



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“PROPIEDADES TRIBOMECÁNICAS EN PELÍCULAS DE Nb₂O₅-Si y V₂O₅-Si”

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA
M. en C. ROBERTO JOSÉ MIRABAL ROJAS

TUTORA PRINCIPAL
DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. EDGAR ENRIQUE CAMPS CARVAJAL
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

Ciudad Universitaria, Cd.Mx. JULIO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatoria

Todas mis tesis las he comenzado con una frase célebre que me ha impulsado en mi vida, siendo este mi máximo logro académico, la frase será de mi persona:

“Uno puede caerse mil veces pero siempre al levantarse tienes que alzar la cara, mirar al frente y decir palante es pa’ llá”. Roberto José Mirabal Rojas

Este trabajo es dedicado a mi esposa, compañera, amiga Osmar Lissette que sin su amor, fuerza, ayuda, paciencia y otras que seguro se me olvidan, me ayudaron a conseguir este trabajo que tanto esfuerzo y cansancio me costó lograr. Sin ella no hubiera podido embarcarme en esta aventura.

A mis Padres, Luis Alfonso Mirabal Carrera y Carmen Judith Rojas de Mirabal, que sin su ayuda, amor y palabras de aliento no hubiese podido lograr esta meta en mi vida.

A mis Hermanos (Luis Alberto y Daniel Alfonso) y Hermanas políticas (Paola Montalva y Kristine Moore) que siempre me dieron esperanzas en que podía lograr las metas que me propusiera.

A mis Hermanas (Carol Andreina y Erika Depablos) y mi Hermano Político (Giovanni Ramírez) por estar siempre buscando el bienestar de nosotros dos, por las risas, las lágrimas y por lo que falta.

A mis sobrinos Martina Victoria, Luis Andres, Andrea Cecilia y Javier Alfonso que, aunque pequeños, me dan fuerzas y esperanzas para un futuro mejor.

A mi Familia Mirabal y Familia Rojas, que siempre estuvieron pendientes y brindaron un apoyo para obtener este logro.

A mi Familia Depablos-Rivera, que son una fuente inagotable de ayudas, vida, esperanzas y que me abrieron sus brazos desde que me convertí en uno más de la familia.

Agradecimientos

Ante todo a Dios, La Virgen María y San Marcelino Champagnat por siempre protegernos a Osmary y a mi persona de la maldad y de ayudarnos a vivir tranquilos en otro país.

Le agradezco a Mi esposa Osmary Lissette Depablos Rivera, por su amor incondicional y por no perder la fe en que todo iba a salir muy bien.

A mi padre, madre, hermanos y familia por su apoyo obtenido durante los buenos y malos momentos.

A la Dra. Sandra Rodil, le agradezco su apoyo, los conocimientos transmitidos y motivación que me fue otorgado durante el doctorado.

Al Dr. Stephen Muhl por el asesoramiento y enseñanzas en temas nuevos y que siempre estuvo dispuesto a ayudar en lo que se le necesitaba, tanto en la tesis como en el laboratorio.

Al Dr. Enrique Camps del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) por su apoyo y colaboración que brindó en el momento que necesitaba para realizar algún experimento.

Al Dr. Giovanni Ramírez por las mediciones tribológicas realizadas en Argonne Laboratory y por su apoyo científico y moral.

A los técnicos académicos del IIM de la UNAM, de forma especial a Adriana Tejeda por su ayuda en las pruebas con rayos x (DRX), Omar Novelo y Josué Romero por las mediciones obtenidas en el MEB, a Lázaro Huerta con el apoyo de XPS.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) y a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por la oportunidad y ayuda brindada.

A mis compañeros y amigos, Dra. Lizeth Gómez, Dr. Ernesto García, Dr. Julio Cruz, Dr. Jonatan Pérez, Dra. Abril Fonseca, Dra. Claudia Bautista y Dr. José Luis Benítez con los que compartí risas, tiempo dentro y fuera del laboratorio y apoyo en todo momento hacia mi persona y mi proyecto.

Por el apoyo económico de CONACYT por la beca de doctorado y a través del proyecto N° 251279; al proyecto PAPIIT N° IN100116, al proyecto PHOCSCLEEN 318977 y el apoyo de PAEP de la UNAM para poder asistir a congresos, obtener recursos para este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

1.	Introducción	14
2.	Antecedentes	20
2.1	Óxido de Vanadio	23
2.2	Óxido de niobio.....	28
2.3	Mecanismos de endurecimiento en estados sólidos	32
2.3.1	Refinamiento de Grano (Efecto Hall-Petch)	32
2.3.2	Endurecimiento por Precipitación	34
2.4	Nanocompuestos.....	35
2.5	Dióxido de silicio (SiO ₂).....	38
2.5.1	Estructura cristalina	38
2.6	Diagramas ternarios V-Si-O Y Nb-Si-O.....	39
3.	Hipótesis.....	42
3.1	Objetivo general	42
3.2	Objetivos específicos.....	43
4.	Técnicas de Depósito y Caracterización de Películas Nb ₂ O ₅ -XSi y V ₂ O ₅ -XSi nanoestructuradas	44

4.1	Técnicas de depósito de Películas de Nb ₂ O ₅ -XSi y V ₂ O ₅ -XSi nanoestructuradas .	44
4.1.1	Erosión catódica por Magnetron	44
4.1.2	Crecimiento de Recubrimientos en procesos de erosión catódica por magnetron.....	47
4.1.3	Modelo Thornton	48
4.2	Técnicas de Caracterización de Películas de Nb ₂ O ₅ -XSi y V ₂ O ₅ -XSi nanoestructuradas	50
4.2.1	Perfilometría	50
4.2.2	Difracción de Rayos X (DRX)	51
4.2.3	Espectroscopia Raman.....	59
4.2.4	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	63
4.2.5	Espectrometría de Dispersión de energía de rayos X (EDS)	66
4.2.6	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	67
4.2.7	Nanoindentación o Nanodureza	70
4.2.8	Prueba de Adherencia por rayado (Scratch).....	76
4.2.9	Tribómetro Pin on Disk	79
5.	Procedimiento Experimental	87

5.1	Optimización para la obtención del Nb ₂ O ₅ y V ₂ O ₅	87
5.2	Preparación de Películas de Nb ₂ O ₅ -XSi	88
5.3	Preparación de Películas de V ₂ O ₅ -XSi	91
5.4	Difracción de Rayos X	93
5.5	Espectroscopía raman.....	93
5.6	Perfilometría	94
5.7	Microscopia Electronica de Barrido (MEB).....	94
5.8	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS)	94
5.9	Nanodureza	95
5.10	Prueba de Adhesión (Scratch)	95
5.11	Tribometro Pin on Disk.....	96
6.	Resultados.....	97
6.1	Oxidos base	97
6.2	Óxidos compuestos	101
6.2.1	Tasa de depósito	102
6.3	Estructuras	106
6.3.1	Recubrimientos de Nb ₂ O ₅ -XSi	106

6.3.2	Recubrimientos de V_2O_5 -XSi	113
6.4	Análisis químico.....	119
6.4.1	Recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi	119
6.4.2	Recubrimientos de V_2O_5 -XSi	124
6.5	microscopía electrónica de barrido (MEB)	129
6.5.1	Recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi	129
6.5.2	Recubrimientos de V_2O_5 -XSi	132
6.6	Nanoindentación.....	134
6.6.1	Recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi	134
6.6.2	Recubrimientos de V_2O_5 -XSi	137
6.7	Propiedades funcionales	141
6.8	Adherencia (Pruebas de Scratch).....	142
6.8.1	Recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi	142
6.8.2	Recubrimientos de V_2O_5 -XSi	144
6.9	Coefficiente de fricción y desgaste	145
6.9.1	Recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi	146
6.9.2	Recubrimientos de V_2O_5 -XSi	153

7.	Discusiones	161
7.1	Estructura Cristalina y Morfología en recubrimientos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$	161
7.1.1	Estructura Cristalina, Análisis Químico y Morfología.....	161
7.1.2	Propiedades Mecánicas (Nanoindentación y Efecto Hall-Petch).....	163
7.1.3	Propiedades Tribológicas (CoF, Scratch y Desgaste).....	166
8.	Conclusiones	172
9.	Referencias Bibliograficas.....	174

RESUMEN

El óxido de niobio (Nb_2O_5) y el óxido de vanadio (V_2O_5) son materiales que han sido estudiados por sus diferentes aplicaciones en áreas como catálisis, sensores, materiales ópticos y sistemas electrocrómicos. Estos óxidos poseen la misma estructura cristalina, del tipo ortorrómbica, pero con diferencias en sus enlaces con los átomos de oxígeno generando así enlaces covalentes y Van der Waals, con Nb y V. Desde hace varios años el grupo PLASNAMAT ha estado desarrollando recubrimientos con múltiple funcionalidad, por ejemplo los nitruros metálicos duros y resistentes a la corrosión, los cuales se lograron agregando silicio durante su depósito. Una de las desventajas de los nitruros metálicos es que al exponerse a altas temperaturas en aire, suelen sufrir de oxidación, lo que hace que la dureza de estos disminuya. En este trabajo se decidió abordar un tema aún más complejo pero que intenta resolver el problema de la oxidación, para lo cual se propuso el crecimiento de recubrimientos basados en los óxidos metálicos mencionados arriba. Sin embargo, estos óxidos son en general pobres en sus propiedades mecánicas; esto debido a su baja dureza (Nb_2O_5 : 8 GPa; V_2O_5 : 3 GPa). De modo que se propuso aplicar un mecanismo de endurecimiento similar al de los nitruros metálicos, es decir, la adición de silicio durante el crecimiento. El propósito es incorporar al silicio en forma de nanoestructuras dentro de la matriz de los óxidos de Nb_2O_5 y V_2O_5 respectivamente, y así obtener beneficios de ambos materiales; un recubrimiento basado en un óxido con inclusiones de un segundo elemento el cual tiene como finalidad generar cambios en la microestructura que conlleven a un incremento de la dureza, por ejemplo, a través de disminuir el tamaño de grano (Efecto Hall-Petch). A su vez, proponemos estudiar el comportamiento tribológico de dichos recubrimientos, en particular evaluar el coeficiente de fricción y el desgaste en función de la temperatura. La razón de evaluar las propiedades tribológicas a altas temperaturas, además de la dureza, se debe a que existe evidencia de que algunos óxidos metálicos presentan bajo coeficiente de fricción a altas temperaturas, en particular esto ha sido demostrado para el óxido de vanadio, pero no para el niobio.

Hasta la fecha esta combinación de materiales en forma de recubrimientos no ha sido estudiada, por lo que es necesario definir las condiciones de depósito adecuadas para lograr un recubrimiento estable y adherido. En este trabajo se reporta el depósito de recubrimientos de Nb_2O_5 y de V_2O_5 con inclusiones de Si, los cuales se depositaron utilizando la técnica de erosión catódica con doble cátodo. Ambos blancos fueron de 4" de diámetro y se encendieron simultáneamente, pero usando potencias diferentes; desde 0 hasta 200 W de radio frecuencia para el blanco de Si (99,99%). Los recubrimientos fueron depositados sobre silicio, vidrios y acero D2 a una temperatura de 500°C (Nb_2O_5) y 350°C (V_2O_5), utilizando una mezcla de argón y oxígeno con una razón de flujos de Ar/O₂ (24 sccm /6 sccm). La presión de depósito fue de 3 mtorr a partir de una presión base por debajo de 5×10^{-6} Torr. La composición de los recubrimientos se obtuvo utilizando espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS), para detectar claramente la presencia de fases oxidadas, y la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX), con el fin de detectar la concentración total de silicio. La estructura de los recubrimientos $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y la segregación del silicio (SiOx) también fueron estudiadas por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman. La dureza obtenida para el recubrimiento de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-75Si}$ (con una potencia aplicada al Si = 75 W) fue de 15 GPa, que al compararla con los recubrimientos de Nb_2O_5 sin Si presentan una dureza de 6 GPa; y para el recubrimiento de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-75Si}$ (con una potencia aplicada al Si = 75 W) se incrementó la dureza hasta 17 GPa, que al compararla con el recubrimiento de V_2O_5 sin Si esta presenta una dureza de 3 GPa. El coeficiente de fricción de los recubrimientos se midió mediante las pruebas de Pin on Disk usando una carga de 1 N y un

tiempo de deslizamiento de 1 hora. Los resultados indicaron que las inclusiones de silicio crean un aumento de la dureza de ambos óxidos (Nb_2O_5 y V_2O_5) en las condiciones de 2 a 2.5 at.% de Si con un incremento de la dureza entre 77 y 336 % respectivamente. Se observó una disminución del coeficiente de fricción para ambos óxidos al aumentar la temperatura de ambiente a 600 °C, aunque no se encontró una tendencia clara respecto a la respuesta tribológica con el contenido de Si.

SUMMARY

The niobium oxide (Nb_2O_5) and the vanadium oxide (V_2O_5) are materials that have been studied by different applications in the areas of catalysis, sensors, optical materials and electrochromics systems. These oxides have the same crystalline structure, orthorhombic type, but with differences in the interaction of the oxygen atoms with the Nb and V atoms generating covalent or Van der Waals bonds. The PLASNAMAT group has been working on the development of multi-functional coatings, such as the hard and corrosion resistance metal nitrides that were obtaining by adding Si during the deposition. One disadvantage of the metal nitrides is that exposure to high temperatures in air lead to their oxidation, which causes a strong decrease in the hardness. In this work, it was decided to attack the difficult problem of oxidation by working on the deposition of metal oxides. These oxides have not been studied on a wide form for the mechanical applications; this due to their low hardness and high coefficient of friction (Nb_2O_5 : 8 GPa and 0.95; V_2O_5 : 3 GPa and 0.9). The intention is to incorporate Si as a nanostructure inside the matrix of Nb_2O_5 and V_2O_5 respectively, and with this obtain the benefits of both materials; an oxidized coating with the incorporation of a second material that might provide an increase in the hardness which can be attained by decreasing the grain size (Hall-Petch Effect). Furthermore, the tribological properties; friction and wear will be measure as a function of the temperature, since it has been shown that some of oxides present a low coefficient of friction at high temperatures. In particular, this has been shown for the vanadium oxide but not for the niobium oxide.

Up to these date the combination of these elements has not been studied for coatings, so it is necessary to define the deposition conditions to achieve stable and adhered coatings. In this work, the deposition of Nb_2O_5 and V_2O_5 with Si incorporations using a system of co-magnetron sputtering is reported. Both targets were of 4" of diameter and ignited simultaneously, but using different powers; from 0 to 200 W of radio frequency power for the Si target (99,99 %). The coatings were deposited on silicon, glass and D2 steel substrates at a temperature of 500°C for Nb_2O_5 and 350°C for V_2O_5 , using a mixture of argon and oxygen at a flow ratio of 24 sccm/6 sccm. The working pressure was 3 mtorr from a base pressure below 5×10^{-6} Torr. The composition of the coatings was obtained using X ray photoelectron spectroscopy (XPS), to detect clearly the presence of the oxide phases, and the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), in order to detect the total concentration of Si. The segregation of the Si and the structures of the Nb_2O_5 -XSi and V_2O_5 -XSi coatings were studied by X-ray Diffraction (XRD). The friction coefficient of the coatings were measured by a Pin on Disk test using a load of 1 N and a sliding time of 1 hour. The maximum hardness (15 GPa) was obtained for the Nb_2O_5 -XSi coatings deposited using 75 W at the Si target, and it was much larger than the hardness of the pure Nb_2O_5 coating (GPa). For the case of V_2O_5 , the sample deposited using 75 W at the Si target, did also show the maximum hardness of 17 GPa, in comparison to the V_2O_5 without Si (hardness = 3 GPa). The results indicated that the incorporation of the Si increase the hardness of both oxides (Nb_2O_5 and V_2O_5) in the conditions of 2 to 2.5 at. %, with the best increment of the hardness between 77 and 336 %, respectively. A reduction in the coefficient of friction as a function of the temperature was observed for both coatings, nevertheless, there was not a clear trend on the friction and wear with the addition of Si.

1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de investigación presenta el planteamiento a realizar para la investigación y resolución de un tema que abarca la ciencia e ingeniería de los materiales en el área de propiedades mecánicas.

El problema que se ha observado para los lubricantes sólidos a base de nitruros o metales suaves es que al aplicarse a medios oxidantes estos se degradan y pierden las propiedades para las cuales fueron creados, es por ello que una alternativa de estos lubricantes sólidos utilizados en la actualidad es la de crear nuevos lubricantes sólidos a base de elementos que ya sean óxidos para que puedan ser utilizados en medios oxidantes sin que estos pierdan sus propiedades mecánicas y tribológicas. Un ejemplo de esto es el bisulfuro de molibdeno (MoS_2) que generalmente tiene la más alta capacidad de soporte de carga con un bajo coeficiente de fricción; sin embargo, en una atmósfera oxidante de más de 400°C (750°F) comienza a descomponerse.

A continuación se presentan los antecedentes sobre la tribología, lubricantes sólidos y lubricantes sólidos a base de óxidos que se desean utilizar para resolver el problema que se mencionó anteriormente.

La palabra Tribología se deriva del termino griego *tribos*, que se define como “frotamiento o rozamiento”, es por ello que la interpretación de la palabra puede ser “la ciencia del rozamiento”. La tribología se centra en el estudio de tres fenómenos a) la fricción entre dos cuerpos en movimiento, b) el desgaste como efecto natural de este fenómeno y c) la lubricación como un medio para evitar el desgaste. Su objetivo práctico es minimizar las dos principales desventajas de un contacto sólido-sólido: la fricción, por originar disipación de energía, y el desgaste; por implicar pérdida de material.

Los estudios que corresponden a la fricción se ha realizado para comprender el comportamiento que existe en las herramientas de corte, brocas, esmeriles entre otras; estas herramientas demandan el uso de materiales que contengan las siguientes propiedades mecánicas y tribológicas: alta dureza, resistencia a la deformación plástica y al desgaste. Los aceros tienen una resistencia a la deformación considerable, pero no suficiente para no ser desgastados al entrar en contacto con otras aleaciones o materiales de mayor dureza, por lo que aún los mejores aceros requieren de mejoras en la superficie para cubrir algunas de las demandas industriales. Esta necesidad ha conllevado al desarrollo de recubrimientos sobre los aceros, obteniendo propiedades de mayor dureza y resistencia al desgaste al componente [1].

Ahora, para disminuir las fuerzas de fricción que existe entre dos sólidos en contacto se han estudiado tres tipos de lubricantes: a) Gaseosos, b) Líquidos y c) Sólidos; para el caso de sistemas donde los líquidos o gases no pueden utilizarse, como son alto vacío o altas temperaturas, se desarrollaron los lubricantes sólidos.

Entre los materiales utilizados como lubricantes sólidos se encuentran los sólidos de estructura lamelar, los metales suaves y algunos óxidos metálicos. Los lubricantes sólidos lamelares como el disulfuro de molibdeno, MoS_2 , el grafito o el nitruro de boro hexagonal h-BN presentan una estructura atómica en forma de capas con enlaces fuertes en el plano, pero débiles (van der Waals) entre capas. Al ejercer presión lateral, las capas se deslizan una con respecto a otro, alineándose paralelamente en la dirección del movimiento.

Para el caso de los metales suaves utilizados para el área de lubricantes sólidos (Ag, Cu, Al, Bi, Ni, Pb, etc.) estos al ser incorporados a un material base duro (nitruros, carburos, etc) mejoran las propiedades tribológicas del material base y estos materiales suaves afectan muy poco en las propiedades mecánicas de este último. Una de las configuraciones más usadas en

la combinación de estos dos materiales son las llamadas Multicapas [2-4]. Las multicapas son capas muy delgadas de metales suaves y metales duros que son soportados sobre sustratos para aumentar la resistencia al corte en la superficie de éstos y que el sustrato resista la carga normal apoyada durante las pruebas que se realicen sobre éstas; el problema que presentan algunos de estos materiales suaves secundarios son sus temperaturas de fusión que evitan ser utilizados a altas temperaturas [5, 6].

Materiales, como el Re, Ti, Mo, Zn, V, etc., forman óxidos con una alta estabilidad y un bajo valor de coeficiente de fricción a altas temperaturas. La ventaja de los óxidos que se forman espontáneamente es que el material tiene un mecanismo de autolubricación; a altas temperaturas se forma una capa de óxido que es desprendida por el desgaste que se produce en la superficie. Sin embargo, dado que la difusión del oxígeno en las superficies es alta, la capa de óxido se regenera formando una nueva capa lubricante. Algunos de estos óxidos presentan una baja dureza lo que permite repartir la energía de la superficie y así disminuir la fuerza de fricción entre los materiales. Estos elementos pueden ser incluidos en las aleaciones metálicas para promover la capa de oxidación o bien a través de la ingeniería de las superficies, depositando recubrimientos adecuados. Sin embargo no todos los óxidos metálicos presentan estas propiedades de baja resistencia cortante, bajo coeficiente de desgaste y de regeneración continua. Al contrario, algunos óxidos son duros y al desprenderse funcionan más bien como un abrasivo en la interfase de contacto.

La tendencia en los últimos 50 años ha sido desarrollar recubrimientos duros o ultraduros para proteger y alargar la vida de componentes expuestos a desgaste y fricción. Sin embargo, estos recubrimientos, normalmente basados en nitruros metálicos presentan altos coeficientes de fricción, no son estables a altas temperaturas ya que sufren oxidación severa que afecta sus propiedades mecánicas y terminan fracturándose o incluso haciendo peor el desgaste de las

piezas. Dado que la tendencia de investigación ha sido aumentar la dureza que se ha observado y que una forma de mejorarla es a través de formar estructuras compuestas, por ejemplo, el uso de multicapas nanométricas permite obtener propiedades de dureza superiores a las de las componentes individuales [7, 8]. Sin embargo, su producción es bastante compleja, ya que dependen de que se logre una interfase perfecta entre las capas nanométricas. De aquí que la propuesta de Veprek [9] en 1980 fue ampliamente acogida por la comunidad científica, en ella se plantea la formación de materiales superduros mediante la formación de materiales con cristales nanométricos rodeados de una segunda fase, a su vez nanométricas en espesor, conformada por un compuesto de enlaces preferentemente covalentes; es decir un nanocompuesto tridimensional. La idea propuesta en los trabajos de capas nanométricas es la formación de una segunda fase que genere un apilamiento de dislocaciones en las fronteras de grano y que evite el deslizamiento de los granos. Las primeras pruebas fueron realizadas por el mismo grupo de Veprek [9] reforzando el bien conocido nitruro de titanio (TiN) con nitruro de silicio[9]. En el caso de los nitruros metálicos con adiciones de nitruro de silicio, se tenía el caso peculiar de que dichos materiales podían sufrir una separación de fases espontánea (descomposición espinodal) una vez que se alcanza una cierta concentración de Si y temperatura adecuada, lo que permitió producir recubrimientos nanocompuestos con durezas superiores a los 50 GPa [9]. Muchos otros recubrimientos de nitruros metálicos fueron igualmente reforzados utilizando la adición de silicio [10-12]. Estos recubrimientos tienen una mejor resistencia al calentamiento que los nitruros solos, pero al exceder una cierta temperatura crítica sufren de oxidación y degradación de sus propiedades [10, 12].

Es por esta razón que se ha iniciado el estudio de otro tipo de recubrimientos multifuncionales, donde la múltiple funcionalidad se cubre preparando recubrimientos compuestos o preferiblemente nanocompuestos; por ejemplo un nitruro que contenga elementos

en una segunda fase que al calentarse, se oxide, formando un óxido lubricante. Un recubrimiento muy estudiado ha sido el AlTiN [13-16].

En este trabajo de tesis se propone el depósito de recubrimientos basados en óxidos metálicos lubricantes, los cuales no sufrirían modificaciones químicas al calentarse, ya que se encuentran en el máximo estado de oxidación. Sin embargo, es posible que sufran cambios de estructura cristalina, o bien que sean demasiado suaves y por lo tanto sufran un desgaste excesivo. Con la finalidad que dichos óxidos, que en general no son de alta dureza, puedan funcionar como un recubrimiento protector, se propone hacer un recubrimiento compuesto donde la matriz es un óxido metálico lubricante al que se le agrega silicio. Las condiciones de depósito se convendrían para asegurarse que se forma un óxido metálico cristalino, por lo que se trabaja en una atmósfera oxidante ($\text{Ar}+\text{O}_2$) y se supone que al agregar el Si, se formará una segunda fase de óxido de silicio (SiO_x). Sin embargo, en los óxidos no existe la posibilidad de una separación de fases espontánea, ya que en general la miscibilidad del oxígeno es alta, de modo que el sistema de estudio será más complejo. Se espera que la adición de Si, limite el crecimiento de los granos cristalinos del óxido metálico y que el SiO_x se segregue en las fronteras de grano dando lugar a un endurecimiento del recubrimiento. Los óxidos seleccionados están basados en los trabajos de Lancaster [17] y Erdemir [18], los cuales plantean que hay ciertos óxidos cuya lubricidad aumenta (el coeficiente de fricción disminuye) a temperaturas cercanas a su punto de fusión. Entre estos óxidos se incluye el V_2O_5 y el SiO_2 , para ambos se ha demostrado que su coeficiente de fricción disminuye al aumentar la temperatura. El otro óxido seleccionado es el Nb_2O_5 , del cual no hay resultados reportados a la fecha, pero de acuerdo al trabajo de Erdemir[18] debería presentar bajo coeficiente de fricción a altas temperaturas.

La propuesta específica de este trabajo es la incorporación de Si durante el crecimiento de recubrimientos cristalinos de V_2O_5 y Nb_2O_5 bajo la hipótesis de que la formación de SiO_x ; la

incorporación de la segunda fase se pudiese generar en las fronteras de grano y con esto se permitiría lograr un endurecimiento del recubrimiento. Ahora esto sin afectar sus propiedades de lubricidad a altas temperaturas. El efecto del SiO_x en las propiedades tribológicas es un tema totalmente nuevo, no explorado hasta ahora. Esperamos que el óxido de Si, ayude a disminuir el coeficiente de fricción, además de limitar el crecimiento de los granos cristalinos del óxido metálicos con el consecuente aumento en la dureza del recubrimiento, es decir, esperamos encontrar una concentración ideal de Si en la que se establezca una sinergia entre ambos óxidos.

2. ANTECEDENTES

Durante años anteriores en el grupo PLASNAMAT se ha trabajado en la producción de recubrimientos duros y resistentes a la corrosión, posteriormente, se vio que también es importante que los recubrimientos presenten resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción. Por lo que se ha estado trabajando en la búsqueda de recubrimientos compuestos donde cada fase presente provea una de las propiedades deseadas. Durante la tesis de maestría trabajé con películas compuestas de nitruro de niobio y bismuto realizadas mediante la técnica de co-depósito por erosión catódica variando las potencias aplicadas a los blancos de niobio y bismuto, siendo estas caracterizadas mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (estructura), Microscopia Electrónica de Barrido (Morfología), Espectroscopia de Electrones Dispersados (Composición Química), Perfilometría (Espesor), Nanoindentación (Dureza) y Pin on Disk (Coeficiente de Fricción) y con estas técnicas se demostró que es posible encontrar un cierto porcentaje de bismuto que ayude a disminuir el coeficiente de fricción del NbN en un 66% con solo una pérdida del 32% de la dureza. Fue principalmente un experimento de prueba de concepto, ya que el Bi tiene el gran inconveniente de ser un metal de bajo punto de fusión, de modo que en las aplicaciones tribológicas donde se alcanzan altas temperaturas, no sería posible utilizar dicho recubrimiento.

El problema de las altas temperaturas generadas durante el deslizamiento de dos superficies es común; la mayoría de los materiales falla debido a la oxidación de las superficies y son las capas oxidadas las que controlan el comportamiento tribológico.

Los fenómenos que ocurren durante el deslizamiento entre dos superficies generan cambios físicos, químicos y topológicos. A altas temperaturas, las superficies involucradas sufrirán oxidación y dependiendo de la cinética de oxidación después de un tiempo característico

serán las capas formadas de óxido las que controlen el proceso de deslizamiento. En caso de que las dos superficies sean de naturaleza diferente, entonces después de un corto tiempo en contacto, serán los dos óxidos los que estarán interactuando y entonces el conocer las propiedades físico-químicas de estos óxidos, así como su miscibilidad relativa es importante para conocer su comportamiento durante el deslizamiento.

En el 2000, el profesor A. Erdemir [18] propuso un modelo basado en la correlación entre conceptos básicos de la cristalografía de los óxidos metálicos y su respuesta tribológica, en particular a altas temperaturas. Erdemir [18] propuso que hay una correlación entre el potencial iónico y el coeficiente de fricción a altas temperaturas de varios óxidos metálicos. El potencial iónico está definido como $\varphi = \frac{Z}{r}$, donde “Z” es la carga formal catiónica y “r” es el radio del catión. El potencial iónico es una propiedad importante en la cristalografía, que permite clasificar a los óxidos binarios dependiendo de las diferencias relativas del potencial iónico y la electronegatividad catiónica de las especies constituyentes.

El potencial iónico controla diferentes fenómenos físicos y químicos de los óxidos; en forma general si el potencial iónico es alto, el apantallamiento del catión en un óxido será mayor por los aniones que lo rodean, como es el caso del B_2O_3 . Los óxidos que poseen un apantallamiento de los cationes son por lo general suaves y su punto de fusión es bajo. Los cationes están muy separados y son apantallados por completo por los aniones, esto trae que la interacción química con otro catión sea poca o no exista; siendo la interacción entre aniones la que predomine. Para el caso de óxidos con bajo potencial iónico (también llamado campo catódico), como por ejemplo el Al_2O_3 , son materiales bastante duros y rígidos incluso a altas temperaturas, debido a que los cationes interactúan constantemente entre ellos y forman enlaces covalentes o hasta enlaces iónicos que hacen que el material sea duro y rígido.

El Dr. Erdemir [18] correlacionó el potencial iónico con los coeficientes de fricción reportados en la Tabla 1 para diferentes óxidos medidos a altas temperaturas, observando además que los óxidos de bajo potencial iónico son rígidos y duros, mientras que los de alto potencial iónico presentan bajo esfuerzo de corte y por lo tanto son lubricantes; al ser estos óxidos estables, la medición realizada mediante coeficiente de fricción fue constante y reproducible.

En la Figura 1 se presentan las tendencias del potencial iónico reportados por Erdemir [18] con respecto a su coeficiente de fricción (CoF).

Tabla 1. Propiedades de los óxidos con respecto a su coeficiente de fricción [18].

OXIDOS BASES	CARGA ELECTRÓNICA (Z)	RADIO DEL CATION (r, Å)	POTENCIAL IÓNICO (Z/r)	PUNTO DE FUSIÓN (K)	RANGO DE FRICCIÓN (RANGO DE TEMPERAT. K)
ReO ₃	6	Re ⁶⁺ (0.51)	11.7	433	
Re ₂ O ₇	7	Re ⁷⁺ (0.56)	12.5	569	0.2–0.15 (273–600)
B ₂ O ₃	3	0.25	12	723	0.3–0.15 (823–1000)
V ₂ O ₅	5	0.64	8.4	945	0.32–0.3 (873–1273)
MoO ₃	6	0.67	8.9	1068	0.27–0.2 (870–1073)
WO ₃	6	0.68	8.8	1743	0.3–0.25 (873–1073)
TiO ₂	4	0.64	5.8	2123	0.55–0.35 (1073–1273)
Al ₂ O ₃	3	0.5	6	2313	0.5–0.3 (1073–1273)
SnO ₂	4	0.71	5.6	–	0.5 (1273)
ZrO ₂	4	0.79	5	3073	0.5 (1073)
MgO	2	0.63	3.2	3173	0.5–0.35 (773–973)
NiO	2	0.69	2.8		0.6–0.4 (773–1073)
CoO	2	0.72	2.7		0.6–0.4 (573–973)
ZnO	2	0.74	2.7		0.7 (873)
FeO	2	0.74	2.7		0.6 (573–1073)

Las ideas arrojadas por el modelo de Erdemir [18] nos permiten seleccionar dos óxidos cuyo potencial iónico indicaría que a altas temperaturas su coeficiente de fricción sería relativamente bajo. Se han seleccionado el V₂O₅ con un potencial iónico de 8.4 y el Nb₂O₅ con un potencial iónico de 7.4 como el material base (matriz) que funcionaría como recubrimiento funcional. Por otro lado, como la propuesta considera formar recubrimientos compuestos de estos óxidos seleccionados con otro óxido que provea mejores propiedades de dureza; se propone el uso del óxido de silicio (SiO₂) cuya dureza alcanza desde los 10 hasta los 12 GPa [19].

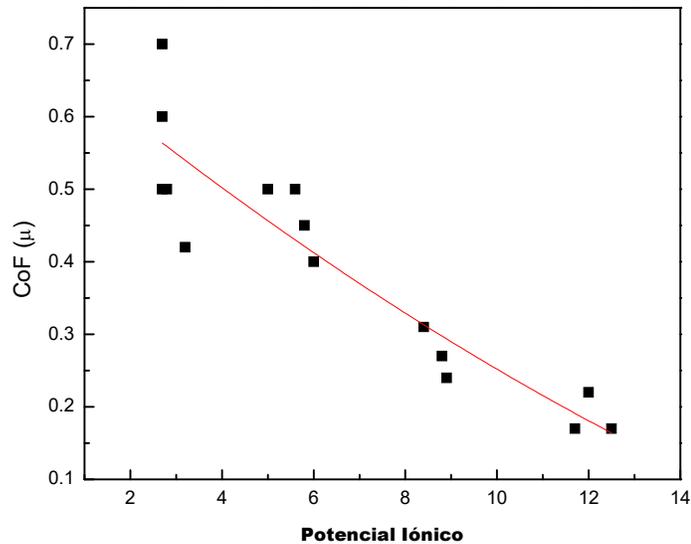


Figura 1. Coeficiente de Fricción a altas temperaturas vs el Potencial Iónico de los diferentes óxidos presentados en la Tabla 1.

A continuación se presentan las características de los óxidos seleccionados para la realización de este trabajo.

2.1 ÓXIDO DE VANADIO

El vanadio es uno de los metales más abundantes, está extensamente distribuido en la corteza terrestre. Forma parte de aproximadamente 152 minerales diferentes. Alrededor del 5% de la producción anual de vanadio es para catálisis. Los catalizadores de vanadio son usados en la manufactura de importantes químicos (por ej. ácido sulfúrico, anhídridos) y en la reducción de la contaminación ambiental. Es el metal más importante usado en catalizadores como óxidos metálicos [20]. Los principales estados de oxidación son: +2, +3, +4 y +5, que se encuentran en forma de VO, V₂O₃, VO₂ y V₂O₅. En la Figura 2 (a) se presentan los diagramas de fases del sistema binario V-O y en la Figura 2 (b) los porcentajes de oxígeno versus la temperatura para obtener las diferentes fases del sistema V-O en forma cristalina o amorfa [21]. Sin embargo, el

diagrama de fase del vanadio-oxígeno también incluye óxidos de valencia mixtas conteniendo dos estados de oxidación, tales como V_6O_{13} con V^{5+} y V^{4+} y una serie de óxidos entre VO_2 y V_2O_3 (ej. V_8O_{15} , V_7O_{13} , V_6O_{11}), que contienen especies V^{4+} y V^{3+} [22]. Estos óxidos de valencia mixta, se forman por defectos de vacancias de oxígenos en los respectivos óxidos superiores. Si el número de vacancias de oxígeno excede un cierto valor, las vacancias tienden a agruparse y formar los llamados planos de corte cristalográficos, como por ejemplo, las vacancias asociadas a lo largo de un plano reticular subsecuentemente son eliminadas por reorganización de unidades de coordinación de V-O [23]. Por lo general tienen fórmula V_nO_{2n-1} .

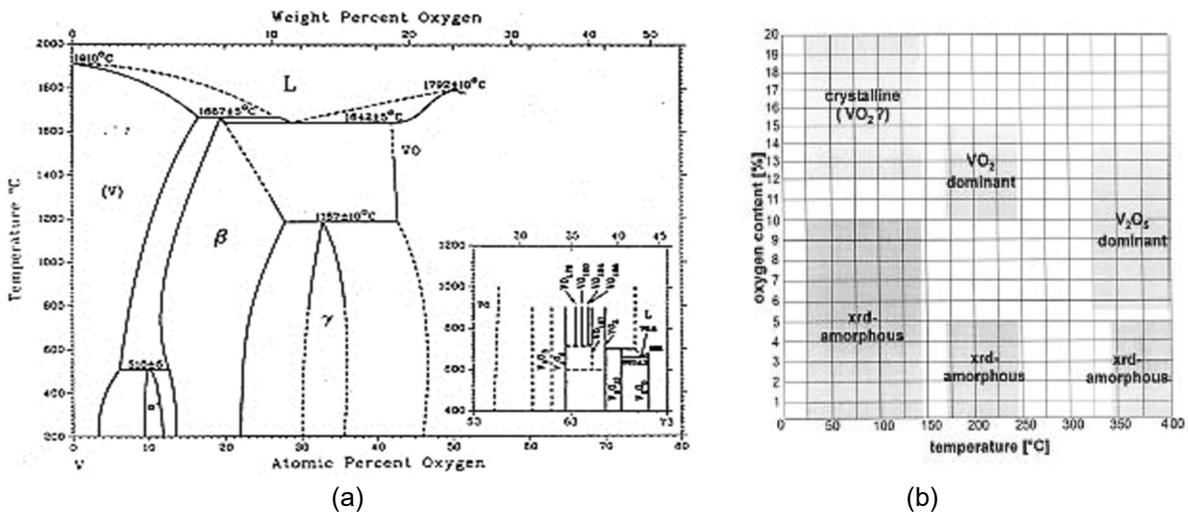


Figura 2. Diagrama de Fases del sistema binario V-O [24].

El pentóxido de vanadio (V_2O_5) ha sido reportado como un óxido ácido color naranja rojizo, tiene ligera solubilidad en agua y es fácilmente soluble en ácidos. Se disuelve en hidróxido de sodio para dar soluciones incoloras, y en la región altamente alcalina ($pH > 13$), el ion principal es $(VO_4)^{3-}$. En este óxido los iones vanadio están presentes en octaedros distorsionados. La estructura del V_2O_5 está constituida por bipirámides triangulares VO_5 distorsionadas, ya que cada átomo de vanadio y sus cinco vecinos más cercanos de oxígeno forman pirámides, las cuales comparten sus esquinas, creando cadenas dobles que están conectadas por sus bordes formando cadenas en zigzag. Como resultado, una unidad de óxido de vanadio consiste en un

octaedro coordinado VO_6 con tres tipos diferentes de oxígenos que están monocoordinados (V=O (O1)), dicoordinados (O2) y tricoordinados (O3) a átomos de vanadio, con distancias de enlaces V-O diferentes [20, 25]. El ion vanadio es ligeramente desplazado del plano basal hacia el vértice de la pirámide, creando un enlace V=O (1) fuerte y corto de 1.58 Å. La distancia V-O (3) en dirección opuesta es mucho más larga (2.79 Å). Las cuatro uniones V-O (2) en el plano basal tienen una longitud de 1.83 Å. Del estudio de la carga neta de los diferentes tipos de oxígenos, se observó que los mismos varían en orden decreciente en la forma $O1 > O2 > O3$.

El V_2O_5 , es un catalizador poderoso y versátil utilizado ampliamente en los procesos industriales y de aplicación reciente en nanomateriales, mientras que los peroxovanadatos son oxidantes útiles de uso frecuente en la síntesis orgánica [25] pero para el caso de propiedades mecánicas y tribológicas de este óxido, existen pocos trabajos que los estudien, como son los grupos de Fateh [26, 27], Gulbinski [28] y Lugscheider [29, 30].

El V_2O_5 en forma de películas delgadas se ha estudiado intensivamente para el área óptica debido a sus propiedades físicas; para éste óxido se han determinado diferentes fases polimórficas como son α - V_2O_5 (ortorrómbica), β - V_2O_5 (monoclínica o tetragonal) y δ - V_2O_5 (una modificación de β - V_2O_5) pero siendo la más estable la fase α - V_2O_5 [31].

El V_2O_5 de mayor estabilidad es la fase alfa (α) que cristaliza en una estructura ortorrómbica, como se muestra en la Figura 3, (grupo espacial Pmmm) constante de red de $a = 1.1512$ nm, $b = 0.3564$ nm, $c = 0.4368$ nm [32]. Las películas cristalinas del V_2O_5 presentan una estructura ortorrómbica de la fase α - V_2O_5 , la cual es la fase más estable de éste óxido [32].

La energía de cohesión de los planos es comparable a la del grafito y esto permite que los planos cristalográficos tengan un deslizamiento similar a la del grafito, justificando el uso del V_2O_5 como un lubricante sólido; siendo este también una corroboración de que el potencial

iónico está relacionado a la lubricidad que tiene un óxido a altas temperaturas y su potencial uso para la tribología. Entonces el óxido de vanadio (V_2O_5) se justifica para su estudio en la tribología ya que posee un potencial iónico de 8.4 y si las temperaturas de trabajo están sobre su punto de fusión, siendo éste $690\text{ }^\circ\text{C}$, el V_2O_5 puede trabajar como un lubricante líquido [33, 34].

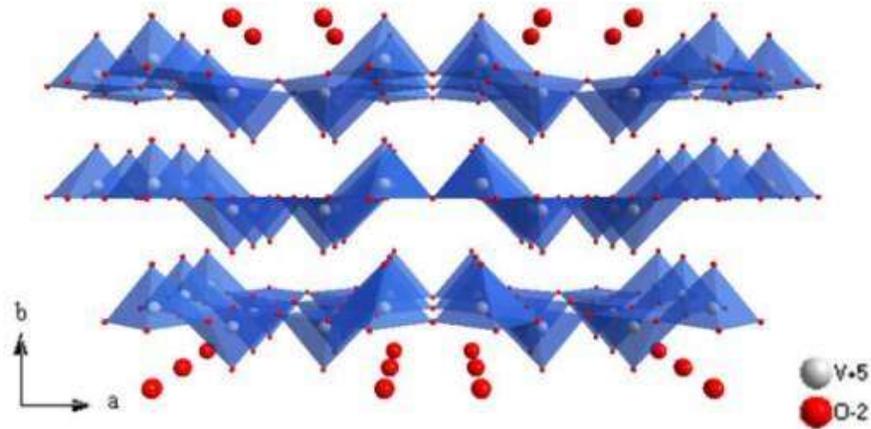


Figura 3. Estructura cristalina de la fase α - V_2O_5 vista desde la dirección cristalográfica [001] [35].

La lubricidad a altas temperaturas del V_2O_5 ha sido relacionada con la existencia de fases tipo Magnéli [36]. El grupo de Andersson [37] reportó un paralelismo entre los óxidos de titanio y los óxidos de vanadio por el cual indicó la existencia de una serie homóloga a la reportada por Magnéli [36] para los óxidos de vanadio, las fórmulas generales obtenidas fueron V_nO_{2n-1} o V_nO_{2n+1} donde $3 \leq n \leq 9$. Las estructuras cristalinas de las fases de Magnéli [36] encontradas para diferentes metales de transición consisten en poliedros de Metal-Oxígeno (MO) con coordinación octaédrica (incluyendo octaedros distorsionados). La series Magnéli se obtienen a partir de una estructura primaria (MO_6), la cual sufre una reducción por calentamiento o químicamente, que obliga a un reordenamiento de la estructura formando deficiencias de oxígeno ordenadas y creando planos cristalográficos de deslizamiento (crystallographic shear, CS planes). Las fases dentro de la serie de Magnéli pueden diferir en estequiometria absoluta y en

el número de planos o esquinas compartidas, pero la coordinación de los octaedros de los poliedros M-O se preservan. En algunos de los materiales con fases Magnéli, los planos-CS presentan bajos módulos de corte y por lo tanto funcionan como materiales lubricantes. La investigación de los cambios de la coordinación local atómica en las series Magnéli [36] es complicada usando la representación ordinaria de las estructuras cristalinas debido a la proyección del oxígeno octaedral que aparece como estructuras hexagonales y la red octaédrica se convierte en una red bidimensional hexagonal; pero se considera que son estas fases las responsables de la reducción del coeficiente de fricción a altas temperaturas cuando el vanadio se encuentra en recubrimientos duros, tipo Magnéli [24, 38-40].

Con respecto a las películas delgadas de V_2O_5 se han depositado por diferentes métodos como evaporación térmica, sol-gel, laser pulsado (PLD) y por Erosión Catódica [41, 42]. En la mayoría de los casos, la temperatura para lograr un crecimiento cristalino fue entre 325 a 400 °C y debajo de estos valores se obtienen películas amorfas; también el contenido de oxígeno debe ser el adecuado para obtener las fases cristalinas de éste óxido.

Una propiedad importante a considerar para este estudio son las propiedades mecánicas y tribológicas del V_2O_5 en forma de películas delgadas. Esta propiedad ha sido poco estudiada debido a que el uso de este óxido es en su mayoría para el área de catálisis y óptico-eléctricas. De los estudios realizados por el grupo de Lugscheider [29], la dureza de los recubrimientos del sistema V-O están en el rango de 0.8 a 22 GPa. La mayoría de las películas cristalinas para el V_2O_5 son consideradas suaves pero variando los parámetros de depósito se pueden obtener películas de una dureza considerable; pero para el caso de películas obtenidas por erosión catódica con Magnetron, el grupo de Fateh [26] reportó valores de dureza de entre 3 y 7 GPa para la fase α - V_2O_5 [26].

Con respecto a los valores de fricción obtenidos para la fase V_2O_5 , el grupo de Fateh [26] investigó la dependencia del coeficiente de fricción con la temperatura durante un ciclo de temperaturas que iban de 100 a 700 °C [28]. Empezando a 100 °C, los valores obtenidos para el coeficiente de fricción fueron de 0.8, los cuales disminuyen hasta 0.3 a medida que se aumenta la temperatura; pero se incrementa nuevamente a temperaturas mayores a 660°C debido a la fusión del V_2O_5 y se observó la reproducibilidad del resultado al medir durante el enfriamiento, confirmando la estabilidad del V_2O_5 . Otros estudios realizados por el grupo del Fateh [26, 27], reportaron que el coeficiente de fricción se reduce de 0.55 hasta 0.15 al llegar a 600°C con una carga de 1N, una velocidad de 0.05 m/s y un contracuerpo de acero 52100 para una sola capa de V_2O_5 [26, 27].

2.2 ÓXIDO DE NIOBIO

Los óxidos de niobio existen en estequiometrías diferentes, como por ejemplo, pentóxido de niobio (Nb_2O_5), dióxido de niobio (NbO_2) y monóxido de niobio (NbO). También existen en óxidos ternarios como $KNbO_3$, $NaNbO_3$ y $LiNbO_3$ [43, 44]; el NbO_2 , es un semiconductor con bandas de brecha indirecta de 0.7 eV [43], se presenta como un sólido azul oscuro que posee diferentes estructuras cristalinas, como son: rutilo, tetragonal y monoclinica [45]. Esta puede comportarse como un diamagnético, es insoluble en el agua; sin embargo, sus propiedades físicas todavía no están bien establecidas. La estructura del NbO_2 solamente existe cuando la razón entre el O/Nb es de 2, si la razón se hace mayor a 2 entonces hay un cambio en la estructura cristalina. Por otro lado, cuando la razón es reducida, se obtiene el NbO que forma un sólido gris que posee la estructura cúbica de cara centrada. Esta fase tiene un comportamiento del tipo conductor, diferente de los otros óxidos de niobio, que son semiconductores [46].

El pentóxido de niobio (Nb_2O_5) es un semiconductor del tipo “n” con bandas de brecha indirecta de 3.1 a 4.0 eV [47]. Es un sólido transparente, estable al aire e insoluble en el agua. Es considerablemente estable y un agente reductor del óxido de vanadio, este pertenece a la misma familia (5A) [47]. El pentóxido de niobio (Nb_2O_5) tiene diferentes aplicaciones en el área catalítica; en su forma hidratada es un ácido que es activado por la hidratación del etileno. Recientemente el Nb_2O_5 se ha usado para modificar las superficies en forma química de otros óxidos [48].

El Nb_2O_5 posee octaedros cristalinos de NbO_6 en su estructura, generalmente, esta estructura puede ser distorsionada en diferentes grados [47]. En algunas fases pueden conseguirse estructuras diferentes para los poliedros de coordinación, como el hepta - (NbO_7) y octa - coordinado (NbO_8). El Nb_2O_5 posee una alta complejidad estructural debido al polimorfismo característico, cuyo grado está relacionado con el método y las variables de la síntesis, como la naturaleza de los precursores, la temperatura de tiempo y procesamiento [49]. Algunos estudios sobre las estructuras polimórficas del Nb_2O_5 fueron estudiadas por Brauer [50], en 1941 se encontró que el Nb_2O_5 posee tres fases cristalográficas que ocurren en diferentes temperaturas: La fase T (hasta 900 °C), La fase M (900 a 1100 °C) y la fase H (> 1100 °C) [51]. En 1955 Frevel y Rinn [52] encontraron una fase denominada TT, formada a temperaturas inferiores al de la fase T propuesta por Brauer [50]. Las dos fases cristalinas de Nb_2O_5 que son estables a bajas temperaturas (hasta 900°C), TT y T, tienen estructuras similares y al ser estudiadas por difracción de rayos X se observaron las reflexiones existentes en la fase T, correspondientes a una red ortorrómbica, y las de la fase TT se adjudicaron a una celda pseudo hexagonal. Sin embargo, en la fase TT la estructura cristalina se basa en la de la fase T, esta observación indica que la fase pseudo hexagonal es una modificación metaestable de la fase T, con menor cristalinidad y es estabilizada por defectos (impurezas) en la red [52]. En 1966, Schafer [51] y colaboradores

encontraron tres polimorfos de Nb_2O_5 que corresponden a las fases descritas antes por Brauer [50]; aunque, con las temperaturas de transición de fases ligeramente diferentes.

En la Figura 4 se presenta el diagrama de fases del sistema Nb-O con el cual se observa las temperaturas y el porcentaje molar de oxígeno necesario para obtener las diferentes fases de los óxidos.

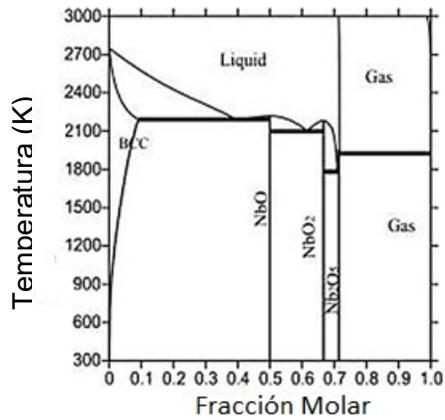


Figura 4. Diagrama de fases del sistema binario Nb-O [53].

En la Figura 5 se resumen las estructuras cristalinas más comunes para el Nb_2O_5 obtenidas de la literatura [54].

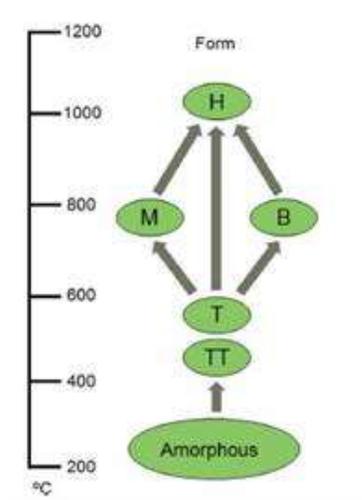


Figura 5. Cambios del Nb_2O_5 en función de la temperatura [55].

La fase H-Nb₂O₅ es altamente ordenada y consiste en una secuencia de bloques de grupos del tipo 5×3 o 4×3 y que comparte la esquina con los octaedros del tipo NbO₆ [56]. La estructura M-Nb₂O₅ tiene una estructura similar a la H-Nb₂O₅ [57]. La estructura B-Nb₂O₅ consiste en un lazo del tipo rutilo en los cuales comparte en la esquina los oxígenos con la estructura octaedral del NbO₆. Las fases frecuentemente reportadas son TT, T, M y H [49].

En la Figura 6 se puede observar la estructura cristalina de la fase T del Nb₂O₅ que cristaliza en una estructura ortorrómbica con un grupo espacial P₆m₂ (55) y parámetros de red a = 0.6175 nm, b = 2.9175 nm y c = 0.393nm [55].

En cuanto a las propiedades mecánicas de las fases cristalinas del Nb₂O₅ no han sido estudiadas de una forma amplia; uno de los casos de estudios de la dureza fue presentada por Ramírez et al. [58] obteniendo valores de entre 3.9 a 5.3 GPa para el Nb₂O₅ amorfo y en película delgada.

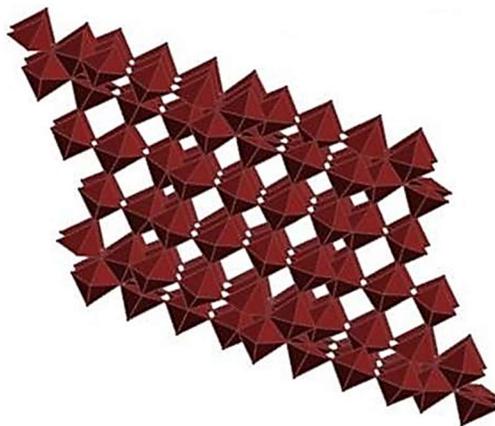


Figura 6. Estructura cristalina de la fase T-Nb₂O₅ [59].

Respecto a sus propiedades tribológicas no se han estudiado tanto como las del V₂O₅ pero tomando las consideraciones dadas por el grupo de Erdemir [18] que propone al potencial iónico como un parámetro para determinar la lubricidad de un óxido, se esperaría que el Nb₂O₅

puede ser utilizado como lubricante sólido ya que su potencial iónico es de $\phi = 7.14$ donde $Z = 5$ y $r = 0.7 \text{ \AA}$. Además de que es posible que el óxido de niobio también pueda presentar la formación de series homologas de Magnéli [29, 30, 36].

2.3 MECANISMOS DE ENDURECIAMIENTO EN ESTADOS SÓLIDOS

Es innegable que la microestructura es un factor primordial para definir el comportamiento mecánico de los sólidos. Este parámetro depende de la composición química y los procesamientos térmicos y mecánicos posteriores, entre los que se incluyen fundición, sinterización, trabajado en caliente, y tratamientos térmicos. Estas etapas de la producción afectan las propiedades mecánicas debido a su efecto en el tamaño de grano, gradientes de concentración, inclusiones, huecos, fases metaestables, fases dispersas y otros tipos de imperfecciones cristalinas.

Existen diferentes tipos mecanismos de endurecimiento como son: Refinamiento del grano (Efecto Hall-Petch), Endurecimiento por Precipitado, Endurecimiento por Solute, Deformación en Frío, Endurecimiento Martensítico, Orientación Preferencial y el efecto Bauschinger. A continuación se detallan los mecanismos de refinamiento de grano y endurecimiento por precipitación [60].

2.3.1 Refinamiento de Grano (Efecto Hall-Petch)

Todos estos estudios están basados en el modelo de Hall-Petch [61, 62] que predice que la resistencia de un material aumentará con la disminución del tamaño de grano. El borde de grano actúa como punto de fijación, impidiendo la propagación de las dislocaciones. Por un lado, la estructura reticular de los granos adyacentes difiere en la orientación, por lo que se requeriría más energía para cambiar de dirección de deslizamiento. Además, el límite de grano es una

región desordenada con campos de tensión muy elevados. Cuando varias dislocaciones que se mueven en el sentido del esfuerzo aplicado, se encuentran con esos campos elásticos y se detienen cada vez a mayor distancia provocando un apilamiento de las mismas. Esto aumenta la tensión interna acumulada y obstaculiza el inicio de la plasticidad, aumentando la resistencia a la fluencia del material [63].

La relación de Hall-Petch [61] está dada por la Ecuación (1):

$$\sigma_c = \sigma_o + \frac{k}{l^2} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde σ_c es la dureza, l es el tamaño de grano y los valores σ_o y k son constantes.

La relación Hall-Petch solo es válido para tamaños de granos los suficientemente pequeños generar el apilamiento de dislocaciones en la frontera de los granos, hasta llegar a un valor límite ($\geq 10\text{nm}$) [64-67] en donde las dislocaciones todavía pueden apilarse e incrementar la dureza del material; por debajo de ese valor crítico del tamaño del grano se ha observado que el efecto de endurecimiento ya no es válido y al contrario la dureza disminuye nuevamente, esto se conoce como el fenómeno de Hall-Petch inverso. La razón de dicho decremento en la dureza al reducir el tamaño de grano por debajo del valor crítico se debe a que cuando el tamaño de las dislocaciones comienza a ser parecido o similar al tamaño del grano se establece otro mecanismo de deformación o llamado fricción entre bordes de grano [68], que da lugar a una disminución de la dureza [67, 69].

En la Figura 7 puede observarse el fenómeno mencionado anteriormente para diferentes combinaciones de materiales.

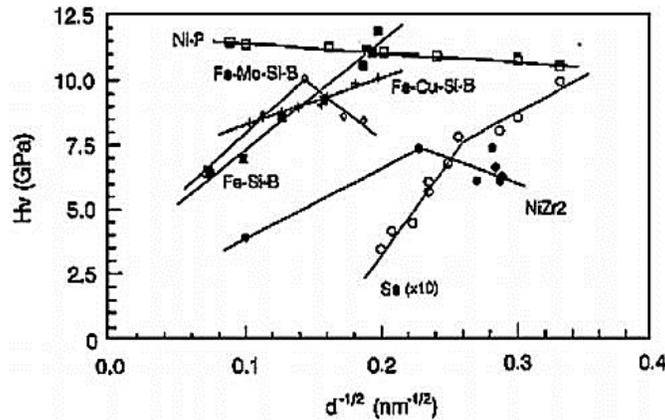


Figura 7. Gráfica Hall-Petch para diferentes muestras nanocristalinas, donde Hv y d son la notación para dureza y tamaño de grano. [69]

2.3.2 Endurecimiento por Precipitación

En muchas aleaciones, incluyendo ciertos aceros, el principal mecanismo de endurecimiento disponible se basa en la posibilidad de fomentar el fenómeno de precipitación de forma adecuada. Un ejemplo típico se manifiesta en aleaciones de Al, cuya utilización en la industria aeronáutica es de capital importancia por su buena relación peso-resistencia, y que también se utiliza ampliamente en otros campos industriales. Se trata de aleaciones de Al, a la que se incorporan diversos elementos aleantes con la finalidad de generar una masa adecuada de precipitados, distribuidos homogéneamente en el interior de los granos de la aleación, de forma de alcanzar el máximo grado de endurecimiento posible. Son aleaciones endurecibles por envejecimiento, de las que existen diversas marcas comerciales, siendo una de las más difundidas la que se conoce como “duraluminio”. Los elementos aleantes incorporados, tales como Cu, Fe, Mg, Ti, Mn, etc., forman habitualmente compuestos con el Al, base de la aleación, o entre sí. Las piezas deseadas generalmente se procesan hasta obtener su geometría final, para luego ser sometidas al tratamiento de envejecimiento requerido para modificar sus propiedades. Contando con la composición adecuada y efectuando el tratamiento correcto, la dureza y

resistencia de estas aleaciones se puede cuadruplicar respecto de esas mismas propiedades medidas antes del tratamiento [70].

2.4 NANOCOMPUESTOS

Un material nanocompuesto es la mezcla o unión de al menos dos fases, donde al menos una de estas tiene dimensiones nanométricas; pueden ser una fase nanocristalina y una fase amorfa (matriz), o dos fases nanocristalinas diferentes [71]. Las películas nanocompuestas abarcan una gran variedad de materiales bidimensionales, tridimensionales y amorfos, los cuales son constituidos por diferentes componentes mezclados a escala nanométrica.

Para obtener películas nanocompositos se requiere que las dos fases sean inmiscibles, de modo que al realizar un co-depósito de los dos materiales, estos no formen un material de composición uniforme, sino que se presente una segregación de las dos fases las películas con estructura de nanocomposito también pueden ser generadas a través de multicapas; las cuales constituyen una de las propuestas actuales más eficaces para conseguir películas con propiedades mejoradas. Este tipo de sistemas o estructuras se basan en el apilamiento periódico de capas alternadas de materiales diferentes [72].

El estudio de estas películas nanocompositos se centra en la capacidad de controlar las estructuras a escala nanométrica para mejorar las propiedades deseadas en comparación con sus homólogos las películas macrocompuestas. Las propiedades de las películas nanocompositos dependen de las propiedades de los materiales base, su morfología y características interfaciales. Este campo se encuentra en expansión generando nuevos materiales con nuevas propiedades interesantes y que son diferentes de los materiales originales a escala macroscópica. Las películas de nanocompositos prometen nuevas aplicaciones en

muchos campos como la mecánica reforzada para la creación de componentes ligeros, óptica no lineal, cátodos de baterías, nano-cables, sensores y otros sistemas [72].

Con respecto a los nanocompuestos acuerdo a los estudios realizados por Siegel et al. [73] existe una clasificación de materiales estructurados que depende de la composición química de los cristales y la forma de éstos. A continuación en la Figura 8 se presenta esta clasificación.

Composición Química de los Cristales	Similar	Diferente para cada cristal	Composición de las fronteras y de los cristales es diferente	Cristales Dispersos en la Matriz de diferentes compuestos
Forma de los Cristales				
Forma de Capas				
Forma de Barras				
Forma de Cristales Equiaxiados				

Figura 8. Clasificación de materiales estructurados. Las áreas negras indican los diferentes arreglos atómicos entre los cristales y los bordes de grano [74].

Veprek et al. [9] plantean mecanismos específicos para diseñar recubrimientos superduros sin la complicación de trabajar con capas nanométricas. Veprek [9] y sus colaboradores hablan que para obtener un material con buenas características en sus propiedades mecánicas se debe estudiar la formación y propagación de las dislocaciones y grietas que se forman en los materiales; las dislocaciones y grietas se mueven con mayor o menor velocidad en el material, al agregar una segunda fase que reduzca el tamaño del grano, y

que presente un módulo elástico mayor al del material base, este frenaría la propagación de dislocaciones (y así aumentar la dureza del material) o evitar la propagación de grietas que pueden ser formados por esfuerzos a la fractura [72].

Basándose en los conceptos de Veprek [9] y los diferentes estudios realizados con resultados positivos que se han obtenido con nitruros metálicos adicionando silicio [9, 11, 13, 15, 16, 75], en este trabajo se propone la adición de Si a los recubrimientos de óxidos (V_2O_5 y Nb_2O_5) con la finalidad de mejorar su dureza pero que no comprometa sus propiedades como lubricantes a altas temperaturas. De manera similar a los estudios realizados con nitruros o carburos se debe considerar las energías de formación de los óxidos bases (Nb_2O_5 y V_2O_5) así como el del óxido de silicio (SiO_2) para así conocer que fase de los óxidos de niobio y óxidos de vanadio son más estables termodinámicamente; Para el caso de los óxidos de niobio la fase más estables es la Nb_2O_5 (-949 kJ/mol) y para el caso de los óxidos de vanadio la fase más estable es la V_2O_5 (-1557 kJ/mol) y que al comparar con el SiO_2 (-911 kJ/mol) [76] cual sería más estable termodinámicamente entre ellos. Con los datos antes expuestos y relacionando otros como son la valencia o el tipo de enlace entonces suponemos que se formara un material nanocompuesto conformado por dos óxidos; $V_2O_5-SiO_x$ y $Nb_2O_5-SiO_x$.

Un punto interesante es que el SiO_2 (dióxido de silicio) presenta una dureza de entre 10 y 12 GPa [19], un punto de fusión de 1923 K y un potencial iónico de 9.8; con estas propiedades se puede observar que el SiO_2 es un candidato que al combinarlo con el V_2O_5 y el Nb_2O_5 , podría dar lugar a la formación de recubrimientos compuestos con bajo coeficiente de fricción y una dureza considerable; alcanzándose quizás valores comparables a los aceros utilizados para las herramientas de corte en la industria que presentan un valor de dureza de entre 9 y 15 GPa [19].

2.5 DIOXIDO DE SILICIO (SiO₂)

El dióxido de silicio, también conocido como sílice, es el compuesto químico con la fórmula química SiO₂, conocido desde la antigüedad. La sílice se encuentra más comúnmente en la naturaleza como arena o cuarzo, así como en las paredes celulares de las diatomeas. Sintéticamente, se puede producir mediante un proceso de hidrólisis en fase de vapor, lo cual da sílice pirogénica, mediante un proceso húmedo el cual da sílice precipitada, gel de sílice [77, 78]. Las películas delgadas de sílice depositadas sobre obleas de silicio a través de métodos de oxidación térmica son parte fundamental de la microelectrónica, donde actúan como aislantes eléctricos con alta estabilidad química [19].

2.5.1 Estructura cristalina

En la mayoría de los silicatos, el átomo de Si muestra coordinación tetraédrica, con 4 átomos de oxígeno que rodean un átomo central de Si; el ejemplo más común es visto en la forma cristalina de cuarzo de sílice SiO₂. En cada una de las formas cristalinas más termodinámicamente estables de sílice, en promedio, todos los 4 oxígenos de los vértices de los tetraedros de SiO₄ se comparten con otros, dando la fórmula química neta: SiO₂. El SiO₂ tiene varias formas cristalinas además de las formas amorfas. Con la excepción de sílice stishovita y fibrosa, todas las formas cristalinas implican unidades tetraédricas de SiO₄ unidas entre sí por vértices compartidos en diferentes arreglos. Las longitudes de los enlaces de silicio-oxígeno varían entre las diferentes formas cristalinas, por ejemplo en una de cuarzo, la longitud del enlace es de 161 pm, mientras que en la tridimita está en el rango de 154 a 171 pm. El ángulo de Si-O-Si también varía entre un valor bajo de 140° en un-tridimita, hasta 180° en-tridimita. En el cuarzo el ángulo de Si- O-Si es 144°; y en la Figura 9 podemos observar la estructura cristalina del SiO₂ [79].

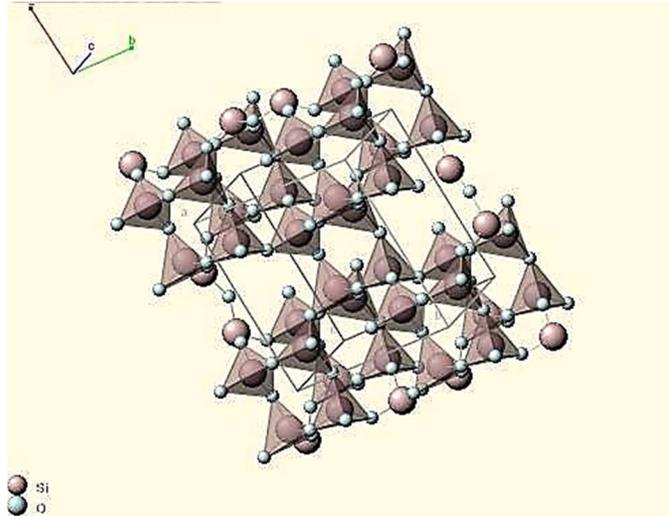


Figura 9. Estructura Cristalina del SiO₂ [59].

2.6 DIAGRAMAS TERNARIOS V-Si-O Y Nb-Si-O

Considerando que la síntesis de las películas se realizará agregando el metal y el silicio en atmósferas de Ar+O₂, es importante considerar los diagramas de fase ternarios del V-Si-O y del Nb-Si-O para conocer si puede presentarse la formación de óxidos ternarios y/o siliciuros metálicos. A continuación se presenta la Figura 10 correspondiente al diagrama V-Si-O, en el cual se observa que en este sistema se pueden formar siliciuros de vanadio tales como V₃Si, V₃Si₃ o VSi₃, o diferentes óxidos de vanadio (V₂O₅, V_nO_{2n-1}, etc.) y solo formar un tipo de óxido de silicio (SiO₂). Esta formación de diferentes fases correspondiente a diferentes elementos pudiese generar diferentes propiedades en la estructura atómica y de diferentes características que se pueden presentar para aplicaciones que pueden interesar para otros campos de conocimiento. Para el caso de este trabajo se desea mantener en las zonas donde el Vanadio y el Silicio son inmiscibles pero que puedan formar los óxidos correspondientes a estudiar y evitando la formación de sistemas ternarios.

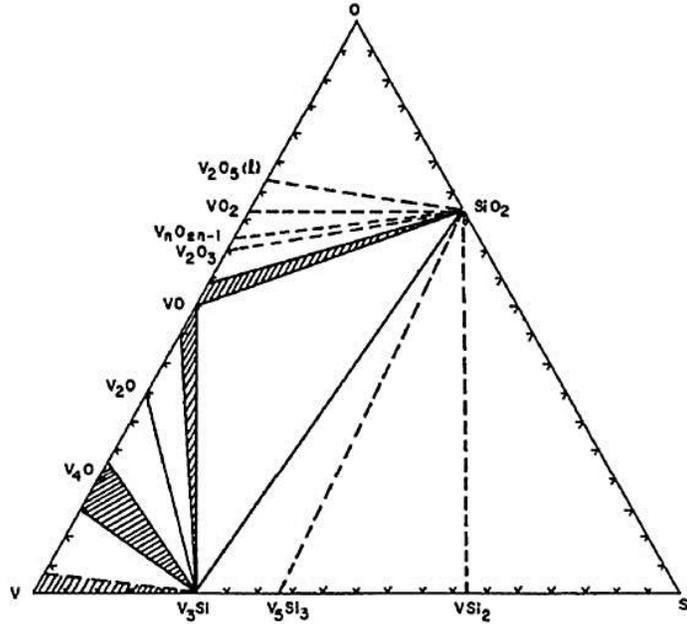


Figura 10. Diagrama Ternario V-Si-O [53].

En la Figura 11 se observa que en sistemas de Nb-Si-O se pueden formar siliciuros de niobio como son Nb_5Si_3 , $NbSi_2$ o diferentes óxidos de niobio (Nb_2O_5 , NbO , NbO_2) y solo formar un tipo de óxido de silicio (SiO_2). Esta formación de diferentes fases correspondiente a diferentes elementos pudiese generar diferentes propiedades en la estructura atómica y de diferentes características que se pueden presentar para aplicaciones que pueden interesar para otros campos de conocimiento. En comparación con el caso del sistema ternario del V-Si-O la formación de sistemas ternarios es más limitado pero de igual forma se pueden presentar la formación de sistemas Nb-Si-O que para este trabajo no serán estudiados y de forma similar a V-Si-O se desea estar en regiones donde se forme el Nb_2O_5 pero en zonas inmiscibles con el Si o el SiO_2 .

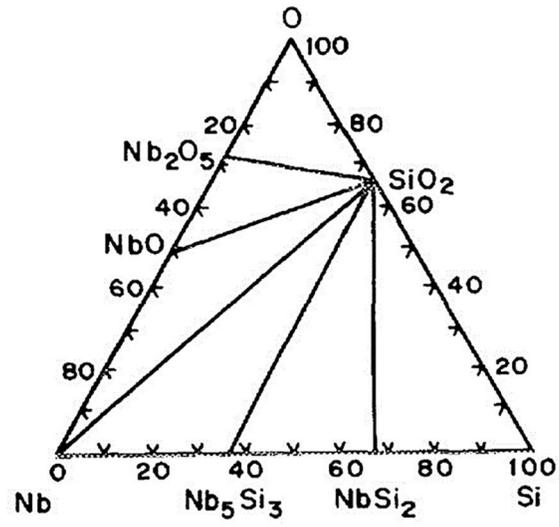


Figura 11. Diagrama Ternario Nb-O-Si [53].

3. HIPÓTESIS

Después de haber presentado los antecedentes sobre los óxidos metálicos para el área de propiedades mecánicas se puede plantear la siguiente hipótesis:

La adición de SiO_x en matrices de recubrimientos V_2O_5 y el Nb_2O_5 permitirán obtener recubrimientos con durezas mejoradas con respecto a los óxidos originales, pero conservando el bajo coeficiente de fricción del óxido matriz

La configuración deseada para la adición del SiO_x en la matriz de V_2O_5 y de Nb_2O_5 se presenta en la Figura 12 en la configuración de “Forma de Cristales Equiaxiados y Composición de las fronteras y de los cristales diferentes”

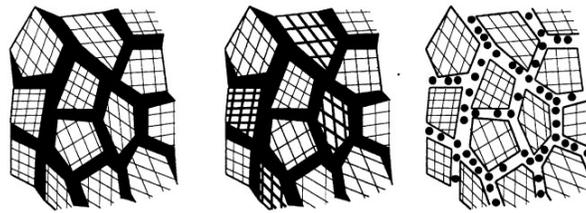


Figura 12. Parte de la clasificación de materiales estructurados. Las áreas negras indican los diferentes arreglos atómicos entre los cristales y los bordes de grano (Como se presentó en la Figura 8) [74].

3.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto de adicionar Si durante el depósito en las propiedades estructurales, mecánicas y tribológicas de recubrimientos de óxidos matriz; V_2O_5 y el Nb_2O_5 .

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- 1) Optimizar las condiciones de depósito para obtener películas de óxido de vanadio en la fase α - V_2O_5 y óxido de niobio en la fase T- Nb_2O_5 bajo la técnica de erosión catódica por Magnetron.
- 2) Optimizar el sistema de co-depósito para lograr adicionar Si a los óxidos matrices (α - V_2O_5 y T- Nb_2O_5) en condiciones controladas y reproducibles.
- 3) Correlacionar los cambios en la estructura cristalina y morfología de los recubrimientos de V_2O_5 -Si y Nb_2O_5 -Si con el contenido de Si y/o con la potencia aplicada al blanco de Si durante el co-depósito.
- 4) Correlacionar los cambios en las propiedades mecánicas (dureza y módulo elástico) de los recubrimientos de V_2O_5 -Si y de Nb_2O_5 -Si con el contenido de Si y/o con la potencia aplicada al blanco de Si durante el co-depósito.
- 5) Evaluar los coeficientes de fricción y desgaste en función de la temperatura (ambiente a 600°C) para los recubrimientos de V_2O_5 -Si y de Nb_2O_5 -Si y determinar el efecto del contenido de Si en la respuesta tribológica.
- 6) Analizar el conjunto de resultados para determinar si la adición de Si en los recubrimientos de V_2O_5 -Si y de Nb_2O_5 -Si tiene beneficios para sus aplicaciones mecánicas y tribológicas.

4. TÉCNICAS DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ Y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ NANOESTRUCTURADAS

4.1 TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ Y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ NANOESTRUCTURADAS

Para el crecimiento de las películas de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ en forma de recubrimientos fue utilizada la técnica de codeposito por erosión catódica con co-magnetron reactivo, la cual se explica a continuación:

4.1.1 Erosión catódica por Magnetron

El magnetron cuenta con imanes permanentes, en este caso la configuración utilizada es la mostrada en la Figura 13, la cual presentaba un imán en forma de dona que se encontraba detrás del blanco y un imán en el centro con el polo magnético contrario al dispuesto en la dona. Las líneas de campo magnético surgen en dirección normal al blanco y después se curvan con una componente paralela a la superficie del blanco, las cuales finalmente retornan y con ello se cerraría el campo magnético.

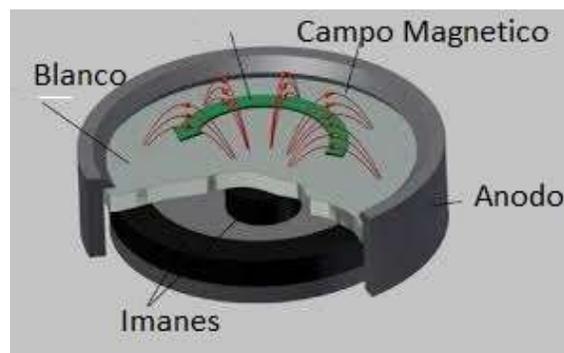


Figura 13. Race Track y Campo Magnético formado durante la técnica [80].

Para entender el funcionamiento de la técnica de erosión catódica, se debe conocer el comportamiento que tienen los electrones que son sometidos a la influencia de un campo magnético. Los electrones que están presentes experimentan una aceleración en dirección al campo eléctrico al que están expuestos, pero al existir tanto campos magnéticos como eléctricos se producirá un efecto de cambio de trayectoria de los electrones, los cuales describen una hélice cilíndrica paralela al blanco, este efecto es explicado por la fuerza de Lorentz [81]. El movimiento helicoidal de los electrones genera una longitud, la cual produce una trayectoria con un mayor intervalo de tiempo antes de ser atraído a la superficie. Esto aumenta en gran medida su posibilidad de colisionar e ionizar los átomos del gas para formar el plasma, y por lo tanto dará una mayor densidad de iones a presiones bajas.

Entre las ventajas de la erosión catódica por magnetrón se tiene el confinamiento de los electrones en una región cercana al blanco, en consecuencia el depósito se puede generar a presiones tan bajas como una millonésima de una atmósfera (Torr), esto permite obtener tasas de depósito más altas en comparación de otras configuraciones. Entre las desventajas está la erosión localizada del blanco, que genera una "pista de erosión" (race track) sobre su superficie y una pequeña fracción del material cerca del centro o alrededor de la circunferencia podrá ser utilizado [81].

La técnica de la erosión catódica por magnetrón puede ser utilizada con diferentes fuentes de energía para realizar el depósito de las películas deseadas; para este caso en particular se precisó de fuentes tanto de corriente directa (DC) y radio frecuencia (RF). Estas fuentes eran las disponibles para realizar este trabajo ya que la DC fue utilizada para los blancos metálicos (V y Nb) y la RF para el Silicio ya que al formarse una capa de óxido de silicio sobre este blanco este necesitaría una radio frecuencia para poder generar el plasma, debido a que no es un buen conductor o aislante. Para el caso de la RF, cuando en un sistema de depósito por erosión

catódica es no simétrico debido a la notable diferencia entre las áreas del blanco y el resto del sistema (cámara y substratos), se encontrará que la densidad de corriente iónica es proporcional al área de las partes del sistema mientras que la densidad de corriente electrónica es independiente del área. La configuración comúnmente utilizada es aquella donde el área del blanco es menor que la del resto del sistema, y es el caso del equipo empleado para el desarrollo de este proyecto. Esta configuración implica que el blanco recibe menos corriente iónica que electrónica, por lo tanto tendrá un exceso de carga negativa que no podrá fluir, porque será bloqueado por el capacitor que se encuentra en el acoplador ubicado entre la fuente de energía y el blanco. De esta manera se produce un voltaje de polarización negativo alrededor del cual ocurre la oscilación del potencial a radio frecuencia, y esa polarización negativa es la que atrae electrostáticamente a los iones positivos del plasma hacia el blanco para que pueda ocurrir el arranque de especies [72].

La configuración de la cámara de vacío para obtener las películas deseadas se presenta en la Figura 14.

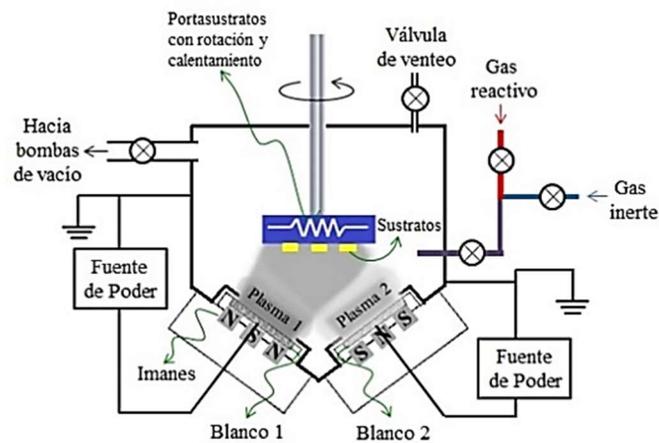


Figura 14. Sistema utilizado para Erosión catódica por Magnetrón

4.1.1.1 Erosión catódica por Magnetron Reactivo

La técnica de la erosión catódica por magnetron reactivo se utiliza para depositar compuestos metálicos (óxidos, nitruros, carburos, etc.) por medio de la erosión de un material en una atmósfera controlada de un gas reactivo (oxígeno, nitrógeno, metano, etc.). Usualmente el gas reactivo se encuentra mezclado con un gas inerte (normalmente Argón). Los compuestos más comúnmente preparados por erosión catódica por magnetron reactivo son: (entre paréntesis se mencionan los gases reactivos empleados) 1). Óxidos (Oxígeno), 2). Nitruros (Nitrógeno), 3). Carburos (Metano, Acetileno, Propano, u otro hidrocarburo), 4). Sulfuros (H_2S), 5). Carbonitruros (Nitrógeno + metano) 6). Oxicarburos y Oxinitruros.

4.1.1.2 Co-Depósito mediante Erosión catódica por Magnetron

El co-depósito es una técnica en la cual los plasmas de dos materiales diferentes se generan simultáneamente; estos dos plasmas se condensan juntos, formando una aleación o compositos sobre un sustrato.

4.1.2 Crecimiento de Recubrimientos en procesos de erosión catódica por magnetron

Durante los procesos de recubrimiento de PVD, tales como erosión catódica por magnetron, se obtienen películas mediante el depósito, generalmente átomo por átomo, sobre un sustrato por condensación de la fase de vapor a la fase sólida. Esta etapa de condensación no es un choque al azar de átomos que se pegan en la superficie en el punto de impacto, sino que es debido a las fuerzas de atracción interatómicas, consideraciones térmicas de movilidad y defectos superficiales que existen entre el sustrato y el material que generará la película.

Los recubrimientos generalmente nuclean en forma de crecimiento de islas, salvo en circunstancias excepcionales (epitaxia). Las primeras capas atómicas de un recubrimiento por lo

general crecen como islas que se depositan en el sustrato alrededor de algún sitio de nucleación. Estas islas crecen hasta que existen una interacción con otra isla, este crecimiento se produce normalmente entre 5 y 15 nm y se forma por la termodinámica presente durante la formación de estas islas. Las propiedades del recubrimiento alrededor del umbral de percolación serán muy diferentes de las propiedades de volumen.

En general, el crecimiento ocurre en un proceso de cuatro etapas dinámicas; 1) la nucleación de los átomos individuales en la superficie. Si el tiempo de migración de los átomos (determinado por la energía con que llega al sustrato) en la superficie es lo suficientemente grande como para formar un enlace con otro átomo antes de ser evaporado, entonces estos átomos se unen para formar una isla. 2) Como la energía requerida para arrancar uno de los átomos es considerablemente mayor que la necesaria para separar un solo átomo, las islas (núcleos) comienza a formarse en la superficie del sustrato. 3) Las islas coalescen o se unen, y finalmente, 4) el crecimiento de la película es de forma continua [82].

4.1.3 Modelo Thornton

Un esquema del efecto de las condiciones de depósito en la estructura final de películas metálicas depositadas por erosión catódica por magnetrón fue propuesto por Thornton [83]; este modelo desarrolla cuatro zonas (1, T, 2, 3). Este modelo estructural se basa en morfologías desarrolladas entre los 20 y 250 μm de espesor, los cuales fueron obtenidos por erosión catódica por magnetrón para los siguientes materiales: Ti, Cr, Fe, Cu, Mo, y Al.

El efecto de los procesos físicos en la estructura dependerán de la temperatura del sustrato, que es una variable siempre presente, y la presión del gas inerte (P). La presión afecta a la microestructura de la película a través de varios mecanismos indirectos.

Las cuatro zonas del modelo de Thornton [83] son las siguientes: Zona 1, en la cual aparecen estructuras porosa; son el resultado de los efectos de sombreado que se generan entre los átomos. En la zona 2, las estructuras son el resultado del crecimiento por difusión controlada sobre la superficie, presentando así estructuras columnares; en la zona 3 presenta granos equiaxiales los cuales son resultado del proceso de difusión dentro de la red y bordes de grano promovido por las altas temperaturas del sustrato. La zona T, consiste en una matriz densa de granos densamente empaquetados, que considero como la región de transición entre las zonas 1 y 2. No hay tendencias claras para distinguir esta zona de transición estructural ya que dependerá de la temperatura del sustrato. Estas zonas se presentan en la Figura 15.

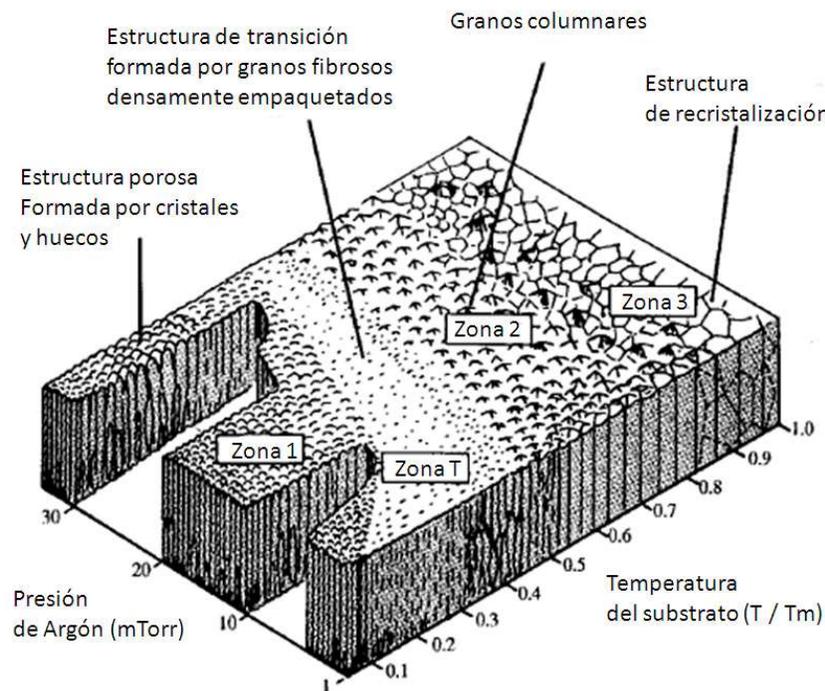


Figura 15. Esquema de la técnica del Modelo Thornton [84]

Este modelo de Thornton [83] ilustra la relación entre la morfología del recubrimiento, la temperatura de depósito y la presión del gas utilizado. La desventaja que tiene este modelo es que solo se aplica al depósito de materiales metálicos por erosión catódica por magnetrón.

Posteriormente se han generado otros modelos (Grovenor [85, 86] y Barna-Adamik [87, 88]) estructurales en los que se toman en cuenta otras variables del depósito, tales como la razón de flujo entre iones y neutros. Estos modelos han servido para explicar las propiedades de nitruros metálicos.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE Nb_2O_5 -XSi Y V_2O_5 -XSi NANOESTRUCTURADAS

Las técnicas de caracterización consisten en la obtención de información acerca de un material bajo estudio (composición, estructura, morfología, propiedades en general) a partir de la interacción de una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.) con una porción de dicho material. Por tanto, toda caracterización de un material supone una agresión al mismo, es decir, una perturbación de éste. El estudio de la respuesta del material a dicha perturbación nos permite conocer las propiedades o más concretamente, las peculiaridades del mismo.

4.2.1 Perfilometría

La perfilometría consiste en detector con un piezoeléctrico y que presenta un movimiento mecánico de una aguja a medida que recorre una distancia lineal sobre la superficie de la muestra, aplicando un mínimo de presión de contacto. Esto permite determinar un perfil lineal de la topografía de una película o recubrimiento. El cambio de espesor de la película se obtiene mediante el enmascaramiento o grabado, durante o después del depósito.

Varios factores limitan la exactitud de las mediciones de la aguja:

- El rayado de las películas. Esto es a veces un problema en películas muy blandas, por ejemplo: In, Sn.

- Rugosidad del sustrato: El ruido excesivo se introduce en la medición como resultado y esto crea incertidumbre en el espesor de la película obtenida.
- Vibración del equipo: correcto montaje y soportes rígidos son esenciales para minimizar las vibraciones de fondo.

En los instrumentos modernos, las funciones de nivelación y medición son controladas por software. El movimiento captado por el software es la diferencia de potencial que generan los capacitores al momento de la obtención de los desniveles que presenta la película [89].

En la Figura 16 se presenta un ejemplo de las imágenes que se pueden obtener con la perfilometría de una película o recubrimiento.

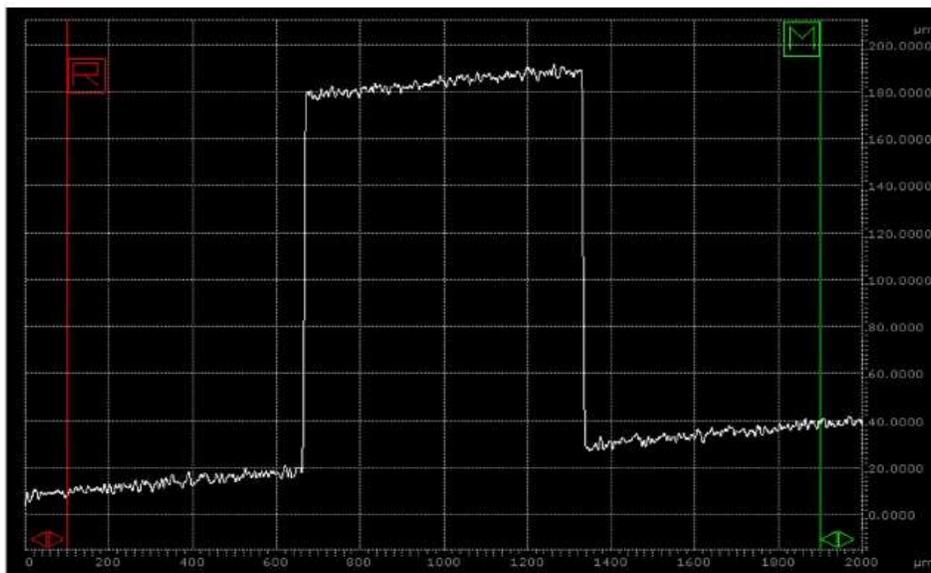


Figura 16. Imagen de la perfilometría de una película [90].

4.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas principalmente utilizadas por mineralogistas y químicos de estado sólido para examinar las propiedades físico-químicas de materiales sólidos desconocidos. Con la difracción de rayos X se obtienen difractogramas donde

puede estudiar tamaño de grano, estructura presente del material, especificaciones de la celda unitaria de la estructura, esfuerzos residuales, porcentaje de cristalinidad [91, 92].

Las longitudes de onda de los rayos X son del mismo orden de magnitud que las distancias entre los átomos o iones de una molécula o cristal (10^{-10} m). Un cristal difracta un haz de rayos X y al pasar a través de éste genera un haz específico que dependerá de la longitud de onda de rayos X, la orientación de los cristales, y la estructura del cristal. Los rayos X son predominantemente difractados por la densidad electrónica y el análisis de los ángulos de difracción produce un mapa de densidad de electrones del cristal [91].

Los difractómetros de rayos X consisten en un generador, un soporte o goniómetro, la muestra y un detector. Los tubos de rayos X producen radiación mediante el bombardeo de un blanco de metal con alta energía (de 10 a 100 keV) que desplazan los electrones del núcleo. Un electrón de una capa exterior llena el agujero en la carcasa interior y emite un fotón de rayos X. Dos fuentes comunes son Mo y Cu, las cuales producen emisiones de rayos X a 0.71073 y 1.5418 Å, respectivamente. Éstos también pueden ser generados por desaceleración de electrones en un blanco. Estas fuentes producen un espectro continuo de rayos X y requieren de un monocromador de cristal para seleccionar una longitud de onda única. Con esta técnica se puede obtener la microestructura de la película o material que se está estudiando, también permite identificar las fases cristalinas, parámetro de red y tamaño de grado.

Al incidir un haz de rayos X sobre una superficie, será reflejado por los planos atómicos dentro del cristal. Para que haya interferencia constructiva las ondas reflejadas desde planos consecutivos de una familia de planos atómicos deben estar en fase, esto ocurre cuando la diferencia en las distancias recorridas es igual un número entero de longitudes de onda. La distancia recorrida depende de la separación de las capas y el ángulo en el que los rayos X

inciden sobre el material. Esta condición es expresada matemáticamente en una ecuación conocida como la ley de Bragg [93, 94] (Ecuación (2)):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde λ es la longitud de la onda incidente, θ es el ángulo entre la onda incidente y la superficie del cristal, n es el orden de reflexión y d es la distancia interplanar en una familia de planos. Se presenta en la Figura 17 el esquema de la ley de Bragg [93, 94].

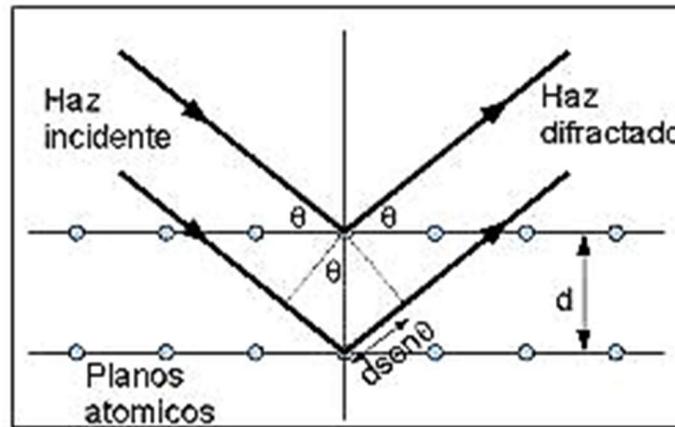


Figura 17. Esquema de la técnica de la Ley de Bragg [95].

Cuando no se cumple la relación de Bragg [93, 94], el haz incidente también es reflejado pero se tiene una interferencia destructiva con los haces reflejados por los otros planos atómicos, entonces la intensidad reflejada como conjunto es cero y con ello no se observan una señal de haz difractado. Se presenta en la Figura 18 un esquema general de la técnica de difracción de rayos X [96].

Con la técnica de difracción de rayos X se puede obtener información de estructura, los esfuerzos residuales, tamaño de cristal, orientación cristalográfica y parámetro de red de las muestras estudiadas. Los parámetros más importantes de un difractograma son la posición de los picos (2θ), la intensidad y el ancho del pico. Como se observa de la ecuación de Bragg, el ángulo está relacionado con la distancia interplanar, y los corrimientos en la posición están

relacionados con macro-deformaciones de la red cristalina, por ejemplo debido a sustituciones atómicas o átomos intersticiales, los cuales inducen cambios en la constante de red. La intensidad es proporcional a factor de estructura, el cual es una función que depende del ordenamiento atómico en el cristal y describe que tanto dispersa el cristal a un haz incidente de radiación de una longitud de onda dada. En una muestra en polvo o un policristal, todos los planos cristalinos (cuyo factor de forma sea diferente de cero) se observarían en un patrón de difracción, debido a que existen cristales en todas las orientaciones posibles. Sin embargo, en monocristales, solo se observaría una familia de planos (un solo pico) y en recubrimientos o películas delgadas, es posible que algunos picos presenten intensidades mayores que otras, debido a que los cristales tienden a presentar crecimientos a lo largo de orientaciones preferenciales. De modo que en este caso, la intensidad relativa de los picos del difractograma en comparación con el patrón observado para polvos, nos indica la orientación preferencial de crecimiento. Finalmente, el ancho del pico, el cual está definido ya sea como el ancho a la mitad de la altura (FWHM) o el ancho integrado, contiene información sobre el tamaño de los cristales y las deformaciones no-uniformes de la red, por ejemplo debidas a esfuerzos residuales. Ahora para el caso de la determinación del tamaño de grano existen diferentes métodos pero los utilizados en este trabajo son dos métodos: Ecuación de Scherrer [97] y el método de Halder-Wagner [98-101].

El método de Debye-Sherrer [97, 102] permite determinar el tamaño de grano mediante el análisis del ancho de un solo pico obtenido en el patrón de difracción esto mediante la Ecuación (3);

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde B es el ancho del pico en la altura media en el ángulo (θ) obtenido en el difractograma, λ es la longitud de onda de la fuente utilizada (Cu, Mo, etc.), K es la constante de

proporcionalidad (Constante de Scherrer) que puede variar entre 0.62 y 2.08, aunque en la mayoría de los cálculos se asume que es 1 y L es el tamaño promedio del espesor de los cristales en la dirección normal de los planos reflejados. Uno de los problemas que presenta este método es que solo toma en cuenta un solo pico, no toma en cuenta la deformación de la red o esfuerzos presentes en el cristal [97, 103].

El ensanchamiento de los picos de difracción también pueden ser relacionados a otras fuentes de ensanchamiento como son los efectos instrumentales (el hecho de que el haz incidente no es perfectamente monocromático y su ancho natural de emisión), esfuerzos no homogéneos, imperfecciones de la red, dislocaciones, etc. De modo que sin tomar en cuenta estas contribuciones, el tamaño del cristal calculado por la ecuación de Scherrer podría ser mayor que el estimado. Sin embargo, de acuerdo a Lee [104], cuando el tamaño del cristal es menor a 0.2 μm , los otros efectos de ensanchamiento se hacen despreciables en comparación con la contribución por el tamaño del cristal (profundidad con respecto de la superficie) y la ecuación de Scherrer se puede aplicar con confianza.

El método de Halder-Wagner [100, 101] utiliza como base el método de Scherrer [97], pero adicionalmente toma en cuenta la deformación de la red (ε) debida a los esfuerzos residuales presentes en la red cristalográfica. Estos esfuerzos son muy comunes en muestras que no tengan orientaciones preferenciales como en el caso de los polvos, las películas delgadas o recubrimientos son muestras con deformación en la red por el crecimiento limitado por la superficie del sustrato, otra causa de deformación de la red puede ser la adición intencional de una segunda fase. El método también considera todos los picos presentes en el difractograma, mientras que para aplicar la ecuación de Scherrer se toma un solo pico a la vez. A continuación se presentan las Ecuación (4) y Ecuación (5) pertenecientes al modelo de Halger-Wagner [100, 101, 105].

$$y = \left(\frac{\beta}{\tan\theta}\right)^2 \quad \text{Ecuación (4)}$$

$$x = \left(\frac{\beta}{\tan\theta * \text{sen}\theta}\right) \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde β es el ancho integral de los picos asumiendo una función Lorentziana y θ es la media de la posición del pico.

Los valores dados por estas ecuaciones son graficados en un sistema cartesiano para para extraer la ecuación de una recta: $y = a + bx$, donde el punto de corte $a = 16\varepsilon^2$ se relaciona con la deformación de la red, y la pendiente $b = K\lambda/L$ se asocia al tamaño de cristal L.



Figura 18. Esquema del difractómetro de rayos X [106].

A continuación en la Figura 19 y Figura 20 los difractómetros esperados para las fases T y α de Nb_2O_5 y V_2O_5 , respectivamente, siendo estos patrones en polvos y que luego podrán ser comparados con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo.

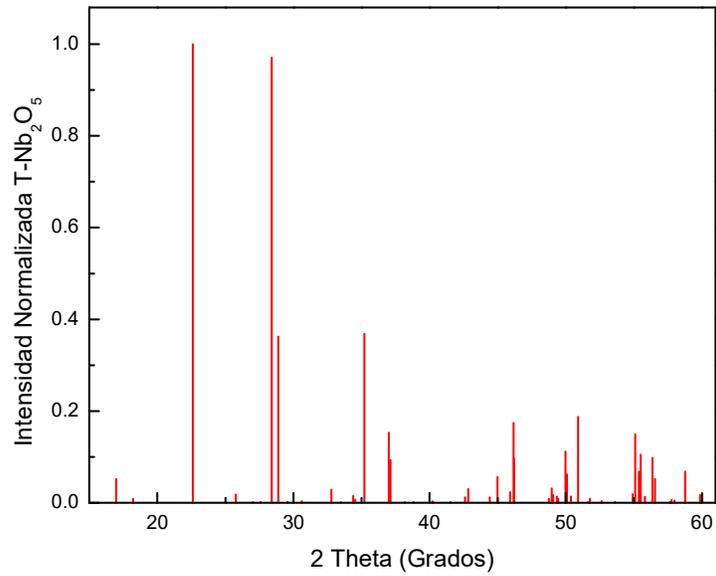


Figura 19. Patrón de Difracción para la fase T-Nb₂O₅ (ICCD 01-071-0336)

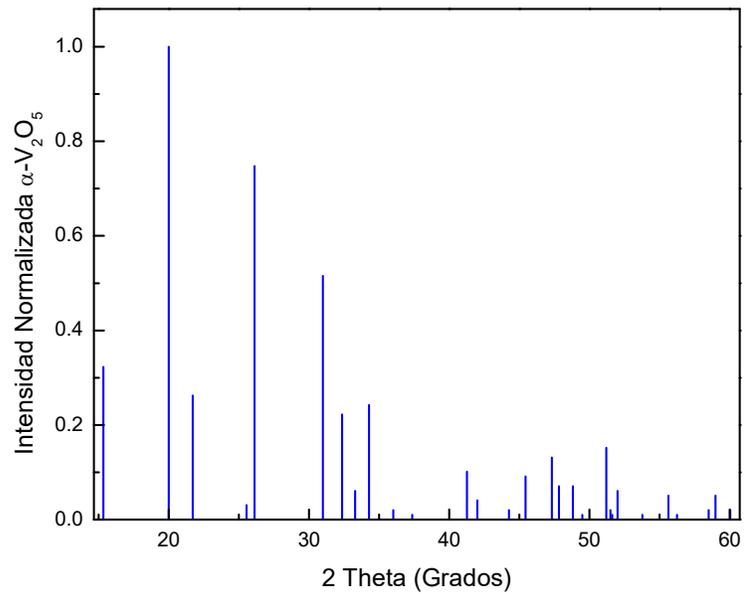


Figura 20. Patrón de Difracción para la fase α -V₂O₅ (ICCD 01-076-1803).

Entre las diferentes configuraciones para las mediciones de XRD se pueden mencionar: Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) con haz divergente, Bragg-Brentano con haz paralelo y haz rasante (Φ -

θ). La técnica más usada es la $\theta - 2\theta$ debido a que se pueden observar todos los planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra, lo que permite determinar si la muestra es policristalina o presenta orientaciones preferenciales (fuera del plano). Sin embargo para las películas delgadas, la configuración $\theta - 2\theta$ (haz convergente o paralelo) puede causar problemas debido a la alta penetración del haz incidente (por ejemplo para $2\theta = 60^\circ$, la penetración es de $1 \mu\text{m}$ en oro y de $500 \mu\text{m}$ en grafito), lo que genera que la señal del sustrato predomine u oculte totalmente la difracción de los planos de la película. Incluso en los sustratos de acero, como los utilizados en este trabajo, la fluorescencia del Fe, genera una señal de fondo demasiado intensa que oculta la información de la película. La otra técnica desarrollada para evaluar los patrones de difracción en películas delgadas es haz rasante, en la cual el ángulo de incidencia del haz de rayos-X se mantiene fijo a valores entre $0.3-3^\circ$, mientras θ es barrido para encontrar las señales de planos que cumplan con la ley de Bragg. Al utilizar ángulos de incidencia rasantes, se aumenta la trayectoria de los rayos-X dentro de la película, lo que genera que se intensifique la señal difractada de la película con respecto al sustrato. El volumen analizado de la película es proporcional al ángulo de incidencia y las propiedades de absorción de estas, pero se hace independiente del espesor de la película y del sustrato. Sin embargo, los planos que difractan son diferentes a los observados en la configuración $\theta - 2\theta$, dada la geometría y el hecho de que los haces difractados deben ser coplanares y simétricos al haz incidentes, solo los planos inclinados un cierto ángulo con respecto a la superficie de la película pueden cumplir la ley de Bragg. La condición es que la normal a estos planos bisecte con el ángulo formado entre la fuente de rayos-X, el portamuestra y el detector. Esta condición, no genera ningún problema para muestras policristalinas con granos orientados al azar. Sin embargo, si la muestra tiene una alta orientación preferencial con planos orientados paralelos a su superficie, entonces hay poca señal que detectar en haz rasante. [104]

Ahora, se han realizado estudios donde estiman el tamaño de cristal mediante la técnica de haz rasante entre ellos los realizados por Smilgies [107] y por Cremona [108] y su grupo. Para el caso de Smilgies [107] explica que al realizar el estudio por haz rasante la mejor forma de describir el grano es de forma elíptica y que mediante un factor de normalización los tamaños de grano pueden ser estudiados, este método es más teórico debido a que uno debe suponer ciertos factores para uno de los casos a estudiar. En el caso de Cremona [108] realiza la comparación de las técnicas de AFM y haz rasante para determinar el dominio cristalino de sus películas y para el caso del haz rasante utiliza las gráficas o estudios de Williamson-Hall [98] como base para estudiar el dominio cristalino. Con la comparación realizada con ambas técnicas se puede concluir que al utilizar el método de Williamson-Hall [98] la aproximación del valor del tamaño de cristal es comparable con la uno puede obtener por Debye-Scherrer [97], es por ello que para el caso de este trabajo los recubrimientos de V_2O_5 y su combinación con el Si fueron estudiadas por haz rasante.

4.2.3 Espectroscopia RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos que permitan su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre este con un haz de luz monocromática. La luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia de la luz incidente. Es una técnica de análisis puntual que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar alguna preparación especial y que no conlleva una alteración de la superficie o que no es destructiva [109].

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean

determinar, y se examina la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio en su frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente [110].

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular [109]. Esto se puede observar en la Figura 21 donde se presentan los diferentes estados vibracionales y transiciones entre estados energéticos.

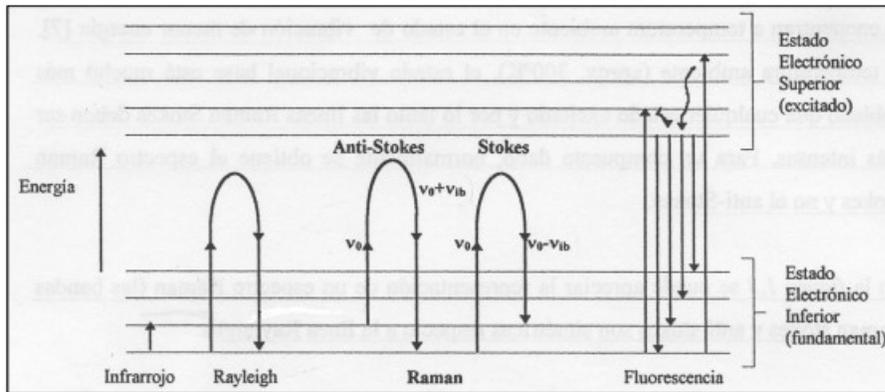


Figura 21. Diagrama energético entre los estados vibracionales y la transición entre los diferentes estados energéticos con diferentes interacciones luz-materia.[111]

Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en la polarizabilidad molecular. Por ejemplo, en el caso del dióxido de carbono, el cambio en la polarizabilidad se puede visualizar cualitativamente como un cambio en la forma de la nube electrónica. La luz dispersada contiene una pequeña porción de la luz debida a la dispersión Raman, además de la debida a la dispersión Rayleigh normal. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes (como se presenta en la Figura 21); sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula. La luz dispersada pierde energía equivalente a la energía requerida para excitar a las vibraciones moleculares (efecto Raman Stokes). Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes [112].

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la conforman.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} y esto se expresa en la Ecuación (6) [109]

$$\nu = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad \text{Ecuación (6)}$$

A continuación en la Figura 22 y Figura 23 los espectros Raman esperados para las fases de Nb_2O_5 y V_2O_5 , respectivamente y que luego podrán ser comparados con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo.

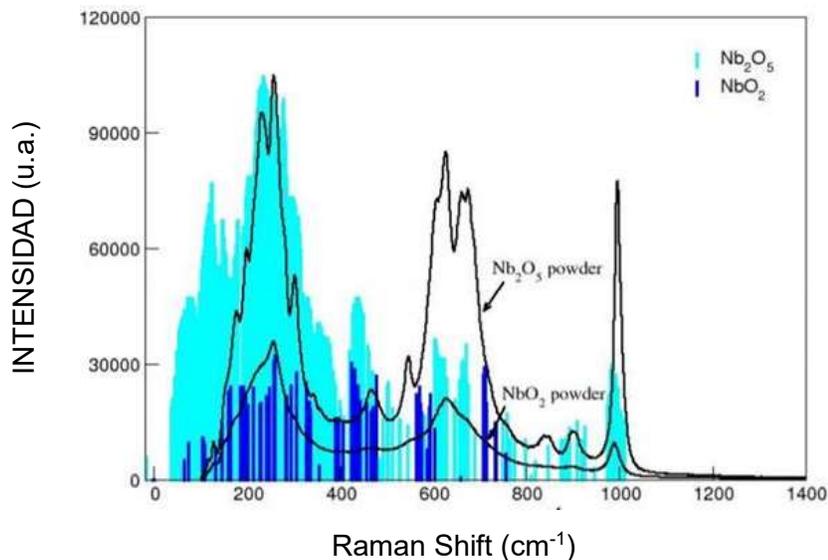


Figura 22. Espectro Raman de la fase T- Nb_2O_5 [113]

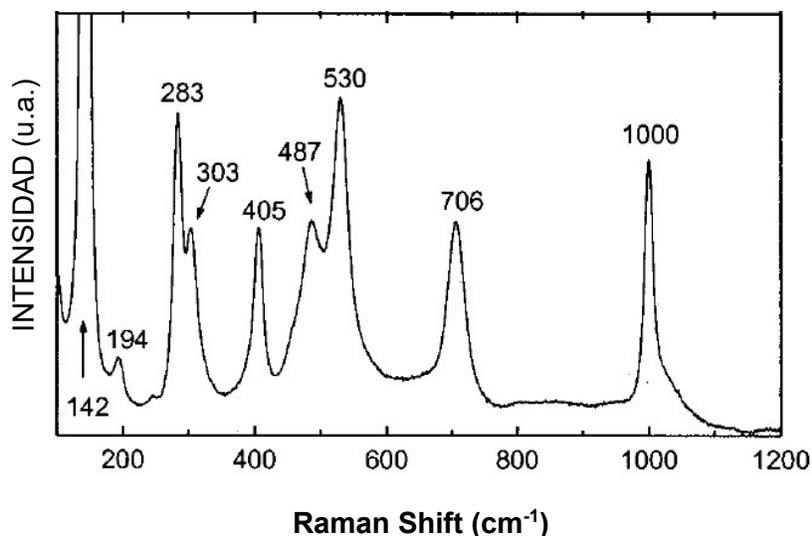


Figura 23. Espectro Raman de la fase α -V₂O₅[114]

4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de especímenes sólidos. Las señales que se derivan de las interacciones de la muestra con los electrones revelan la información necesaria acerca de la muestra, incluyendo la morfología externa (topografía), composición química y la orientación de los materiales que componen la muestra. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recogen sobre un área seleccionada de la superficie de la muestra y una imagen bidimensional se genera de la muestra. Áreas que van desde aproximadamente 1 cm a 5 μ m de anchura se pueden obtener mediante imágenes en el modo de exploración utilizando las técnicas convencionales de MEB (magnificación de 20X hasta aproximadamente 1.000.000X). El MEB es también capaz de realizar análisis de ubicaciones de los puntos seleccionados en la muestra; este enfoque es especialmente útil en forma cualitativa

o semi-cuantitativamente para poder determinar la composiciones químicas (usando EDS), estructura cristalina, y orientaciones cristalinas (usando EBSD).

Los electrones acelerados en un MEB llevan suficiente energía cinética y esta energía se disipa interaccionando con los electrones de la muestra dando lugar a una amplia variedad de señales-respuesta. Estas señales incluyen electrones secundarios (que producen imágenes de MEB), electrones retrodispersados (BSE), difracción de electrones retrodispersados (EBSD que se utilizan para determinar las estructuras cristalinas y las orientaciones de minerales), fotones (rayos X característicos que se utilizan para el análisis elemental y continuo) los rayos X, luz visible (catodoluminiscencia - CL), y calor. Los electrones secundarios y electrones retrodispersados son comúnmente utilizados para la obtención de imágenes de una muestra; los electrones secundarios son más valiosos para mostrar la morfología y la topografía de las muestras y los electrones de retrodispersión son más valiosos para ilustrar contrastes en la composición en muestras (es decir, para la discriminación de fase en forma rápida). La generación de rayos X es producida por colisiones inelásticas de los electrones incidentes con los electrones en orbitales discreto de átomos de la muestra. Como los electrones excitados vuelven a sus estados de menor energía, producen rayos X que son de una longitud de onda fija (que está relacionada con la diferencia en los niveles de energía de los electrones en los diferentes orbitales para un elemento dado). Por lo tanto, los rayos X característicos se producen para cada elemento en un mineral o metal que está sobre el haz de electrones.

Con la técnica de electrones retrodispersados se puede observar un contraste entre los elementos con diferentes números atómicos. Es con ello que los elementos con mayor número atómico producen mayor cantidad de electrones y con ello una imagen más clara. Los elementos con menor número atómico mostrarán una imagen más oscura debido a su baja producción de electrones.

A continuación se presentan ventajas y limitaciones de la microscopia electrónica de barrido:

Ventajas

Los MEB son utilizados en todos los campos que requieren caracterización de materiales sólidos. Para el caso de este trabajo en particular, el MEB tiene ventajas sobre otros instrumentos; como por ejemplo, el AFM. Es importante tener en cuenta que estas aplicaciones son un subconjunto muy pequeño de las aplicaciones científicas e industriales que existen para esta instrumentación. Muchas aplicaciones requieren una preparación mínima de la muestra.

Limitaciones

Las muestras deben ser sólidas y tienen que encajar en la cámara del microscopio; el tamaño máximo en las dimensiones horizontal es usualmente del orden de 10 cm y las dimensiones verticales son generalmente mucho más limitada y raramente exceden 40 mm. Para la mayoría de los instrumentos las muestras deben ser estables en un vacío del orden de 10^{-5} a 10^{-6} Torr. Las muestras que puedan emitir gases a bajas presiones (rocas saturadas con hidrocarburos, muestras "húmedas", como el carbón, materiales orgánicos o arcillas hinchables) no son adecuados para su examen de un MEB convencional; sin embargo, también existen MEB de "bajo vacío" y "medio ambiente", y muchos de estos tipos de muestras pueden ser exitosamente examinado en estos instrumentos especializados [115]. Se presenta a continuación un esquema de la técnica MEB en la Figura 24

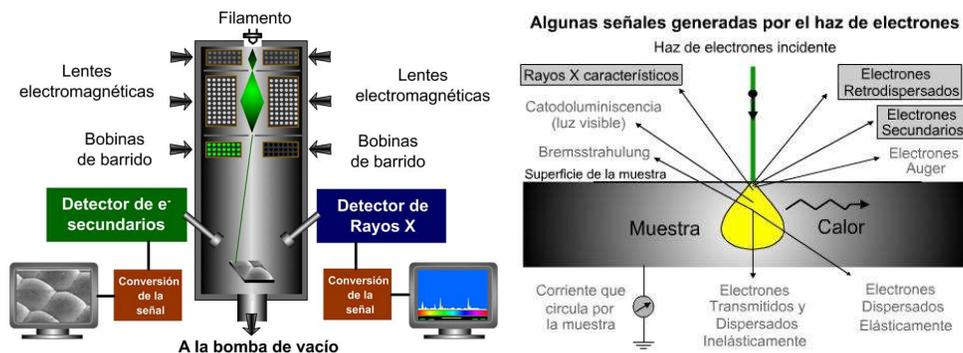


Figura 24. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido y las señales que produce [116]

4.2.5 Espectrometría de Dispersión de energía de rayos X (EDS)

EDS hace uso del espectro de rayos X emitido por una muestra sólida bombardeado con un haz enfocado de electrones para obtener un análisis químico localizado. Todos los elementos de número atómico 4 (Be) a 92 (U) pueden ser detectados, en principio, aunque no todos los instrumentos están equipados para elementos ligeros ($Z < 10$). El análisis cualitativo implica la identificación de las líneas en el espectro y es bastante sencillo, debido a la simplicidad de los espectros de rayos X. El análisis cuantitativo (determinación de las concentraciones de los elementos presentes) implica la medición y deconvolución las señales generadas por cada elemento en la muestra y para los mismos elementos en los estándares de calibración de la composición conocida. Al barrer con el haz en una zona de la muestra, los rayos X dan las imágenes o “mapas” de los elementos detectados; además, las imágenes producidas por los electrones detectados u provenientes de la muestra revelan la topografía de la superficie o la media del número atómico según sea el modo seleccionado [115].

Con la técnica de electrones retrodispersados se puede observar un contraste entre los elementos con diferentes números atómicos. Es con ello que los elementos con mayor número

atómico producen mayor cantidad de electrones y con ello una imagen más clara. Los elementos con menor número atómico mostrarán una imagen más oscura debido a su baja producción de electrones.

Las limitantes de la técnica de EDS son:

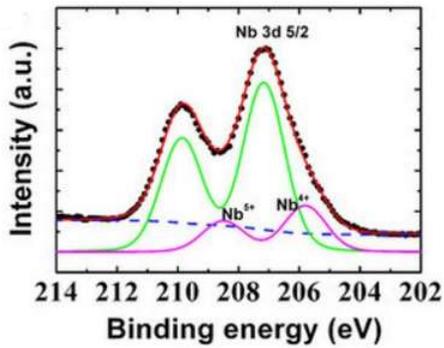
- a) Hay picos de energía que se superpone entre diferentes elementos, en particular aquellos correspondientes a los que generan rayos X por la emisión de los diferentes niveles de energía (la K, la L y M).
- b) Como el método de dispersión de longitudes de onda (WDS) es más exacto y capaz de detectar elementos con baja abundancia, los EDS no son tan usados para el análisis real químico aunque las mejoras de la resolución de los detectores de EDS una alternativa confiable y exacta.
- c) Los EDS no pueden cuantificar los elementos más ligeros, típicamente debajo del número atómico de Na [117].

4.2.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

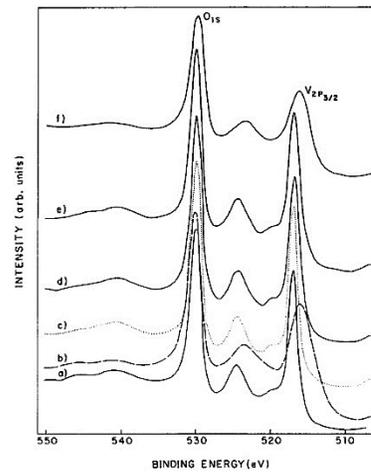
La espectroscopía de electrones para el análisis químico proporciona información acerca de la composición atómica de la muestra y el grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados. La Figura 25 muestra una representación esquemática del proceso físico implicado en XPS, donde las tres líneas más bajas designadas por Eb, Eb' y Eb'', representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia [118].

Las aplicaciones más importantes de la técnica de XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas por lo que son detenidos muy fácilmente. Sólo electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto la técnica XPS es superficial (informa sobre una profundidad de aproximadamente 10 nm de la superficie); un espectro XPS de amplio barrido y baja resolución sirve como base para la determinación de la composición elemental de la muestra. Con una fuente de $K\alpha$ de magnesio o aluminio, todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio emiten electrones internos que tienen energías de enlace características. Normalmente un espectro general abarca un intervalo de energías cinéticas desde 250 a 1500 eV, que corresponde a energía de enlace entre 0 y 1250 eV. Cada elemento de la tabla periódica tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en esta región. En muchos casos los picos están bien resueltos, y permiten identificaciones inequívocas, siempre y cuando el elemento esté presente en concentraciones superiores a 0,1 at% [118].

En la Figura 26 se puede apreciar un ejemplo de los espectros de baja y alta resolución que se obtienen mediante la técnica de XPS para los casos de (a) Nb_2O_5 y (b) V_2O_5 .



(a)



(b)

Figura 26. (a) espectro de XPS para el Nb_2O_5 [120] y (b) espectro de XPS para el V_2O_5 [121]

4.2.7 Nanoindentación o Nanodureza

La mecánica de materiales estudia las deformaciones unitarias y desplazamiento de los arreglos atómicos y sus componentes debido a las cargas que actúan sobre ellas, la mecánica de materiales es una disciplina básica, en muchos campos de la ingeniería, entender el comportamiento mecánico es esencial para el diseño seguro de todos los tipos de estructuras. El desarrollo histórico de dicho tema, ha sido la mezcla de teoría y experimento, de personajes importantes como Leonardo da Vinci (1452-1519), Galileo Galilei (1564-1642) y Leonard Euler (1707-1783), llevaron a cabo experimentos para determinar la resistencia de alambres, barras y vigas, desarrollaron la teoría matemática de las columnas y cálculo de la carga crítica en una columna, actualmente son la base del diseño y análisis de la mayoría de las columnas [122-124].

Al explicar las propiedades mecánicas de los materiales se tiene que tener en cuenta factores que influyen a los materiales que se están estudiando, estos se basan en el concepto de resistencia mecánica que se define como la capacidad de un material de resistir fuerzas o

esfuerzos. Ahora, los esfuerzos son una magnitud física definida como la resistencia ofrecida por área unitaria frente a una fuerza externa aplicada (su unidad de trabajo son los Pascales) [122].

En el estudio de los materiales se busca analizar los efectos de estos esfuerzos sobre los diferentes materiales, de esto se observa que dependiendo de la forma en la que es aplicada la fuerza se tienen como resultado diferentes deformaciones y distribuciones de esfuerzos a lo largo del mismo. Por esto dependiendo de la forma de aplicación de la fuerza sobre las superficies se realizaron diferenciaciones entre los esfuerzos producidos entre los principales están, esfuerzos normales y cizalladura (cortante). Los tres esfuerzos básicos son:

Esfuerzo de Tensión:

Es aquel que tiende a estirar y romper el material; donde las fuerzas que actúan sobre el mismo tienen la misma dirección, magnitud y sentidos opuestos hacia fuera del material.

Esfuerzo de compresión:

Es aquel que tiende a aplastar el material del miembro de carga y acortar al miembro en sí. Donde las fuerzas que actúan sobre el mismo tienen la misma dirección, magnitud y sentidos opuestos hacia dentro del material.

Esfuerzo cortante:

Este tipo de esfuerzo busca cortar el elemento, esta fuerza actúa de forma tangencial al área de corte [122, 125].

Al analizar los esfuerzos aplicados a los materiales estos generan otra propiedad mecánica definida como dureza y que se define como el grado de resistencia a la penetración, la abrasión, el rayado, la cortadura, las deformaciones permanentes, entre otras que ofrece un

material. La dureza es una condición de la superficie del material y no representa ninguna propiedad fundamental de la materia, excepto en los aceros. Se evalúa convencionalmente por dos procedimientos. El más usado en metales es la resistencia a la penetración de una herramienta de determinada geometría [122, 125].

El ensayo de dureza es simple, de alto rendimiento ya que no destruye la muestra y particularmente útil para evaluar propiedades de los diferentes componentes microestructurales del material.

Los métodos existentes para la medición de la dureza se distinguen básicamente por la forma de la herramienta empleada (penetrador), por las condiciones de aplicación de la carga y por la propia forma de calcular (definir) la dureza. La elección del método para determinar la dureza depende de factores tales como tipo, dimensiones de la muestra y espesor de la misma.

Al aplicar un esfuerzo al material este tendrá un comportamiento rígido o plástico que dependerá de sus propiedades de elasticidad y la estructura cristalina que este presenta en el momento del ensayo. Al conocer las propiedades mecánicas de los materiales (Dureza, etc.), también se pueden definir sus propiedades de elasticidad que serán definidas por la relación de Poisson [123] y el modulo elástico o de Young [126].

La relación de Poisson [123] se define como es una constante elástica importante para un material denotado con la letra (μ), esta relación elástica hace referencia al estrechamiento o engrosamiento de las caras paralelas de un material que se encuentra sometido a fuerzas normales y referencia la capacidad de un material para soportar deformaciones transversales.

El modulo elástico o Young [126] es un parámetro que caracteriza el comportamiento de diferentes materiales elásticos frente a una fuerza aplicada, este módulo está ligado directamente a la composición química del material y es considerado una propiedad más del mismo y se determina experimentalmente, y su ecuación (9) donde F es la fuerza aplicada, A es el área de contacto, L es la longitud de la probeta y ΔL la diferencia de longitud al inicio y final de la prueba.

$$E = \frac{F/A}{\Delta L/L}$$

Ecuación 9

Este es usado principalmente para determinar de forma experimental las deformaciones que sufre cada material al estar sometido a diferentes cargas que se encuentren dentro de las que soporta en su rango elástico (su valor es diferente al límite elástico de cada uno de los materiales así dependa de este). Este es un módulo de elasticidad longitudinal mientras el coeficiente de Poisson [123] antes nombrado es de elasticidad transversal [122].

Para el caso de este trabajo estas propiedades se definirán mediante la técnica de nanoindentación. La nanoindentación permite el análisis mecánico (dureza, módulo elástico, % de recuperación y el módulo elástico reducido); Esté último se define como el módulo elástico que depende de la tensión generada por la carga aplicada durante el ensayo de dureza de recubrimientos que tienen dimensiones de espesor típicas de 1 μm . Para el caso de la nano-dureza se utiliza comúnmente un indentador Berkovich con cargas típicamente entre 0.1 mN hasta 300 mN.

La técnica de la nanoindentación se ha desarrollado para el análisis de diferentes áreas de estudio como son: microelectrónica, fabricación de dispositivos, micro mecánica; una medida de indentación se convierte en nanoindentación cuando el tamaño de la huella residual es resuelta mediante microscopios ópticos o electrónicos. Esto sucede habitualmente en medidas

de dureza de capas delgadas donde es necesario usar cargas muy bajas (décimas de mN) para evitar la influencia de substrato. La medida de nanoindentación implica un registro continuo del desplazamiento del indentador (profundidad) y de la carga aplicada.

La prueba se realiza mediante la aplicación de una carga a través de un nano-indentador, el cual es controlado por un instrumento submicrónico de indentación; ésta se aplica empleando una bobina y un imán de montaje, mientras que el desplazamiento del nanoindentador dentro de la muestra se mide, generalmente, mediante sensores de capacitancia. La marca obtenida por este indentador se puede observar en la Figura 27:

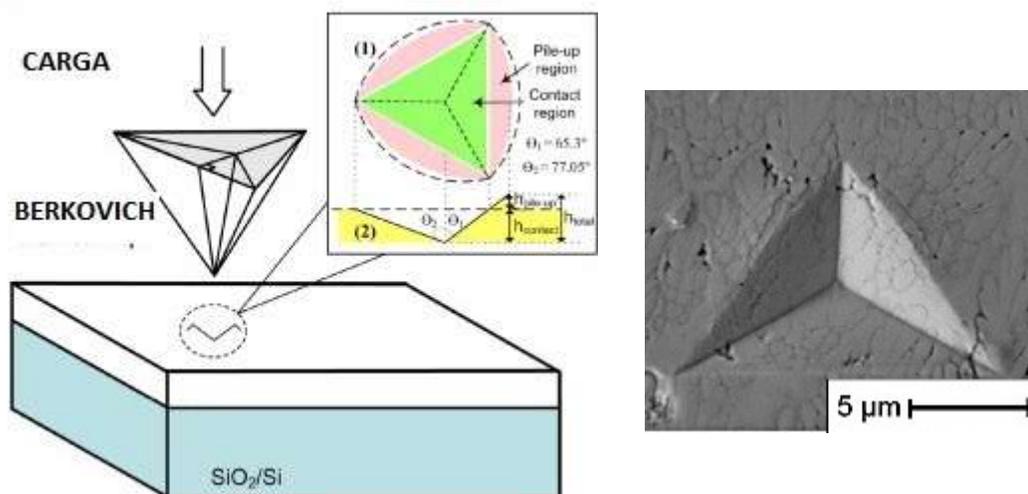


Figura 27. Ejemplo de un ensayo de Nanoindentación y la huella obtenida mediante un Microscopio óptico al realizar la indentación del material[127]

Para el cálculo de la nanodureza se utiliza el método de Oliver-Pharr [128]; este método ha sido tomado como el estándar para el estudio y análisis de los datos de nanoindentación. Oliver y Pharr [128] hicieron una mejora fundamental para el método inicialmente propuesto por Doerner y Nix [124] y dieron una solución al método de Sneddon [129], el cual predice los datos de descargas para un contacto elástico para diferentes geometrías de un penetrador (esfera, cono,

punzón plano y paraboloides de revolución), y la cual sigue una ley de potencia que se puede escribir de la siguiente manera:

$$P \equiv \alpha h^m \quad \text{Ecuación (10)}$$

En esta Ecuación (10), P es la carga de indentación, h es el desplazamiento elástico del penetrador, α y m son constantes. Oliver y Pharr [128] aplicaron esta fórmula para determinar el área de contacto con la carga máxima; y el método es válido incluso si cambia el área de contacto durante la descarga. Con esto obtuvieron la Ecuación (11), que se deriva de la relación para la profundidad de contacto de las soluciones de Sneddon y en la Figura 28 se presenta el esquema que deriva la ecuación (11) [129]:

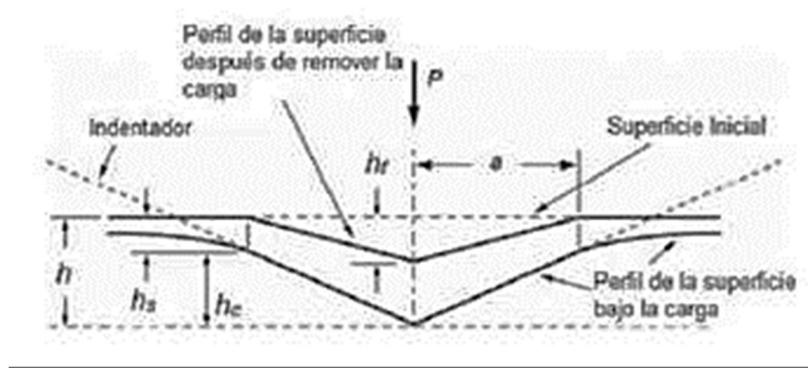


Figura 28. Esquema de Nanoindentación[130]

$$h_c = h_{\text{end}} - \theta \frac{P_{\text{max}}}{S} \quad \text{Ecuación (11)}$$

Donde S es el valor de la pendiente de descarga que se produce con el ensayo de durza y $\Theta = 0,72, 0,75$ y 1 , para las geometrías de cono, esfera y plano, respectivamente.

El procedimiento para el análisis de Oliver y Pharr [128] utiliza entonces una función de ley de potencia para el segmento de descarga; de esta forma se obtiene la rigidez de contacto como la pendiente de esta función en la carga máxima y del valor de Θ . Esta ecuación se utiliza

con el fin de determinar la profundidad real de contacto de modo que finalmente es posible derivar el módulo de elasticidad y la dureza a partir de la medición [128]. La Figura 29 muestra un dibujo esquemático de tal análisis [115]

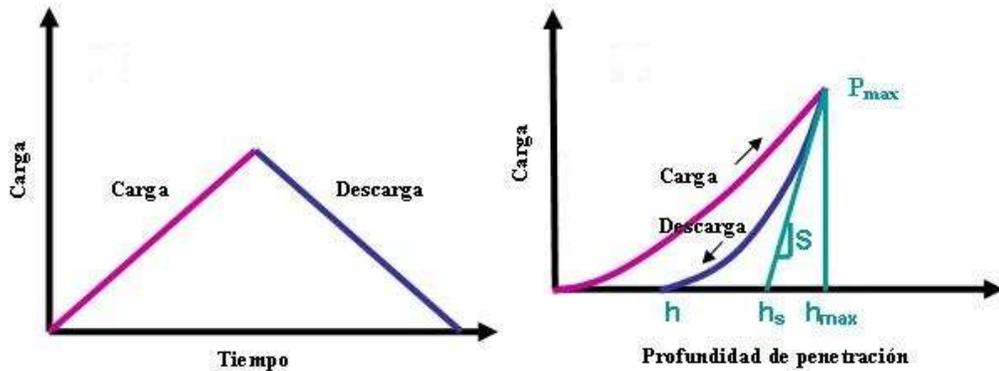


Figura 29. Esquema de Oliver y Pharr para Nanoindentación[128]

4.2.8 Prueba de Adherencia por rayado (Scratch)

Las pruebas de rayado se han utilizado para la evaluación de los recubrimientos que se utilizan en áreas biomédicas, microelectrónica y hasta decorativa entre otras; esta técnica se utiliza para estudiar la respuesta de adherencia de los recubrimientos y con ello conocer su comportamiento funcional ya que es crítico conocer la adhesión de este con el sustrato. La prueba de adherencia es usada comúnmente ya que es una técnica rápida y efectiva para obtener las cargas críticas relacionadas a las propiedades de adherencia de los recubrimientos; como se muestra en la Figura 30.

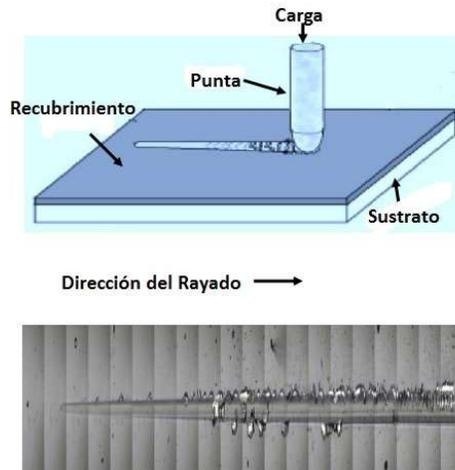


Figura 30. Esquema de la prueba de scratch en un recubrimiento así como su resultado [131]

La prueba de scratch se realiza en un sustrato recubierto aplicando una carga mediante una punta de acero, alúmina o diamante con una geometría y tamaño definido con una velocidad constante y controlando la fuerza aplicada (constante o progresiva). Con la carga progresiva aplicada, fuerza normal, la punta produce un daño mecánico progresivo en el recubrimiento y el sustrato mediante una combinación compleja de esfuerzos con deformaciones elásticas y plásticas, fuerzas de fricción y esfuerzos internos residuales en el sistema recubrimiento/sustrato.

Los niveles y tipos específicos de los daños progresivos en la huella del scratch son evaluados y asociados con la fuerza normal aplicada. La fuerza normal produce una huella específica y definida y esta define la carga crítica de scratch (L_c). Para cada sistema recubrimiento/sustrato pueden aparecer una o más cargas críticas (L_{c_n}) y pueden ser definidas por los diferentes niveles de daño en el recubrimiento.

Las cargas críticas se pueden definir como: L_{c_1} la cual es la carga en donde empiezan a aparecer las primeras grietas en el recubrimiento. L_{c_2} lleva a un daño sustancial en el

recubrimiento y una delaminación localizada del sustrato y Lc_3 es la carga en la que el recubrimiento se desprende del sustrato.

Estos daños del recubrimiento pueden deberse a dos factores: a) falla por cohesión que es debido a los esfuerzos por tracción que se forman después que la punta ha pasado por la zona y son llamados agrietamiento por la deformación del espesor; b) la falla de adhesión que es atribuido o causado por los esfuerzos de compresión en el frente de la punta, esta falla aparece como un agrietamiento o desprendimiento del recubrimiento del sustrato [132].

En la Figura 31 (a) se presentan las fallas del grupo a) y en la Figura 31 (b) las fallas del grupo b):

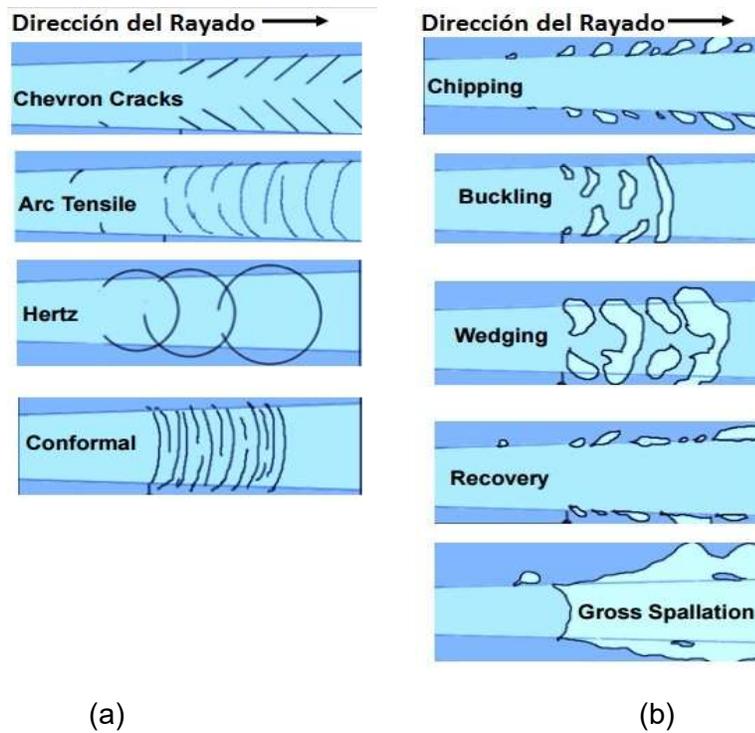


Figura 31. fallas presentes por esfuerzos de tensión y b) fallas que se presentan por esfuerzos de compresión [131]

4.2.9 Tribómetro Pin on Disk

La tribología es la ciencia que estudia los fenómenos asociados al rozamiento de dos cuerpos, es decir la fricción y el desgaste.

Siempre que un cuerpo se deslice o ruede sobre la superficie de otro se establece una fuerza que se opone al movimiento, la cual se conoce como la fuerza de fricción. Dicha fuerza es paralela (tangencial) y opuesta al sentido del movimiento. Desde 1699, Amontons G, estableció las leyes que rigen dicha fuerza de fricción:

1. La fuerza de fricción se opone al deslizamiento y es directamente proporcional a la fuerza normal aplicada sobre el cuerpo, siendo el coeficiente de fricción (CoF) la constante de proporcionalidad. [133]

De acuerdo a la geometría del sistema, el coeficiente de fricción (CoF) se obtiene de las relaciones de fuerzas y es denominada μ y se obtiene del diagrama de cuerpo libre que existe entre la fuerza aplicada, fuerza de fricción, fuerza normal y fuerza tangencial; esta última dependerá de la inclinación de la muestra y su relación vertical con el contracuerpo. En la Figura 32 se presentan los diferentes diagramas de cuerpo libre que depender de la muestra y su inclinación con respecto a la normal.

La Ecuación (12) presenta la fórmula que rige el CoF para un sistema ideal es la siguiente:

$$\vec{F}_{\text{fricción}} = \mu \vec{F}_{\text{normal}} \quad \text{Ecuación (12)}$$

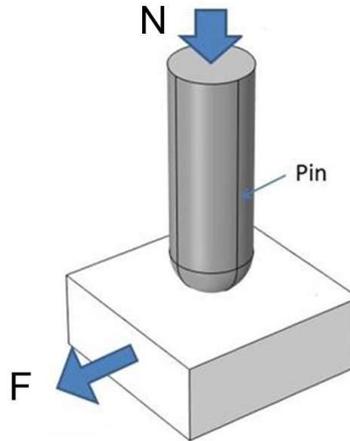


Figura 32. (a) Diagrama de Cuerpo Libre para un sistema ideal

Por otra parte, también se distingue entre *el coeficiente de fricción cinético*, que se refiere a la fuerza de fricción una vez que el movimiento entre las dos muestras se ha establecido y *el coeficiente de fricción estático*, que se refiere a la fuerza que se opone al inicio del movimiento.

2. La F_f no depende del área aparente de contacto.

La tercera ley fue establecida por C. Coulomb en 1785

3. La F_f es independiente de la velocidad una vez que el movimiento se inicia.

Al estudiar la fricción entre dos o más superficies sólidas se debe también estudiar un fenómeno llamado desgaste el cual, puede definirse como una pérdida de material de la interfase de dos cuerpos, cuando se les ajusta a un movimiento relativo bajo la acción de una fuerza. En general, los sistemas de ingeniería implican el movimiento relativo entre componentes fabricados a partir de metales y no metales, y se han identificado seis tipos principales de desgaste, como sigue: por adherencia, abrasión, por ludimiento, por fatiga, por erosión y por corrosivo [133, 134].

Todos estos fenómenos mencionados anteriormente se ven involucrados en las pruebas tribológicas entre dos materiales y para el caso de este trabajo en los tribómetros de pin on disk.

Un tribómetro es un equipo utilizado para la realización de pruebas o simulaciones de desgaste, coeficiente de fricción o lubricación entre dos superficies que estén en contacto.

En un tribómetro de pin on disk, una esfera o un indentador se carga sobre la muestra de ensayo con una fuerza conocida con una alta precisión. El indentador está acoplado en una palanca rígida, diseñada como un transductor de fuerza de fricción; la palanca contiene un elemento o pasador que se encuentra en contacto con la muestra. El pasador puede tener cualquier forma para simular un contacto específico, siendo las formas esféricas las más utilizadas para poder simplificar la geometría de contacto. Este estudio se relaciona con el área hertziana de contacto la cual es distribuida hemisféricamente sobre el área de contacto del plano, con un radio de contacto que dependerá del material. Este esfuerzo de compresión no producirá fallas de forma directa, sino que cualquiera que fuera el mecanismo y cualquier tipo de esfuerzo que fuera instrumental en la falla representará una presión. [135]

A partir de la prueba con un tribómetro se obtiene una gráfica que relaciona el CoF entre la esfera y la muestra en función de la distancia recorrida por la esfera. Adicionalmente, se puede obtener el desgaste (K) a través de analizar el volumen de material desgastado dentro de la huella del ensayo utilizando un perfilometro; ahora, existen diferentes mecanismos de desgaste los cuales explican el comportamiento del recubrimiento después del ensayo, los más comunes en tribología son: Abrasivo, Adhesión, Corrosión, Erosión, Fatiga, Fretting y Oxidación.

Para este caso a estudiar en particular se explicaran los posibles mecanismos que pudieran estar presentes para el caso de este trabajo, los cuales son: Adhesión y Abrasivo.

Desgaste por Adhesión

El desgaste adhesivo es la transferencia de metal de una superficie en contacto hacia otra. Ocurre cuando altas cargas, alta temperatura o alta presión hacen que las asperezas de las dos superficies metálicas, en movimiento relativo, entren en contacto, se suelden e inmediatamente se separen, rompiendo el metal en pequeñas y minúsculas secciones.

La superficie puede quedar áspera y dentada o relativamente suave debido al desplazamiento/deformación del metal. El metal es transferido de una superficie a otra.

La adhesión ocurre en los regímenes de lubricación mixta o límite debido al poco abastecimiento de aceite, a una viscosidad inadecuada, a unas incorrectas tolerancias internas, a una instalación incorrecta o a desalineación. Esto puede ocurrir en anillos y cilindros, cojinetes y engranajes.

El desgaste durante el periodo inicial de asentamiento es una forma de desgaste suave, como hojuelas. El rayado generalmente se refiere como un desgaste adhesivo moderado, mientras que el raspado, desplazado y agarrotado resultan de una adhesión severa. La adhesión puede ser prevenida disminuyendo las cargas, evitando las cargas de choque y asegurando que se esté utilizando el aceite con el grado de viscosidad correcto. Si es necesario, se pueden utilizar aceites con aditivos extrema presión (EP) y antidesgaste (AD o AW) para reducir el daño a las superficies.

Desgaste por Abrasión

Se estima que el desgaste abrasivo es la forma más común de desgaste en las maquinas lubricadas. La contaminación con partículas y la rugosidad de las superficies causan cortes y daños a dos superficies que están en movimiento relativo una con respecto a la otra.

La Abrasión de Tres Cuerpos ocurre cuando un contaminante relativamente duro (partícula de polvo o de desgaste) y de un tamaño cercano a los claros dinámicos (espesor de la película lubricante) es embebida en una de las superficies y comprimida entre las dos superficies, que se encuentran en movimiento relativo. Cuando el tamaño de la partícula es superior al espesor de la película lubricante, ocurre un arañado, arado o ranurado en la superficie. Esto crea surcos paralelos en la dirección del movimiento, parecido a un lijado. Una abrasión suave con partículas finas puede causar un pulido satinado, con apariencia mate o pulida. Esto se puede evitar con una mejora en filtración, lavado y sello para evitar el ingreso de partículas pequeñas.

La Abrasión de Dos Cuerpos ocurre cuando las asperezas del metal (rugosidad, picos) de una superficie penetran directamente sobre el metal de una segunda superficie. No hay presencia directa de una partícula contaminante. El contacto ocurre en un régimen de lubricación límite debido a una inadecuada lubricación o una excesiva rugosidad de la superficie la cual pudo haber sido causada por alguna otra forma de desgaste. Alta viscosidad del aceite, incremento en la dureza de las superficies y la desmagnetización de los rodamientos después de inducir calentamiento durante su instalación, pueden ayudar a reducir la abrasión de dos cuerpos. [1, 136-140]

Uno de los puntos críticos de este ensayo es el cálculo del volumen perdido. El cálculo del volumen perdido se obtiene de la siguiente forma: suponiendo que el race track generado por el ensayo es un medio toroide, entonces el cálculo de la huella generada por el paso de la bola se obtiene mediante la Ecuación (13) la cual es el volumen de un medio toroide.

$$W = \pi^2 \times R \times r^2 \quad \text{Ecuación (13)}$$

Donde r es la profundidad de la huella o race track formado por la bola del ensayo, R es el radio del medio toroide formado por el ensayo y W es el volumen de desgaste o volumen removido de la muestra que fue ensayada por el pin on disk. A continuación en la Figura 33 se presenta un esquema de la geometría descrita anteriormente.

El coeficiente de desgaste para el indentador y el material de disco se calculan a partir de la pérdida de volumen normalizado del material durante la prueba, la distancia recorrida y la fuerza que se aplique durante el ensayo; en la Ecuación (14) se presenta el cálculo obtenido por Archard [136] para obtener el valor del coeficiente de desgaste.

$$K = \frac{W}{S \times P} \quad \text{Ecuación (14)}$$

Donde W es el volumen de desgaste de la superficie, S es la distancia recorrida, P es la carga aplicada y K es el desgaste generado por unidad de carga y la distancia al cuadrado ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$). Archard [136] indicó que K puede ser descrita como el coeficiente de desgaste y que en una serie de experimentos con el mismo tipo de material, el cambio de K denotaba un cambio en las condiciones de la superficie.

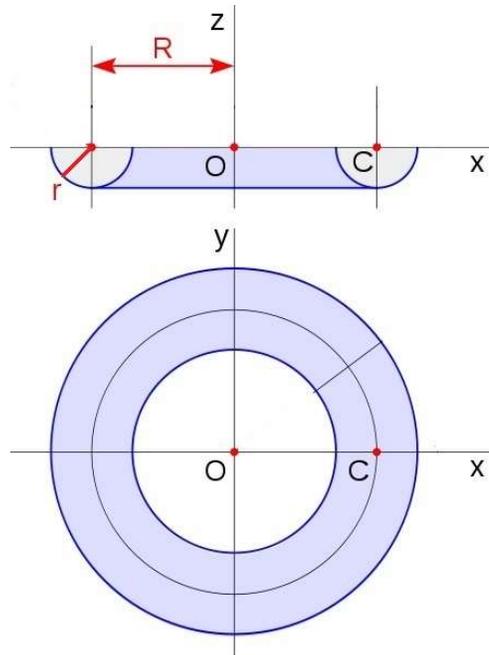


Figura 33. .Representación gráfica de volumen de material removido en la prueba de pin on disk.

La prueba de pin on disk ha demostrado ser útil en la simulación de un desgaste de maquinarias y prueba de fricción de los revestimientos de baja fricción, tales como diamante recubrimientos de carbono en los componentes del tren de válvulas en motores de combustión interna. Con el mismo equipo también puede determinarse el desgaste del material durante el rozamiento. Para la prueba de desgaste con este método se necesitan dos muestras; la primera es un pin de tamaño de 6 mm, el cual es posicionado perpendicularmente a la otra pieza, la cual usualmente es un disco circular. La máquina de pruebas causa que el pin o el disco giren entre sí; como consecuencia de ello, se forma un camino de desgaste en el disco o race track. El plano del disco puede ser orientado vertical u horizontalmente.

La probeta en forma de cilindro se presiona sobre el disco con una carga específica, y dicha probeta, se encuentra sujeta a un dispositivo posicionado con contrapesos. Los reportes de desgaste se realizan en términos de pérdida de volumen en milímetros cúbicos. La pérdida de

masa por desgaste se puede convertir en pérdida de volumen mediante la utilización de valores de densidad adecuados. En la Figura 34 se presenta un esquema de la técnica de pin on disk.

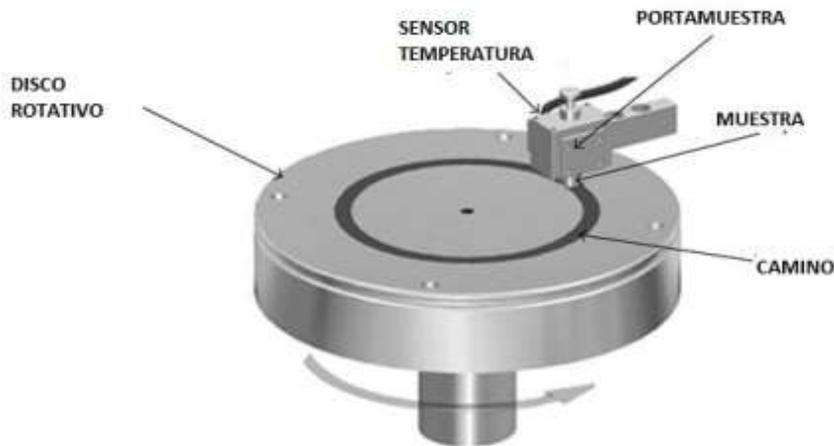


Figura 34. Esquema de la técnica de Pin on Disk [141]

Este sencillo método facilita el estudio de la fricción y el comportamiento de desgaste, en el caso de pin on disk y que son diferentes para otros métodos de medición de fricción como son: recíprocante o microoscilatorio. Además, el control de los parámetros de ensayo tales como la velocidad, la frecuencia, la presión de contacto, el tiempo y los parámetros ambientales (temperatura, humedad y lubricante) permiten la simulación de las condiciones de la vida real de una situación de desgaste práctico.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 OPTIMIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DEL Nb_2O_5 Y V_2O_5

Las condiciones de trabajo para la obtención de las películas de Nb_2O_5 y V_2O_5 se obtuvieron después de realizar depósitos con variación en las potencias, temperatura de sustrato y en la relación de Ar y O_2 en la cámara de vacío; en la Figura 35 se presentan algunas pruebas realizadas antes de obtener las condiciones óptimas para las fases deseadas.

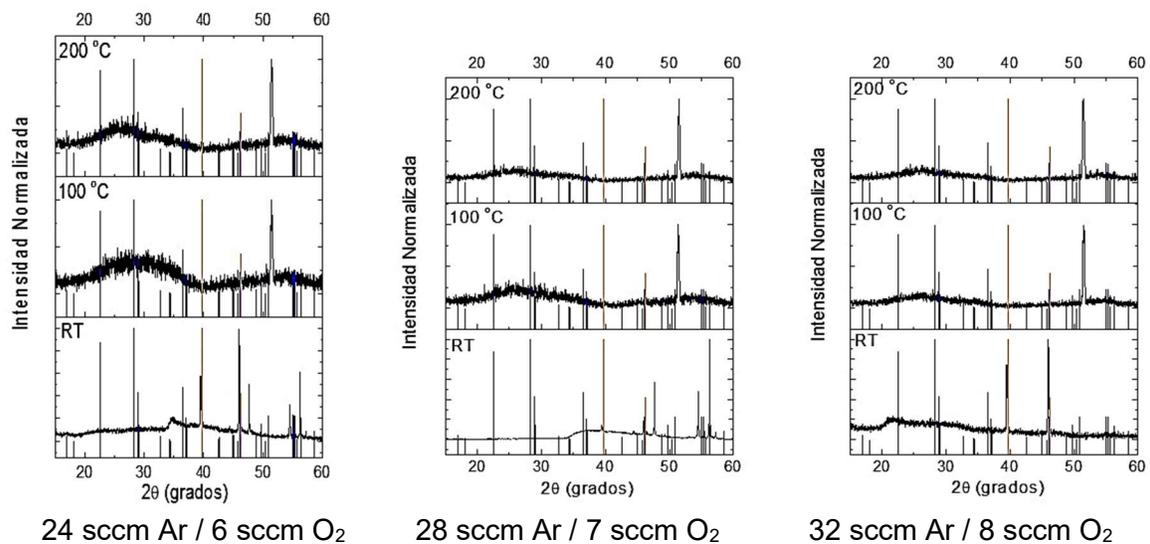


Figura 35. Pruebas para la obtención del Nb_2O_5 a diferentes relaciones de gases (Ar + O_2). Donde los picos azules son de la fase T- Nb_2O_5 y en amarillo son señales de Si.

Una vez obtenidas las fases a estudiar del Nb_2O_5 y V_2O_5 , se determinó la tasa de crecimiento realizando depósitos en función del tiempo sobre sustratos de vidrio y silicio. Al obtener estas condiciones para los óxidos bases se procedió a la incorporación del segundo elemento (Si). Y se procedió a depositar una serie completa de cada óxido con diferentes potencias aplicadas al blanco silicio (PASi) sobre sustratos de silicio (1 x 1 cm x 500 μm) y vidrio (1 x 1 cm x 1 mm). Después de realizar una caracterización sobre dichos sustratos y encontrando que los resultados obtenidos eran los requeridos para la obtención de la fase T- Nb_2O_5 y V_2O_5 y

con esto iniciar los depósitos de estos materiales; ahora, se procedió a realizar la misma serie de depósitos sobre sustratos de acero D2 (1" de diámetro y 5 mm de espesor), para lo cual se realizaron ajustes en las condiciones de calentamiento que aseguraran que la temperatura alcanzada en el acero fuese similar a los sustratos de Si. Esto fue un paso importante ya que las conductividades térmicas de ambos sustratos, así como su espesor son diferentes.

Todos los sustratos se limpiaron siguiendo la siguiente metodología: Los sustratos fueron lavados secuencialmente con acetona, isopropanol y agua desionizada, sometidos a ultrasonido durante 20 min en cada solvente y luego adheridos al portasustratos mediante una cinta de cobre con adhesivo de ambos lados

5.2 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE Nb₂O₅-XS_i

La preparación de las películas de óxido de niobio (Nb₂O₅) con la adición de Silicio (Si) se realizaron en forma de co-depósitos mediante la técnica de erosión catódica por magnetrón.

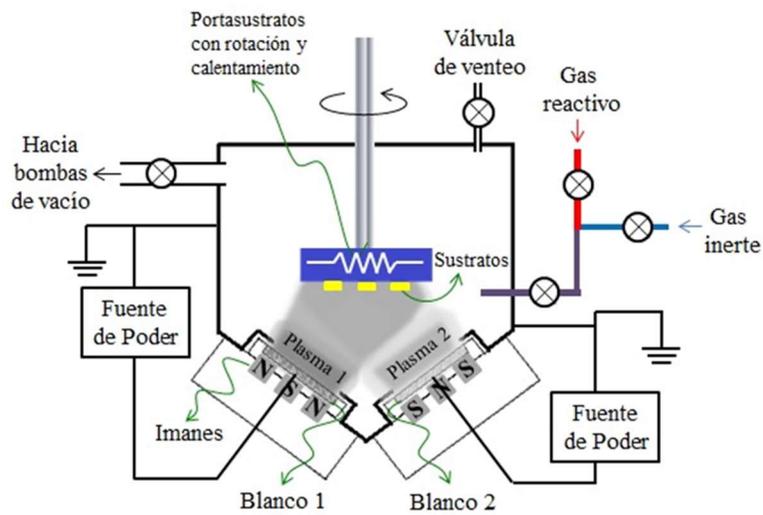
Para la técnica de co-depósito, ambos plasmas permanecían encendidos durante el tiempo total del depósito. Cada blanco utilizó diferentes fuentes de poder, como fueron Corriente Directa (DC) y Radio Frecuencia (RF).

Se utilizó la fuente de poder DC para el blanco de Niobio (99.95% de pureza) y RF para el blanco de Silicio (99.99% de pureza) en una cámara con doble magnetrón. A la cámara le fue introducido Oxígeno (O₂) y Argón (Ar) en una relación de 6 sccm y 24 sccm respectivamente, con una pureza del 99.99% para ambos casos. Las condiciones de potencias aplicadas a los blancos se presentan en la Tabla 2 y las condiciones de depósito fueron una temperatura de precalentamiento de 600°C, una presión base de 2x10⁻⁶ Torr, una presión de trabajo de 3 mTorr y un tiempo de fijo de 100 min. La cámara de vacío tiene una configuración diseñada por el grupo de

trabajo y se presenta en la Figura 36(a); para el caso del niobio (blanco 1) y el silicio (blanco 2) fueron utilizados blancos de 4 pulgadas como se muestra en la Figura 36(b) se presenta el esquema de la configuración utilizada en la cámara de vacío.



(a)



(b)

Figura 36. (a) Imagen de la Cámara de Vacío utilizada. (b) Configuración de la Cámara de Vacío

Los depósitos de los recubrimientos de Nb_2O_5-xSi sobre sustratos de Si y vidrio, se realizaron siguiendo el esquema de aumento de la potencia del blanco de Si de 0 a 200 W y manteniendo la potencia aplicada al blanco de Niobio y el tiempo de depósito (valor) constantes, como es indicado en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones para el depósito de películas en co-depósito sobre silicio y vidrio

Muestra	Nb	Si
	Potencia DC (W)	Potencia RF (W)
NbO-0Si	300	0
NbO- 12Si		12
NbO- 25Si		25
NbO- 50Si		50
NbO- 75Si		75
NbO- 100Si		100
NbO- 150Si		150
NbO- 200Si		200

Una vez completada la serie sobre Si y vidrio, se procedió a realizar los recubrimientos sobre sustratos de acero AISI D2 con un acabado tipo espejo y con el mismo esquema de limpieza descrito antes. Los sustratos de acero D2, que tienen una dureza de 8 GPa, son más adecuadas para determinar las propiedades mecánicas y tribológicas. Las condiciones de depósito son similares a las de la Tabla 2, aunque para mejorar la adhesión del recubrimiento al sustrato metálico, se utilizó una capa buffer, la cual consiste en depositar una película delgada del Nb puro antes de incorporar el oxígeno y el silicio (Tabla 3). También fue necesario modificar el tiempo de depósito, ya que en este caso se necesitan recubrimientos cuyo espesor mínimo sea de 1 micrómetro. El tiempo inicial ($PASi=0$) de depósito se ajustó con base en la tasa de depósito del Nb_2O_5 , por lo que seleccionaron 140 minutos.

Tabla 3. Condiciones de Depósito para el estudio del COF mediante la técnica de co-depósito sobre acero D2.

Muestra	Nb	Capa Buffer	Si
	Potencia DC (W)	nm	Potencia RF (W)
NbO-0Si	300	150	0
NbO- 12Si			12
NbO- 25Si			25
NbO- 50Si			50
NbO- 75Si			75
NbO- 100Si			100
NbO- 150Si			150
NbO- 200Si			200

5.3 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE V_2O_5 -XS_i

La preparación de las películas de óxido de vanadio (V_2O_5) con la adición de Silicio (Si) se realizaron en forma de co-depósitos mediante la técnica de erosión catódica por magnetrón.

Se utilizó la fuente de poder DC para el blanco de Vanadio (99.95% de pureza) y RF para el blanco de Silicio (99.99% de pureza) en una cámara con doble magnetrón. A la cámara le fue introducido Oxígeno (O_2) y Argón (Ar) en una relación de 6 sccm y 24 sccm respectivamente, con una pureza del 99.99% para ambos casos. Las condiciones de potencias aplicadas a los blancos fueron similares para el caso del niobio (0 a 200W para Si y 400W para el V) y estos se presentan en la Tabla 4; las condiciones de depósito fueron una temperatura de pre-calentamiento de 350°C, una presión base de 2×10^{-6} Torr, una presión de trabajo de 2 mTorr y un tiempo de depósito fijo. Condiciones para el depósito de películas en co-depósito sobre silicio y D2.

Tabla 4. Condiciones para el depósito de películas en co-depósito sobre silicio y vidrio

Muestra	V	Si
	Potencia DC (W)	Potencia RF (W)
VO-0Si	400	0
VO- 12Si		12
VO- 25Si		25
VO- 50Si		50
VO- 75Si		75
VO- 100Si		100
VO- 150Si		150
VO- 200Si		200

Para realizar los depósitos sobre sustratos de acero D2, se ajustó el tiempo de depósito a 200 min y se depositó una capa buffer o de adhesión de vanadio, manteniendo la relación de flujos y presión fijos. En la Tabla 5 se presentan las condiciones de potencia utilizadas para cada muestra, incluyendo la capa de adhesión para el V_2O_5 -XSi. El tiempo inicial (PASi=0) de depósito se ajustó con base en la tasa de depósito del V_2O_5 , por lo que seleccionó 300 minutos.

Tabla 5. Condiciones de Depósito para el estudio del COF mediante la técnica de co-depósito sobre acero D2.

Muestra	V	Capa Buffer	Si
	Potencia DC (W)	nm	Potencia RF (W)
VO-0Si	400	150	0
VO- 12Si			12
VO- 25Si			25
VO- 50Si			50
VO- 75Si			75
VO- 100Si			100
VO- 150Si			150
VO- 200Si			200

5.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Al obtener los recubrimientos en los sustratos correspondientes, se procedió al estudio de las estructuras cristalinas; esta información se obtuvo mediante la técnica de Difracción de Rayos X por la técnica theta – 2 theta en el modo paralelo en un equipo Marca Rigaku modelo ULTIMA IV con los siguientes parámetros 40 kV y 44 mA con una radiación de Cu- α . Los difractogramas fueron obtenidos en un intervalo entre 10 y 60°. Para el caso de haz rasante se utilizó 1° como ángulo fijo para realizar el estudio de los óxidos de vanadio con la incorporación del silicio y con un intervalo de 15 a 60°.

5.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La técnica de espectroscopia Raman fue utilizada como un estudio puntual para corroborar las estructuras y fases que se obtuvieron en difracción de rayos X en las películas,

tanto en silicio como en acero. Esta información fue obtenida mediante un equipo de espectroscopia Raman marca JOBIN YVON HORIBA modelo T64000 con una configuración de triple cromador, este equipo funcionó con un láser verde ($\lambda=514.5$ nm). Estas pruebas fueron realizadas en la Université Jules Verne Picardie en Amiens (Francia) con la colaboración del Dr. Andreas Zeinert y Dr. Houssny Bouyanfif.

5.6 PERFILOMETRÍA

Se midió el espesor y rugosidad de las muestras con un perfilómetro mecánico modelo Dektak 150 marca Veeco, y para la medición se utilizó una longitud de barrido de 1000 nm.

5.7 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)

La morfología fue obtenida mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL7600F; también se utilizó la técnica Espectroscopia de Electrones Dispersados (EDS), la cual está acoplada al microscopio electrónico de barrido (MEB). Las condiciones bajo las cuales se realizó esta caracterización fueron: Voltaje de aceleración de 5.0 kV, aumentos entre 10,000 y 100,000X. Con esto se pudo obtener de forma aproximada el porcentaje atómico total de los elementos presentes en las películas realizadas mediante el co-depósito.

5.8 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

El estudio de la composición de la película en la superficie fue realizada mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS) mediante un equipo para estos estudios de marca ULVAC-PHI, INC modelo PHI5000 Versa Probe II con las siguientes condiciones: Energía de Paso para alta resolución de 20 eV, Una energía de paso para baja resolución de 100 eV, Se erosionó la superficie de la muestra con Ar^+ con 1 kV de energía durante

5 min con una corriente de haz de 500 nA y usando una fuente de rayos X de aluminio; Con esto se pudo obtener de forma aproximada el porcentaje atómico superficial de los elementos presentes en las películas.

5.9 NANODUREZA

Las propiedades de dureza se determinaron por medio del nanoindentador CSM Instrument modelo TTX con un nanoindentador tipo diamante Berkovich con una máxima carga de 300 mN. Para obtener el valor real de la dureza de las películas depositadas sobre silicio y Acero se realizaron indentaciones con diferentes cargas; la finalidad de la variación de éstas fue determinar los valores a los cuales la penetración del indentador fuera menor o igual que el 10% del espesor de las películas. Si la profundidad de penetración es mayor al valor mencionado, entonces existirá la influencia del sustrato sobre el cual se encuentra el recubrimiento. Estas pruebas fueron realizadas en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) con la colaboración del Dr. Edgar Enrique Camps Carvajal.

5.10 PRUEBA DE ADHESIÓN (SCRATCH)

Las propiedades de adhesión de las películas fueron realizadas en un Scratch Tester marca Tribotechnic modelo Millenium 100 con una capacidad de variación de cargas y distancias para estas pruebas. Las condiciones utilizadas para las películas depositadas en silicio y acero fueron de scratch simple con una carga progresiva de 0 a 80 N con una velocidad de carga de 80 N/min, una velocidad de 8 mm/min y una longitud de huella de 8.5 mm y un contra cuerpo de acero 52100 de 1/16". Cada muestra de acero fue estudiada y le fue realizada 3 huellas para ver la reproducibilidad de la huella y así observar el comportamiento de la película.

5.11 TRIBOMETRO PIN ON DISK

El coeficiente de fricción de los recubrimientos de Nb₂O₅-Si en el esquema de co-deposito fueron realizadas en los aceros D2 y con un espesor de aproximadamente 1.6 μm; esta prueba fue realizada en un tribómetro de Pin-on-disk de marca CSM con la capacidad de realizar las prueba necesarias a altas temperaturas. Esta técnica dio el comportamiento tribológico (Coeficiente de Fricción) y desgaste de los recubrimientos en el sustrato. Estas pruebas fueron realizadas en Argonne Laboratory en Estados Unidos de América con la colaboración del Dr. Giovanni Ramírez y el Dr. Ali Erdemir.

6. RESULTADOS

En este capítulo se presentaran los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización que fueron utilizadas para el estudio de los co-depósitos de Pentaóxido de Niobio (Nb_2O_5) y Silicio (Si); así como los resultados de caracterización del Pentaóxido de Vanadio (V_2O_5) y Silicio (Si).

Se presentaran los resultados obtenidos de cada material (Nb_2O_5 -Si y V_2O_5 -Si) de forma individual añadiendo al final de cada propiedad un resumen comparativo de los resultados obtenidos para ambas muestras. Posteriormente, en el capítulo de Discusiones se realizará el análisis general.

6.1 OXIDOS BASE

El primer paso fue determinar las condiciones de depósito para obtener los óxidos base, para lo cual se observó que el parámetro determinante para obtener la composición era la razón de flujo Ar/O_2 y para obtener la fase deseada se debía ajustar la temperatura del sustrato para cada uno de los óxidos y con esto determinar el flujo adecuado.

La fase T del Nb_2O_5 se obtuvo con las siguientes condiciones: 300 W aplicados al blanco de Nb mediante la fuente de DC con una relación de gases de 24 sccm Ar / 6 sccm O_2 (20% O_2) y con un pre-calentamiento de los sustratos de 550°C. La Figura 37 presenta el patrón de difracción de una condición de depósito de 300 W de potencia sobre el blanco de Nb en sustratos de Si.

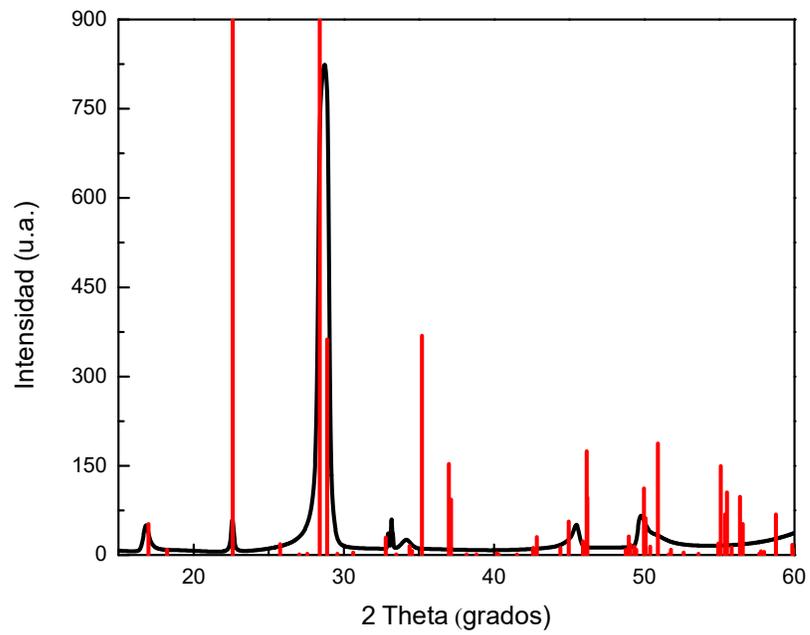


Figura 37. Recubrimiento de Nb_2O_5 con medición en XRD

Con estas condiciones, se obtuvo la tasa de crecimiento, realizando depósitos a diferentes tiempos, resultado que se observa en la Figura 38

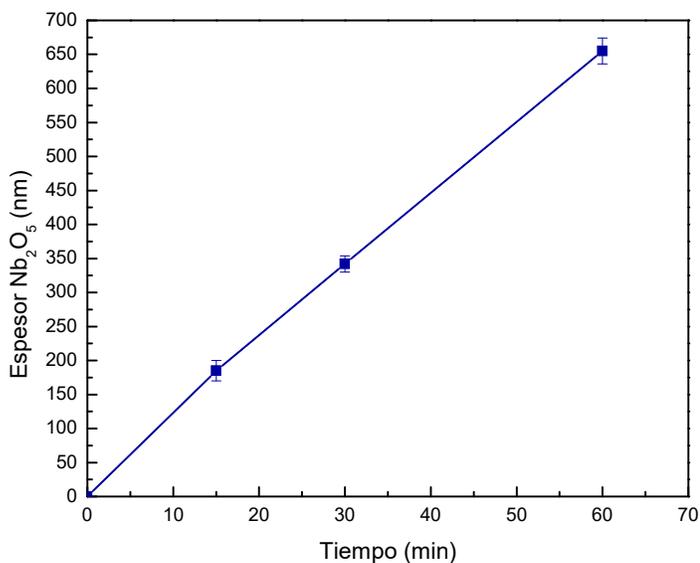


Figura 38. Tasa de Depósito para el Nb₂O₅

La tasa de depósito corresponde a 11.2 nm/min para el Nb₂O₅. Este valor fue utilizado para definir el tiempo de depósito a utilizar para los depósitos de la serie de muestras de Nb₂O₅-XSi sobre acero D2 y con esto buscar obtener los depósitos con espesores de 1.0 μm (al menos 90 min de depósito).

Para el caso del vanadio, se encontró que se podía obtener el óxido cristalino con la misma relación de flujos que el Nb₂O₅ pero bastaba con un calentamiento durante el depósito de 350°C, al final estas condiciones fueron similares a las reportadas por el grupo de Saoula [7] para obtener el V₂O₅. En la Figura 39 se presenta el difractograma base para corroborar la obtención del V₂O₅ en su fase α y en la Figura 40 se presenta la tasa de depósito, la cual alcanzo un valor de 5.4 nm/min; implicando que para obtener películas sobre el acero D2 con espesores de 1.0 μm se requerían al menos 185 min de depósito.

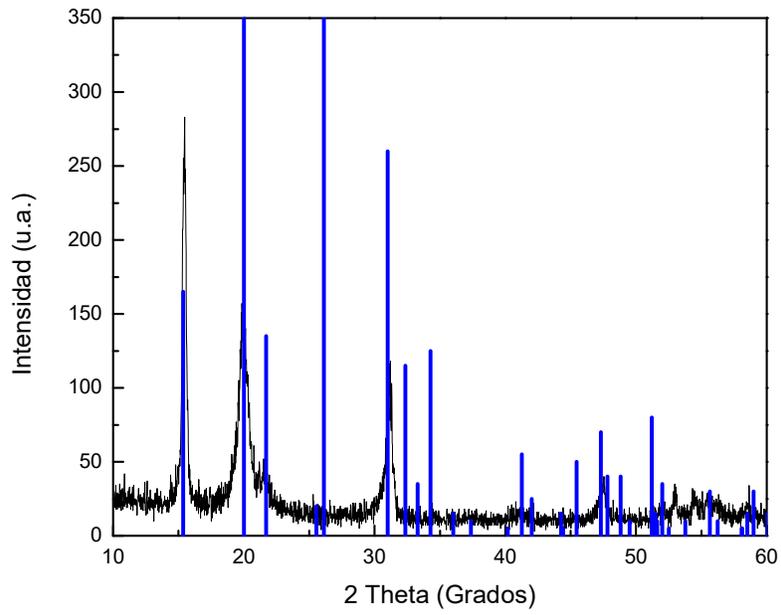


Figura 39. Recubrimiento de V_2O_5 con medición en XRD

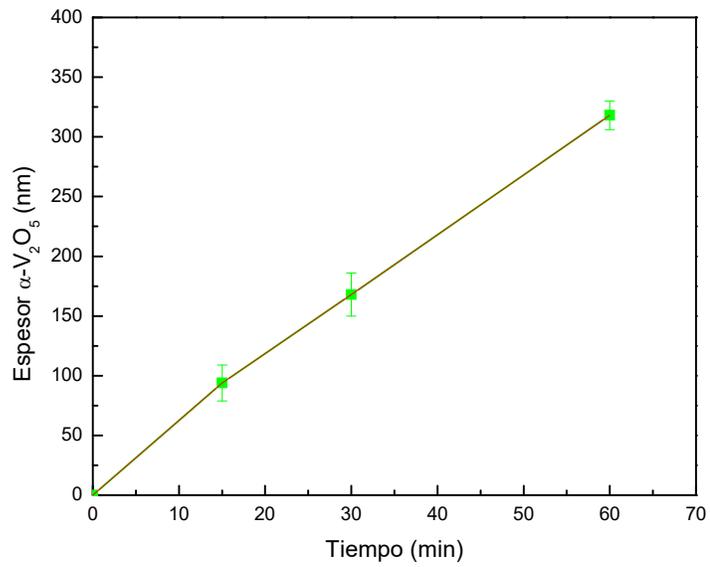


Figura 40. Tasa de Depósito para el V_2O_5

Con la finalidad de conocer la tasa de depósito para el óxido de silicio se realizaron depósitos con la misma relación Ar/O₂ que para los óxidos-base, pero a una sola potencia aplicada al blanco de Si (100W), sin calentar. La Figura 41 presenta los espesores obtenidos en función del tiempo de depósito. Se estimó una tasa de depósito de 8.5 nm/min, es decir ligeramente mayor que el Nb₂O₅, e inferior al V₂O₅.

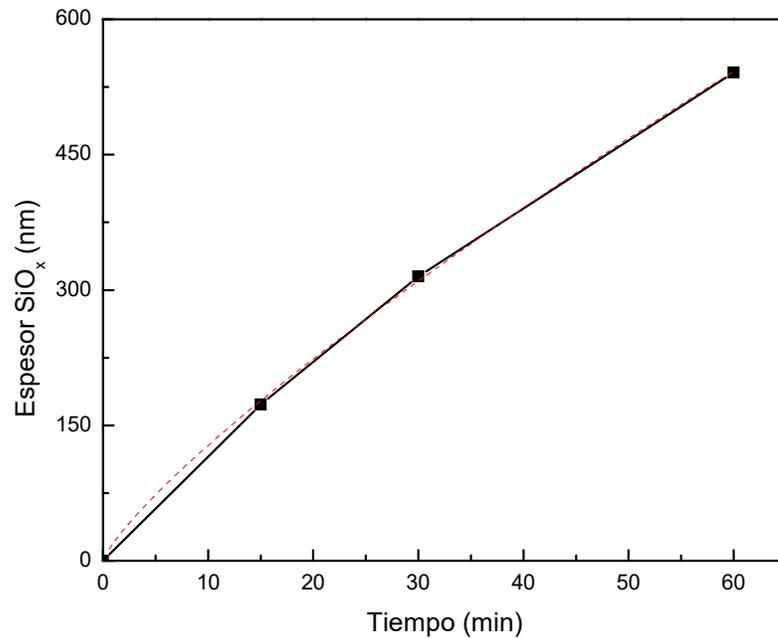


Figura 41. Tasa de depósito SiO₂ para una potencia de 100W

6.2 ÓXIDOS COMPUESTOS

Los resultados se presentaran en función de la potencia aplicada al blanco de silicio (PASi) y no en función del contenido de Si, porque como se verá más adelante, la potencia generaba un ligero efecto en las propiedades, aun cuando las técnicas de caracterización utilizadas no mostraban Si incorporado en las muestras.

6.2.1 Tasa de depósito

Un punto interesante a determinar era observar el efecto de la adición del Si sobre las velocidades de crecimiento, es por esto que el tiempo de depósito de ambas series se mantuvo constante a medida que se aumentaba la potencia aplicada al blanco del silicio.

6.2.1.1 Recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi

Para los recubrimientos de la serie Nb_2O_5 -XSi depositados tanto en Si como en acero, se trabajó con una presión base de 5×10^{-6} Torr, 300 W aplicados al blanco de Nb, razón Ar/O₂ de 24/6, temperatura del sustrato de 550 °C y tiempos de depósito de 90 min para Si y 110 min para el acero (Tabla 2 y Tabla 3).

En la Figura 42 se presentan los espesores obtenidos para cada uno de los sustratos al ser incorporado el Si en la matriz de Nb_2O_5 trabajando en el esquema de co-depósito como fue descrito anteriormente.

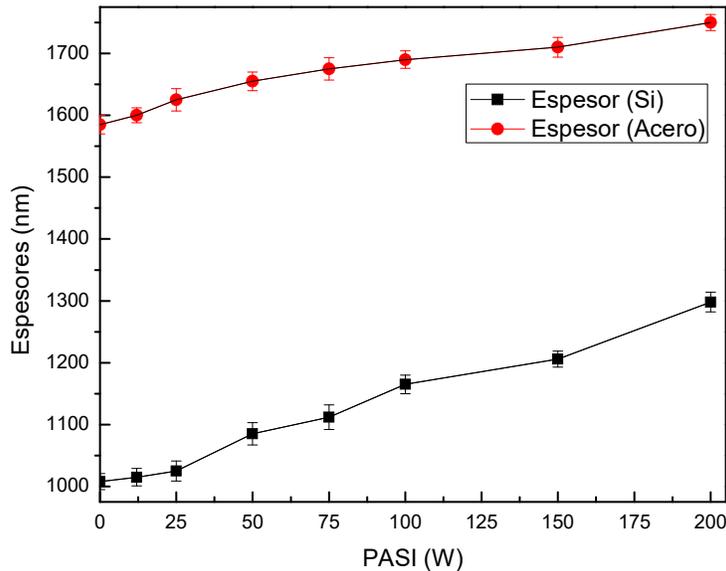


Figura 42. Espesores de los Recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi.

Puede observarse que para $PASi = 0$ sobre el sustrato de Si, se obtiene el espesor esperado de $1.0 \mu\text{m}$ al depositar por 90 min a una tasa de depósito de 11.2 nm/min . Sin embargo, sobre el acero, el espesor obtenido es superior (se esperaban alrededor de 1230 nm), hecho que consideramos está relacionado con que el grosor del sustrato de acero, el cual es de 5 mm , lo que significa que la muestra queda más cerca del blanco.

En la Figura 43 se presentan las rugosidades obtenidas sobre los sustratos de silicio; Ra rugosidad promedio obtenidas para cada uno de los recubrimientos al ser incorporado el Si.

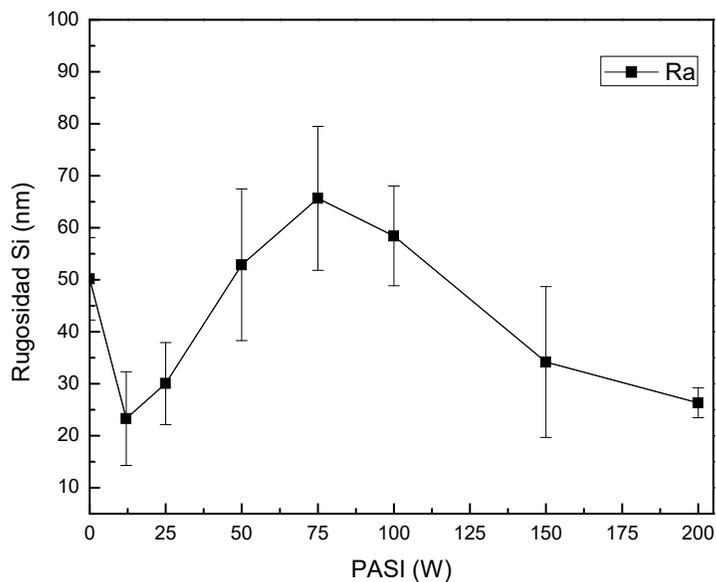


Figura 43. Rugosidad de los Recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi sobre Si

6.2.1.2 Recubrimientos de V_2O_5 -XSi

Los recubrimientos de V_2O_5 fueron obtenidas como es descrito en el capítulo de procedimientos experimentales; Tabla 4 y 5. El tiempo de depósito sobre Si se fijó en 60 min y en

acero en 300 min. En la Figura 44 se presentan las variaciones en el espesor inducidas por el incremento en la PASi para ambos sustratos.

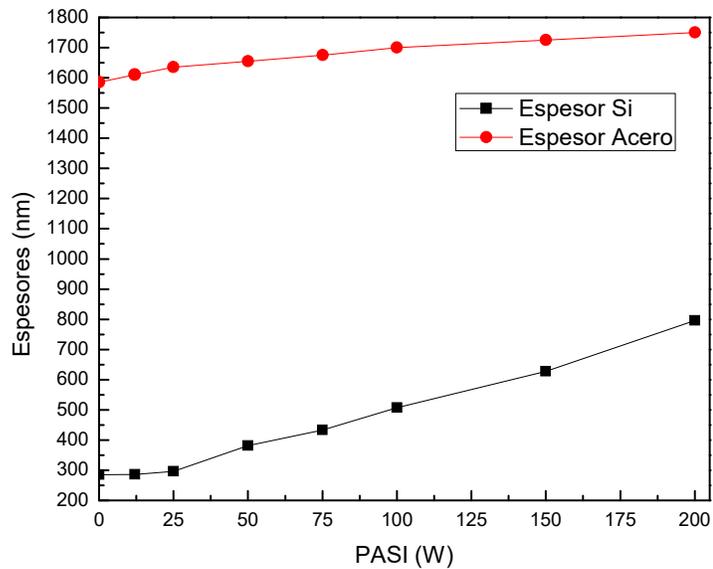


Figura 44. Espesores de los Recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Si y Acero

La diferencia en los espesores es mucho mayor, ya que el tiempo utilizado sobre el Si fue de solo 60 min, mientras que en el acero si se optimizó para alcanzar más de una micra de espesor (300 min) y obviamente la tasa de crecimiento fue mayor a los 5.4 nm/min en el acero debido al grosor del sustrato. Por otro lado, se observa el incremento en el espesor a medida que la potencia al blanco de Si es aumentada.

En la Figura 45 se presentan las rugosidades promedio, Ra obtenidas para cada uno de los recubrimientos depositados sobre el Si al ser aumentada la potencia aplicada al blanco de Si.

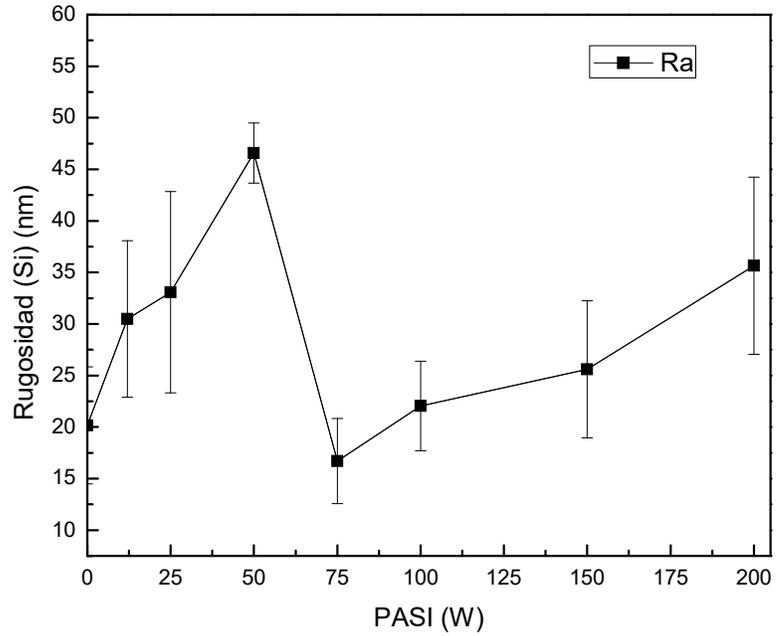


Figura 45. Rugosidad de los Recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Si.

6.2.1.3 Resumen

En ambos casos se observa que hay una mayor tasa de crecimiento (recordando que el tiempo de depósito estaba fijo), a medida que se aumenta la PASi, dicho aumento es aproximadamente lineal a $PASi \geq 25$ W. Puede pensarse que hay dos razones para dicho aumento, una es la incorporación del Si en la muestra y la otra sería que al tener dos plasmas activados de forma simultánea, la densidad del plasma es mayor y por lo tanto el bombardeo sobre el blanco del metal aumenta, haciendo más efectivo el proceso de erosión catódica.

6.3 ESTRUCTURAS

La estructura cristalina de los recubrimientos fue estudiada mediante dos diferentes técnicas. Las técnicas utilizadas fueron Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Raman.

Cada una de las técnicas complementó la otra para corroborar la estructura cristalina de los óxidos estudiados; DRX en una mayor área de estudio y Raman en un área del recubrimiento de forma puntual.

La caracterización de los recubrimientos se realizó sobre Si y Acero D2; se realizó en D2 ya que este sería el sustrato a utilizar para las pruebas mecánicas y tribológicas.

6.3.1 Recubrimientos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$

6.3.1.1 *Difracción de Rayos X (DRX)*

En la Figura 46 se presenta los difractogramas de los recubrimientos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ realizada mediante co-depósito (Variando la potencia aplicada al blanco de Si); estas mediciones fueron realizadas sobre el sustrato de acero D2 en $\theta - 2\theta$.

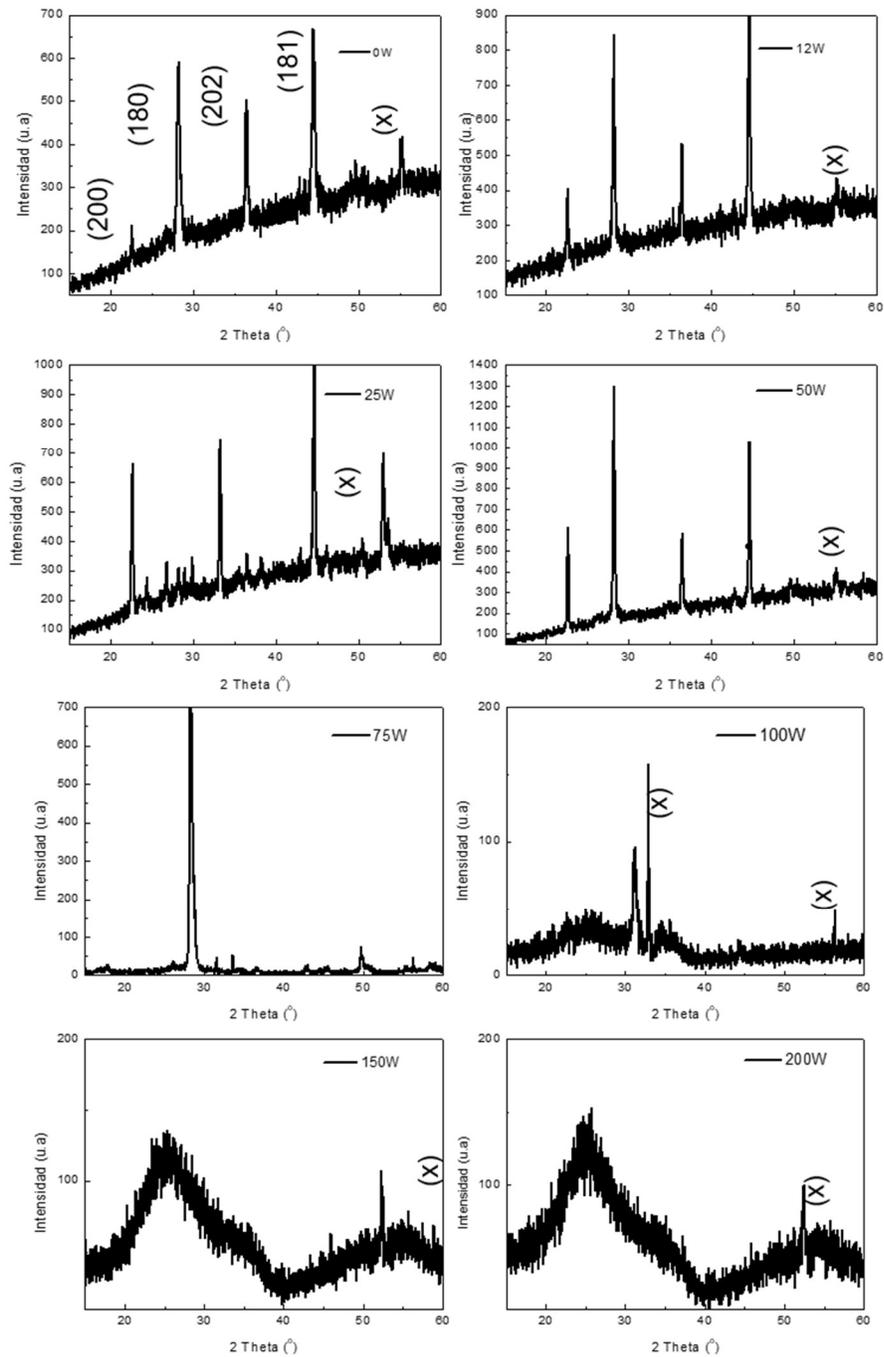


Figura 46. Difractometros de los recubrimientos de Nb₂O₅-XSi sobre Acero D2. La fase T (ICCD 00-027-1003) del Nb₂O₅ en fase T se presenta con líneas continua. Los picos identificados con (x) son del sustrato de acero.

La Figura 46 muestra de forma general el efecto de la incorporación del Si. Los patrones de difracción fueron adquiridos en el modo theta - 2Theta, por lo que el volumen analizado aumenta en función de la PASi. Se observa que a potencias menores a 100W se obtiene como fase predominante el T-Nb₂O₅ con una orientación preferencial (180), excepto para la muestra depositada a PASi = 25W que presenta una orientación preferencial (181). Al aumentar la PASi ≥ 100 W, los picos de difracción de la fase T-Nb₂O₅ desaparecen; observándose una banda ancha centrada alrededor de 28 grados, posición que podría estar asociada tanto al pico de difracción principal del dióxido de silicio, como a la orientación (180) del mismo Nb₂O₅, pero que definitivamente indica que las muestras son predominante amorfas, pero como se verá más adelante por Raman, aún se mantienen los enlaces a corto alcance correspondientes al Nb₂O₅. Las intensidades de los picos de difracción aumentan hasta la muestra de 50 W; y posteriormente empieza a decaer a pesar de que las muestras son más gruesas, indicando la pérdida de la estructura de largo alcance. En ninguna de las condiciones se observaron difracciones relacionadas con la presencia de Si cristalinas o fases intermetálicas de Nb-Si.

En la Figura 47 se presentan los difractogramas obtenidos sobre sustratos de silicio. En general hay un buen acuerdo entre la difracción en ambos sustratos, indicando una orientación preferencial en los planos (180), aunque dicha textura es más marcada sobre el sustrato de Si. Y por otro lado, la muestra depositada a 25 W, no presenta cambios como los observados sobre el acero, para lo cual no se tiene una explicación obvia. Las intensidades de los picos presentan la misma tendencia que en el acero, aumentan hasta la PASi de 50 W y posteriormente disminuyen.

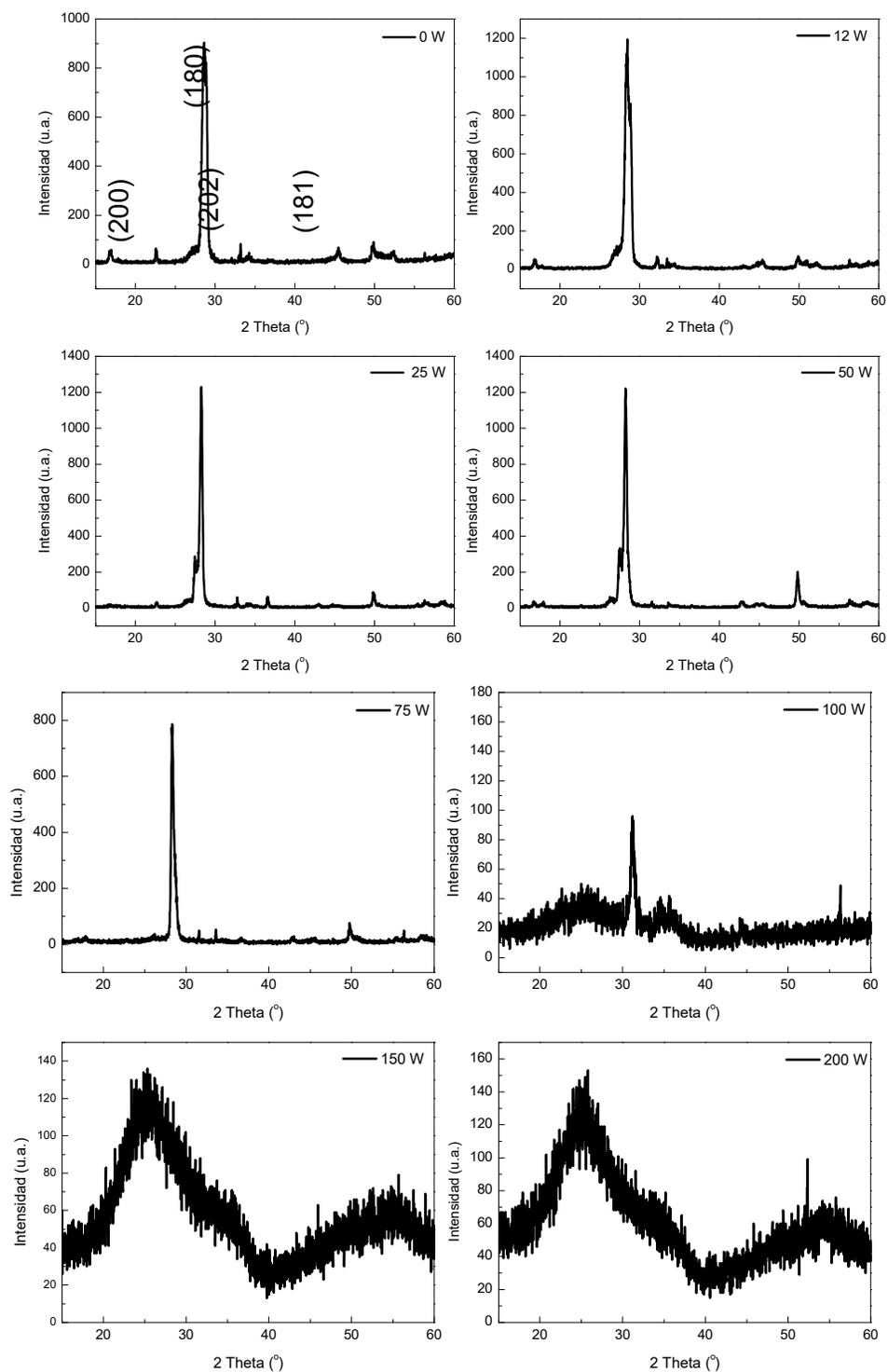


Figura 47. Difractometros de los recubrimientos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ sobre Silicio. La fase T (ICCD 00-027-1003) del Nb_2O_5 en fase T se presenta con líneas continua.

Con la técnica de DRX y mediante el software PDXL.2 del equipo ULTIMA IV utilizado para realizar la caracterización de los recubrimientos se procedió a realizar el estudio del tamaño de grano de cada una de las condiciones obtenidas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el tamaño de grano para las diferentes condiciones de Nb₂O₅-XSi utilizando el método de Halder-Wagner.

En la Figura 48 se observa una disminución del tamaño de grano desde 30 nm (Nb₂O₅-0Si) a 11 nm (Nb₂O₅-75Si) para las muestras cristalinas.

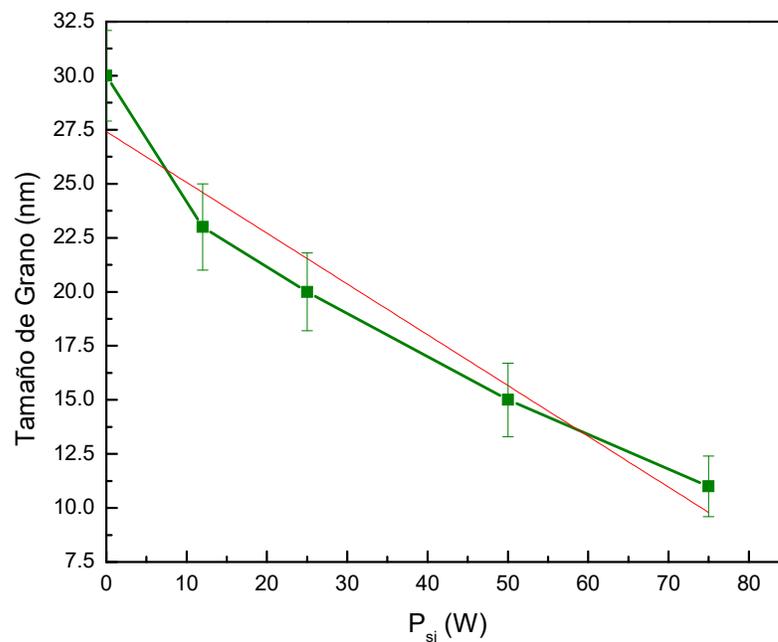


Figura 48. Tamaño de Grano en los recubrimientos de Nb₂O₅-XSi sobre Acero D2.

6.3.1.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman fue utilizada en los recubrimientos Nb₂O₅-XSi depositados sobre Si y Aceros D2, este último para evitar traslape de la señal de Si del substrato con una posible componente de Si segregado en la muestra.

En la Figura 49 se presenta los espectros Raman para cada uno de los recubrimientos de Nb₂O₅-XSi.

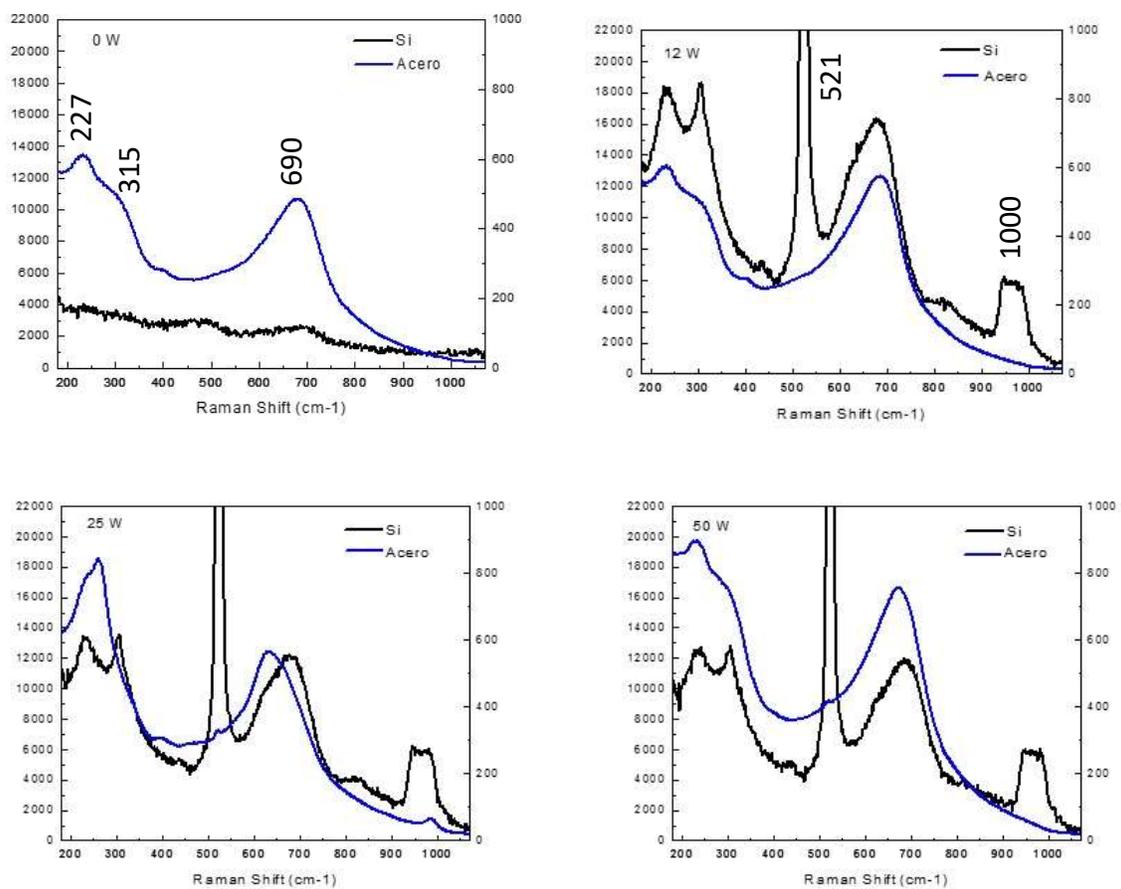


Figura 49. Espectros Raman en los recubrimientos de Nb₂O₅-XSi sobre Si y Acero D2

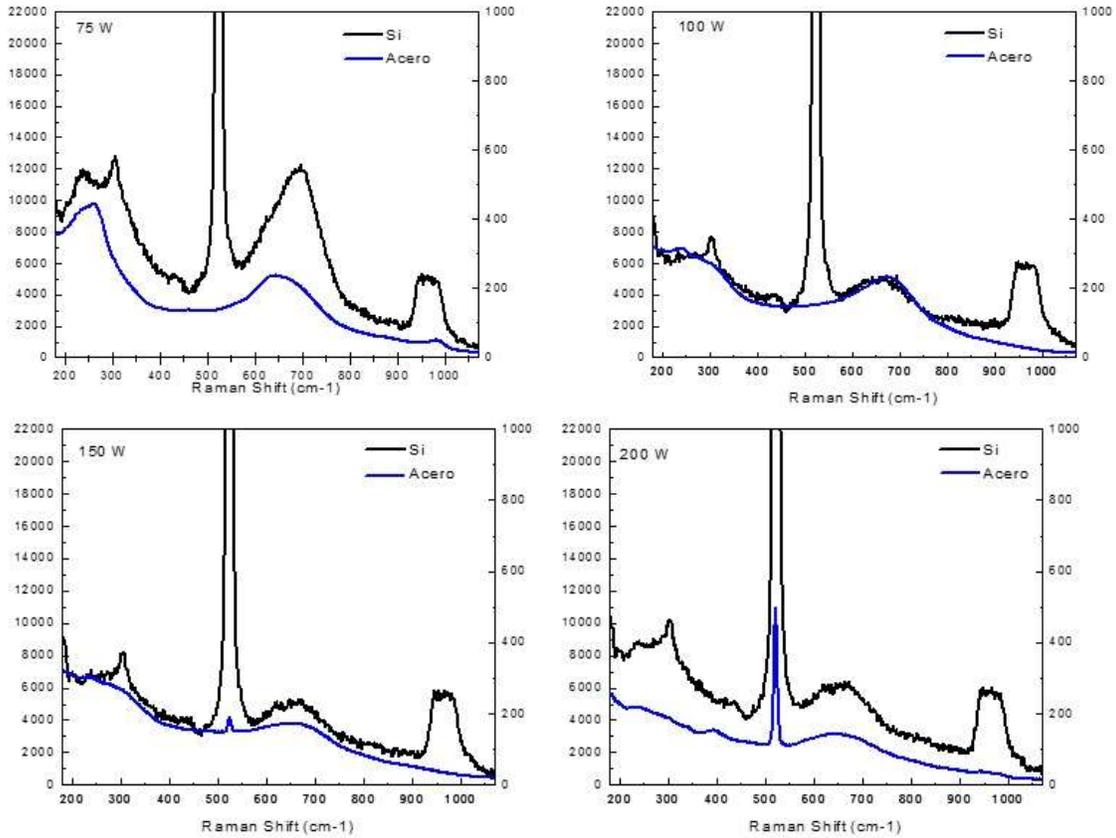


Figura 49. Espectros Raman en los recubrimientos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ sobre Si y Acero D2 (Cont.).

Se observa que la fase entre 0 y 75 W de potencia aplicada al blanco de Si no tiene un cambio significativo en las bandas del Nb_2O_5 , las cuales se encuentran en 227 cm^{-1} , 315 cm^{-1} y 690 cm^{-1} pero a partir de los 150 W se observa que la intensidad de las señales en general disminuye (aunque recordemos que el espesor aumentaba) y se van perdiendo los picos a bajos números onda. Pero la señal a 690 cm^{-1} que es identificada como correspondiente a los modos vibracionales de los octaedros del tipo NbO_6 que se observa en la Figura 49; estos modos se mantiene aún para las muestras amorfas según DRX, es decir sigue manteniéndose el orden a corto alcance.

Por otro lado, para las muestras depositadas a 150 y 200 W, se observa que aparece el pico del Si en 521 cm^{-1} aún los substratos de acero, indicando que hay una segregación del Si

elemental, el cual no es observado en rayos X. Esto puede ser debido a que la técnica de Raman es más localizada, de mayor sensibilidad y no requiere de que el material sea cristalino, mientras que difracción de rayos X requiere que exista un material cristalino con alrededor de 5% en peso para poder ser detectado.

6.3.2 Recubrimientos de V_2O_5 -XSi

6.3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 50 se presenta los difractogramas de los recubrimientos de V_2O_5 -XSi medidos a incidencia rasante sobre ambos substratos; Si y acero.

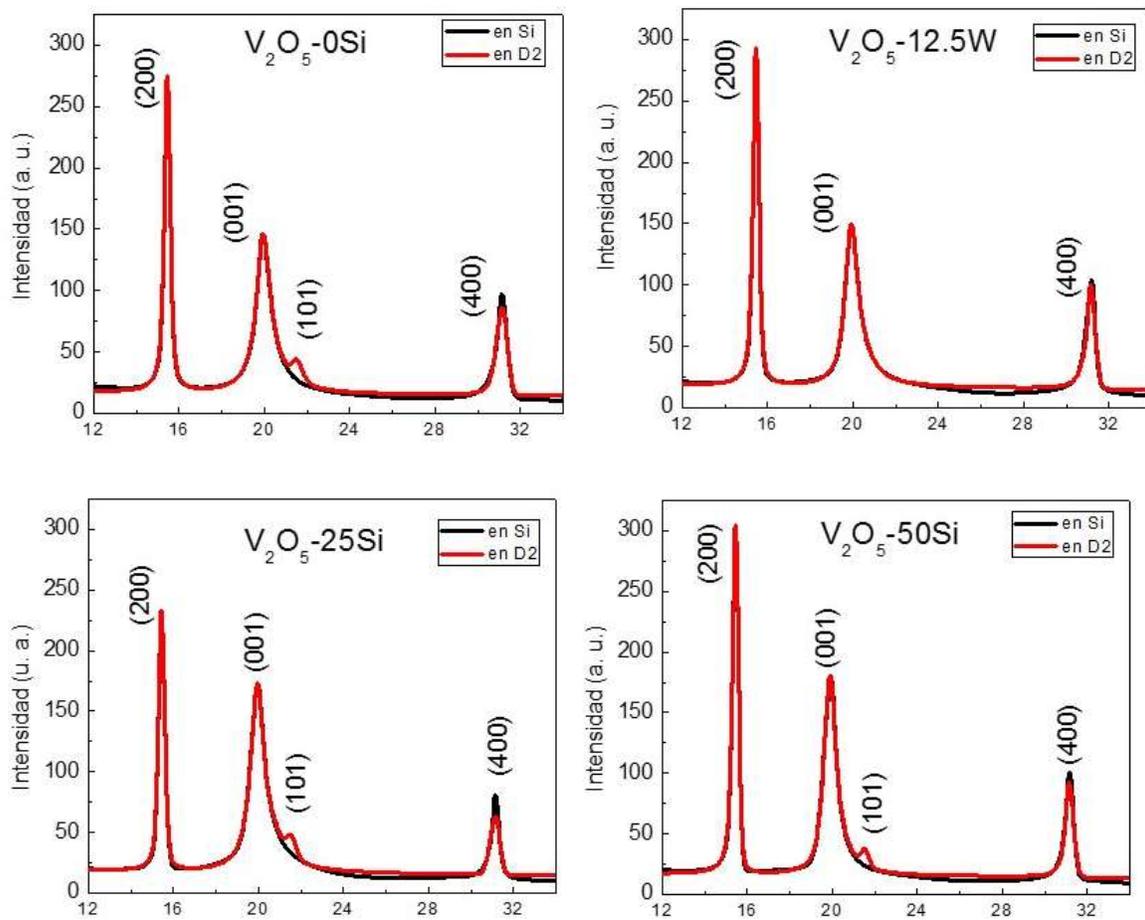


Figura 50. Difractogramas de los recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Acero D2.

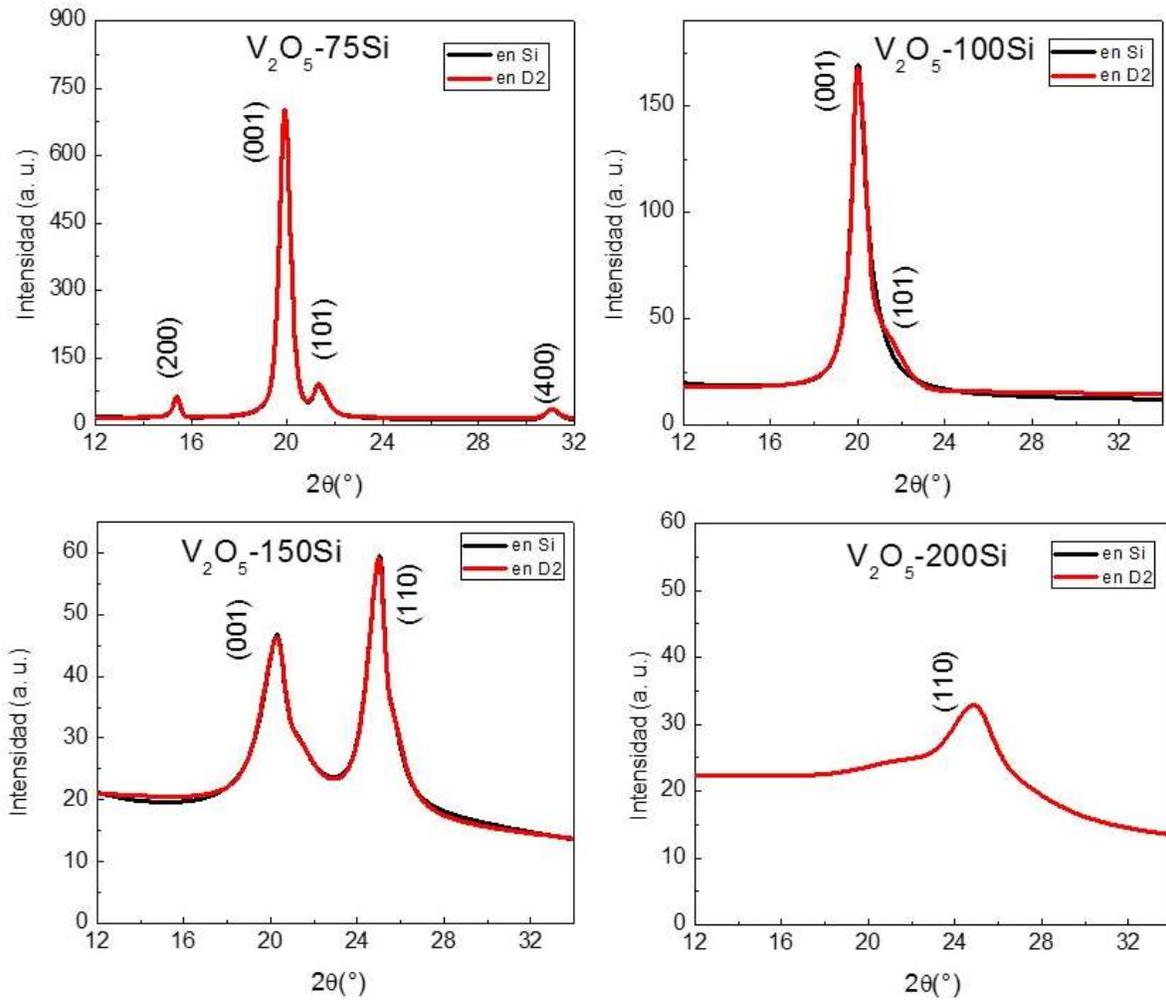


Figura 50. Difractómetros de los recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Acero D2 (Cont.).

Todos los picos observados corresponden a la ficha 00-041-1426 del V_2O_5 . Se observan cambios significativos en las orientaciones preferenciales y en el ancho de los picos a medida que la PASi aumenta. A potencias de 0 a 50 W la fase del V_2O_5 se mantiene con una orientación preferencial en (200) pero al aplicar potencias de 75 y 100 W la orientación cambia a (001). Para 150 W los picos de difracción son bastante anchos, pero aún coinciden con las difracciones asociadas a las orientaciones (001) y (110) del V_2O_5 . Finalmente a PASi de 200 W, se observa un solo pico muy ancho centrado alrededor de la orientación (110). En estas muestras debe

notarse además que hay cambios significativos en la intensidad de los picos, recordando que el volumen analizado con haz rasante se mantiene constante, y esto explica que los patrones en ambos sustratos coincidan a pesar de las diferencias en los espesores reportados en la Figura 44, el aumento en la intensidad de la muestra depositada a 5 W de PASi significa un mayor grado de cristalinidad. De hecho las primeras cuatro muestras, PASi entre 0 y 75 W mantienen intensidades similares, la de PASi = 75 W se triplica y para PASi superiores se observa un decremento continuo.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el tamaño de grano para las diferentes condiciones de V_2O_5 -XSi. Estos valores fueron obtenidos mediante la técnica de Halder-Wagner [100, 101, 105] al igual que el caso del Nb_2O_5 -XSi.

En la Figura 51 se observa una disminución del tamaño de grano de 37 nm (V_2O_5 -0Si) a 3 nm (V_2O_5 -200Si).

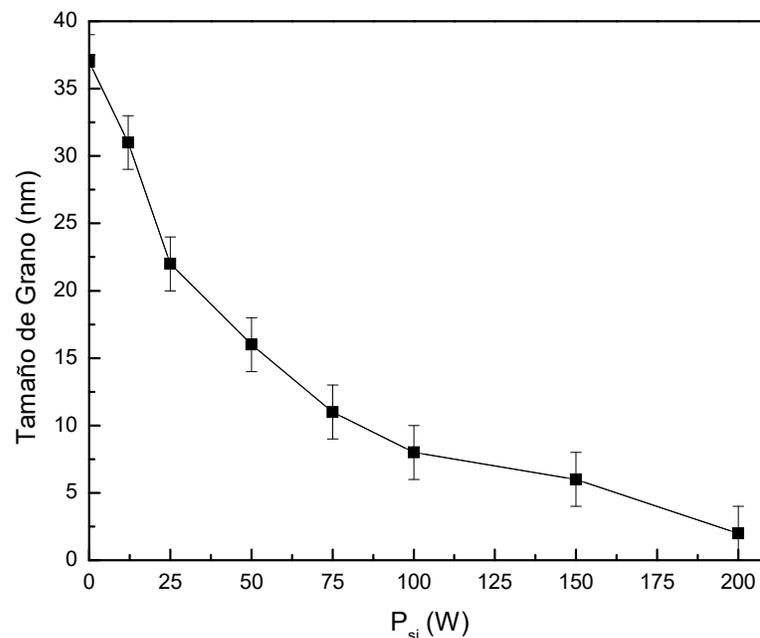


Figura 51. Tamaño de Grano de los recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Acero D2.

6.3.2.2 Espectroscopia Raman

De igual forma que fue realizado para el $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$, estos recubrimientos fueron estudiados en Si y Acero D2, para el caso del Acero D2 para detectar cualquier señal de silicio que estuviese en el recubrimiento.

En la Figura 52 se presenta los espectros Raman para cada uno de los recubrimientos de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$.

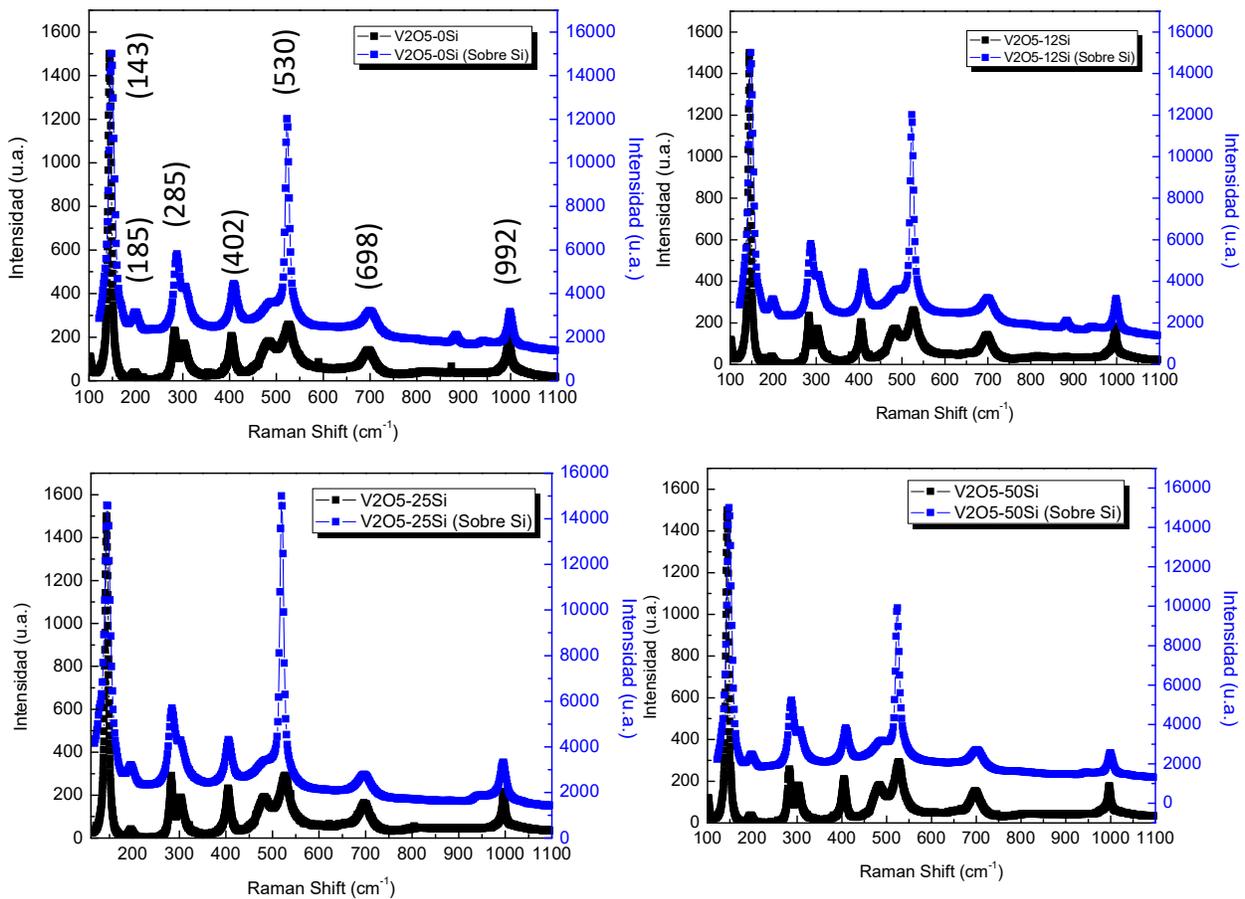


Figura 52. Espectros Raman en los recubrimientos de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ sobre los substratos de Silicio y Acero D2.

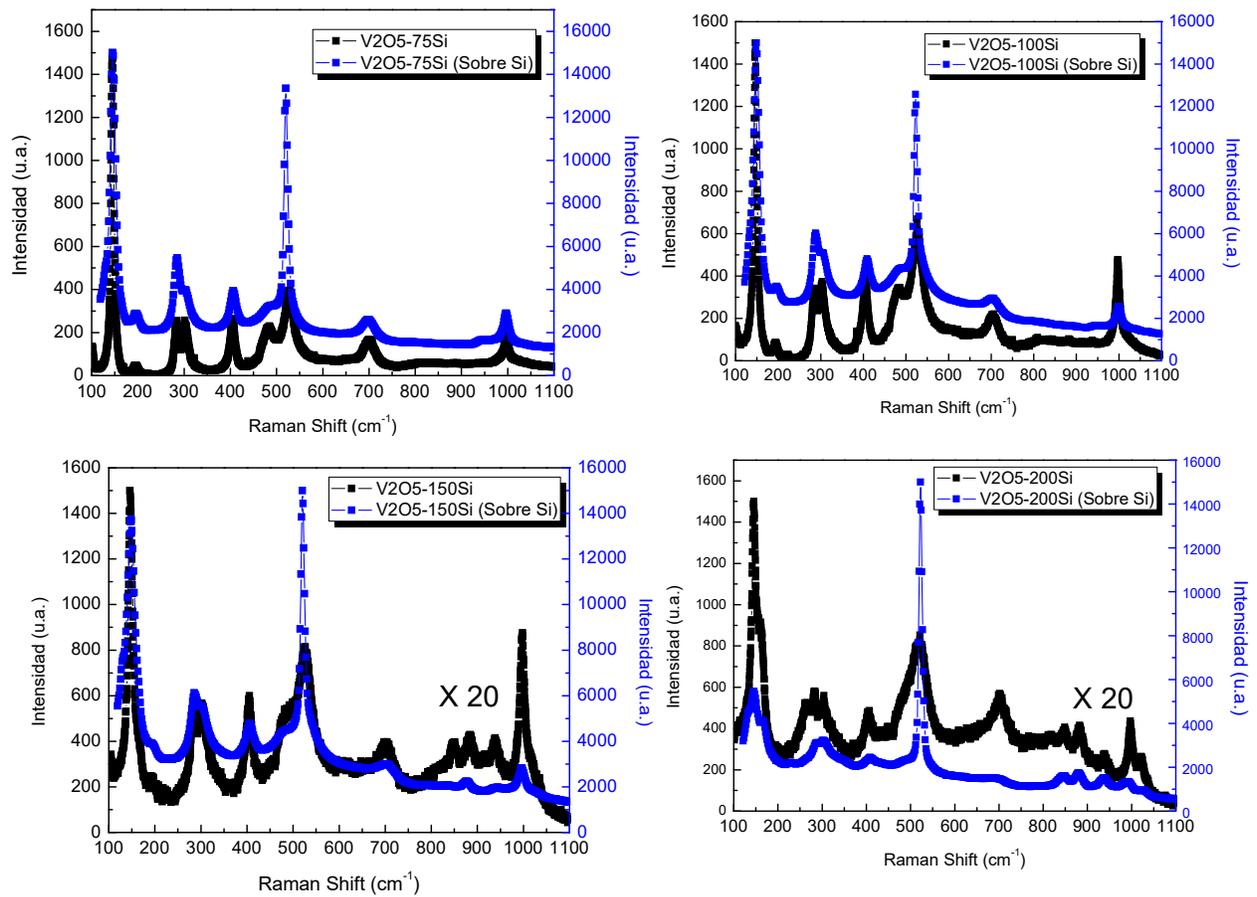


Figura 52. Espectros Raman en los recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre los substratos de Silicio y Acero D2 (Cont.).

Se observa que la fase entre 0 y 150 W no tiene un cambio significativo en las bandas del V_2O_5 , las cuales se encuentran en 142 cm^{-1} , 194 cm^{-1} , 283 cm^{-1} , 303 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 487 cm^{-1} , 530 cm^{-1} , 706 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} ; al comprar con los difractogramas de V_2O_5 -XSi se puede observar que en ambos casos la estructura de V_2O_5 se mantiene sin importar la incorporación del Si hasta llegar a 200 W aplicados al blanco de silicio.

6.3.2.3 Resumen

Al comparar las condiciones obtenidas para los recubrimientos de Nb_2O_5 y V_2O_5 con la adición de Si por las técnicas de DRX y Raman se observa la formación de los óxidos tanto para el caso de sustratos de silicio como de Acero D2, cotejando así los resultados obtenidos en cada óxido estudiado. El objetivo de realizar la caracterización estructural sobre los dos sustratos era mostrar que en general se obtiene la misma estructura independientemente del sustrato. Para los óxidos de vanadio, tanto Raman como XRD coinciden perfectamente; la muestra con mayor intensidad de señal corresponde a la depositada a 75W y las orientaciones preferenciales son iguales en ambos sustratos a medida que la PASi aumenta. En el caso de óxido de niobio, se observó que los picos de difracción observados cambian ligeramente de acuerdo al sustrato, en el acero se obtienen mayor número de picos de difracción, predominando la orientación (180). La muestra que presenta mayor intensidad de señal es la depositada a 50 W de PASi. Otro dato importante en el óxido de niobio es la aparición de la señal del Si elemental en el espectro Raman para las muestras depositadas a PASi de 150 y 200 W en adelante. Las películas de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ se hacen amorfas para DRX a partir de los 100 W de PASi, mientras que las de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ mantienen el ordenamiento cristalino hasta la máxima potencia utilizada.

Una de los aspectos importantes es que para ambos sustratos se obtuvo la misma estructura, aunque con pequeños cambios en las orientaciones para el Nb_2O_5 , y esto nos permite comparar las mediciones de propiedades funcionales realizadas sobre cada uno de ellos, siendo esto una forma de confirmar los resultados obtenidos.

6.4 ANALISIS QUÍMICO

El análisis químico fue obtenido mediante la técnica de Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDS) (general) y XPS (superficial); con ello se obtuvo los porcentajes atómicos de los recubrimientos de Nb₂O₅-XSi y V₂O₅-XSi.

6.4.1 Recubrimientos de Nb₂O₅-XSi

6.4.1.1 Espectroscopia de Dispersión de Rayos X

Para los recubrimientos de Nb₂O₅-XSi se realizaron las caracterizaciones pertinentes de la composición química mediante EDS para estudios generales de composición.

En la Figura 53, Figura 54 y Figura 55 se presenta unos ejemplos de los espectros de EDS, donde puede observarse que los únicos elementos detectados fueron Nb, O y en las muestras depositadas con PAsi ≥ 75 W, fue posible detectar la señal de Si. En las muestras depositadas a 12, 25 y 50 W, hemos observado que hay ligeros cambios en la estructura y tamaño de granos, sin embargo, el análisis e composición con EDS no indicó la incorporación del Si.

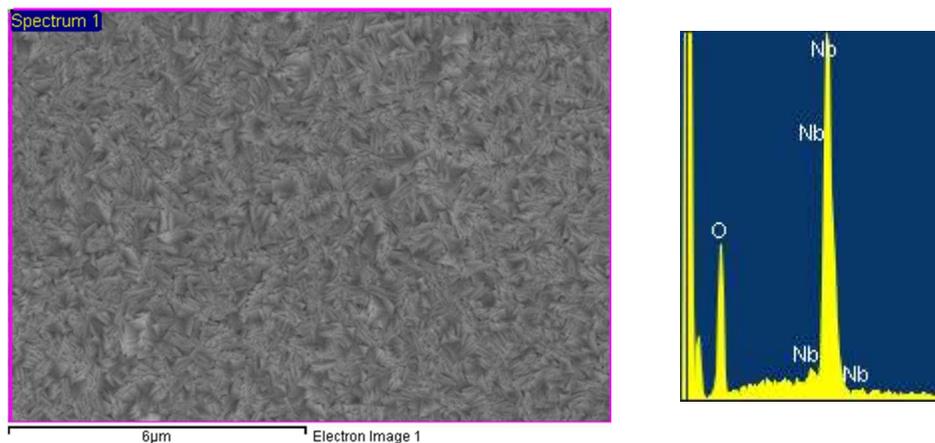


Figura 53. EDS general en los recubrimientos de Nb₂O₅-0Si sobre Acero D2 sin Si.

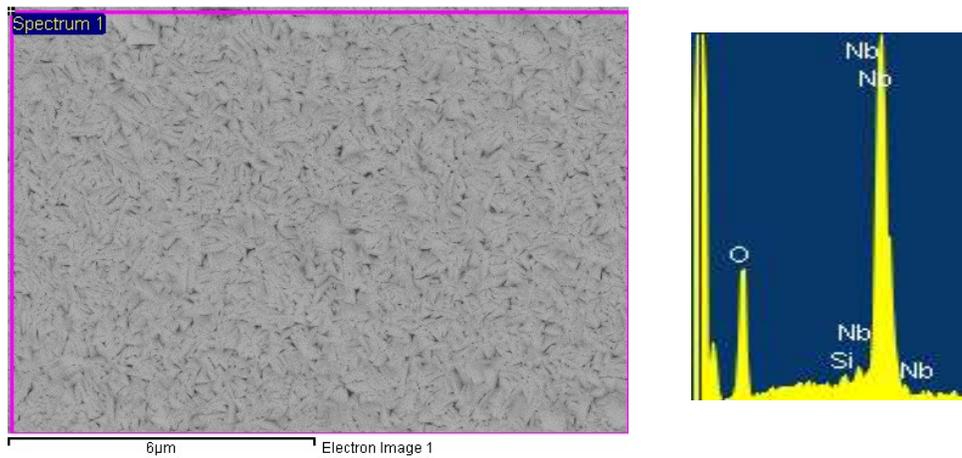


Figura 54. EDS general en los recubrimientos de Nb_2O_5 -75Si sobre Acero D2 a 75W

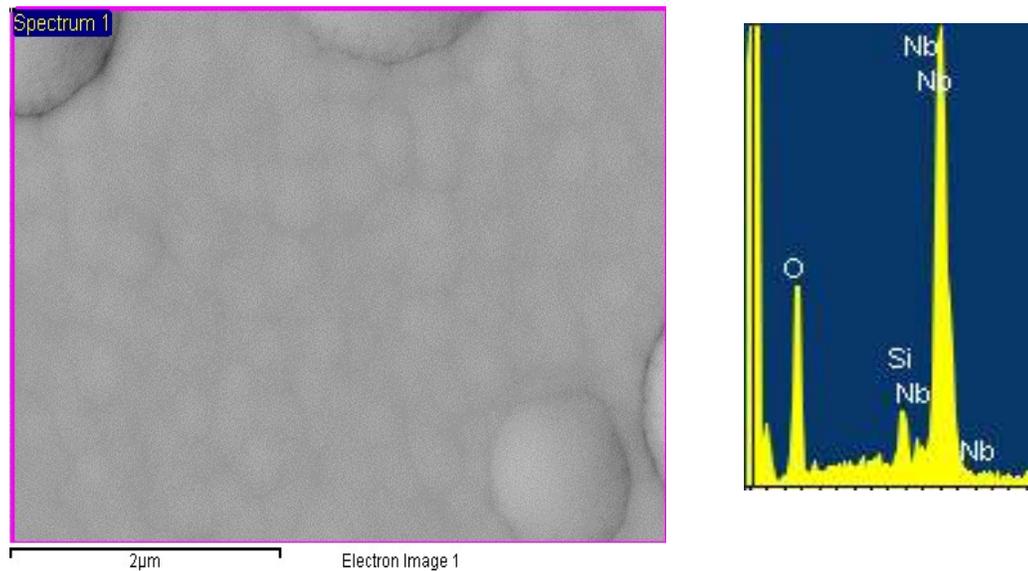


Figura 55. EDS general en los recubrimientos de Nb_2O_5 -200Si sobre Acero D2 a 200W

A continuación en la Figura 56 se presentan los valores de porcentaje atómico de silicio en función de la PASi para las muestras de Nb_2O_5 -XSi con $PASi \geq 75W$ y la razón Nb/O de dichas muestras. Para las muestras con $PASi < 75W$, la razón Nb/O se mantuvo alrededor de 0.4, que es valor correspondiente a la estequiometría del Nb_2O_5 . Sin embargo, al incorporarse el Si, dicha razón decayó a 0.35, indicando tal vez una competencia por el oxígeno entre el Nb y el Si. El

contenido de Si aumento linealmente con la potencia aplicada al blanco de Si desde 3.3 at% para 75W hasta 5.6 at% para 200 W, siguiendo una recta de pendiente 0.017 at%/W.

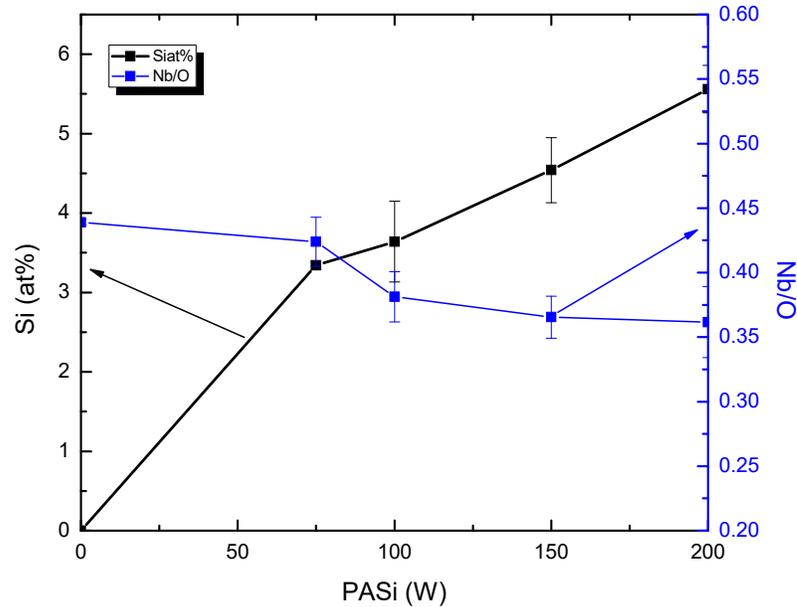


Figura 56. Valores de los EDS generales en los recubrimientos de Nb₂O₅-XSi sobre Acero D2.

Los porcentajes de Si medidos indicarían que los recubrimientos obtenidos se encuentran en la región de concentraciones de Si en el diagrama ternario donde esperaríamos la segregación de los dos óxidos; Nb₂O₅ y SiO₂

6.4.1.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Para la caracterización superficial de la composición química de los recubrimientos de Nb₂O₅-XSi se realizaron estudios de XPS, con los cuales puede determinarse la composición y la estructura química, es decir se puede analizar los estados de oxidación de los átomos presentes. Sin embargo, en este trabajo solo se reporta la información relativa a la composición

debido a que durante la adquisición de los espectros se observó que las muestras son muy sensibles al bombardeo con iones de argón utilizado para realizar la limpieza superficial. Lo importante a mencionar es que la posición del pico de Si 2p corresponde a la de silicio-oxidado (102.96 eV) y no Si elemental (99 eV), como puede observarse en la Figura 57

Los espectros de XPS de baja resolución, solo presentaron la presencia de Nb, O, C (contaminante superficial) y de Si en las muestras depositadas con $PASi \geq 50$ W.

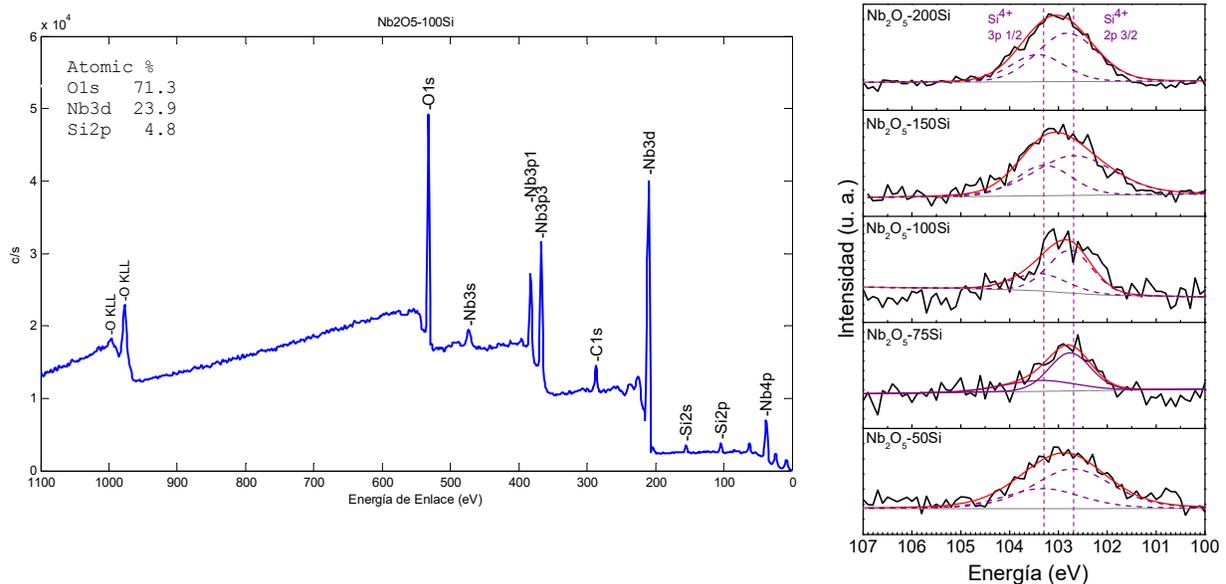


Figura 57. XPS de baja resolución para el Nb₂O₅ y el alta resolución para la señal del SiO₂ sobre substratos de Si

Analizando las señales de Nb3d, O1s y Si 2p, fue posible determinar las concentraciones de estos tres elementos antes y después de una limpieza con iones de Argón; los resultados pueden observarse en la Figura 58.

La Figura 58 presenta el contenido de Si y la razón Nb/O antes y después de la limpieza, puede observarse que después de la limpieza, es decir el bombardeo con iones de argón, remueve oxígeno de manera preferencia, haciendo que después de la limpieza la razón Nb/O

sea mucho mayor que 0.4, sugiriendo un exceso de Nb. Sin embargo, antes de la limpieza el Nb/o era de 0.4 hasta $PASi \geq 75W$ donde decae significativamente, indicando posiblemente la competencia por oxígeno entre el Nb y el Si, como se observó anteriormente en los resultados de EDS (Figura 56).

La concentración de Si medida con XPS es ligeramente mayor a la obtenida por EDS antes de la limpieza, pero después de la limpieza los valores son muy similares. En ambos casos se observa un aumento aproximadamente lineal a partir de los 50 W de potencia aplicada al blanco de Si. Lo interesante de estas mediciones, es que fue posible medir un porcentaje de Si desde la PASi de 50 W, lo cual no fue posible con el EDS. Esto va de acuerdo con la mayor resolución mínima del XPS, alrededor del 0.1 at% en comparación con un 1 at% para el EDS.

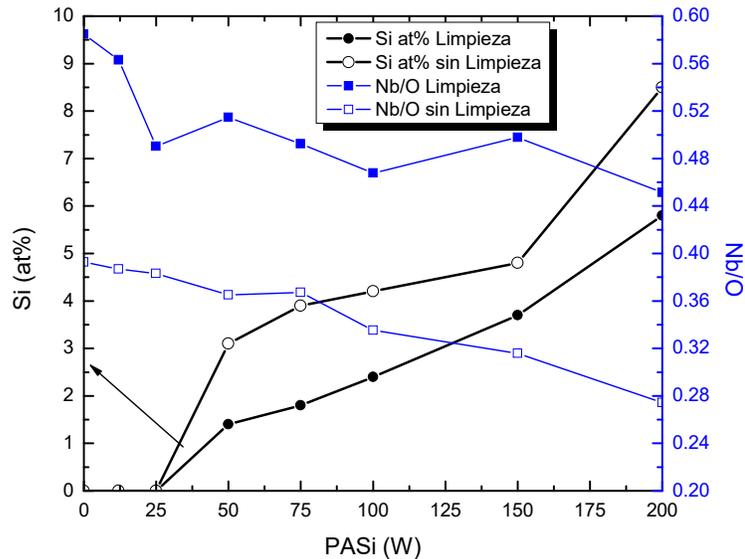


Figura 58. Composición de las muestras de Nb_2O_5 antes y después de limpieza con iones de Argón en XPS

6.4.2 Recubrimientos de V_2O_5 -XSi

6.4.2.1 Espectroscopia de Dispersión de Rayos X

Para los recubrimientos de V_2O_5 -XSi se realizaron las caracterizaciones pertinentes de la composición química mediante EDS para obtener el porcentaje de Si en el volumen de la muestra.

En la Figura 59, Figura 60 y Figura 61 se presenta unos ejemplos de los análisis químicos obtenidos para los recubrimientos.

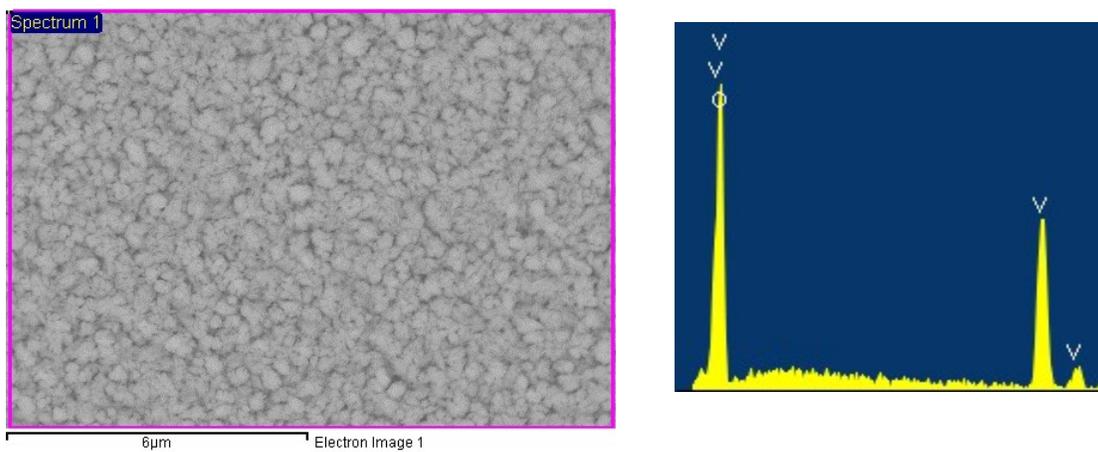


Figura 59. EDS general de los recubrimientos de V_2O_5 -0Si sobre Acero D2 en la condición de 0W.

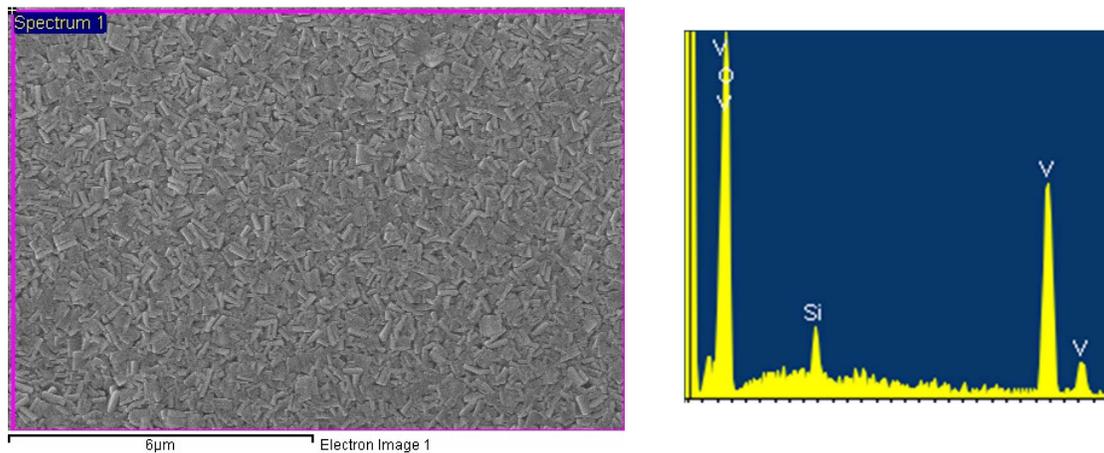


Figura 60. EDS general de los recubrimientos de V_2O_5 -75Si sobre Acero D2 en la condición de 75W.

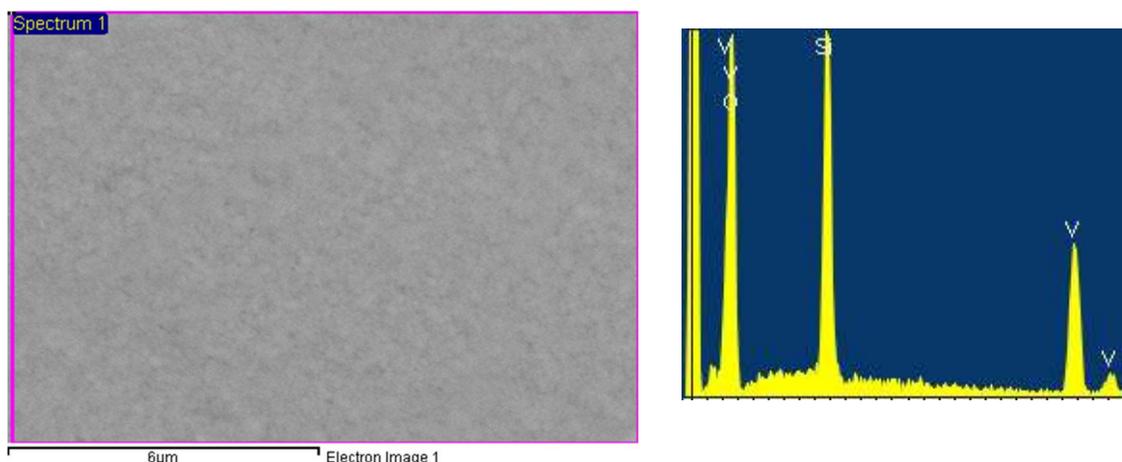


Figura 61. EDS general de los recubrimientos de V_2O_5 -75Si sobre Acero D2 en la condición de 200W.

A continuación en la Figura 62 se presentan los valores de porcentaje atómico de silicio en función de la PASi para las muestras de V_2O_5 -XSi con $PASi \geq 75W$ y la razón V/O de dichas muestras. En este caso, a diferencia de las muestras de Nb_2O_5 , para las muestras con $PASi < 75W$, la razón V/O inicial fue no estequiométrica, indicando que las muestras contienen un exceso de vanadio. Sin embargo, al incorporarse el Si, dicha razón decayó alcanzando a PASi de 200 W, justo los 0.4. Esto es un resultado extraño, considerando que los resultados de difracción de rayos-X y espectroscopía Raman, no mostraron ninguna presencia de V metálico y no sería de esperarse tener V metálico amorfo. Una posibilidad es que las muestras, al menos en las zonas analizadas, tuvieran una fase de VOx amorfo, efecto que se había observado inicialmente en el Nb_2O_5 [142]. El contenido de Si aumentó, aproximadamente de forma lineal con la potencia aplicada al blanco de Si desde 1.9 at% para 75W hasta 19.3 at% para 200 W. Es decir, la cantidad de silicio incorporada fue mucho mayor que en el caso de las muestras de Nb_2O_5 , donde el máximo alcanzado fue de 5.6 at%.

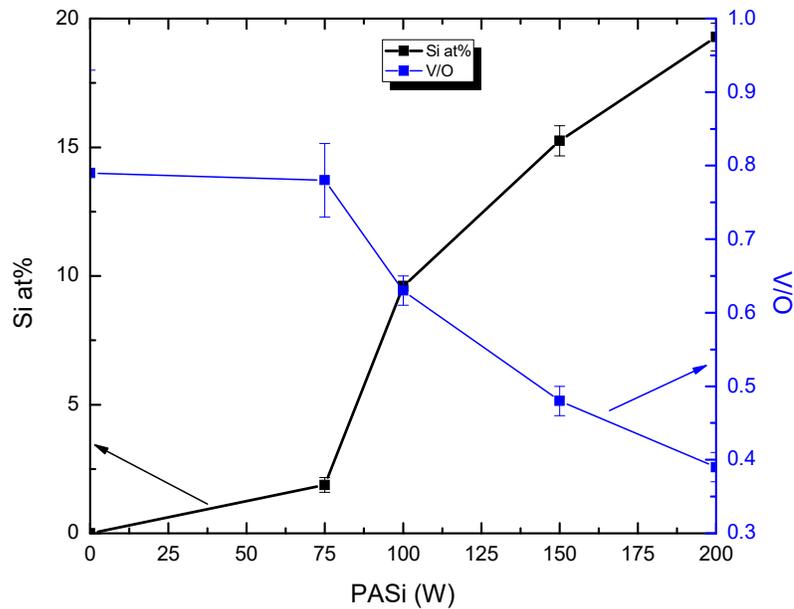


Figura 62. Valores de los EDS generales en los recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Acero D2.

La mayor incorporación del Si en el V_2O_5 en comparación al Nb_2O_5 , quizás esté relacionada con que la tasa de depósito del Nb_2O_5 (11.2 nm/min) es mayor que la del V_2O_5 (5.4 nm/min) y esta última es menor que la medida para el SiOx a una potencia media de 100 W (8.6 nm/min). Entonces al hacer los co-depositos, el Nb_2O_5 crece más rápidamente que el SiOx, mientras que el V_2O_5 crece más despacio que el SiOx.

6.4.2.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

La caracterización superficial de la composición y estructura química de los recubrimientos de V_2O_5 -XSi con XPS, indicaron que los únicos elementos presentes en la superficie fueron V, O, C y N (contaminación superficial), y finalmente el Si fue visible en las muestras depositadas con $PASi \geq 50W$. Cabe mencionar que la posición del pico de Si 2p corresponde a la de silicio-oxidado

(102.96 eV) y no Si elemental (99 eV), como puede observarse en la Figura 63 junto con un ejemplo de un espectro de baja resolución.

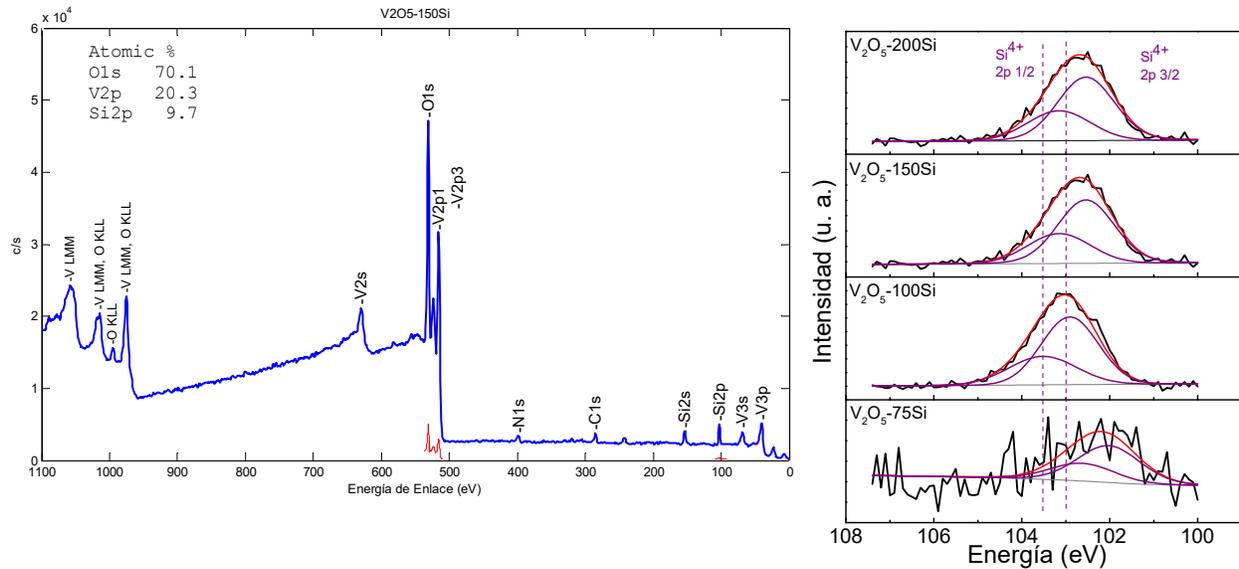


Figura 63. XPS de baja resolución para el V₂O₅ y el alta resolución para la señal del SiO₂ sobre substratos de Si

En el caso de los recubrimientos de V₂O₅, se fue más cuidadoso con las condiciones de bombardeo de Ar durante la limpieza de las superficies, tratando de evitar las pérdidas de oxígeno observadas en el caso del Nb₂O₅. Analizando las señales de Vp3/2, O1s y Si 2p, fue posible determinar las concentraciones de estos tres elementos después de la limpieza con iones de Argón con las condiciones antes mencionadas, resultados que pueden observarse en la Figura 64.

La Figura 64 presenta el contenido de Si y la razón V/O después de la limpieza, puede observarse que la razón V/O está alrededor de 0.4 para las muestras sin Si y hasta PASi de 100 W, valor a partir del cual se observa un gran aumento en la cantidad de Si y la disminución de la razón V/O hasta 0.28. Como ya se ha explicado, este decaimiento parece relacionado a una competencia por el oxígeno entre el V y el Si, que también es observado en los resultados de

EDS (Figura 62). Lo que sí es notable, es que los resultados de XPS no muestran el exceso en V, aparentemente obtenido de los resultados de EDS, las muestras con poco Si presentan una razón de V/O de 2/5, es decir estequiométrica.

Otra diferencia significativa es la concentración de Si, la cual es mucho menor con XPS que con el EDS, e incluso la tendencia es diferente, ya que en el EDS, el contenido de Si aumenta bruscamente a los 75 W, y con el XPS el aumento abrupto se obtiene hasta los 100 W. Aunque coincide el hecho de que es mayor la concentración de Si para el V_2O_5 que para el Nb_2O_5 . Una posible razón de las discrepancias en los resultados de EDS y XPS es que los sustratos utilizados fueron diferentes. Para el EDS se utilizaron sustratos de acero y para XPS los sustratos de silicio y aunque estructuralmente, las muestras se ven similares, de forma local pudiesen obtenerse diferencias.

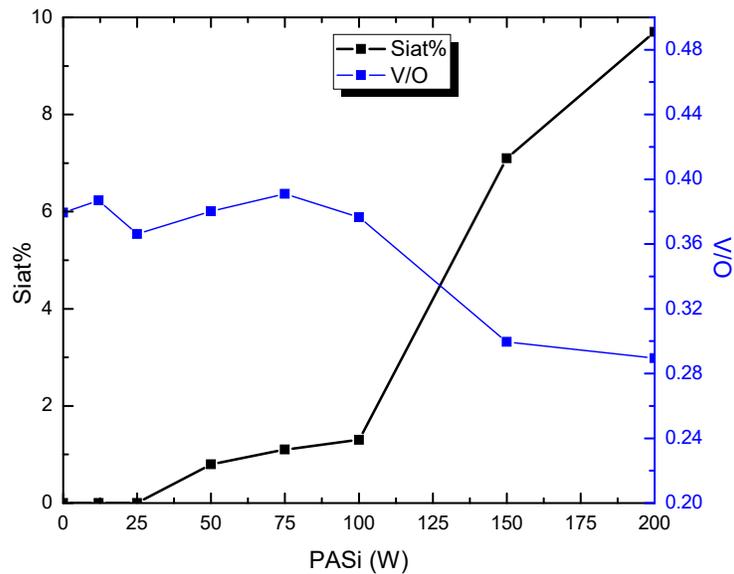


Figura 64. Composición química superficial de los recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Acero D2.

6.4.2.3 Resumen

De acuerdo a los resultados de EDS y XPS, la incorporación de Si en ambos óxidos no es detectable para potencias menores a 50 W, es posible que esto sea debido a los límites mínimos de detección de las técnicas; 1 at% y 0.1 at%, respectivamente. Sin embargo, otra posibilidad es que el proceso de erosión catódica sobre el blanco de Si, no fuese realmente efectivo a bajas potencias. La energía umbral para arrancar átomos de Si por el bombardeo con iones acelerados está definida en 34.22 eV [143]. Este valor correspondería al potencial negativo (con respecto al plasma) que se establece en el blanco cuando se trabaja con RF, el cual es el responsable del continuo bombardeo de iones de Ar. Sin embargo, este valor no se midió y depende de muchos factores, incluida la geometría entre el cátodo y el ánodo, lo que si se espera es que sea proporcional al voltaje aplicado y por lo tanto a la potencia. Es probable que a bajas potencias aplicadas al blanco de Si, se observaba que el plasma estaba activo, pero no había proceso de remoción de Si desde el blanco.

Otro resultado observado es que hubo mayor incorporación de Si en las muestras de V_2O_5 que en el Nb_2O_5 .

6.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Los resultados obtenidos con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido son la morfología de la superficie de los recubrimientos que se obtuvieron para Nb_2O_5 -XSi y V_2O_5 -XSi.

6.5.1 Recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi

A continuación se presentan ejemplos de los casos de 0, 25, 50, 75 y 200 W de la morfología de los recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi. En la Figura 65 se presenta la morfología y en la

Figura 66 se muestran las imágenes obtenidas a partir de electrones retrodispersados (LBE) de los recubrimientos mencionados anteriormente.

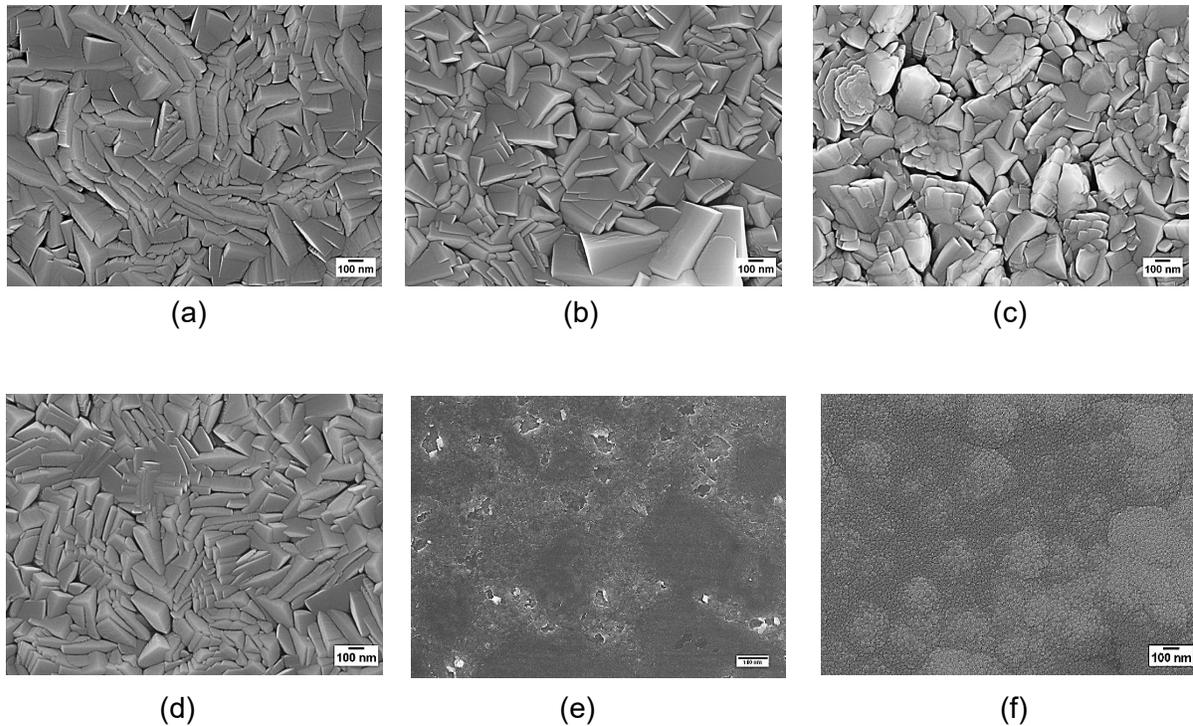


Figura 65. Morfología superficial de (a) Nb₂O₅-0Si, (b) Nb₂O₅-25Si, (c) Nb₂O₅-50Si, (d) Nb₂O₅-75Si, (e) Nb₂O₅-100Si (f) Nb₂O₅-200Si sobre Acero D2.

Se observa que entre la estructura del Nb₂O₅ en fase T y los recubrimientos depositados hasta PASi de 75 W no se observan cambios significativos en la morfología pero al comparar la condición de PASi-0 W y 200W se observa un cambio drástico en la morfología de una estructura con cristales facetados con tamaños aparentes superiores a los 100 nm a una estructura amorfa globular conformada por granos de mucho menor tamaño (10 nm).

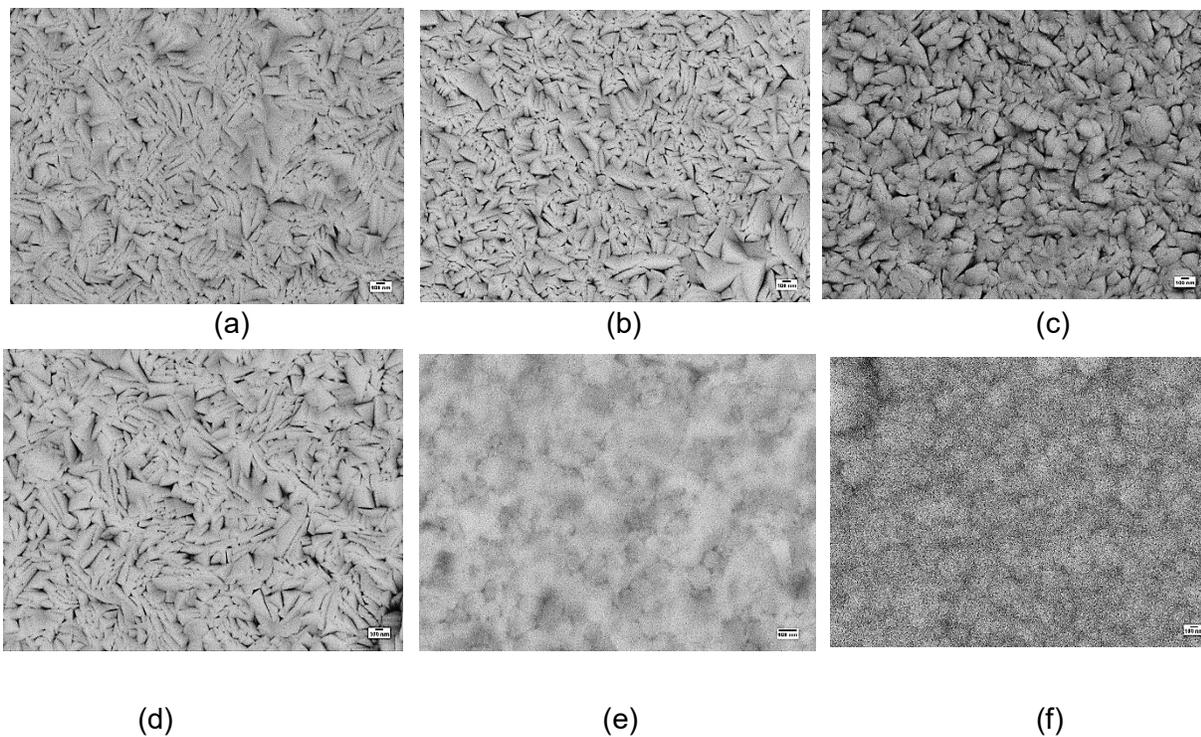


Figura 66. Morfología superficial en LBE de (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-0Si}$, (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-25Si}$, (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-50Si}$, (d) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-75Si}$, (e) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-100Si}$ (f) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-200Si}$ sobre Acero D2.

Las imágenes obtenidas con electrones retrodispersados muestran que la composición es bastante uniforme y que se establece una porosidad intrínseca entre los cristales. Tanto los cristales como la porosidad no son observadas para las muestras amorfas.

6.5.2 Recubrimientos de V_2O_5 -XSi

A continuación se presentan ejemplos de los casos de 0, 25, 50, 75, 100 y 200 W de la morfología de los recubrimientos de V_2O_5 -XSi.

En la Figura 67 (a), (b), (c), (d), (e) y (f) se presenta la morfología de los recubrimientos mencionados anteriormente:

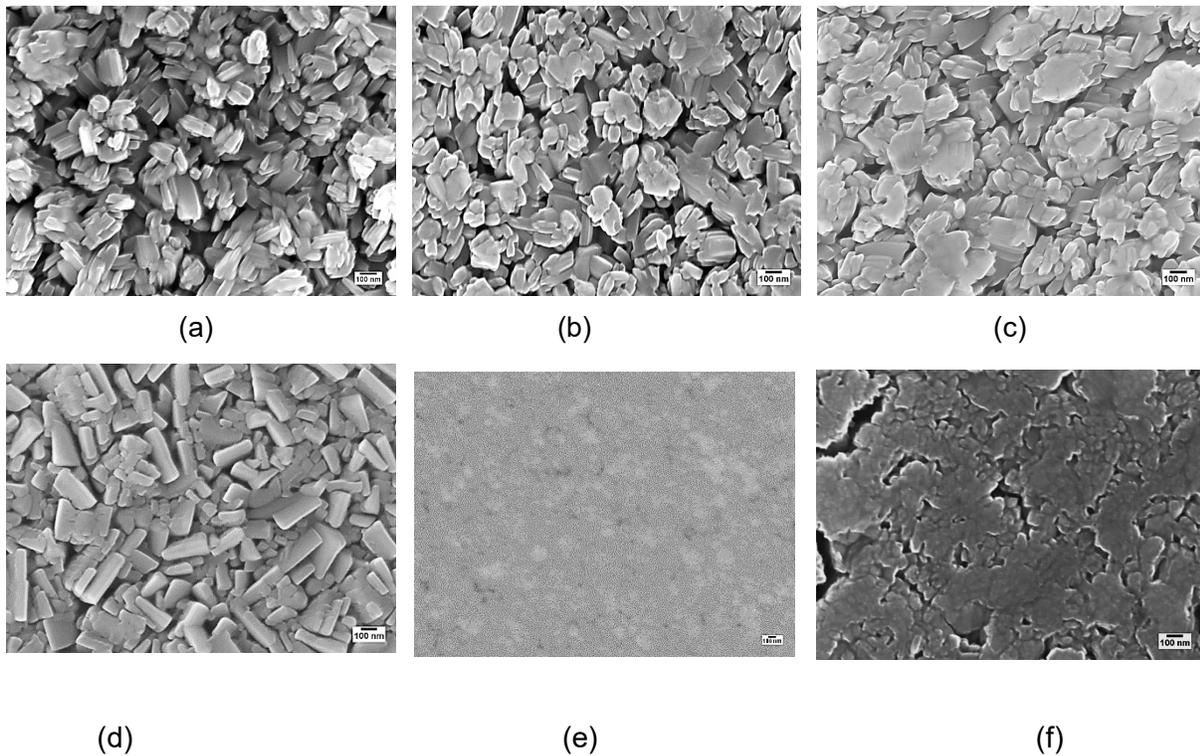


Figura 67. Morfología superficial de (a) V_2O_5 -0Si, (b) V_2O_5 -25Si, (c) V_2O_5 -50Si, (d) V_2O_5 -75Si, (e) V_2O_5 -100Si y (f) V_2O_5 -200Si sobre Acero D2.

En la Figura 68 se observa que la morfología de las muestras depositadas a $PASi < 75W$ las cuales son muy similares con cristales elongados formando racimos. Para la muestra V_2O_5 -75W se observan cristales rectangulares mucho más conformados que los anteriores. Recordando que esta es la muestra donde ya se logra medir una incorporación significativa de Si (1.9 at%) y que XRD indicó un cambio de orientación preferencial hacia el plano (001), además de un aumento en la intensidad de la señal, los resultados indican que la incorporación de Si

favorece la cristalinidad de las muestras. Sin embargo, a mayores concentraciones de Si (PASi > 75W), la morfología deja de parecer cristales y se observan glóbulos conformados de la aglomeración de granos nanométricos, un poco similar a lo observado para los recubrimientos de Nb₂O₅-XSi.

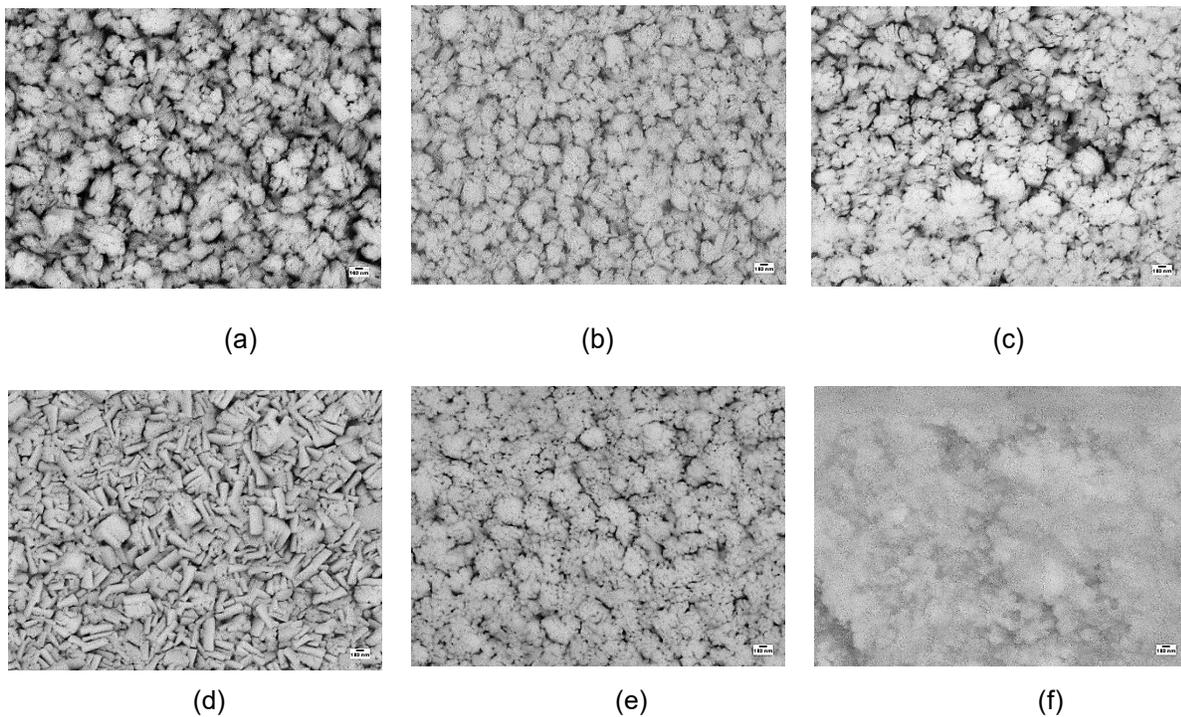


Figura 68. Morfología superficial en LBE (a) V₂O₅-0Si, (b) V₂O₅-25Si, (c) V₂O₅-50Si, (d) V₂O₅-75Si, (e) V₂O₅-100Si y (f) V₂O₅-200Si sobre Acero D2.

Un cambio similar en la morfología se observa con las imágenes de electrones retrodispersados, las cuales fueron adquiridas para observar si había segregados micrométricos con composiciones diferentes. No se observaron segregados con composición diferente, pero sí poros que se forman entre los cristales o aglomerados de cristales. La muestra depositada a 200 W, ya no muestra ninguna estructura cristalina, así como tampoco se distingue los poros.

6.5.3 Resumen

Los cambios morfológicos de ambas muestras, al igual que los patrones de difracción de rayos-X (Figura 65 y Figura 67), indican que las primeras 3-4 muestras (PASi < 50 W) de ambas series son siempre muy similares, lo que va de acuerdo con el resultado de la composición, que nos indica que a esas potencias, la incorporación de Si es nula o mínima. Al contrario, alrededor de la PASi de 75 W se puede observar un cambio en la morfología, más evidente para las muestras V₂O₅-XSi.

6.6 NANOINDENTACIÓN

La nanodureza de las películas se obtuvo mediante la técnica de nanoindentación; se realizaron 3 mediciones con diferentes cargas aplicadas al recubrimiento y eligiendo la carga óptima para no pasar de la regla del 10% del tamaño del recubrimiento, ya que esto pudiese presentar la influencia del sustrato en la dureza de las condiciones de Nb₂O₅-XSi y V₂O₅-XSi [128].

Los valores de dureza fueron obtenidos mediante los cálculos realizados con el modelo de Oliver-Pharr [128] y se presentan a continuación para cada recubrimiento.

6.6.1 Recubrimientos de Nb₂O₅-XSi

En la Figura 69 se presentan los promedios de los valores obtenidos para cada condición estudiada en los recubrimientos de Nb₂O₅-XSi.

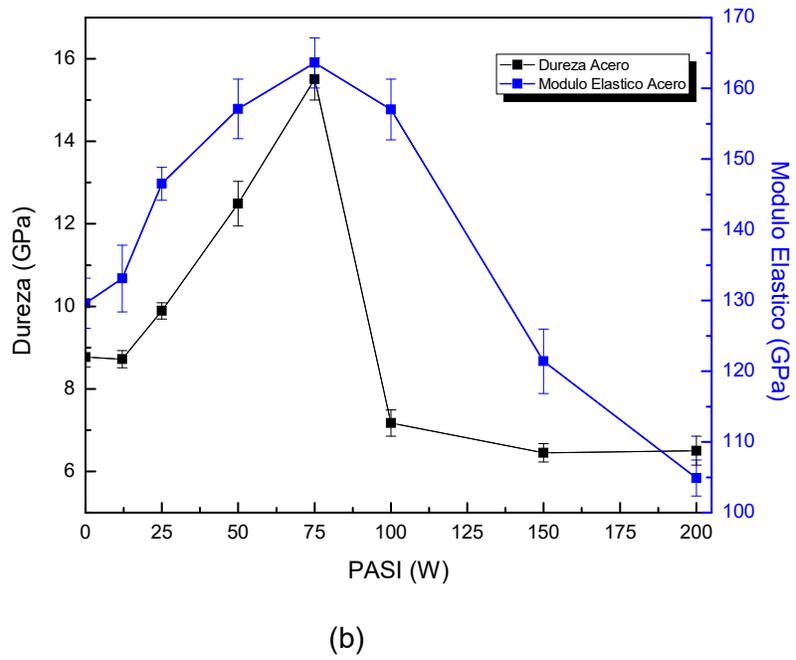
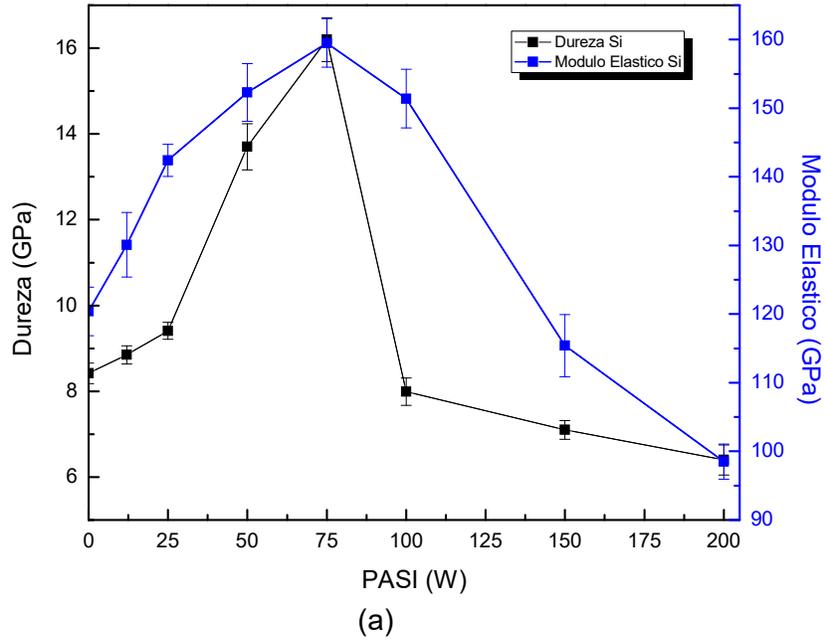


Figura 69. Dureza de las diferentes condiciones de Nb₂O₅-XSi sobre (a) Silicio y (b) Acero D2.

En la Figura 69 se observa el incremento de la dureza (H) y el módulo de elasticidad (E) al incrementar la potencia aplicado al blanco de Silicio hasta potencias de 75 W (Si 2.56 at%) y un decremento de ambos a partir de esta potencia hasta valores menores a los reportados para el T-Nb₂O₅ (entre 8 y 9 GPa). El estudio fue realizado tanto en sustratos de Silicio como en Aceros D2 y con ello se corroboró que la tendencia en ambos sustratos era similar y que el sustrato no producía una influencia sobre la dureza y el modulo elástico del recubrimiento de todas las condiciones de Nb₂O₅-XSi; al finalizar las mediciones se procedió a realizar un tratamiento térmico a las 3 condiciones con mayor dureza (50, 75 y 100W), este tratamiento fue a 1000°C durante 2 horas y después de enfriar se realizó la medición de la nanoindentación resultando en la obtención de valores de dureza similares a los obtenidos durante los primeros ensayos de dureza (15.2 GPa, 16.7 GPa y 14.8 GPa respectivamente); con esta información se pudo corroborar que a temperaturas de trabajo la dureza del material se mantiene.

Al conocer el tamaño de grano de los recubrimientos y las durezas obtenidas se realizó el estudio del mecanismo de endurecimiento por reducción del tamaño de grano e incremento de dureza (Efecto Hall-Petch) [61, 62].

En la Figura 70 se presenta la gráfica de Hall-Petch [61, 62] para los recubrimientos de Nb₂O₅-XSi hasta la potencia de 75 W donde el material era cristalino como se observó en el MEB de las condiciones estudiadas. La Figura 70 presenta la relación que se predijo por Hall-Petch [61, 62] que al disminuir el tamaño de grano de un material este aumentaría su dureza por el mecanismo de endurecimiento de restricción de la movilidad de las dislocaciones que se presentan en el grano; y de igual forma se llegó a un valor predicho por los trabajos de Hall-Petch [61, 62] donde el valor mínimo para que no se presente el efecto de roce o movimiento entre bordes de grano es de 10 nm. Aunque no esté reflejado en la Figura 70 al decaer el tamaño de

grano a valores menores a los 10 nm la dureza reportada empezó a decaer hasta valores iniciales del Nb₂O₅.

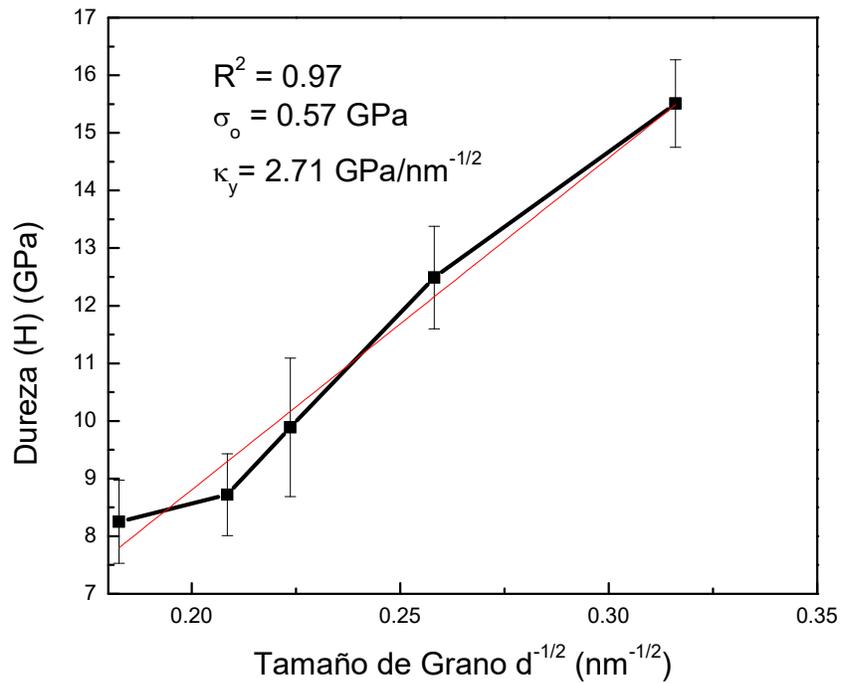


Figura 70. Efecto Hall-Petch del Nb₂O₅-0Si al Nb₂O₅-75Si sobre Acero D2.

6.6.2 Recubrimientos de V₂O₅-XSi

En la Figura 71 se presentan los promedios de los valores obtenidos, para dureza y módulo elástico reducido, para cada condición estudiada en los recubrimientos de V₂O₅-XSi.

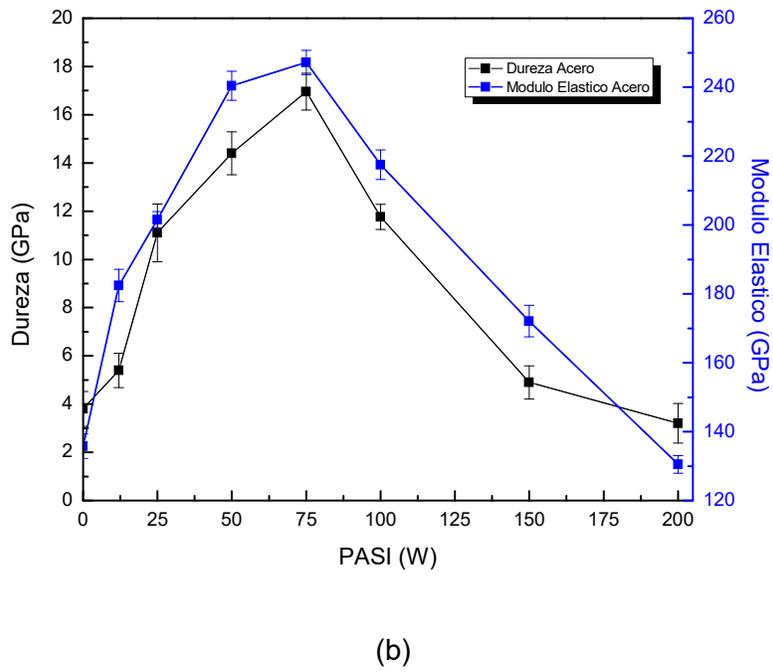
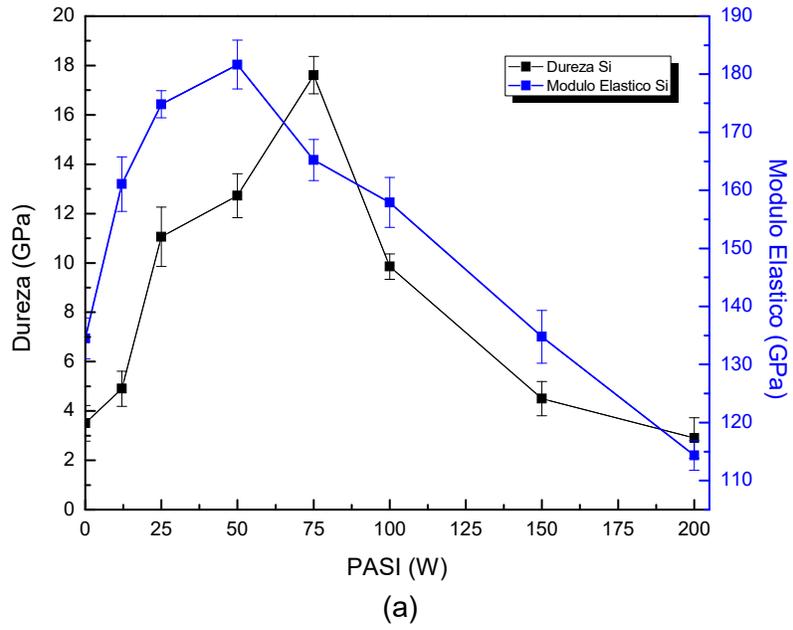


Figura 71. Dureza de las diferentes condiciones de V_2O_5 -XSi sobre (a) Silicio y (b) Acero D2.

En la Figura 71 se observa el incremento de la dureza (H) y modulo elástico (E) de la fase α - V_2O_5 al incrementar la potencia aplicada al blanco de Si hasta valores de 75 W (Si 2 %at) pero al incrementar la potencia aplicada al Silicio a valores mayores de 75 W estas propiedades decaen a durezas menores a las reportadas para la fase α - V_2O_5 (entre 3 y 4 GPa) y de modulo elástico (140 GPa); al finalizar las mediciones se procedió a realizar un tratamiento térmico a las 3 condiciones con mayor dureza (50, 75 y 100W), este tratamiento fue a 1000°C durante 2 horas y después de enfriar se realizó la medición de la nanoindentación resultando en la obtención de valores de dureza similares a los obtenidos durante los primeros ensayos de dureza (17.1 GPa, 18.8 GPa y 14.2 GPa respectivamente); con esta información se pudo corroborar que a temperaturas de trabajo la dureza del material se mantiene.

Al igual que en el caso de Nb_2O_5 -XSi, al conocer el tamaño de grano de las fases de V_2O_5 -XSi se pudo obtener la relación de Hall-Petch [61, 62] para las condiciones estudiadas. Esta relación se presenta en la Figura 72 donde se presenta la dureza vs el inverso de la raíz del tamaño de grano.

Para el caso del V_2O_5 -XSi, como se observa en la Figura 72, se presenta la relación de Hall-Petch [61, 62] en el incremento de la dureza (H) al decrecer el tamaño de grano pero también se observa el efecto Hall-Petch inverso [68] donde se ha llegado a un límite de la reducción del tamaño de grano para incrementar la dureza del material. A diferencia del caso del Nb_2O_5 donde no se pudo determinar el tamaño de grano para los recubrimientos mayores a 75W, en V_2O_5 se pudo observar el efecto de roce entre los bordes de grano y con ello la disminución de la dureza (Efecto Hall-Petch Inverso) [68].

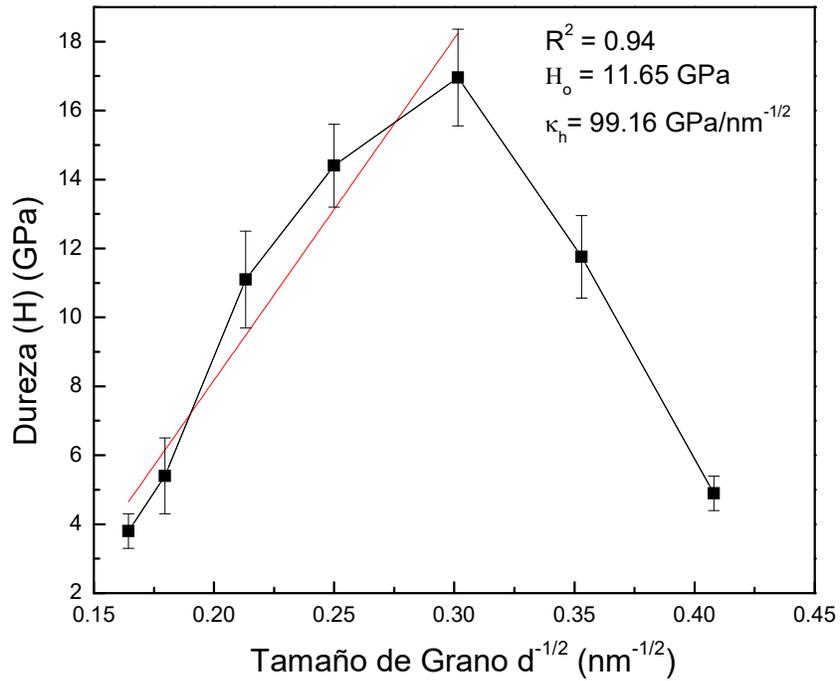


Figura 72. Efecto Hall-Petch y Efecto de Hall-Petch Inverso del $\text{V}_2\text{O}_5\text{-0Si}$ al $\text{V}_2\text{O}_5\text{-150Si}$ sobre Acero D2.

6.6.2.1 Resumen

Los resultados de dureza y modulo elástico indican que hay un aumento de ambos parámetros al aumentar la potencia aplicada al blanco de Si, hecho que puede explicarse en términos del decremento del tamaño de dominio cristalino, como lo muestra la figura xxx, que muestra que para ambos óxido se cumple la relación de Hall-Petch (disminución del tamaño de grano hasta 10 nm aproximadamente se obtuvo los mejores valores de dureza) y para el caso de V_2O_5 se observó incluso la relación de Hall-Petch [61, 62] inverso que al ser relacionado con los estudios de Hall [61] y Petch [62] se demuestra que existe un tamaño de grano crítico antes de que las propiedades mecánicas decaigan.

Las muestras que corresponden a la mayor dureza para ambos óxidos fueron las depositadas a 75W, donde además de obtener un grano cristalino de tamaño 11 nm y 10 nm para Nb₂O₅-75W y V₂O₅-75W respectivamente; se tiene la certeza de que el silicio había sido incorporado con porcentajes de 2.5 y 2 at% para el T-Nb₂O₅ y el α- V₂O₅, respectivamente. Sin embargo, al incorporar mayor porcentaje de silicio, la dureza y el modulo elástico disminuyen, mientras el tamaño de grano continua disminuyendo.

6.7 PROPIEDADES FUNCIONALES

Dado que el objetivo principal del trabajo es determinar el efecto de adicionar Si durante el depósito en las propiedades estructurales, mecánicas y tribológicas de recubrimientos de óxidos matriz; V₂O₅ y el Nb₂O₅, a partir de este punto se presentaran solo los resultados de las muestras correspondientes a PASi de 0, 75 y 200W. Es decir, se comparará el óxido metálico, con la muestra compuesta (óxido cristalino: Si) que produce la mayor dureza y la muestra donde ya se pierde la estructura del óxido metálico debido a la mayor incorporación de Si; condiciones de depósito y composiciones resumidas en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de depósito (potencia aplicada al blanco de Si) y porcentaje atómico de Si de las muestras a estudiar sus propiedades funcionales.

PASi	0 W	75 W	200 W
Nb₂O₅-XSi	0 At% Si	2.5 At% Si	5.3 At% Si
V₂O₅-XSi	0 At% Si	2.0 At% Si	19.4 At% Si

6.8 ADHERENCIA (PRUEBAS DE SCRATCH)

Las pruebas de adherencia fueron realizadas para conocer la adherencia y cargas críticas (L_{c_x}) de cada uno de los recubrimientos estudiados en este trabajo.

6.8.1 Recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi

En los recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi se realizaron estudios de adherencia para determinar las condiciones necesarias para realizar los estudios de coeficiente de fricción y desgaste. Estas condiciones son necesarias para evitar el agrietamiento o delaminación de los recubrimientos durante los diferentes ensayos.

En la Figura 73 se presentan ejemplos de las condiciones de 0, 75 y 200 W respectivamente, que fueron obtenidas durante la medición de adherencia.

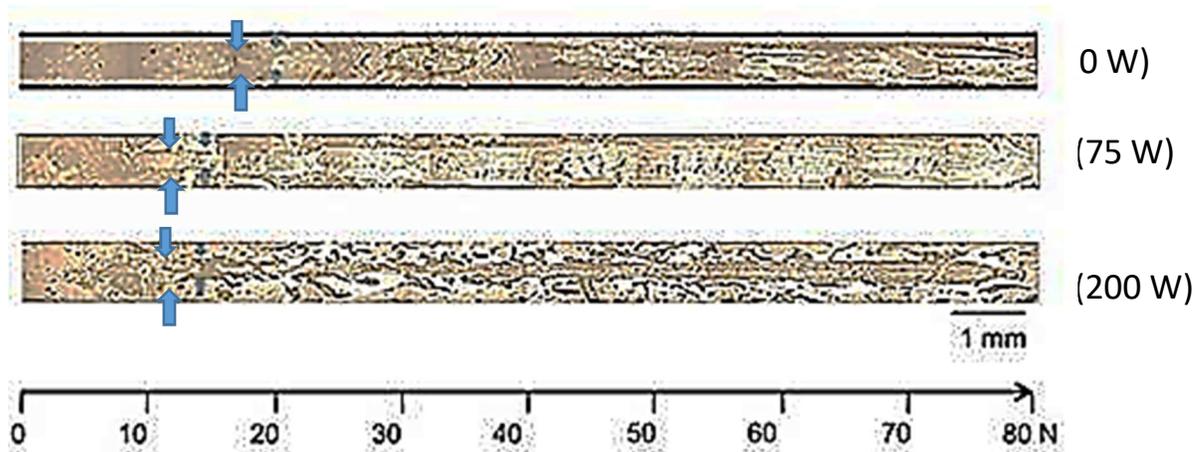


Figura 73. Pruebas de Adherencia para 0W, 75W y 200W en los recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi sobre Aceros D2. Las flechas indican la posición de la carga crítica L_{c1} .

En la Figura 73 se observa las pruebas realizadas a las muestras con diferentes condiciones y se denotan con flechas las zonas con la primera carga crítica o falla de la adherencia de los recubrimientos.

Las fallas observadas en la primera carga crítica (Lc_1) varían con respecto a la muestra estudiada; estas fallas van desde agrietamientos longitudinales (0W) hasta desprendimientos a lo largo de la huella de scratch por cohesión de forma interfacial (200W).

En la Figura 74 se presentan las diferentes cargas críticas (Lc_x) para cada una de las muestras estudiadas para los recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi.

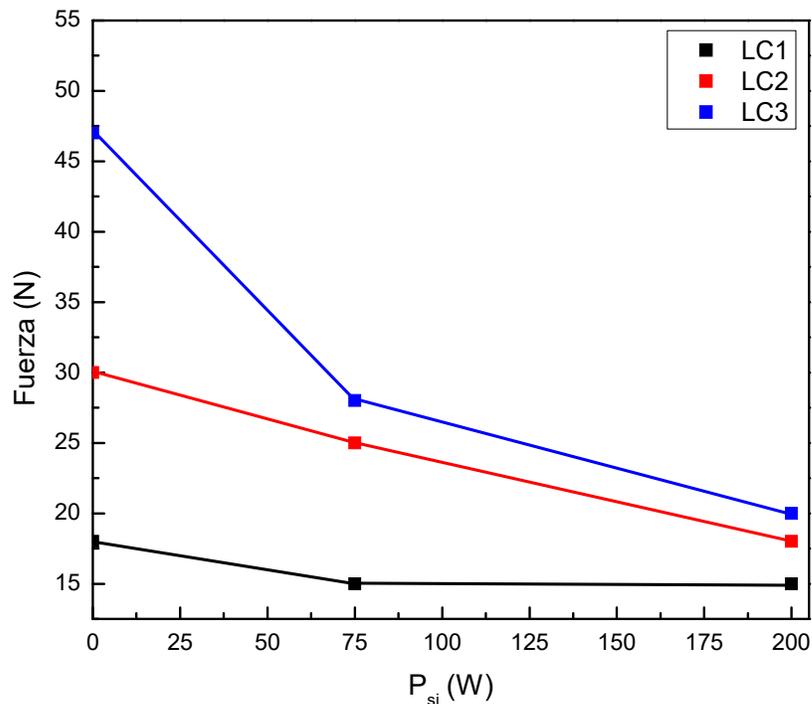


Figura 74. Cargas críticas Lc_1 , Lc_2 y Lc_3 obtenidas para los recubrimientos de Nb_2O_5 -XSi sobre Aceros D2.

Para las diferentes cargas críticas se observa valores bajos para las diferentes muestras realizadas teniendo así una tendencia a la falla a cargas mayores de 10N es por ello que se

procedió a realizar los estudios de coeficiente de fricción y de desgaste a una carga de 1N para evitar las fallas del recubrimiento.

6.8.2 Recubrimientos de V_2O_5 -XSi

Se procedió a realizar los estudios necesarios para conocer fallas, cargas críticas en los recubrimientos de V_2O_5 -XSi de igual forma como fueron estudiadas las muestras de Nb_2O_5 -XSi.

En la Figura 75 se presentan ejemplos de las huellas en las pruebas de adherencia en los recubrimientos de 0W, 75W y 200W respectivamente y con ello observas los tipos de fallas y cargas críticas en cada muestra.

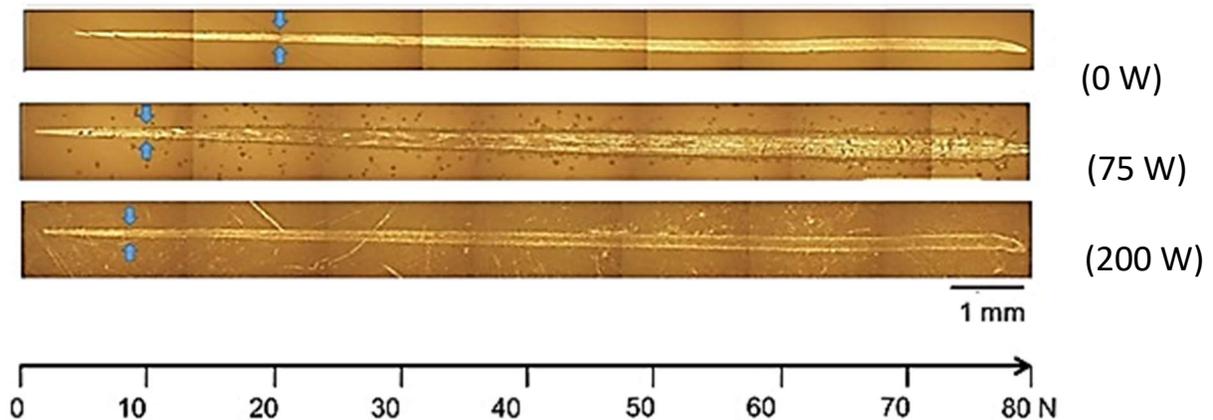


Figura 75. Pruebas de Adherencia para 0W, 75W y 200W en los recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Aceros D2. Las flechas indican la posición de la carga crítica L_{c1} .

Para el caso de los recubrimientos de V_2O_5 -XSi que se observan en la Figura 75, se presentan fallas en la carga crítica 1 (L_{c1}) que van de agrietamientos del tipo longitudinales en los bordes (0W) hasta grietas hertzianas del tipo de tensión (200W). Las fallas se presentan en diferentes cargas aplicadas pero teniendo en cuenta que la falla a menor carga está en 200W en valores de 8N.

Ahora en la Figura 76 se presentan las diferentes cargas críticas (L_{c_x}) obtenidas para las diferentes condiciones estudiadas en estos recubrimientos.

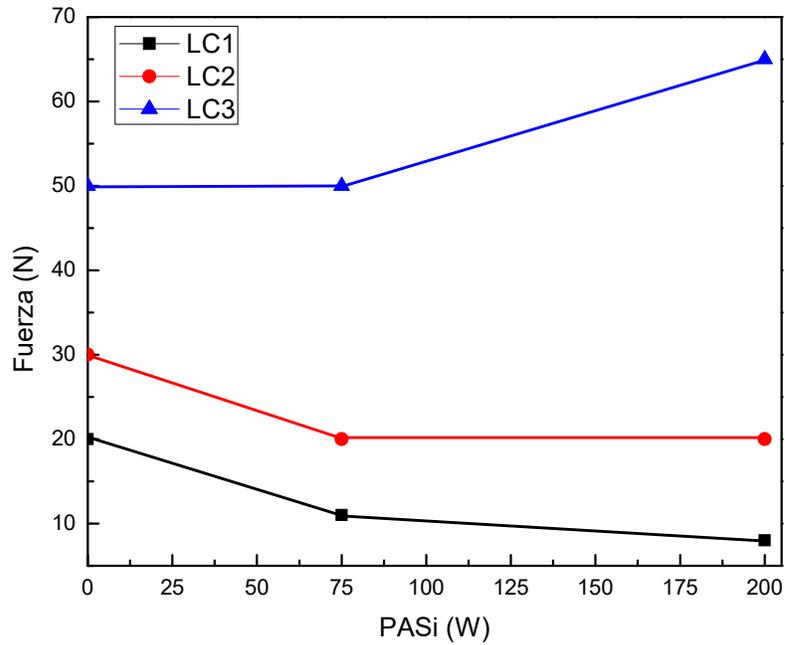


Figura 76. Cargas críticas L_{c1} , L_{c2} y L_{c3} obtenidas para los recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Aceros D2.

Al igual que en el caso del Nb_2O_5 -XSi, se observa valores bajos para las diferentes muestras realizadas teniendo así una tendencia a la falla a cargas mayores de 8N pero teniendo mayor resistencia antes de la falla catastrófica (L_{c3}); es por ello que se procedió a realizar los estudios de coeficiente de fricción y de desgaste a una carga de 1N para evitar las fallas del recubrimiento.

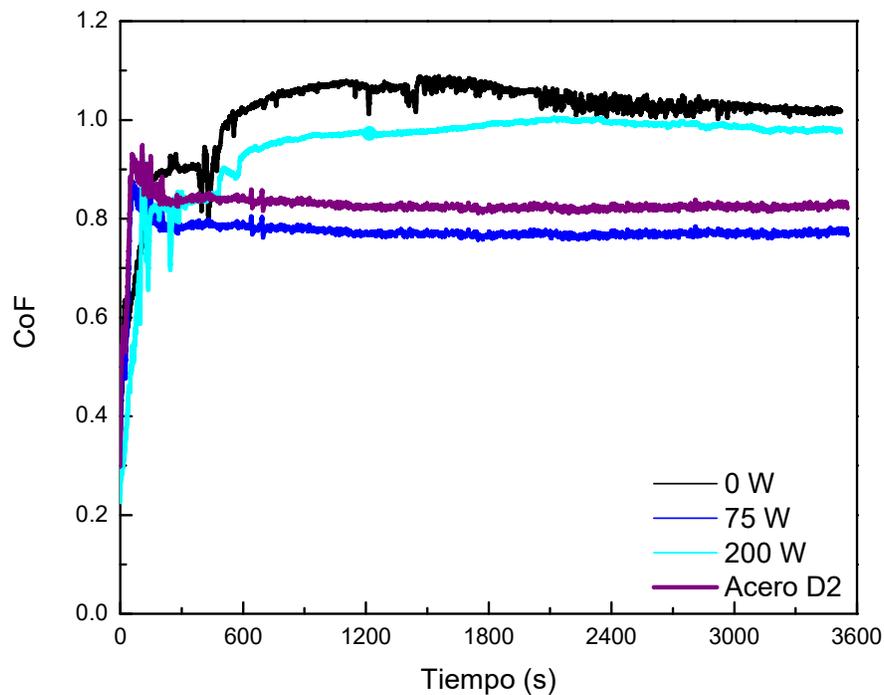
6.9 COEFICIENTE DE FRICCIÓN Y DESGASTE

Al estudiar y caracterizar las diferentes condiciones de Nb_2O_5 -XSi y V_2O_5 -XSi se procedió a realizar la caracterización del coeficiente de fricción (CoF) y desgaste.

Los estudios de CoF y desgaste se realizaron a diferentes temperaturas (25, 300 y 600°C) para conocer su respuesta ante estas condiciones y si la propuesta del Dr. Erdemir[18] es válida para otros óxidos como el Nb₂O₅.

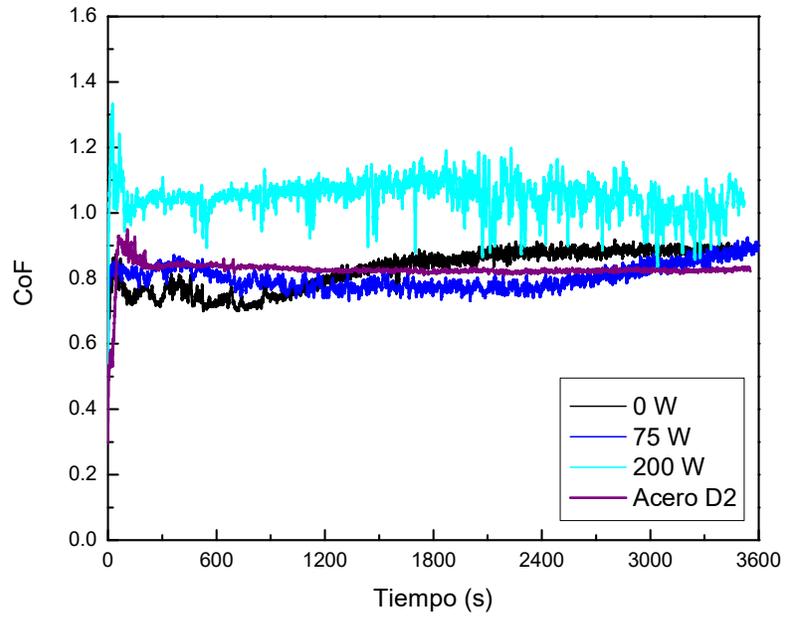
6.9.1 Recubrimientos de Nb₂O₅-XSi

En la Figura 77 (a), (b) y (c) se presentan las gráficas de coeficiente de fricción para las temperaturas de 25°C, 300°C y 600°C respectivamente para las muestras más representativas (0, 75 y 200W) de las condiciones de Nb₂O₅-XSi.

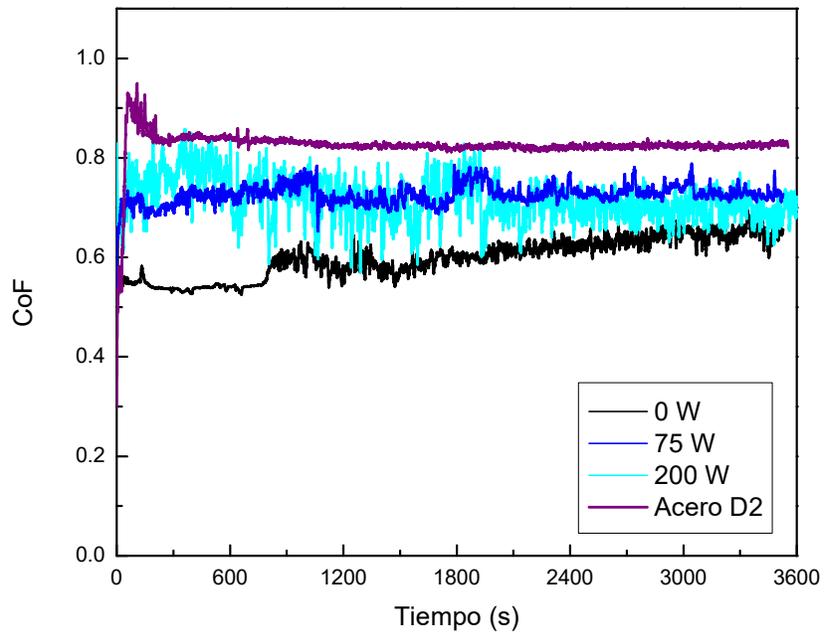


(a)

Figura 77. Coeficientes de Fricción a (a) 25°C, (b) 300°C y (c) 600°C obtenidas para las condiciones 0, 75, 200W en recubrimientos de Nb₂O₅-XSi sobre Aceros D2 (continúa en la siguiente página).



(b)



(c)

Figura 77. Coeficiente de Fricción a (a) 25°C, (b) 300°C y (c) 600°C obtenidas para las condiciones 0, 75, 200W en recubrimientos de Nb₂O₅-XSi sobre Aceros D2 (Cont.).

En la Figura 77 se observa el cambio de CoF a través de las diferentes muestras y su reducción y estabilización a medida que la temperatura se incrementa hasta los 600°C. Para observar de mejor forma el cambio de CoF a través de las muestras y temperaturas estudiadas se presentan en la Figura 78 los valores promedio obtenidos después de 100 metros o 2000 segundos.

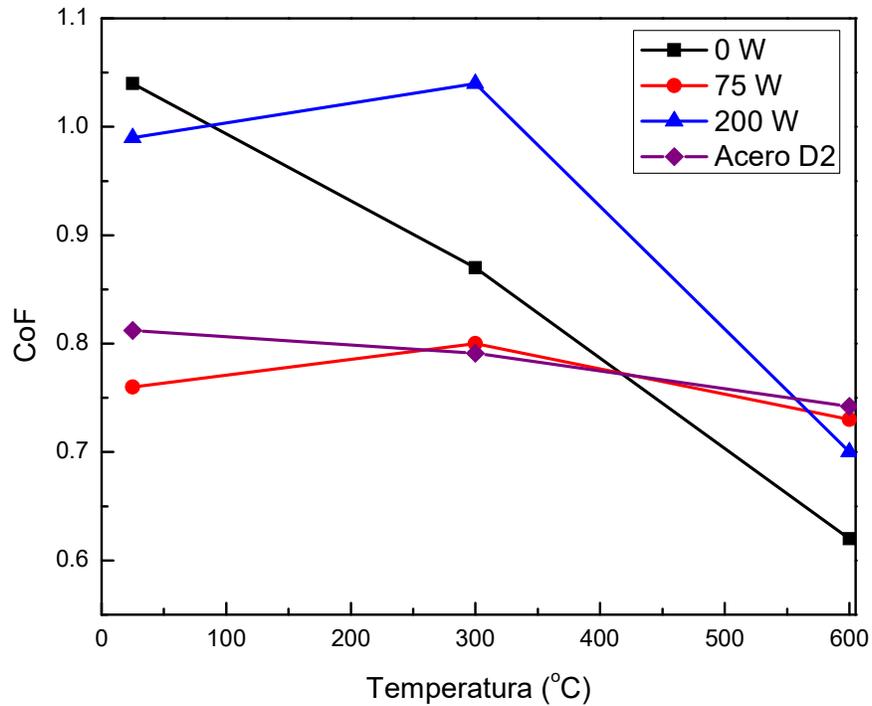


Figura 78. Valores de Coeficiente de Fricción para las condiciones 0, 75, 200W a 25°C, 300°C y 600°C obtenidas en recubrimientos de Nb₂O₅-XSi sobre Aceros D2.

La tendencia que presenta la Figura 78 es un decaimiento del CoF a medida que la temperatura de trabajo aumenta para cada una de las condiciones estudiadas

De igual forma se estudió el desgaste de cada muestra ensayada a cada una de las temperaturas de trabajo; En la Figura 79 se presentan las huellas obtenidas para cada condición y temperatura estudiada.

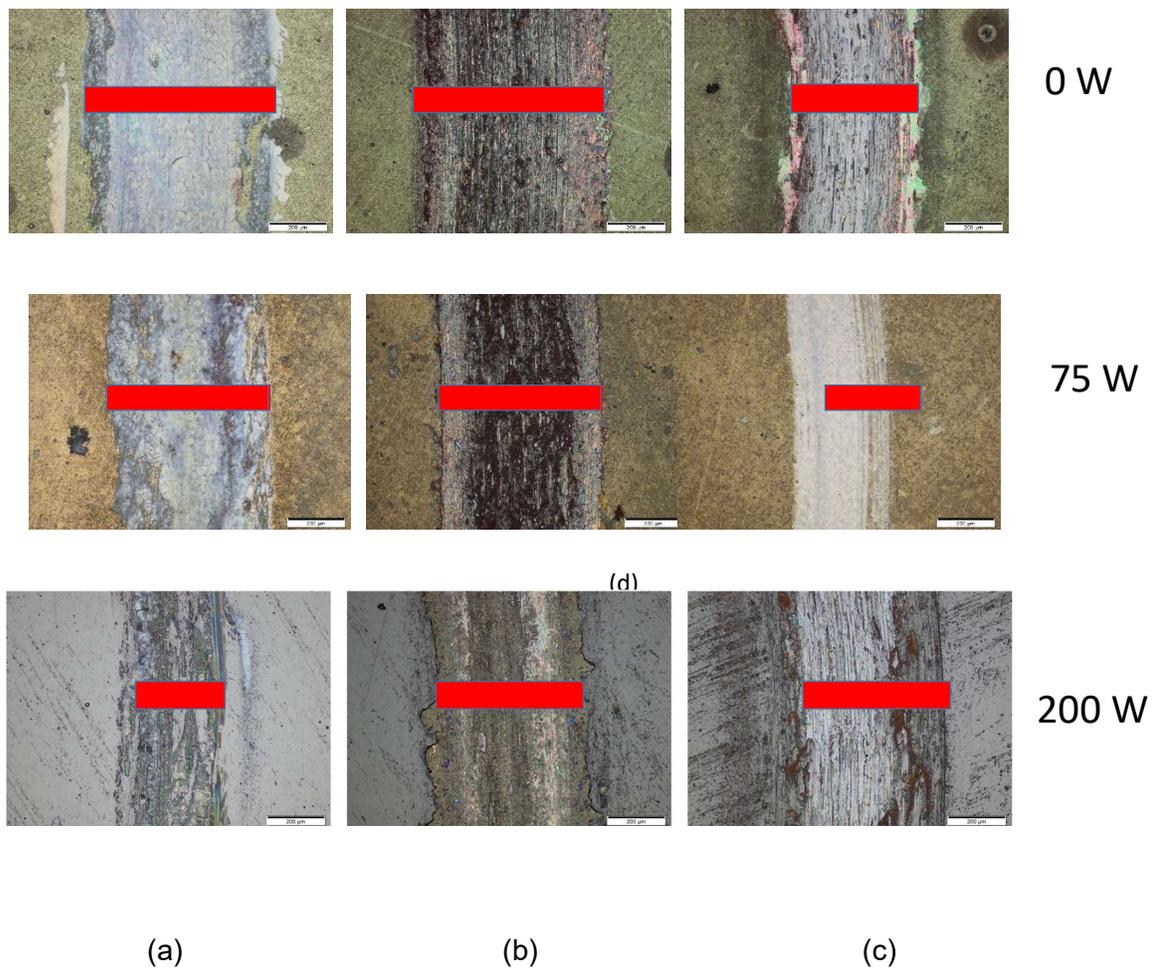
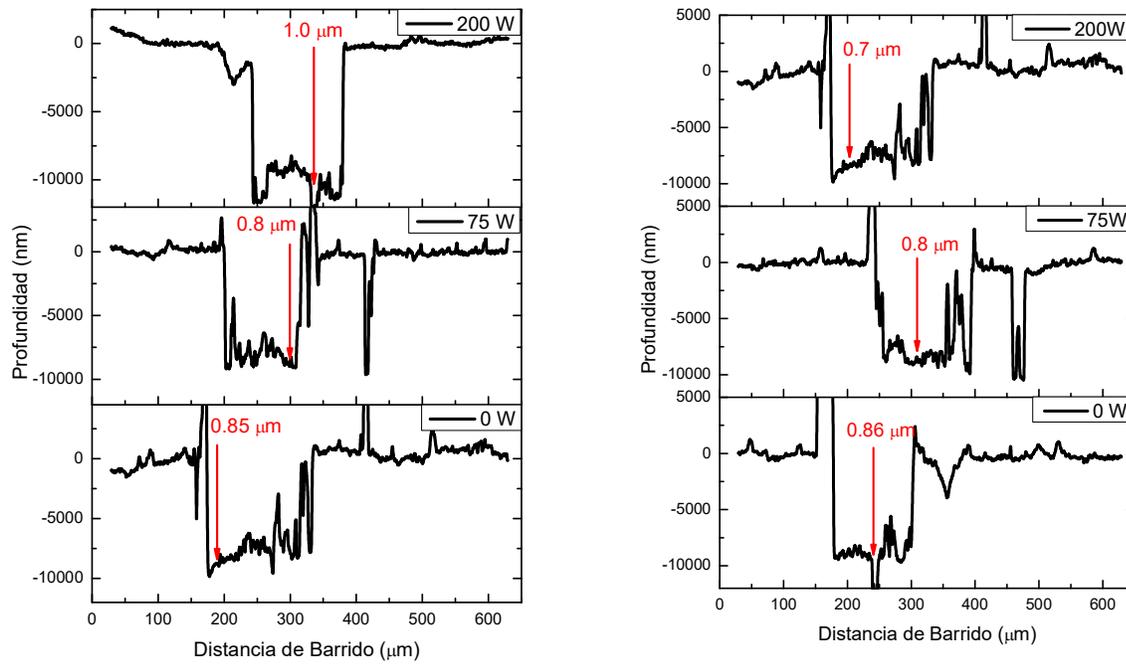


Figura 79. Huellas de Desgaste para las condiciones 0, 75, 200W a (a) 25°C, (b) 300°C y (c) 600°C respectivamente, sobre Aceros D2.

En la Figura 79 se observa y se denota con un rectángulo el cambio del ancho de la huella de desgaste en el recubrimiento; En las huellas de 25°C se denota un cambio en el ancho de la huella a medida que la potencia aumenta la potencia aplicada al blanco de Si, en el caso de 300°C tiene un comportamiento similar al de 25°C, ahora en el caso de 600°C este presenta un comportamiento donde a 75 W presenta el menor ancho de la huella. También se observa que para el caso de 75 W y 600°C la resistencia al desgaste fue como una pulitura a la superficie. En los otros casos se presenta una huella uniforme sin agrietamientos o delaminación debido a la carga aplicada durante la caracterización.

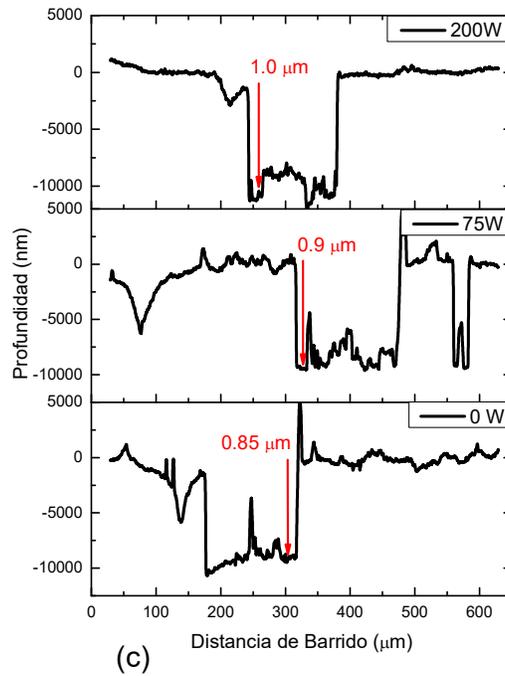
La profundidad de la huella fueron estudiadas para conocer si el recubrimiento resistió el ensayo o si el sustrato fue afectado durante la caracterización; al comparar el estudio realizado por Staia [144] y colaboradores en el estudio del acero D2 a 25, 300 y 600°C se terminó que el acero D2 tiene CoF a 0.9, 0.85 y 0.57, respectivamente y al comparar con los resultados obtenidos en este trabajo y mediante el análisis de la perfilometría de la huellas de desgaste, que se presentan en la Figura 80, se observa que no se llegó a remover el recubrimiento por completo para que se llegara al sustrato.

En la Figura 81 se presentan los coeficientes de desgaste (K) obtenidos para los recubrimientos estudiados; durante la prueba de pin on disk. El coeficiente de desgaste se obtiene mediante la Ecuación (13) ($W = \pi^2 \times R \times r^2$), donde r es la profundidad de la huella formado por la bola del ensayo, R es el radio del medio toroide formado por el ensayo y W es el volumen de desgaste o volumen removido de la muestra que fue ensayada por el pin on disk. La profundidad de la huella y el radio medio del toroide formado fueron medidos mediante el perfilómetro mecánico obteniendo así el volumen desgastado durante el ensayo con el tribómetro; el coeficiente (K) corresponde al volumen removido (mm³) contra la carga aplicada (N) y la distancia de la prueba (m).



(a)

(b)



(c)

Figura 80. Huellas de Desgaste para las condiciones de 0, 75 y 200 W de Nb₂O₅-XSi a (a) 25°C, (b) 300°C y (c) 600°C respectivamente, sobre Aceros D2.

Para el caso del coeficiente de desgaste (K) para cada una de las condiciones estudiadas; se observa el cambio de volumen desgastado durante el ensayo tribológico a diferentes temperaturas generando una tendencia de a mayor temperatura se produce un menor desgaste en el recubrimiento. Sin embargo, también puede observarse que la incorporación de Si no favorece la resistencia al desgaste; la muestra Nb₂O₅-75W, que presentaba una dureza 100% superior al Nb₂O₅, presenta desgastes ligeramente superiores a cualquier temperatura de evaluación. Mientras que la muestra de óxido amorfo con mayor contenido de Si y menor dureza, tiene un volumen removido y porcentaje superior al óxido cristalino; las mediciones del K del Acero D2 se realizaron en las muestras estudiadas y resultando en la los siguientes valores para la 25°C (K = 1.2e⁻⁴ mm³/N*m), 300°C (K = 2.5 e⁻⁴ mm³/N*m) y 600°C (K = 9.3e⁻⁴ mm³/N*m).

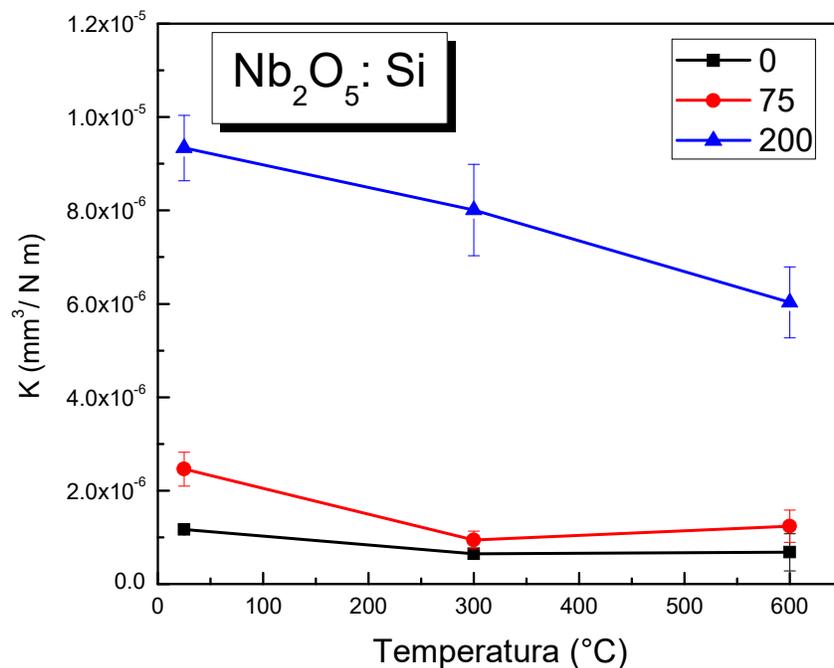
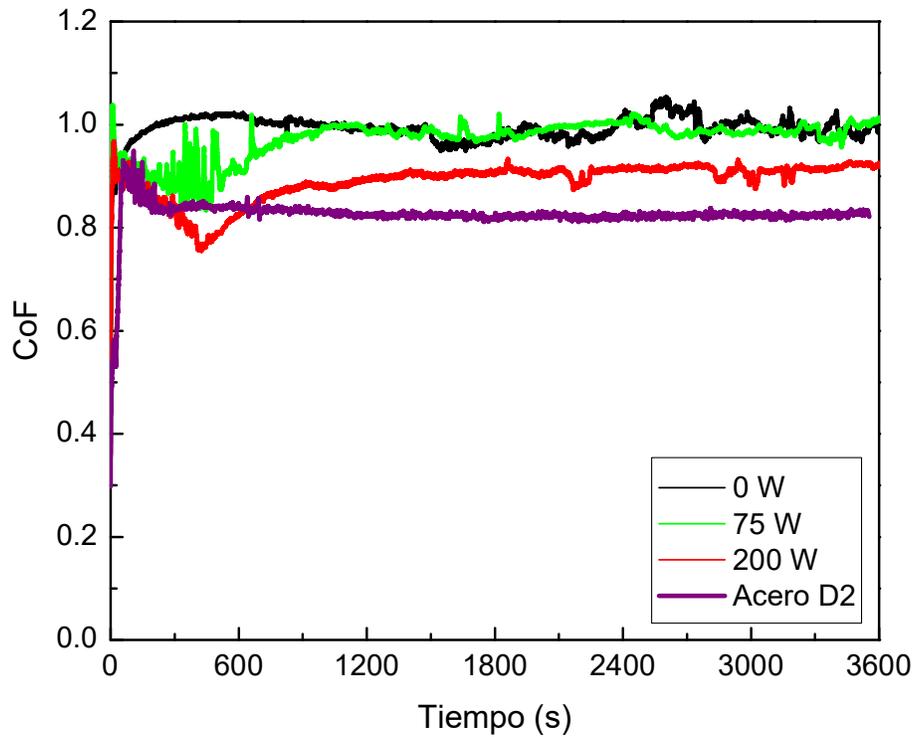


Figura 81. Coeficiente de Desgaste para las condiciones de 0, 75 y 200W de Nb₂O₅-XSi a 25°C, 300°C y 600°C respectivamente, sobre Aceros D2.

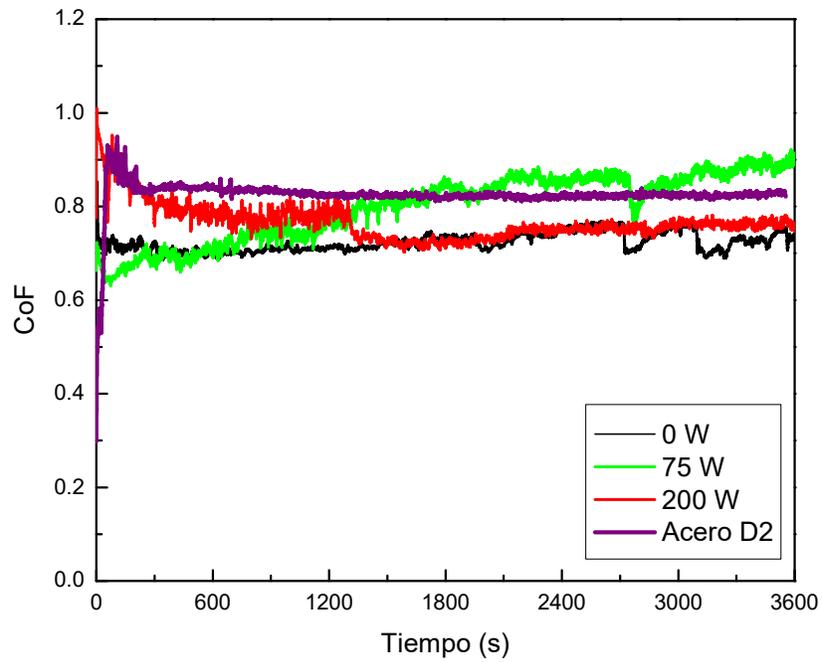
6.9.2 Recubrimientos de V_2O_5 -XSi

En la Figura 82 (a), (b) y (c) se presentan las gráficas de coeficiente de fricción para las temperaturas de 25°C, 300°C y 600°C respectivamente para las muestras más representativas (0, 75 y 200W) de las condiciones de V_2O_5 -XSi.

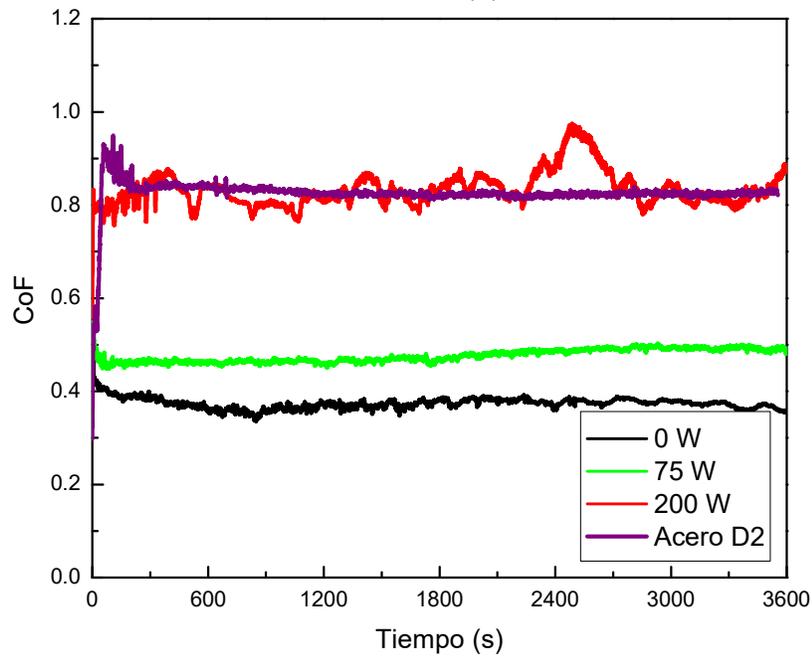


(a)

Figura 82. Coeficiente de Fricción a (a) 25°C, (b) 300°C y (c) 600°C obtenidas para las condiciones 0, 75, 200W en recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Aceros D2 (continúa en la siguiente página).



(b)



(c)

Figura 82. Coeficiente de Fricción a (a) 25°C, (b) 300°C y (c) 600°C obtenidas para las condiciones 0, 75, 200W en recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Aceros D2 (Cont.).

En la Figura 82 se observa el cambio de CoF a través de las diferentes muestras y su reducción y estabilización a medida que la temperatura se incrementa hasta los 600°C. Para observar de mejor forma el cambio de CoF a través de las muestras y temperaturas estudiadas se presenta a continuación la Figura 83 donde se grafican la potencia aplicada al blanco de Si vs la temperatura de trabajo.

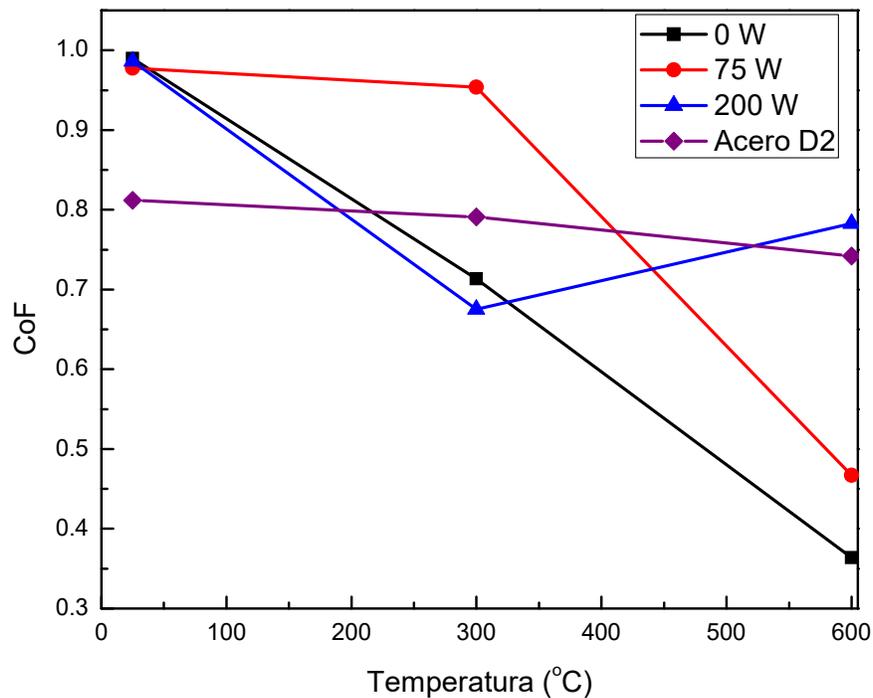


Figura 83. Valores de Coeficiente de Fricción para las condiciones 0, 75, 200W a 25°C, 300°C y 600°C obtenidas en recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Aceros D2.

La tendencia que presenta la Figura 83 es un decaimiento del CoF a medida que la temperatura de trabajo aumenta para cada una de las condiciones estudiadas; para las muestras con un porcentaje menor al 2.5% at. en Si se presenta una tendencia clara de disminución en el CoF pero para el caso de mayor porcentaje de Si presenta un incremento en el CoF (V_2O_5 -200Si).

De igual forma se estudió el desgaste de cada muestra ensayada a cada una de las temperaturas de trabajo; En la Figura 84 se presentan las huellas obtenidas para cada condición y temperatura estudiada.

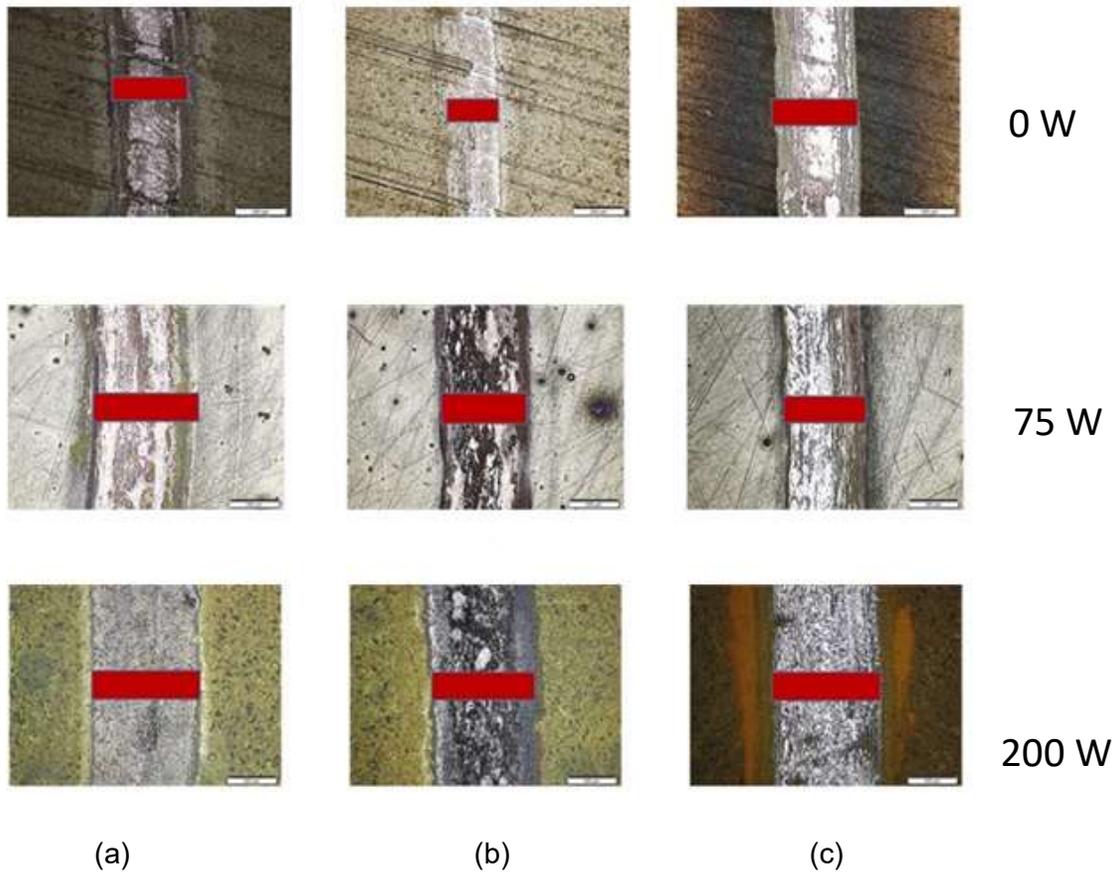


Figura 84. Huellas de Desgaste para las condiciones 0, 75, 200W a (a) 25°C, (b) 300°C y (c) 600°C respectivamente, en los recubrimientos de V_2O_5 -XSi sobre Aceros D2.

En la Figura 84 se observa y se denota con un rectángulo el cambio del tamaño de la huella de desgaste en el recubrimiento en las condiciones mencionadas anteriormente;

También se observa que para el caso de 75 W y 600°C la resistencia al desgaste fue como una pulitura a la superficie. En los otros casos se presenta una huella uniforme sin agrietamientos

o delaminación de debido a la carga aplicada durante la caracterización. Para todos los casos presentados se observa el crecimiento del ancho de la huella a medida que la potencia aplicada al Si aumenta; esto puede deberse al aumento de debris o elementos que funcionen como un tercer cuerpo y generen un mayor desgaste en los recubrimientos.

En la Figura 85 se presentan las perfilometrias de las huellas después de realizar las pruebas de pin on disk; estas huellas presentan una profundidad la cual es menor a la del recubrimiento (<1600 nm).

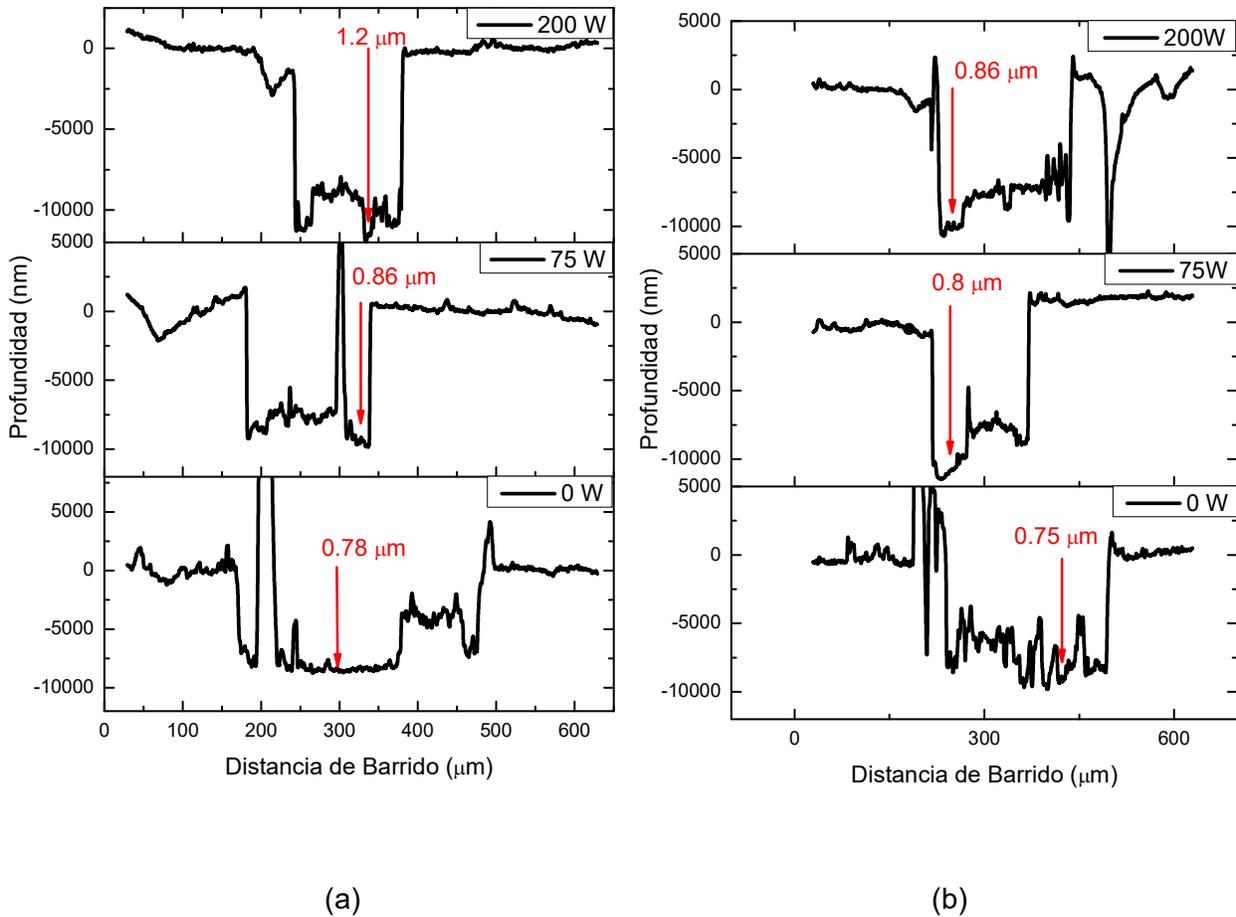
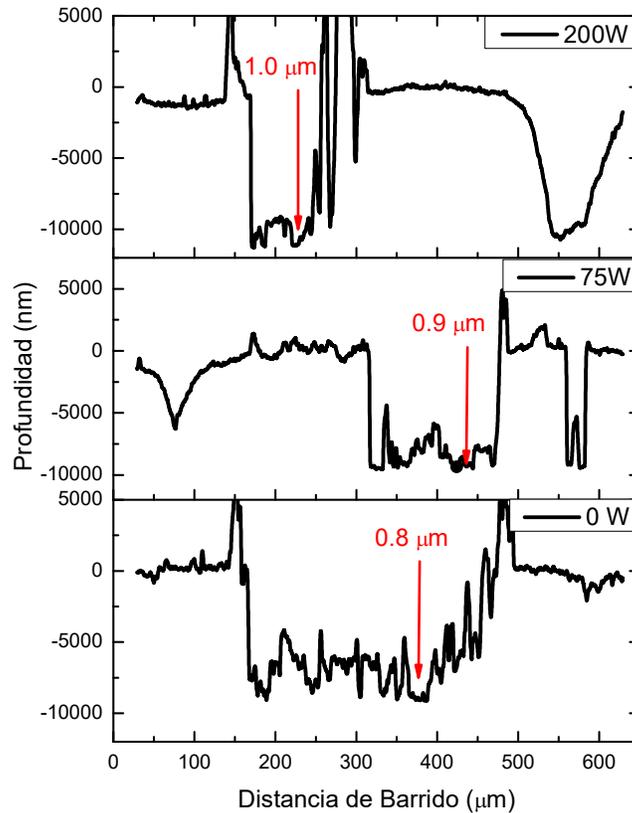


Figura 85. Huellas de Desgaste para las condiciones de 0, 75 y 200 W de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ a (a) 25°C, (b) 300°C y (c) 600°C respectivamente, sobre Aceros D2 (continúa en la siguiente página).



(c)

Figura 85. Huellas de Desgaste para las condiciones de 0, 75 y 200 W de V_2O_5 -XSi a (a) 25°C, (b) 300°C y (c) 600°C respectivamente, sobre Aceros D2 (Cont.).

En la Figura 86 se presenta el coeficiente de desgaste (K) durante la prueba de pin on disk; al igual que el caso del Nb_2O_5 -XSi y al comparar con Staia [144] y colaboradores, la profundidad de la huella fue estudiada para conocer si el recubrimiento resistió el ensayo o si el sustrato fue afectado durante la caracterización; lo que se observa para ambos casos (Nb_2O_5 -XSi y V_2O_5 -XSi) a medida que aumenta la potencia aplicada al blanco de Si o aumento del porcentaje atómico de Si en los recubrimientos la profundidad aumenta a una razón de 100 nm.

En la Figura 86 se presentan los valores de desgaste para cada una de las condiciones estudiadas; en esta gráfica se observa el cambio de volumen removido durante el ensayo de pin-on-disk a diferentes temperaturas, observándose que para las muestras sin Si y la de PAsi 200 W, hay una clara tendencia de disminución a medida que se aumenta la temperatura, mientras que la muestra de V_2O_5 -75 presenta un valor casi constante, el cual es ligeramente inferior que el V_2O_5 a las temperaturas de 25 y 300 °C.

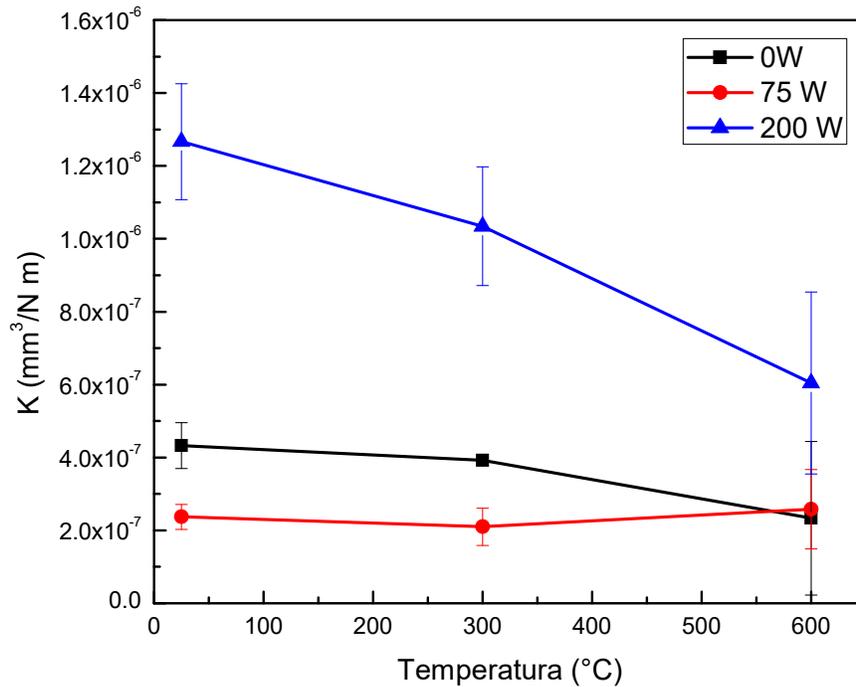


Figura 86. Volumen Desgastado para las condiciones las diferentes condiciones de V_2O_5 -XSi a 25°C, 300°C y 600°C respectivamente, sobre Aceros D2.

Resumen

Los resultados de adherencia, CoF y desgaste indican que la incorporación de Si en los óxidos bases (Nb_2O_5 y V_2O_5) en las potencias estudiadas (0, 75 y 200W) presentó una variación en potencias de 200 W; este hecho puede explicarse en términos de la incorporación del Si en la

matriz base. Para el caso de la adherencia, como se muestra en la Figura 74 y Figura 75, hubo un decremento de la carga crítica a medida que aumentaba el porcentaje de Si para ambos casos. Para el caso del CoF se observó un decrecimiento a medida que aumentaba la temperatura de estudios (de 0 a 600°C) excepto para el caso de V_2O_5 a 200 W como fue presentado en la Figura 83; en el caso de los óxidos de vanadio a diferentes potencias de Si tuvo un menor valor de CoF comparado con el óxido de niobio, esto pudo ser debido a que en el caso del V_2O_5 se trabajó a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión del óxido (630°C). Los resultados obtenidos para el caso del desgaste se observó un coeficiente de desgaste (K) en valores alrededor de 10-6 $mm^3/N*m$ y en comparación con el acero D2 se presentó una decrecimiento del desgaste de 3 a 4 órdenes de magnitud como se presentó en las Figura 81 y Figura 86 y al presentar las huellas por perfilometria para los casos estudiados después de los ensayos tribológicos se observó que hubo un incremento del material removido a medida que se incorporaba mayor porcentaje de Si independientemente de la temperatura de trabajo, este efecto se presentó para ambos óxidos bases; después de haber observado el tipo de huella generada después de los ensayos tribológicos y el coeficiente de fricción podemos decir que el mecanismo de desgaste para ambos recubrimientos es del tipo abrasivo de tres cuerpos, esto debido a la poca uniformidad en las huella generada durante los ensayos tribológicos.

7. DISCUSIONES

A continuación se discutirán de forma amplia los resultados obtenidos en la caracterización (DRX, MEB, EDS, Nanoindentación, Scratch y CoF) de los recubrimientos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$.

7.1 ESTRUCTURA CRISTALINA Y MORFOLOGÍA EN RECUBRIMIENTOS DE $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ Y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$

7.1.1 Estructura Cristalina, Análisis Químico y Morfología

El estudio realizado para las estructuras cristalinas obtenidas para los casos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ presentó una estructura ortorrómbica con una orientación preferencial en (180) entre las condiciones de 0W y 75W (0 y 2.5% at. de Si) aplicados al blando de silicio durante el co-depósito y haciéndose amorfa cuando la potencia aplicada fue mayor a 100W (>3.25% at. de Si), estos valores se presentan en las Figura 46, Figura 47, Figura 56.

Para el caso del $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ presentó una estructura cristalina del tipo ortorrómbico con una orientación preferencial en (200) pero que cambio en la condición de 2.5 at. % a (100) debido a la incorporación de la segunda fase de Si; después de esta condición se observa otros cambios en las orientaciones preferenciales y en el ancho de los picos, indicando que el tamaño de grano sigue disminuyendo, pero a pesar de tener más Si (hasta 19.3 at%) que el máximo obtenido para las muestras de V_2O_5 se mantuvo la estructura ortorrómbica; esto se puede observar en la Figura 58, Figura 62 y Figura 64.

Desde el análisis de DRX no se observa la presencia de fases cristalinas asociadas al Si, además no fue posible hacer un análisis de corrimientos en los picos de difracción o cambios en su parámetro de red, debido al ensanchamiento de los mismos al agregar el Si, de modo que no

se tiene información de si el Si pudo introducirse a la estructura del óxido o no. Sin embargo el XPS indicó que el silicio incorporado en las muestras estaba enlazado con oxígeno, lo que nos sugiere que el óxido de silicio se encuentra segregado en las fronteras de grano o sitios intergranulares. Aunque hay que remarcar que la muestra de V_2O_5 -XSi con PASi mayores a 150 W indican la presencia de Si elemental por espectroscopia Raman, lo cual no se corroboró con los datos de XPS.

La concentración de Si en las muestras solo puede asegurarse a partir de los 50 W, que es donde el XPS indicó un cierto porcentaje agregado, a potencias menores ninguna de las técnicas utilizadas detectó Si incorporado. Sin embargo, desde los 12 W aplicados al blanco de Si, se puede observar una tendencia de disminución en el tamaño del dominio cristalino para ambos óxidos. Este decremento, sin la posible incorporación de Si, quizás es consecuencia de las modificaciones inducidas en el plasma al activar el segundo magnetrón. Un aumento de potencia aplicada al plasma, indicaría que se pueden tener más iones de Ar bombardeando al blanco metálico (V o Nb) y en consecuencia mayor erosión, es decir, la tasa de depósito aumenta, hecho que se observó para ambos óxidos.

Una mayor tasa de depósito impide la movilidad de los átomos que llegan al sustrato obligando a la creación de nuevos núcleos cristalinos, en lugar de que los núcleos previamente formados fueran creciendo, este proceso explicaría la disminución en el tamaño de dominio cristalino. Una vez incorporado el silicio a la muestra, si en efecto este se encuentra segregado hacia las fronteras, impediría a su vez el crecimiento de los cristales. La reducción del tamaño de grano debido a una segunda fase segregada ha sido observada para los nitruros metálicos con adiciones de Si [9, 73] y en ambos casos el estudio de la reducción del tamaño de grano fue determinado por el método de Scherrer [97].

Para las muestras de Nb₂O₅-XSi, el efecto del Si es mucho más crítico y pierde el orden de largo alcance a concentraciones de Si de 3.25 at. % (Figura 56 y Figura 58), sin que se observe formación de óxidos ternarios (Nb_xSi_yO_z), aunque de acuerdo al resultado de espectroscopía Raman, el Nb mantiene los enlaces a corto alcance con los oxígenos que lo rodean. El cambio drástico en la estructura es evidente por los micrográficas del SEM, que indican que a PASi de 100 W hacia arriba, la morfología y no muestra las facetas de los cristales de Nb₂O₅, sino aglomerados amorfos.

En el caso de las muestras de V₂O₅ con Si, los picos de DRX se mantienen aún a PASi de 200 W, pero mucho más ensanchados debido a la reducción del tamaño cristalino. Raman indica que el orden se mantiene aún entre las capas que conforman al V₂O₅, ya que una de sus señales (146 cm⁻¹) [145] es representativa de dicha distancia interplanar; sin embargo, en el SEM, las muestras cambian su morfología a partir de 100 W. La morfología observada es similar a la obtenida por Fateh et al. [26] en muestras de óxido de vanadio después de calentamientos a 300 y 600 °C durante las mediciones de desgaste.

7.1.2 Propiedades Mecánicas (Nanoindentación y Efecto Hall-Petch)

La dureza y modulo elástico obtenidos para los recubrimientos de la fase T-Nb₂O₅ fueron 8.2 y 160 GPa para sustratos de silicio y, 8.6 y 165 GPa para sustratos de acero, valores que son superiores a los reportados en artículos, pero que en realidad corresponden al primer reporte para datos de propiedades mecánicas de la fase ortorrómbica del Nb₂O₅. Los reportes anteriores corresponden principalmente a recubrimientos amorfos, como los obtenidos por Ramírez et al. [58]. El artículo de revisión de Rani et al. [55] dice que la dureza varía entre 5.6 y 6.8 GPa, y el módulo elástico entre 117 y 268 GPa dependiendo de la fase cristalina del Nb₂O₅ obtenida en recubrimientos depositados por erosión catódica. Sin embargo, las referencias citadas corresponden en realidad a recubrimientos amorfos; Mazur et. al [146] reportan durezas entre

6.7 y 6.9 GPa para recubrimientos amorfos de Nb_2O_5 planeados en utilizarse para celdas solares y Cetinorgu et al. [147] reporta valores de dureza de 6 GPa y módulo de 125 GPa para recubrimientos amorfos depositados por “dual ion beam sputtering”.

Para los recubrimientos de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$, la dureza y modulo medidos corresponden a 3.2 y 137 GPa en Si y, 4.0 y 131 GPa para substratos de acero. En comparación con Fateh et al. [26] quienes depositaron óxido de vanadio por sputtering, los datos de dureza son similares. Ellos reportan dureza de 3.2 GPa con módulo de 79.4 GPa para mediciones de V_2O_5 amorfo, mientras que para muestras cristalinas (fase ortorrómbica) la dureza es de 4.8 GPa con 129.2 GPa de modulo. Hay pocos reportes de estas propiedades mecánicas; Lugscheider et al. [29] reporto un intervalo de dureza de 0.8-21 GPa y módulo de 50-300 GPa para muestras no caracterizadas estructuralmente de VOx .

La similitud entre los datos de dureza y modulo obtenidos en ambos substratos para ambos recubrimientos nos sugiere que hay poca influencia del substrato en las mediciones de nanodureza. En el caso de los substratos de acero, la penetración máxima fue siempre inferior al 10% del espesor como se sugiere para evitar influencia del substrato, sin embargo en los Si, en algunos casos la penetración fue superior al 10% y aun así los resultados de ambos substratos coinciden.

El efecto del co-depósito con el blanco de Si, nos indicó un aumento en la dureza en función de la potencia aplicada al blanco de Si (Figura 69 y Figura 71), que fue aproximadamente de 75% y 330% para $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$, respectivamente. El máximo de dureza corresponde a concentraciones de Si de 2% at. y 2.5 % at. para $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$, respectivamente. Estos valores bajos de concentración de Si son similares a lo observado para los nitruros metálicos modificados con adición de Si [9, 82], en los se espera el máximo endurecimiento cuando se obtienen nanocristales de nitruro metálico rodeados por una capa monoatómica de SiNx . Sin

embargo, los resultados presentados en las Figura 70 y Figura 72, indican que el aumento en la dureza podría ser explicado a través del efecto Hall-Petch [61, 62] o bien por el modelo más reciente de El-Awady et. [148] quien explica el endurecimiento al reducir el tamaño cristalino en función de la densidad de dislocaciones. Dicha reducción no es necesariamente atribuida a la incorporación del Si, ya que los datos de composición solo corroboran el contenido de Si para muestras depositadas por encima de 50W de potencia aplicada al blanco de Si.

Para las muestras de V_2O_5 -XSi se observa que para tamaños cristalino menores a 11 nm, la dureza disminuye, lo que puede interpretarse como un efecto Hall-Petch inverso [69, 149], o bien como consecuencia de que la capa de óxido de silicio fuese superior a una monocapa, como lo han reportado anteriormente para los nitruros metálicos [82]. En el caso del Nb_2O_5 -XSi, las muestras depositadas a PASi superiores a 75 W fueron amorfas, por lo que no se puede determinar el tamaño de cristal crítico, sin embargo, es claro que la dureza de dichas muestras es muy inferior al máximo obtenido, de modo que podría interpretarse la caída en dureza de la misma forma que para los óxidos de vanadio.

Un resultado relevante de las propiedades mecánicas fue la determinación de la dureza después de realizar tratamientos térmicos a 1000 °C por 2 horas en aire. Estos resultados se resumen en la Tabla 7, donde puede observarse que la dureza después del tratamiento térmico aumentó en todos los casos. El aumento es más significativo en la muestra Nb_2O_5 -100Si, la cual era amorfa y seguramente se cristalizó nuevamente después del tratamiento. En los nitruros metálicos, generalmente se observa una tendencia opuesta, en que la dureza disminuye al sufrir calentamientos en aire, lo cual se atribuye a la oxidación [150]. Sin embargo, dado que los recubrimientos en este trabajo son óxidos, ya no hubo cambios en la composición química. De acuerdo a los diagramas de fases (Figura 2 y Figura 4), el V_2O_5 no sufre ningún cambio de fase a 1000°C, mientras que el Nb_2O_5 podría sufrir un cambio a la fase H.

Tabla 7. Valores de dureza a los recubrimientos de Nb₂O₅ y V₂O₅ en tres diferentes condiciones a 1000°C (GPa).

Condiciones	Nb₂O₅		V₂O₅			
	Vs	PASi	Antes	Después	Antes	Después
50 W			12.5	15.2	14.4	17.1
75 W			15.5	16.7	17.0	18.8
100 W			7.2	14.8	11.8	14.2

7.1.3 Propiedades Tribológicas (CoF, Scratch y Desgaste)

Las propiedades tribológicas (resistencia al rallado, coeficiente de fricción y desgaste) de los recubrimientos de Nb₂O₅-XSi y V₂O₅-XSi fueron medidas para las muestras sin Si, las depositadas a PASi de 75 W, que corresponde a la máxima dureza en ambos óxidos y las depositadas a 200 W.

Los resultados de rallado, indican que la adición de Si no favorece la adhesión película-substrato para ninguno de los óxidos. La primera carga a la cual se detecta fallas de adhesión en las películas de Nb₂O₅-XSi son 18, 16 y 15 N para depósitos a 0, 75 y 200 W de PASi, respectivamente, mientras que para el V₂O₅-XSi, estos valores son de 20, 11 y 8 N. Lo que nos indica que el decremento en la adhesión fue mayor para las muestras de óxido de vanadio, lo

cual puede estar relacionado con la mayor cantidad de Si incorporado en estas muestras. Los valores obtenidos para esta carga crítica son importantes para determinar la máxima carga que se podía utilizar en los ensayos de Pin-on-Disk, asegurando que la muestra no fallara por adhesión, lo cual se cumple ya que la carga aplicada fue de solo 1N durante el ensayo tribológico.

El coeficiente de fricción fue medido para ambos óxidos con y sin Si incorporado a tres temperaturas. Los resultados indican que los valores promedio de CoF son similares para las muestras depositadas a 0 W y a 75 W, excepto la muestra Nb₂O₅-75W (2.0 at% Si) que a RT presenta un CoF de 0.75, menor que el de la muestra sin Si (CoF ~1). Por otro lado las muestras con mayor contenido de Si, las cuales en ambos óxidos se había perdido el orden de largo alcance (cristalinidad) no presentan una tendencia clara. El CoF tiende a disminuir al aumentar la temperatura durante la medición, siendo más marcada la tendencia en las muestras de V₂O₅-XSi. Este resultado está relacionado con que la disminución en el CoF es siempre más marcado cuando la temperatura de medición (T) se acerca a la temperatura de fusión (T_f) del material, es decir cuando la razón T/T_f se acerca a la unidad. En el caso del V₂O₅, T/T_f alcanza 0.88 a los 600°C de medición, mientras que en el Nb₂O₅ solo se alcanza 0.4.

La selección de estos óxidos (V₂O₅ y Nb₂O₅) fue realizado para corroborar la teoría que sustentan por un lado Erdemir [18] en cuanto a la relación entre el potencial iónico y el comportamiento tribológico a altas temperaturas y por otro lado Prakash y Celis [151], que explican el comportamiento tribológico de los óxidos metálicos con un modelo ligeramente diferente. Ninguno de estos autores incluyen al Nb₂O₅, pero si demuestran que bajo cualquier modelo, el V₂O₅ presenta bajos coeficientes de fricción, a medida que la T/T_f se acerca a la unidad. Dado que el potencial iónico del Nb₂O₅ es alto (P.I. 7.14), se espera según Erdemir[18], que su CoF disminuya al aumentar la temperatura, lo cual pareciera que no se logró ya que el mínimo valor medido a 600 °C fue de 0.62. La Figura 87 muestra el ΔCoF en función del T/T_f para

los dos óxidos y las dos temperaturas de medición; 300 y 600°C. Se observa que la pendiente, es decir, el cambio del CoF es mayor que el del V_2O_5 . De modo que si siguiera esa pendiente, al T/T_f cercano a la unidad, su CoF sería menor incluso que el V_2O_5 . Este análisis, indica que el Nb_2O_5 con su alto PI, tiene potencial como un óxido lubricante a más altas temperaturas, de acuerdo con lo predicho en el modelo de Erdemir. [18]

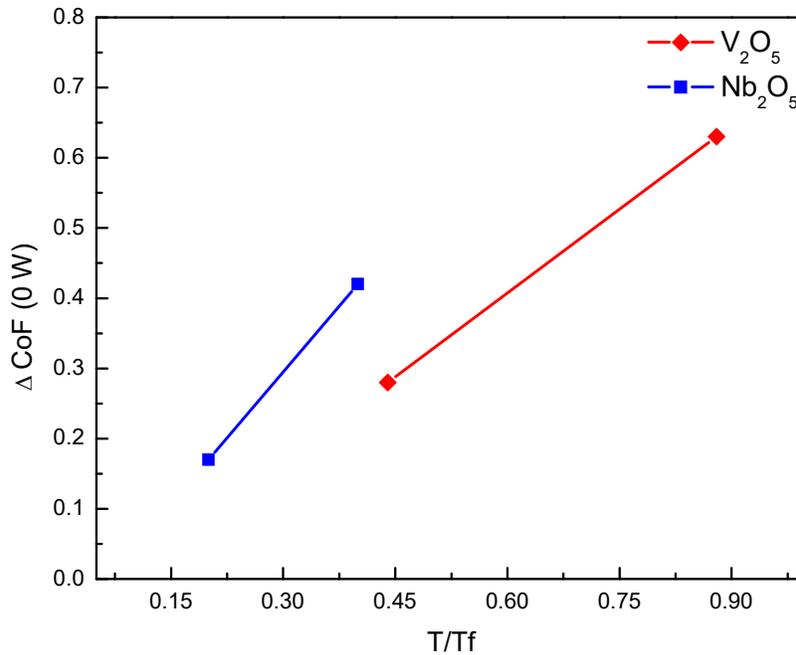


Figura 87. Relación de ΔCoF vs T/T_f para la muestra de 0 W en ambos óxidos

En el caso del Nb_2O_5 no podemos comparar los valores de CoF con la literatura, ya que no hay reportes. Para los recubrimientos de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$, los valores de CoF medidos son similares a los reportados por Gulbinski et. al. [28] en todas las temperaturas medidas y a los valores Erdemir [18] y Prakash y Celis [151] para T/T_f entre 0.85-0.96.

Los resultados de desgaste indican que el coeficiente de desgaste es un orden de magnitud mayor para las muestras de $Nb_2O_5\text{-XSi}$ que para las de $V_2O_5\text{-XSi}$, lo que podría estar relacionado con la mayor dureza y menor coeficiente de fricción. Al incorporar Si en pequeñas

cantidades (muestras depositadas a PASi 75 W) en ambos óxidos, se observa que el coeficiente de desgaste no varía significativamente, mientras que para las muestras depositadas a PASi 200 W, el desgaste es casi un orden de magnitud mayor, quizás relacionado con la pérdida de la estructura. Las huellas de desgaste para ambos óxidos muestran que no hay acumulación de material, es decir, no se observa el fenómeno de tribo-oxidación, lo que si se observa cuando se preparan recubrimientos que contengan V o de VN y al calentarlos se oxida formando una capa superficial de óxido. [152, 153]

Los coeficientes de desgaste para algunos materiales se reportan en la Tabla 8; donde puede observarse que para el caso del Nb_2O_5 -75Si podemos llegar a la conclusión que el desgaste es comparable con el carburo de tungsteno que es uno de los recubrimientos de mayor uso en la industria y en el caso de V_2O_5 -75Si, este presenta un menor coeficiente de desgaste que el Nb_2O_5 -75Si y que es comparable con el polietileno.

Tabla 8. Valores de Coeficientes de Desgaste (K) para diferentes materiales

Material	Coeficiente de Desgaste (K) (mm³/N.m)
Acero D2	7×10^{-3}
Latón	6×10^{-4}
PTFE	2.4×10^{-5}
Acero Inoxidable	1.7×10^{-5}
Carburo de Tungsteno	1×10^{-6}
Polietileno	1.3×10^{-7}
Nitruro de Titanio	2.4×10^{-4}
Nitruro de Vanadio	3.48×10^{-8}

Para ambos casos el coeficiente de desgaste esta entre 3 y 4 órdenes de magnitud menor que el reportado para el Acero D2, el cual fue utilizado para estas pruebas y que es utilizado en la industria como material base en diferentes herramientas de corte [140].

Ahora con los resultados obtenidos se sugiere para futuras investigaciones hacer el estudio con más muestras presentando concentraciones de Si en un rango entre 1 y 3 at%. para en ambos casos poder observar de forma más detallada la disminución del tamaño de grano, dureza y el efecto Hall-Petch inverso [66, 68], de igual forma el estudio de los recubrimientos por TEM para observar la posición del Si para los casos a estudiar; otras trabajos se pudieran dirigir

en el estudio de tensiones, cambio de textura de las partículas y el porcentaje de cristalinidad que posean las muestras.

8. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones obtenidas para este trabajo sobre la caracterización, propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$.

- Los recubrimientos de Nb_2O_5 y V_2O_5 fueron obtenidos mediante la técnica de erosión catódica por magnetrón siendo optimizada para poder ser utilizado como óxido base para poder realizar la inclusión del segundo elemento (Si).
- Los recubrimientos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ fueron obtenidos mediante la técnica de erosión catódica por co-magnetrón siendo exitosa la inclusión del Si en la matriz de los óxidos bases (Nb_2O_5 y V_2O_5), solo para potencias aplicadas al blanco de Si superiores a 50 W.
- Al realizar la caracterización de morfología, estructura y composición química de las diferentes condiciones para los recubrimientos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ se pudo encontrar que existía un porcentaje atómico de Si que permite mantener la estructura cristalina del óxido y maximiza la dureza: 2.0 at% para Nb_2O_5 y 2.5 % at. Para V_2O_5 . Sin embargo, el endurecimiento, también puede ser explicado por la disminución en el tamaño de grano cristalino
- La reducción del tamaño de grano llevo a endurecer las matrices de los óxidos; esto debido al mecanismo de endurecimiento por reducción del tamaño de grano (Efecto Hall-Petch). El incremento fue de 77% y 336% en los recubrimientos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$, respectivamente.

- Al analizar los resultados obtenidos para los recubrimientos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ se puede concluir que la inclusión de Si no mejora las propiedades tribológicas para el V_2O_5 y para el caso del Nb_2O_5 no pudo ser comparado con otros trabajos debido a que no existen reportes de éstos valores.
- Los tratamientos térmicos realizados a las muestras de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ y $\text{V}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ para las condiciones de PASi de 50, 75 y 100 W demostraron que la tendencia de los valores de dureza se mantuvieron y en los casos de 100 W se incrementó en casi 100% de su valor inicial.
- Uno de los aportes de este trabajo es la obtención de propiedades mecánicas y tribológicas para recubrimientos de Nb_2O_5 y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-XSi}$ con estructuras cristalinas (hasta PASi 75 W) para futuros trabajos.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Holmberg, K., H. Ronkainen, and A. Matthews, *Tribology of thin coatings*. Ceramics International, 2000. **26**(7): p. 787-795.
2. Nordin, M., M. Larsson, and S. Hogmark, *Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide*. Surface and Coatings Technology, 1998. **106**(2-3): p. 234-241.
3. Nordin, M., M. Larsson, and S. Hogmark, *Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN*. Wear, 1999. **232**(2): p. 221-225.
4. Ipaz, L., et al., *Improvement of mechanical and tribological properties in steel surfaces by using titanium–aluminum/titanium–aluminum nitride multilayered system*. Applied Surface Science, 2012. **258**(8): p. 3805-3814.
5. Peterson, M.B., *Friction of Alloys at High Temperature*. J. Mater. Sci. Technol., 1994. **10**(5): p. 313-320.
6. Glaeser, W.A., R.C. Erickson, and K.F. Dufrane, *Tribology - the Science of Combating Wear*. Lubrication Engineering, 1992. **48**(11): p. 867-873.
7. Saoula, N., et al., *Study of the deposition of Ti/TiN multilayers by magnetron sputtering*. Surface and Interface Analysis, 2010. **42**(6-7): p. 1176-1179.
8. Su, Y.L. and Y.F. Lin, *Microstructure, phase transformation and hardness of nanometric Cr-Al multilayer coatings*. Advances in Mechanical Engineering, 2015. **7**(6).
9. Veprek, S. and S. Reiprich, *A concept for the design of novel superhard coatings*. Thin Solid Films, 1995. **268**(1-2): p. 64-71.
10. Shen, Y.G., et al., *Effect of silicon addition on surface morphology and structural properties of titanium nitride films grown by reactive unbalanced direct current-magnetron sputtering*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(2): p. 523-534.
11. Prokes, S.M., et al., *Defect studies in as-deposited and processed nanocrystalline Si/SiO₂ structures*. Physical Review B, 1998. **58**(23): p. 15632-15635.
12. Freitas, F.G.R., et al., *Structural and Mechanical Properties of Zr-Si-N Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering*. Materials Research-Ibero-American Journal of Materials, 2015. **18**: p. 30-34.
13. Chen, L., et al., *Mechanical properties of (Ti, Al)N monolayer and TiN/(Ti, Al)N multilayer coatings*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007. **25**(1): p. 72-76.

14. Li, P., et al., *Microstructure, mechanical and thermal properties of TiAlN/CrAlN multilayer coatings*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013. **40**: p. 51-57.
15. Rizzo, A., et al., *Improved properties of TiAlN coatings through the multilayer structure*. Surface and Coatings Technology, 2013. **235**: p. 475-483.
16. Yamamoto, K., S. Kujime, and K. Takahara, *Structural and mechanical property of Si incorporated (Ti,Cr,Al)N coatings deposited by arc ion plating process*. Surface & Coatings Technology, 2005. **200**(5-6): p. 1383-1390.
17. Lancaster, J.K., *Transfer Lubrication for High Temperatures: A Review*. Journal of Tribology, 1985. **107**(4): p. 437-443.
18. Erdemir, A., *A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides*. Tribology Letters, 2000. **8**(2-3): p. 97-102.
19. Shackelford, J.F.A., *CRC Materials Science and Engineering Handbook*. Third Edition ed. 2000.
20. Weckhuysen, B.M. and D.E. Keller, *Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis*. Catalysis Today, 2003. **78**(1-4): p. 25-46.
21. Franz, R. and C. Mitterer, *Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review*. Surface & Coatings Technology, 2013. **228**: p. 1-13.
22. Kosuge, K., *Phase Diagram and Phase Transition of V₂O₃-V₂O₅ System*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1967. **28**(8): p. 1613-&.
23. Zhang, Z.M. and V.E. Henrich, *Surface Electronic-Structure of V₂O₅(001) - Defect States and Chemisorption*. Surface Science, 1994. **321**(1-2): p. 133-144.
24. Wriedt, H.A., *The O-V (Oxygen-Vanadium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1989. **10**(3): p. 271-277.
25. Schwendt, P., et al., *Vanadium(V) tartrato complexes: Speciation in the H₃O⁺(OH⁻)/H₂VO₄⁻/(2R,3R)-tartrate system and X-ray crystal structures of Na₄[V₄O₈(rac-tart)(2)]center dot 12H(2)O and (NEt₄)₄[V₄O₈((R,R)-tart)(2)]center dot 6H(2)O (tart = C₄H₂O₆⁴⁻)*. Inorganic Chemistry, 2007. **46**(10): p. 3971-3983.
26. Fateh, N., G.A. Fontalvo, and C. Mitterer, *Structural and mechanical properties of dc and pulsed dc reactive magnetron sputtered V₂O₅ films*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2007. **40**(24): p. 7716-7719.
27. Fateh, N., G.A. Fontalvo, and C. Mitterer, *Tribological properties of reactive magnetron sputtered V₂O₅ and VN-V₂O₅ coatings*. Tribology Letters, 2008. **30**(1): p. 21-26.
28. Gulbinski, W., T. Suszko, and D. Pailharey, *High load AFM friction and wear experiments on V₂O₅ thin films*. Wear, 2003. **254**(10): p. 988-993.

29. Lugscheider, E., S. Barwulf, and C. Barimani, *Properties of tungsten and vanadium oxides deposited by MSIP-PVD process for self-lubricating applications*. Surface & Coatings Technology, 1999. **120**: p. 458-464.
30. Lugscheider, E., et al., *Characteristic curves of voltage and current, phase generation and properties of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive d.c.-MSIP-PVD-process for self-lubricating applications*. Surface & Coatings Technology, 2001. **142**: p. 137-142.
31. Balog, P., et al., *V2O5 phase diagram revisited at high pressures and high temperatures*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **429**(1-2): p. 87-98.
32. Enjalbert, R. and J. Galy, *A Refinement of the Structure of V2O5*. Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications, 1986. **42**: p. 1467-1469.
33. Emsley, J., *Chemistry of the Elements, 1st Edition - Greenwood, Nn, Earnshaw, A.* New Scientist, 1984. **103**(1423): p. 41-42.
34. Carper, J., *The CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Library Journal, 1999. **124**(10): p. 192-+.
35. Beke, D.L., et al., *Investigation of Grain Boundary Diffusion in Thin Films by SNMS Technique*. Diffusion in Solids and Liquids VI, Pts 1 and 2, 2011. **312-315**: p. 1208-1215.
36. Magnéli, A., *The Crystal Structures of Mo9O26 (beta'-Molybdenum Oxide) and Mo8O23 (beta-molybdenum Oxide)*. Acta Chemica Scandinavica, 1948. **2**: p. 501-517.
37. Andersson, G., *Studies on Vanadium Oxides .1. Phase Analysis*. Acta Chemica Scandinavica, 1954. **8**(9): p. 1599-1606.
38. Scharf, T.W. and S.V. Prasad, *Solid lubricants: a review*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(2): p. 511-531.
39. Sliney, H.E., *Solid Lubricant Materials for High-Temperatures - a Review*. Tribology International, 1982. **15**(5): p. 303-315.
40. Aouadi, S.M., et al., *Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review*. Surface & Coatings Technology, 2014. **257**: p. 266-277.
41. Rajendra kumar, R.T., et al., *Room temperature IR detection using pulsed laser deposited vanadium oxide bolometer*. Smart Materials, Structures, and System, Pts 1 and 2, 2003. **5062**: p. 425-432.
42. Lu, S.W., L.S. Hou, and F.X. Gan, *Surface analysis and phase transition of gel-derived VO2 thin films*. Thin Solid Films, 1999. **353**(1-2): p. 40-44.
43. Ziolek, M., *Niobium-containing catalysts - the state of the art*. Catalysis Today, 2003. **78**(1-4): p. 47-64.

44. Wang, R.W., et al., *Synthesis of nitrogen-doped KNbO₃ nanocubes with high photocatalytic activity for water splitting and degradation of organic pollutants under visible light*. Chemical Engineering Journal, 2013. **226**: p. 123-130.
45. Bolzan, A.A., et al., *A Powder Neutron-Diffraction Study of Semiconducting and Metallic Niobium Dioxide*. Journal of Solid State Chemistry, 1994. **113**(1): p. 9-14.
46. Jacob, K.T., et al., *Thermodynamic Properties of Niobium Oxides*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010. **55**(11): p. 4854-4863.
47. Nowak, I. and M. Ziolek, *Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis*. Chemical Reviews, 1999. **99**(12): p. 3603-3624.
48. Ogasawara, K., T. Iizuka, and K. Tanabe, *Ethylene Hydration over Niobic Acid Catalysts*. Chemistry Letters, 1984(4): p. 645-648.
49. Ko, E.I. and J.G. Weissman, *Structures of Niobium Pentoxide and Their Implications on Chemical Behavior*. Catalysis Today, Vol 8, No 1, 1990: p. 27-36.
50. Brauer, G., *Die Oxyde des Niobs*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1941. **248**(1): p. 1-31.
51. Schafer, H., R. Gruehn, and F. Schulte, *Modifications of Niobium Pentoxide*. Angewandte Chemie-International Edition, 1966. **5**(1): p. 40-&.
52. Frevel, L.K. and H.W. Rinn, *Powder Diffraction Standards for Niobium Pentoxide and Tantalum Pentoxide*. Analytical Chemistry, 1955. **27**(8): p. 1329-1330.
53. Campbell, F.C., *PHASE DIAGRAMS UNDERSTANDING THE BASICS Preface*. Phase Diagrams: Understanding the Basics, 2012: p. Vii-Viii.
54. Crawford, V.A., *The Elements of Style in Chemistry, a Computer-Assisted-Instruction Supported Text - Beatty, Jw, Beatty, Jj*. Journal of Chemical Education, 1984. **61**(1): p. A27-A28.
55. Rani, R.A., et al., *Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(38): p. 15683-15703.
56. Gatehouse, B.M. and A.D. Wadsley, *The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide*. Acta Crystallographica, 1964. **17**(12): p. 1545-1554.
57. Mertin, W., S. Andersson, and R. Gruehn, *Über die Kristallstruktur von M · Nb₂O₅*. Journal of Solid State Chemistry, 1970. **1**(3): p. 419-424.
58. Ramirez, G., et al., *Amorphous niobium oxide thin films*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**(50-51): p. 2714-2721.
59. <http://webmineral.com/jpowd>.

60. Muszka, K., P.D. Hodgson, and J. Majta, *A physical based modeling approach for the dynamic behavior of ultrafine grained structures*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. **177**(1-3): p. 456-460.
61. Hall, E.O., *The Deformation and Ageing of Mild Steel .2. Characteristics of the Luders Deformation*. Proceedings of the Physical Society of London Section B, 1951. **64**(381): p. 742-&.
62. Petch, N.J., *The Cleavage Strength of Polycrystals*. Journal of the Iron and Steel Institute, 1953. **174**(1): p. 25-28.
63. Hansen, N., *Hall–Petch relation and boundary strengthening*. Scripta Materialia, 2004. **51**(8): p. 801-806.
64. Roa, J.J., et al., *Hall-Petch strengthening of the constrained metallic binder in WC–Co cemented carbides: Experimental assessment by means of massive nanoindentation and statistical analysis*. Materials Science and Engineering: A, 2016. **676**: p. 487-491.
65. Kong, Y., et al., *Interfacial effect on strengthening nanoscale metallic multilayers - a combined Hall-Petch relation and atomistic simulation study*. Materials Science and Engineering: A, 2016. **663**: p. 29-37.
66. Qin, X.-f., et al., *Hall–Petch and inverse Hall–Petch effects accompany the long-term use of backup roll material*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **640**: p. 497-500.
67. Chamani, M., G.H. Farrahi, and M.R. Movahhedy, *Friction behavior of nanocrystalline nickel near the Hall-Petch breakdown*. Tribology International, 2017. **107**: p. 18-24.
68. Carlton, C.E. and P.J. Ferreira, *What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials?* Acta Materialia, 2007. **55**(11): p. 3749-3756.
69. Meyers, M.A., A. Mishra, and D.J. Benson, *Mechanical properties of nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science, 2006. **51**(4): p. 427-556.
70. Dieter, G.E., *Mechanical metallurgy*,. SI metric edition ed. 1988: McGraw-Hill.
71. Zhang, S., et al., *Hard yet Tough Nanocomposite Coatings – Present Status and Future Trends*. Plasma Processes and Polymers, 2007. **4**(3): p. 219-228.
72. Smith, D.L. and D.W. Hoffman, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. Physics Today, 1996. **49**: p. 60.
73. Siegel, R.W., *Synthesis and Processing of Nanostructured Materials*. Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructures, 1993. **233**: p. 509-538.
74. Gleiter, H., *Nanostructured materials: Basic concepts, microstructure and properties*. Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena, 2003: p. 25-42.
75. Rafaja, D., et al., *Interface phenomena in (super) hard nitride nanocomposites: from coatings to bulk materials*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(15): p. 5081-5101.

76. LLC, C.P., *STANDARD THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CHEMICAL SUBSTANCES*. 2000, Sweden: CRC PRESS LLC.
77. Cabrera, N. and N.F. Mott, *Theory of the Oxidation of Metals*. Reports on Progress in Physics, 1948. **12**: p. 163-184.
78. El-Kareh, B., *Semiconductor Crystals*, in *Fundamentals of Semiconductor Processing Technology*. 1995, Springer US: Boston, MA. p. 1-38.
79. Giordano, L., et al., *Structure and vibrational spectra of crystalline SiO₂ ultra-thin films on Mo(1 1 2)*. Surface Science, 2005. **584**(2-3): p. 225-236.
80. Hennes, M., A. Lotnyk, and S.G. Mayr, *Plasma-assisted synthesis and high-resolution characterization of anisotropic elemental and bimetallic core-shell magnetic nanoparticles*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2014. **5**: p. 466-475.
81. Mattox, D.M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, 2nd Edition*. Handbook of Physical Vapor Deposition (Pvd) Processing, 2nd Edition, 2010: p. 1-746.
82. Sandu, C.S., et al., *Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering*. Surface & Coatings Technology, 2006. **200**(22-23): p. 6544-6548.
83. Thornton, J.A., *High-Rate Sputtering Techniques*. Thin Solid Films, 1981. **80**(1-3): p. 1-11.
84. <http://www.pvd-coatings.co.uk/theory/how-are-pvd-coatings-deposited/nucleation-and-growth/>.
85. Grovenor, C.R.M., *Diffusion induced grain boundary migration in thin gold/copper films*. Acta Metallurgica, 1985. **33**(4): p. 579-586.
86. Grovenor, C.R.M., H.T.G. Hentzell, and D.A. Smith, *The development of grain structure during growth of metallic films*. Acta Metallurgica, 1984. **32**(5): p. 773-781.
87. Barna, P.B. and G. Radnóczy, *3 - Structure formation during deposition of polycrystalline metallic thin films*, in *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*. 2014, Woodhead Publishing. p. 67-120.
88. Radnóczy, G. and P.B. Barna, *Chapter 13 - Formation and Characterization of the Structure of Thin Films and Coatings A2 - Pauleau, Yves*, in *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*. 2006, Elsevier: Oxford. p. 443-474.
89. Franceschinis, G., *Surface Profilometry as a tool to Measure Thin Film Stress, A Practical Approach*. RIT MicroE Graduate Student, 2005: p. 1-5.
90. <http://opticalengineering.spiedigitallibrary.org/article.aspx?articleid=1183291>.
91. Colella, R., *Multiple Diffraction of X-Rays and Phase Problem - Computational Procedures and Comparison with Experiment*. Acta Crystallographica Section A, 1974. **A 30**(May1): p. 413-423.

92. Hellwig, C., *Stress analysis by x-ray diffraction: Measurement and evaluation procedures and their contribution to the results*. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik, 1997. **28**(6): p. 257-269.
93. Bragg, W.H., *X rays and crystals*. Nature, 1913. **90**: p. 219-219.
94. Bragg, W.H. and W.L. Bragg, *The reflection of X-rays by crystals*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1913. **88**(605): p. 428-438.
95. <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>.
96. https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf.
97. Scherrer, P., *The space grid of aluminium*. Physikalische Zeitschrift, 1918. **19**: p. 23-27.
98. Williamson, G.K. and W.H. Hall, *X-Ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram*. Acta Metallurgica, 1953. **1**(1): p. 22-31.
99. Hall, W.H., *X-Ray Line Broadening in Metals*. Proceedings of the Physical Society of London Section A, 1949. **62**(359): p. 741-743.
100. Halder, N.C. and C.N.J. Wagner, *Separation of Particle Size and Lattice Strain in Integral Breadth Measurements*. Acta Crystallographica, 1966. **20**: p. 312-&.
101. Halder, N.C. and C.N.J. Wagner, *Temperature Dependence of Structure and Transport Properties of Liquid Thallium*. Journal of Chemical Physics, 1966. **45**(2): p. 482-&.
102. Smilgies, D.M., *Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors*. Journal of Applied Crystallography, 2009. **42**: p. 1030-1034.
103. <http://prism.mit.edu/xray>.
104. Lee, M., *X-ray diffraction for materials research : from fundamentals to applications*. 2016, Oakville, ON, Canada ; Waretown, NJ, USA

New York: Apple Academic Press

Exclusive worldwide distribution by CRC Press. xii, 289 pages.

105. Halder, N.C., R.J. Metzger, and C.N.J. Wagner, *Atomic Distribution and Electrical Properties of Liquid Mercury-Thallium Alloys*. Journal of Chemical Physics, 1966. **45**(4): p. 1259-&.
106. <http://www.usedscreeners.com/news>.
107. Smilgies, D.M., *Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors (vol 42, pg 1030, 2009)*. Journal of Applied Crystallography, 2013. **46**: p. 286-286.

108. Cremona, M., et al., *Grain size distribution analysis in polycrystalline LiF thin films by mathematical morphology techniques on AFM images and X-ray diffraction data*. Journal of Microscopy-Oxford, 2000. **197**: p. 260-267.
109. Ferraro, J.R., K. Nakamoto, and C.W. Brown, *Chapter 1 - Basic Theory*, in *Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition)*. 2003, Academic Press: San Diego. p. 1-94.
110. Garrell, R.L., *Surface-Enhanced Raman-Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 1989. **61**(6): p. A401-&.
111. <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAsoAAL/espectroscopia-raman>.
112. Brundle, C.R., C.A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization : surfaces, interfaces, thin films*. Materials characterization series. 1992: Boston Greenwich, CT: Butterworth-Heinemann
113. Herval, L.K.S., et al., *The role of defects on the structural and magnetic properties of Nb2O5*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **653**: p. 358-362.
114. Lee, S.H., et al., *Microstructure study of amorphous vanadium oxide thin films using raman spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(4): p. 1893-1897.
115. Williams, C.G., *ASM handbook on CD-ROM*. Heat Treatment of Metals, 1999. **26**(2): p. 44-45.
116. <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>.
117. Egerton, R.F., *The Scanning Electron Microscope*, in *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. 2005, Springer US: Boston, MA. p. 125-153.
118. Skoog, D.A., West, D.M., *Analisis Instrumental*. 2001, Madrid: Mc Graw Hill
119. <http://www.xpsfitting.com/2009/03/aufer-process-and-notation.html>.
120. Weibin, Z., et al., *The investigation of NbO2 and Nb2O5 electronic structure by XPS, UPS and first principles methods*. Surface and Interface Analysis, 2013. **45**(8): p. 1206-1210.
121. Mendialdua, J., R. Casanova, and Y. Barbaux, *XPS studies of V2O5, V6O13, VO2 and V2O3*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1995. **71**(3): p. 249-261.
122. Zolotarevski, V. and G. Munizaga Rojas, *Pruebas mecánicas y propiedades de los metales*. 1976, Moscú: Mir.
123. International, A., *ASTM E132-04(2010), Standard Test Method for Poisson's Ratio at Room Temperature*. 2010, West Conshohocken, PA: ASTM International.
124. Doerner, M.F. and W.D. Nix, *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*. Journal of Materials Research, 1986. **1**(4): p. 601-609.

125. International, A., *ASTM E9-09, Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature*. 2009, West Conshohocken, PA.
126. International, A., *ASTM E111-04(2010), Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus*. 2010, West Conshohocken, PA: ASTM International.
127. <http://www.slideshare.net/curtistaylor80/nanomechanical-characterization-of-cdse-qdpolymer-nanocomposites>.
128. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.
129. Sneddon, I.N., *The relationship between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*. International Journal of Engineering Science, 1965. **3**(1): p. 47-57.
130. Sneddon, I.N., *Transform Solutions of Crack Problems in Theory of Elasticity*. Zeitschrift Fur Angewandte Mathematik Und Mechanik, 1969. **49**(1-2): p. 15-&.
131. Kuiry, S. *Advanced Scratch Testing for Evaluation of Coatings*. 2012.
132. International, A., *Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing*. ASTM International, 2015. **ASTM C1624-05(2015)**: p. 1-28.
133. Johnson, K.L., *Introduction to Contact Mechanics - a Summary of the Principal Formulas*. Fundamentals of Friction : Macroscopic and Microscopic Processes, 1992. **220**: p. 589-603.
134. Johnson, K.L., *Contact Mechanics*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology, 2009. **223**(J3): p. 254-254.
135. Semler, E.G., *Engineering materials and methods*. 1971, London,: Institution of Mechanical Engineers. 5 , 184 p.
136. Archard, J.F., *Contact and Rubbing of Flat Surfaces*. Journal of Applied Physics, 1953. **24**(8): p. 981-988.
137. Holmberg, K., A. Matthews, and H. Ronkainen, *Coatings tribology - contact mechanisms and surface design*. Tribology International, 1998. **31**(1-3): p. 107-120.
138. Holmberg, K., H. Ronkainen, and A. Matthews, *Tribology of thin surface coatings*. Contributions of Surface Engineering to Modern Manufacturing and Remanufacturing, 2002: p. 17-23.
139. Lawen, J.L., S.J. Calabrese, and O.S. Dinc, *Wear resistance of super alloys at elevated temperatures*. Journal of Tribology-Transactions of the Asme, 1998. **120**(2): p. 339-344.

140. Peterson, M.B., W.O. Winer, and American Society of Mechanical Engineers. Research Committee on Lubrication., *Wear control handbook*. 1980, New York, N.Y. (345 East 47th St., New York, N.Y. 10017): American Society of Mechanical Engineers. xxi, 1358 p.
141. <https://www.hindawi.com/journals/at/2011/837469/fig1/>.
142. Mirabal-Rojas, R., et al., *Effect of the addition of Si into Nb₂O₅ coatings on their structural, optical, and mechanical properties*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2016. **34**(4): p. 041518.
143. <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield>.
144. Staia, M.H., et al., *Hardness properties and high-temperature wear behavior of nitrided AISI D2 tool steel, prior and after PAPVD coating*. Wear, 2009. **267**(9-10): p. 1452-1461.
145. Zhang, W.B., et al., *The investigation of NbO₂ and Nb₂O₅ electronic structure by XPS, UPS and first principles methods*. Surface and Interface Analysis, 2013. **45**(8): p. 1206-1210.
146. Mazur, M., et al., *Determination of optical and mechanical properties of Nb₂O₅ thin films for solar cells application*. Applied Surface Science, 2014. **301**: p. 63-69.
147. Cetinorgu, E., et al., *Mechanical and thermoelastic characteristics of optical thin films deposited by dual ion beam sputtering*. Applied Optics, 2009. **48**(23): p. 4536-4544.
148. El-Awady, J.A., *Unravelling the physics of size-dependent dislocation-mediated plasticity*. Nature, 2015(6): p. 5926.
149. Lu, K., *Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1996. **16**(4): p. 161-221.
150. Glaser, A., et al., *Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings*. Surface Science, 2007. **601**(4): p. 1153-1159.
151. Prakash, B. and J.P. Celis, *The Lubricity of Oxides Revised Based on a Polarisability Approach*. Tribology Letters, 2007. **27**(1): p. 105-112.
152. Fateh, N., et al., *The beneficial effect of high-temperature oxidation on the tribological behaviour of V and VN coatings*. Tribology Letters, 2007. **28**(1): p. 1-7.
153. Fateh, N., et al., *Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behaviour of TiN and VN coatings*. Wear, 2007. **262**(9-10): p. 1152-1158.