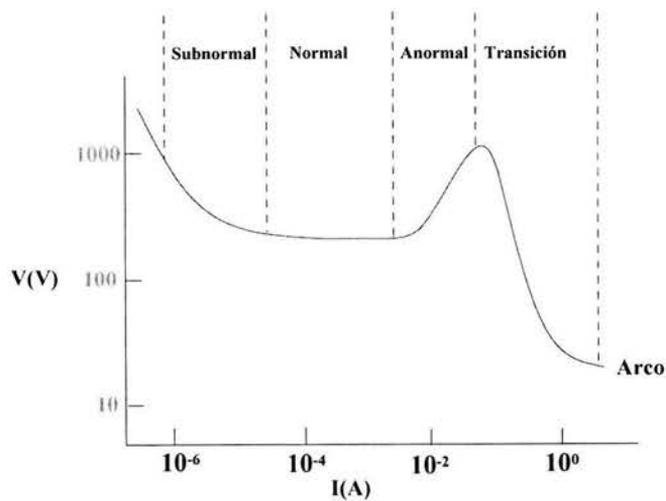


Figura 2.10. Relación entre la corriente y el voltaje en una descarga gaseosa.

2.6 Espurreo magnetrón

2.6.1 El campo magnético en el espurreo con magnetrón.

Los plasmas son moderadamente conductivos, por ello, son perturbados débilmente al aplicarles un campo eléctrico [10]. Por el contrario el 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,

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad 2.28$$

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 centrípetas,

$$r = mv_{\perp} / qB \quad 2.29$$

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. 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 ,

$$r = \frac{\sqrt{2mE_c}}{qB} \quad 2.30$$

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 puede ser ignorada. En la región del substrato se

pueden tener energías promedio de los electrones de 3eV, y en el arreglo usado en este trabajo se tiene una intensidad del campo magnético entre 20 y 80 G en la zona del sustrato, por ello el radio de Larmor resultante está entre 0.73 y 0.29 mm. El movimiento de una partícula cargada en un campo magnético se ilustra en la figura 2.11.

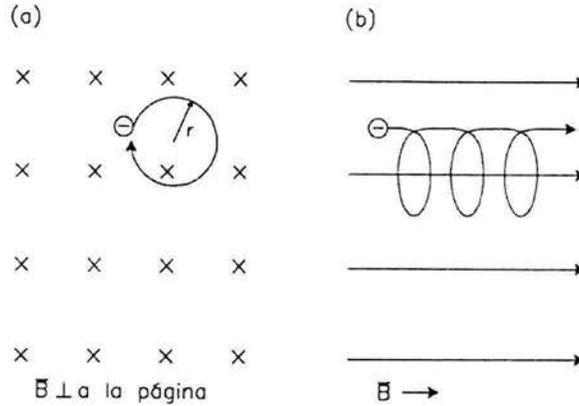


Figura 2.11. Movimiento de un electrón en un campo magnético con orientación perpendicular a la página, (a) visto de frente, (b) visto de lado.

Un caso especial de movimiento de partículas cargadas se presenta cuando estas se mueven bajo la influencia combinada de un campo eléctrico y de un campo magnético con ambos campos perpendiculares entre si. Esta situación se presenta en la figura 2.12.

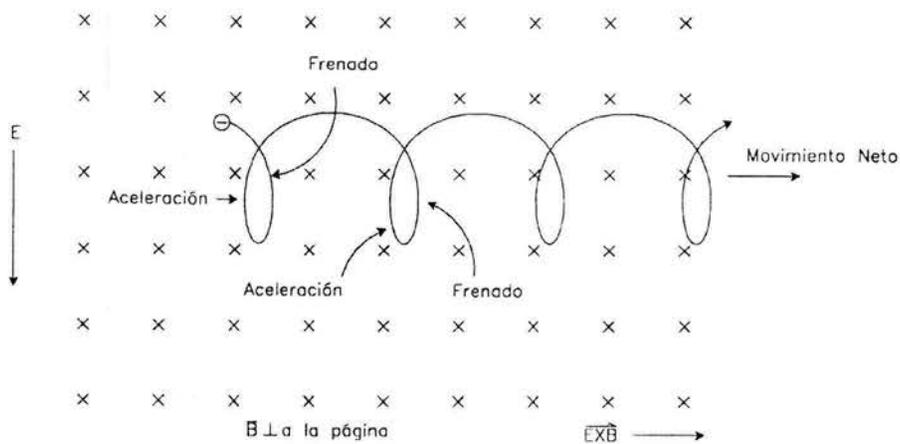


Figura 2.12. Un electrón que se mueve bajo la influencia de los campos eléctrico y magnético perpendiculares entre si.

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 efecto es conocido como movimiento de deriva del centro de giro en la dirección $\vec{E} \times \vec{B}$ y es la base de una variedad de técnicas que utilizan el proceso de plasma, incluyendo por supuesto la técnica magnetrón, [8]. El movimiento de deriva es el responsable de la formación de la dona de plasma presentada en la figura 1.4 del primer capítulo. Tiene una velocidad que se puede calcular para el caso de una sola partícula en movimiento,

$$V_{\text{EXB}} = E/B. \quad 2.31$$

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 más grandes que el dispositivo que contiene el plasma; por ello, este efecto es de importancia únicamente para el movimiento de los electrones.

2.6.2 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 alcanzado una importancia principal como proceso de altas tasas de espurreo.

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 2.13 se observa un esquema de un magnetrón plano y sus líneas del campo magnético. En el inciso a se presenta el magnetrón en modo balanceado, donde prácticamente no existen líneas de campo magnético que lleguen hasta el sustrato. En el inciso b se muestra un magnetrón desbalanceado, se aprecia como las líneas del campo se fortalecen en el magneto externo y se extienden hacia el sustrato.

Otro efecto del campo, puede ser la difusión radial de los electrones hacia afuera de la descarga, impidiendo que electrones de alta energía incidan sobre el sustrato, esto puede ser benéfico para sustratos sensibles a altas temperaturas y que pueden ser dañados por el calentamiento.

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 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.

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

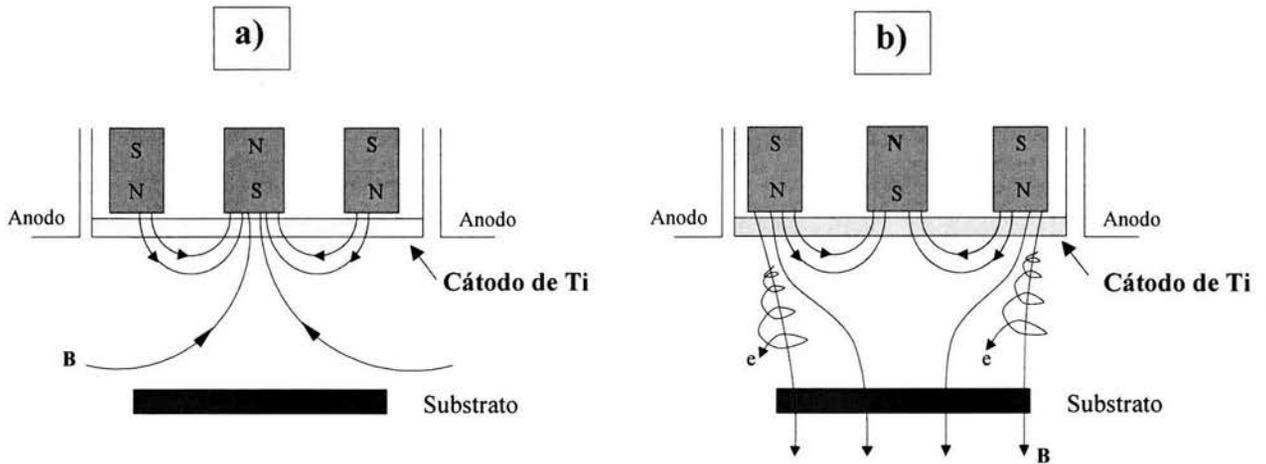


Figura 2.13. Esquema de la sección transversal de un magnetrón circular plano y sus líneas del campo magnético. a) Modo balanceado. b) Modo desbalanceado.

blanco es de 250 a 500 G (para magnetos de ferritas), aunque el umbral de la densidad de flujo para la descarga magnetrón puede ser tan baja como 80 o 90 G. Con el desarrollo de materiales magnéticos de tierras raras se pueden alcanzar campos de 3000 a 4000 Gauss [11]. La mayor intensidad del campo, aumenta la eficiencia de ionización de los electrones en el plasma, la cual a su vez resulta en una mayor corriente iónica en el sustrato. Los magnetrones planos generalmente son operados en una atmósfera de argón con una presión entre 1 y 50 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^{-2} y la densidad de potencia de 1 a 36 W cm^{-2} .

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 útil; para combatir esto, se han realizado varias modificaciones, como usar blancos muy gruesos, mediante el movimiento relativo entre el cátodo y el arreglo magnético [12], o poniendo barras removibles en las zonas de la huella (en el caso de magnetrones rectangulares) o paneles desmontables [10]. Otra desventaja es la falta de uniformidad en el grosor del recubrimiento depositado. A pesar de sus limitaciones, la técnica magnetrón es de las más usadas industrialmente entre las técnicas de vacío [11,12,] la técnica de espurreo magnetrón es una técnica bien establecida dentro de la industria y

es capaz de producir capas funcionales que se desempeñan igual o mejor que otras películas mucho más gruesas depositadas por otras técnicas de recubrimiento como las electroquímicas.

En el caso de los magnetrones circulares planos, se llama desbalanceados, a aquellos donde un imán ha sido fortalecido respecto al otro, generalmente el externo es fortalecido respecto al central. 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, aumentando significativamente la densidad del plasma y por lo tanto la tasa de espurreo, a este arreglo se le ha dado el nombre de espurreo con magnetrones desbalanceados de campo cerrado (CFUBMS por las iniciales en inglés de Closed-field unbalanced magnetron sputtering), como se mencionó en el capítulo I esta técnica fue patentada por D. Teer y actualmente la comercializa.

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 [13, 14].

Otro avance importante en la técnica de espurreo magnetrón es el desarrollo de magnetrones de campo variable. Para una cierta combinación de parámetros de depósito el funcionamiento de un magnetrón es decir el flujo de iones y átomos hacia el recubrimiento es determinado por la forma y la intensidad del campo magnético. Como se verá adelante la relación iones-átomos es un parámetro fundamental del depósito de una película por espurreo.

Se han diseñado nuevos magnetrones a los cuales se les puede variar el grado de desbalance o mejor dicho el número de líneas de campo que llegan al sustrato in situ, y modifica las condiciones de depósito sin interrumpir el crecimiento de la película. Estos magnetrones usan imanes de tierras raras y logran la variación del campo mediante el movimiento relativo de un imán respecto al otro o mediante el uso de una bobina externa como se hizo en este trabajo. El grado de desbalance produce una alteración en la razón iones-átomos.

2.7 Espurreo reactivo magnetrón

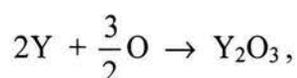
El espurreo reactivo magnetrón presenta una zona de histéresis en la cual debe evitarse depositar las películas debido a la inestabilidad del depósito. Por efectos de la reacción del blanco con el gas para un mismo flujo de gas se pueden tener distintas tasas de depósito.

2.7.1 Evaporación reactiva

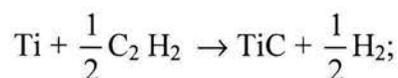
En el proceso de evaporación reactiva los átomos metálicos son evaporados térmicamente, en una cámara con una cierta presión parcial del gas reactivo.

La reacción entre el vapor metálico y el gas reactivo (como Ti y N₂ para formar TiN o Al y O₂ para formar Al₂O₃) o entre dos vapores de sólidos (como el de Zn y el S para formar 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.

Si consideramos las dos reacciones siguientes [15] 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 ΔF , 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 C₂H₂ que puede verse competido por el O₂. Además la segunda reacción puede ser conducida en la dirección inversa, mediante un incremento de la presión parcial de H₂ en la zona de reacción. Por lo tanto, se puede esperar que la eficiencia de reacción para la formación de Y₂O₃ por evaporación será más favorable que para el TiC.

2.7.2 Espurreo reactivo

El concepto de espurreo reactivo es simple, pero todo el proceso es en realidad complejo y no lineal; el cual involucra muchos parámetros interdependientes, como la velocidad de reacción y remoción del gas reactivo en la superficie del blanco, la velocidad de reacción y consumo del gas reactivo en la superficie del sustrato y la velocidad de flujo de ingreso del gas entre otras.

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.

Las ventajas del espurreo reactivo son:

- Formar compuestos utilizando blancos relativamente fáciles de fabricar.
- Depositar compuestos aislantes usando fuentes dc y blancos conductores.
- Crear películas con composiciones variables y controladas.

2.7.3 Histéresis en el espurreo reactivo

En la figura 2.14 se presenta esquemáticamente la bien conocida e importante característica del espurreo reactivo para una presión parcial constante del gas no reactivo, cuando se emplea el control del flujo del gas reactivo. Se tiene una curva de histéresis de la presión parcial P_r del gas reactivo, como una función de la tasa de flujo F_r , del mismo para una potencia de espurreo constante (o también puede ser como una función de la potencia de espurreo a una tasa constante de flujo del gas reactivo). Para valores bajos de F_r (por ejemplo el punto A de la figura 2.14), casi todo el gas reactivo disponible es consumido en los sitios de condensación. Como resultado, no se observan cambios significativos en P_r desde el nivel básico y la película depositada es rica en metal. Esta situación, prevalece hasta que F_r alcanza un valor crítico F_{r1} (punto B de la figura 2.14), donde la tasa de flujo del gas reactivo que ingresa a la cámara se vuelve mayor que la tasa de consumo del metal espurreado. Entonces, el gas reactivo reacciona con la superficie del blanco

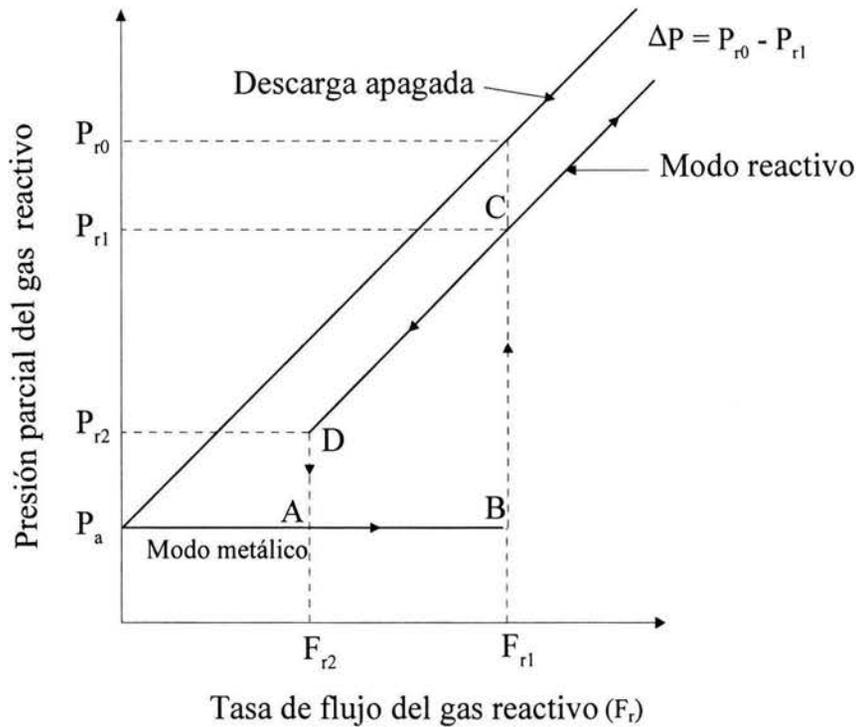


Figura 2.14. Relación entre la presión parcial del gas reactivo y su tasa de flujo durante un ciclo de histéresis en el espurreo reactivo.

para formar una capa del compuesto gas-metal, como es el caso del nitrógeno y el titanio que forman TiN. Las tasas de espurreo de blancos de compuestos son menores que las de los blancos metálicos por un factor de 10 a 20, [16] principalmente por dos razones: i) La eficiencia de espurreo de átomos metálicos obtenidos de un compuesto sobre la superficie del blanco es menor que la de un blanco metálico puro. Una parte de la energía de los iones incidentes se gasta para espurrear el otro componente del compuesto, por ejemplo, si se forma una película de Al_2O_3 sobre la superficie del blanco, solamente el 40% de los átomos espurreados de la superficie serán de Al, ii) Los compuestos tienen mayores coeficientes de emisión de electrones secundarios que los metales, la mayor parte de la energía de los iones incidentes es utilizada para romper enlaces, resultando en la creación y aceleración de electrones secundarios. En consecuencia, son espurreados menos átomos metálicos, por ende, se consume menos gas reactivo en la reacción, y ocurre una subida súbita y fina en la presión parcial del gas reactivo hacia un nuevo valor, P_{r1} (punto C en la figura 2.14). La película depositada es hasta allí rica en metal. Si el flujo F_r es reducido, enseguida del incremento de la presión hasta P_{r1} (en el modo reactivo), P_r no decrece siguiendo la misma trayectoria como cuando se incrementó. El valor ΔP_r permanecerá constante

respecto a la relación presión-flujo sin descarga hasta un valor F_{r2} (punto D de la figura 2.14) donde se incrementa abruptamente y la presión del gas reactivo decrece hasta el valor básico del modo metálico. Esto se debe a que la presión del gas reactivo permanece alta hasta que la superficie del blanco se vuelve metálica, una vez que la capa del compuesto es removida. Esto produce un mayor consumo del gas reactivo y la película depositada es rica en metal de nuevo.

La dependencia del consumo del gas reactivo y de la tasa de espurreo (o el voltaje del cátodo) respecto a la tasa de flujo de gas reactivo es presentada en las figuras 2.15a y 2.15b respectivamente.

El efecto de la histéresis es muy indeseable debido a que el proceso es inestable dentro de esta región y tiene que ser eliminado, con el control del flujo del gas reactivo y variando la velocidad de bombeo entre otros métodos. Para un valor de F_r , es posible depositar películas de compuestos con diferentes estequiometrías y por lo tanto con diferentes propiedades físicas. Esto se debe a la existencia de dos estados estables de operación correspondientes a un mismo valor de F_r , cuando se encuentra en la región de histéresis. Para operar dentro de esta región se requieren procesos de control rápidos y sofisticados.

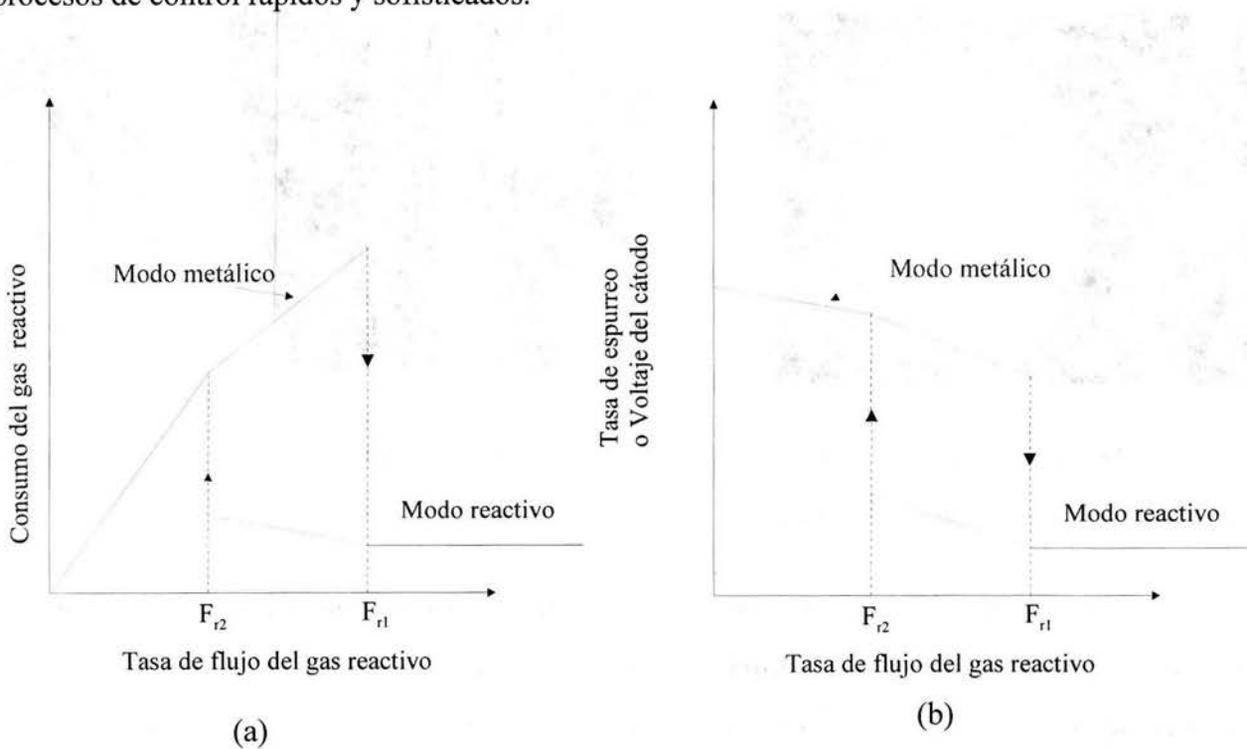


Figura 2.15. Dependencia del consumo del gas reactivos y la tasa de espurreo (o el voltaje del cátodo) respecto a la tasa de flujo de gas reactivo en el espurreo reactivo magnetrón.

2.7.4 Envenenamiento diferencial del cátodo del magnetrón

La descripción anterior es relativa a los sistemas de espurreo tipo diodo, que se caracterizan por una densidad uniforme del plasma a lo largo de la superficie del cátodo. Este no es el caso en los cátodos de los magnetrones en el cual existe una zona con mayor densidad del plasma, ver zona luminosa de la figura 2.16a, que muestra la fotografía de un plasma de Ar + N₂, usado en este trabajo. Se observa un aro más luminoso cercano a la superficie del cátodo que indica la zona más densa del plasma.

En la figura 2.16b se muestra la fotografía de un cátodo de magnetrón (disco de Ti) erosionado preferentemente en una zona en forma de dona con perfil de v, alrededor del centro del blanco de titanio. En la parte de mayor erosión (parte central de la zona en forma de dona) se tiene un espurreo con una formación microscópica de película reactiva, en esta región la tasa de espurreo del Ti es mayor que la tasa de formación del TiN.

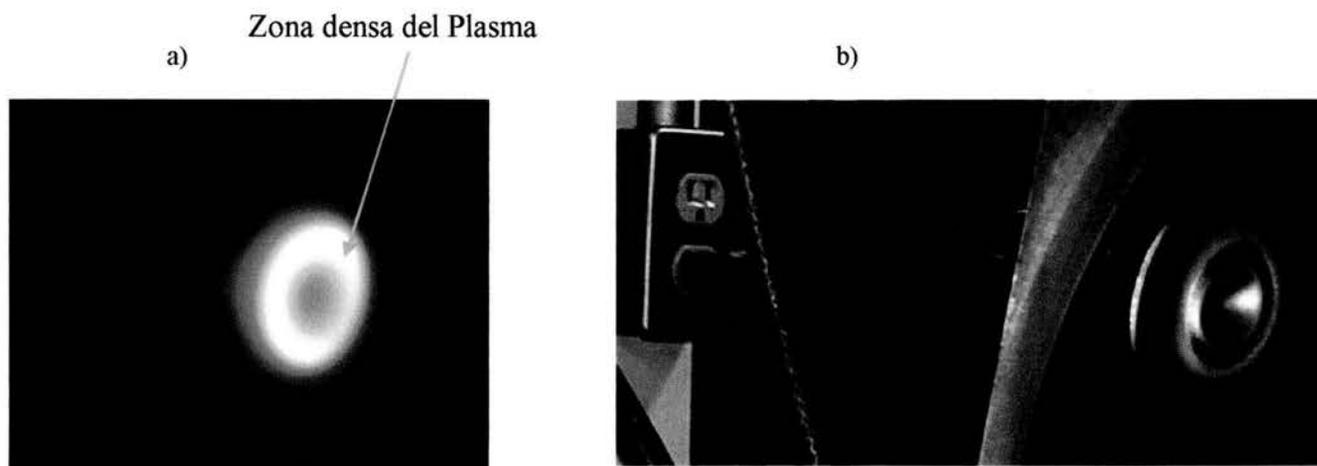


Figura 2.16. a) Plasma (Ar + N₂) en un cátodo de un magnetrón, b) Cátodo del magnetrón (blanco de titanio) erosionado en un aro con perfil de v.

Aún en la zona de mayor erosión la capa reactiva se forma continuamente y asimismo es destruida. A medida que la erosión disminuye ya sea hacia la zona central o hacia la zona lateral, se tiene un régimen de espurreo donde la formación de la película reactiva es de mayor espesor debido a una menor tasa de ataque, la formación de la capa reactiva ocasiona una menor eficiencia de espurreo y el ciclo se retroalimenta. En las zonas adyacentes, partiendo de la zona con mayor erosión existen regiones de transición donde el grado de cobertura del óxido o película reactiva

sobre el blanco va de cero hasta la unidad, mas allá de la zona de transición, el gas reactivo forma una capa de compuesto macroscópico, que hace que la superficie del blanco en la figura 2.16b se vea de color café.

A pesar del diferencial de envenenamiento a una presión dada del gas reactivo, el efecto de histéresis, discutido antes ha sido observado en los cátodos de magnetrones [16].

2.8 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 [17].

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 partículas que inciden en la película
- La energía cinética de las partículas 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, 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 la fotografías de la figura 2.17.

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

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 cristalógicas 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 un mayor depósito, los canales se encogen y se forman cuerpos aislados en medio.

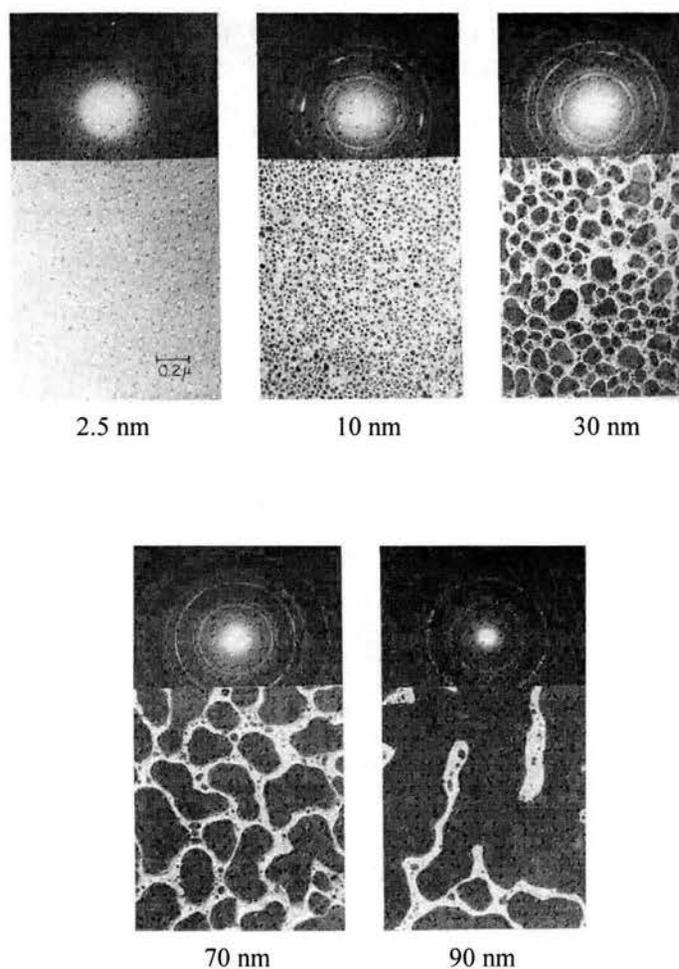


Figura 2.17. Fotografías que muestran la secuencia entre la nucleación, crecimiento y coalescencia de películas de plata sobre sustratos de NaCl (111). También se presenta el patrón de difracción correspondiente. (Adaptado de referencia 17).

Finalmente aún esos 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 ha 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 2.18.

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 los metales depositados sobre sustratos de cristales de alógenuros alcalinos, grafito y mica.

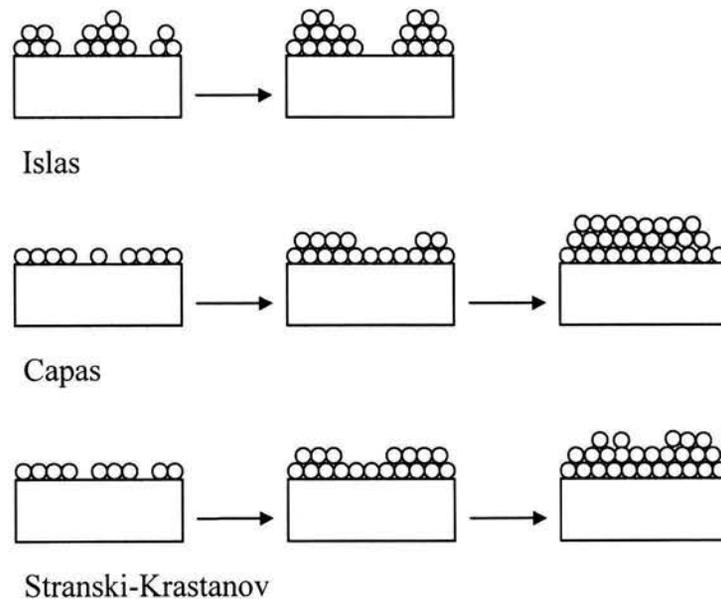


Figura 2.18. Esquema de los tres modos de crecimiento de las películas

La característica opuesta se presenta en el crecimiento por capas, donde la extensión del núcleo inestable ocurre principalmente en dos dimensiones, resultando en 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 el más común y se observa en sistemas metal-metal y metal semiconductor.

2.9 Microestructura y propiedades de las películas.

2.9.1 Diagramas de zonas de microestructura

Las propiedades de ingeniería de las películas son determinadas por los efectos relacionados con la morfología de los granos o formaciones de una película policristalina, junto con los defectos intergranulares como los huecos y la porosidad. Frecuentemente se desarrolla una morfología columnar de estas formaciones, tanto en películas amorfas como policristalinas. Esto tiene un profundo efecto en sus propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas, mecánicas y de capacidad de protección contra la corrosión. 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.

Asimismo, la microestructura de las películas se puede controlar a través del bombardeo de iones que puede aplicarse durante el depósito.

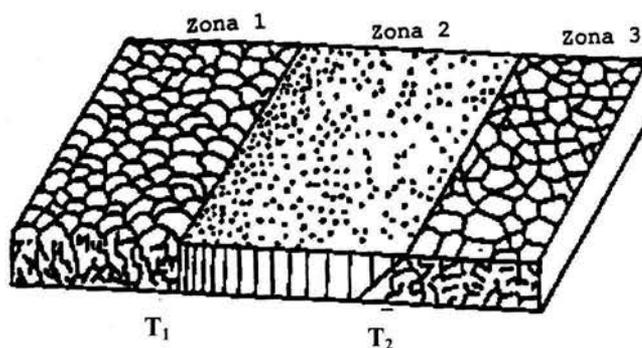
En el proceso de espurreo, un átomo pasa por tres pasos durante la etapa de depósito. Primero, si los átomos desprendidos del blanco que inciden sobre el sustrato, no tienen suficiente energía para implantarse, transfieren su energía cinética a la red del sustrato y se convierten en átomos “huéspedes” frágilmente adheridos llamados adátomos. Segundo, los adátomos 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 promovidos por energía térmica o por vibraciones producidas por el impacto de otras especies incidentes sobre la capa externa de átomos en la superficie la película.

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 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, 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 1mtorr. 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.

En este trabajo el sustrato fue colocado a 5cm del blanco a una presión de 2 a 4 mTorr por lo tanto el camino libre medio es mayor que esta distancia y existe una baja probabilidad de que los átomos pierdan mucha energía en el plasma por colisiones.

El ejemplo clásico del efecto en la microestructura del grado de dispersión en el gas y su subsecuente cambio en la energía de los átomos espurrados quizás sea el diagrama de las zonas de Thornton, que fue precedido por el diagrama de zonas hecho por Movchan y Demchishin.

En 1969 Movchan y Demchishin [18] 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 2.12, 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.



Valores de la temperatura del sustrato para cada zona

	Zona 1: Formaciones con fronteras huecas	Zona 2: columnas	Zona 3: granos recristalizados
Metales	$T < 0.3T_f$	$T = 0.3 - 0.45 T_f$	$T > 0.45 T_f$
Óxidos	$T < 0.25 T_f$	$T = 0.26 - 0.45 T_f$	$T > 0.45 T_f$

Figura 2.19. 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.

Thornton amplió y aplicó este modelo [18, 22], aumentando un eje que introduce el efecto de la presión del gas (Ver figura 2.20) que en esencia explica el efecto del bombardeo durante la condensación de los átomos emergentes. Las Zonas numeradas corresponden a aquellas sugeridas por Movchan y Demchishin. Thornton 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 y cuando los adátomos tiene baja movilidad. Esta estructura se forma para bajos valores de la temperatura homologa 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.

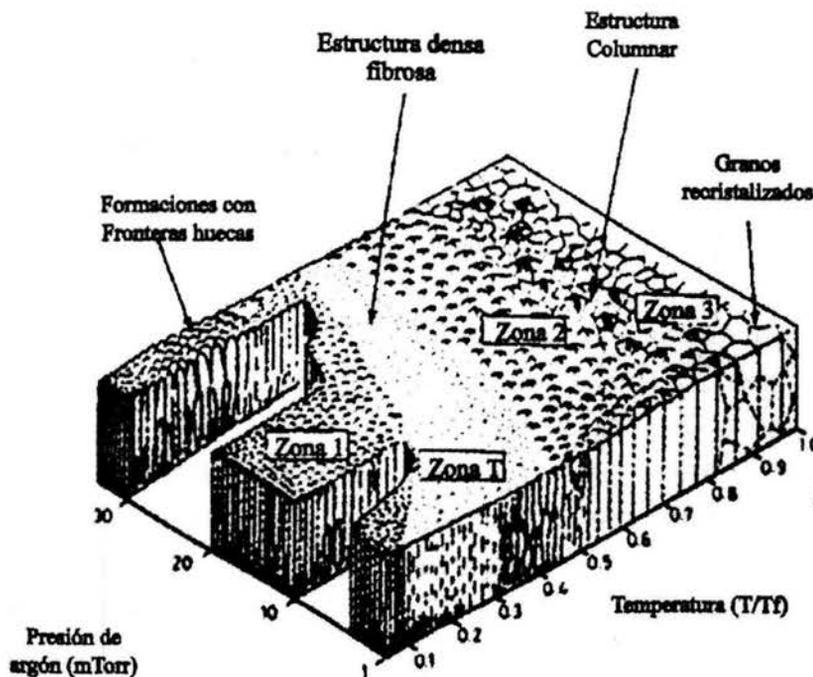


Figura 2.20. Representación esquemática de la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de depósito de argón en la microestructura de recubrimientos metálicos depositados con magnetron cilíndrico, T es la temperatura, y T_f es el punto de fusión del recubrimiento en grados absolutos [19].

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 adátomos 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 volumétrica 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 en todo el sustrato sino de temperaturas locales altas.

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 en la red.

Una estructura densa como en la zona 1 puede hacer que el recubrimiento presente una dureza mayor que la que tendría el material en bulto, sin embargo, dicho recubrimiento también presentará baja resistencia lateral y en consecuencia se puede fracturar sin resistir el desgaste. 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 bulto cuando son depositados a bajos valores de T/T_f , pero se aproxima al valor del bulto 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 aquellas formadas en bulto de la manera convencional. La estructura columnar tiende a promover irregularidades superficiales, siendo débil en las direcciones perpendiculares al crecimiento.

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 debido a 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.

2.9.2 Ampliación del modelos de zonas

Aplicando un voltaje negativo al sustrato durante el depósito se puede simular o remplazar en cierto grado el efecto inducido por el calentamiento del sustrato o la baja presión. Bajo la influencia de este potencial negativo, los iones positivos (y las especies neutras que al iniciar su trayecto hacia el sustrato eran iones) 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 es la figura 2.21, donde se presenta el modelo de zonas modificado por Messier [23] para incorporar el efecto del bombardeo producido por la polarización del sustrato.

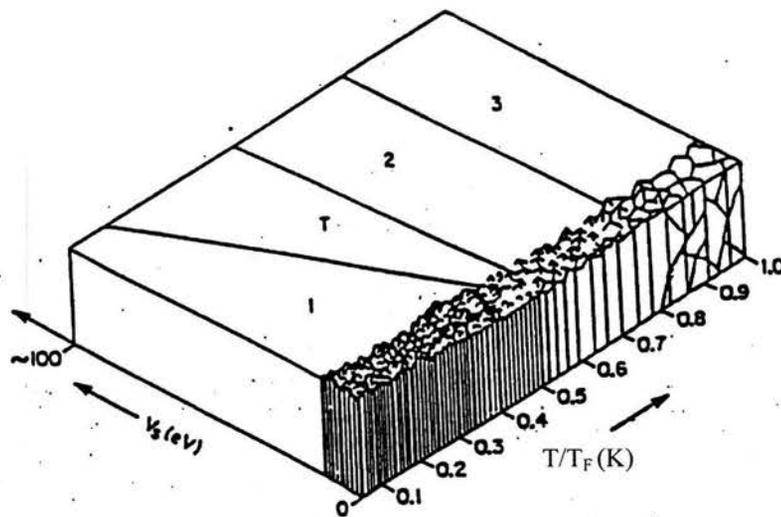


Figura 2.21. modelo modificado de las zonas de microestructura para ilustrar la influencia combinada de la polarización y la temperatura del sustrato (relativo a la temperatura homologa) en el crecimiento de películas gruesas. [23].

Bhushan encontró que los recubrimientos de Cr_2O_3 depositados por espurreo rf tenían una adhesión máxima y una rugosidad mínima cuando la presión de deposito era menor que 5 millitorr, [22]. 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 al blanco produce recubrimientos con adhesión pobre y poca resistencia al desgaste.

Un alto voltaje de polarización generalmente produce un incremento en la densidad, una estructura cercana a la del bulto, 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 el bombardeo con partículas de relativamente alta energía (cientos de voltios) produce recubrimientos con poca resistencia al desgaste, debido a que se genera un mayor número de defectos. Este es el caso del TiN si la polarización de sustrato es mayor que $-100V$ [13, 24].

Se puede mejorar la adhesión de una película al sustrato ya sea por calentamiento o por bombardeo iónico al aplicarle un voltaje negativo. Cuando el sustrato alcanza altas temperaturas el recubrimiento puede expulsar los gases y presentarse una desorción de impurezas. El calentamiento del sustrato recoce 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 ambos.

Si los recubrimientos espureados 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. Los iones y partículas neutras que inciden sobre el sustrato en el depósito del TiN son principalmente, pero no exclusivamente, del gas inerte (argón). Por ello, cuando se depositan los recubrimientos con altos voltajes del sustrato algunos de los átomos del gas inerte se incorporan a la película en crecimiento y la probabilidad de incorporación se incrementa rápidamente con la energía de los iones. Los átomos de gas inerte incorporados actúan como impurezas y pueden perjudicar las propiedades de los recubrimientos.

Mediante el uso de cuatro magnetrones los cuales generan un campo magnético cerrado alrededor del sustrato se ha reportado que se pueden depositar películas densas sin la presencia de las tensiones residuales de las películas polarizadas.

Kelly y Arnell han sugerido [25] que para el arreglo de magnetrones desbalanceados de campo cerrado el diagrama de zonas de microestructura de la películas puede ser determinado por

la temperatura homologa, la razón iones-átomos (J_i/J_a) y por la polarización del sustrato como se muestra en la figura 2.22.

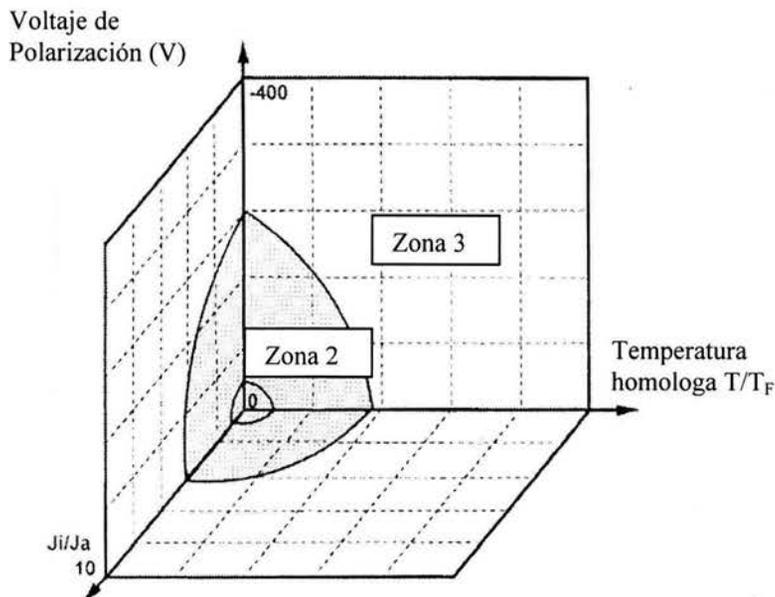


Figura 2.22. Modelo de zonas de Kelly y Arnell, donde se toma en cuenta el bombardeo del sustrato aumentando el eje de la razón de iones-átomos (J_i/J_a).

En este modelo de zonas se introduce el efecto del calentamiento a escala atómica por bombardeo y permite la formación de la zona 2 para valores bajos de la temperatura homologa (0.13) y la zona 3 a 0.43. Es fácil notar que los tres ejes de su diagrama influyen en la movilidad de los adátomos, así este modelo puede extenderse a otros sistemas quizás cambiando el eje de la polarización del sustrato por el de la energía por átomo depositado, sugerido por Musil [26].

2.9.3 Relación de los parámetros de depósito y las propiedades de multicapas

Las principales propiedades mecánicas, tribológicas y la resistencia a la corrosión de los sistemas recubrimiento-sustrato las determinan la combinación de las propiedades intrínsecas de cada material y la microestructura del recubrimiento.

Una vez que se elige la combinación sustrato recubrimiento, es posible controlar en cierta medida las propiedades de los recubrimientos a través del control de su microestructura. Para el caso del espurreo reactivo con magnetron, el crecimiento de la película es influido por las

características del plasma y por algunas propiedades del sustrato como su rugosidad y la temperatura, en la figura 2.23 se presenta esquemáticamente la relación entre las características de cada etapa del proceso de depósito del TiN por este método.

En el caso de las multicapas, también influye en las propiedades finales el tipo y forma de las multicapas y el tamaño de las interfases entre cada capa y entre el recubrimiento y el sustrato.

2.10 Bombardeo de las películas en el espurreo magnetron

2.10.1 Efectos del bombardeo durante el depósito de las películas

Se ha observado [27-30] que el bombardeo de una película delgada en crecimiento con partículas energéticas puede producir modificaciones benéficas en varias características y propiedades críticas para su funcionamiento como son:

- Aumento de la interfase película sustrato
- Densificación de películas crecidas a bajas temperaturas
- Modificación de tensiones residuales
- Control de la textura (orientación)
- Modificación del tamaño de grano y morfología
- Modificación del índice de porosidad

La modificación de estas características a su vez ocasiona cambios que pueden ser benéficos en las propiedades de las películas como son:

- Mayor adhesión
- Modificación de las propiedades ópticas
- Resistencia a la corrosión
- Resistencia al desgaste
- Modificación de la dureza y ductilidad.

Los primeros estudios sistemáticos de estos efectos se encuentran en el trabajo de Mattox y sus colaboradores [30], sus primeros esfuerzos para explicar estos fenómenos contribuyeron a despertar el interés en este campo. En nuestros días se han refinado algunas técnicas como el espurreo con magnetrones desbalanceados o variables y el uso de campos magnético externos para controlar el bombardeo del sustrato con iones de baja energía [31, 32].

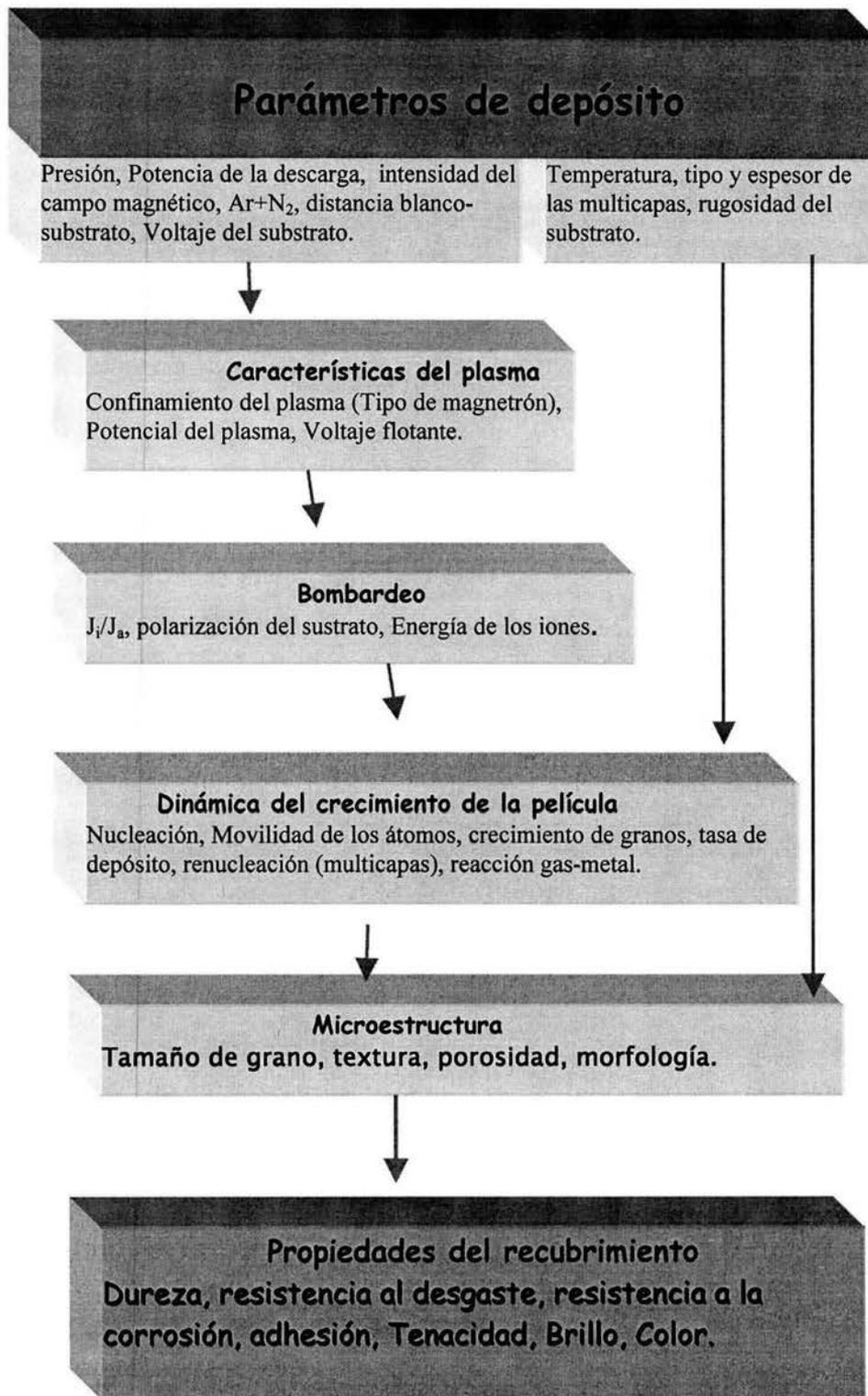


Figura 2.23. Relación entre las características de las etapas de los procesos de depósito por espurreo magnetrón y las propiedades de los recubrimientos multicapa.

El bombardeo densifica la película y causa altas tensiones compresivas. Estas tensiones tienen un efecto positivo, incrementando la dureza efectiva del recubrimiento, y un efecto negativo, aumentando el desprendimiento de la película conforme se incrementa el espesor. Este comportamiento generalmente decrece rápidamente cuando se incrementa la temperatura.

En el magnetron convencional balanceado el plasma es muy denso cerca del blanco, sin embargo, es altamente confinado y solo llega al sustrato una pequeña corriente iónica menor que 1 mA/cm^2 . Estas características se mantuvieron hasta que se desarrolló el magnetron desbalanceado en éste se logra altas corrientes de iones sobre el sustrato en el orden de 2 a 10 mA/cm^2 .

Con la variación del campo magnético no se puede influir directamente en la energía de los iones, pero si se puede modificar la relación partículas incidentes iones-neutros. Mediante las modificaciones del campo magnético de los magnetrones desbalanceados se logran razones J_i/J_a de alrededor de 0.5 para una distancia del sustrato de 5 a 6 y para el arreglo de magnetrones de campo cerrado de alrededor de 1 a 2 (11).

La polarización del sustrato controla la energía de los iones pero no puede influir en las partículas neutras. Por lo tanto para tener un control mayor sobre el bombardeo de la película se necesita variar tanto el campo magnético como la polarización del sustrato. Si se combinan los efectos de ambos se controla: el flujo de partículas, la relación iones /átomos incidentes en el sustrato y la energía de los iones.

J. Musil [33] sugirió que el efecto del bombardeo de iones es determinado por la energía por átomo depositado E_{at} definida en el caso más simple de depósito (no reactivo) por:

$$E_{at} = \frac{E_i J_i}{J_m} = \frac{e(V_p - V_s) J_i}{J_m} \propto \frac{V_s i_s}{a_D} \quad 2.32$$

donde E_i es la energía de los iones, j_i y j_m son los flujos de iones y partículas que bombardean la película en crecimiento respectivamente, V_p es el potencial del plasma, V_s es la polarización del sustrato, i_s la densidad de corriente de los iones que llegan al sustrato, a_D es la tasa de depósito y e es la carga elemental. El valor E_{at} no puede relacionarse directamente con la microestructura, un mismo valor de E_{at} no corresponde a la misma microestructura, de acuerdo a la ecuación 2.32, se

puede obtener el mismo valor de E_{at} con diferentes combinaciones de E_i y j_i/j_m . Existen estudios que sugieren [33, 34] que existe una energía crítica $E_i = 50$ eV para el TiN para la cual se depositan películas de alta calidad, pero manteniendo la estructura columnar.

La discusión anterior es aplicable al depósito de películas no reactivas, el depósito de materiales reactivos es más complejo, sin embargo se han hecho estudios de la variación de la microestructura del TiN en diferentes regímenes de bombardeo de depósitos por espurreo reactivo magnetron [35]. Para $J_i/J_T \leq 1$, temperatura del sustrato $T_s = 300^\circ\text{C}$ y presión $P = 5.6$ mTorr, la microestructura para $E_i \leq 80$ eV consiste de columnas con fronteras abiertas, la cual cambia a fronteras densas para energía de bombardeo de mas de 120eV, sin embargo este cambio es acompañado de defectos y daños intergranulares. Manteniendo $E_i \leq 20$ eV, y sin cambiar los demás parámetros se encontró que la película de nitruros de metales de transición se densifican al aumentar la relación iones átomos, mientras que el aumento de la concentración de esfuerzos es despreciable. La concentración de argón de películas de TiN depositadas sobre SiO_2 a 350°C sube linealmente con la energía de bombardeo, partiendo de 0.5 % para películas con $E_i < 100$ eV a 1% para 200eV y 5.5 % para 1800 eV.

Algunos estudios han relacionado la corriente aplicada a las bobinas que producen el campo magnético [32,37] con la corriente de iones que llega al sustrato y la han relacionado con alguna propiedad de películas monolítica de TiN, sin embargo, no se encontraron referencias de multicapas depositadas con campo magnéticos variables.

REFERENCIAS

- 1) D.M. Mattox, *The Foundations of Vacuum Coating Technology*, Noyes Publications, New York, (2003).
- 1) M. Konuma, *Film Deposition by Plasma Techniques*, Springer-Verlag, Berlin, (1992).
- 2) M. Venugopalan and R. Avni, *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, (1985).
- 3) J.L. Vossen and J.J. Cuomo, *Glow Discharge Sputter deposition*, in "Thin Films Processes", (Vossen J.L. and K. Werner, eds.), pp. 12-73, Academic Press, San Diego, (1978).

- 4) M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley, New York, p25 (1994).
- 5) E. Camps, R. Ondarza y G. Anguiano, *Programa de computo para el diagnóstico de plasmas con sondas eléctricas*, Revista Mexicana de Física, 38-5 pp. 825-825, (1992).
- 6) B. Bhushan and B. K. Gupta, *Handbook of Tribology Materials, Coatings, and Surface Treatments*, Mc Graw-Hill, New York, (1991).
- 7) L.I. Maissiel, *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, (1970).
- 8) J. A. Thornton (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. Thorton, and R. C. Tucker, eds.), pp. 170-243, Noyes Publications, Park Ridge, N.J.
- 9) J. A. Thornton, *Sputter Coatings, Its Principles and Potential*, Trans. SAE, Vol. 82, pp. 1787- 1805, (1973).
- 10) S.M. Rossnagel, *Glow discharge plasmas and sources for etching and deposition* capítulo en Thin Film processes II, Ed. J.L. Vossen and W. Kern p. 52 (1991).
- 11) P.J. Kelly, R.D. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*, Vacuum, 56, pp.159-172, (2000).
- 12) R. K. Waits, J. Vac. Sci. Technol. 15, p.179 (1978).
- 13) B Window, *Recent advances in sputter deposition*, Surface and Coatings Technology, No. 71, pp. 93-97, (1995).
- 14) R. D Arnell., *Control of mechanical and structural properties of coatings deposited using unbalanced magnetrons*, Surface and Coatings Technology, No.59, pp. 105-109. (1993)
- 15) R. F Bunshah, A. C. Raghuram, *Activated reactive evaporation process for high rate deposition of compounds*, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 9, No. 6, pp. 1385-1388 (1972).
- 16) I. Safi, *Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review*, Surf. Coat. Technol. 127, pp. 203-219(2000).
- 17) M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, (1992).

- 18) Movchan B.A. and A. V. Demchishim, *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, (1969).
- 19) J. A Thornton, , *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, (1974).
- 20) J. A Thornton, *High Rate Thick Film Growth*, Ann. Rev. Mater. Sci., Vol.7, pp. 239-260, (1977).
- 21) J.A. Thornton and J.E. Greene, *Sputter Deposition Processes*, in “Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings” (R. F. Bunshah, ed.), pp. 249-319, Noyes Publications, Park Ridge, N.J. (1994).
- 22) B. Bhushan, *Characterization of R.F.-Sputter-Deposited Chromium Oxide Films*, Thin Solid Films, Vol. 73, pp. 255-265, (1980).
- 23) Messier R., A.P. Giri and R.A. Roy, *Revised structure zone model for thin film physical structure*, J.Vac. Sci. Technol., A2 (2), pp. 500-503, (1984).
- 24) W. Esinger, *Ion bombardment effects during deposition of nitride and metal films* Ion beam assisted deposition of nitrides... Ref. El voltaje óptimo para polarizar el TiN es menor que -100V
- 25) P.J. Kelly, R.D. Arnell, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (5), pp. 2858-2869(1998).
- 26) S. Maniv, W. D. Westwood, J. Appl. Phys. 51(1), pp. 718-725, (1980).
- 27) C.D. Tsiogas, J.N. Avaritsiotis, J.Appl.Phys. 71 (10) pp. 5173-5182 (1992).
- 28) F. A. Smidt, *Use of ion beam assisted deposition to modify the microestructure and properties of thin films*, International Materials Reviews, Vol.35 No. 2 p. 61, (1990).
- 29) W. Esinger and G.K. Wolf, *Ion-Beam-Assisted Coatings for Corrosion Protection Studies*, Materials Science and Engineering, A116 p. 1., (1989).
- 30) D. M. Mattox, “Film Deposition Using Accelerated Ions”, Report SC-DR-281-63, Sandia Corp. Albuquerque, NM, (1963).
- 31) J. Vlcek, P. Spatenka, J. Musil, L. Forejt, *Fundamentals of elementary processes in plasmas*, Surf. Coat. Technol., 98 pp. 1557-1567, (1998).

- 32) C. Engström, T. Berlind, L. Hultman, I.P. Ivanov, S.R. Kirkpatrick, S. Rohde, *Desing, plasma studies and ion assisted thin film growth in an unbalanced dual target magnetron sputtering system with a solenoid coil*, Vacuum, 56, pp.107-113 (2000).
- 33) J. Musil, *Recent advances in magnetron sputtering technology*, Surf. Coat. Technol., 100-101, pp. 280-286, (1998).
- 34) B. Window, *Issues in magnetron sputtering of hard coatings*, Surf. Coat. Technol., 81, 92-98, (1996).
- 35) I. Petrov, P.B. Barna, J. E. Greene, *Microstructural evolution during film growth*, J. Vac. Sci. Technol. A 21 (5), pp. S117-S128 (2003).
- 36) M. Zlatanovic, R. Velosevac, N. Belosevac, N. Popovic, A. Kunosic, *Mechanical and microstructural changes of magnetron sputtered TiN films with various magnetic field configurations*, Surf. Coat. Technol., 106, pp. 150-155, (1998).

CAPITULO III

3. PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS Y MULTICAPAS

La corrosión y el desgaste son las principales causas del deterioro de los materiales metálicos, por ello, se hace un gran esfuerzo para tratar de disminuirlos. Ambos fenómenos son superficiales, aplicando tratamientos superficiales o recubrimientos se logra que un material mejore sus propiedades tribológicas y su resistencia a la corrosión sin alterar las propiedades de volumen como su tenacidad y ductilidad. En este capítulo se tratará, brevemente, en forma general las formas de desgaste que más daño causan como la abrasión, y el tipo de corrosión que más afecta a los materiales recubiertos; las picaduras. La dureza, por ser un indicativo de la resistencia al desgaste también se describe. Asimismo, se mencionan algunas propiedades relacionadas con las multicapas.

3.1 Corrosión

Existen formas de corrosión que pueden ser predichas como la corrosión uniforme, otras formas catastróficas como las picaduras no son fáciles de predecir. La corrosión sigue las leyes de la electroquímica y de la termodinámica, sin embargo la cantidad de variables que influyen en el comportamiento de un metal puede ocasionar que presente una corrosión acelerada en un ambiente dado y que presente una protección total en un ambiente muy similar. Entre las variables del ambiente se encuentran la concentración de reaccionantes y productos, la acidez del medio, su aeración o disponibilidad del oxígeno, la temperatura, la presencia de impurezas, la conductividad y la agitación. Las variables que afectan al metal también son numerosas se puede mencionar la tendencia del metal a corroerse (dado por su potencial a circuito abierto), la formación o no de una capa pasivante, su contacto con metales disímiles, la microestructura e historia térmica, si ha sido o no trabajado en frío y su geometría entre otros.

3.1.1 Definición de corrosión

Generalmente la palabra corrosión se usaba exclusivamente para definir la reacción de los metales con su ambiente [1], usando otros términos para el deterioro de los no metales. En el

glosario del manual de corrosión de la American Society of Metals (ASM) no se limita a los metales el uso de la palabra corrosión [2], se lee la siguiente definición: Se le llama corrosión a la reacción química o electroquímica entre un material, generalmente un metal, con su ambiente, que produce un deterioro del material y sus propiedades. 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.

3.1.2 Costo de la corrosión

El costo de la corrosión en los Estados Unidos ha sido estimado mediante el estudio llamado "The corrosion costs and Preventive Strategies in the United States" realizado de 1999 a 2001[3]. En el estudio se analizaron y calcularon los costos directos de cinco sectores industriales, en la figura 3.1 se presenta la contribución de cada uno de estos sectores en el costo de la corrosión que suma 137.9 mil millones de dólares que al extrapolarlo al tamaño de la economía estadounidense para obtener el costo anual, resulta un total de 276 mil millones de dólares que representa un 3.1% del PIB de Estados Unidos en 1998.

Si se toman en cuenta los costos indirectos, como los que se mencionan en la siguiente subsección, el costo se eleva a 552 mil millones de dólares, el 6% del PIB de Estados Unidos en 1998.

En un estudio, que se realizó en Japón en 1997, se reportan [4] pérdidas directas por la corrosión de 1 % del PIB. En este estudio se menciona que el 58.4% del costo directo lo generan los recubrimientos orgánicos y el 25.7 % el procesamiento de las superficies de los metales.

3.1.3 Costos indirectos de la corrosión

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

Pérdidas de rendimiento. Las fugas en contenedores, tanques, pipas y tuberías causan pérdidas 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.

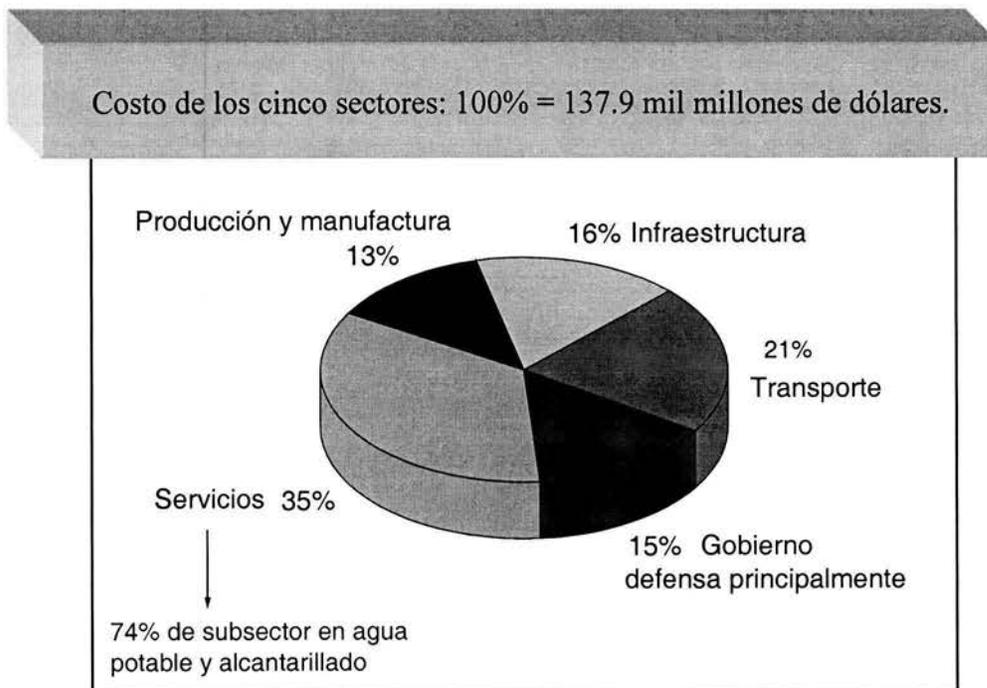


Figura 3.1. La contribución de cinco sectores industriales de Estados Unidos, en el costo de la corrosión.

3.1.4 Métodos para combatir la corrosión

Los cuatro métodos más comunes para controlar la corrosión y en los que se realiza el mayor gasto son:

- El uso de recubrimientos y revestimientos, usados con frecuencia en combinación con sistemas de protección catódica.

- La protección catódica, o uso de la polarización para corriente eléctrica directa para contrarrestar la corrosión exterior normal de estructuras metálicas. Esta tecnología ayuda a prevenir la corrosión cuando se aplica desde el comienzo, y a detener su propagación cuando se hace en presencia del fenómeno.
- La selección de materiales resistentes a la corrosión como: aceros inoxidable, plásticos y aleaciones especiales; los materiales comunes pueden ser susceptibles de daño, como el acero al carbón.
- Uso de inhibidores de corrosión, que agregados al ambiente reducen el índice de ataque de ese entorno al material.

3.1.5 Formas de corrosión

Las formas de corrosión pueden dividirse en diferentes maneras dependiendo del autor que haga la clasificación y de su campo de interés, por ejemplo se le puede dividir en corrosión húmeda y corrosión seca (oxidación) o en corrosión homogénea y corrosión localizada. En esta sección, se presenta brevemente algunas de las formas de corrosión relacionadas con los sistemas recubrimientos sustrato. Se hace énfasis a los mecanismos de picadura y de par galvánico debido a que son los que más afectan los aceros recubiertos con TiN.

3.1.5.1 Ataque Uniforme.

Es un tipo común de corrosión, para medir la tasa de corrosión, se supone que éste es el mecanismo que se presenta.

3.1.5.2 Corrosión galvánica

Cuando dos o más metales distintos o aleaciones disímiles se acoplan eléctricamente en presencia de un electrolito corrosivo; se produce una diferencia de potencial entre los metales acoplados que causa un flujo de electrones entre ellos. El metal más activo se convierte en ánodo y sufre una corrosión más acelerada que si estuviera solo, mientras que el metal más noble se convierte en cátodo y en este metal la corrosión es retardada o se elimina. La corrosión galvánica también se puede presentar en una aleación que contenga dos fases con diferentes concentraciones de algún

metal. Se pueden crear pilas galvánicas por diferencias en la composición, estructura y tensiones. La serie galvánica se aplica para predecir cuando se presentará la corrosión galvánica y también cual de los dos metales aplicados presenta la mayor tendencia a la corrosión, en la tabla 3.1 se presenta esta serie para agua de mar.

Magnesio	<p>Activo o Anódico</p> 
Aleaciones de Magnesio	
Zinc	
Acero Galvanizado	
Aluminio 1100	
Aluminio 2024	
Acero	
Hierro Dulce	
Hierro Colado	
Acero Inoxidable 13% Cr, tipo 410 (Activo)	
Acero Inoxidable 18 8, tipo 304 (activo)	
Soldaduras Pb Sn	
Plomo	
Estaño	
Metal Muntz	
Bronce al Manganeso	
Latón Naval	
Níquel (activo)	
Aleación 76 Ni 16 Cr 7 Fe (activo)	
Aleación 60 Ni 30 Mo 6 Fe (1Mn)	
Latón Amarillo	
Latón Admiralty	
Latón Rojo	
Cobre	 <p>Noble o Catódico</p>
Bronce al Silicio	
Cuproníquel 70 30	
Bronce G.	
Soldadura de Plata	
Níquel (pasivo)	
Aleación 76 Ni 16 Cr 7 Fe (pasiva)	
Acero Inoxidable 18 - 8 tipo 304 (pasivo)	
Plata	
Grafito	
Oro	
Platino	

Tabla 3.1 Serie galvánica en agua de mar, de algunos materiales metálicos comerciales

3.1.5.3 Fronteras de grano

En la mayor parte de los metales y aleaciones las fronteras de grano son químicamente mas activas (anódicas) que el interior del grano, donde existe mayor orden de los átomos. Las Fronteras

de grano son corroídas o atacadas químicamente como se muestra en la figura 3.2 (5). La razón para el comportamiento anódico de las fronteras de grano es que tienen mayor energía debido a la desorganización atómica en esta zona y también debido a segregaciones del soluto e inmigración de impurezas. Para muchas aleaciones la segregación hace que esta situación se invierta por que la separación química hace que la frontera de grano sea más noble o catódica que las regiones adyacentes a las fronteras de grano. Esto hace que las regiones adyacentes cercanas a las fronteras de grano se corroan preferentemente.

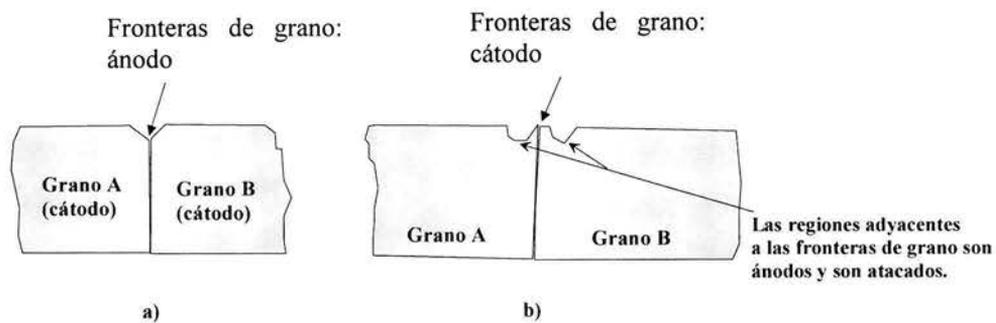


Figura 3.2. Corrosión por picadura en fronteras de grano a) Frontera de grano activa b) frontera de grano noble.

3.1.5.4 Aleaciones multifásicas

En muchos casos una aleación monofásica tiene mayor resistencia a la corrosión que una aleación multifásica, debido a que en la aleación multifásica se crean pilas electroquímicas porque una fase es más noble y actúa como cátodo y la otra es relativamente activa y actúa como ánodo. Un ejemplo de corrosión galvánica multifásica puede ocurrir en el hierro fundido gris perlítico, que consiste en una microestructura con láminas alternadas de ferrita y cementita, la ferrita actúa como ánodo y la cementita como cátodo. En medios suaves con corrosión lenta, el ataque preferencial del Fe produce una red de grafito que es mucho más catódico que la matriz perlítica circundante por lo que se crean pilas galvánicas altamente activas (6). En medios con corrosión acelerada, se

destruya toda la superficie incluyendo el grafito, resultando en un ataque uniforme. La corrosión preferencial de hierro gris es llamada corrosión *grafítica*.

3.1.5.5 Celdas generadas por esfuerzos

Se desarrollan celdas por esfuerzos cuando un metal contiene regiones con distintos esfuerzos. Las regiones con los esfuerzos mas elevados o de más alta energía actúan como ánodo en relación con áreas catódicas con menor esfuerzos. Las regiones con un tamaño de grano fino o con una densidad de bordes de grano más elevadas, son anódicas en relación con regiones de grano grueso, dentro del mismo material. Las áreas con mayor trabajo en frío son anódicas en relación con áreas con menos trabajo en frío. En multicapas con varios componentes o con capas depositadas a diferentes condiciones se puede dar el caso de que unas capas este en tensión y otra no, formándose celdas por esfuerzo.

3.1.5.6 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. Las picaduras son una de las formas de corrosión más destructivas. El ataque esta confinado a muchas cavidades pequeñas en la superficie del metal. Las picaduras pueden contribuir de manera importante a una falla general, en componentes sujetos a esfuerzos, dando como consecuencia la falla por corrosión bajo tensión. Dependiendo del medio, el picado se puede presentar en varios metales y aleaciones, pero los aceros inoxidable y las aleaciones de aluminio son susceptibles en especial a este tipo de degradación, especialmente en ambientes salinos.

3.1.5.7 Mecanismo de la corrosión por picaduras

Considérese un metal pulido desprovisto de hoyos o picaduras, inmerso en una solución aireada de cloruro de sodio. Si por cualquier razón la tasa de disolución del metal es momentáneamente alta en un punto en particular, los iones de cloro migrarán a ese punto, atraídos por la carga positiva de los iones metálicos. En este punto se rompió la pasividad y se formó una celda electrolítica. El ánodo de la celda es la reducida área del metal activo y el cátodo es un área restante del metal pasivo (la relación geométrica acelera la corrosión del ánodo). La alta diferencia de potencial que caracteriza a estas celdas de áreas pasivo-activas provoca un flujo de corriente

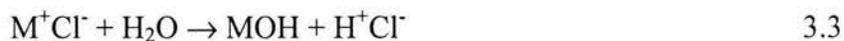
junto con una rápida corrosión del pequeño ánodo. La diferencia de potencial para este tipo de celdas en los aceros inoxidable de la serie 300 (el 304 y 316 entre ellos) es de aproximadamente 0.5V [2]. Una vez iniciada una picadura, su propagación o profundización involucra la disolución del metal y el mantenimiento de un alto grado de acidez en la base de la picadura causado por la hidrólisis de los iones metálicos disueltos. La reacción de disolución anódica del metal en el fondo de la picadura es



que es balanceada por la reacción catódica en las superficies adyacentes de la picadura



El incremento en la concentración de M^{n+} dentro de la picadura induce la migración de iones (Cl^-) para mantener la neutralidad, el cloruro metálico formado (M^+Cl^-) es hidrolizado por agua mediante la reacción



La generación de ácido, baja el valor del pH en la base de la picadura a aproximadamente 1.5 a 1.0 mientras que el pH del resto de la solución permanece neutral [6]. La alta concentración de ácido en el fondo de la picadura hace que aumente la velocidad de la reacción anódica y en consecuencia el proceso se hace autocatalítico. Es decir, el proceso de corrosión dentro de una picadura produce condiciones que a la vez son simultaneas y necesarias para el desarrollo de la actividad de la picadura. Esto se ilustra esquemáticamente en la figura 3.3, donde un metal M esta siendo picado en una solución aireada de cloruro de sodio.

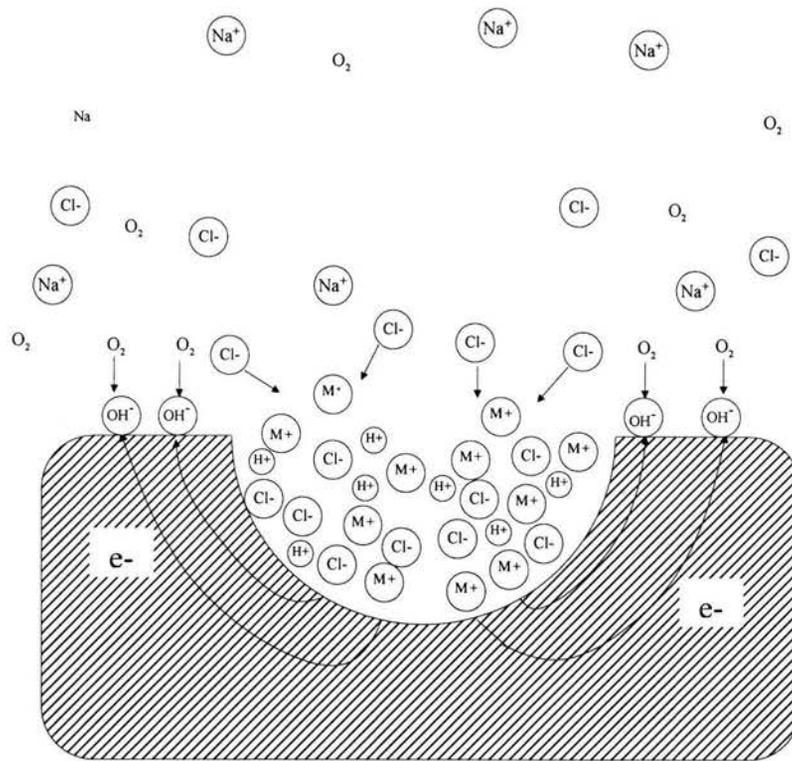


Figura 3.3. Proceso autocatalítico de la corrosión por picadura.

3.1.5.8 Corrosión erosiva

La corrosión erosiva puede definirse como el incremento en la tasa de ataque en un metal debido al movimiento relativo de un fluido corrosivo y la superficie del metal. Cuando un metal está en contacto con un líquido corrosivo que tiene alta velocidad de flujo, el ataque combinado de corrosión-erosión es más severo. Este ataque se caracteriza por la aparición sobre la superficie del metal de surcos, valles, picaduras agujeros de las películas de recubrimiento y otros daños sobre la superficie del metal que generalmente se presentan en la dirección del avance del fluido corrosivo.

La resistencia a la corrosión del acero inoxidable depende de su pasividad. Consecuentemente estos aceros son vulnerables a la corrosión erosiva, debido a que las partículas incidentes o el fluido dañan o desgastan la capa pasivadora protectora de Cr_2O_3 .

El titanio es un metal reactivo, sin embargo es resistente a la corrosión erosiva en muchos ambientes debido a la estabilidad de la película de TiO_2 que se forma en su superficie, presenta excelente resistencia en agua de mar, soluciones de cloruros y en vapores de ácido nítrico.

3.1.5.9 Corrosión seca (oxidación)

La oxidación, que generalmente se trata en forma paralela a la corrosión, puede ser incluida dentro de las formas de corrosión, si se le entiende como todo el proceso que genera, es decir una corrosión seca.

En la corrosión seca, la reacción entre gas y metal, parece uno de los procesos químicos más simples y se da por el siguiente esquema:



donde M es el metal reactante, M_xO_y es su óxido y x e y son los moles de metal y oxígeno. Debido a que el reactante más común en el aire es el oxígeno, se le llama oxidación en general a la reacción de un gas con un metal; en el sentido químico más amplio incluye vapor de agua, hidrógeno, azufre (H_2S), o cualquier otro gas.

Si se parte de una superficie metálica limpia, el paso inicial en la reacción metal-oxígeno implica la adsorción del gas sobre la superficie metálica. Cuando progresa la reacción se forma óxido sobre la superficie, bien como una película que la recubre o como núcleos separados. Ambas, la adsorción y la formación inicial del óxido son función de la orientación de la superficie, defectos reticulares de la misma, preparación superficial e impurezas del metal y del gas.

Una vez que una capa compacta cubre la superficie, la reacción sólo puede progresar por difusión en fase sólida de los reactantes (o de un reactante) a través de dicha capa. En tales condiciones, en el proceso global de corrosión, se superponen una serie de etapas, una de las cuales, la más lenta, gobierna la cinética e impone el mecanismo de reacción. Tales etapas son:

- Reacción en la interfase óxido/metal.
- Difusión de uno o ambos reactantes a través de la capa de óxido.
- Reacción en la interfase óxido/gas.
- Difusión del oxígeno desde el seno del gas hasta la superficie del óxido.

Pilling y Bedworth clasificaron los metales oxidables en dos grupos, los que forman una capa que es protectora y los que no lo hacen. Para que una capa formada sea protectora, ellos sugirieron que el volumen del óxido debe ser mayor que el volumen del metal es decir $V_{\text{ox}}/V_{\text{me}} > 1$. Cuando la situación es inversa, el óxido no podrá recubrir por completo el metal, produciéndose capas porosas y no protectoras. En el caso del titanio y el acero inoxidable es sabido que el óxido

formado es el responsable de proporcionarles una relativamente buena resistencia a la corrosión, debido a que estos óxidos cumplen con las características necesarias para ser protectivos.

3.2 Corrosión electroquímica

3.2.1 Termodinámica de la corrosión acuosa

La termodinámica examina y cuantifica la tendencia para que ocurra la corrosión y sus procesos parciales, no predice si los cambios realmente ocurrirán ni con que rapidez. Sin embargo, la termodinámica si puede predecir bajo que condiciones el metal es estable y la corrosión no puede ocurrir.

3.3.2.1 Energía libre

El cambio en energía libre de Gibbs, ΔG , es una medida de la capacidad de trabajo o la máxima energía eléctrica disponible de un sistema. En una reacción química, incluida la de un metal con un medio agresivo, cuanto más negativo es el valor de ΔG mayor es la tendencia a realizarse la reacción. Si en un sistema, el cambio en energía libre involucrado en la transición de un estado a otro es negativo, esto indica una pérdida de energía libre y también la dirección en que la reacción será espontánea. Es decir, si no existe una fuerza externa actuando sobre el sistema, éste tenderá a alcanzar el estado de mínima energía. Si el cambio en energía libre es positivo esto indica que la transición representa un incremento en energía y que se requerirá aportar energía al sistema para alcanzar el nuevo estado de mayor energía.

El cambio de energía libre que acompaña a una reacción electroquímica puede ser calculado con la siguiente ecuación [6]:

$$\Delta G = -nFE \quad 3.5$$

donde ΔG es el cambio en energía libre, n es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday y E es igual al potencial de la celda.

3.2.2 Potencial del electrodo

Las mediciones del potencial con electrodos son una importante área en la prevención de la corrosión. Estas mediciones son necesarias para determinar la tasa de corrosión de un metal o

aleación en un medio y el control del potencial en la protección catódica o anódica. El potencial de un electrodo puede ser determinado únicamente con respecto a otro electrodo, el electrodo de referencia. Se puede medir la diferencia de potencial entre dos electrodos cada uno con su potencial específico, pero el valor absoluto del potencial de un electrodo particular no puede ser obtenido experimentalmente. Por lo tanto, un electrodo debe ser seleccionado como cero en la escala de potencial. Por convención, (2) fue elegido, el electrodo estándar de hidrógeno; en inglés standard hydrogen electrode (SHE), específicamente, el potencial del electrodo estándar para la reacción $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ se igualó a cero. Como un electrodo de hidrógeno no puede ser construido, la medición se hace en celdas como la que se muestra, esquemáticamente, en la figura 3.4.

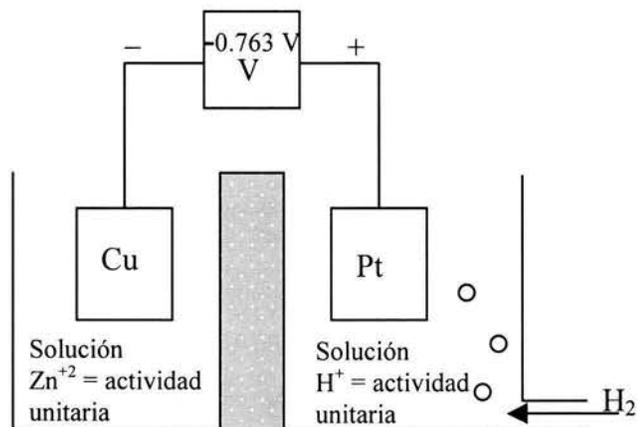


Figura 3.4. Celda electroquímica con un electrodo de zinc y uno de hidrógeno.

La medición en condiciones estándar de los potenciales de los diferentes metales con respecto a un electrodo SHE da origen a la serie de fuerza electromotriz, ver tabla 3.2. En esta serie, los metales más activos son aquellos que tienen mas tendencia (cambio en energía libre más negativa) a corroerse, así, presentan potenciales más negativos. Se debe tener cuidado al usar las tablas de la serie FEM. Los valores son para condiciones particulares (el estado estándar) y no pueden ser aplicados a un ambiente corrosivo específico.

En la práctica se usan varios electrodos de referencia y se conoce la equivalencia con el electrodo SHE. Por ejemplo, el usado en la investigación de esta tesis fue el electrodo saturado de calomelanos (SCE: Saturated calomel electrode) cuyo potencial es +240mV con respecto al SHE.

Para determinar el potencial de un sistema en el cual los reactantes no están a actividad unitaria (concentración 1 M de iones del metal) se puede emplear la ecuación de Nernst, que es,

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{a_{oxid}}{a_{red}} \right) \quad 3.6$$

donde E es el potencial de la semicelda, E_0 el potencial estándar de la semicelda, R la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, a_{oxid} y a_{red} son las actividades (concentración multiplicada por el coeficiente de actividad γ) de las especies oxidantes y reductoras respectivamente.

La aplicación de la termodinámica en la corrosión fue generalizada por medio de las gráficas de potencial contra pH, también llamadas diagramas de Pourbaix. Los diagramas de Pourbaix son construidos mediante cálculos basados en la ecuación 3.6, y ayudan a predecir valores del potencial para cierto pH de un medio, para el cual el material no se corroerá.

Au = Au + 3e	1.42	Noble
Pt = Pt ₊₂ + 2e	1.2	
O ₂ + 4H ⁺ + 4e = 2H ₂ O	1.23	
Pd = Pd ⁺⁺ + 2e	0.83	
Ag = Ag ⁺ + e	0.799	
2Hg = Hg ₂ ⁺⁺ + 2e	0.798	
Fe ⁺³ + e = Fe ⁺²	0.771	
O ₂ + 2H ₂ O + 4e = 4OH	0.401	
Cu = Cu ₊₂ + 2e	0.34	
Sn ⁺⁴ + 2e = Sn ⁺²	0.154	
2H ⁺ + 2e = H ₂	0.000	Referencia
Pb = Pb ₊₂ + 2e	-0.126	
Sn = Sn ₊₂ + 2e	-0.140	
Ni = Ni ₊₂ + 2e	-0.23	
Co = Co ₊₂ + 2e	-0.27	
Cd = Cd ₊₂ + 2e	-0.402	
Fe = Fe ₊₂ + 2e	-0.44	
Cr = Cr ₊₃ + 3e	-0.71	
Zn = Zn ₊₂ + 2e	-0.763	
Al = Al ₊₃ + 3e	-1.66	
Mg = Mg ₊₂ + 2e	-2.38	
Na = Na ⁺ + e	-0.71	
K = K ⁺ + e	-2.92	Activo

Tabla 3.2 Potenciales Estándar de Óxido-Reducción (Redox) a 25°C, serie FEM.

3.3 Medición de la corrosión por Polarización Potenciodinámica

La teoría del potencial mixto es la base para dos métodos electroquímicos usados para determinar la tasa de corrosión; la extrapolación de Tafel y la técnica de polarización lineal.

La presentación formal de la teoría del potencial mixto es atribuida a Wagner y Traud (2) en 1938, fue derivada para explicar resultados de mediciones electroquímicas experimentales. Esta teoría consta de dos hipótesis simples:

- Cualquier reacción electroquímica puede ser dividida en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción.
- No se puede acumular una carga eléctrica neta durante una reacción electroquímica.

Esta última, es solo una reformulación de la ley de conservación de la carga. Es decir, durante la corrosión de una muestra metálica aislada eléctricamente, la tasa total de oxidación debe ser igual a la tasa total de reducción.

3.3.1 Curvas de polarización

Las curvas de la relación corriente-voltaje de un espécimen metálico se obtiene a través de la polarización hecha con un potencióstato que aplica un voltaje variable y registra la corriente que presenta la muestra. El voltaje es aplicado con respecto a un electrodo de referencia (como el SCE) y la corriente es colectada por un electrodo de grafito. Al espécimen se le aplica un potencial que es variado lentamente hacia la dirección positiva, el espécimen es forzado a actuar ya sea como un ánodo (para $E > E_{\text{corr}}$) de tal forma que es corroído; o como cátodo, y se le forma una capa de óxido. Estas mediciones son usadas para determinar las características de corrosión en ambientes acuosos. Con esta técnica se pueden realizar las investigaciones sobre las tendencias de pasivación y los efectos que tienen inhibidores y oxidantes sobre un espécimen, se obtiene información sobre: tasas de corrosión, porosidad de películas y recubrimientos, así como de la pasivación, tendencias al picado y otros datos importantes. Esta información, permite comparar las características de corrosión de los diferentes metales y aleaciones, cotejando los datos obtenidos con aquellos de pruebas de mayor duración, en un ambiente real, se pueden aplicar los criterios para hacer las combinaciones ambiente-espécimen. 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.

Si el espécimen está en contacto con un líquido corrosivo y no está conectado a ningún instrumento, (como lo estaría en “servicio”) el potencial que adquiere (con relación a un electrodo de referencia) es llamado *Potencial a circuito abierto o potencial de corrosión* E_{corr} . En este caso, en su superficie circulan corrientes anódicas y catódicas. Éstas, 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 entendido como el potencial en el cual la tasa de oxidación es exactamente igual que la tasa de reducción. Mediante el uso de 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 sea la diferencia entre las corrientes antes mencionadas.

Si el espécimen es polarizado hacia un potencial ligeramente más positivo que E_{corr} , entonces la corriente anódica predomina. 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 es la significativa.

Experimentalmente, se miden las características de polarización, graficando la corriente como una función del potencial aplicado. Debido a que la corriente medida puede variar en varios ordenes de magnitud, generalmente, se grafica su logaritmo como una función del potencial aplicado. Este método es llamado de polarización potenciodinámica.

El potencial de corrosión E_{corr} , medido a circuito abierto, y el registrado al pasar la corriente por cero, durante la polarización (al pasar de la zona catódica a la anódica en la figura 3.5), suelen ser diferentes debido a cambios en la superficie de la muestra.

3.3.2 Extrapolación de Tafel

Una curva de Tafel se obtiene polarizando un espécimen metálico ± 300 mV alrededor del potencial a circuito abierto 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 en la figura 3.5. Donde la corriente de corrosión i_{corr} se obtiene al extrapolar la parte lineal de la curva de Tafel a E_{corr} . La tasa de corrosión es directamente proporcional a i_{corr} .

Las partes anódica y catódica de la gráfica 3.5 son descritas por la ecuación de Tafel,

$$\eta = \beta \log \left(\frac{i}{i_{corr}} \right) \quad 3.7$$

donde η es el sobrevoltaje, o sea la diferencia entre el potencial aplicado al espécimen y el potencial de corrosión.

β = constante de Tafel

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión.

i = densidad de corriente con el sobrevoltaje η .

Re-arreglando la ecuación se tiene que

$$\eta = \beta (\log i - \log i_{corr}) \quad 3.8$$

esta ecuación tiene la forma $y = mx + b$, que corresponde a una línea recta, así una gráfica de η contra $\log i$ es una recta con pendiente β . Por lo tanto en la ecuación 3.8, 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 3.24.

La ecuación 3.8 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

$$\eta_a = \beta_a \log i_a / i_{int} \quad 3.9$$

y la parte catódica por la ecuación

$$\eta_c = \beta_c \log i_c / i_{int} \quad 3.10$$

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).

β_a y β_c son las pendientes de la parte anódica y catódica respectivamente de la curva voltaje corriente en escala semilogarítmica (ver figura 3.5)

Generalmente las curvas experimentales no son simétricas como en el caso de la figura 3.5. Además, es común que la parte anódica no sea lineal. En esos casos se hace difícil conocer el valor de β_a . Sin embargo pueden calcularse los valores de la parte anódica mediante las ecuaciones 3.9 y

3.10 igualándolas en la región cercana a E_{corr} , obteniéndose resultados que no son muy diferentes de los experimentales.

Las razones de la falta de 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 inhibitoras en la superficie.

La extrapolación de Tafel puede ser válida aun si una parte de la gráfica (generalmente la anódica) no es muy lineal, entonces se emplea solo la parte catódica usando la ecuación 3.10.

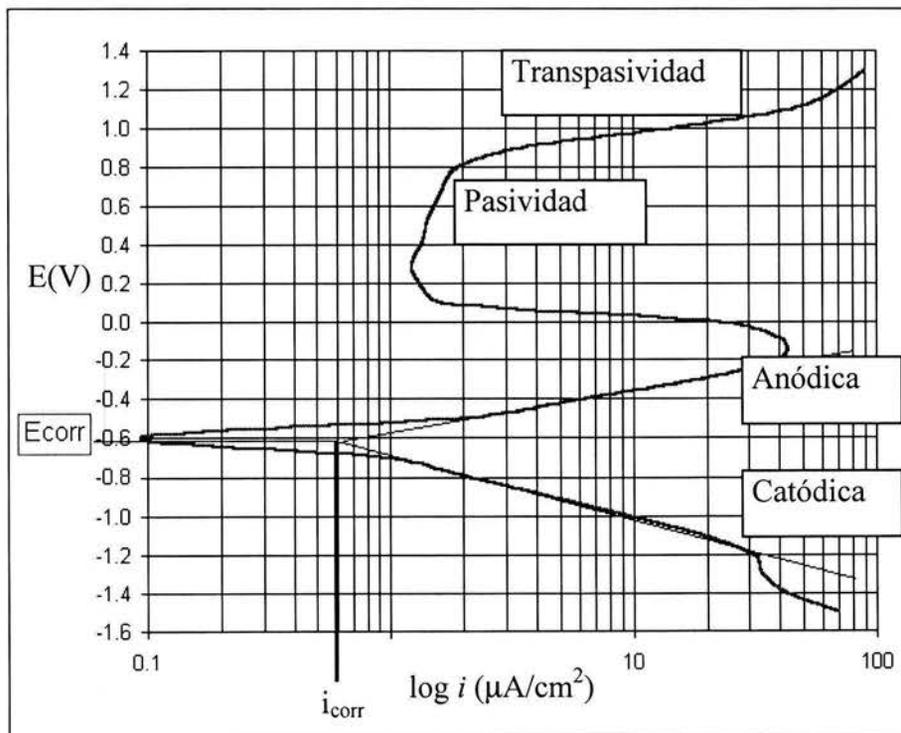


Figura 3.5. Medición de i_{corr} mediante la extrapolación de Tafel.

Cuando se hacen mediciones de la tasa de corrosión en forma comparativa como es el caso de este trabajo, que busca mejorar la resistencia a la corrosión de aceros recubiertos con diferentes

multicapas de TiN/Ti, es común presentar las curvas de polarización completas y comparar no solamente la i_{corr} sino también el valor de i para algún valor alto de la parte anódica como puede ser 1000 mV mas positivo que E_{corr} , con el objeto de evidenciar la influencia de la modificación de la superficie, una vez que es iniciado el ataque del material.

3.3.3 Relación entre la corriente y la tasa de corrosión: Leyes de Faraday

Las reacciones electroquímicas pueden producir o consumir 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 y por consecuencia de la pérdida de masa. El flujo de electrones se mide convencionalmente como una corriente I en amperios, donde 1A es igual a un flujo de un Coulomb de carga ($6.25 \times 10^{18} e^-$) por segundo. La proporcionalidad entre I y la masa de reacción m en una reacción electroquímica está dada por las leyes de Faraday

$$m = \frac{Ita}{nF} \quad 3.11$$

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, que tiene la forma de $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$. Por lo tanto, se transfieren dos equivalentes por cada peso atómico que reacciona, $n = 2$. Dividiendo la ecuación 3.11 por el tiempo t y el área de la superficie A , se obtiene la tasa de corrosión, r :

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF}, \quad 3.12$$

donde i , es definida como la densidad de corriente, igual a I/A , dada en A/cm^2 o generalmente en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La ecuación 3.12 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 $a/n \cdot F$ y algún factor de conversión de las unidades. 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 A/cm^2 . Por ello, las mediciones electroquímicas son muy sensitivas así como una valiosa herramienta para el estudio de la corrosión tanto en el laboratorio como en el campo de las aplicaciones.

La unidad de penetración por unidad de tiempo se obtienen de dividir la ecuación 3.24 por la densidad, D , de la aleación. Para obtener la tasa de corrosión en milipulgadas (0.001) por año (mpy), la ecuación 3.24 queda como

$$r = 0.129 \frac{ai}{nD} \quad (\text{en mpy}) \quad 3.13$$

Usando las unidades de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para i y g/cm^3 para D . La constante de proporcionalidad 0.129 se cambia a 0.00327 para mm/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 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 3.12 y 3.13. El peso equivalente de la reacción es el promedio de los pesos equivalentes a/n para los principales componentes de una aleación dada. 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_{EQ} . Para ello se toma en cuenta el número de equivalentes individual y el porcentaje en masa con que participa el elemento en la masa de la aleación. Así, el número total de equivalente N_{EQ} está dado por

$$N_{\text{EQ}} = \sum(f_i/(a_i/n_i)) = \sum f_i n_i / a_i \quad 3.14$$

donde f_i es la fracción en masa, n_i los electrones intercambiados por el metal i y a_i el peso atómico del metal i . Entonces el peso equivalente EW, es el recíproco de N_{EQ} .

3.4 Desgaste

Cuando dos sólidos están en contacto y movimiento relativo, el proceso de remoción de material de una o ambas de sus superficies es llamado desgaste. En sistemas tribológicos bien diseñados la pérdida de material es generalmente un proceso muy lento pero ineludible y continuo. Similar a la fricción, el comportamiento de un material ante el desgaste, es un fenómeno muy

complicado en el que están involucrados varios mecanismos y factores, que son externos al material desgastado.

El desgaste es un efecto inevitable de las superficies que se encuentran en contacto, sometidas a carga y en movimiento relativo. Este fenómeno, no genera fallas violentas [8], sin embargo produce:

- Reducción de la eficiencia de operación.
- Pérdida de potencia por fricción.
- Aumento de consumo de energía.
- Incremento del consumo de lubricantes.
- Reemplazo de componentes desgastados.
- Disminución de la vida útil del equipo.

La importancia relativa de los diferentes tipos de desgaste en la planta productiva, ha sido estimada por Eyre [9]:

- | | |
|---------------------|-----|
| • Abrasivo | 50% |
| • Adhesivo | 15% |
| • Erosivo | 8% |
| • Micro-oscilatorio | 8% |
| • Corrosivo | 5% |
| • Otros | 14% |

3.4.1 Desgaste adhesivo

El desgaste adhesivo es un proceso iniciado por la unión adhesiva de las interfases que se forma si dos materiales sólidos están en contacto a escala atómica. Debido a las asperezas y la rugosidad, cuando dos sólidos están en contacto, el área real de contacto es mucho menor que el área aparente. Cuando se aplica una carga normal, la presión local en las asperezas o crestas se vuelve extremadamente alta. En algunos casos, se rebasa el esfuerzo de cedencia, y las asperezas se deforman plásticamente hasta que el área real de contacto se incrementa lo suficiente para

soportar la carga aplicada. En la ausencia de una película que las separe, las superficies pueden juntarse y quedar adheridas. Bajo cargas puramente normales, una muy pequeña cantidad de contaminantes, minimiza o aún puede prevenir la adhesión. El movimiento tangencial relativo de la interfase dispersa el contaminante del punto de contacto y la soldadura de la unión puede tener lugar. La continuación del deslizamiento quiebra la junta, formándose nuevas uniones. La cadena de eventos que lleva a la generación de partículas de desgaste incluye la adhesión y fractura de las superficies apareadas. Tanto la adhesión como la fractura son influenciadas por la superficie contaminante y el ambiente. Por ello, es verdaderamente difícil relacionar el proceso de desgaste adhesivo únicamente con las propiedades de la superficie del sólido.

En el desgaste adhesivo [10] se han observado los siguientes mecanismos generales:

- El enlace metálico adhesivo interfacial depende de la estructura electrónica de los cuerpos en contacto. Se ha sugerido que puede ocurrir una adhesión fuerte si un metal puede actuar como un donador de electrones y el otro como receptor.
- La tendencia de los diferentes materiales apareados para formar, uno con el otro, soluciones sólidas o compuestos intermetálicos, está directamente relacionado con el desgaste adhesivo. La compatibilidad metalúrgica indicada por la solubilidad mutua, representa el grado de atracción intrínseca entre unos y otros de los átomos de los metales en contacto.
- La estructura cristalina ejerce una importante influencia sobre los procesos de desgaste adhesivos. Los metales con estructura hexagonales compacta, en general exhiben menor desgaste adhesivo que aquellos con estructura cúbica centrada en las caras o cúbica centrada en el cuerpo. Esta diferencia se creó que está relacionada con los modos de formación de las asperezas en contacto y al número de sistemas de deslizamiento operables en el cristal.
- La orientación cristalina influye en el comportamiento adhesivo. En general, se observa menor desgaste adhesivo en los planos de baja energía con alta densidad atómica.
- Cuando dos metales disímiles están en contacto, el desgaste adhesivo podría generar la transferencia de partículas del material con cohesividad débil al material con mayor cohesividad.

El desgaste producido por el proceso de desgaste adhesivo ha sido descrito semiempíricamente por la bien conocida ecuación de Archad:

$$W_{ad} = \frac{V}{L} = K \frac{F_N}{H} \quad 3.15$$

donde W_{ad} es la tasa de desgaste, i.e. volumen desgastado por unidad de distancia deslizada

K es el coeficiente de desgaste

V es el volumen desgastado

L es la distancia de deslizamiento

F_N es la carga normal

H es la dureza del material mas blando

La dureza es la única propiedad del material que emplea la ecuación 3.15. Pero es obvio, que el coeficiente del desgaste K depende de varias propiedades de los materiales apareados. No obstante, no es posible describir cuantitativamente la influencia de las propiedades del material sobre el coeficiente de desgaste K por medio de una simple relación.

La ecuación de Archad es adecuada para contacto plástico. Esta ecuación implica que la tasa del desgaste es proporcional al área real de contacto después de la deformación plástica de las crestas. Por esto mismo, no puede ser aplicable a los casos donde se tiene contacto elástico principalmente, como en los polímeros.

La ecuación de Archad que emplea sólo la dureza como propiedad del material, fue extendida por Hornbogen en 1975 [10]. Él propuso un modelo para explicar el incremento relativo de la tasa de desgaste con el decremento de la resistencia a la fractura de los materiales metálicos. Este modelo se basa en una comparación del esfuerzo que ocurre durante la interacción de las asperezas con el esfuerzo crítico para el cual se inicia el crecimiento de una grieta. Si el esfuerzo aplicado es menor al crítico, el desgaste es independiente de la resistencia a la fractura y el material sigue la ley de Archad. Aplicando esfuerzos mayores al crítico, el material tiende a un incremento en la probabilidad del crecimiento de las grietas y en consecuencia un mayor desgaste. La ecuación modificada es

$$W_{ad} = N^2 \frac{P_y \mu' F_N^{3/2}}{K_{IC}^2 H^{3/2}} \quad 3.16$$

donde N es el factor de endurecimiento por trabajo

P_y es el esfuerzo de cedencia

K_{IC} es la resistencia a la fractura.

μ' es el módulo elástico compuesto que se define como,

$$\mu' = \frac{1}{\frac{1-\nu_1^2}{\mu_1} + \frac{1-\nu_2^2}{\mu_2}}$$

ν_1 y ν_2 son los cocientes de Poisson de los dos materiales

μ_1 y μ_2 son los módulos elásticos de los dos materiales.

3.4.2 Desgaste abrasivo

El desgaste abrasivo puede ser descrito como el daño a una superficie por un material duro. Dependiendo de la severidad también puede ser llamado rayado. Existen dos situaciones generales en las cuales puede ocurrir este desgaste. En el primer caso la superficie dura es una de las superficies en frotamiento (abrasión por dos cuerpos) como sucede en las operaciones mecánicas de afilado, molienda, corte y maquinado. En el segundo caso, la superficie dura es un tercer cuerpo, generalmente una partícula pequeña de arena o abrasivo que puesta entre las dos superficies de los cuerpos sólidos tiene la suficiente dureza para desgastar a una o ambas superficies (abrasión por tercer cuerpo).

En el proceso de desgaste abrasivo las asperezas de la superficie más dura presionan sobre la superficie más blanda, dándose el flujo plástico del material blando alrededor de las asperezas duras. Cuando se agrega un movimiento tangencial la superficie dura remueve al material blando por los efectos combinados de micro-arado, micro-cortado y micro-fracturado. Suponiendo que las asperezas del material duro son cónicas, en 1965 Rabinowicz [10] derivó una expresión para el desgaste abrasivo. El volumen desgastado por unidad de distancia deslizada esta dado por

$$W_{ab} = \frac{V}{L} = \frac{KF_N}{\pi H} \overline{\tan \theta} \quad 3.17$$

donde K , F_N y H son las mismas variables que las definidas para el desgaste adhesivo y $\overline{\tan \theta}$ es un promedio de los valores de $\tan \theta$ de las asperezas en forma cónica.

3.4.3 Desgaste corrosivo

El desgaste causado por adhesión abrasión o fatiga puede ser explicado en términos de las interacciones de los esfuerzos y de las propiedades de deformación de los materiales apareados pero en el desgaste corrosivo, la interacción dinámica entre el ambiente y la superficie de los materiales apareados tiene un papel significativo. Esta interacción, genera un proceso de etapas cíclicas:

- En el primer paso, las superficies en contacto reaccionan con el medio ambiente y se forman en ellas productos de reacción.
- En el segundo paso, ocurre la remoción de los productos de reacción como un resultado de la formación de grietas y la abrasión simultánea o por separado en la zona de contacto e interacción del material.

Este proceso resulta en un incremento de la reactividad de las asperezas debido al incremento de la temperatura y al cambio en las propiedades mecánicas de las asperezas. En 1983, Quinn propuso una teoría para explicar este tipo de desgaste en aceros. Asumiendo que las capas tribo-químicamente formadas en las superficies de las asperezas son despegadas a un espesor crítico, derivó la expresión,

$$W_{corr} = \frac{dA \exp[-Q/(RT_c)]}{3\varepsilon^2 \rho^2 vH} F_N \quad 3.18$$

donde ρ es la densidad de la capa de óxido

A es la constante de Arrhenius

Q es la energía de activación

R es la constante de los gases

T_c es la temperatura de contacto

d es el diámetro de las asperezas en contacto

v es la velocidad de deslizamiento

ε es el espesor crítico de la capa de reacción

Esta expresión indica la dependencia de la tasa de desgaste de los siguientes grupos de parámetros de las superficies en contacto:

- Parámetros de operación (F_N , v, T_c)
- Constantes y parámetros generales del material (A, Q, R, ρ , H)

- Características de interacción (d , T , ϵ).

Mediante investigaciones en el comportamiento de oxidación de las aleaciones de aluminio se ha encontrado que el desgaste corrosivo ocurre por un proceso de oxidación, deformación y fractura que producen capas que son compactadas dentro de las ranuras de la superficie metálica. Las superficies oxidadas se vuelven tersas con el tiempo a medida que sus depresiones o valles se van rellenando con óxido, entonces el desgaste oxidativo puede ocurrir mediante la fractura de las virutas que han sido chapeadas o embarradas en las primeras etapas del desgaste.

3.4.4 Desgaste por fatiga

El desgaste por fatiga es causado por la aplicación repetida o cíclica de esfuerzos sobre la superficie de un cuerpo. En la práctica todas las máquinas están sometidas a variaciones periódicas de esfuerzos. La falla por fatiga se presenta después de un determinado número de ciclos de esfuerzo, por ello, este tipo de desgaste predomina después de que un componente ha estado en servicio un cierto periodo de tiempo. Generalmente, se forman microgrietas en inclusiones, poros y otros defectos. Dichas microgrietas, son propagadas a través de la superficie y eventualmente coalescen y forman partículas de desgaste. El esfuerzo promedio aplicado puede estar en la región elástica, pero se intensifica en la punta de las microgrietas y ocasiona fracturas. El desgaste por fatiga depende de la distribución de las asperezas y es inversamente proporcional a la dureza y al esfuerzo límite para la fatiga del material.

El desgaste por fatiga de los materiales se puede reducir combatiendo la formación de microgrietas. Incrementando la dureza del material, se reduce la deformación en la zona cercana a la superficie y en consecuencia la tasa de nucleación de grietas. Aumentando la ductilidad, disminuye la velocidad de crecimiento de las microgrietas. Desafortunadamente los procesos de endurecimiento mediante manipulaciones de la microestructura del material son acompañados de una pérdida de la ductilidad, por ello es necesario una cuidadosa optimización del proceso para obtener un balance adecuado de propiedades.

Una de los caminos para aumentar la dureza sin cambiar la ductilidad del material es aplicando un recubrimiento duro. Sin embargo, en la película se presentan, los mismos fenómenos que se oponen a que los materiales en bulto sean simultáneamente duros y dúctiles. Una forma de

aumentar la ductilidad de los recubrimientos duros cerámicos es intercalando capas metálicas, es decir mediante una multicapa metal-cerámico como las de TiN/Ti.

3.5 Dureza

3.5.1 Microdureza

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 éste, 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 y geometrías de la punta dependiendo de la técnica que se trate. Las mediciones de dureza de capas delgadas se hacen con cargas pequeñas y son llamadas de microdureza. Se deben hacer, teniendo cuidado de que la penetración del indentador no tenga influencia del substrato, porque de lo contrario se estaría midiendo la dureza de una parte de éste y otra del recubrimiento. Para lograr medir la dureza de un recubrimiento, se recomendaba (11) que la razón D/t estuviera entre 0.07 y 0.2, donde D es la profundidad de la indentación y t el espesor del recubrimiento, en el caso de los materiales superduros y para mediciones con nanoindentadores se recomienda que la profundidad sea un 5% de la diagonal, en general para materiales duros, actualmente, se recomienda que la penetración sea un 10% de la diagonal (12).

Para medir la dureza de capas delgadas se utilizan las técnicas de microdureza Vickers y Knoop, ambas utilizan como indentador, una punta pequeña de diamante en forma de pirámide y cargas tan pequeñas como la de un décimo de gramo. En la técnica Vickers el indentador es una pirámide de diamante de forma 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 3.7. En la prueba Knoop, se emplea como indentador una pirámide de diamante en forma de rombo con ángulos longitudinales de 172° y 130° . En ambas mediciones de microdureza se utiliza un microscopio óptico para medir los diagonales de las huellas dejadas por la indentación.

En la norma ISO 6507-1, se define la dureza Vickers como,

$$HV = 0.102 \frac{2F \operatorname{sen}(\frac{\alpha}{2})}{d^2} \quad 3.19$$

donde F es la fuerza aplicada en N, α es el ángulo entre las caras de la pirámide y d el valor promedio de la diagonal en mm. Si d está dado en milímetros y W es la carga aplicada en kilogramos, el número de dureza Vickers (HV) está dado por,

$$HV = \frac{1.8544W}{d^2} \quad 3.20$$

Por otra parte, si L es el diagonal en milímetros, el número de dureza Knoop está dado por la carga aplicada dividida entre el área de la proyección de la indentación,

$$HK = \frac{14.229W}{L^2} \quad 3.21$$

3.5.2 Dureza compuesta

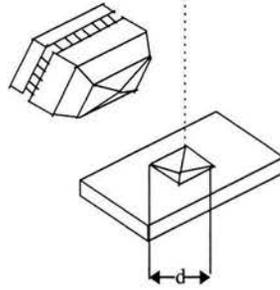
Por la geometría del indentador usado en la medición de la microdureza Vickers la profundidad de la huella de indentación es de 1/7 de la diagonal ($d = 7D$). En el caso de una dureza Vickers de 1200 (como las medidas en este trabajo para cargas de 10 g), se tiene una diagonal de 3.9 micras y una profundidad de penetración de 0.5 micras. Entonces, para las multicapas periódicas depositadas a campos magnéticos variables con espesores de alrededor de 1.8 micras, uno de los grupos con los que se trabajó, se tiene que la profundidad de penetración representa un 31% de la diagonal que no cumple con el criterio mencionado anteriormente para evitar la influencia del sustrato.

Se han propuesto varios modelos para separar, de la dureza compuesta medida en un sistema recubrimiento duro-sustrato blando, las contribuciones de la película dura y el sustrato. Jönsson y Hogmark aplicaron la regla de las mezclas a las áreas de soporte y propusieron que la dureza compuesta esta dada por

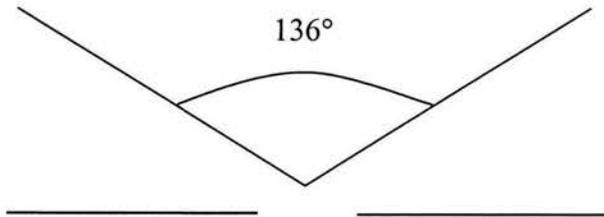
$$H_c = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_s}{A} H_s \quad 3.22$$

donde A_f y A_s son las áreas de soporte de la carga correspondientes a la película y al sustrato respectivamente, A es el área proyectada total de contacto ($A = A_f + A_s$); H_f y H_s son las durezas de la película y el sustrato respectivamente.

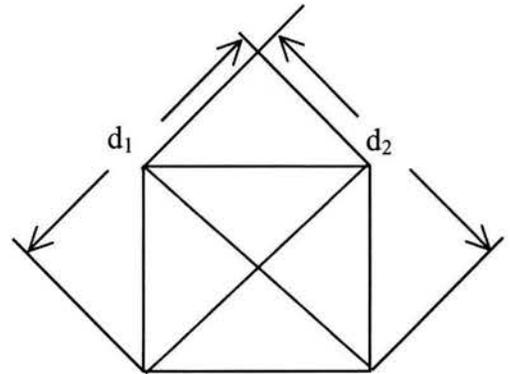
Posición de Operación



a) Indentador y huella Vickers



b) Vista lateral penetración Vickers



c) Vista superior

Figura 3.6. Geometría del indentador en la prueba de dureza Vickers.

Mediante consideraciones geométricas, para el caso donde el recubrimiento se fractura se encontró que [12] la dureza de la película se puede obtener por,

$$H_f = H_s + \left[2c \left(\frac{t}{D} \right) - c^2 \left(\frac{t}{D} \right)^2 \right] (H_c - H_s) \quad 3.23$$

donde t es el espesor del recubrimiento, D es la profundidad de la penetración de la indentación, y c es una constante dependiente de la geometría del indentador, para el caso del indentador Vickers y un recubrimiento frágil que se fractura sobre un sustrato blando, $c = 2\text{sen}^2 11$.

Un modelo de aplicación más general, en particular para pequeñas profundidades de penetración, se obtuvo usando la regla de las mezclas de los volúmenes deformados en la película y el sustrato [13], la dureza compuesta está dada por,

$$H_c = \frac{V_f}{V} H_f + \frac{V_s}{V} \chi^3 H_s \quad 3.24$$

donde V es el volumen deformado, para $H_f > H_s$ está dado por

$$V = V_f + \chi^3 V_s \quad 3.25$$

H_f y H_s son las durezas de la película y el sustrato respectivamente. Ambos valores son función del tamaño del contacto, la variación es dada por

$$H = qd^{m-2} \quad 3.26$$

donde q es una constante del tamaño de la diagonal y m es el llamado efecto del tamaño de la indentación (ISE por sus siglas en inglés de indentation size effect) que generalmente es menor que 2.

χ es un factor empírico que toma en cuenta la modificación que sufre el volumen deformado del sustrato debido al constreñimiento que provoca la presencia del recubrimiento, esta dado por

$$\chi = \left[\frac{\mu_f H_s}{\mu_s H_f} \right]^n \quad 3.27$$

donde μ_f y μ_s son los módulos elásticos de la película y del sustrato respectivamente.

En la referencia 13 se presentan los valores de 0.51 y 1.67 para n y m respectivamente; obtenidos haciendo mediciones de dureza con diferentes cargas en recubrimientos de TiN de 2 micras de espesor depositados sobre acero inoxidable. Esos valores podrían usarse para estimar la dureza de monocapas de TiN con espesores similares.

El cálculo de la dureza de multicapas es mas complicado que en monocapas. Para estimar la dureza de las multicapas se podría aplicar la regla de las mezclas de los volúmenes deformados en cada monocapa, donde el tamaño del periodo daría la fracción con que participa cada capa. Sin

embargo, la presencia de efectos de endurecimiento que aparecen para periodos de menos de 100nm quizá serían los dominantes, este tipo de análisis está fuera del alcance de este trabajo y se estimará la dureza de la multicapa, que es a su vez una dureza compuesta, originada por el metal y el cerámico. Se usará la ecuación 3.23, considerando la multicapa como un recubrimiento que contribuye con una cierta área de soporte, sin separar los efectos de cada monocapa.

3.6 Propiedades de las multicapas

3.6.1 Conceptos para el diseño de las multicapas

Las estructuras laminares o multicapas están siendo consideradas para varias aplicaciones debido a la gran capacidad que se tiene para controlar su fabricación. Con las multicapas se pueden reunir las propiedades específicas que satisfagan una cierta necesidad. Por ejemplo un compuesto intermetálico o cerámico frágil puede ser intercalado con un metal refractario para incrementar la tenacidad al mismo tiempo que retiene su resistencia al desgaste a alta temperatura. La respuesta mecánica de las multicapas puede diferir substancialmente de las del material en volumen o incluso de las del material en forma de película monolítica; este comportamiento se debe a la presencia de interfaces. En la figura 3.7 se presenta la forma como se define el periodo de una multicapa.

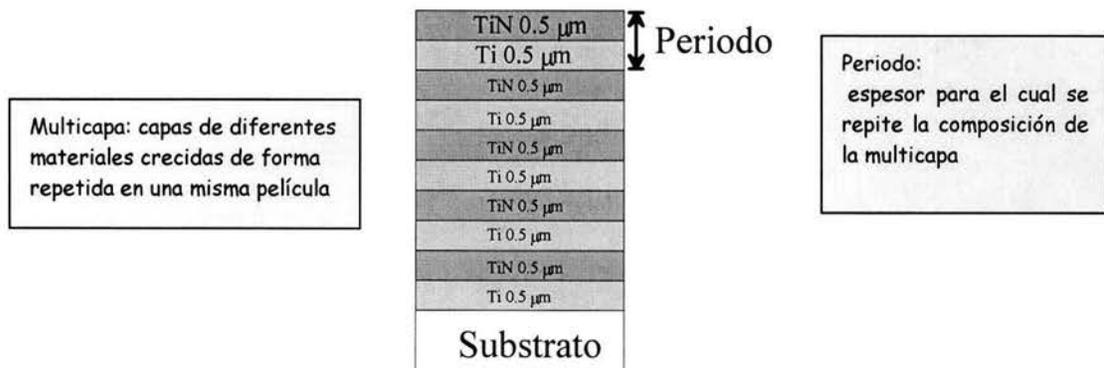


Figura 3.7. Definición de la geometría de las multicapas.

3.6.2 Deformación y fractura en estructuras multicapas

Una estructura multicapa es llamada microlaminada si está formada por películas cuyo espesor mínimo se encuentra en un valor en el cual una capa individual de átomos podría producir una diferencia en la resistencia o dureza de la estructura. Para la mayoría de los materiales este

límite cae en el intervalo de 10 a 50 nm; que abarca algunas de las estructuras comúnmente llamadas nanoestructuradas. El límite superior de los materiales microlaminados o microestructurados se ubica en películas cuyo espesor sea mucho mayor que el tamaño de grano, donde el comportamiento generalmente no depende de la acción de dislocaciones individuales pero puede ser descrito por mecanismos de continuidad. Esto ocurre generalmente a 100 micras. En consecuencia los espesores de las microláminas están entre 0.1 a 100 micras (11).

La deformación a bajas temperaturas de las películas, monolíticas delgadas, ocurre por el movimiento de dislocaciones, en forma similar al material en volumen, donde el flujo de esfuerzos es determinado por la fricción de la red (barrera de Peierls) y la presencia de obstáculos tales como dislocaciones, impurezas, precipitados y fronteras de grano. Debido a que las películas generalmente se caracterizan por su alta concentración de vacancias, su alta densidad de dislocaciones, pequeños tamaños de grano y cierto contenido de impurezas (de Ar entre otras), se presentan todas estas barreras. Sin embargo, una contribución adicional a la resistencia proviene de las dimensiones propias de las películas. La alta proporción superficie-volumen de una película delgada es responsable de una contención adicional de los mecanismos de movimiento de las dislocaciones, lo cual produce la resistencia que se observa en las películas.

Uno de los modelos propuestos para explicar la dependencia de la resistencia con respecto al espesor de la película involucra la curvatura de las dislocaciones que son ancladas cerca de la superficie, ya sea en la interfase sustrato-película o en la capa de óxido que generalmente se produce en la superficie de las películas. La dificultad para que se mueva una dislocación es inversamente proporcional al espesor de la película. Murakami y sus colaboradores encontraron una relación que describe el mínimo esfuerzo necesario para mover la dislocación:

$$t = \frac{\mu |b| \cos \varphi}{h} \quad 3.28$$

donde μ es el módulo elástico, b es el vector de Burgers, h es el espesor de la película y φ es el ángulo entre la dirección de deslizamiento y la tangente a la línea de dislocación en el punto anclado.

A altas temperaturas, la difusión y el deslizamiento de las fronteras de grano se vuelve importante. Debido a que los tamaños de grano de las películas son generalmente pequeños, los procesos de las fronteras de grano pueden jugar un papel importante. Sin embargo, la morfología

de los granos (columnar vs. equiaxial) puede afectar fuertemente la forma como responde la película ante la aplicación de un esfuerzo.

Se han realizado pocas observaciones experimentales sobre los procesos de fractura en película delgada en forma libre (sin substrato), especialmente en cómo difieren de los procesos en volumen. Hacen falta estudios en multicapas para saber como reflejan estas las grietas e impiden su propagación. Sin embargo, se saben algunas cosas; las fracturas en películas depositadas por métodos PVD que presentan morfología columnar, las fracturas en películas en forma libre siguen trayectorias intergranulares debido a que las fronteras de grano entre los granos columnares son particularmente débiles.

La deformación en estructuras microlaminadas es diferente de las películas en forma de monocapa debido a la presencia de interfaces.

Se ha propuesto una variedad de mecanismos para describir la dureza y la tenacidad en microlaminados las cuales se basan en los procesos de deformación de una estructura de multicapas (14). Uno de esos mecanismos es el llamado “Refuerzo de Orowan” en el cual el esfuerzo crítico para propagar la dislocación es proporcional a la máxima curvatura de la dislocación. Este refuerzo es el requerido para propagar las dislocaciones en una capa dada. Este modelo predice una proporcionalidad entre el esfuerzo de cedencia y el inverso del espesor de la película, de manera similar a la ecuación 3.28 pero se agrega el efecto de que la película se encuentra emparedada entre otro material. Esto produce una resistencia de las interfaces para el movimiento de las dislocaciones encerrándolas dentro de la película. Cuando el espesor decrece el mecanismo de refuerzo de Orowan se vuelve dominante.

Considerando la figura 3.8, la expresión para el incremento del esfuerzo de cedencia respecto a homogéneo en volumen mediante el mecanismo de Orowan es,

$$\Delta\sigma_o = \frac{\text{sen } \phi}{\cos \phi \cos \theta} \frac{|b|}{\pi(1-\nu)} \frac{\mu_1\mu_2}{(\mu_1 + \mu_2)} \frac{1}{h} \ln\left(\frac{\beta h}{b}\right) \propto \frac{1}{h} \quad 3.29$$

donde, $|b|$ es la magnitud del vector de Burgers de la dislocación en la capa emparedada

β = constante de unidades,

ν = la razón de Poisson,

μ_1 = módulo de elasticidad del material de la capa

μ_2 = módulo de elasticidad del material que rodea la capa

ϕ = ángulo entre las normales del plano de deslizamiento (N) y la de la película (z)

θ = ángulo entre el vector de Burgers y la normal de la película (z).

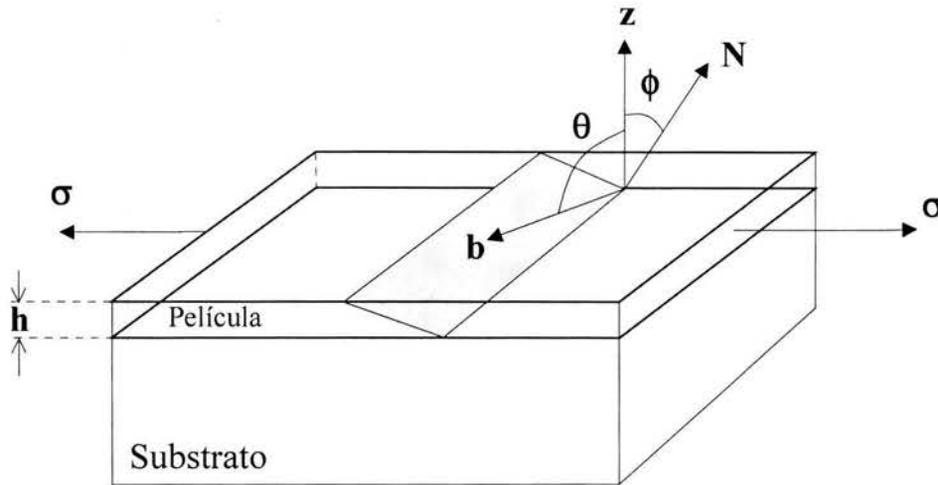


Figura 3.8. Geometría sustrato película para considerar el mecanismo del movimiento de dislocaciones.

Existe otro tipo de refuerzo que es llamado de Koehler el cual es causado por las fuerzas de imagen sobre las dislocaciones debido a la diferencia de módulos de elasticidad a través de la interfase. Koehler propuso que una estructura laminada compuesta de dos metales, uno que tiene una alta energía en la línea de dislocación y el otro que tiene una baja energía en la línea de dislocación, podría resistir el movimiento de las dislocaciones y presentar mejor plasticidad que las aleaciones homogéneas.

La fuente del incremento de la resistencia al movimiento de las dislocaciones es la diferencia entre los módulos de la interfase la cual resulta en fuerzas imagen sobre la dislocación, dada una capa de metal 1 emparedado por un metal 2, esta fuerza esta dada por:

$$F = \frac{\kappa\mu_2 b^2 \text{sen}\phi}{4 \pi r} \quad 3.30$$

donde $\kappa = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}$

b = Vector de Burgers del metal 2

r = distancia entre la dislocación y la interfase.

En una estructura microestructurada policristalina existe una resistencia adicional al movimiento de las dislocaciones que se origina por la presencia de fronteras de grano que producen el apilamiento de las dislocaciones. Este es el bien conocido mecanismo de refuerzo de Hall-Petch, usado en aleaciones, donde el incremento del esfuerzo de cedencia es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del diámetro del grano:

$$\Delta\sigma_0 = \frac{K_{HP}}{\sqrt{d}} \quad 3.31$$

donde d es el diámetro del grano, K_{HP} es el coeficiente de endurecimiento de Hall-Petch.

Srolovitz y sus colaboradores notaron que en muchos estudios de películas delgadas se encontró que el tamaño de grano, d, se relaciona linealmente con el espesor de la capa h, sugiriendo que para capas delgadas el esfuerzo de cedencia sería controlado por el efecto del espesor de la capa y que otra vez se relacionaría en forma inversa con este espesor.

3.6.3 Alcance del efecto de Hall Petch

El científico G.S. Was et al. comparó los resultados presentados en la literatura para varios sistemas multicapas (Cu/Ni, Cu/Nb, Fe/Cu, Au/Ni, Al/Al₂O₃, Al/AlN, Ni/TiC, TiN/VN, Ti/TiN, TiN/NbN, Ta/TaC Nb/MoSi₂, Mo/ Al₂O₃), encontrando el siguiente comportamiento:

- La relación de Hall Petch es válida para $d > 2-19\text{nm}$
- El tamaño de grano controla el flujo de esfuerzos cuando $h > d/5$ y el espesor lo controla cuando $h < d/5$
- El tamaño de grano es proporcional a h.
- La contribución del tamaño de grano al esfuerzo de cedencia es dependiente de la textura y varia como $1/\text{sen}\phi$, ϕ es el ángulo entre las normales al plano de deslizamiento y de la película.
- Es notable que en casi todas las multicapas el comportamiento de $d^{-1/2}$ es observado.

3.6.4 Corrosión en recubrimientos duros y multicapas de TiN/Ti

Es común que los materiales con recubrimientos diseñados para resistir el desgaste estén expuestos simultáneamente a ambientes corrosivos, como es el caso del procesamiento del plástico (15). Los recubrimientos cerámicos obtenidos por PVD como el TiN, generalmente presentan microestructura columnar, defectos y poros que los hace permeables, esto acelera la corrosión por picadura al formarse el par galvánico recubrimiento noble-substrato activo.

En las multicapas, la continua renucleación corrige en cierta medida los poros y reduce los caminos que lleguen hasta el substrato lo cual las hace más resistentes a la corrosión que los recubrimientos monolíticos (15-20).

Se ha encontrado que el efecto benéfico de las capas de titanio que se agrega entre el substrato y los recubrimientos de TiN se debe a la capacidad que tiene el titanio para resistir la corrosión localizada por medio de la formación de óxido de titanio (2). Por ello, cuando se deposita el TiN combinado con capas de Ti mejora notablemente su resistencia a la corrosión, sin embargo, a pesar del esfuerzo en investigación que se ha realizado (15-28) no se ha logrado eliminar la corrosión por picadura en estas multicapas. Esto se debe en parte a que el TiN sigue presentando la morfología columnar en sus granos. Para lograr evitar que esto suceda se debe combatir el crecimiento columnar del TiN controlando el bombardeo y la temperatura de la película para mejorar su morfología.

En soluciones NaCl 0.5 M, (una solución de NaCl 0.5 M se preparara con a un litro de agua destilada y 29.22 gramos de NaCl), se ha observado un cambio de forma de corrosión en aceros de alta velocidad (ASP30) recubiertos con TiN al pasar de corrosión generalizada para el substrato sin recubrir, a una corrosión localizada para substratos recubiertos con TiN. Esto es atribuido a los microporos del recubrimiento (16). En estudios electroquímicos en soluciones acuosas de H₂SO₄ (0.5 M), Na₂SO₄ (0.5 M), y NaCl (0.51 M, 30g/l), se ha medido el 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.

Debido a que la corrosión en los materiales recubiertos se atribuye a la presencia de microporos, se ha intentado medir el llamado índice de porosidad en multicapas de TiN/Ti, mediante polarizaciones cíclicas(18). También se ha encontrado que las multicapas con interfases

graduales tiene mayor resistencia a la corrosión que las multicapas con interfases con periodos abruptos(23-24).

3.6.5 Desgaste en recubrimientos duros

Los recubrimientos de TiN depositados sobre sustratos metálicos pueden fallar debido a la fractura frágil del recubrimiento, que al estar sobre un sustrato blando, no tiene el soporte suficiente para resistir las cargas locales producidas por las partículas abrasivas o las asperezas (29). Esto se puede combatir mediante multicapas que sean más tenaces y más dúctiles sin perder su dureza. También puede mejorarse la resistencia al desgaste abrasivo mediante la aplicación de multicapas de TiN/Ti con espesores de más de 5 micras que actúen como soporte de un recubrimiento de 2 micras de TiN. Con el uso de las multicapas se puede vencer la limitación del espesor en películas monolíticas, donde después de 6 micras la película puede despegarse por sí misma del sustrato debido a la acción de esfuerzos residuales. Existe una demanda comercial de un método PVD que logre obtener una capa gruesa resistente al desgaste y la corrosión para sustituir al cromo duro electrodepositado, A. Leyland propuso (30) que las multicapas de TiN/Ti, podrían hacer esta función. Actualmente se diseñan capas múltiples para aplicaciones especiales donde los materiales recubiertos están expuestos a ambientes corrosivos

Se puede usar el conocimiento que se tiene en las propiedades de las multicapas para diseñar recubrimientos con mejor desempeño, teniendo en cuenta las características del medio donde será expuesto el material para prevenir o reducir la corrosión y teniendo un compromiso de no desmeritar las propiedades tribológicas (30,32).

REFERENCIAS

1. H. Uhlig, *Corrosión y control de la Corrosión*, Urmo, (1979).
2. ASM Handbook, Vol. 13 *Corrosion*, ASM International, USA, (1996).
3. G. H. Koch, N. G. Thompson, Y. P. Virmani y J.H. Payer, *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*, Publication No. FHWA-RD-01-156. (2001)
4. Committee on the Cost of Corrosion, formado por: Japan Society of Corrosion Engineering (JSCE) y Japan Association of Corrosion Control (JACC), *Survey of Corrosion Cost in Japan*. (1999).

5. W.F. Smith, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Mc Graw Hill, (1998).
6. M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, Mc Graw Hill, (1986).
7. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing, New York, (1992).
8. ASM Handbook Vol. 18, *Friction, Lubrication and Wear Technology*, ASM International, USA, (1992).
9. T.S. Eyre, *Wear characteristic of metals*, Tribol. Int., 10, pp. 205-212, (1976).
10. B. Bhushan and B. K. Gupta, *Handbook of Tribology Materials, Coatings, and Surface Treatments*, Krieger, Malabar, Florida, p.2.10 (1997).
11. Jönsson B. and S. Hogmark, *Hardness Measurements of Thin Films*, Thin Solid Films, Vol. 114, pp. 257-269, (1984).
12. Stan Veprek, *The search for novel, superhard materials*, J. Vac. Sci. Technol. A 17(5) Sep/Oct, 2401-2420, (1999).
13. Steve J. Bull and David S. Rickerby, *Characterization of hard coatings*, Cap. 5 del *Handbook of Hard Coatings* editado por Bunshah R.F., pp. 181-228, (2001).
14. G.S. Was and T. Foecke, *Deformation and Fracture in microlaminates*, Thin Solid Films, 286, pp. 1-31, (1996).
15. L. Cunha, et. Al, *Performance of chromium nitride based coatings under plastic processing conditions*, Surf. Coat. Technol. 133-134, pp. 61-67, (2000).
16. M. Herranen, U. Wiklund, J.O. Carlsson S. Hogmark, *Corrosión Behaviour of Ti/TiN multilayers coated tool steel*, Surf. Coat. Technol. 99, p. 191 (1998).
17. L. van Leaven., M. N. Alias and R. Brown, *Corrosion behavior of ion plated and implated films*, Surf. Coat. Technol., No. 53, pp. 25-34 (1992).
18. M. Lakatos-Varsanyi, D. Hanzel, *Cyclic voltammetry measurement of different single-, bi- and multilayers TiN and single layer CrN coatings on low-carbon-steel substrates*, Corrosion Science, 41 p. 1585-1598, (1999).
19. Y. Massiani, 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*, Surf. Coat. Technol., No. 33, pp. 309-317.

20. Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier, L. Argeme and L. Fedrizzi, *Electrochemical study of titanium nitride films obtained by reactive sputtering*, Surf. Coat. Technol., No. 191, pp. 305-316, (1990).
21. Y. Massiani, A. Medjahed, J. P. Crousier, P. Gravier and I. Rebatel, *Corrosión of sputtered titanium nitride films deposited on iron and stainless steel*, Surf. Coat. Technol., No. 45, pp. 115-120, (1991).
22. Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier and J. P. Crousier, *Effect of a titanium underlayer on the corrosion behavior of physically vapour deposited titanium nitride films*, Thin Solid Films, Vol. 217, pp. 31-37, (1992).
23. R. Hubler, *Characterisation of gradient interfaces in thin film multilayers used to protect orthopaedic implants*, Surf. Coat. Technol., 116-119, pp. 1116-1122, (1999).
24. L.A.S. Ries, D.S. Asambuja, I.J.R. Baumvol, *Corrosion resistance of steel coated with Ti/TiN multilayers*, Surf. Coat. Technol., 89, p.114-120, (1997).
25. I. Milosev, B. Navinsek, *A corrosion study of TiN (physical vapour deposition) hard coatings deposited on various substrates*, Surf. and Coat. Technol., 63, pp. 173-180, (1994).
26. Brown R., M. N. Alias and R. Fontana, *Effect of composition and thickness on corrosion behavior of TiN and ZrN thin films*, Surf. Coat. Technol., No. 62, pp. 467- 473, (1993).
27. B.F. Chen W.L. Pan, G.P. Yu, J. Hwang, J.H. Huang, *On the corrosion behaviour of Tin-coated AISI steel*, Surf. Coat. Technol. 111, pp. 16-21, (1999).
28. M. Flores, S. Muhl, E. Andrade, *The relation between the plasma characteristic and the corrosion properties of TiN/Ti multilayers deposited by unbalanced magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 433, pp. 217-223, (2003).
29. A. Wilson, A. Matthews, *A comparison of the wear and fatigue properties of plasma-assisted physical vapour deposition TiN, CrN and duplex coatings on Ti-6Al4V*, Surf. Coat. Technol. 62 pp. 600-607, (1993).
30. A. Leyland, A. Mathews, *Thick Ti7TiN multilayered coating for abrasive and erosive wear resistance*, Surf. Coat. Technol. 70, pp.19-25, (1994).

31. R. Hubler, *Ion beam mixing of Ti-TiN multilayers for tribological and corrosion protection*, Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B, 175-177, pp.630-636, (2001).
32. E. Vera, G.K. Wolf, *Optimisation of TiN-IBAD coatings for wear reduction and corrosion protection*, Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B 148, pp. 917-924, (1999).

CAPITULO IV

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describe la forma de realizar los experimentos. En los casos del depósito de las películas, la caracterización del plasma, el desgaste y la corrosión ya fueron tratados de forma general en los capítulos 2 y 3. En este capítulo se describen los equipos y parámetros utilizados para el depósito y la caracterización de los recubrimientos.

4.1 Equipo de depósito

El equipo utilizado para el depósito de las películas está compuesto por:

- Una cámara cilíndrica de 50cm de diámetro y 30 cm de alto y capacidad para colocar dos magnetrones con blancos de 4 pulgadas de diámetro.
- Sistema de bombeo compuesto por una bomba mecánica y una bomba turbomolecular con capacidad de bombeo de 310 L/seg.
- Sistema de control flujo de gases.
- Válvulas de ingreso, venteo y reguladoras de la velocidad de bombeo.
- Fuentes de poder; para polarizar el blanco (DC, 2A, 1000V), para aplicar la corriente a la bobina (DC, 20A, 30V), para alimentar las lámparas del calentador de sustratos (AC, 120V, 5A), y para polarizar el sustrato (100mA, 500V).
- Termopar para medir la temperatura del sustrato.
- Medidores para diferentes escalas de presión desde atmosférica a 10^{-8} Torr.
- Sistemas de enfriamiento para el blanco y calentador de sustratos.
- Interruptor, un disco con orificios alternados para cubrir el sustrato del flujo espurreado del blanco.
- Porta sustratos giratorio calibrado para desplazamientos de las sondas de medición cada 0.50 cm.
- Magnetron circular con imanes de ferritas y bobina concéntrica para variación del campo magnético.
- Sondas para la caracterización del plasma, su electrónica asociada para medir la relación corriente voltaje y programa de computo para el procesamiento de los datos. Se usó una

sonda plana circular de 2mm de diámetro y una sonda cilíndrica de tungsteno de 5 mm de largo y 1.5 mm de diámetro.

- Se utilizó un gausímetro de efecto Hall para medir la intensidad del campo magnético

En la figura 4.1 se presenta la geometría blanco-sustrato, el arreglo de la entrada de gases y el acomodo de los imanes del magnetrón, en la figura 4.2 se presenta una fotografía de la parte superior de la cámara donde se colocó la bobina y en la figura 4.3 se muestran como se modificó el campo magnético.

4.2 Parámetros de depósito: selección y optimización

Los parámetros de depósito apropiados para obtener, en el equipo utilizado, nitruro de titanio estequiométrico, denso y con alta dureza se fijaron mediante el depósito de películas monolíticas. Se midió la tasa de depósito del Ti y se calculó el tiempo para obtener el periodo deseado en el caso de las multicapas.

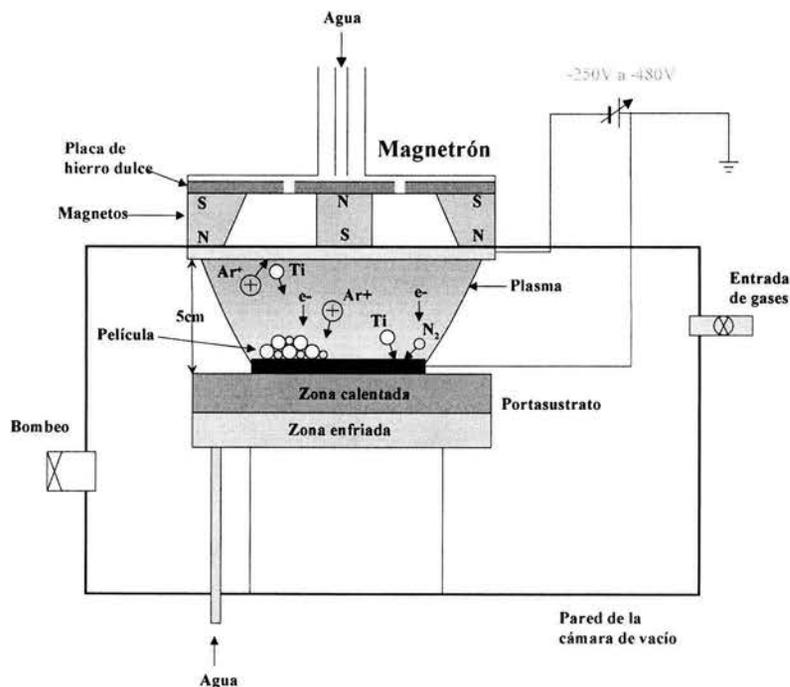


Figura 4.1. Representación esquemática del sistema de espurreo magnetrón usado en este trabajo (sin incluir bobinas) se presentan algunas de las especies presentes en el plasma y el calentador de muestras.

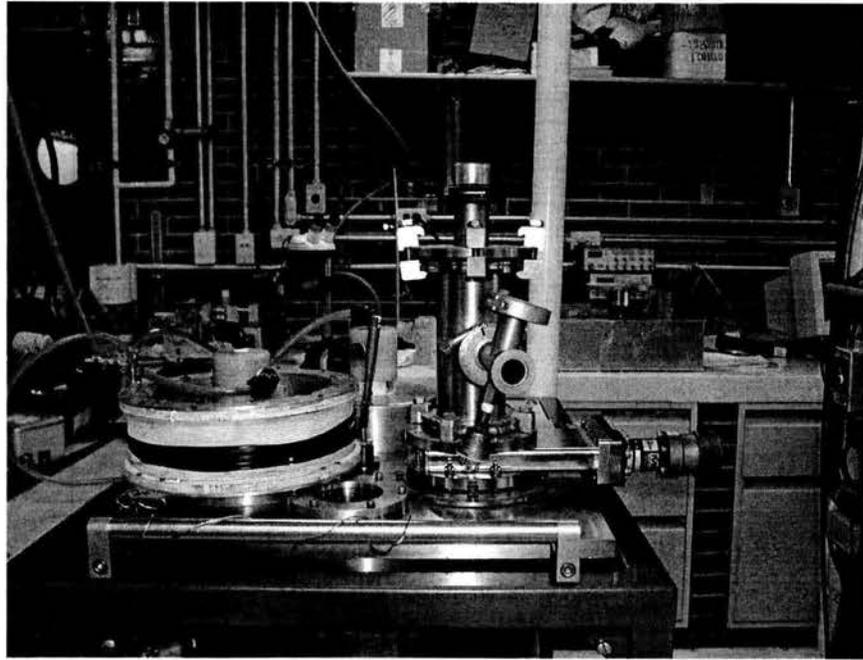


Figura 4.2. Fotografía de la cámara de depósito, la bobina se encuentra alrededor del magnetrón y ambos tienen conexiones de mangueras de sus sistemas de enfriamiento.

4.2.1 Prevacío

Se busca que el vacío antes de depositar las películas sea el menor posible para disminuir la desorción de contaminantes de las paredes de la cámara y de los gases residuales en la cámara, pero lográndolo en un tiempo razonable. Se obtuvo un vacío de 6×10^{-6} Torr previo al depósito de las muestras en alrededor de 5 a 6 horas.

4.2.2 Temperatura del sustrato

La temperatura del sustrato se busca que sea alta (más de 400°C para el TiN), pero la limita la resistencia de cada tipo de sustrato. Los aceros inoxidable, pueden ser afectados por temperaturas superiores a 400°C , por ello, las multicapas fueron depositadas sobre este tipo de sustratos a esta temperatura. En el caso de acero H13 se trabajó con temperaturas de entre 400 y 500°C . En el caso de las películas de Ti depositadas sobre silicio para estudiar los efectos del bombardeo, no se calentó el sustrato excepto por el calentamiento producido por el propio plasma.

La mayoría de los reportes señalan que el TiN se puede depositar por espurreo con magnetrón con una microestructura de la zona 2 del diagrama de Thornton a una temperatura de 400 a 450 °C. [2,4] y en el caso de magnetrones desbalanceados con alto bombardeo del sustrato esta temperatura puede ser menor, de alrededor de 250°C [5].

4.2.3 Control de la temperatura del sustrato

Se tuvo especial cuidado en asegurar que la temperatura en la superficie recubierta del sustrato fuera la elegida, lo cual se logró midiendo la temperatura con un termopar en contacto con la superficie con y sin la presencia del plasma, se observó que para las potencias del plasma usadas el calentamiento del mismo producía un aumento de la temperatura de alrededor de 90 a 110 °C. La señal del termopar conectado al porta sustrato fue calibrada con el valor de temperatura de la superficie de la muestra. El calentamiento del sustrato se realizó mediante lámparas de cuarzo ubicadas debajo de las muestras y sobre una superficie pulida de un calentador enfriado por agua en su parte baja. En la figura 4.1, se muestra el diagrama del sistema de espurreo magnetrón usado en este trabajo.

Para asegurar un buen contacto térmico las muestras cilíndricas fueron atornilladas al calentador y las muestra rectangulares se pusieron en contacto directo con la radiación de las lámparas. Para ambos grupos de muestras se calibró la potencia suministrada a las lámparas variando el voltaje con una fuente de voltaje variable con la temperatura superficial de la muestra.

4.2.4 Distancia Blanco-Substrato

Para obtener un balance entre buena tasa de depósito y depósito homogéneo, se encontró que la distancia mejor era 5 cm. Si esa distancia se reduce a 4 cm el depósito se vuelve menos homogéneo y la presencia del sustrato altera el plasma. Si la distancia se aumenta a 6 cm se reduce la tasa de depósito. Así misma esta distancia es aproximadamente igual al camino libre medio de las especies neutras para la presión de gas usado.

4.2.5 Presión, mezcla y flujo de gases

En general es deseable trabajar a bajas presiones para disminuir el depósito de gases contaminantes, sin embargo, a bajas presiones se puede presentar la inestabilidad del plasma por estar cerca de su presión de extinción. Para depósitos de TiN, para presiones por debajo de 2

mTorr se presentaba el problema de inestabilidad del plasma y se apagaba, posiblemente por efectos de la reacción del blanco con el N. Se eligió trabajar a presiones de 4 mTorr para el TiN, esta presión se lograba fijando el flujo de la mezcla de gases en 5.6 sccm de N₂ y 4 sccm de Ar, y variando ligeramente la velocidad de bombeo mediante una válvula de mariposa. La presión para depositar el Ti en las capas de periodo regular se eligió como la obtenida después de interrumpir el flujo de N₂ para las condiciones de depósito del TiN y manteniendo el flujo de argón en 4 sccm, es decir 2 mTorr.

4.2.6 Voltaje y corriente del plasma

Se operó la descarga controlando la corriente a la cual se depositó cada capa de Ti y TiN para mantener una cierta tasa de depósito. El voltaje se usó como un parámetro de indicio del grado de contaminación del blanco. Por ejemplo, si se sabe que el Ti se deposita a un voltaje de 250 V para una corriente de 0.4 A; si al inicio de un depósito es necesario aplicar un voltaje mayor, se limpia el blanco manteniendo encendido el plasma sin abrir el obturador hasta se alcanza el valor del voltaje para el blanco limpio.

Se observó que a medida que se erosiona el blanco y este se adelgaza se necesita cada vez menos voltaje para producir la misma corriente una vez que el blanco esta limpio. Esto se debe a que el campo magnético en las cercanías de la superficie del substrato se incrementa rápidamente al acercarse a los imanes permanentes. Es importante reportar el voltaje al cual se depositaron las películas debido a que este influye en la energía con que son retrodispersadas las partículas que rebotan de la superficie del blanco [6]. Los voltajes y corrientes utilizados para cada grupo de muestras se reportan en las tablas 4.2 a 4.4.

4.2.7 Densidad de potencia del plasma

Generalmente se reporta el voltaje y la corriente utilizada para realizar el depósito, y por separado el diámetro del blanco. Sin embargo, el parámetro que se puede mantener aún si se varía la superficie del blanco es la densidad de potencia definida como

$$DP = \frac{VI}{A} \quad 4.1$$

donde V es el voltaje I es la corriente y A es el área del blanco. La discusión sobre las densidades de potencia utilizadas para cada muestra se presenta en el siguiente capítulo.

4.2.8 Intensidad del campo magnético adicional

Se buscó que el campo magnético adicional aplicado con la bobina externa fuera lo más intenso posible pero sin alterar el funcionamiento del magnetrón al grado de que se apagara. Se observó que cuando el blanco era nuevo, para corrientes mayores que 12 A en la bobina concéntrica al magnetrón (colocada como se muestra en las figuras 4.2 y 4.3) el plasma se volvía inestable y se apagaba frecuentemente, a medida que se erosionó el blanco se pudo estabilizar el plasma para corrientes de hasta 15 A. La corriente en la bobina produce cambios en la intensidad del campo magnético cercano al sustrato y en la región de la superficie del blanco como se presenta en el próximo capítulo. La corriente en la bobina fue uno de los parámetros variados tanto para multicapas como para monocapas. Sé vario cada 2.5 A desde 0 hasta 12 A., en el depósito de multicapas no se pudo depositar a 12.5 debido a las inestabilidades mencionadas.

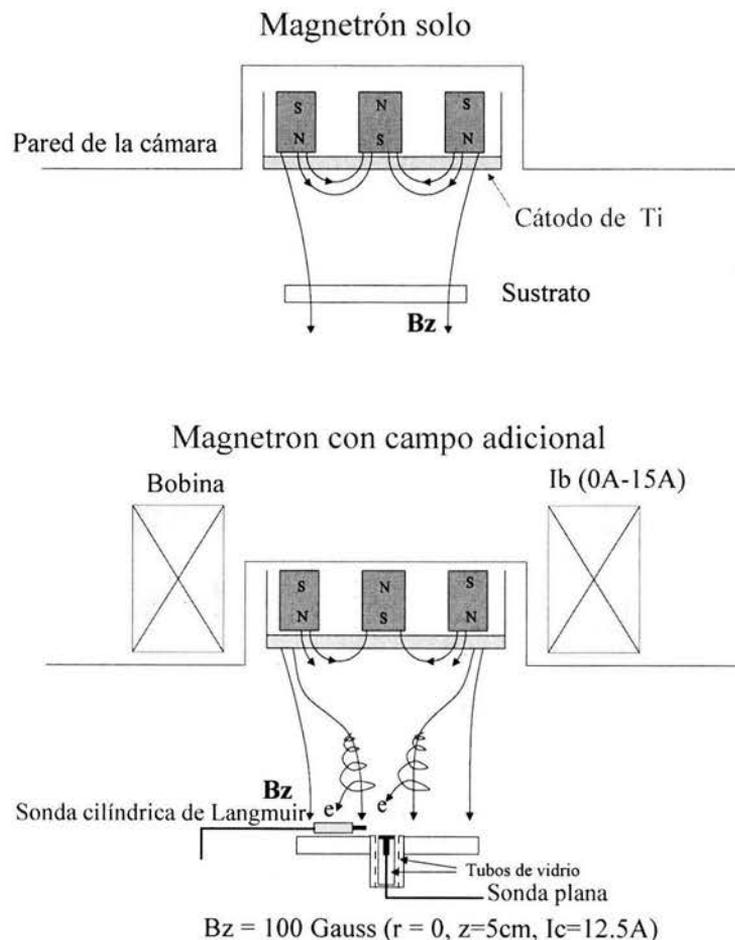


Figura 4.3. Líneas del campo magnético para el magnetrón solo y con la bobina concéntrica.

En general, cada grupo de muestras fue depositado en forma continua para tener condiciones de erosión del blanco similares entre sí, es decir se depositaron las películas a valores similares de densidad de potencia, con el fin de que los resultados fueran comparables, por ello al final de la vida útil del blanco se pudieron hacer algunas mediciones y depósitos a 15 A, pero solo para titanio sobre silicio.

La forma de las líneas del campo magnético se observó mediante limaduras de hierro distribuidas en una placa de acrílico con cavidades y por el mapeo de la intensidad del campo con un gausímetro de efecto Hall.

4.2.9 Espesor total, tamaño y forma del periodo de las multicapas

El uso de multicapas permite depositar recubrimientos con espesores superiores a los alcanzados por las monocapas sin la limitación de que las tensiones residuales lleguen al punto de vencer la adhesión al sustrato y el recubrimiento se desprege. Si se diseñan con ese propósito se pueden depositar multicapas con tensiones totales nulas.

Para el caso de las multicapas a las que no se varió el espesor total, se eligió depositar espesores totales cercanos a 2 micras que es el espesor que generalmente tienen las capas comerciales.

Todas las multicapas fueron depositadas mediante la interrupción periódica del flujo de nitrógeno sin apagar el plasma o cubrir la muestra con el obturador. Por ello, en las interfases Ti \rightarrow TiN formada al interrumpir el depósito de Ti e iniciar el de TiN, y TiN \rightarrow Ti en el caso inverso se obtuvieron modulaciones de la composición como consecuencia del tiempo de desalojo del gas reactivo y de los efectos de histéresis del blanco.

4.3 Grupos de multicapas depositadas y sus características

Se depositaron grupos de multicapas para los cuales se adoptaron la nomenclatura según la tabla 4.1, para todos los grupos la n significa el número de periodos o bicapas de Ti-TiN y M el valor de la corriente de la bobina en amperios, se les llama número de bicapas en lugar de periodos para muestras donde la última capa de TiN es más gruesa que las demás.

También se depositó un grupo de muestras que no son multicapas, formado por monocapas de titanio depositadas sobre silicio para estudiar el efecto del campo magnético en la relación átomos e interfases sustrato película.

Tabla 4.1. Grupos de multicapas de TiN/Ti según su propósito

Grupo	Objetivo	Substrato
C-n	Mejorar la resistencia a la corrosión.	Inox 304
CP-n	Comparar multicapas polarizadas con aterrizadas.	Inox 304
D-n	Estudio de desgaste en multicapas gruesas.	H13
n-lb-M	Estudio del desgaste y la corrosión en función del campo magnético o del periodo de la multicapa.	H13

n : número de bicapas o periodos, M: valor de la corriente en la bobina en A.

4.3.1 Grupos Cn y CPn, multicapas, resistentes a la corrosión.

Se depositaron multicapas con periodos para el Ti y el nitruro de titanio con duración como la que se muestra en la figura 4.4. La capa de Ti fue más gruesa que la de TiN con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión aún si se disminuye la dureza, como se describirá en el siguiente capítulo de resultados para capas gruesas, para las condiciones usadas, la tasa de depósito del Ti fue 2.5 veces la del TiN.

En general se ha observado que las multicapas con periodos menores que 100 nm tiene un incremento en la resistencia al desgaste por los efectos de refuerzo mencionados en el capítulo 2 pero simultáneamente se vuelven vulnerables a la corrosión. Por ello se depositaron multicapas formadas por bicapas relativamente gruesas de mas de una micra que actuaran como protectoras de la corrosión y la última capa de TiN se depósito por 45 minutos (para todas las muestras C-n y CP-n) para obtener una capa exterior gruesa con mayor dureza. A estas multicapas se le midió la resistencia a la corrosión en función del número de periodos. Además de las muestras descritas en la figura 4.4 se depositaron las multicapas C05 y C07 con cinco y siete bicapas respectivamente.

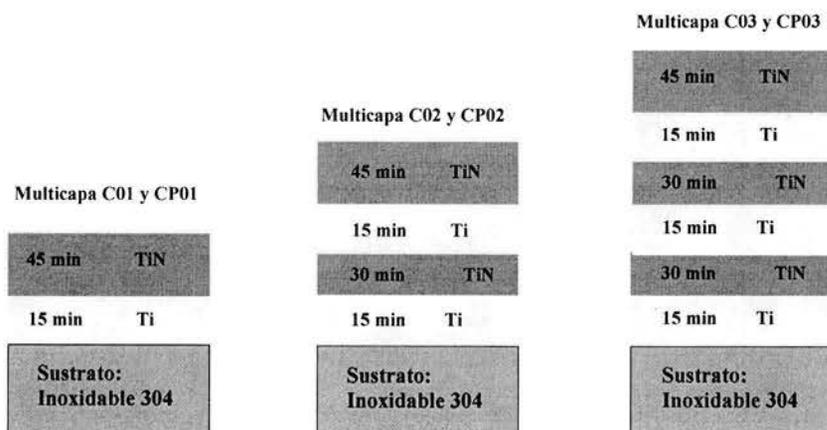


Figura 4.4. Diseño de multicapas para medición de la corrosión en función del número de bicapas.

En el caso de las multicapas del grupo CP-n se depositaron con las mismas condiciones y criterios que las del grupo C-n descrito anteriormente pero en este caso en lugar de aterrizar el sustrato se polarizó con un voltaje de $-100V$.

Tabla 4.2. Parámetros de depósito de capas de los grupos C-n y CP-n.

Capa individual	Ti	TiN
Presión de trabajo	4mTorr	4mTorr
Flujo de gas (sccm)	9.3 (Ar)	5.6 (N ₂) + 4(Ar)
Corriente (A)	0.60	0.60
Voltaje (V)	250	390
Densidad de potencia (W/cm ²)	3.48	4.14

4.3.2 Grupo D-n multicapas gruesas resistentes a la abrasión

Las multicapas con espesor de 2 micras o menos depositadas sobre aceros pueden ser severamente dañadas por desgaste abrasivo debido a que la carga se aplica en la pequeña área del tamaño de la partícula abrasiva, entonces el recubrimiento puede fallar por las fracturas que sufre la película debido a la falta de soporte del sustrato relativamente blando. Con el objetivo de combatir este fenómeno se diseñaron las multicapas con una capa externa gruesa (2.16 micras) y monocapas de Ti: 250 nm, TiN: 360nm para D03, y de Ti: 500 nm, TiN: 540nm para D06, en la figura 4.5 se muestra el diseño de varias multicapas depositadas sobre acero H13.

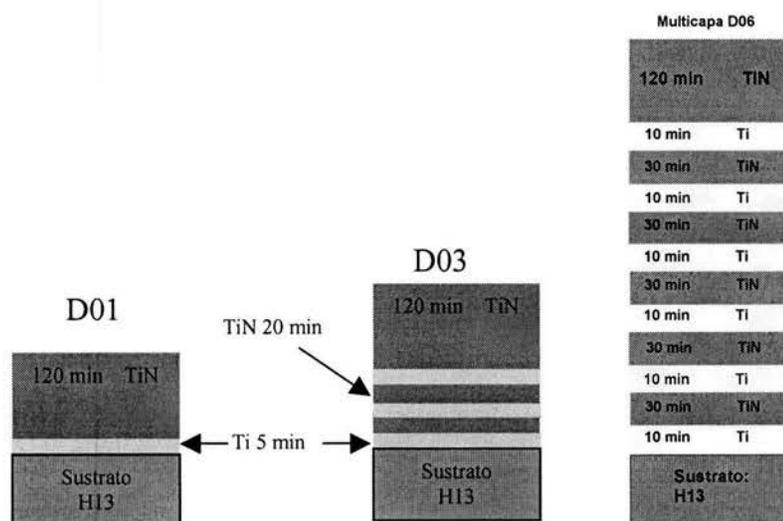


Figura 4.5. Capas gruesas resistentes al desgaste.

4.3.3 Multicapas depositadas a diferentes campos magnéticos.

Se depositaron multicapas de seis periodos con tiempo de depósito de cada monocapa de 4 min. para el titanio y de 10 min. para el TiN, para obtener un periodo de aproximadamente 360nm, los parámetros de depósito de estas multicapas se presentan en la tabla 4.3.

Se varió el campo magnético desde 0 amperios en la bobina hasta 12A. Al aumentar la corriente en la bobina se necesita aumentar ligeramente el voltaje para alcanzar el mismo valor de corriente en la descarga, como se discute en el siguiente capítulo. Estas multicapas se depositaron sobre acero H 13 y se les midió la corrosión y el desgaste.

Los parámetros comunes fueron; una presión de 2 mTorr y flujo de 4sccm de Ar para el depósito del Ti, presión de 4 mtorr y flujos de 4sccm de Ar y de 5.6 sccm de N₂ para el depósito del TiN, corriente de 0.4A para el Ti y de 0.45 A para el TiN. Los parámetros particulares para cada muestra, fueron:

I_b, corriente en la bobina en A.

V_D, voltaje de depósito en V.

Los valores de estos parámetros para cada muestra se presentan en la tabla 4.3. Con el objeto de hacer una comparación algunas multicapas de seis periodos fueron depositadas en sustratos polarizados a -100V.

4.3.4 Multicapas con diferente tamaño de periodo

Se depositaron multicapas con el campo del magnetron solo con diferentes tamaño de periodo y tiempo total estimado para obtener un espesor total similar. Se depositaron multicapas con 1, 6, y 12, periodos, muestras 1Ib0, 6Ib0 y 12Ib0 respectivamente, con los parámetros que se presentan en la tabla 4.4. Estas multicapas fueron sometidas a pruebas de resistencia a la corrosión y de desgaste. Con el objeto de comparar y conocer los límites del depósito con composición modulada, también se depositaron dos multicapas con 19 y 60 periodos con un tiempo total de depósito y espesor total diferente.

Tabla 4.3. Parámetros de depósito de las multicapas con diferentes campos magnéticos

Muestra	6Ib0	6Ib5	6Ib10	6Ib12	Ib10P
Ib (A)	0	5	10	12	10
V _D Ti-TiN	520-490	620-520	700-610	720-620	680-570

Tabla 4.4. Parámetros de depósito de las multicapas con diferentes periodos

Muestra	11b0	61b0	121b10	191b0	601b0
Voltaje Ti-TiN	410-420	405-420	670-585	510-490	510-580
Capa de Ti (min) (c/una)	5	4	2	1	0.50
Capa de TiN (min) (c/u)	120	10	5	3	1.50
Tiempo total	125	84	84	76	120

Los parámetros de depósito iguales a los descritos en 4.3.3 son, la presión y flujo de gases y la corriente de depósito, los demás parámetros incluyendo la duración del depósito de cada capa se presentan en la tabla 4.4.

4.3.5 Monocapas Ti sobre silicio.

Con el objetivo de estudiar la relación iones-átomos, la tasa de depósito y la densidad de las películas se depositaron monocapas de Ti a diferentes campos magnéticos sobre silicio con los mismos parámetros de depósito que los usados para el Ti de las multicapas de campo variable de seis periodos.

4.4 Recubrimiento de las muestras

4.4.1 Preparación de los substratos

Las muestras fueron preparadas a partir de aceros comerciales inoxidable 304 y de herramienta H13. Las muestras de inoxidable 304 para estudios de corrosión fueron cilindros de 3/8 " de diámetro por 1 cm de alto con un barreno con rosca en una de las caras planas del cilindro, se recubrió la tapa sin barrenar. Las muestras de acero H13 para mediciones de corrosión y desgaste y dureza, se hicieron con dimensiones de 3''x 1'' x 1/2'', ver figura 4.6.

Las muestras usadas en este trabajo para medición de desgaste, corrosión, dureza o para ser recubiertas fueron desbastadas con lija de agua números 250, 400, 600, 1500 y 2000. Posteriormente fueron pulidas con pasta de diamante de 1 y 0.5 micras.

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 isopropanol por diez minutos.

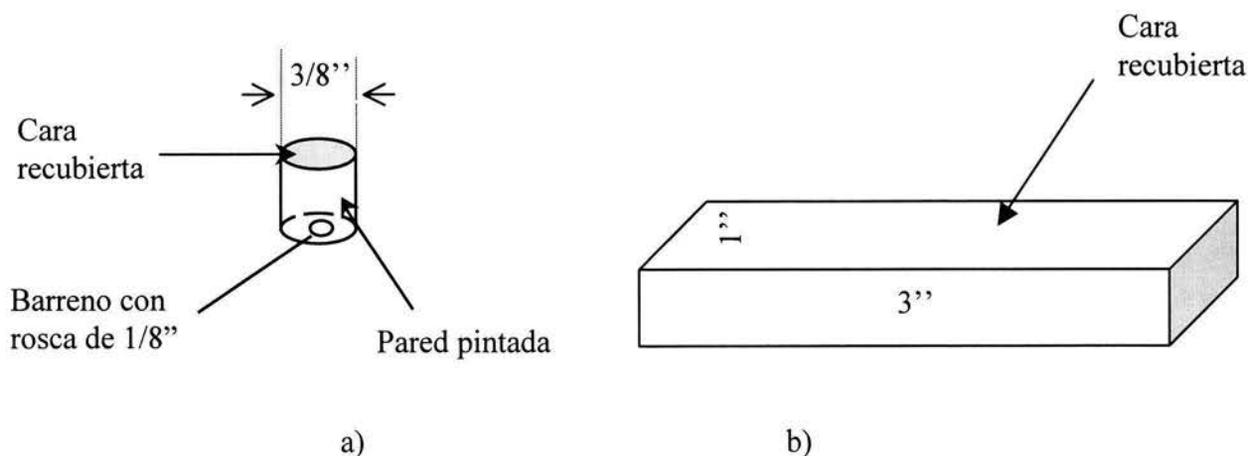


Figura 4.6. forma de las muestras usadas. a) muestra cilíndrica; b) muestra recubierta para medición desgaste, corrosión y dureza.

Para los estudios de corrosión de acero sin recubrir los sustratos fueron lijados, pulidos, posteriormente se limpiaron y se pintaron dejando descubierto sólo un disco de 0.9 cm de diámetro, lo anterior para evitar filos donde se concentre la carga y sea más severa la corrosión y en el caso de las muestras recubiertas para que además de los anterior, solo sea atacada la parte recubierta con TiN/Ti.

4.4.2 Medición de espesor recubrimientos

Se depositaron capas de titanio y TiN por separado sobre sustratos de acero para hacer medir la tasa de depósito, se registro el tiempo de duración del proceso de depósito y se colocó una lámina sobre el sustrato, 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). El espesor también se midió con el equipo de cráter por bola que se describirá en la sección 4.5.2, sin embargo, tiene resolución de sólo 100nm.

4.4.3 Depósito de las multicapas de TiN/Ti

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 6×10^{-6} Torr o

menor. Las muestras se calientan hasta que alcanzan los 400 a 450 °C. Entonces se cierra el obturador, se introduce argón a la cámara hasta alcanzar una presión de 4 mTorr, enseguida se enciende el plasma, donde está el blanco, el gas se ioniza y los iones positivos se aceleran hacia el blanco, chocando con su superficie y produciendo la expulsión de sus átomos y electrones, formando una corriente de espurreo de 0.2 a 0.4 A. Los primeros 3 a 5 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 o por el envenenamiento con nitrógeno. Enseguida, 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 introduce el nitrógeno e iniciar el depósito del TiN. El argón continúa funcionando como gas de trabajo y el nitrógeno funciona como gas reactivo. 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 fue de 58.3% nitrógeno y 41.6% argón (5.6 sccm de N₂ y 4sccm de Ar). La cual se obtuvo a través de mediciones de composición de diferentes muestras depositadas a flujos de nitrógeno entre 5.2 y 6.0 sccm variándolo cada 0.1 sccm. Después de depositar el espesor de TiN deseado se interrumpe el flujo de Ar sin apagar el plasma, y se inicia de nuevo el depósito de Ti, de esta forma se logró obtener multicapas con cambio gradual de composición en la interfase TiN→Ti y Ti→TiN.

4.5 Medición del desgaste

4.5.1 Medición del desgaste abrasivo

La medición del desgaste abrasivo se realizó mediante un sistema de arena seca y disco metálico vulcanizado, manufacturado por el grupo de tribología de la SEPI-ESIME del Instituto Politécnico Nacional de acuerdo a la norma ASTM G-65-87 [7]. Este equipo está concebido para medir desgaste en materiales en bulto, por ello, para que fuera capaz de hacer mediciones en películas delgadas se acondicionó y se le agregó un contrapeso como se muestra en la figura 4.7. Con el uso del contrapeso se pudieron aplicar cargas muchas menores a la superficie de la probeta recubierta. Como abrasivo, se usó arena sílica 50/70, con un flujo del abrasivo de entre 250gr/min y 350gr/min. La dureza de la arena estuvo entre 1100 y 1400 HV. Se usó una carga de 100g y una velocidad de 100rpm, por un total de 200 revoluciones y una rueda con diámetro de 8”.

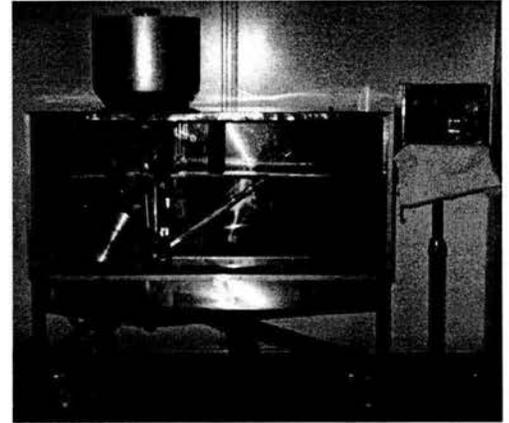
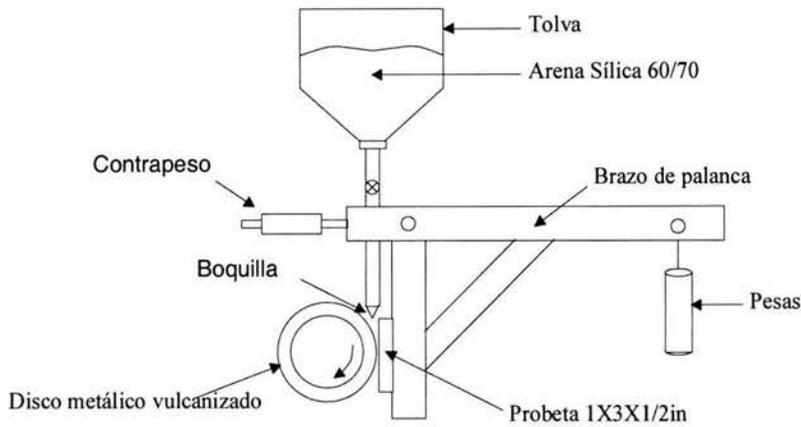


Figura 4.7. Diagrama y fotografía del sistema de arena seca y disco metálico vulcanizado para medición del desgaste abrasivo, versión modificada a partir de la norma ASTM G65-87 [7].

Las muestras fueron limpiadas por ultrasonido antes y después de cada prueba con el fin de medir la pérdida de peso mediante una balanza analítica con una precisión de 0.1 mg.

4.5.2 Medición de desgaste y espesor por sistema de cráter por bola

El sistema de cráter por bola usado para medir el desgaste y el espesor se muestra esquemáticamente en la figura 4.8. La muestra es colocada en un brazo con contrapeso y se le pueden aplicar cargas de 1 a 3N.

Por la geometría del cráter o casquete realizado por la bola de radio R_b en la muestra se puede encontrar el espesor de la película y el volumen desgastado en términos de los diámetros d y D , definidos en la figura 4.8. Se tiene que el espesor del recubrimiento está dado por la relación,

$$\text{Espesor} = \sqrt{R_b^2 - \left(\frac{d}{2}\right)^2} - \sqrt{R_b^2 - \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad 4.2$$

donde R_b es el radio de la bola y D el diámetro mayor del cráter y d el diámetro menor como se muestra en la figura 4.8.

La altura h del casquete o profundidad del cráter es

$$h = R_b - \sqrt{R_b^2 - (D/2)^2}$$

4.3

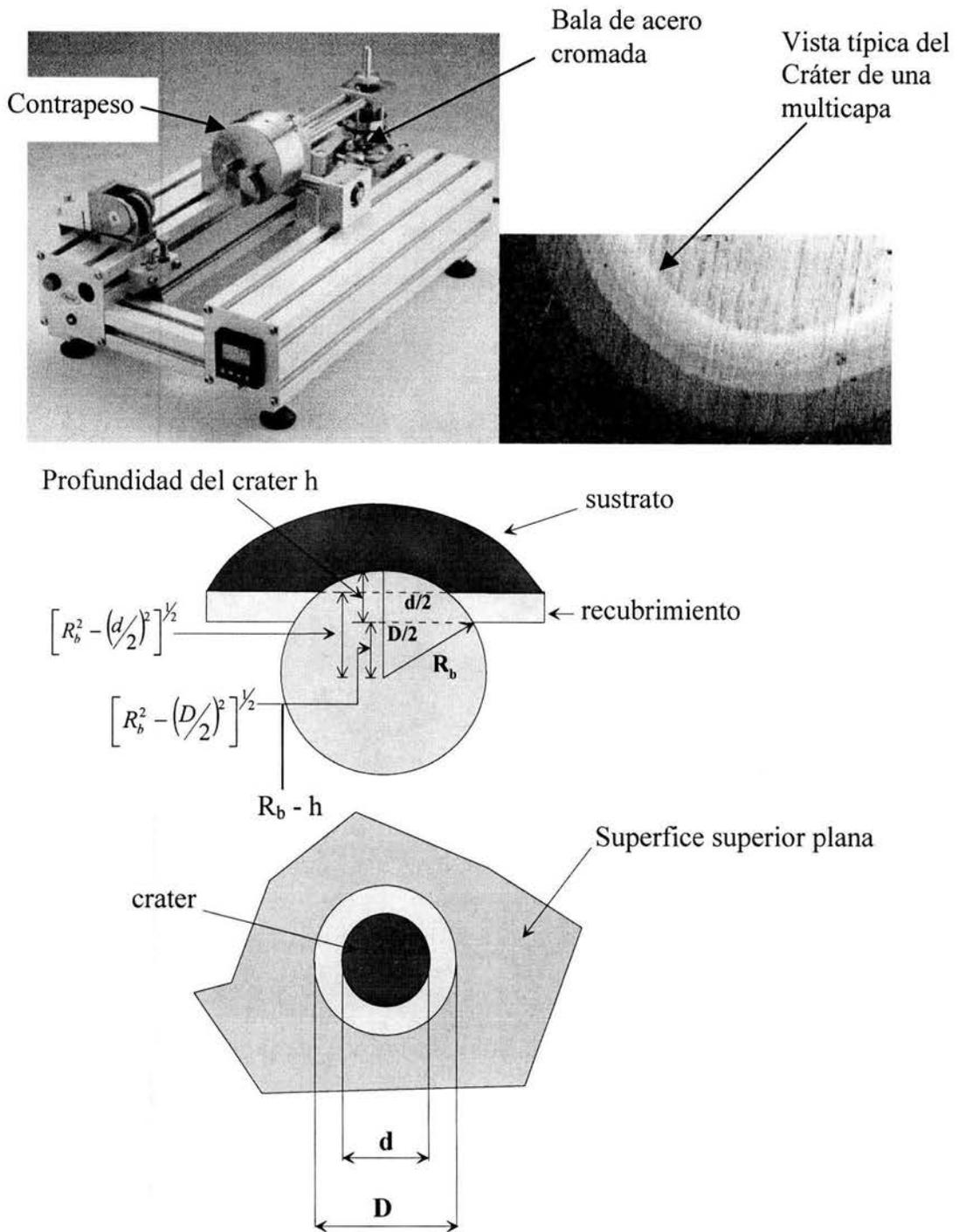


Figura 4.8. Diagrama del sistema cráter por bola para medición del desgaste

Para el caso de la esfera usada en este trabajo con diámetro de 3 cm se tiene que

$$h = 1.5\text{cm} - \sqrt{2.25\text{cm}^2 - (D/2)^2} \quad 4.4$$

El volumen desgastado o volumen del casquete se calcula con la ecuación del volumen desgastado en función de la altura h del casquete y el radio de la esfera mediante

$$V_c = \frac{1}{3}\pi h^2 (3R_b - h) \quad 4.5$$

las variables se definen en la figura 4.4, los diámetros D y d de los círculos del cráter se midieron con el microscopio del durómetro.

4.6 Medición de la Microdureza

La microdureza se midió mediante un microdurómetro Shimadzu 341-64278 con capacidad para aplicar cargas de 1, 5, 10, 25, 50 y 100 gramos, las cargas aplicadas fueron de 5, 10, 25 y 50 gramos durante 30 segundos. El valor de la microdureza Vickers 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 del diagonal.

4.7 Medición de la corrosión

4.7.1 Montaje de las muestras en la celda de corrosión

Las muestras a las que se les midió corrosión se montaron en el electrodo de trabajo como se presenta en la figura 4.9. Cabe mencionar que en esta tesis se añadió el uso de los dos empaques o arosellos de goma para evitar filtraciones del electrolito hacia el tornillo de acero inoxidable que sujeta las muestras.

Las mediciones de la tendencia a la corrosión de las muestras metálicas y las recubiertas con TiN/Ti se realizaron en una solución de NaCl 0.5 M, que se prepara agregando 29.11 gramos de NaCl en un litro de agua destilada.

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 4.10), un electrodo auxiliar de grafito para medir corriente y un electrodo de referencia

saturado de calomelanos para medir voltaje. El electrodo de calomelanos generalmente es abreviado como SCE por Saturated Calomel Electrode. Los tres electrodos se conectan al potencióstato que actúa como fuente de poder variable y como multímetro como se muestra en la figura 4.10.

Para obtener una concentración constante de oxígeno en la solución se puede burbujear aire en el electrolito mediante una de las bocas del matraz, sin embargo como en este trabajo se trato de simular un ambiente estático, se expuso la solución al aire sin producir burbujeo.

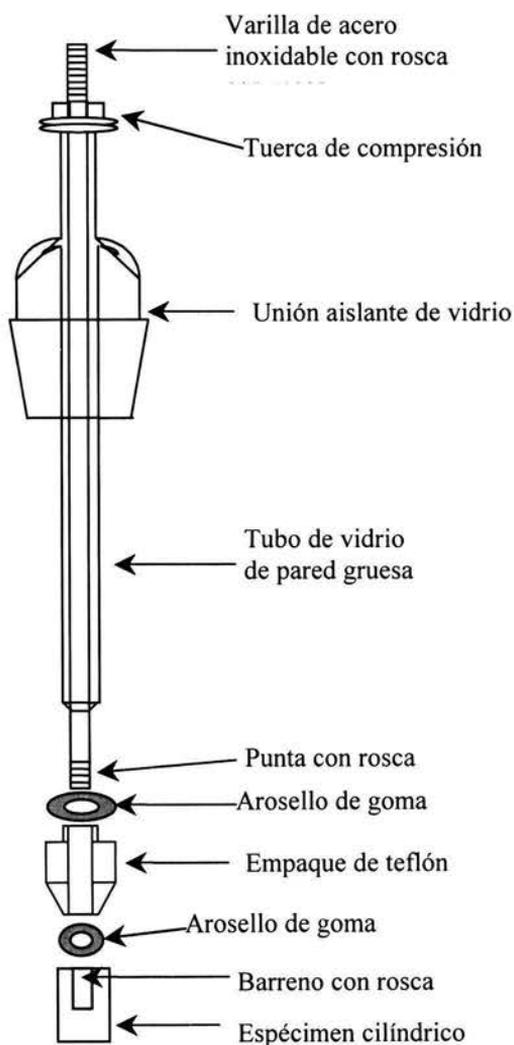
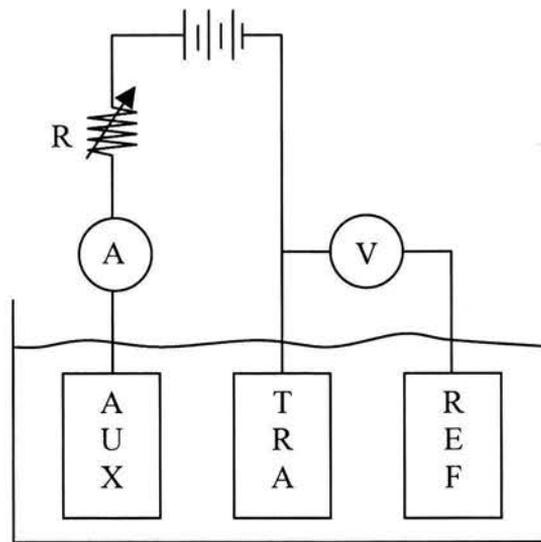


Figura 4.9. Forma de montar las muestras en el electrodo de trabajo para los estudios de corrosión, en este trabajo se añadió el uso de los empaques.



AUX: electrodo auxiliar de grafito.
 TRA: electrodo de trabajo, muestra.
 REF: electrodo de referencia, SCE.

Figura 4.10. Diagrama de la forma de medir la corriente y el voltaje mediante el potenciostato-galvanostato, con tres electrodos.

4.7.2 Medición del potencial de corrosión

Mediante el potenciostato-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, así 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.

4.7.3 Obtención de las curvas de polarización

Mediante el equipo potenciostato-galvanostato (PG) se aplicó a las muestras un voltaje de ± 1300 mV a ± 1000 mV alrededor del potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 10

mV/min. La corriente establecida en la celda de corrosión fue medida por el P-G y la información fue enviada a una computadora mediante una interfase RS 232. Con estos datos se realizó la grafica del potencial aplicado contra el logaritmo de la densidad de corriente en $\mu\text{A}/\text{cm}$, a fin de conocer el valor de i_{corr} a través del método de extrapolación de Tafel y calcular la tasa de corrosión. En el caso de las multicapas más resistentes a la corrosión debido a las bajas corrientes que se presentaron para potenciales cercanos a E_{corr} la corriente se midió mediante un picoamperímetro.

4.8 Análisis de composición y superficial de las multicapas

4.8.1 Estudio de la topografía de los recubrimientos

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 desgastadas para estudiar la huella de desgaste.

4.8.2 Análisis de composición de multicapas de TiN/Ti por bombardeo con iones

El análisis de materiales por el bombardeo con iones (partículas alfa, deuterio, protones, etc) con energía de algunos MeV/uam producidos por un acelerador son técnicas bien establecidas desde hace mas de 20 años. Sus aplicaciones, han sido ampliamente reportadas en artículos científicos en la literatura, en especial en la revista "Nuclear Instruments and Methods in Physics Reaserch B". Estas técnicas en el idioma ingles se les denomina: "Ion Beam Análisis (IBA)" y en el idioma español se les puede llamar: "Técnicas de Análisis de Origen Nuclear (TAON)".

Un diagrama esquemático de un experimento típico donde se usan las TAON se muestra en la figura 4.11. De estas mediciones se pueden analizar el material bombardeado, es decir, se pueden identificar los átomos constituyentes de la muestra y el perfil de su concentración. Existen diferentes sensores para detectar y medir la energía originada por el bombardeo de un material con iones

Como resultado de la colisión de los iones incidentes con los átomos de la muestra bombardeada se generan diferentes fenómenos; según el que se utilice para el análisis del material, da origen a la denominación de la TAON. A continuación se resumen las TAON más importantes:

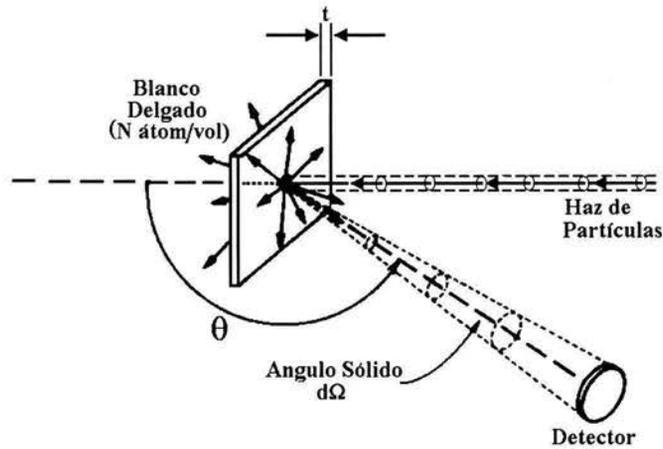


Figura 4.11. Diagrama de un experimento típico con un acelerador, cuando el blanco es delgado (película). Este esquema también es aplicable cuando el blanco es un sustrato (blanco grueso). El resultado del experimento genera un espectro de energía de las partículas originadas por el bombardeo de la muestra .

1. Dispersión elástica de los iones por los núcleos de los átomos de la muestra. Las siglas en inglés son: BS, RBS, cuyos significados son: Backscattering, y Rutherford Backscattering debido a que con esta técnica las partículas son medidas a ángulos grandes respecto a la dirección de incidencia. En el caso de RBS la sección de colisión es descrita por la llamada sección transversal de Rutherford. La técnica RBS tradicionalmente se usa para la caracterización de películas delgadas de elementos pesados (Au, Pb, Fe, Ti, Cu, etc) en matrices de elementos ligeros (C, Si, etc).
2. Reacciones Nucleares (RN). Estas ocurren principalmente si los iones son: deuterones e isótopos de Helio (masas 3 y 4) y son útiles para caracterizar películas delgadas con elementos ligeros y elementos pesados, por ejemplo: TiN, FeO, WC etc. Algunos ejemplos de RN son: $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$, $^{14}\text{N}(d, p)^{15}\text{N}$, $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$, $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$ y $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$.

Otras TAON son: Reacciones Nucleares Resonantes (RNR), Detección de Núcleos de Retroceso (ERDA), Fluorescencia de Rayos X Inducidos por Partículas Cargadas (PIXE), espectroscopia de masas (AMS), etc.,

Algunas de las propiedades de las TAON por las cuales son ampliamente usadas, son las siguientes:

1. Son técnicas de análisis no destructivas y multielementales, es decir se pueden deducir simultáneamente las concentraciones de muchos elementos de la muestra irradiada.
2. Son sensibles a la medición de los “perfiles” de las concentraciones de los elementos dentro de la muestra. Se entiende por “perfil” la determinación de los átomos de la muestra en función del espesor o profundidad de la muestra medido con relación a la superficie de ésta.
3. Es una técnica cuantitativa absoluta tanto para determinar las concentraciones de los elementos y los perfiles de estos. Por lo anterior, no se requiere el uso de materiales estándares para calibración.
4. El tiempo de bombardeo de una muestra generalmente es tan solo de unos minutos (≤ 10 minutos).

El análisis de los datos generados por las TAON también son muy rápidos. Existen programas de computo que se pueden comprar y usarse en computadoras personales para analizar los datos los espectros de energía de las muestras bombardeadas. En general el análisis de los espectros de las muestras es rápido (algunos minutos), por lo que se pueden analizar un gran volumen de muestras.

La TAON más usada para el análisis de materiales, usando aceleradores, es la conocida como “RBS” estándar, en la cual un haz de ^4He con energías del orden de 2 MeV se usa para bombardear las muestras. Esta técnica es muy útil para el análisis de películas delgadas constituida por elementos “pesados” en substratos “ligeros”. Se pueden analizar películas con espesores $\approx 2 \mu\text{m}$. Esta técnica no es aplicable para el análisis de las multicapas de TiN/Ti/acero si los espesores de las películas son mayores de $2 \mu\text{m}$ (como era el caso de algunas multicapas gruesas de este trabajo) y además son poco sensibles para determinar el nitrógeno en las películas de TiN.

El Acelerador Van de Graff de 5.5 MV del Instituto de Física [8] fue usado para medir los perfiles de las concentraciones de Ti y N. Después de discernir sobre que TAON era la mas adecuada para analizar las multicapas de TiN/Ti, se optó por usar un haz de $^2\text{H}^+$ con energía de 1400 keV. La potencia de frenamiento de los iones de $^2\text{H}^+$ es mucho menor comparado con los iones de ^4He , por lo que tienen una mayor penetración en el blanco y pueden analizarse muestras hasta unos $20 \mu\text{m}$ de profundidad. Además de colisiones elásticas con los núcleos de la muestra, pueden ocurrir algunas reacciones nucleares con valor Q positivo, tales como $^{14}\text{N}(d, \alpha_i) ^{12}\text{C}$ and $^{14}\text{N}(d, p_i) ^{15}\text{N}$, lo cual produce picos de partículas α_i y p_i de mucha más energía en relación con los

iones retrodispersados elásticamente. Se usó un detector de barrera superficial de 1000 μm , equipado con electrónica estándar, el cual se puso a un ángulo $\theta = 150^\circ$ para medir el espectro de energías de las partículas que se producen al bombardear las muestras. En estos experimentos no se usó una película delgada entre el detector y la muestra de tal forma que el espectro de energía se distingue claramente en la región de baja energía, debido a la dispersión elástica de los iones de $^2\text{H}^+$ dispersados (región RBS) por los núcleos de la muestra y en la región de alta energía se genera por partículas generadas por RN del deuterio con núcleos de nitrógeno.

Si el espesor t de la película se ha medido con un perfilómetro u otro medio se puede obtener la densidad (N) real de las películas.

En este trabajo se utilizaron los programas de cómputo WINDF [9] y SIMNRA [10] para simular los espectros obtenidos experimentalmente para encontrar el perfil del Ti y N de las multicapas de TiN/Ti, así como la interfase entre las multicapas.

4.9 Estudio de la estructura y microestructura por difracción de rayos x

La estructura de los recubrimientos fue estudiada por medio de difracción de rayos en un difractómetro Siemens D500 por medio de la radiación $K\alpha$ de longitud de onda 0.15406 nm.

Los rayos x pueden dar información sobre la textura, es decir la orientación preferencial de crecimiento de los planos de los granos del material. Generalmente los materiales tienen varias orientaciones que producen picos con cierta intensidad, se puede establecer un índice de textura o de grado de orientación preferencial mediante la relación de intensidades de los picos de difracción producidos por dos planos. Se puede llamar índice de textura a la relación entre el pico con mayor intensidad y la suma de las intensidades de los demás picos, en el caso del TiN podría ser la intensidad producida por el plano (111) que es el que generalmente presenta mayor intensidad dividido por la suma de los 4 picos más altos, entonces, el índice de textura del TiN (I_{TiN}), está dado por,

$$I_{\text{tex}} = \frac{I_{1(hkl)}}{\sum_{n=1}^4 I_{n(hkl)}} \quad 4.6$$

donde $I_{1(hkl)}$ es la intensidad del pico con mayor intensidad difractado por el plano hkl ; $I_{n(hkl)}$, $n=1,2,3,4$; es la intensidad de los picos con primera segunda tercera y cuarta mayor intensidad producidos por los respectivos planos hkl .

Mediante un difractograma como el de la figura 4.12 se puede obtener 2θ y mediante la ley de Bragg calcular la distancia interplanar d y por la geometría de la estructura conocer el parámetro de red a_0 . Con el ancho de los picos también se puede obtener información del tamaño promedio de los granos t del material a través de la ecuación de Sherer [9],

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad 4.7$$

$$B = \sqrt{B_M^2 - B_R^2} \quad 4.8$$

donde B_M es el ancho del pico de difracción a la mitad del máximo, B_R es el ancho o resolución del aparato usado, θ es el ángulo de difracción tomado en el máximo del pico y λ es la longitud de onda difractómetro. En los recubrimientos de TiN existen formaciones llamadas columnas que pueden estar formadas por varios granos y que al ser observadas en la sección transversal por un microscopio electrónico de barrido pueden dar la idea equivocada de que el ancho de esas columnas es el tamaño de grano, aunque sí podría darse el caso de que una columna este formada por un solo grano [7].

El tamaño promedio de los granos de las películas de Ti y TiN en las multicapas, se calcularon con la ecuación 4.9, donde se muestra un difractograma obtenido de una multicapa de 7 bicapas TiN-Ti, con una cierta orientación preferencial en el plano (111) para el TiN y en el plano (002) para el Ti.

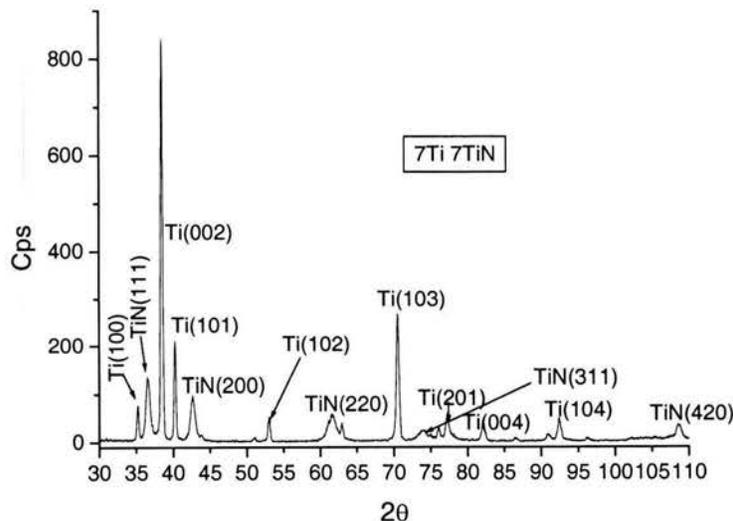


Figura 4.12. Difractograma (intensidad en cps vs ángulo 2θ) de una multicapa de TiN/Ti, con siete capas de cada material y con los índices de Miller de los planos que causaron los respectivos picos de difracción.

REFERENCIAS

1. E. Camps, R. Ondarza y G. Anguiano, *Programa de computo para el diagnóstico de plasmas con sondas eléctricas*, Revista Mexicana de Física, 38-5 pp. 825-825, (1992).
1. Hedenqvist P., M. Bromark, M. Olsson, S. Hogmark and E. Bergmann, *Mechanical and tribological characterization of low-temperature deposited PVD TiN coatings*, Surf. and Coat. Technol., No. 63, pp. 115-122, (1994).
2. Hibbs M. K., B. O. Johansson, J. E. Sundgreen and U. Helmersson, *Effects of substrate temperature and substrate material on the structure of reactively sputtered TiN films*, Thin Solid Films, Vol. 122, pp. 115-129, (1984).
3. L. Combadiere, J. Matchet, *Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. I. Influence of the substrate temperature on structure, composition and morphology of the films*, Surf. and Coat. Technol., 88 pp. 17-27, (1996).
4. L. Combadiere, J. Matchet, *Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. II. Influence of the substrate temperature on the mechanical properties of the films*, Surf. and Coat. Technol., 88 pp.28-37(1996).
5. P.J. Kelly, R.D. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*, Vacuum, 56, pp.159-172, (2000).
6. B. Window, *Removing the energetic neutral problem in sputtering*, J. Vac. Sci. Technol. A 11(4), Jul/Aug, pp. 1522-1527, (1993).
7. M. Vite, J. Aguilar, J. N. Carrillo, J. L. de la Luz y M. Flores, *Calibración de una Máquina Tribológica para Pruebas de Desgaste abrasivo*, Memorias del XV Congreso de la Sociedad Mexicana de Instrumentación, Guadalajara, (2000).
8. E. Andrade, *Ion beam analysis at the University of Mexico*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B57, pp. 802-805 (1991).
9. N.P. Barradas, C. Jeynes and R.P. Webb, Appl. Phys. Lett. 71 p. 291(1997).
10. M. Mayer. *SIMNRA User Guide*. Technical Report IPP 9/113. Max Plank Institut Fur Plasmaphysik, Garching, Germany.
11. B. D. Cullity *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Mass. (1956).

CAPITULO V

5. RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados de la modificación del campo magnético realizado con la bobina concéntrica al magnetrón y las mediciones que se hicieron al plasma para diferentes configuraciones del campo magnético. Asimismo se presentan los resultados del depósito de las multicapas, de los estudios de desgaste, corrosión y dureza, y de los análisis de composición y estructura. Las caracterizaciones presentadas, a menos que se diga lo contrario son para la zona central del sustrato.

Se describen los resultados de los siguientes grupos de muestras:

- Un grupo de películas monolíticas de Ti depositadas sobre obleas de silicio con corrientes en la bobina entre 0 y 15 A, usadas para calcular la relación iones/átomos, la energía por átomo depositado y para medir la rugosidad.
- El grupo de muestras n-Ib-M (donde n es el número de periodos o bicapas y M la corriente en la bobina) depositadas a tiempos iguales para cada bicapa, con un total de seis bicapas TiN/Ti con sustratos aterrizados y con corrientes en la bobina entre 0 y 12 A, depositados con corriente del plasma de 0.4 A.
- El grupo de muestras n-Ib-0 con diferentes número y tamaño de periodos y depositadas con el magnetrón solo.
- El grupo de muestras gruesas depositadas sobre acero inoxidable 304, con números de periodos entre 1 y 7 y depositadas con sustratos aterrizados (C-n) y polarizados (CP-n) para pruebas de resistencia a la corrosión.
- El grupo de multicapas gruesas D-n depositadas sobre acero H-13, con sustratos polarizados y con diferentes números de periodos para pruebas de resistencia al desgaste.
- Monocapas de TiN depositadas con corrientes en la bobina de 0 y 15 A.

5.1 Campo magnético del magnetrón solo y con la bobina

5.1.1 Componente z del campo magnético

En la figura 5.1a se presenta la componente B_z , (dirección perpendicular a la superficie del blanco) del campo magnético producido por el magnetrón sólo y en las

figuras 5.1b a 5.1d con la contribución de la bobina externa en función de la corriente de ésta, de la distancia radial r y de la distancia de separación al blanco z . Donde $z = 0$ es la superficie del blanco, y $r = 0$ es el centro. Los valores positivos de B_z indican que el campo magnético sale del blanco y los negativos que las líneas del campo llegan al blanco.

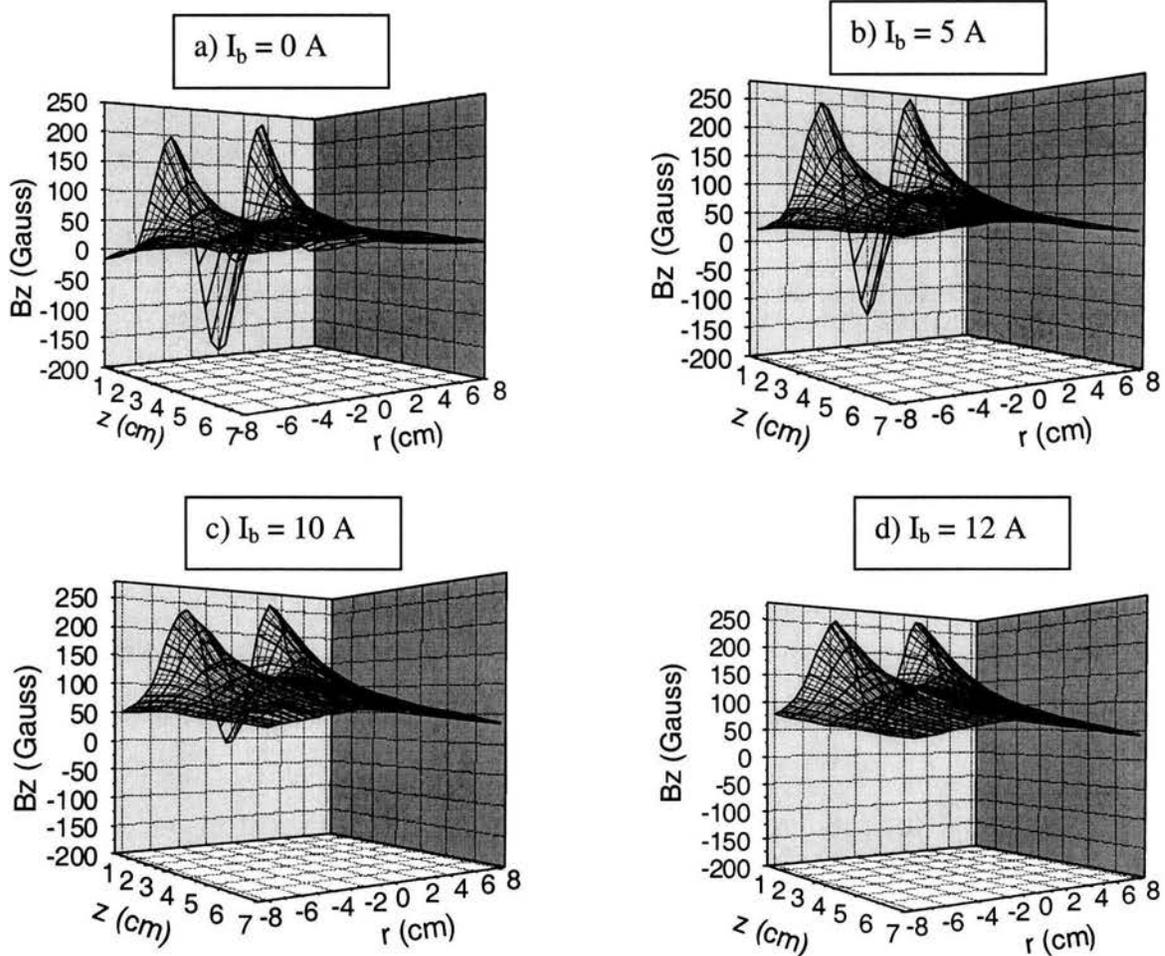


Figura 5.1. Componente B_z del campo magnético producido por el magnetrón solo y con diferentes corrientes en la bobina I_b , en función de la distancia al blanco z y de la distancia radial, siendo $r = 0$ el centro del magnetrón y $z = 0$ su superficie.

En la figura 5.1b, se presenta el campo magnético resultante para una corriente de 5 A en la bobina, se puede observar que la componente B_z , en el centro del blanco, disminuye de 180 a 150 G respecto del campo para $I_b = 0$, mientras que para las zonas laterales aumenta de 200 a 250G, para z cercana a cero. A medida que se sigue aumentando la

corriente en la bobina, el campo magnético B_z en la parte central del magnetrón casi se elimina. Para 10 A, B_z es prácticamente cero, en el centro del blanco, ver figura 5.1c. En las zonas laterales, B_z disminuye a aproximadamente 240 G al pasar de 5 a 10 A. Para $I_b = 12$ A, la zona central del magnetrón ya no tiene líneas del campo entrando en la superficie del blanco y todos los valores B_z para esa zona son positivos y superiores a 50G, para las zonas laterales se tiene un ligero aumento de B_z pero es equivalente a los valores alcanzados con 5 A, ver figura 5.1d.

Debido a que el magnetrón es circular, la dirección r que parte del centro cruza el imán externo a izquierda y derecha, por ello, en la gráfica 5.1 ($I_b = 0$) se tienen dos máximos del campo B_z en r aproximadamente de 200 G a 3.5 cm alrededor del centro. Los máximos relativos tienen valores positivos, lo que indica que las líneas de campo salen de la superficie del blanco.

Si se observa con atención la figura 5.1, se nota que el máximo positivo de la derecha es ligeramente mayor que el de la izquierda, esto puede ser debido a que las mediciones del campo magnético realizadas con el gaussímetro de efecto Hall se hicieron con el magnetrón instalado en la cámara y a su derecha estaba otro magnetrón.

Si se compara la proporción de la intensidad de la componente B_z cerca de la superficie del blanco, en el centro del magnetrón respecto a las zonas laterales, se tiene que para $I_b = 0$ el magnetrón opera como balanceado y para $I_b = 12$ se logró que operara fuertemente desbalanceado.

A medida que se aumenta la distancia z , el campo decae tanto para el imán central como el externo, a 5cm del blanco que fue la distancia donde se realizaron los depósitos, la componente B_z del campo se vuelve positiva en la región del centro del magnetrón y es de aproximadamente 35 Gauss, para $r = \pm 2.5$ cm y decae a izquierda y derecha a medida que se aleja de la región central, como se muestra en la figura 5.2. En $r = 0$ se incrementó el campo a medida que se aumentó la corriente en la bobina pasando de 35 a 94 G, mientras que en las zonas laterales del sitio el aumento fue menor dando como resultado una inhomogeneidad ligeramente mayor del campo magnético.

El aumento y la concentración del campo magnético en la zona central indujo un incremento del bombardeo al sustrato de iones y electrones con mayor energía como se verá mas adelante.

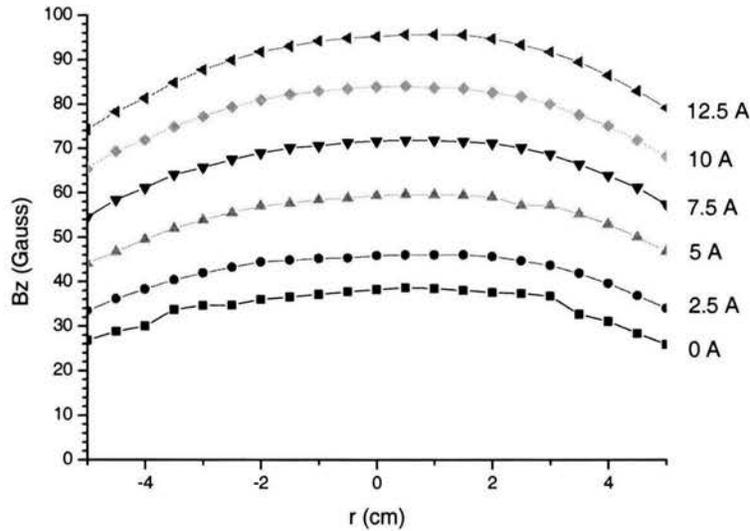


Figura 5.2. Componente B_z del campo magnético para una distancia z de 5 del blanco en función de la distancia radial y de la corriente en la bobina.

5.1.2 Componente del campo magnético paralela a la superficie del blanco

En la figura 5.3 se presenta la componente del campo paralela a la superficie del blanco producido por el magnetrón sólo (5.3a) y la suma del campo del magnetrón y el de la bobina externa en función de la corriente de ésta, de la distancia radial r y de la distancia de separación al blanco z . Se observa que el campo externo aumenta la magnitud de la componente paralela a la superficie del blanco en las zonas laterales del magnetrón ($r > 4\text{cm}$) y lo debilita en la zona central.

La componente paralela al blanco es la responsable de mantener encendido el plasma reteniendo los electrones cercanos al blanco y produciendo el movimiento de deriva en la dirección $E \times B$. El campo eléctrico E es perpendicular al blanco, por ello la componente del campo magnético B perpendicular a E y paralela al blanco es la que contribuye en el producto cruz (la velocidad es proporcional a $(E \times B)/B^2$).

Al desbalancear el magnetrón con la bobina se reduce de 4 a 2 cm el diámetro de la zona del valor máximo del campo (que produce la dona del plasma) paralela al blanco. En la zona del sustrato ($z = 5\text{ cm}$) el campo paralela no cambia significativamente al aumentar la corriente en la bobina.

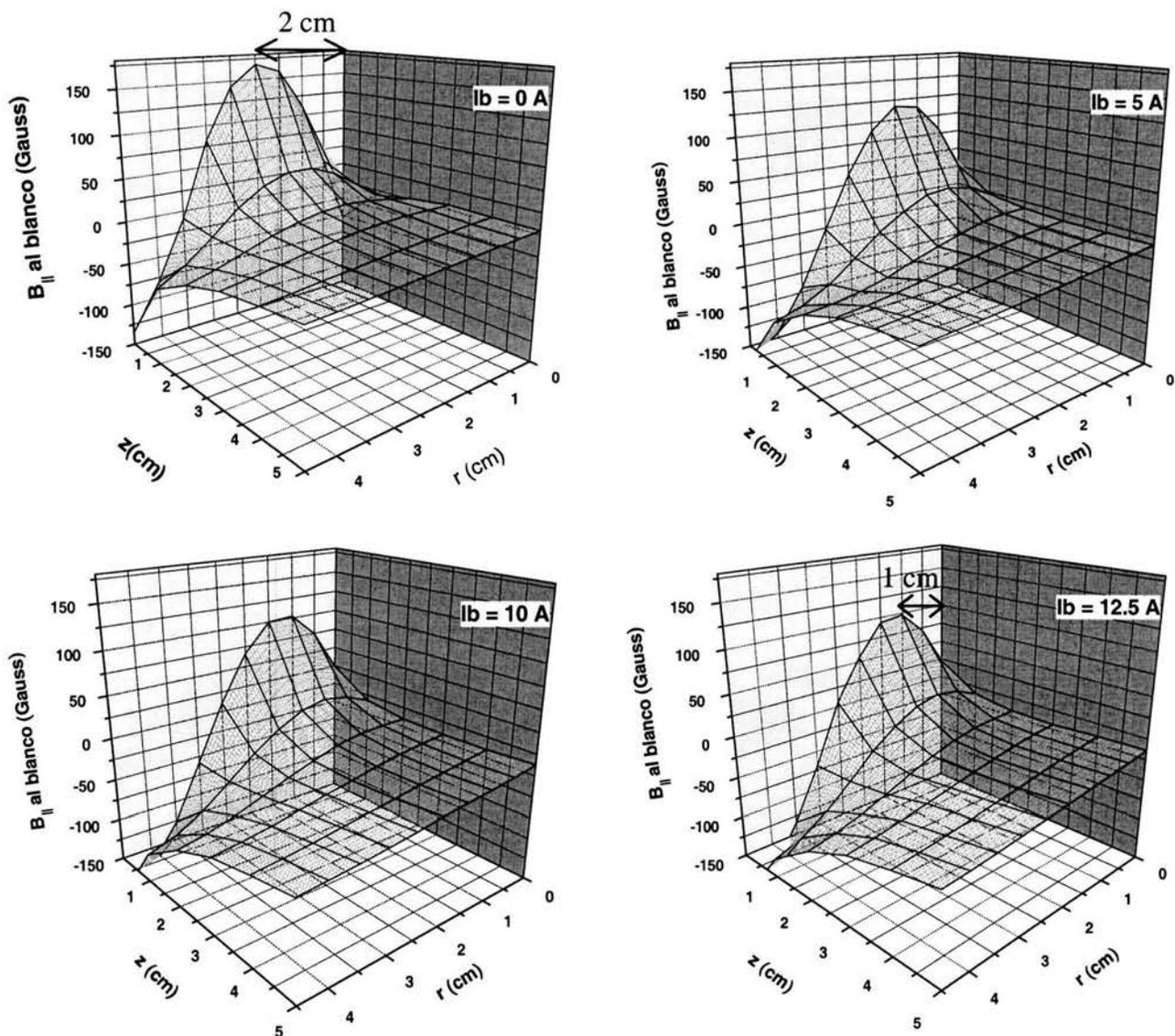


Figura 5.3. Componente del campo magnético paralela a la superficie del blanco en función de la distancia radial r , de la distancia al blanco z y de la corriente aplicada a la bobina externa.

5.2 Características del plasma

Las características del plasma fueron medidas con una sonda cilíndrica de tungsteno de 1.5 mm de diámetro y 6 mm de largo. Todas las mediciones presentadas son para plasmas de Ar y un blanco de titanio. Por ello, se pueden aplicar los resultados para las capas de Ti en las multicapas de TiN/Ti. En cuanto a los plasmas de Ar + N₂, usados para

depositar TiN, no fueron caracterizados, pero se pueden extrapolar las tendencias encontradas debido a que en este tipo de plasmas el bombardeo del sustrato está compuesto principalmente de iones de Ar [1,2].

5.2.1 Temperatura electrónica

La figura 5.4 muestra la temperatura electrónica calculada con la sonda de Langmuir y el sistema de análisis de la relación corriente-voltaje obtenida, en función de la distancia radial del blanco y de la corriente aplicada en la bobina externa, para una distancia z de 5cm. Se puede apreciar que en la dirección del centro del magnetrón se tienen las mayores temperatura electrónicas de 3.2 eV para el magnetrón solo y de 4.15 eV para una corriente en la bobina de 15 A. Para distancias radiales de más de 3cm, fuera de la zona central, la T_e decae.

Cuando se incrementa la temperatura promedio de los electrones en el plasma, se tiene un mayor número de electrones con energía suficiente para disociar moléculas de N_2 e ionizar los átomos de argón, lo cual puede aumentar la tasa de erosión, la reactividad del nitrógeno y así resultar benéfico para el crecimiento del TiN.

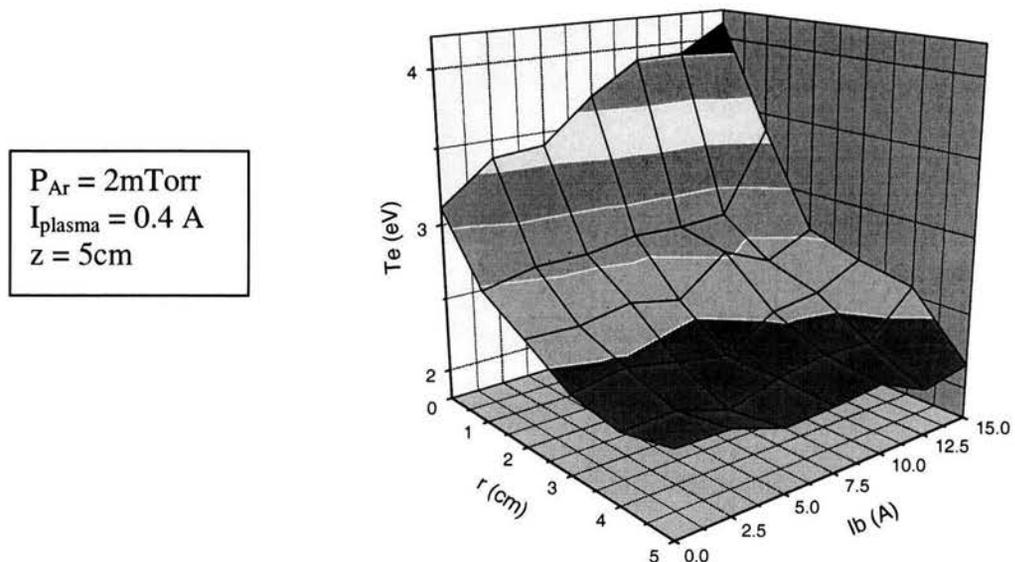


Figura 5.4. Temperatura electrónica T_e , para una distancia de 5cm del blanco ($z = 5\text{cm}$), en función de la distancia radial y de la corriente en la bobina.

5.2.2 Densidad del plasma

La densidad del plasma en función de la distancia radial del magnetrón y de la corriente aplicada en la bobina externa para una distancia z de 5 cm del blanco, se presenta en la figura 5.5. Se puede observar que la densidad cae abruptamente al alejarse de la zona central del magnetrón. Para las distancias mayores a 2 cm del centro, la densidad medida es casi constante y aumenta ligeramente con el aumento de la corriente de la bobina. Para la zona central la densidad del plasma no presenta una tendencia con la corriente en la bobina. En $r = 0$, a 2.5A la densidad sube respecto $I_b = 0$ pero luego cae en $I_b = 5$ a $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, esto se puede deber a que el funcionamiento del magnetrón es fuertemente alterado al aplicar el campo magnético externo, la componente paralela cae de 150 a 100 Gauss en la zona donde se forma la dona de mayor intensidad del plasma, como se presentó en la figura 5.3. Si bien la densidad del plasma aumenta en las zona laterales del sustrato al aumentar la corriente en la bobina, el cambio es casi insignificante.

Un problema con el uso de sondas de Langmuir es que la teoría supone que no existe un flujo neto de iones o electrones en el volumen estudiado. Una manera de confirmar la existencia de un flujo de partículas, es calcular la corriente que sería recolectada en dicha sonda por medio de la ecuación ($I_i = ensv_i$) para la corriente iónica,

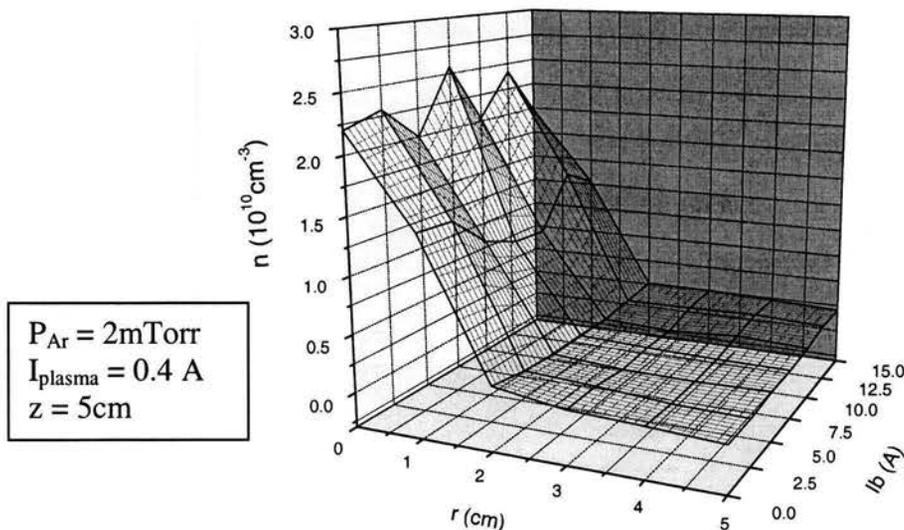


Figura 5.5. Densidad del plasma n , para una distancia z de 5cm del blanco en función del radio y de la corriente en la bobina I_b .

y compararla con el valor de la densidad de corriente medida con una sonda plana. Usando una densidad de plasma de $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, una energía de los iones de 20 eV (ver figura 5.9) para calcular su velocidad, suponiendo que los iones son de argón y el usando el área de la sonda cilíndrica de 1.5 mm de diámetro por 6 mm de largo, resulta en una corriente de aproximadamente 0.55 mA/cm^2 , mientras que, como se ve mas adelante típicamente la corriente se midió con la sonda plana está entre 1 a 2 mA/cm^2 .

5.2.3 Voltaje del plasma y voltaje flotante

La cantidad $V_p - V_f$ representa la máxima energía que pueden adquirir los iones que se dirigen desde la capa al sustrato. En la figura 5.6, se presenta $V_p - V_f$ en función de la corriente I_b aplicada a la bobina y de la distancia radial r . Para la dirección del centro del magnetrón se observa que esta cantidad es alrededor de 17 eV para el magnetrón sólo y aumenta casi linealmente con el incremento de I_b , presentando un cambio de pendiente para una I_b de 10A.

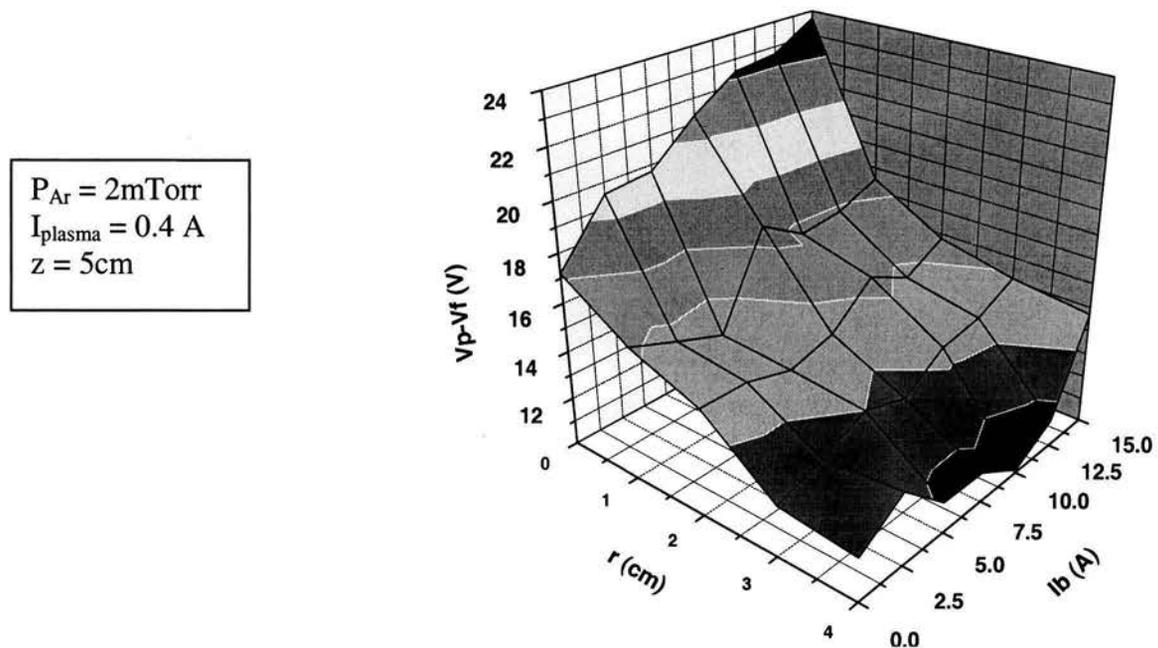


Figura 5.6. Diferencia $V_p - V_f$ en función de la distancia radial r del magnetrón y de la corriente en la bobina externa, para una distancia z del blanco de 5 cm.

5.2.4 Densidad de corriente iónica que llega al sustrato

En la figura 5.7 se muestra la densidad de corriente iónica en mA/cm^2 , medida usando una sonda plana de 4mm de diámetro, polarizada a -100V , arribando al sustrato en función de la distancia de separación z , de la distancia radial r y de la corriente aplicada en la bobina.

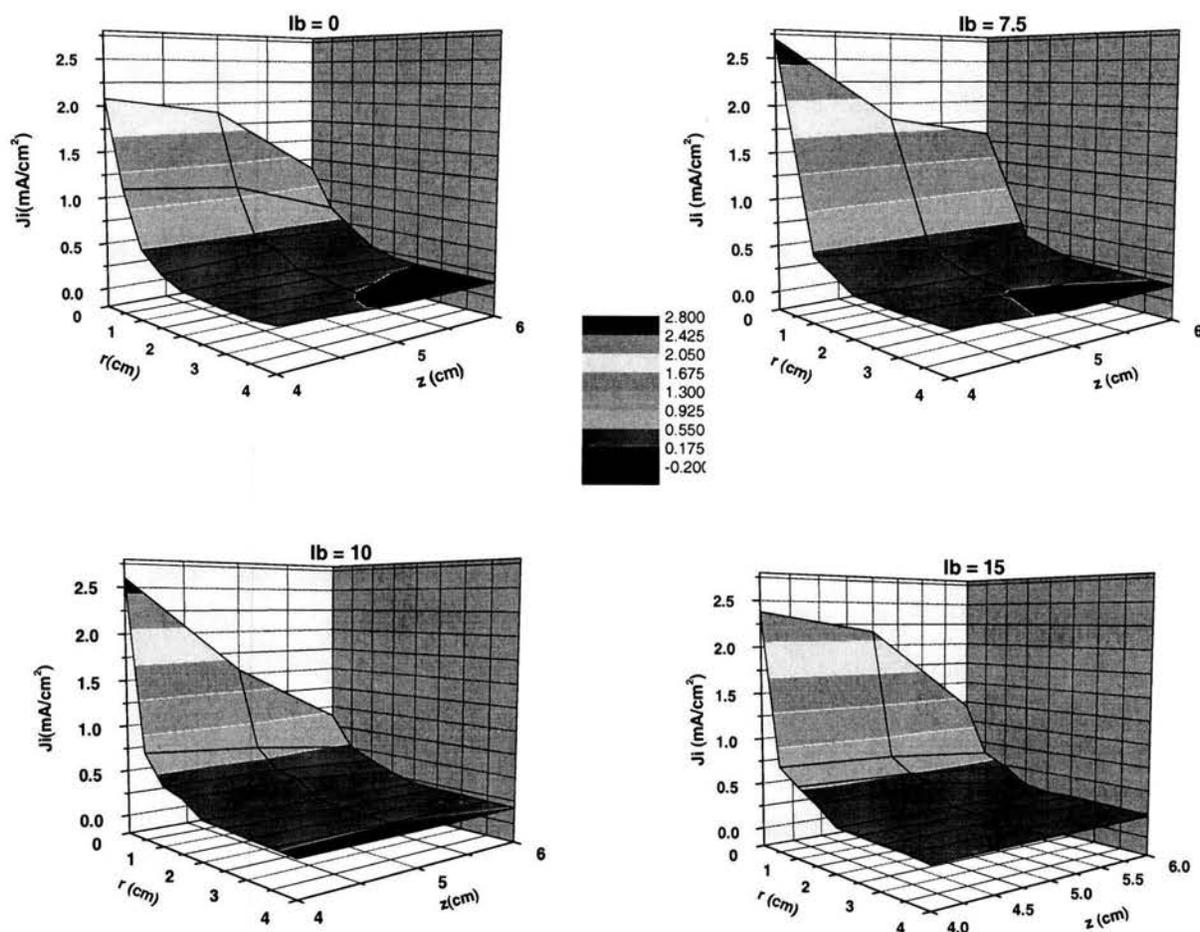


Figura 5.7. Densidad de corriente iónica que llega al sustrato en función de la distancia de separación z , de la distancia radial r y de la corriente aplicada en la bobina.

Para el magnetrón sin campo magnético adicional ($I_b = 0$) se observa que la densidad de corriente iónica decrece lentamente conforme se aumenta la distancia z al blanco y decrece fuertemente a medida que se aleja del centro del magnetrón en la dirección r . La densidad de corriente en $z = 4$ sube al incrementar la corriente a 7.5 A y

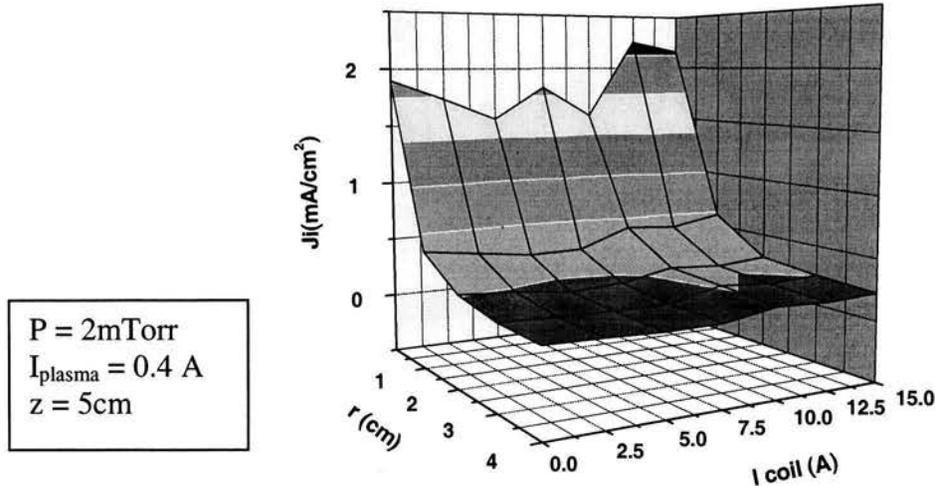


Figura 5.8. Densidad de corriente iónica arribando al sustrato en función de la distancia radial r y de la corriente aplicada en la bobina para una distancia de separación $z = 5\text{cm}$.

luego baja para una corriente de 15 A, este comportamiento se observa para $z = 5$ (ver figuras 5.7 y 5.8) pero el máximo es para $I_b = 12.5$, lo cual indica que los iones siguen trayectorias que dependen del campo y que tienen su foco en diferentes posiciones para cada corriente en la bobina.

En la figura 5.8 se presenta la densidad de corriente arribando al sustrato en función de la distancia radial r y de la corriente aplicada en la bobina para una distancia de separación $z = 5\text{ cm}$. Al aumentar la corriente en la bobina, la corriente iónica casi se mantiene constante hasta llegar a una corriente de la bobina de 12.5 A, donde alcanza el máximo valor. En la figura 5.8 se puede observar que a partir de 10 A en la bobina las zonas laterales entre $r = 1$ y $r = 4$ presentan un aumento de casi el 50% en la corriente iónica lo cual puede beneficiar el crecimiento de las películas como se explicará mas adelante. El aumento de J_i a partir de 10 A se puede atribuir al aumento del campo B_z en la zona del sustrato. Al aumentar el campo magnético en la zona del sustrato a un magnetrón desbalanceado mediante una bobina en aproximadamente 50 G se han reportado aumentos [3] de alrededor de 1.3 mA/cm^2 . En este trabajo se logró un aumento de 0.5 mA/cm^2 al incrementar en 60 G el campo en la zona del sustrato, partiendo de un magnetrón

balanceado, por ello el resultado se puede considerar en buena concordancia con la literatura. Sin embargo, en este caso, no es este aumento el que explica el mejoramiento de las propiedades de las multicapas sino el de la energía con que llegan los iones como se ve enseguida.

5.2.5 Energía de los iones que bombardean el sustrato

Como se mencionó en el capítulo 2, la energía de los iones que bombardean el sustrato es importante porque de ella depende la energía y la movilidad que tendrán los adátomos, por ello son frecuentemente estudiadas [4,6].

La figura 5.9 muestra la energía de los iones en función de la corriente aplicada a la bobina y de la distancia radial r para una región entre, 0 y 3 cm, para una distancia de separación de 5 cm del blanco. Como se observa no se tienen los datos para r entre 1.5 y 3 cm para altas corrientes en la bobina. En el caso de 15 A las mediciones, solo se pudieron hacer hasta $r = 1.5$ cm, porque fue muy difícil de medir la energía de los iones menores de 3 eV. Además de las dificultades de medir señales débiles, esto se puede deber al ángulo oblicuo al que llegan los iones para $r > 1.5$ cm.

Para el centro del magnetrón la energía de los iones es mayor conforme se aumenta el campo magnético al subir la corriente en la bobina. Al aumentar la distancia del centro, la E_i cae en forma lineal para el magnetrón sólo y en forma casi lineal para plasmas con I_b mayores.

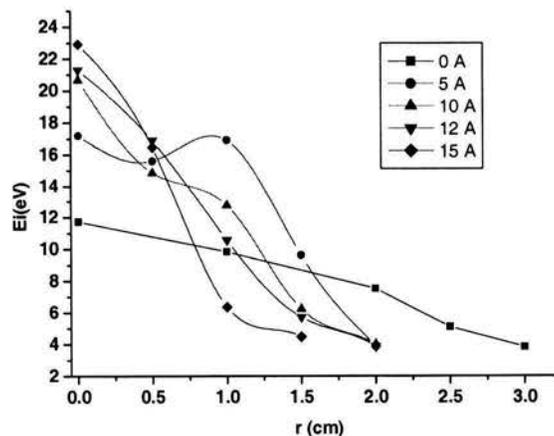


Figura 5.9. Energía de los iones en función de la corriente aplicada a la bobina y de la distancia radial r para una distancia del blanco de 5 cm.

Sin embargo la pendiente de la curva es mayor a medida que se aumenta la corriente en la bobina debido al confinamiento del plasma. El aumento en la energía de los iones del centro del magnetrón puede tener dos orígenes. El primero tiene que ver con el aumento de voltaje que se tiene que efectuar para mantener la misma corriente en el plasma al alterar el funcionamiento del magnetrón con altas corriente en la bobina que a su vez aumenta el potencial del plasma. Una segunda y probablemente la más importante causa, es la focalización del flujo de los electrones más energéticos del plasma hacia el sustrato, por efectos de B_z en $z = 5$, que como se mostró en las figuras 5.1 y 5.2 aumenta más de dos veces y se concentra en el centro al aumentar la corriente en la bobina, los iones siguen a los electrones por atracción coulombiana.

En la figura 5.10 se presenta una comparación entre las energías de los iones medidas con el detector de iones y las medidas con la sonda cilíndrica de Langmuir a través de la diferencia entre el voltaje del plasma V_P y el voltaje flotante V_F ; se puede notar que aunque las dos curvas tienen tendencias similares, para el magnetrón solo y también para bajas corrientes en la bobina se tiene una diferencia considerable entre ambas cantidades y a medida que se incrementa la corriente en la bobina ambas curvas convergen a hacia un valor similar para una corriente en la bobina de 15 A.

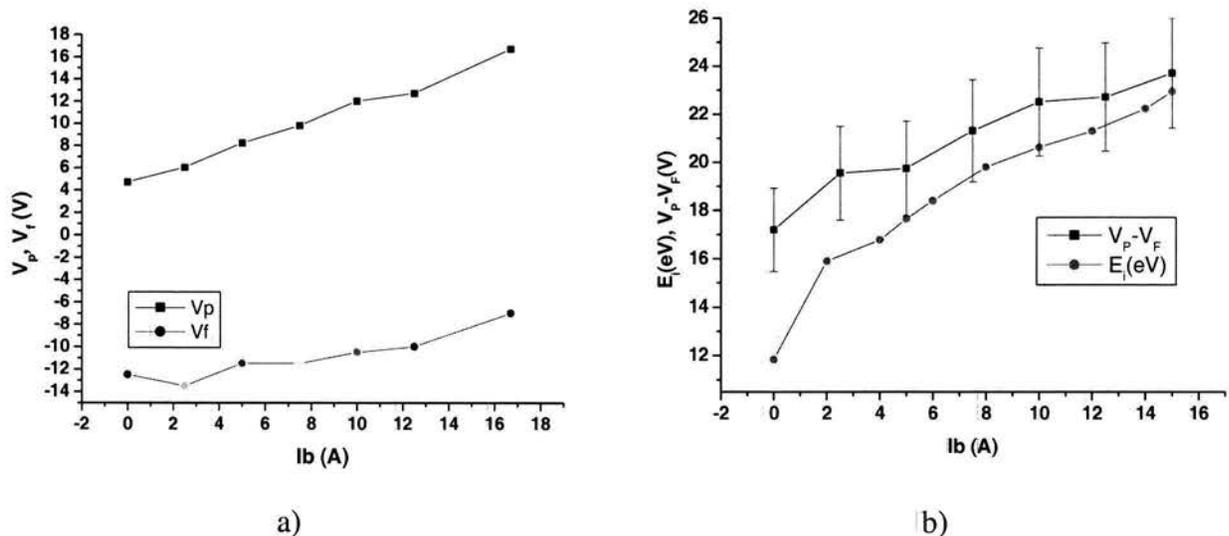


Figura 5.10. a) Voltaje del plasma y voltaje flotante como función de la corriente en la bobina para el centro del sustrato. b) Comparación entre la energía de los iones medida con el detector de iones y la diferencia $V_P - V_F$ calculada de las características del plasma.

El hecho de que la energía de los iones, medida con el detector de iones, sea menor que $V_p - V_f$, se debe a que está aterrizado y no asume el potencial de un cuerpo flotado eléctricamente. El potencial flotante es negativo y tiende a cero al aumentar la corriente I_b . Además debe tomarse en cuenta los márgenes de error de las mediciones en plasmas. La diferencia en la energía medida se puede deber a que en el espurreo magnetrón se tiene direccionalidad en el flujo de los iones, lo cual no es considerado en la teoría del sistema de análisis de las características corriente-voltaje de la sonda.

5.2.6 Efecto de la corriente aplicada a la bobina en la configuración del plasma.

Un efecto destacado de la aplicación del campo magnético adicional de la bobina es la focalización de la luminosidad del plasma que se muestra en la figura 5.11, donde se puede observar que de una columna luminosa del plasma de aproximadamente 4 cm de ancho se reduce a una columna luminosa de menos de 2cm de ancho al pasar de 0 a 15 A, en la bobina. Un efecto semejante al cambio del máximo de la componente paralela del campo magnético (ver figura 5.3) que pasa de 2 cm a 1 cm alrededor del centro al aumentar la corriente en la bobina. Sin embargo, no puede hablarse de una focalización del plasma en la región del sustrato como un todo, puesto que la densidad n medida no lo muestra así, sino de una concentración de los iones y electrones más energéticos, que favorecen las reacciones en el plasma que causan luminiscencia.

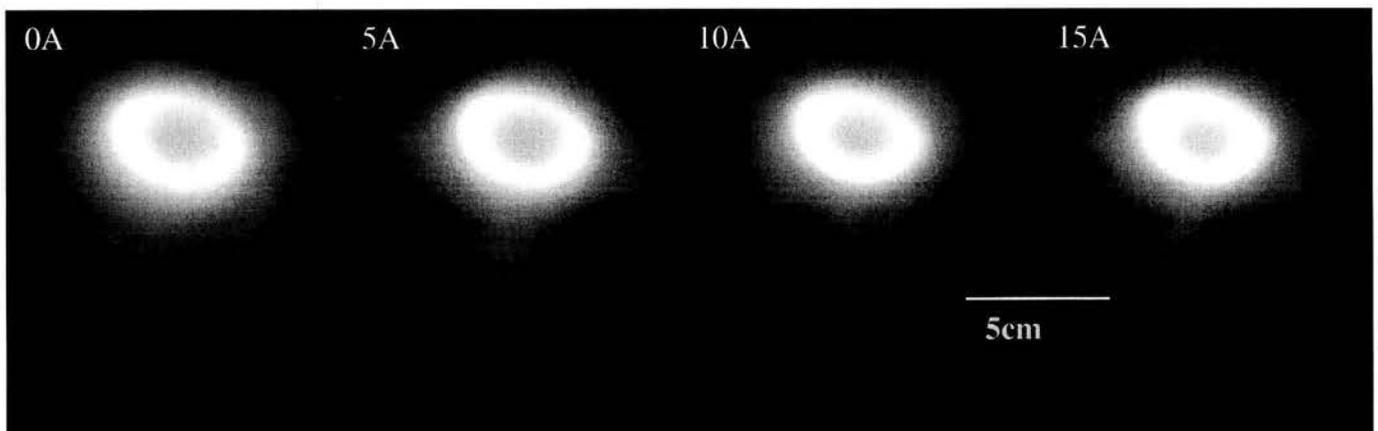


Figura 5.11. Fotografías del plasma en función de la corriente aplicada a la bobina visto por debajo de la cara del blanco.

La componente B_z del campo es la responsable de extender la luminosidad del plasma en esa dirección y la paralela al blanco de su adelgazamiento en la dirección radial.

5.2.7 Variaciones del voltaje aplicado al plasma

En general, durante esta investigación se observó que a medida que se adelgaza el blanco se necesita menor voltaje para producir la misma corriente en la descarga, esto puede ser atribuido a que el campo magnético aumenta fuertemente en las cercanías de la superficie del blanco como se mostró en las figuras 5.1 y 5.3, así, para una variación del espesor del blanco de dos o tres milímetro, su superficie erosionada se acerca a los imanes, el campo magnético aumenta rápidamente y con él, la eficiencia del magnetrón. Otro efecto puede ser el aumento de la rugosidad del blanco cuyas puntas concentran el campo eléctrico. El blanco usado en este trabajo, tenía un espesor de $\frac{1}{4}$ " al ser colocado como nuevo en el magnetrón. Cuando se intentó depositar multicapas con un blanco en la etapa inicial de erosión, la máxima corriente que se podía aplicar en la bobina sin apagar el plasma fue de 12 A, por ello, algunas mediciones se hicieron hasta esta corriente y después cuando el blanco estaba casi al final de su vida útil se logró hacer algunas mediciones a 15 A. Se procuró depositar cada grupo de muestras en una etapa similar de erosión del blanco.

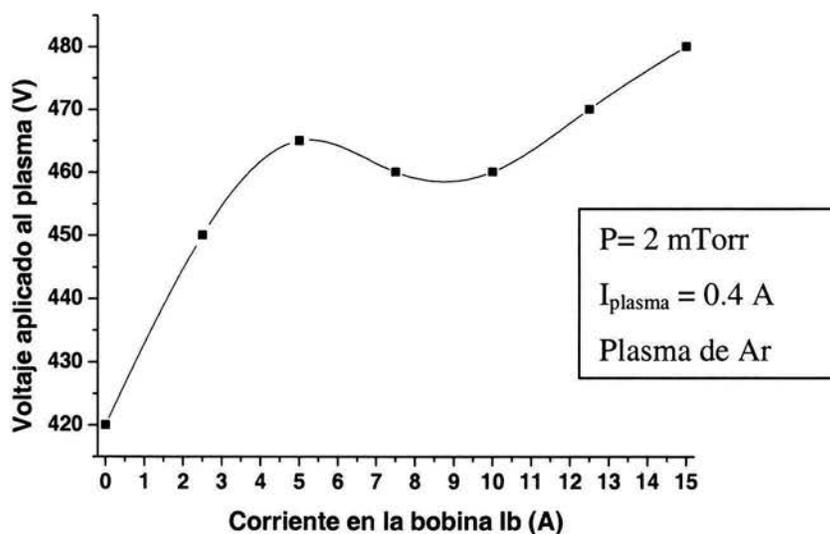


Figura 5.12. Voltaje aplicado al cátodo para mantener una corriente de 0.4 A en la descarga.

Por otra parte, por las alteraciones en el funcionamiento del magnetrón ya mencionadas se necesitó aplicar un voltaje mayor para mantener la misma corriente del plasma a medida que se aumentó la corriente en la bobina externa. En la figura 5.12 se puede observar el voltaje que se debe de aplicar al plasma para mantener la misma corriente de 0.40 A, a la que se hicieron las mediciones del plasma. Al aumentar I_b de 0 a 15 A el voltaje del plasma aumenta en un 15 %, de 420 a 480V

Los cambios en la intensidad y configuración del campo magnético cerca de la superficie del blanco, ocasionados por el adelgazamiento del blanco y por la bobina, producen un cambio en el área de erosión donde la cantidad de compuesto formado con el gas reactivo es menor que la tasa de erosión. Por lo anterior esos cambios también alteran el ciclo de histéresis que se presenta en el espurreo con magnetrón, en el capítulo dos se trató este fenómeno y en la figura 2.16 se incluye una foto del perfil de erosión en el blanco usado en este trabajo.

5.3 Películas de titanio sobre silicio.

5.3.1 Tasa de depósito

En la figura 5.13 se muestra, la tasa de depósito como una función de la corriente en la bobina que aplica el campo magnético adicional y de la distancia radial r para depósitos de titanio realizados sobre obleas de silicio con una corriente en el plasma de 0.4 A y voltajes como los presentados en la figura 5.12; los depósitos se realizaron a 5 cm del blanco por 10 minutos, sobre obleas de silicio de 4" de diámetro. Para todas las corrientes en la bobina incluyendo al magnetrón solo, se tiene una rápida reducción de la tasa de depósito conforme se aleja de la zona central. Se puede observar un aumento del 60% en la tasa de depósito en el centro del magnetrón al aplicar una corriente de 5A. Si se sigue aumentando la corriente solo se aumenta levemente la tasa de depósito en la zona central y se hace más abrupta la caída de la tasa de depósito en función de r para corrientes mayores. El aumento de la tasa de depósito en el centro del sustrato es por el aumento que se necesita aplicar al voltaje del plasma (ver figura 5.13b) para mantener la corriente de 0.4 A y el aumento en la pendiente para la variación del espesor respecto a r al aumentar la corriente en la bobina (figura 5.13a) se debe a la reducción del área de erosión inducido por

el cambio de la componente del campo magnético paralela a la superficie del blanco, ver figura 5.3. El cambio en la ubicación de la máxima tasa de depósito que pasa de $r = 1$ para el magnetrón sólo, a $r = 0.5$ cm para una corriente de 15 A en la bobina indica que se está cambiando las trayectorias de las partículas neutras debido a los cambios en el área de erosión del blanco.

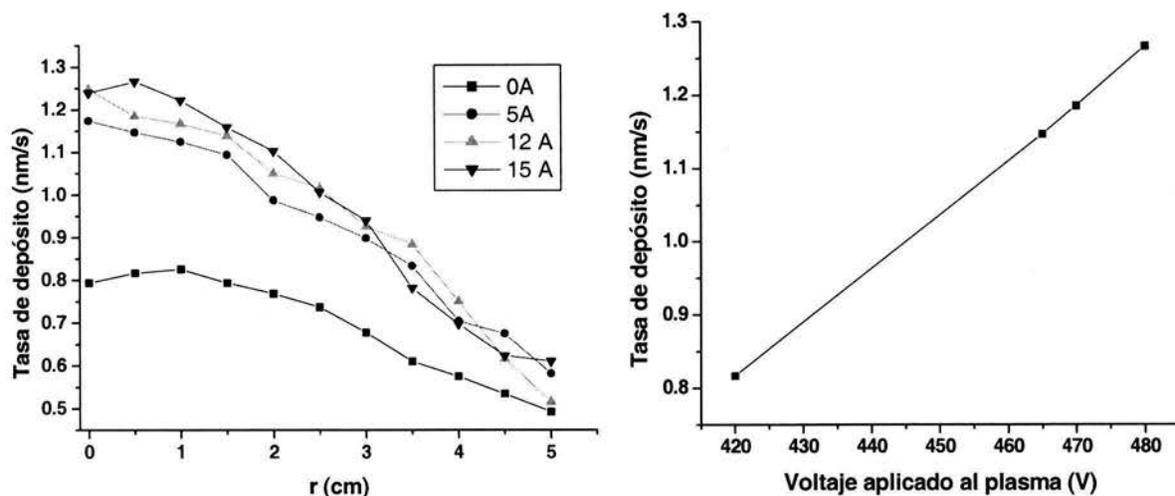


Figura 5.13. a) Tasa de depósito del Ti en función de la distancia radial, para diferentes corrientes en la bobina. b) Tasa de depósito del Ti en función del voltaje del plasma. Para un sustrato de Si a 5cm del blanco, para $r = 0$.

Por otra parte, la tasa de depósito de las multicapas polarizadas se encontró que se reduce entre un diez y un 20 por ciento respecto a las no polarizadas.

5.3.2 Relación de iones por átomo depositado

La relación iones átomos por átomo incorporado (J_i/J_{Ti}), para películas de titanio depositadas sobre silicio a diferentes campos magnéticos a una distancia z del blanco de 5 cm, se obtuvo mediante una comparación de las mediciones de corriente iónica realizadas con la sonda plana (presentados en la figura 5.7) con la tasa de depósito reportada en la figura 5.13.

Para convertir la tasa de depósito de nm/s a número de átomos por cm^2 por segundo y la densidad de corriente en mA/cm^2 a flujo de iones se usaron las ecuaciones 2.19 y 2.22, considerando una densidad del Ti constante y como se mencionó al obtener esas ecuaciones, considerando que los iones no contribuyen en el crecimiento de la película y

que son de primera ionización. Si bien se tienen algunos datos de la densidad real, es solo para el centro del sustrato y para tres condiciones, como se presenta en la figura 5.22. En la figura 5.14 se presentan las relaciones J_i/J_a en función de la distancia r y de la corriente en la bobina I_b .

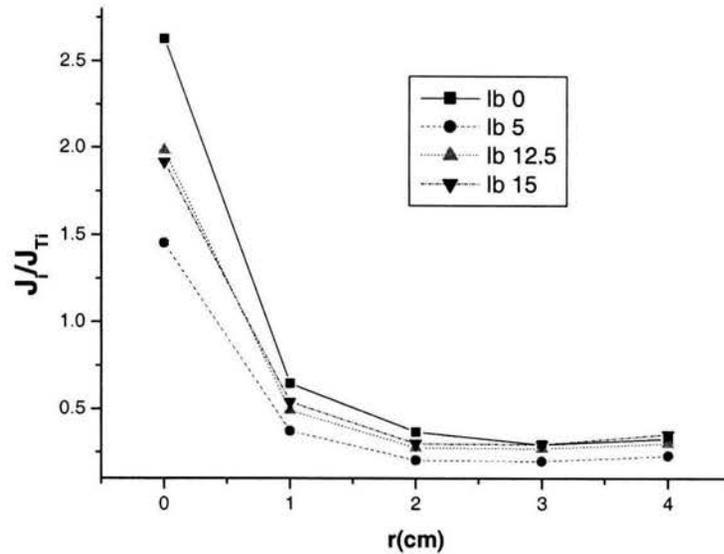


Figura 5.14. Razón de iones a átomos en función de la distancia radial r y de la corriente en la bobina.

La razón de iones a átomos se reduce al aumentar el campo magnético, si la energía de los iones se mantuviera constante esto representaría una menor movilidad de los adátomos, sin embargo la energía de los iones aumenta y logra compensar el efecto anterior. La reducción oscilante de J_i/J_a al aumentar el campo se debe a que la tasa de depósito si aumenta consistentemente con el campo en casi todo el sustrato, pero el flujo de iones no lo hace así, como lo indican los datos de la densidad de corriente iónica tomados a diferentes distancias del blanco, existen una corriente para el cual es máximo indicando que las trayectorias pueden ser cónicas.

5.3.3 Energía por átomo depositado

Un parámetro también muy importante además de la energía promedio de los iones que multiplicada por la razón iones átomos (J_i/J_a), es la energía proveniente de los iones,

que dispone cada átomo depositado; para sustratos a bajas temperaturas, este parámetro es el que determina la movilidad de los adátomos. Otras fuentes de energía son [7]: la energía cinética de los átomos espurreados del blanco, la energía cedida por partículas neutras retrodispersadas del blanco, la energía o calor de condensación, la radiación del plasma, la contribución de los electrones y la radiación térmica; para el espurreo magnetrón, excepto el calor de condensación, todas las contribuciones dependen del voltaje del cátodo. La energía promedio de las partículas principalmente neutras espurreadas desde la superficie de un blanco aumentan unos cuantos electrónvoltios al aumentar en cientos de voltios el voltaje aplicado al cátodo [8, 9]. Para condiciones de depósito similares a las de este trabajo, para el caso del Ti espurreado con iones de Ar se han medido energías de alrededor de 10 eV [1]. El calentamiento producido por los electrones depende de su temperatura en el plasma T_e , y de su densidad, se vuelve importante para sustratos con un potencial igual al del plasma [7]. La variación de 15% en el voltaje aplicado al cátodo al aumentar la corriente en la bobina, no es suficiente para atribuirle algún aumento significativo en la movilidad de los adátomos comparado con el calentamiento por el bombardeo de los iones. Para calcular E_{at} se supone que toda la energía del flujo de iones se reparte entre los átomos incorporados a la película. En la figura 5.15 se presenta la energía por átomo depositado, calculadas mediante la ecuación $E_{at} = E_i J_i / J_{Ti}$, para películas de Ti depositadas sobre Si a diferentes corrientes en la bobina y distancias r .

La energía por átomo depositado decae para I_b de 5 A, sin embargo para corrientes mayores (12 y 15 A) sube en aproximadamente 12 eV. Este incremento de la energía disponible para los adátomos les proporcionó mejor movilidad lo que a su vez modificó la microestructura que influyó en el mejor desempeño de las multicapas depositadas a altas corrientes en la bobina.

5.3.4 Rugosidad del Ti

En la figura 5.16 se presenta la rugosidad en función de la corriente aplicada a la bobina y de la distancia radial r , de las películas de Ti depositadas sobre silicio.

$P = 2 \text{ mTorr}$
 $I_{\text{plasma}} = 0.4 \text{ A}$
 Plasma de Ar

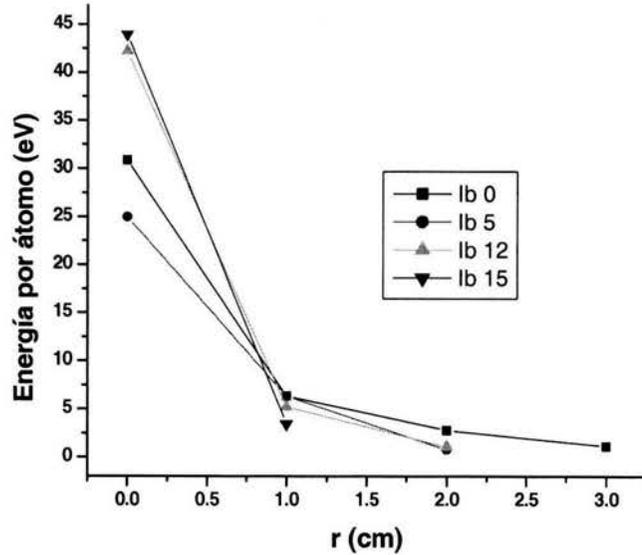


Figura 5.15. Energía por átomo depositado para Ti sobre Si a diferentes corrientes en la bobina.

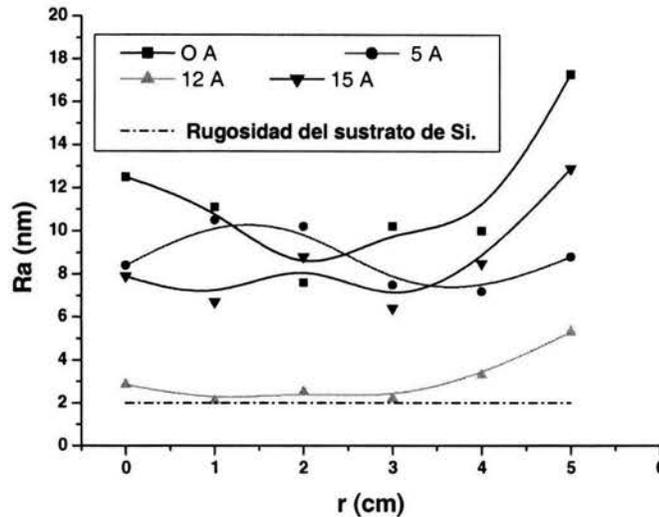


Figura 5.16. Rugosidad promedio Ra para películas de Ti, medida con un perfilómetro, en función de la distancia radial r y de la corriente en la bobina I_b .

Las mediciones de la rugosidad se hicieron en una oblea por cada corriente en la bobina. Las muestras abarcaban la distancia r de 0 a 5 cm, la rugosidad en función de r se hizo en una sola muestra, para cada corriente en la bobina. Como se puede observar la

rugosidad promedio Ra es similar en casi todas las muestras excepto para I_b de 12.5 A, que es una de las corrientes en la bobina para la cual se tuvieron los iones con mas energía.

Para distancias entre $r = 0$ y $r = 4$, Ra casi no cambia para una I_b dada y se incrementa en la orilla de la oblea en $r = 5$, para todas las corrientes esto puede ser atribuido a que los iones y los átomos de Ti no inciden perpendicularmente a la superficie y en esta zona son más importantes los efectos de sombreado y a la caída en la energía por átomo depositado que se tiene para distancias radiales de más de 4 cm.

5.4 Propiedades de las multicapas n-Ib-M depositadas a diferentes campos magnéticos.

Este grupo de muestras como se mencionó en el capítulo anterior tiene la nomenclatura n-Ib-M, donde n es el número de bicapas o periodos y M es la corriente en la bobina. Los detalles sobre los periodos de estas multicapas se discutieron en el capítulo anterior.

5.4.1 Estructura y microestructura de las multicapas n-Ib-M.

En las figuras 5.17 y 5.18 se presenta la distancia interplanar del TiN y el Ti respectivamente para los dos planos que produjeron los picos más altos de difracción en función de la corriente en la bobina. Para los dos casos, se observa una reducción de d para ambas orientaciones, pero solo para $I_b = 12$ A, cuando la energía por átomo es mayor.

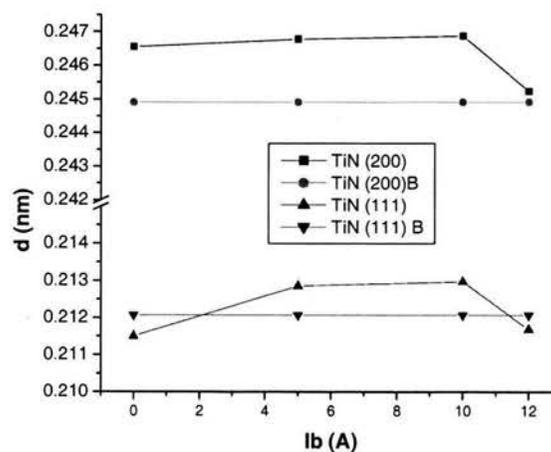


Figura 5.17. Distancia interplanar del TiN en las multicapas de seis periodos en función de la corriente en la bobina.

La reducción de la distancia interplanar para $I_b = 12$ A puede estar asociada a una densificación debido a que los adátomos disponen de más energía para difundirse y acomodarse. Sin embargo, el cambio de la distancia interplanar también puede deberse a la incorporación de partículas neutras retrodispersadas elásticamente del blanco que pueden llegar con energías de alrededor de la mitad del voltaje aplicado al cátodo y producen defectos que causan tensiones y distorsiones de la red [10]. Por otra parte, si la reducción en la distancia interplanar para la multicapa depositada a 12 A se debiera sólo a un aumento de tensiones, esto hubiera sido acompañado de un aumento en la corrosión, lo cual no se observó (ver figura 5.23), entonces es la densificación el efecto que predomina.

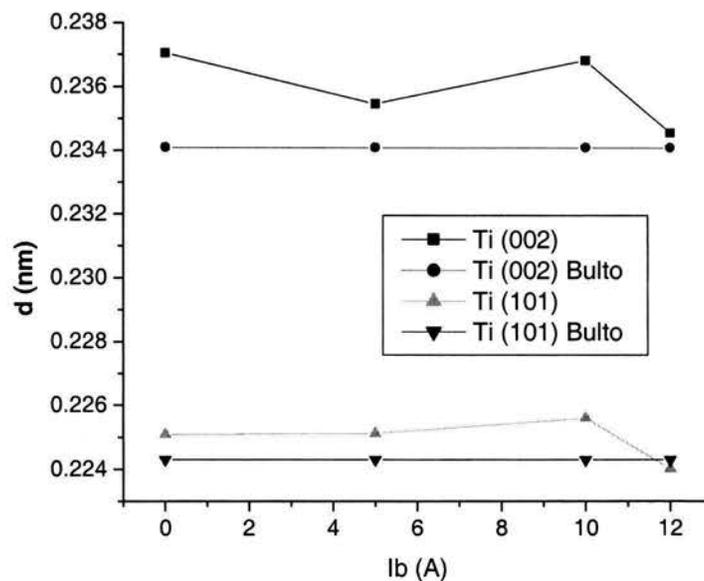


Figura 5.18. Distancia interplanar del Ti en las multicapas de seis periodos en función de la corriente en la bobina.

En las figuras 5.19a y 5.19b se presentan los tamaños de grano, calculados con la ecuación 4.7, del TiN y el Ti respectivamente para los dos planos que produjeron los picos más altos de difracción en función de la corriente en la bobina.

Se puede notar que los planos de (200) y (111) del TiN y (002) del Ti tienen tendencias similares respecto al aumento de corriente en la bobina entre cero y 10 A el tamaño de grano decae linealmente, esto puede ser debido al aumento en la tasa de depósito registrado al incrementar la corriente en la bobina y al aumento de centros de nucleación

introducido por el mayor bombardeo de las películas y por partículas neutras retrodispersadas. Una vez que se alcanza un cierto valor de la energía por átomo depositado, como sucede con $I_b = 12$ A se incrementa la movilidad de los adátomos y se revierte la tendencia para estos tres planos y se incrementa la pendiente en el caso del plano Ti (101). Los granos con la orientación (101) del Ti siempre aumentan su tamaño con el aumento en la corriente.

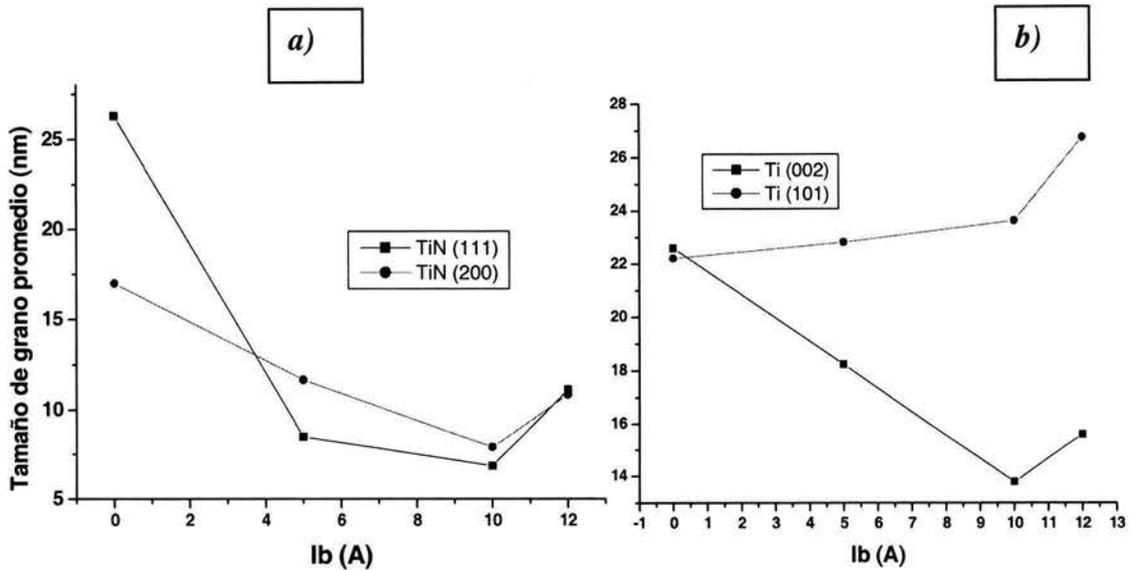


Figura 5.19. Tamaño de grano del TiN y el Ti en las multicapas de seis periodos en función de la corriente aplicada a la bobina.

En la figura 5.20 se muestran los difractogramas de las muestras depositadas a 5, 10 y 12 A de corriente en la bobina. La orientación preferencial del Ti para una corriente de 5 A es la (002) y al aumentarla a 10 A cambia la textura y la orientación preferencial es la 101. Este cambio está asociado a que el plano (002) es el de menor energía y el más compacto, es el que predomina para sustratos a baja temperatura. Al disponer los adátomos de mayor movilidad pueden favorecer el crecimiento de planos con mayor energía de formación como el (101).

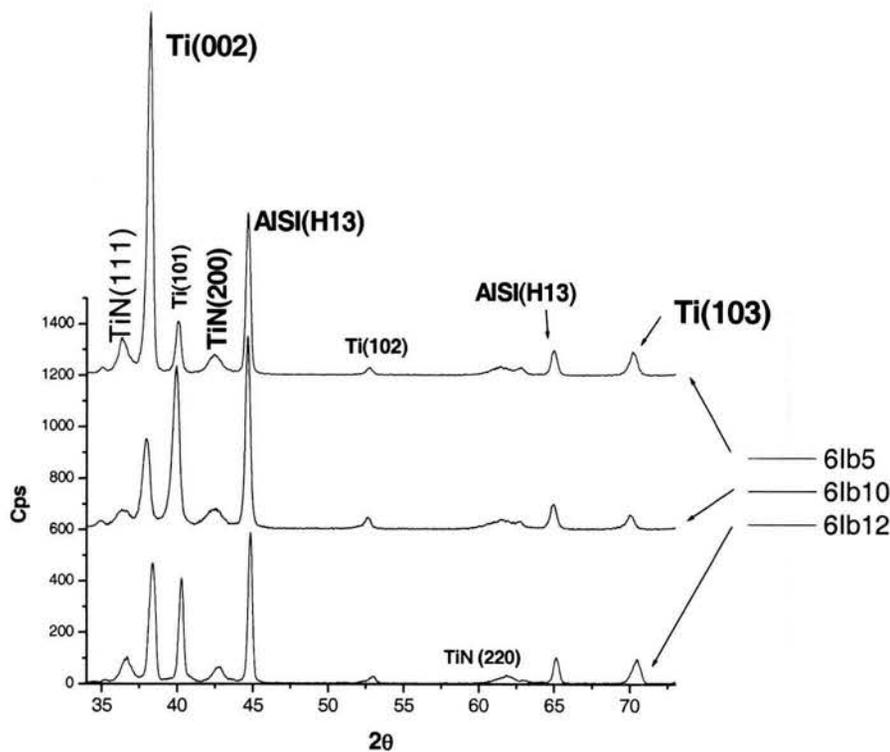


Figura 5.20. Difractogramas de multicapas en función de la corriente en la bobina.

5.4.2 Composición de las multicapas

Un ejemplo de un espectro de energía producido por el bombardeo con el haz de deuterio de energía de 1400 keV sobre una muestra de 6 bicapas de TiN/Ti/acero, se muestra en la figura 5.21. Los símbolos (•) representan el espectro experimental. La región de baja energía (canales de 0-90) corresponde a la región de RBS y la región de alta energía (canales 340 –440) corresponde a la RN $^{14}\text{N}(d, \alpha_1) ^{12}\text{C}^*$. Otros picos debidos a $^{14}\text{N}(d, p_i) ^{15}\text{N}$ no se muestran porque no se usaron para el análisis de la muestra.

El perfil del Ti y N de las multicapas de TiN/Ti, así como la interfase entre las multicapas, se obtiene por medio de la técnica de simulación usando un programa de computo denominado WINDF [13]. La línea sólida representa esta simulación a la región del espectro de RBS y el programa hace automáticamente cálculos probando diferentes concentraciones atómicas de Ti y N y también en el espesor de cada una de las multicapas. El mejor ajuste es cuando se logra el valor mínimo de la χ^2 . En la figura 5.22 se muestra el

perfil de Ti y N en función de la profundidad de la muestra a partir de la superficie de ésta, obtenida de la simulación del espectro de la figura 5.21 a).

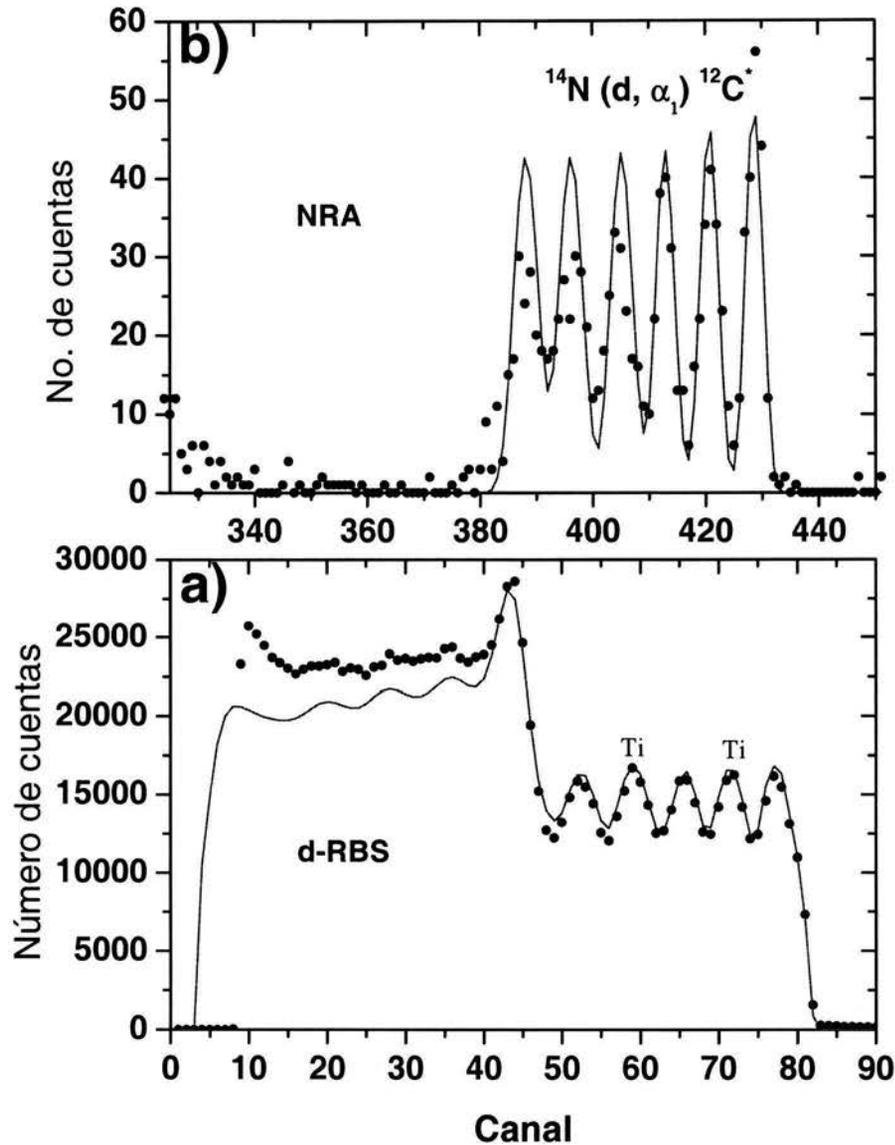


Figura 5.21. El espectro experimental (•) producido por un haz de $^2\text{H}^+$ de energía de 1400 keV incidente en una muestra de 6 bicapas de TiN-Ti. El espectro a) corresponde a la llamada región de baja energía (región RBS) y se debe a la dispersión elástica del haz con núcleos atómicos de la muestra. b) corresponde a partículas α de alta energía de la reacción nuclear $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$. La línea sólida representa la simulación teórica del espectro usando un programa de computo WINDF v7.0 47, con el cual se obtiene el perfil del Ti y del N.

Las unidades para describir el perfil de las muestras que se obtienen usando las TAON es en monocapas (una monocapas = 10^{15} átomos/cm²) y solo se puede convertir a espesores lineales si la densidad (gr/cm³) de las monocapas es conocida, o si se conoce el espesor se puede encontrar la densidad. El perfil del N en cada una de las multicapas de TiN que se obtuvo de la región de RBS, se puede comprobar por medio de las RN inducidas por el N, pero es necesario conocer con precisión la sección transversal nuclear de cada uno de los picos de la RN. La sección para la RN $^{14}\text{N}(d, p_i) ^{15}\text{N}$ esta bien determinado y por eso se uso esta RN La composición de las multicapas se midió mediante estudios de RBS y de reacciones nucleares.

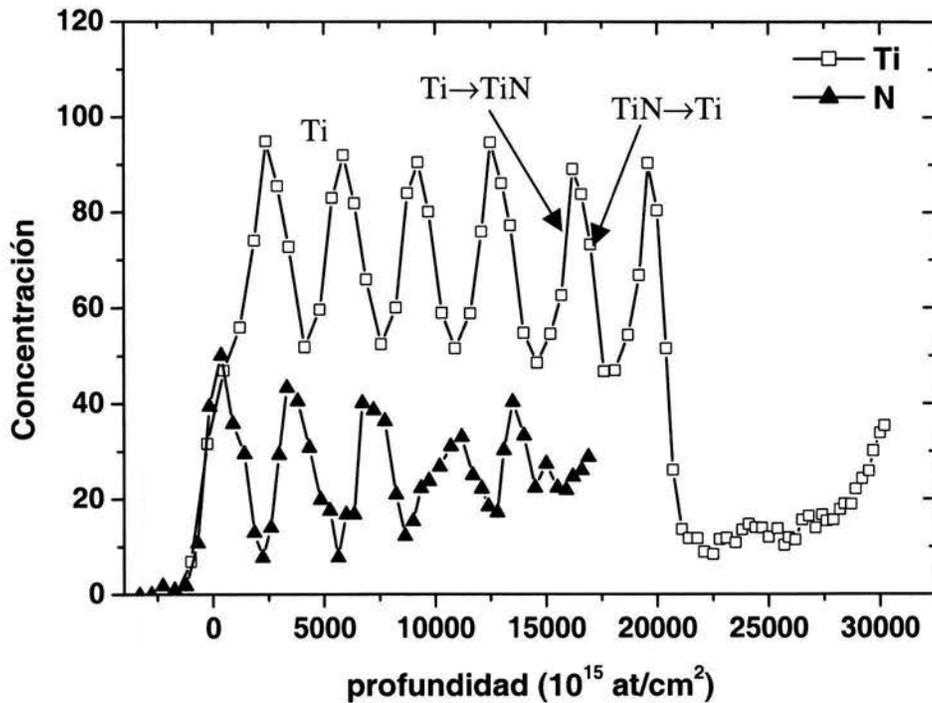


Figura 5.22. El perfil de las concentraciones de Ti y N en (%) en función de la profundidad obtenida de la simulación del espectro de la figura 5.21 a). Las unidades del espesor esta en monocapas.

Los resultados muestran una relación N/Ti cercana a la estequiométrica para las capas de TiN, Las multicapas tuvieron un cambio de composición gradual lo cual se puede

ver en la grafica del perfil de concentración, las pendientes para la interfase TiN→Ti es mayor que para el caso de la interfase Ti→TiN, esto puede ser debido que a la capa de TiN formada en el blanco por el efecto llamado de envenenamiento del blanco (tratado en el capítulo 2) tarda un tiempo en ser eliminada y proporcionan nitrógeno aun después de que se ha interrumpido el flujo de N₂. Cuando se introduce el flujo de N₂ y se inicia el depósito de TiN (Ti→ TiN) el cambio es más rápido. Otro resultado importante obtenido con los estudios de RBS es la densificación de las películas para altos campos magnéticos, en la figura 5.23 se presenta la densidad de las películas de Ti en función de la corriente aplicada en la bobina Ib.

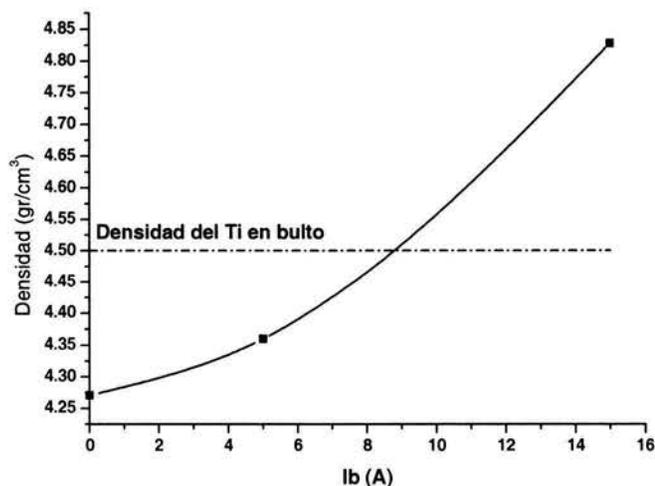


Figura 5.23. Densidad obtenidas con estudios RBS de las películas de Ti depositadas sobre silicio en función de la corriente aplicada en la bobina Ib.

5.4.3 Corrosión de multicapas n-Ib-M

Los resultados de la corrosión electroquímica hechos a las muestras de 6 bicapas se presentan en la figura 5.24, que para potenciales de 200 mv y mayores las muestras depositadas a corrientes en la bobina mas altas y en consecuencia mayor campo magnético, tiene menores corrientes lo cual indica una mayor resistencia a la corrosión. En esta región del potencial es donde se inician las picaduras en los materiales recubiertos, por ello se puede inferir una mayor resistencia a este tipo de corrosión. Sin embargo, no se puede

identificar un potencial para el cual se dispare la corriente y que en consecuencia pueda ser llamado de picadura.

Para potenciales en la región anódica por debajo de E_{corr} , no existe una tendencia clara con respecto a la corriente aplicada en la bobina. La ligera mejoría en la resistencia a la corrosión para I_b entre 0 y 10 se puede deber al aumento moderado en la energía por átomo depositado y a que el tamaño de grano del TiN se redujo para estas corrientes, excepto el plano (101) del Ti que aumenta y es el que ayuda a impermeabilizar las multicapas. Es notable la mejoría lograda para la multicapa depositada a I_b de 12 A, donde se alcanzó un mejor calentamiento atómico y este posiblemente indujo una densificación en las fronteras de grano y un aumento en la densidad para mayores E_{at} como se verificó con los estudios de RBS, como se presentó en la figura 5.23.

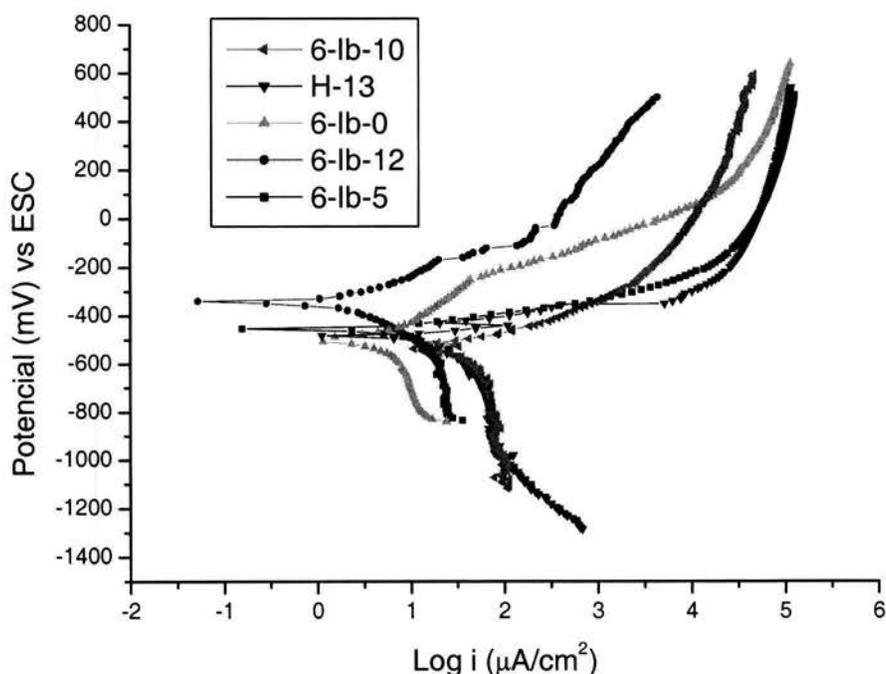


Figura 5.24. Curvas en escala semilogarítmica de la relación del potencial-corriente en función de la corriente en la bobina para multicapas con 6 periodos y para el acero H13.

5.4.4 Dureza de multicapas n-Ib-M

Las durezas de las multicapas en función de la corriente en la bobina y la carga aplicada, se presentan en la figura 5.25a. La dureza aumenta con la corriente en la bobina

lo cual indica que las multicapas depositadas a mayores campo magnéticos presentarán mejor resistencia al desgaste, como se comprobó después. La dureza disminuye con la carga debido que se midió la dureza compuesta y a mayores cargas se tiene mayor influencia del sustrato relativamente blando de acero H13 que presentó una dureza promedio de 220. Para el espesor de aproximadamente 1.8 micras de las multicapas con seis periodos, la profundidad de penetración es de más del 10% del grosor de la multicapa y se tiene la influencia del sustrato o la llamada dureza compuesta, para estimar la dureza de la multicapa se usó la ecuación 3.23 y los resultados se presentan en la figura 5.25b. El modelo para descomponer las durezas es válido cuando se fractura el recubrimiento por ello se uso la carga de 50g, para la cual se observaron fracturas, para hacer el cálculo de la dureza de la película a partir de la dureza compuesta se usaron los espesores de cada multicapa medidos con el sistema cráter con bola y con el perfilómetro, es decir 1.6 micras para Ib0, 1.7 micras para Ib5 y 1.8 micras para Ib10 e Ib12. Es notable que la dureza calculada y la medida tienen la misma tendencia.

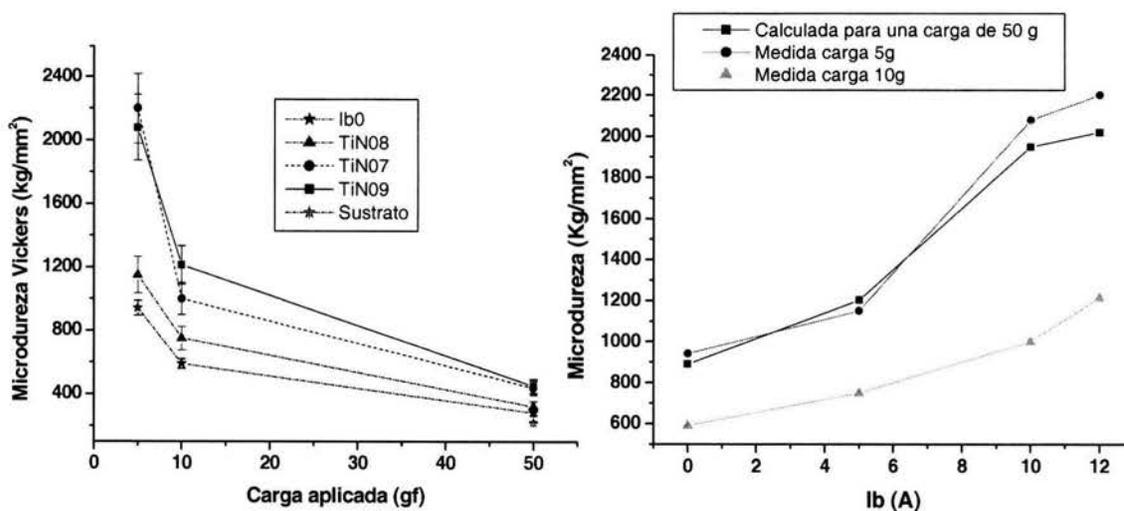


Figura 5.25. Dureza de las multicapas en función de la corriente en la bobina y la carga aplicada.

Se han reportado durezas de 21.7 GPa para multicapas de TiN/Ti depositadas con magnetron desbalanceado, con periodos de 60 nm [11]. Para multicapas depositadas con magnetron, con periodos más grandes, de 200 nm, cercanos a los usados en este trabajo de 360nm se han reportado durezas medidas con nanoindentador de 1.7 GPa [12]. Ambos reportes están en buena concordancia con lo encontrado en este trabajo.

5.4.5 Desgaste abrasivo medido con una máquina tribológica que usa arena seca y disco metálico vulcanizado.

En la figura 5.26 se presentan los resultados del desgaste medido con el sistema ue usa arena seca y disco metálico vulcanizado para el grupo de muestras 6-Ib-5, 6-Ib-10 y 6-Ib-12, para 5, 10 y 12 A en la bobina. A mayores campos magnéticos se tiene menor pérdida de peso. Ésta es una técnica para medir el desgaste de materiales en bulto y se hicieron adaptaciones para poder medir desgaste de recubrimiento. Sin embargo, sigue siendo muy severa, rápidamente desbasta material y puede resultar complicado medir el desgaste del recubrimiento sin la influencia del sustrato. El hecho de que al aumentar al doble el número de revoluciones no se incremente en la misma proporción el desgaste se puede deber a que a una ocasionada la huella de desgaste que sigue el perfil de la rueda se incrementa el área de contacto donde se aplica la carga y por consecuencia disminuye el esfuerzo aplicado y el desgaste.

La precisión en las mediciones se puede mejorar usando partículas abrasivas pequeñas y midiendo el tamaño de la huella de desgaste con un perfilómetro en lugar de con la pérdida de peso.

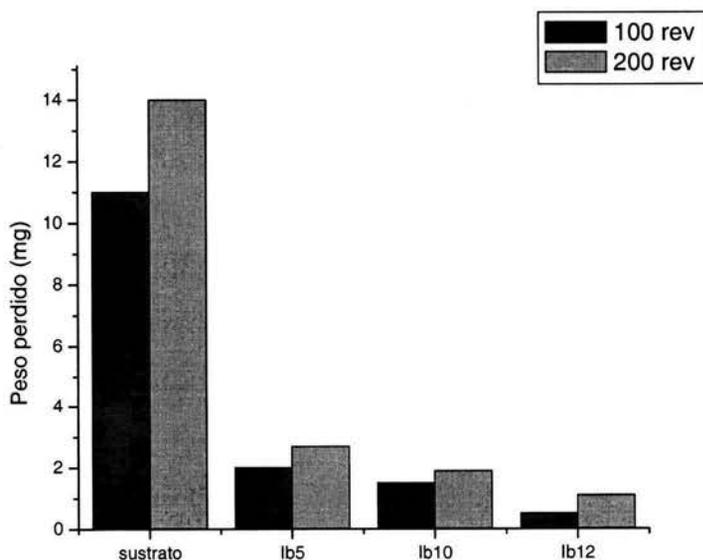


Figura 5.26. Desgaste medido a multicapas 6-Ib-5, 6-Ib-10 y 6-Ib-12, con seis periodos, con el sistema de rueda y arena seca en función de la corriente en la bobina I_b .

5.4.6 Desgaste abrasivo medido con el sistema de cráter por bola.

El sistema de cráter por bola permite medir el desgaste con cargas pequeñas, como 1 N, y usando el número de revoluciones adecuado se pueden hacer cráteres cuya profundidad no alcance el sustrato.

En la figura 5.27 se presentan los resultados del desgaste medido con el sistema de cráter por bola para el grupo de muestras 6-Ib-n depositadas a diferentes corrientes en la bobina, se incluyó la multicapa 6-Ib-10 p100 la cual tiene periodos iguales a las aterrizadas, corriente en la bobina de 10 A, y el sustrato fue polarizado con $-100V$ durante el depósito.

La mayor resistencia al desgaste de las multicapas a medida que se aumenta la corriente en la bobina o se polariza el sustrato de debe en parte a la reducción del tamaño de grano que incrementa el esfuerzo de cedencia necesario para deformar un material (efecto Hall Petch).

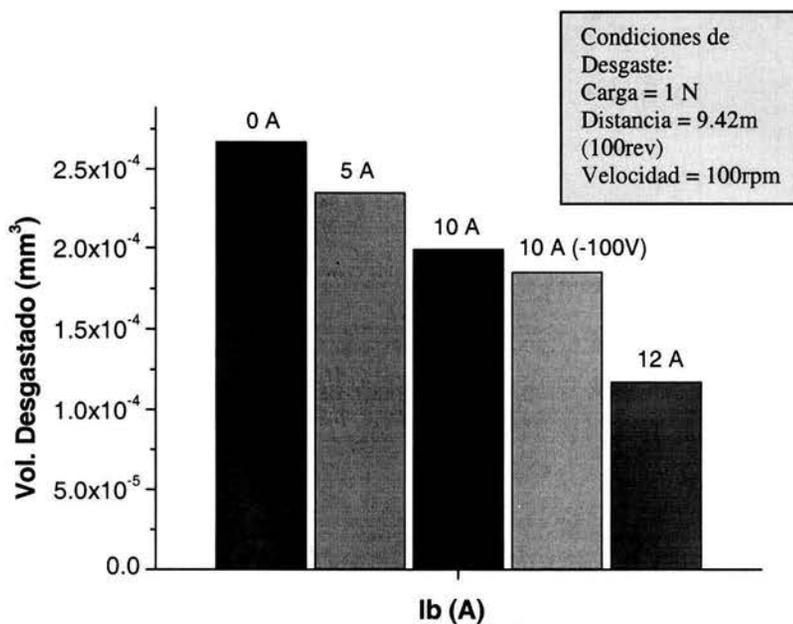


Figura 5.27. Desgaste de multicapas con seis periodos en función de la corriente en la bobina.

Otra de las causas de que las multicapas depositadas a mayor campo magnético sean más resistentes al desgaste y la corrosión puede ser porque tuvieron mejor bombardeo de las películas durante su depósito, esto permitió el crecimiento de una película más densa. Sin embargo, la densificación no se puede ver a través de una reducción de la distancia interplanar para corrientes entre 0 y 10 A sino hasta llegar a 12 A donde la energía por átomo depositado es considerablemente mayor, ver d para la orientación 111 del TiN en la

figura 5.17 y las distancias interplanares del Titanio en los planos (002) y (101) en la figura 5.18, ambas distancias se reducen pero solo para I_b de 12 A.

5.5 Propiedades de las multicapas para diferentes tamaños del periodo

5.5.1 Resistencia a la corrosión

En la figura 5.28 se presenta la relación voltaje-corriente en escala semilogarítmica para multicapas de entre uno y 60 periodos depositadas sobre acero H13, para un campo magnético producido por el magnetrón sin corriente en la bobina. Con todos los parámetros de depósito como el grupo anterior excepto el tiempo de depósito de cada capa que se detalla en la figura así como el número de periodos, como se describió en el capítulo 4. En la parte catódica de la gráfica se observa una clara tendencia de aumento de la corriente al aumentar el número de periodos. En la parte anódica continua esta tendencia para potenciales cercanos a E_{corr} . Si se calcula la tasa de corrosión extrapolando la parte lineal de esta sección se obtiene que la resistencia a la corrosión es inversamente proporcional al número de periodos. Sin embargo, este dato puede resultar engañoso si se toma en cuenta que en la parte catódica para voltajes de 300 mV y mayores, las muestras con más periodos (18 y 60) tienen la menor corriente lo cual indica que una vez iniciada la corrosión estas muestras son las más resistentes.

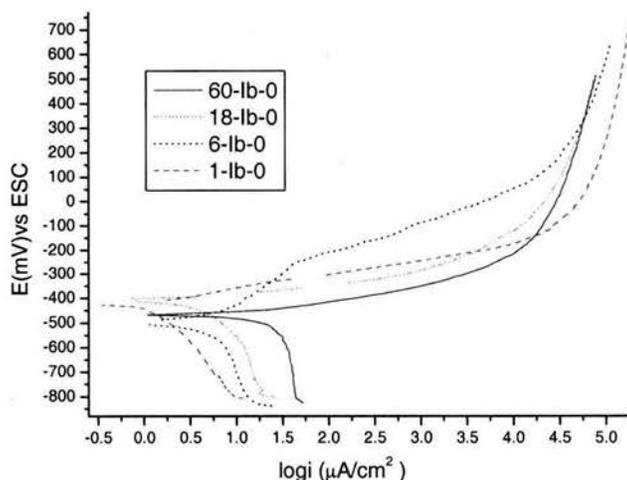


Figura 5.28. Curvas en escala semilogarítmica de la relación corriente-voltaje de multicapas de TiN/Ti sobre acero H13 en función del tamaño y número de periodos.

También se puede observar que no hay indicios de que se pueda identificar un potencial de picadura donde se dispare la corriente. Esto podría indicar que las películas son densas o con menos poros pero en este caso es que el sustrato por si mismo no es propenso a sufrir este tipo de corrosión. Sin embargo, después de la polarización se observó que algunas de las zonas del recubrimiento se despegaron del sustrato lo que indica la existencia de corrosión por debajo de las películas sin que el ataque penetre el sustrato si no que sigue la interfase recubrimiento-sustrato. En la tabla 5.1 se presentan las corrientes de corrosión i_{corr} , existe una incremento de la corriente al aumentar el número de periodos. Esta disminución de la resistencia a la corrosión al inicio de la parte anódica en las multicapas con periodos más pequeños se puede deber a la disminución del tamaño de grano en estas películas, para el caso de la película con 18 periodos el tamaño de grano para orientación (111) del TiN fue de 8.9 nm poco más de la mitad del tamaño encontrado en la película de seis periodos. Como es sabido las fronteras de grano pueden ser atacadas preferentemente con respecto al resto del grano.

Al aumentar el número de bicapas (de 1 a 60 para estas muestras) y reducir el espesor individual de cada capa para no aumentar de manera importante el espesor también se aumenta el número de interfaces Ti→TiN y TiN→Ti y con ello y el número de cambio de esfuerzos y la magnitud de ellos, lo cual provoca una mayor tendencia a la corrosión como se observa en la parte catódica, para potenciales por debajo de E_{corr} . Por otra parte el numero de interfaces también bloquea los caminos para que los defectos lleguen de manera directa hasta el sustrato, por ello, aunque al principio del ataque las multicapas con mas periodos presentan mayor tendencia a la corrosión el comportamiento se invierte al final de la región anódica, una ves iniciadas las picaduras del recubrimiento, las multicapas con mas interfaces presentan menor ataque, como puede verse en la densidad de corriente para un potencial de 500mV como se muestra en la tabla 5.1.

5.5.2 Resistencia al desgaste

Los resultados de la medición del desgaste con el sistema cráter por bola se presentan en la figura 5.29, como se mencionó, a este grupo de muestras se les modifíco solo el tiempo de deposito individual sin cambiar los demás parámetros de depósito. En

Tabla 5.1. Parámetros de multicapas con diferente número de periodos

Muestra	$E_{\text{corr}} (i = 0) \text{ mV}$	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$i(V = 500\text{mV})$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
60-Ib-0	-469	10	7.7×10^4
18-Ib-0	-496	5	7.5×10^4
6-Ib-0	-405	2	8.7×10^4
1-Ib-0	-425	1	14.4×10^4

general las multicapas con periodos más pequeños presentan mayor resistencia al desgaste con excepción de la muestra de 6 capas. Este comportamiento es el inverso que el presentado para la resistencia a la corrosión y puede ser debido que el mayor número de tensiones y el mayor número de interfases favorecen la resistencia a la deformación por los mecanismos de anclado de la dislocaciones e interrupción de la propagación de grietas, que mejoran la resistencia al desgaste abrasivo.

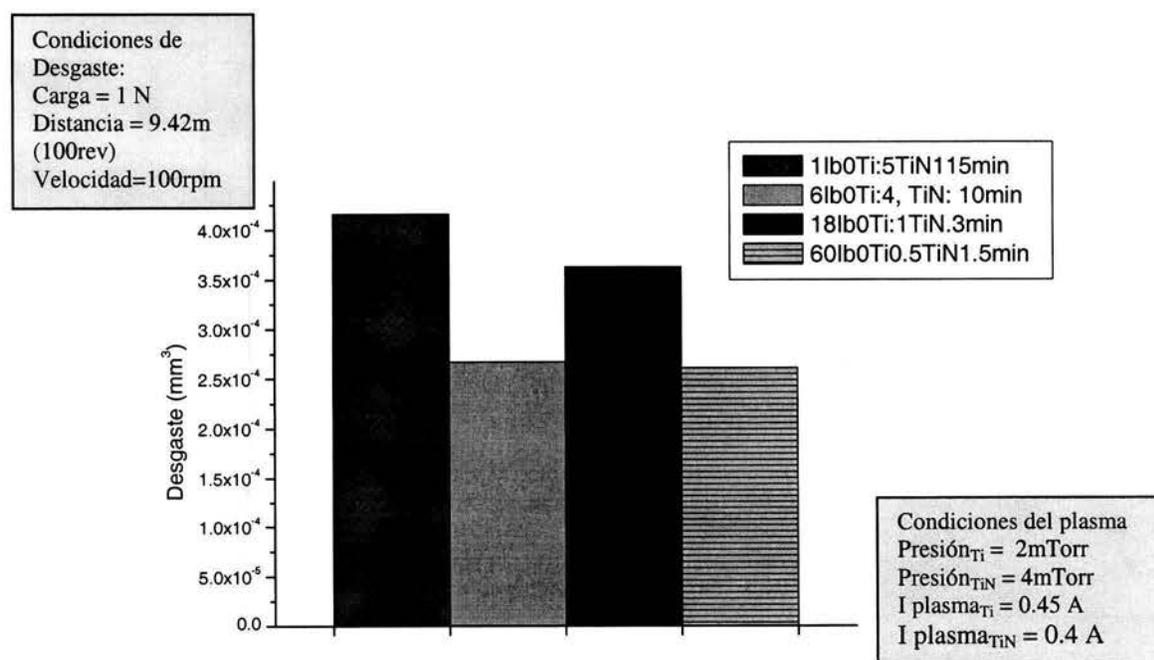


Figura 5.29. Desgaste de las multicapas en función del periodo, para Ti y TiN tiempos y números de cada capa como se muestra en el recuadro de la figura, las muestras fueron aterrizadas y depositadas con el magnetrón balanceado.

5.6 Corrosión y estructura de multicapas gruesas depositadas sobre acero inoxidable.

Un problema que tienen los aceros inoxidables austeníticos como el 304 usado en este trabajo como sustrato (ver capítulo 2) es su debilidad a la corrosión por picadura en medios salinos, por ello se eligió hacer las corrosiones de acero recubierto en medios salinos para evidenciar la resistencia a la corrosión de los aceros recubiertos en este medio agresivo. La relación corriente voltaje para multicapas relativamente gruesas con 1 y 2 periodos, (como se describió en el capítulo 4) depositadas con el sustrato conectado a tierra se presenta en la figura 5.30. Las dos muestras recubiertas tienen una resistencia mayor que el sustrato de acero inoxidable 304, esto se nota en la parte anódica. En la parte catódica las tres muestras tienen casi el mismo comportamiento.

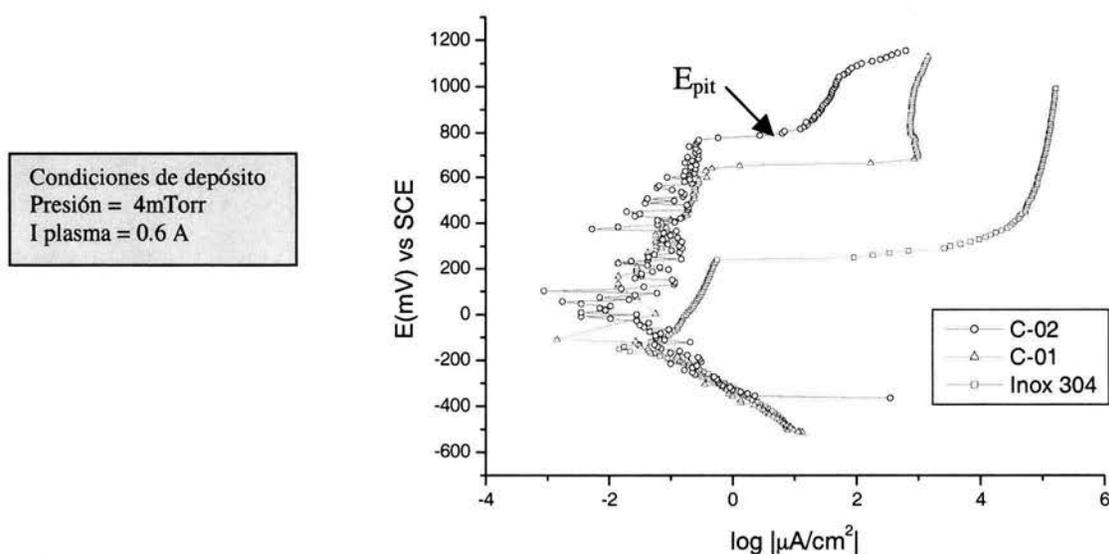


Figura 5.30. Curvas en escala semilogarítmica de la relación corriente –voltaje obtenida de pruebas electroquímicas hechas a acero inoxidable 304 y multicapas de TiN/Ti con uno y dos periodos en solución de NaCl 0.5M.

Una característica que se puede destacar es la resistencia a la corrosión por picadura medida como el potencial de picadura, que se define como el valor del potencial para el cual se dispara la corriente; en la muestra con un periodo el potencial de picadura E_{pit} es de alrededor de 600 mV, tres veces más noble que el potencial de picadura del sustrato de

alrededor de 200 mV. En el caso de la muestra C-02 de dos periodos, el potencial de picadura se hace más noble por casi 200 mV con respecto a la muestra C-01 de un periodo.

La muestra C-02 tiene un comportamiento inestable en casi toda la parte anódica y se estabiliza un poco antes de iniciarse la picadura en 780 mV. Este comportamiento podría ser explicado por pasivaciones y activaciones cíclicas debido a alguna forma de picadura que no avanza rápidamente. La corriente de las muestras para los potenciales más anódicos, mayores a 800 mV es menor para la muestra con dos periodos y en consecuencia espesor mayor. La corriente a altos valores anódicos por arriba del potencial de corrosión puede ser tomada como un indicador de mayor resistencia a la corrosión después de iniciadas las picaduras y esta mejoría puede ser atribuida a que al aumentar los periodos se eliminan caminos directos por donde el electrolito alcance el sustrato.

En la figura 5.31 se presenta la relación corriente voltaje para multicapas de TiN/Ti con más de dos periodos. La muestra C-07 con siete periodos tiene menor corriente tanto en la parte catódica como en la parte anódica, el aumento de la corriente a 810 mV aparenta

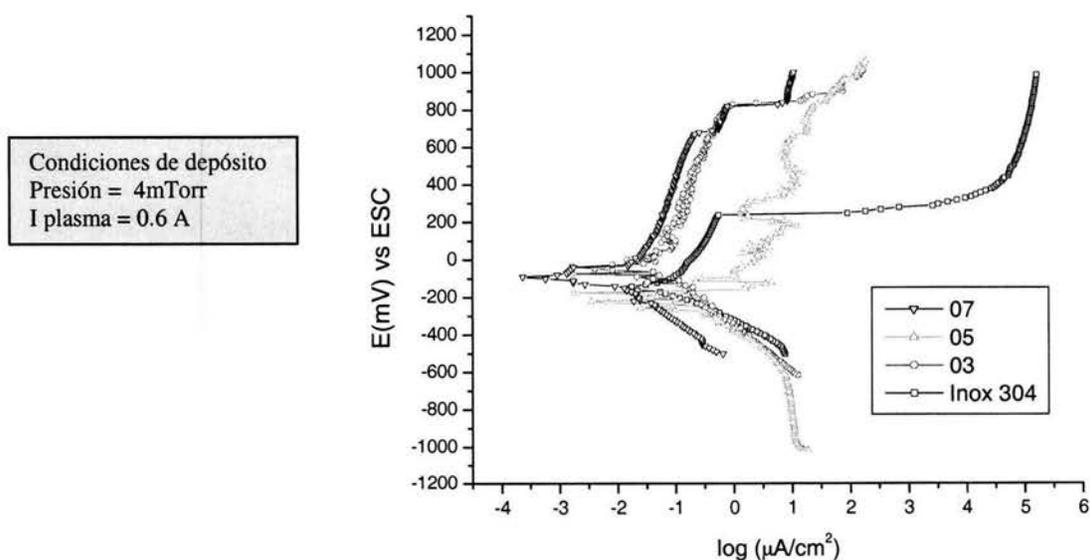


Figura 5.31. Curvas en escala semilogarítmica de la relación corriente –voltaje obtenida de pruebas electroquímicas hechas al acero 304 y a multicapas con sustratos aterrizados durante el depósito con números de periodos de 3, 5 y 7.

ser un potencial de picadura, pero enseguida se desacelera este aumento y es la muestra que menor corriente presenta para voltajes de mas de 1V, ver tabla 5.2. En el caso de la muestra C- 05 no se aprecia un potencial claro de picadura.

En la figura 5.32 se presenta la relación corriente voltaje de las multicapas de TiN/Ti depositadas con polarización del sustrato de $-100V$, para números de periodos de 1, 2 y 3, depositadas sobre sustratos de acero inoxidable 304. Se puede observar que en la parte catódica todas las muestras recubiertas presentan menor corriente que el sustrato. En la parte anódica el comportamiento es similar excepto para la muestra 03 que tiene un comportamiento inestable. El potencial de picadura está en función del espesor total de la multicapa que aumenta al tener más periodos, ver figura 5.33. Para un potencial de 800 mv y mayores, existe una tendencia similar a las muestras aterrizadas; las multicapas con recubrimientos más gruesos presentan menor corriente, como se muestra en la tabla 5.2.

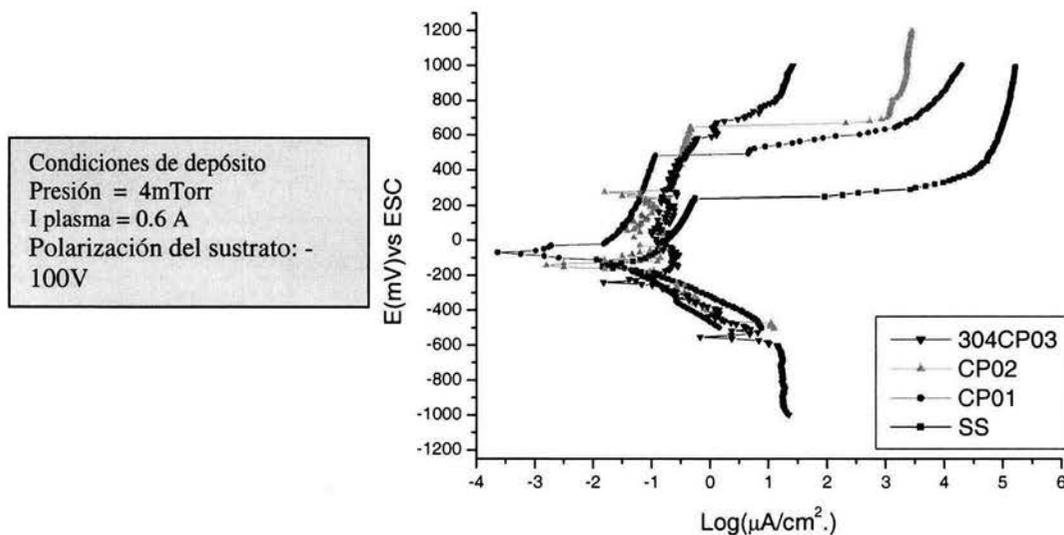


Figura 5.32. Curvas en escala semilogarítmica de la relación corriente –voltaje obtenida de pruebas electroquímicas hechas a multicapas con sustratos polarizados con $-100V$ durante el depósito, con números de periodos de 1, 2 y 3.

En la figura 5.33 se compara la relación corriente voltaje para multicapas polarizadas durante el depósito de uno y dos periodos muestras CP01 y CP02, respecto a multicapas con uno y dos periodos C-01 y C-02 que fueron aterrizadas durante el depósito y todos los demás parámetros de depósito iguales. Se observa que las multicapas aterrizadas

tienen mejor resistencia general a la corrosión que las multicapas polarizadas y la resistencia es notablemente mejor en cuanto a las picaduras. Este comportamiento se puede deber a que las multicapas polarizadas tienen más tensiones y por consiguiente más energía elástica para que los átomos se separen de la película y reaccionen con el electrolito. Las multicapas polarizadas tienen mayor número de defectos donde puede iniciarse una picadura.

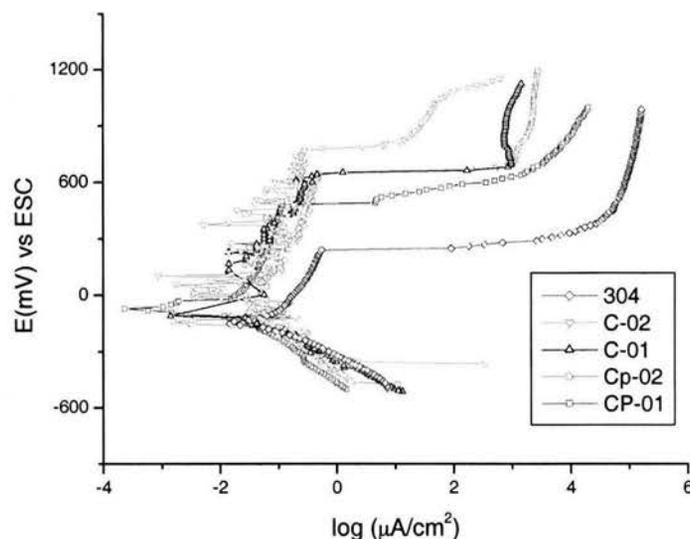


Figura 5.33. Comparación de corrosión de multicapas de uno y dos periodos para sustratos aterrizados (01 y 02) y para sustratos polarizados con $-100V$ (CP01 y CP02).

Tabla 5.2 Parámetros electroquímicos de muestras C-n y CP-n

Muestras	$E_{corr}(mV)$	i_{corr}	$i (E = 1V)$
	$I = 0$	$(\mu A cm^{-2})$	$(\mu A cm^{-2})$
304SS	29.6	5.6×10^{-2}	1.62×10^{-5}
C-01	282	2×10^{-2}	874
C-02	204	2.4×10^{-2}	46.7
C-07	96	7×10^{-3}	10.7
CP-01	-74	2×10^{-2}	19952
CP-02	-174	2.25×10^{-2}	22770

Por último pero no menos importante es el hecho de que las multicapas polarizadas tienen menor tamaño de grano y por consiguiente las fronteras de grano pueden actuar como ánodos o como caminos hacia el sustrato activo formándose el par galvánico con la multicapa noble, se observó que el tamaño de grano de las capas de titanio disminuye al polarizar las muestras para el plano (101) se reduce de 28.3nm a 24.7nm y para los granos orientados en la dirección (002) se reduce de 38.5 nm a 22.4 nm.

En la figura 5.34 se presentan los potenciales de picadura E_{pit} que tuvieron las multicapas en función del número de periodos y el sustrato de acero inoxidable 304 (0 periodos). Se aprecia una tendencia hacia potenciales más positivos en función del número de periodos, lo cual indica una notable mejoría en la resistencia a la corrosión por picadura. Las multicapas polarizadas presentan menor resistencia a las picaduras para todos los números de periodos respecto a las multicapas aterrizadas.

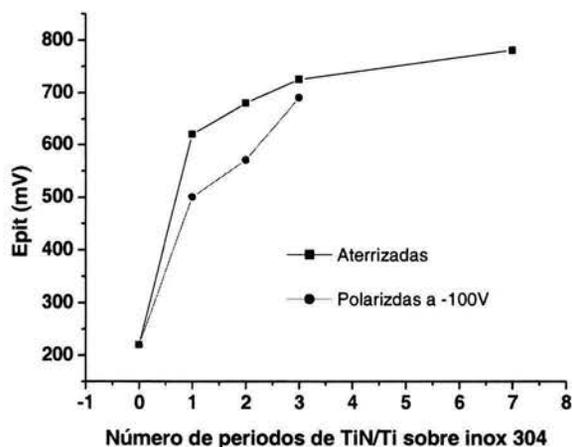


Figura 5.34. Potencial de picadura en función del número de periodos de multicapas de TiN/Ti, para multicapas aterrizadas y polarizadas, depositadas sobre inoxidable 304.

En la figura 5.35a se presentan los difractogramas de multicapas con 1, 2 5 y 7 periodos para las muestras C-01, C-02, C05 y C-07 respectivamente. Al aumentar número de periodos disminuye la influencia del sustrato y cambia la textura de las multicapas se observa un cambio gradual para las películas de Ti al pasar de una orientación preferencial del en la dirección (101) para un periodo a una orientación con dos picos importantes siendo el (002) el más intenso y el (101) el segundo. En cuanto a la distancia entre los planos no se observa una tendencia clara, como se observa en la figura 5.35b.

En la figura 5.35a se presentan los difractogramas de las multicapas con dos periodos una aterrizada C02 y otra polarizada CP-02, se observa que al polarizar la

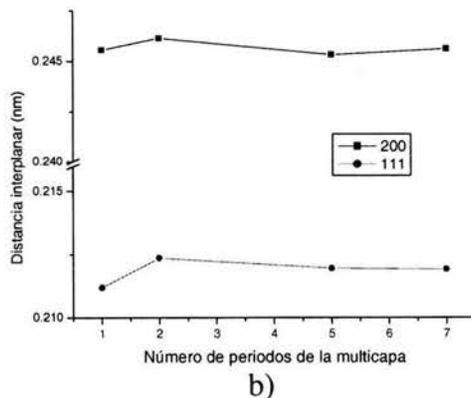
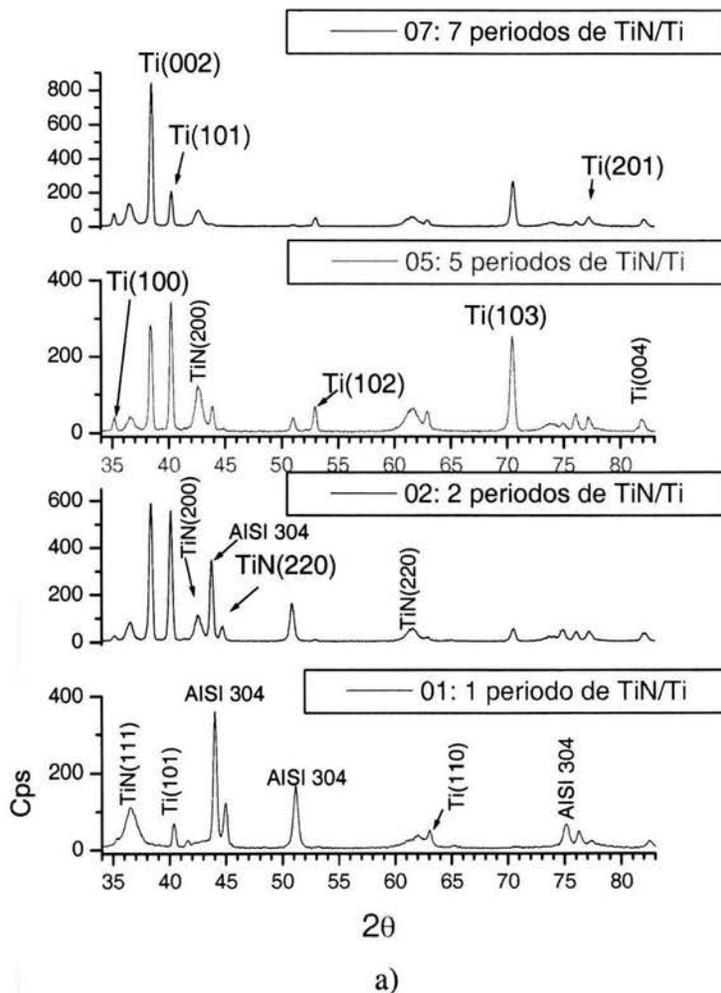


Figura 5.35. a) Difractogramas de multicapas para multicapas depositadas sobre Inox-304 a diferentes números de periodos y espesores. b) Distancia entre planos del TiN.

multicapa con dos periodos, casi de elimina el crecimiento en los planos con orientación (200) del TiN, y se fortalecen otras direcciones. Para el Ti se pierde la orientación principal en la dirección (002) y se igualan los picos de esta orientación y la (101).

La comparación entre la distancia interplanar del TiN para multicapas con dos periodos una aterrizada C02 y otra polarizada CP-02, se presenta en la figura 5.36b. Se observa una disminución de la distancia entre los planos que tienen mayores intensidades en los picos de difracción el (111) y el (200) al aplicar a la película un voltaje de $-100V$.

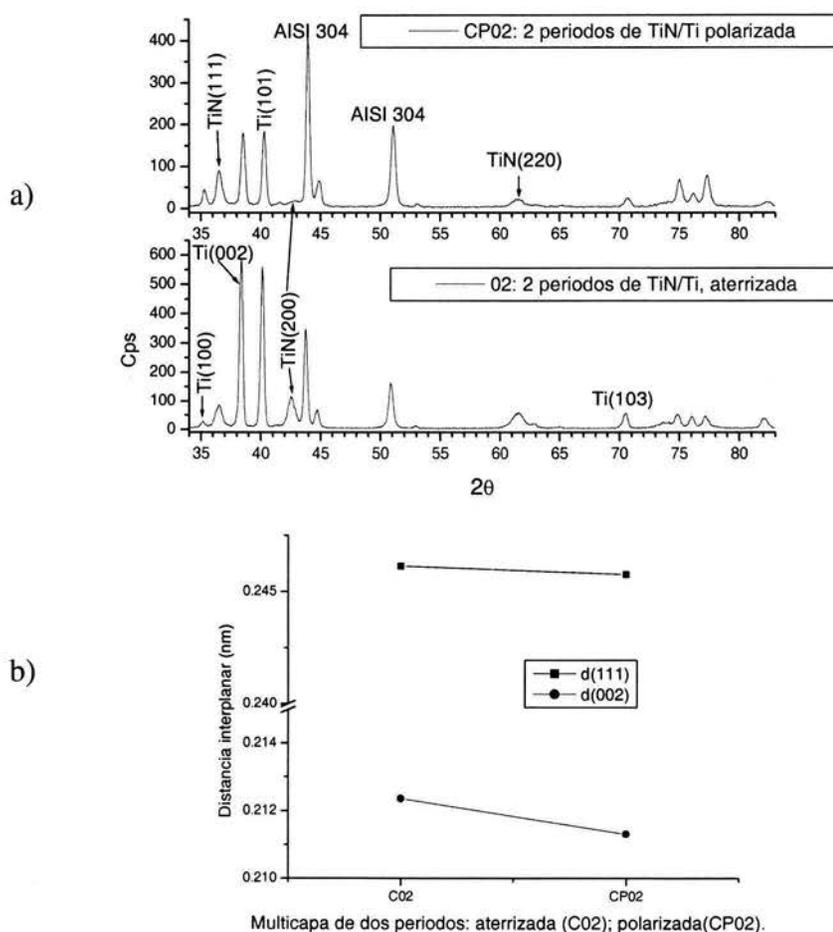


Figura 5.36. a) Difractograma de multicapas para muestras polarizadas y aterrizadas con uno y dos periodos. b) Distancia interplanar del TiN.

La polarización del sustrato induce la generación de defectos en la red que generan distorsiones y pueden reducir la distancia entre planos, sin que las películas realmente aumenten su densidad, esto explica en parte la disminución de la resistencia a la corrosión

de las películas polarizadas respecto las aterrizadas. Por el ensanchamiento de los picos de difracción como el (101) y el (002) del Ti en la figura 5.36 se puede inferir que al polarizar los sustratos se reduce el tamaño de grano para el Ti, y puede atribuirse a que los defectos producidos por el bombardeo del sustrato con partículas más energéticas, favorecen la nucleación de nuevos granos. El menor tamaño de grano está asociado a un aumento en la corrosión.

5.7 Desgaste de multicapas

5.7.1 Multicapas gruesas D-n

Las multicapas con una capa final de 2.16 micras de TiN; D-01, D-03 y D-06 con uno tres y seis periodos, respectivamente. Por la tasa de depósito para las condiciones de estas multicapas de 18 nm por minuto para el TiN y de 50 nm para el Ti, por el tiempo de depósito de cada capa (ver figura 4.5 donde se describió la forma del periodo de la multicapa), se obtuvo un periodo de alrededor de 1.07 micras. El espesor total en la zona del centro del sustrato fue D01 = 2.4 micras, D03 = 3.27 y D06 = 7.9 micras. Las multicapas fueron sometidas al desgaste abrasivo mediante la máquina de rueda y arena seca. Los resultados en términos de la pérdida de peso se presentan en la figura 5.37. Las multicapas con mayor número de periodos, y en consecuencia, mayor espesor total, presentan mejor resistencia al desgaste abrasivo. Esto puede ser debido a que tiene un mejor soporte para resistir la deformación de las cargas locales de las partículas abrasivas con tamaños promedio de 0.3 mm. La dureza promedio las multicapas D06 fue de 2200 HV, para cargas aplicadas de 10 gramos. Los detalles de preparación de estas multicapas se dieron en el capítulo anterior y los parámetros más importantes se presentan en el recuadro de la figura.

En la figura 5.38 se presentan los difractogramas para las multicapas gruesas D-03 y D-06 con tres y seis periodos, respectivamente. Similarmente a lo que sucede a las multicapas depositadas sobre acero inoxidable la textura cambia y se vuelve favorable el crecimiento del Ti en la dirección (002) al perderse la influencia del sustrato. También se observa una mayor intensidad del plano de TiN (111) y un ensanchamiento del pico del plano (200) lo que indica una disminución del tamaño de los granos con esa orientación.

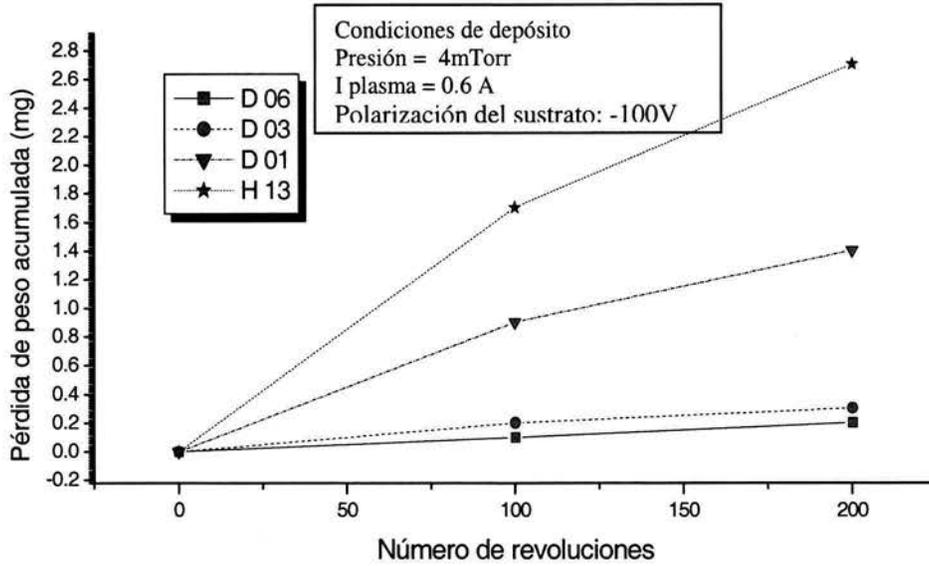


Figura 5.37. Desgaste de multicapas gruesas en función del número de revoluciones para muestras con diferentes número de bicapas y espesores.

En las figuras 5.39 se presentan las imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de las huellas de desgaste abrasivo realizado con el sistema de rueda de goma y arena seca en las muestras D-03 y D-01 respectivamente.

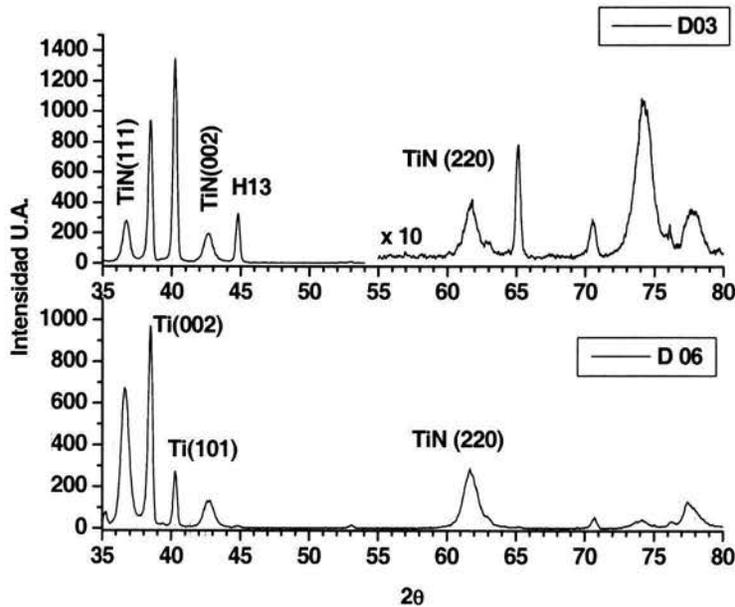
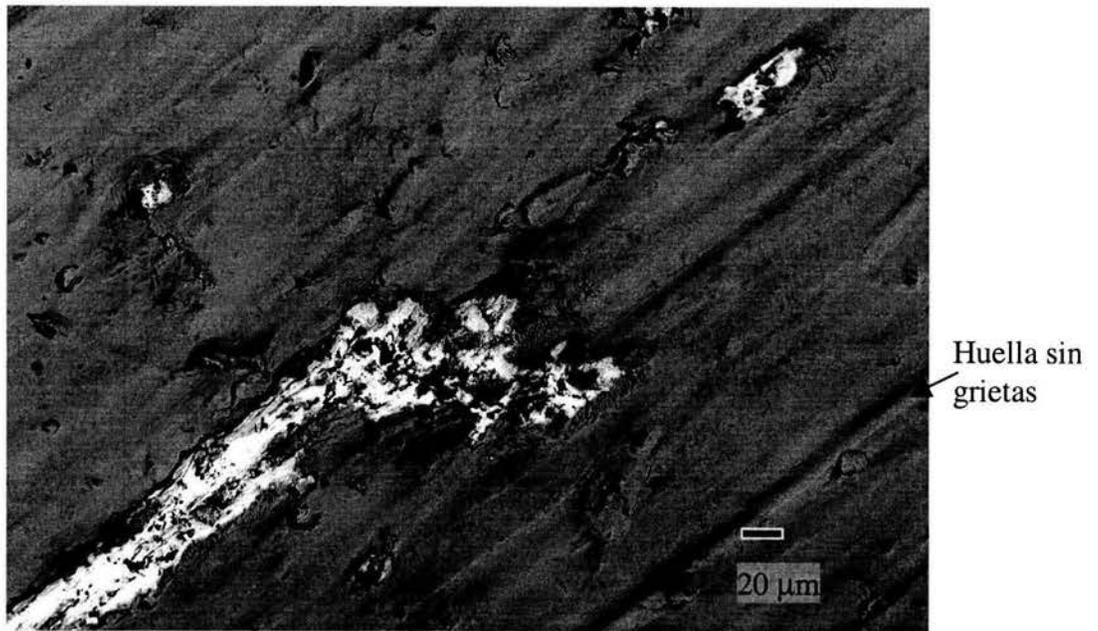
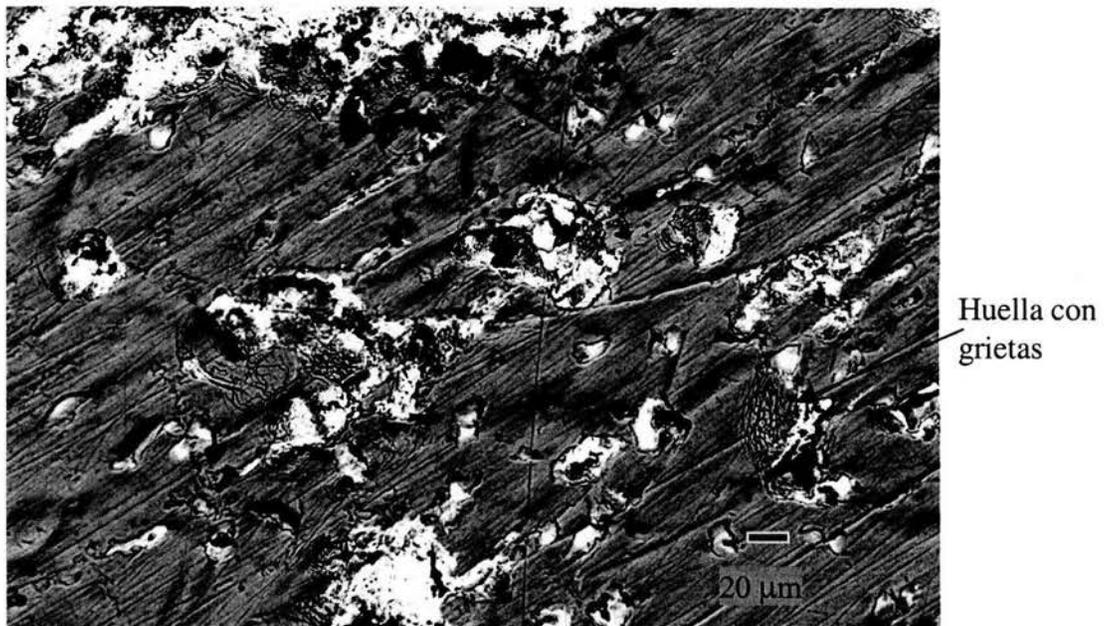


Figura 5.38. Difractograma de las multicapas gruesas D-03 y D-06.



a)



b)

Figura 5.39. Imagen de microscopio electrónico de barrido MEB de la huella de desgaste de la muestra: a) D-03 y b) D-01.

En ambas figuras se pueden apreciar patrones de grietas en el recubrimiento alrededor de los canales o abrasiones producidas por la arena. Lo anterior indica que el

recubrimiento falló por fractura frágil debido a la falta de soporte del sustrato relativamente blando. Este tipo de falla es común en los sistemas recubrimiento duro-sustrato blando.

Se observa que el daño es más severo para la multicapa D01 con una bicapa y menor espesor. En el caso de la muestra con tres bicapas D-03 existen algunas huellas de desgaste que no presentan evidencia de fracturas lo cual indica que el recubrimiento tiene mayor soporte y se pudo desgastar sin romperse. La resistencia a la fractura es importante porque una vez iniciada ésta el mismo recubrimiento puede actuar como abrasivo sobre el sustrato blando.

5.7.2 Monocapas depositadas a diferentes campos magnéticos

En la figura 5.40 se presenta el desgaste medido con el sistema de cráter por bola en muestras con una bicapa, el titanio de 200nm y el TiN de 1.8 micras. Las muestra 1-Ib-0 y 1-Ib-0:100V fueron depositada con el magnetron balanceado con el sustrato aterrizado y polarizado respectivamente y la 1-Ib-15 con una corriente en la bobina de 15 A y con el sustrato aterrizado. Las muestra polarizada resisten más el desgaste que la aterrizadas y depositada con el magnetron balanceado, sin embargo es la muestra depositada con el magnetron fuertemente desbalanceado, la que presenta el menor desgaste, esto se podría explicar porque con el desbalance del magnetron se alcanzan mejores energías por átomo depositado pero sin la introducción de defectos de la muestra polarizada.

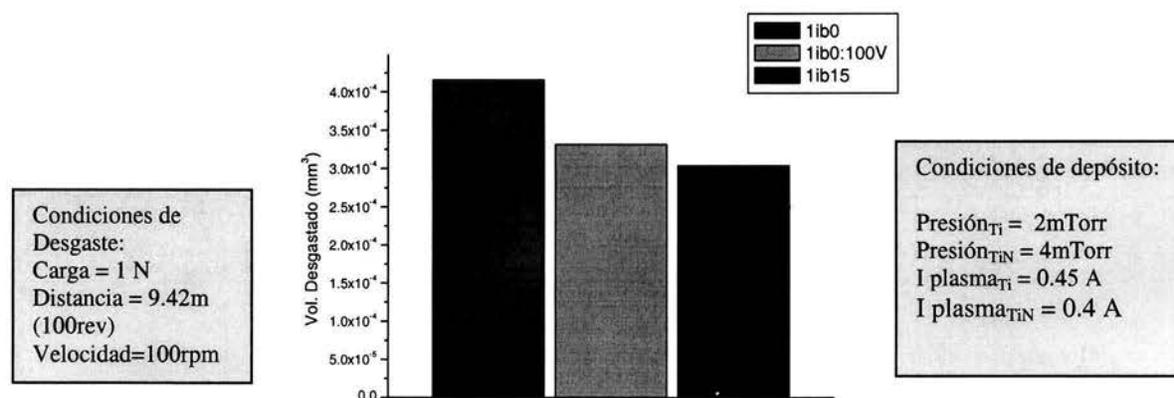


Figura 5.40. Desgaste de capas de TiN depositadas sin campo adicional ($I_b = 0$) aterrizada y polarizada a $-100V$ y para una capa depositada con una corriente en la bobina de 15 A.

Esta introducción de defectos ha sido estudiada y reportada en la literatura, la ocasionan la subimplantación de partículas con energías igual a la diferencia entre el voltaje del plasma y la polarización del sustrato, para este trabajo esa cantidad fue de alrededor de 110 eV.

5.7.3 Multicapas polarizadas depositadas con diferentes periodos

En la figura 5.39 se presenta la resistencia al desgaste medido con el sistema de cráter por bola para dos multicapas 6-Ib-10 y 12-Ib-10 de seis y doce periodos, respectivamente, depositadas con una corriente en la bobina de 10 A y con sustratos polarizado con $-100V$, en la figura se etiquetan las muestras con los tiempos de duración de del depósito del Ti y el TiN para cada periodo de la respectiva muestra. La multicapa con 12 periodos resiste mejor el desgaste, debido al reforzamiento en la resistencia a la deformación que se presentan en multicapas con espesor pequeño, como son el bloqueo del movimiento de las dislocaciones y la interrupción de la propagación de grietas que producen la introducción de un mayor número de interfases, similar a lo observado en la muestra 60-Ib-0.

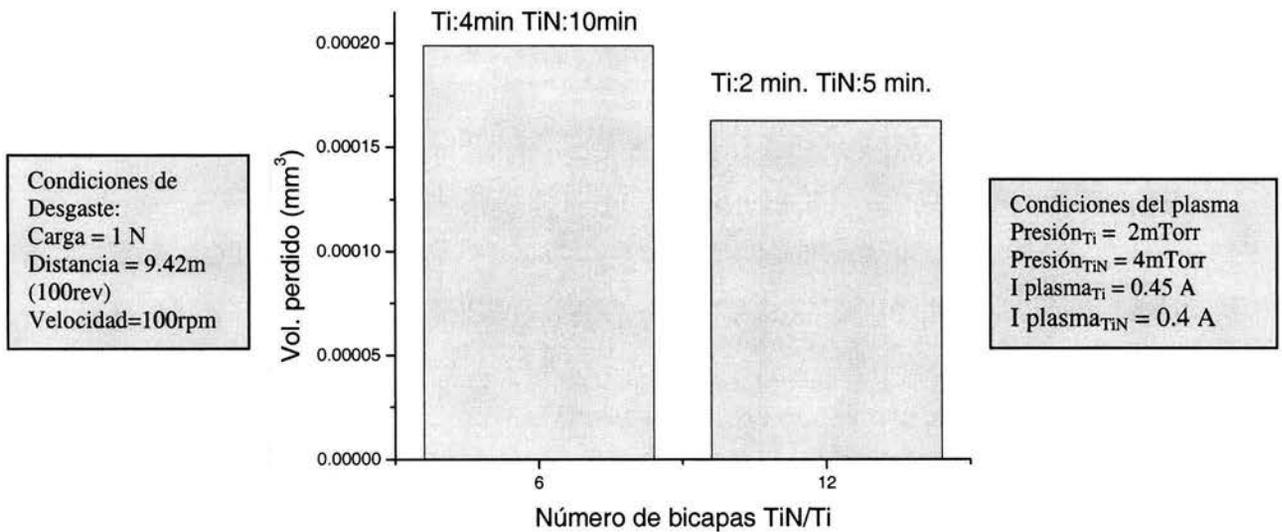


Figura 5.41. Desgaste de multicapas depositadas con una corriente en la bobina de 10 A y polarización del sustrato de $-100V$ para 6 y 12 periodos.

CONCLUSIONES

En este trabajo se encontró que se puede convertir un magnetrón balanceado en desbalanceado colocando una bobina concéntrica a éste, que puede ser colocada fuera de la cámara y que la variación en la corriente de esta bobina controla el cambio en el campo magnético. Los cambios en el plasma producidos por la bobina externa hacen que el máximo de la componente del campo paralelo a la superficie del blanco describa un círculo de 2 cm. de diámetro alrededor del centro del blanco, en lugar de los 4 cm. que tenía para el magnetrón solo. Lo que produce una reducción del tamaño de la zona de erosión, que a su vez se traduce en un aumento general de la tasa de depósito y en particular en la zona central del sustrato. Aplicando a la bobina una corriente tal que fortalezca las líneas que salen de la superficie del blanco hacia el sustrato, la componente B_z perpendicular al blanco aumenta en casi tres veces su intensidad en la zona del sustrato y el aumento es más acentuado en la zona central. A este fenómeno se le puede atribuir la extracción de electrones más energéticos del plasma que a su vez inducen el bombardeo iónico. La energía promedio de los iones incidentes al sustrato se logró incrementar hasta casi el doble, sin aumentar considerablemente el voltaje del plasma.

Los cambios en el campo indujeron otras alteraciones de las características del plasma, se observó que la densidad del plasma en la zona del sustrato casi no es afectada por aumentos en el campo magnético (aumento de I_b), la temperatura de los electrones aumenta moderadamente con I_b y la cantidad V_p - V_f aumenta consistentemente con I_b en buena concordancia con el aumento medido en la energía de los iones a través del detector de iones. No se encontró evidencia de una focalización del plasma como un todo reflejado en un aumento de la densidad en la zona central del sustrato al aumentar I_b , sin embargo, la luminosidad si se ve focalizada y lo hace en la misma proporción cómo se redujo el diámetro que describe el máximo del campo paralelo.

Al aumentar la intensidad del campo magnético adicional que fortalece el imán exterior del magnetrón se observa un aumento de la temperatura en la zona central que muestra que el campo magnético evita que algunos de los electrones más energéticos se escapen y los concentra en el eje blanco-sustrato, por su relativa alta energía estos electrones favorecen las reacciones que producen emisión de luz en el visible, lo cual explicaría el confinamiento de la luminosidad. Por otra parte la densidad electrónica no

aumenta debido a que, si bien, el campo magnético externo favorece la retención de los electrones en la zona del sustrato, también reduce la componente paralela en la zona cercana al blanco, la cual es la responsable de formar la dona del plasma y mantenerlo encendido, estos efectos son opuestos y tienden a anularse mutuamente, haciendo que la densidad electrónica en la zona del sustrato sea equilibrada.

La relación iones por átomo depositado se desmerita al aplicar el campo magnético adicional, debido al aumento de la tasa de depósito, sin embargo, para altas corrientes en la bobina esto no se refleja en una disminución de la movilidad de los adátomos porque el aumento en casi el doble en la energía promedio de los iones incidentes logra compensar el decremento y al final se tiene un aumento considerable de la energía por átomo depositado para I_b mayores que 12 A.

Se encontró que la distancia entre planos no se ve influenciada significativamente con el aumento de I_b excepto para las multicapas depositadas a 12 A con mayores energías por átomo (E_{at}) donde presenta una reducción. Esto indica que no hay grandes cambios en las tensiones de las películas y se explica porque el cambio que tuvo la energía promedio de los iones incidentes, cuyo aumento fue de 11eV al aumentar la I_b de 0 a 15 A, no es suficiente para producir grandes cambios en las tensiones, que deformen la red.

Los estudios de las técnicas de análisis de origen nuclear indican que la composición del TiN en la multicapas fue casi estequiométrica. Combinando, los resultados de RBS y las mediciones de perfilometría se encontró que las películas de Ti sobre Si fueron densificadas para una I_b alta, esto es explicable debido a que a mayores I_b se tiene mas movilidad en los adátomos. Este resultado puede extrapolarse a las capas de Ti que forman las multicapas de TiN/Ti y explica en parte el aumento de la resistencia a la corrosión de las multicapas al aumentar I_b .

Los estudios de desgaste y dureza muestran que las multicapas depositadas a campos magnéticos mayores, aumentan su dureza y mejoran su resistencia a la abrasión, esto puede ser atribuido a la reducción en el tamaño de grano encontrado al elevar I_b . Se encontró un significativo aumento en la resistencia a la corrosión para multicapas depositadas con altas E_{at} . Si se aumenta I_b pero no se logra aumentar E_{at} la resistencia a la corrosión no es notable, como es el caso de la multicapa de seis periodos depositada a 5 A en la bobina (6- I_b -5).

La disminución del tamaño de grano al aumentar I_b , se puede atribuir al aumento de la tasa de depósito asociado y al aumento de la energía de los iones que bombardean el sustrato. El aumento de la energía proveniente de los iones por átomo depositado E_{at} , favorece el crecimiento de los granos, sin embargo, es acompañado por un aumento de su energía promedio de los iones, aquellos con energía mayor que el promedio pueden generar puntos de nucleación adicional que favorecen la aparición de nuevos granos.

Las multicapas depositadas sin campo magnético adicional tanto sobre acero inoxidable 304 y H13 muestran que a medida que se aumenta el número de capas se mejora la resistencia al desgaste, a la corrosión general y a la corrosión por picadura, indicada por un aumento en casi cuatro veces del potencial de picado, para multicapas con siete periodos. Los resultados de los estudios de corrosión de las multicapas depositadas sobre acero inoxidable 304 y los análisis por técnicas de origen nuclear, se reportaron en la referencia 14.

También se encontró, que la polarización del sustrato durante el depósito de las multicapas aumenta la resistencia al desgaste y disminuye la resistencia a la corrosión, especialmente por picadura, esto es atribuido a la disminución del tamaño de grano y el aumento del número de defectos ocasionado por los iones más energéticos. Los defectos generan tensiones donde se inician las picaduras.

Las multicapas depositadas sin campo adicional y con diferente tamaño de periodos muestran que a medida que se reduce el periodo y con él el tamaño de grano se incrementa la resistencia al desgaste. En cuanto a la resistencia a la corrosión estas multicapas tuvieron un comportamiento mixto, si bien las tensiones mayores y el mayor número de fronteras de grano produce una mayor tendencia a la corrosión, una vez iniciada ésta su cinética es más bien controlada por el número de interfases, dando como resultado que las multicapas con más periodos presenten menores corrientes para potenciales iguales o mayores que 500 mV. Si las multicapas son depositadas con sustratos polarizados y se les aplica un campo magnético adicional, al reducir el periodo también presentan una reducción del desgaste.

Uno de los resultados más importantes de este trabajo es aplicar por primera vez campos magnéticos variables para depositar multicapas de TiN/Ti por espurreo, y explicar como cambian sus propiedades. Se lograron depositar multicapas periódicas, con interfaces de composición gradual, y con bombardeo controlado del sustrato a través de la

modificación del campo magnético del magnetron. Se estudio la influencia del bombardeo en la microestructura y como ésta influyó en la resistencia a la corrosión. Estos resultados, y su vinculación con los parámetros del plasma se reportaron en la referencia 15, que se anexa al final de la tesis. Un análisis similar se hizo para el desgaste.

Adicionalmente a estos resultados, para entender mejor los diferentes efectos que influyen en las propiedades de las multicapas, hacen falta estudios que nos indiquen lo que pasa durante el crecimiento de las películas, como se afectan los fenómenos de nucleación y crecimiento de granos al alterar el bombardeo. Otro aspecto muy importante es medir el ángulo con que inciden al sustrato, tanto los iones como las partículas neutras y distinguir de que especies son.

Los resultados de esta investigación permiten afirmar que la aplicación de un campo magnético adicional es una poderosa herramienta que puede ser usada para modificar el bombardeo del sustrato que se puede usar como uno de los parámetros de depósito a optimizar para mejorar las propiedades de multicapas. Asimismo, los diferentes efectos que suceden en las multicapas proporcionan una gran versatilidad en el diseño de las propiedades de un recubrimiento, a los que no se tiene acceso en películas monolíticas.

REFERENCIAS

- 1) I. Petrov, P.B. Barna, J. E. Greene, *Microstructural evolution during film growth*, J. Vac. Sci. Technol. A 21 (5), pp. S117-S128 (2003).
- 2) I. Petrov, A. Myres, J. E. Greene, and J.R. Abelson, J. Vac. Sci. Technol. A12, p. 2846 (1994).
- 3) N. Heligren, K. Macák, E. Broitman, M.P. Johansson, L. Hultman and J. E. Sundgren, *Influence of plasma parameters on the growth and properties of magnetron sputtered CN_x Thin films*, Journal of Applied Physics, Vol. 88, No. 1, pp. 524-532 (2000).
- 4) A. Kratzch, S. Ulrich, H. Leiste, M. Stüber, H. Holleck, *Influence of the process gas, gas pressure, r.f. power and geometrical arrangement on the magnetron plasma parameters for various thin film material of the systems Ti-N and B-C-N*, Surf, Coat. Technol., pp.116-119, (1999).

- 5) E. Kusano, T. Kobayashi, N. Kasiwagi, T. Sayito, S. Saiki, H. Nanto, A. Kimbara, *Ion energy distribution in ionized dc sputtering measured by an energy resolved mass spectrometer*, Vacuum, 53 pp. 21-24, (1999).
- 6) S. Kadlec, C. Quaeys, G. Knuyt, L.M. Stals, *Energy distribution of ions in an unbalanced magnetron plasma measured with energy-resolved mass spectrometry*, Surf. Coat. Technol. 89 pp. 177-184, (1997).
- 7) S. D. Ekpe and S. K. Dew, *Theoretical and experimental determination of the energy flux during magnetron sputter deposition onto an unbiased substrate*, J. Vac. Sci. Technol. A 21(2), pp. 476-483, (2003).
- 8) D. N. Ruzic, *Fundamental of sputtering and reflection*, Capítulo en Handbook of plasma processing technology, Eds. S. Rosnagel, J. Cuomo y W. Westwood, Noyes, pp. 70-90, (1990).
- 9) L.I. Maissiel, *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. (1970).
- 10) B. Window, *Removing the energetic neutral problem in sputtering*, J. Vac. Sci. Technol. A 11(4), Jul/Aug, pp.1522-1527, (1993).
- 11) A. Dück, N. Gamer, W. Gesatzke, M. Griepentromg, W. Österle, M. Saqhre, I. Urban, *Ti/TiN multilayer coating: deposition technique, characterization and mechanical properties*, Surf. Coat. Technol., 142-144 pp. 579-584 (2001).
- 12) T. S. Li, H. Li and F. Pan, *Microestructure an nanoindentation hardness of Ti/TiN multilayered films*, Surf. Coat. Technol., 137 pp. 225-229, (2001).
- 13) N.P. Barradas, C. Jeynes and R.P. Webb, Appl. Phys. Lett. 71, p.291(1997).
- 14) E. Andrade, M. Flores, S. Muhl, N.P. Barradas, G. Murillo, E.P. Zavala, and M.F. Rocha, *Ion beam analysis of TiN/Ti multilayers deposited by reactive magnetron sputtering*, artículo en prensa en la revista Nuclear Instruments and Methods B: beam Interactions with Atoms and Materials (2004).
- 15) M. Flores, S. Muhl and E. Andrade, *The relation between the plasma characteristic and the corrosion properties of TiN/Ti multilayers deposited by unbalanced magnetron sputtering*, Thin Solid Films, Vol. 433 pp. 217-223, (2003).

The relation between the plasma characteristic and the corrosion properties of TiN/Ti multilayers deposited by unbalanced magnetron sputtering

M. Flores^{a,*}, S. Muhl^a, E. Andrade^b

^a*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Ciudad Universitaria, Coyoacán, A.P. 70-360, Mexico, D.F. 04510, Mexico*

^b*Instituto de Física, UNAM, Ciudad Universitaria, Coyoacán A.P. 20-364 Mexico, D.F. 01000, Mexico*

Abstract

The TiN/Ti multilayers were prepared by balanced magnetron sputtering with a concentric electromagnet coil around the magnetron in order to produce a variable unbalance of the magnetron, and in this way provide changes in the ion bombardment of the substrate. It was observed that the additional magnetic field increased the plasma temperature as well as altering the other plasma characteristics. The field induced changes in the ion bombardment of the substrate and was found to modify the film microstructure. In this work multiple TiN/Ti layers on H13 steel substrates were prepared by reactive magnetron sputtering, with the aim of improving the corrosion resistance. The ion current density incident on the substrate and the plasma parameters, such as, the electron temperature, plasma density, floating potential and plasma potential were studied as a function of the additional magnetic field. The corrosion resistance of these layers was studied by means of potentiodynamic polarisations in a 0.5 M NaCl solution. The composition of the films was determined by ion beam techniques. We report the results of studies of the influence of magnetic field on the plasma parameters and on the improvement of the corrosion resistance of TiN/Ti multilayers.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: TiN/Ti multilayers; Corrosion resistance; Magnetron sputtering

1. Introduction

Multilayers offer several mechanisms for the control of coating properties, such as the variation of the microstructure through the period of multilayer: since a short period tends to produce a fine microstructure [1].

Magnetron sputtering provides several relatively simple alternatives to control the number and energy of the incident particles incident on the surface of the growing film and this, together with the substrate temperature, determines the mobility and accommodation of the adatoms incorporated in the film surface [2]. One way to influence the ion energy and to some extent the ion flux is by using electrical bias of the substrate. Another method to control the ion bombardment is through the use of a variable unbalance magnetron cathode [3], the magnetic field influences the trajectory of the electrons and these in turn change the ion flux. It is precisely

these affects that govern the finished film properties [4–7]

The aim of this work is study the influence of a variable magnetic field on the plasma characteristic and the resulting corrosion properties of multilayers of TiN/Ti deposited under different conditions of ion bombardment.

There are several studies about the influence of the balanced, unbalanced magnetron [8,9] and to different magnetic field [10,11] configurations over the bombardment of the substrates. To enhance the understanding in this field, we have obtained information about the plasma characteristic as a function of the magnetic field in the region of the substrate.

Monolithic coatings of TiN, designed to be wear resistant and deposited by PVD techniques, such as magnetron sputtering, generally have a columnar microstructure. When these coatings are exposed to a corrosive environment the columnar microstructures, together with the defects and pinholes, which propagate through the film, act as pathways for corrosive liquids, so the noble

*Corresponding author. Tel.: +46-342-10-00; fax: +46-31-41-05-51.

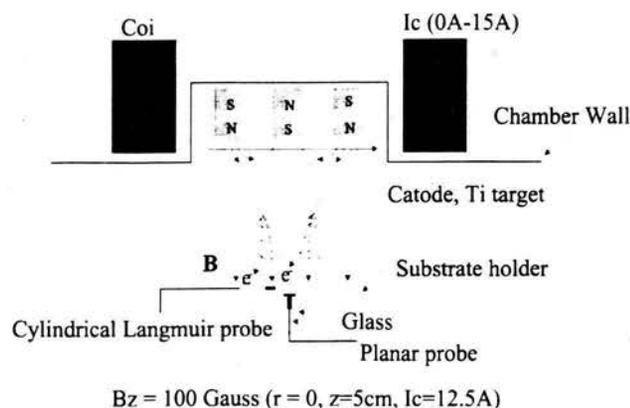


Fig. 1. A schematic representation of the permanent magnets and the coil concentric. The positioning of the cylindrical and planar probes in the substrate holder is indicated.

coating and the active substrate form a galvanic pair that accelerate the pitting corrosion and consequently the failure of the part.

In multilayers, the interfaces between the layers act as barriers that restrict the pathways to the substrate; therefore the use of multilayers tends to increase the corrosion resistance. It was found [12,13] that multilayers with graded interfaces are more corrosion resistant than multilayers with sharp interfaces and efforts have been made to measure the so-called porosity index [14]. In TiN/Ti multilayers deposited without deposition interruption (using a shutter or plasma interruption) the interface produced going from TiN to Ti is thicker than the interface going from Ti to TiN, with this effect being attributed to residual nitrogen on the target [15]. In such multilayers, the titanium layer is known to help in reducing the incidence of pinholes, and decreases the porosity of subsequent TiN coatings by improving the microstructure.

2. Experimental details

2.1. Magnetic field modification and measurement

A coil concentric to the permanent magnets of magnetron and external to the deposition chamber (see Fig. 1) was fitted in order to produce a variable magnetic field in the plasma region. A portable gaussmeter, Walker Scientific MG-4D, with a Hall-effect probe was used to map the magnetic field as a function of radial distance from the target centre (from -8 to 8 cm) and the distance in front of the target (0 to 7 cm). The measurements were made in order to find the magnitude of modification of the magnetic field at the substrate and target surfaces as a function of the coil current.

2.2. Plasma measurement

The Langmuir probe diagnostic technique was used to study the plasma characteristics in the region of the

substrate, a distance of 5 cm in front of the target. The probe was a tungsten wire of 2 mm diameter and 6 mm length. The probe was constructed with the probe wire surrounding coaxially by two glass tubes, except in the detection zone. The probe was placed parallel to the target surface as shown in Fig. 1. The data from the probe were recorded by a computer and processed with software developed in the ININ and described in Ref. [16]. In order to measure the ion current density a planar probe 4 mm diameter concentric to a glass tube was used, see Fig. 1. The saturation current, J_i , of the probe at -100 V was measured for all experiments.

2.3. Coating deposition

The substrates were made of cut pieces of rolled and annealed commercial plate (AISI H13) steel without post thermal treatment. Samples $2.54 \times 7.62 \times 1.27$ cm³, were polished using 2000 sandpaper and finished with 1 μ m and 0.5 μ m diamond paste. Prior to deposition, the substrates were ultrasonically cleaned first in acetone and then in propanol. The multilayer coatings were deposited by magnetron sputtering using a 10.20 cm diameter titanium target (99.99% purity). An argon plasma was used for the titanium layers for 4 min each layer and an atmosphere of argon plus nitrogen for the titanium nitride for 10 min each layer. Each layer being 150 ± 30 nm thick measured in the region of $r=0$ to $r=1$ cm. The temperature of the substrates was maintained at 450 °C and the substrates were placed 5 cm in front of the target. The deposition pressure for Ti was 0.27 Pa and for the TiN was 0.53 Pa. Table 1 shows the deposition parameters. The change from Ti to TiN deposition was achieved by controlling the nitrogen flow without plasma interruption, so that a graded interface was generated. For all the specimens the first deposited layer was of Ti and the last of TiN.

2.4. Corrosive tests

The corrosion resistance of the TiN/Ti coatings were evaluated by potentiodynamic polarisation scans in a 0.5 M NaCl solution. The electrolyte used was an aerated solution prepared from reagent graded NaCl and distilled water. The potential sweep rate was 10 mV/

Table 1
Deposition parameters

Sample	Coil current (A)	Plasma Voltage (V)		Pressure Current (A)		Ti	TiN
		Ti	TiN	Ti	TiN		
TiN07	10	690	610	0.4	0.45	0.27	0.53
TiN08	5	620	520	0.4	0.45	0.27	0.53
TiN09	12	700	620	0.4	0.45	0.27	0.53

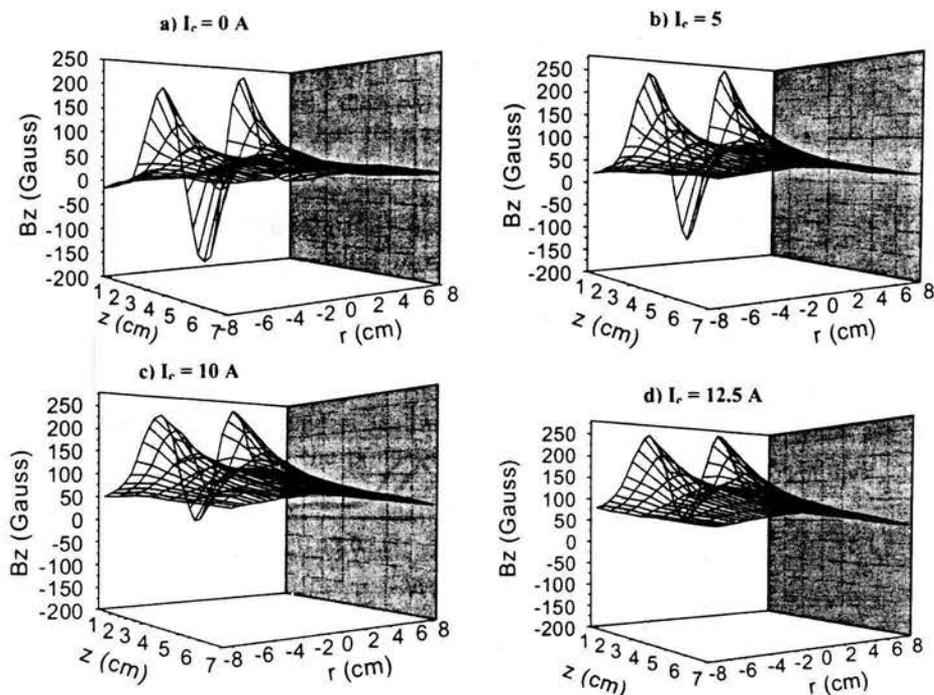


Fig. 2. The magnetic field produced by the sum of the fields from the permanent magnets of magnetron and the electromagnetic from the coil current vs. the radial and frontal distances. (a) Without coil current; (b) Coil current of 5 A; (c) Coil current of 10 A and (d) Coil current of 12.5 A.

min at 22 °C. The walls of the samples were double painted with enamel, except for an area of 1 cm². The corrosion current was calculated by Tafel extrapolation.

2.5. Coatings characterisation

A Stylus profilometer and a Ball cratering systems were used to measure the thickness of coatings and the deposition rate of the metal and nitride layers. The film structure and preferred growth orientation were determined using a Siemens D5000 X-ray diffractometer. The single-ended 5.5 MeV Van der Graaff accelerator of the Ion Beam Analysis Laboratory of the University of Mexico [17] was used to obtain the atomic density (atoms/cm²) and the composition of the TiN/Ti layers, as well as the concentration depth profiles of the constituent atoms. A 1380 keV ²H⁺ beam was used to analyse the samples. The energy of all the scattered and emitted particles was measured using a conventional pulse height analyser using a surface detector set at $\theta_{\text{lab}} = 150^\circ$.

3. Results and discussion

3.1. Mapping of the magnetic resulted field

Fig. 2 shows the magnetic field produced by the sum of the fields from the magnetron cathode and the electromagnetic for a current of 5 A, 10 A, 12.5 A and

0 A (the magnetic field produced by the magnetron alone). The graphs show that at a distance of 5 cm (where the substrate is placed) the magnetic field is increased as the coil current increases. The principal effect of the imposed magnetic field from the coil is on the strength of the magnetic field of the centre pole of the magnetron. In the region close ($z=0$) to the target surface, for zero current this field is approximately 180 G towards the cathode and is reduced to approximately 0 G for a coil current of 10 A, for larger currents the field changes direction and increases to 50 G for a current of 12.5 A. The field intensity of the circular outer pole of the magnetron increases from 200 to 250 G as the coil current increases from 0 to 5 A, but does not increase further for larger currents.

3.2. Plasma characteristics

Electrostatic probe measurements of the plasma as a function of the coil current indicated that electron temperature increased with the additional applied magnetic field and the largest value of T_e is for $I_{\text{coil}} = 15$ A and the radial distance $r=0$ for a frontal distance of $z=5$ cm, see Fig. 3a. The electron density in the central zone does not have a clear tendency with the increase of the coil current. The electron density decreased as the radial distance increased. At radial distances between 2 to 5 cm the electron density increased with the coil current in a slowly, but consistent form, as showed in

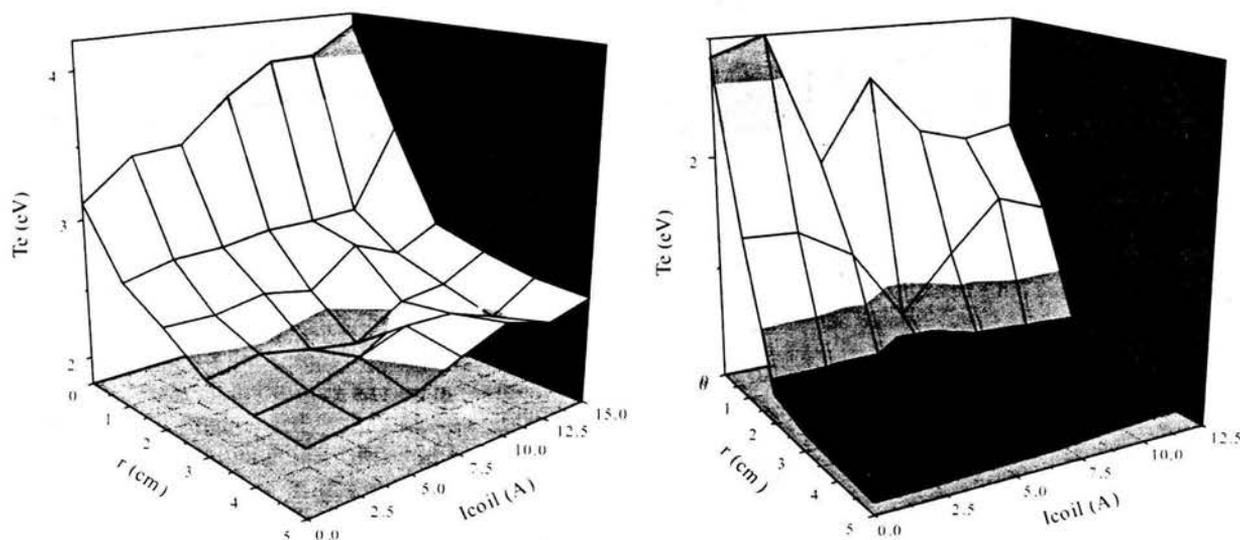


Fig. 3. (a) The electron temperature as a function of the radial distance and the coil current. (b) The electron density as a function of the radial distance and the coil current. The measurements were made at a frontal distance of 5 cm.

Fig. 3b. The values of these parameters, the electron density (10^{10} m^{-3}) and the electron temperature (1 to 5 eV), are similar to those reported in the literature for similar experimental conditions [18,19]. The value of $V_p - V_f$ obtained from the cylindrical probe is shown in Fig. 4a, and this quantity gives an indication of the ion energy signifying that it increases as the coil current is increased, especially in the central zone. This effect may be beneficial to increase the energy of the bombardment and thus the mobility of the adatoms.

The measurements using the planar probe indicated that the ion current to the substrate increased significantly at $z=5 \text{ cm}$ (from 1.7 to 3.18 mA/cm^2) with the

applied magnetic field, especially in the central region of the target ($r=0$) and decreased as the frontal distance increased, see Fig. 4b.

3.3. Corrosion resistance

Polarisation curves for various samples are shown in Fig. 5, the corrosion current i_{corr} for the multilayers deposited at 10 A and 12 A, where 10 and 15 times smaller, respectively, than the i_{corr} for the uncoated substrate. Similarly, the corrosion potential E_{corr} of the multilayer deposited at 12 A is nobler by 50 mV relative to the substrate. These improvements indicate a reduc-

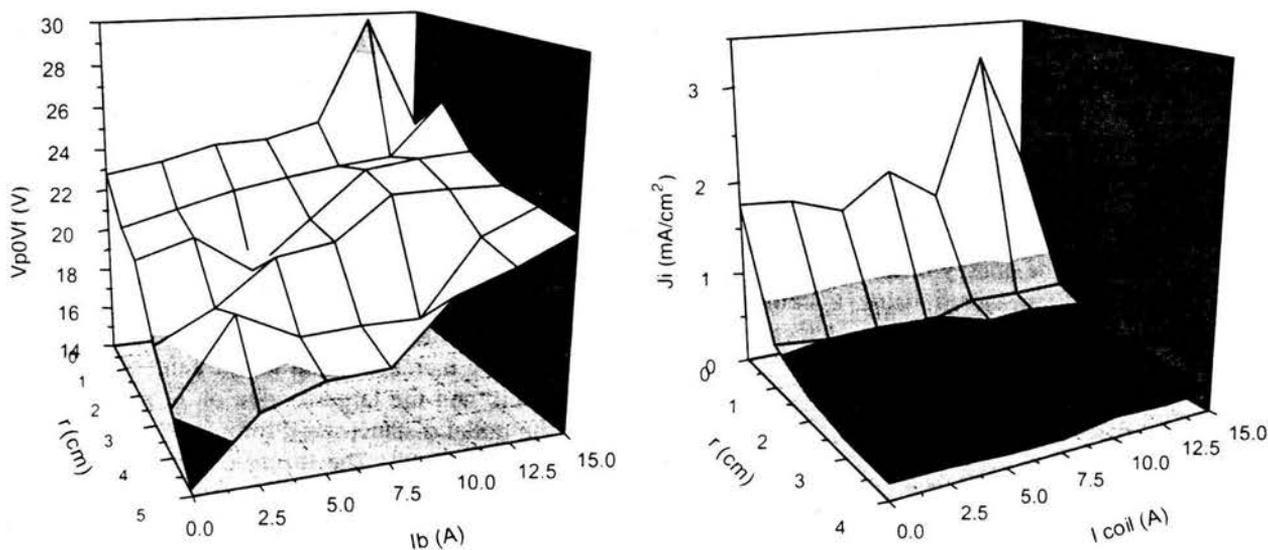


Fig. 4. (a) The quantity $V_p - V_f$, as a function of the radial distance and the coil current. (b) The ion current density as a function of the coil current and the radial distance r , for a frontal distance z of 5 cm.

tion in the defects and pinholes in the multilayer deposited at higher ion bombardment.

3.4. Structure and composition

The XRD diffraction pattern shown in Fig. 6a indicates that the degree of preferential orientation of TiN in the directions (111) and (200) without important changes as the ion bombardment is higher. The peak corresponding to the TiN(200) is broadened as the ion bombardment decreased. Earlier stress experiments of depositing similar layers on silicon substrates showed that the stress was only weakly dependent on the coil current and therefore, we believe that this broadening is related to a decrease in the grain size of the material. The preferential orientation of the Ti layers for 5 A is in the direction (002). For greater ion bombardment (10 A) the preferential orientation of Ti is in the direction (101). The multilayer deposited at 12 A shows orientations of Ti (peaks of similar intensity) in the (002) and (101) directions. The interplanar distances d_{111} and d_{200} of TiN layers in the multilayers deposited at higher ion bombardment are reduced as shown in Fig. 6b. Fig. 7 shows a typical energy spectrum from the ion beam analysis (dots) of one of the multilayers samples. The figure corresponds to the low-energy part of the spectrum arising from the $2H^+$ elastically scattered particles. The ‘SIMNRA’ [20] simulations of the spectra used to obtain the area density (atoms/cm²) and the composition of the layers are shown as solid lines in the figure [7]. Typically, three or four layers were used to simulate

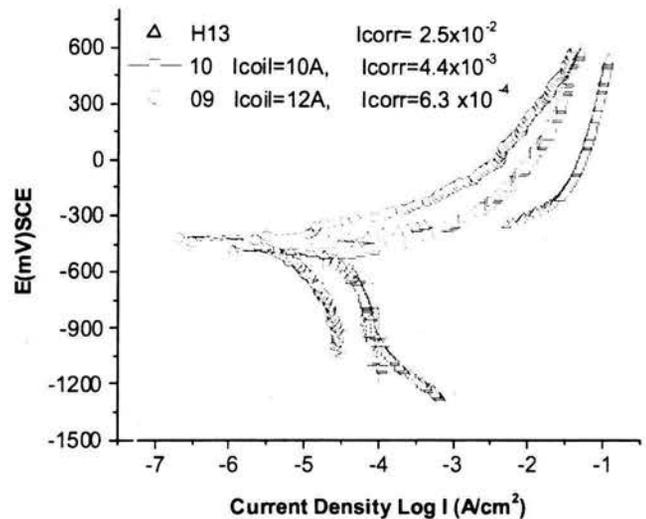


Fig. 6. The polarisation curves of the substrate and TiN/Ti multilayers prepared using currents of 10 A and 12 A.

the one for the TiN, two for the interface and one for the Ti layers. For the stoichiometric films, the TiN layer (thickness between 1000–1200 atoms/cm²) was made up of 50% Ti and 50% N, the Ti layer (thickness between 1000–1200 atoms/cm²) was 100% Ti and for the interface (total thickness between 500–800 atoms/cm²) the compositions were adjusted to give the best fit. It was found that the composition of all of the TiN layers was stoichiometric: 50% N and 50% Ti, and that interfaces were graded. Furthermore, the interface pro-

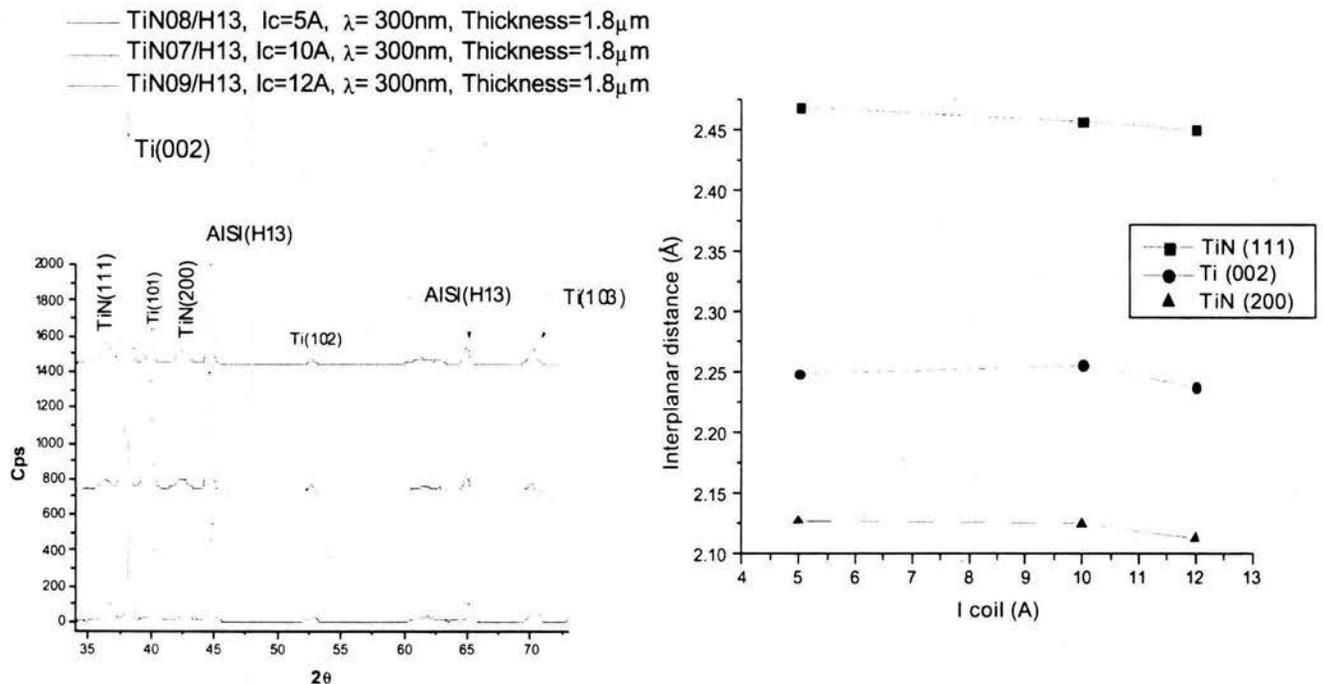


Fig. 5. (a) The XRD pattern from samples deposited with different coil currents. (b) The interplanar distance as a function of the coil current.

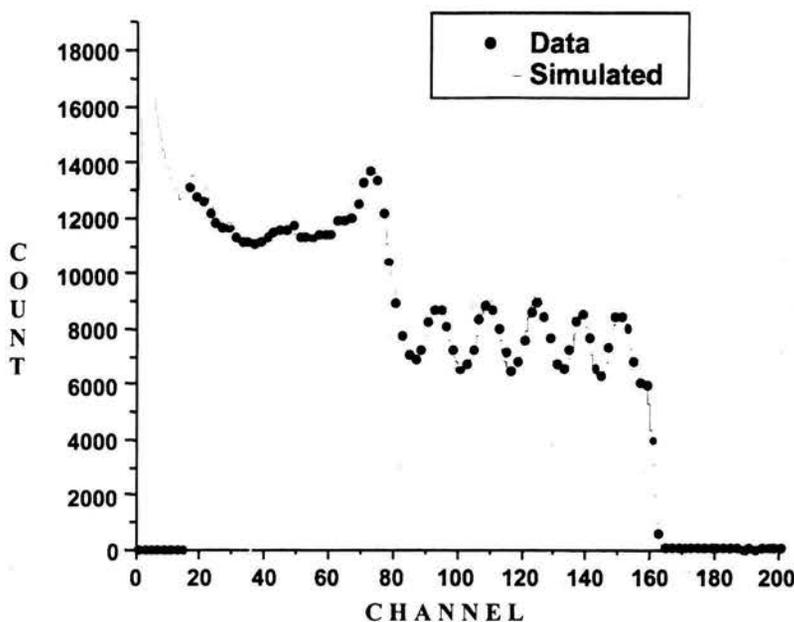


Fig. 7. A typical experimental particle spectrum from a TiN/Ti ($I_{\text{coil}}=12$ A) multilayer together with the simulated spectrum (solid line).

duced going from TiN to Ti was thicker than the interface going from Ti to TiN.

The linear thickness (nm) of each of the layers was calculated from the atomic areal density using the bulk densities of Ti ($\rho=4.51$ gr/cm³) and TiN ($\rho=5.43$ gr/cm³); the values were in good agreement ($\approx \pm 10\%$) with those obtained from the ball cratering measured total layer thickness.

4. Conclusions

The additional magnetic field applied with the coil is a useful way to modify the ion current density in magnetron sputtering. However, the changes in the magnetic configuration reduce the area over which the deposit is uniform, as can be seen from the radial plasma data shown in Fig. 3; this was confirmed by analysis of samples prepared outside of the 2 cm central area. The ion current density in the substrate is increased with the magnetic field, up to a certain limit, beyond this ($I_{\text{coil}}=12.5$ A) the ion bombardment decreases, because the magnetic field in the central part of the magnetron changes direction strongly disturbing the operation of the source. The magnetic field increased the values of T_e , $V_p - V_f$ and modified the plasma density. The IBA analysis showed that the TiN layers were stoichiometric and that the multilayer interfaces were graded. The X-ray diffraction studies showed that the magnetic field modifies the interplanar distance and the grain size of the deposited materials. The layers with a period of approximately 300 nm deposited using high magnetic fields showed that the corrosion resistance is strongly

dependent on the degree of ion bombardment during growth and increased when the bombardment is high.

Acknowledgments

We wish to acknowledge the support from the following organisations CONACYT, PROMEP, DGAPA – UNAM project IN 103800 and IN108798, and IAEA CRP project 11365/RO and Universidad de Guadalajara. We also wish to thank E. Perez Zavala, L. Baños and E. Sanches for the IBA, XRD and plasma measurements, respectively.

References

- [1] G.S. Was, T. Foecke, *Thin Solid Films* 286 (1996) 1.
- [2] S. Smith, *Int. Mater. Rev.* 35 (2) (1990) 61.
- [3] S. Kadlec, J. Musil, W.D. Munz, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (3) (1990) 1318.
- [4] J. Musil, V. Poulek, V. Valdova, R. Kuzel, H.A. Jehn, E. Baumgartner, *Surf. Coat. Technol.* 60 (1993) 484.
- [5] I. Petrov, L. Hultman, U. Hemelrsson, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, *Thin Solid Films* 169 (1989) 299.
- [6] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (2) (1984) 500.
- [7] W. Ensinger, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 127/128 (1997) 796.
- [8] B. Window, N. Savvides, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (2) (1985) 196.
- [9] R.D. Arnell, P.J. Kelly, *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 170.
- [10] M. Zlatanovic, R. Belosevac, A. Kunosic, *Surf. Coat. Technol.* 90 (1997) 143.
- [11] C. Engström, T. Berling, J. Birch, L. Hultman, I.P. Ivanov, S.R. Kirpatrick, S. Rohde, *Vacuum* 56 (2000) 107–113.
- [12] R. Hubler, *Surf. Coat. Technol.* 116–119 (1999) 1116.

- [13] L.A.S. Ries, D.S. Asambuja, I.J.R. Baumvol, Surf. Coat. Technol. 89 (1997) 114.
- [14] M. Lakatos-Varsanyi, D. Hanzel, Corros. Sci. 41 (1999) 1585.
- [15] C. Sant, M.B. Daia, P. Aubert, S. Labdi, P. Houdy, Surf. Coat. Technol. 127 (2000) 167.
- [16] E. Camps, et al., Rev. Mex. Fis. 38 (5) (1992) 825.
- [17] E. Andrade, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B56/57 (1991) 802.
- [18] M. Spolaore, V. Antoni, M. Bagatin, A. Buffa, R. Cavazzana, D. Desideri, E. Martines, N. Pomaro, G. Serianni, L. Tramontin, Surf. Coat. Technol. 116–119 (1999) 1083.
- [19] P. Spatenka, J. Vlcek, J. Blazek, Vacuum 55 (1999) 165.
- [20] M. Mayer. SIMNRA User Guide. Technical Report IPP 9/113. Max Plank Institut Fur Plasmaphysik, Garching, Germany.