



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

MEDICIONES DE DESGASTE BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE HUMEDAD  
RELATIVA

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
FÍS. CELIA LUZ ROJO BLANCO

TUTOR PRINCIPAL  
DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR  
DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
  
DR. EDGAR ENRIQUE CAMPS CARVAJAL  
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES



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.

*Mamma mia, here I go again.*

ABBA

---

# Agradecimientos

---

Al Dr. Stephen Muhl, sin su apoyo, sugerencias y ayuda este trabajo no sería posible. Es el mejor tutor que puede haber.

A mi comité tutor, la Dra. Sandra Rodil y el Dr. Enrique Camps, por su apoyo durante la maestría.

A Lázaro Huerta Arcos por realizar las mediciones de XPS. A Hermilo Zarco García y a Carlos Ramos Vilchis por realizar las reparaciones y ajustes de los equipos cuando fue necesario.

A la gente que me ayudó durante el tiempo que estuve de estancia, en particular al Dr. Salvatore Scaglione, Dr. Andreas Zeinert, Dr. Adrian Leyland y Dra. Rosa Chierchia.

A Tania García por enseñarme a usar los equipos de Amiens, por resolver mis dudas siempre que le fuera posible y por darme pan de muerto. A Ernesto García por también resolver mis dudas, dar sugerencias muy útiles y escucharme. A Amin Bahrami por enseñarme a hacer las pruebas de deslizamiento recíprocante, a usar el XRD y por todas sus sugerencias.

A mis compañeros y excompañeros del laboratorio y del grupo PLASNAMAT por ayudarme cada que pudieran: Abril, José Luis, David, Benjamín, Roberto, Osmar, Rafael, Claudia, Arturo y César.

A Paco y Chucho por ayudarme con LaTeX.

A mi mamá por siempre estar ahí y apoyarme con todo.

A mi familia, mi vecina, a mis amigas y a quienes hicieron de este proceso algo menos estresante.

A Conacyt por proporcionarme la beca con la que pude realizar mis estudios de maestría, al proyecto PAPIIT IN113017 y a AMEXCID por el proyecto México-Italia "Materiales para películas delgadas con alta resistencia al estrés mecánico y térmico para el ambiente aeroespacial".

---

# Índice

---

## Agradecimientos

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Introducción</b>	<b>2</b>
<b>1 Antecedentes</b>	<b>4</b>
1.1. Recubrimientos duros . . . . .	4
1.2. Recubrimientos de nitruro de titanio, óxido de titanio y oxinitruro de titanio .	5
1.3. Efecto del ambiente en los recubrimientos . . . . .	7
<b>2 Métodos de síntesis y caracterización de películas delgadas</b>	<b>8</b>
2.1. Procesos de crecimiento de las películas delgadas . . . . .	8
2.2. Métodos de síntesis: Deposición física de vapor ( <i>PVD</i> ) . . . . .	11
2.2.1. Espurreo . . . . .	11
2.2.2. Espurreo DC . . . . .	12
2.2.3. Espurreo con magnetrón . . . . .	14
2.2.4. Espurreo RF . . . . .	15
2.3. Métodos de caracterización . . . . .	17
2.3.1. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X ( <i>XPS</i> ) . . . . .	17
2.3.2. Difracción de rayos X ( <i>XRD</i> ) . . . . .	18
2.3.3. Perfilometría óptica . . . . .	20
<b>3 Estudios de desgaste</b>	<b>22</b>
3.1. Definición de desgaste . . . . .	22
3.2. Pruebas tribológicas: deslizamiento recíprocante . . . . .	25
3.3. Influencia de la humedad en el desgaste . . . . .	27
<b>4 Desarrollo experimental</b>	<b>29</b>
4.1. Depósito de recubrimientos basados en titanio . . . . .	29
4.1.1. Preparación de los sustratos y del blanco . . . . .	30

---

4.1.2.	Ajustes del equipo de espurreo previos al depósito . . . . .	30
4.1.3.	Operación del equipo de espurreo . . . . .	33
4.1.4.	Condiciones de depósito . . . . .	35
4.2.	Mediciones tribológicas . . . . .	37
4.2.1.	Descripción del equipo de deslizamiento recíprocante . . . . .	37
4.2.2.	Parámetros experimentales . . . . .	37
4.2.3.	Control de la humedad relativa . . . . .	39
4.3.	Caracterización de las muestras . . . . .	40
4.3.1.	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X ( <i>XPS</i> ) . . . . .	41
4.3.2.	Difracción de rayos X ( <i>XRD</i> ) . . . . .	41
4.3.3.	Perfilometría óptica . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>42</b>
5.1.	Caracterización de los depósitos basados en titanio . . . . .	42
5.1.1.	Espesor y color de las películas . . . . .	42
5.1.2.	Caracterización por <i>XPS</i> . . . . .	43
5.1.3.	Caracterización por <i>XRD</i> . . . . .	49
5.2.	Desgaste . . . . .	52
5.2.1.	Coefficiente de fricción . . . . .	52
5.2.2.	Características de la huella . . . . .	63
5.2.3.	Desgaste del contracuerpo . . . . .	77
<b>6</b>	<b>Conclusiones y trabajo futuro</b>	<b>82</b>
	<b>Referencias</b>	<b>85</b>

---

# Lista de figuras

---

1.1. Variación de color en las películas de oxinitruro de titanio dependiendo de la proporción de nitrógeno y oxígeno durante el depósito. . . . .	6
2.1. Esquema de crecimiento de películas delgadas. Adaptado de [24]. . . . .	9
2.2. Modos de crecimiento de las películas. Tomada de [26] . . . . .	10
2.3. Transferencia de momento para generar el espurreo: (A) antes del impacto y (B) después del impacto. Tomada de [29]. . . . .	12
2.4. Sistema de espurreo D.C. Tomada de [29]. . . . .	13
2.5. Espurreo con magnetrón. Tomada de [29]. . . . .	14
2.6. Diagrama que muestra el espurreo RF. . . . .	16
2.7. Circuito utilizado para el espurreo RF. . . . .	16
2.8. Espectros obtenidos con XPS: (A) TiN en baja resolución y (B) alta resolución del pico de $Cr_{2p}$ . Tomada de [29]. . . . .	18
2.9. Muestra la incidencia de los rayos X en los planos cristalográficos. Tomada de [33]	19
2.10. Perfilómetro óptico. Adaptada de [39] . . . . .	20
3.1. Mecanismos de desgaste: (A) adhesión, (B) abrasión, (C) fatiga y (D) corrosión. Tomada de [43]. . . . .	24
3.2. Equipo de deslizamiento recíprocante. Adaptada de [46]. . . . .	26
4.1. Montaje del blanco de titanio en el cátodo del equipo de espurreo. . . . .	31
4.2. Portamuestras con sustratos de acero D2 y silicio. . . . .	32
4.3. Sistema de vacío del equipo de espurreo reactivo RF. . . . .	34
4.4. Depósitos preliminares realizados sobre vidrio. . . . .	36
4.5. Equipo de pruebas mecánicas Nanovea PB1000 . . . . .	38
4.6. Generador de humedad GenRH-A . . . . .	39
4.7. Celda de humedad . . . . .	40
5.1. Color de los depósitos a simple vista. . . . .	43
5.2. Picos de titanio de las muestras TiN-02 y TiO-02. . . . .	46
5.3. Picos de titanio de las muestras TiON-02, TiON-05 y TiON-06. . . . .	47
5.4. Difractogramas del sustrato de silicio y de las muestras TiN-02 y TiO-02. . . . .	50

---

5.5.	Difractogramas de las muestras TiON-02, TiON-05 y TiON-06. . . . .	51
5.6.	Gráfica del coeficiente de fricción del sustrato y la muestra TiN-02 vs distancia recorrida a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), $60\%$ y $80\%$ . . . . .	54
5.7.	Gráfica del coeficiente de fricción de las muestras TiO-02 y TiON-02 vs. la distancia recorrida a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), $60\%$ y $80\%$ . . . . .	55
5.8.	Gráfica del coeficiente de fricción de las muestras TiON-05 y TiON-06 vs. la distancia recorrida a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), $60\%$ y $80\%$ . . . . .	56
5.9.	Gráfica del promedio del coeficiente de fricción del sustrato y la muestra TiN-02 vs. el número de ciclos a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), $60\%$ y $80\%$ . . . . .	57
5.10.	Gráfica del promedio del coeficiente de fricción de las muestras TiO-02 y TiON-02 vs. el número de ciclos a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), $60\%$ y $80\%$ . . . . .	58
5.11.	Gráfica del promedio del coeficiente de fricción de las muestras TiON-05 y TiON-06 vs. el número de ciclos a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), $60\%$ y $80\%$ . . . . .	59
5.12.	Gráfica del coeficiente de fricción promedio de los ciclos 1 y 4 vs. la concentración de nitrógeno en las muestras a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), $60\%$ y $80\%$ . . . . .	61
5.13.	Gráfica del coeficiente de fricción promedio de los ciclos 7 y 10 vs. la concentración de nitrógeno en las muestras a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), $60\%$ y $80\%$ . . . . .	62
5.14.	Gráficas de: (A) volumen desgastado vs. la concentración de nitrógeno para cada RH y (B) volumen desgastado normalizado vs. RH para cada muestra. . . . .	64
5.15.	Gráficas de: (A) profundidad de la huella vs. la concentración de nitrógeno para cada RH y (B) profundidad de la huella normalizada vs. RH para cada muestra. . . . .	67
5.16.	Gráficas de: (A) altura de los escombros vs. la concentración de nitrógeno para cada RH y (B) altura de los escombros normalizada vs. RH para cada muestra. . . . .	69
5.17.	Huellas en el sustrato analizadas con el perfilómetro óptico: (A) humedad ambiental $\sim 50\%$ , (B) RH $60\%$ y (C) RH $80\%$ . . . . .	71
5.18.	Huellas en TiN-02 analizadas con el perfilómetro óptico: (A) humedad ambiental $\sim 50\%$ , (B) RH $60\%$ y (C) RH $80\%$ . Espesor de la película: $640 \pm 25$ nm. . . . .	72
5.19.	Huellas en TiO-02 analizadas con el perfilómetro óptico: (A) humedad ambiental $\sim 50\%$ , (B) RH $60\%$ y (C) RH $80\%$ . Espesor de la película: $543 \pm 18$ nm. . . . .	73
5.20.	Huellas en TiON-02 analizadas con el perfilómetro óptico: (A) humedad ambiental $\sim 50\%$ , (B) RH $60\%$ y (C) RH $80\%$ . Espesor de la película: $908 \pm 20$ nm. . . . .	74
5.21.	Huellas en TiON-05 analizadas con el perfilómetro óptico: (A) humedad ambiental $\sim 50\%$ , (B) RH $60\%$ y (C) RH $80\%$ . Espesor de la película: $597 \pm 34$ nm. . . . .	75
5.22.	Huellas en TiON-06 analizadas con el perfilómetro óptico: (A) humedad ambiental $\sim 50\%$ , (B) RH $60\%$ y (C) RH $80\%$ . Espesor de la película: $559 \pm 33$ nm. . . . .	76
5.23.	Imágenes del contracuerpo utilizado para los estudios de desgaste de la muestra TiON-02 a humedad ambiental: (A) antes de la prueba, (B) después de la prueba y de ser limpiado y (C) después de la prueba y antes de la limpieza. . . . .	78
5.24.	Contracuerpo analizado utilizado para los estudios de desgaste de la muestra TiON-02 a humedad ambiental ( $\sim 50\%$ ) con el perfilómetro óptico. . . . .	79
5.25.	Imágenes del contracuerpo durante los estudios de desgaste del sustrato: (A) antes de la prueba, después de la prueba y sin limpieza a (B) humedad ambiental ( $\sim 50\%$ ), (C) humedad relativa a $60\%$ y (D) humedad relativa a $80\%$ . . . . .	80
5.26.	Contracuerpo utilizado para los estudios de desgaste del sustrato a humedad ambiental ( $\sim 50\%$ ) analizado con el perfilómetro óptico. . . . .	81

---

# Lista de tablas

---

4.1. Factores de escala utilizados en los controladores de flujo . . . . .	32
4.2. Válvulas y sus conexiones en el sistema de vacío. . . . .	33
4.3. Condiciones experimentales usadas para todos los depósitos . . . . .	36
4.4. Parámetros experimentales de cada depósito. . . . .	36
4.5. Condiciones experimentales usadas para las pruebas tribológicas . . . . .	38
5.1. Espesor de las muestras . . . . .	43
5.2. Concentración de elementos en las muestras. . . . .	44
5.3. Porcentaje del área de cada enlace en los espectros de alta resolución del titanio para cada muestra. . . . .	44
5.4. Diferencia entre las energías de enlace de los distintos picos. . . . .	48
5.5. Fases, tamaño de grano y estructura cristalina de los depósitos de $TiO_xN_y$ . . . . .	49

---

# Resumen

---

Mediante espurreo reactivo RF se depositaron cinco películas de titanio con diferentes proporciones de oxígeno y nitrógeno sobre sustratos de acero D2. Con *XPS* se observó que todas las muestras presentaban enlaces de Ti-O, Ti-N y Ti-O-N en diferentes proporciones, mientras que con *XRD* se vieron fases cristalinas correspondientes a TiN y a *TiO<sub>2</sub>*. También se vio que sus espesores estaban entre 500 y 900 nm.

Con estos recubrimientos se realizaron pruebas de desgaste de deslizamiento recíprocante a diferentes condiciones de humedad. La carga aplicada fue de 0.5 N, el contracuerpo fue una bola de alumina de 3 mm de diámetro y se usaron tres condiciones de humedad relativa: 50 %, 60 % y 80 %. Para poder controlar la humedad, se modificó el equipo estándar de deslizamiento recíprocante para instalar un generador de humedad y una celda que aislara el área en la que se realizaba la prueba para poder conservar las condiciones de humedad deseadas.

Aunque no se encontró una relación directa entre el coeficiente de fricción y la humedad relativa, se vio que tanto el volumen desgastado como la profundidad de las huellas disminuía con el aumento de humedad; tampoco se vio una relación entre la altura de los escombros y la humedad, ni entre el coeficiente de fricción y el volumen desgastado.

También se realizó un análisis para ver cómo cambiaban el volumen desgastado, la profundidad de las huellas y la altura de los escombros respecto a la concentración de nitrógeno en las muestras. En todos los casos se observó que aumentaban conforme se incrementaba el nitrógeno hasta alcanzar un máximo en 6.75 % y disminuían para concentraciones más altas.

Además se observaron los perfiles de desplazamiento vertical y horizontal y se vio que éstos asemejaban perfiles cuadrados o en forma de cuña. Finalmente se analizó el contracuerpo y no se observó que tuviera ni desgaste ni acumulación de material significativa.

---

# Introducción

---

Para realizar este proyecto se eligieron recubrimientos basados en titanio debido a sus múltiples aplicaciones, por ejemplo biomédicas, electrónicas, ópticas, industriales o en elementos decorativos [1–8]. Debemos notar que cada aplicación se desarrolla en un ambiente distinto, cada uno con diferentes condiciones que puede influenciar el desempeño de las películas delgadas [9].

Algunos de los factores ambientales que pueden afectar el comportamiento de las películas, particularmente el desgaste, son la temperatura, la presencia de altas concentraciones de oxígeno (o de algún otro gas corrosivo) en la atmósfera y la humedad relativa [9–11].

Por lo anterior, este trabajo se enfoca en la variación del desgaste en función de la humedad relativa. Para ello, se usan diferentes recubrimientos basados en titanio para hacer la prueba de desgaste de deslizamiento recíprocante en distintas condiciones de humedad relativa; de esta manera es posible reportar los cambios observados en la huella de desgaste bajo diversos valores de humedad.

# Objetivos

## Objetivo general

Estudiar el desgaste de recubrimientos basados en titanio bajo diferentes condiciones de humedad relativa.

## Objetivos particulares

- Depositar recubrimientos de TiN,  $TiO_2$  y  $TiO_xN_y$ .
- Caracterizar las películas depositadas mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD) y perfilometría óptica.
- Fabricar una celda de humedad que pueda ser adaptada al equipo de deslizamiento recíprocante.
- Determinar los parámetros adecuados para realizar las pruebas tribológicas.
- Realizar estudios de desgaste a diferentes condiciones de humedad relativa.

---

# Capítulo 1

## Antecedentes

---

### 1.1. Recubrimientos duros

La superficie de un componente es uno de los factores ingenieriles más importantes por lo que hay numerosas investigaciones para controlarla de acuerdo al uso que se le quiera dar. En lugar de modificar el material en bulto, es más conveniente concentrarse en capas delgadas que tengan las propiedades que se requieren de la superficie [12]. A estas superficies se les conoce como recubrimientos duros y tradicionalmente tienen no solo buenas propiedades tribológicas sino que son de alta dureza en el sentido mecánico [12, 13].

Sin embargo, este término puede ser extendido a otras áreas, tales como la óptica, la electrónica, la optoelectrónica y cualquier otra que esté relacionada con la protección del sustrato, i.e. un recubrimiento es duro respecto a cierto ambiente cuando opera de manera satisfactoria en dicho ambiente [13].

Las propiedades de los recubrimientos son diferentes a las de un material en bulto de composición química similar [12]. Estas propiedades y su resistencia al medio dependen no solo de su composición, sino también de su estequiometría, de la presencia de impurezas, su microestructura y su orientación preferencial [13].

Dependiendo del material, los recubrimientos duros pueden dividirse en las siguientes categorías [13, 14]:

1. Aleaciones ferrosas: son basadas en hierro, usualmente acero y hierro colado, y se utilizan para evitar el desgaste en condiciones extremas en donde los choques mecánicos y térmicos son frecuentes. Aunque hay aleaciones más resistentes al desgaste, estas son de las más populares debido a su bajo costo.

2. Metales y aleaciones metálicas no ferrosas: si bien sirven como protección contra el desgaste y la corrosión, también son usados con fines decorativos. Su dureza puede incrementarse al incorporarse cantidades pequeñas de oxígeno, nitrógeno o carbón. Algunos de los más usados son los de cromo y níquel.
3. Cerámicos: son materiales tales como óxidos, carburos, nitruros, aleaciones cerámicas, silicatos y cermet. Tanto el nitruro, el oxinitruro y el óxido de titanio pertenecen a esta categoría.

## 1.2. Recubrimientos de nitruro de titanio, óxido de titanio y oxinitruro de titanio

Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, las películas de nitruro de titanio (TiN) tienen varias aplicaciones tanto científicas como tecnológicas. Uno de los usos más comunes es en herramientas de maquinaria industrial, en especial de corte, ya que son recubrimientos muy duros y con alta resistencia a la corrosión. Esta resistencia a la corrosión se debe a que son químicamente inertes, lo que hace que sea un recubrimiento protector popular [1–3]. Además, presentan un bajo desgaste y un bajo coeficiente de fricción, por lo que también pueden usarse como componentes aeroespaciales y aplicarse en partes automotrices [15].

Otra aplicación de los recubrimientos de TiN es en nano y microelectrónica, pues tiene una baja resistividad que hace que funcione como una barrera de material metalizado o de difusión para interconexiones metálicas. Gracias a sus propiedades ópticas, tales como el tener un cierto rango de transmisión y reflexión, estas películas pueden usarse como filtros ópticos y tienen aplicaciones en tecnologías relacionadas con la energía, como celdas solares, y dispositivos optoelectrónicos. Además, tienen un color dorado, lo que hace que sean utilizadas como recubrimientos no solo protectores, sino también decorativos en joyería y arquitectura [1, 3].

Las películas de óxido de titanio ( $TiO_2$ ) pueden presentar estructuras policristalinas y multifásicas, lo que juega un papel importante en sus propiedades. Las estructuras cristalinas que pueden tener son la anatasa, rutilo y brookita [16]. Dado que presentan una buena transmisión en el visible y en regiones cercanas al infrarrojo, un alto índice de refracción y como también tienen una buena adhesión, son resistentes a la abrasión mecánica, a los ataques químicos y a las altas temperaturas una aplicación común es en recubrimientos ópticos. Además, tienen una constante dieléctrica grande y propiedades de semiconductores, lo que hace que sean útiles en aparatos electrónicos [4–6].

Por otro lado, es sabido que  $TiO_2$  es un buen material fotocatalítico en el ultravioleta y no solo eso, pues cuando se le irradia en el ultravioleta cercano, puede provocar hidrofilia. Estas características hacen que pueda utilizarse como antiincrustante, en aplicaciones de esterilización y autolimpieza, en dispositivos purificadores de agua y pueden destruir diversos contaminantes orgánicos, tales como hidrocarburos [6, 16, 17].

Los recubrimientos de oxinitruro de titanio ( $TiO_xN_y$ ) se benefician tanto de las propiedades de los óxidos metálicos como de las de los nitruros [18]. Así pues, el contenido de oxígeno en las películas de TiN puede mejorar sus propiedades mecánicas, un ejemplo es la disminución del esfuerzo compresivo, lo que hace de éste un material interesante para aplicaciones que utilizan barreras de difusión [19,20]. Por otra parte, los recubrimientos ópticos de TiOxNy presentan mejor adhesión que los de  $TiO_2$ , pero mantienen las mismas propiedades ópticas [19].

Se ha visto que para tener una fase cristalina cúbica de  $TiO_xN_y$  se necesitan películas de  $TiO_2$  en anatasa, dopadas con nitrógeno y sometidas a un tratamiento térmico; aunque esto no garantiza que el oxinitruro resultante sea un compuesto estequiométrico [21,22]. Por otro lado, también se han observado estructuras monoclinicas [23].

Las propiedades de los recubrimientos de  $TiO_xN_y$  dependen de la proporción de oxígeno y nitrógeno que se use durante el depósito. Esto hace que sus aplicaciones sean numerosas, por ejemplo en resistores, colectores solares selectivos, biomateriales y recubrimientos decorativos. Esto último se debe a que su color varía con la proporción de oxígeno y nitrógeno (figura 1.1), por lo que tienen más diversidad de colores que las películas de TiN [7]. En cuanto a los biomateriales, recientemente estas películas se han considerado para aplicaciones dentales e implantes ortopédicos, además se ha demostrado que los injertos comerciales con recubrimiento de  $TiO_xN_y$  tienen un mejor desempeño clínico que los de acero inoxidable sin recubrir [8].

Estas películas basadas en titanio pueden ser producidas por una gran variedad de métodos de depósito de vapor, tanto física (*PVD* por sus siglas en inglés –physical vapor deposition–) como química (*CVD* por sus siglas en inglés –chemical vapor deposition–). Sin embargo, la microestructura de estas películas es muy sensible a las condiciones que se tengan durante su crecimiento y dependiendo de ellas, sus propiedades pueden cambiar de forma significativa [3].

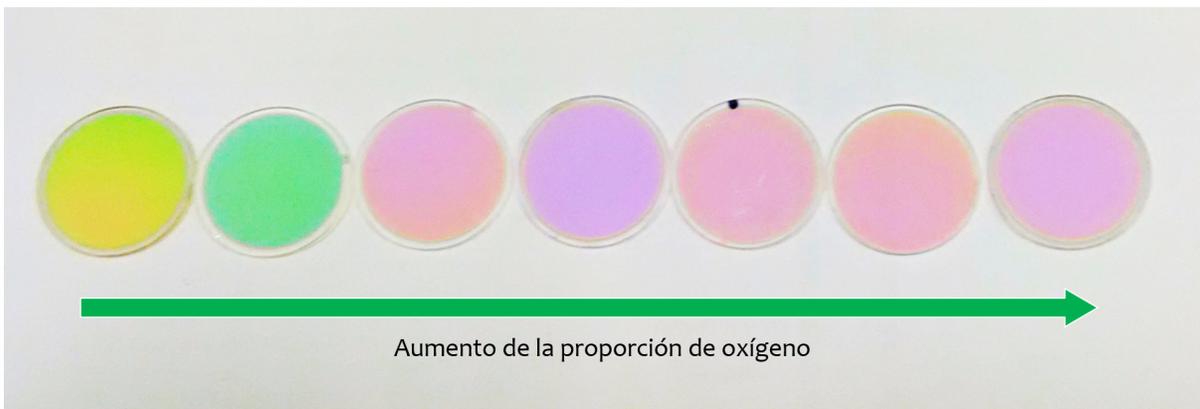


Figura 1.1: Variación de color en las películas de oxinitruro de titanio dependiendo de la proporción de nitrógeno y oxígeno durante el depósito.

### 1.3. Efecto del ambiente en los recubrimientos

El efecto del ambiente en materiales en bulto puede no provocar una falla inmediata, a diferencia de las películas delgadas, en cuyo caso se pueden producir fallas como delaminación, fracturas o deformaciones [9]. A pesar de la gran influencia que los factores ambientales tienen en el desempeño de los recubrimientos, muchas veces son omitidos en las mediciones; considerarlos puede explicar porqué a veces hay datos experimentales que parecen en conflicto [10].

Un factor importante es la temperatura, pues las películas delgadas pueden tener aplicaciones como barreras térmicas, sensores de gas, medidores de tensión o en áreas como la energía solar. Dependiendo de su uso, los recubrimientos pueden ser expuestos a condiciones extremas de temperatura. Algunos de los efectos más comunes relacionados con la temperatura son la expansión térmica, crecimiento de óxidos inducidos por la temperatura, cambios en la microestructura, difusión o segregación de algunas capas internas a la superficie, corrosión electroquímica, hibridización de los óxidos y evaporación de los componentes más volátiles [11].

Tanto la fricción como el desgaste pueden ser afectados por la concentración de oxígeno en la atmósfera. Otros gases corrosivos, como el cloro o el dióxido de azufre, pueden también afectar la fricción. La mayor parte de estos estudios se basan en la comparación entre ambientes dominados por aire, u oxígeno puro, y otros por nitrógeno o argón [10].

Por otro lado, se han hecho experimentos con espejos solares en los que se ha concluido que uno de los factores claves en su deterioro es la presencia de agua. También se ha observado que cuando se incrementa la humedad relativa, la degradación de las películas delgadas se acelera, lo que posiblemente se deba a la existencia de una interacción entre la interfaz de la película y el substrato con el agua en el ambiente. Además se ha visto que la presencia de humedad tiene un fuerte efecto en la delaminación de películas delgadas y que incrementa la tasa de crecimiento de grietas, lo que resulta en menores valores de adhesión [9].

La variación de la humedad puede ser tan importante, que en ocasiones no se pueden comparar los resultados conseguidos en diferentes partes del mundo. Pero no solo se trata de la ubicación, pues la humedad puede cambiar en diferentes estaciones del año y momentos del día, lo que puede afectar la obtención de datos. Otro elemento que hay que tener en cuenta es que el valor de la humedad en el ambiente puede ser ligeramente distinto al que hay en la zona de contacto entre la película delgada y el cuerpo de contacto con el que se esté haciendo el experimento; esto se debe a que la fricción produce calor, lo que usualmente baja el valor de humedad relativa [10].

---

## Capítulo 2

# Métodos de síntesis y caracterización de películas delgadas

---

Este capítulo presenta los conceptos preliminares para el depósito de películas delgadas. Comienza hablando de sus procesos de crecimiento (sección 2.1), posteriormente (sección 2.2) se tratan algunos métodos de síntesis (en concreto métodos PVD), y por último se describen los métodos utilizados para su caracterización (sección 2.3).

### 2.1. Procesos de crecimiento de las películas delgadas

Habitualmente la producción de películas delgadas pasa por la nucleación y distintas etapas de crecimiento hasta la formación de películas continuas. Estas etapas son absorción, difusión superficial, enlazamiento químico, nucleación, formación de microestructuras y difusión (figura 2.1) [24, 25]. Estos procesos, y por tanto la microestructura de la película y sus propiedades físicas, dependen de varios factores, tales como el material de la película, el flujo y energía cinética de las partículas que inciden en el sustrato y la temperatura del sustrato [26].

Cuando un átomo de la fase vapor se acerca a la superficie del sustrato tiene dos posibilidades: ser reflejado o condensarse y ser absorbido por el sustrato. Este proceso obedece no sólo al flujo y energía del átomo, sino a la probabilidad de captura y al coeficiente de adherencia también. Una vez absorbido, el átomo puede ser desorbido, i.e. expulsado, lo que va a ser determinado por las barreras de energía local; hay que notar que la desorción balancea la absorción [24, 26].

Una vez que el átomo se ha adherido al sustrato, puede difundirse en él. La difusión depende de la energía del átomo, del tiempo que tenga para hacerlo y de la temperatura del sustrato, pues a mayor temperatura, la difusión se incrementa [24].

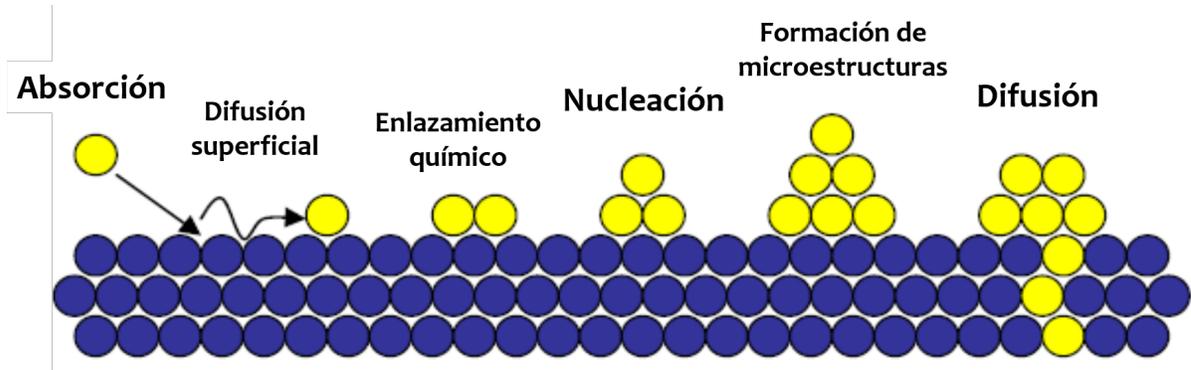


Figura 2.1: Esquema de crecimiento de películas delgadas. Adaptado de [24].

Los átomos que se difunden pueden enlazarse químicamente y formar núcleos que den pie a la nucleación, además pueden disolverse en el sustrato o ser capturados por los defectos existentes en él. Es importante considerar los defectos del sustrato, puesto que éstos pueden tener una gran influencia no sólo en la absorción y difusión de los átomos individuales, sino también en su enlazamiento químico y su comportamiento durante la nucleación [25].

Durante la nucleación, los núcleos actúan como modelo para el crecimiento de un cristal. Para que se lleve a cabo, se necesitan núcleos con un radio crítico, que es el radio mínimo que necesitan alcanzar para evitar disolverse, ya que si son más pequeños, la energía superficial resulta demasiado grande y se disuelven. Los núcleos se consideran estables si cuando se le agregan más moléculas, su energía libre de Gibbs disminuye [24].

La nucleación puede ser homogénea o heterogénea. La homogénea no ocurre en el sustrato, sino en el gas, por lo que no es un proceso deseable; en ella, los átomos disminuyen su energía libre mediante la nucleación. Por otro lado, la heterogénea se da cuando en el sustrato los átomos llevan a cabo la nucleación para reducir su área superficial con el fin de minimizar su energía libre. Es importante notar que con el incremento de temperatura, también se aumenta el radio crítico de los núcleos; por el contrario, el radio crítico disminuye cuando se aumenta la tasa de deposición [24].

Los núcleos aumentan su tamaño incorporando átomos y cúmulos, o islas con alta movilidad, lo que inicia la saturación en la densidad de las islas. Posteriormente, las islas se fusionan debido a la coalescencia, que es un fenómeno que ocurre en estado cuasilíquido particularmente para sustratos que tienen una alta temperatura. La coalescencia disminuye la densidad de islas, lo que causa que algunas zonas del sustrato queden al descubierto y ocurra mayor nucleación. Es común que las fases cristalográficas y las orientaciones preferenciales se mantengan tanto en las islas como en la interfaz de las partículas coalescentes, las cuales se encontraban desorientadas en un inicio [26].

La coalescencia continúa hasta que se forman cadenas interconectadas con canales vacíos entre ellas, y cuando la película alcanza un mayor espesor, los cuales se encogen y se forman cuerpos aislados en medio. Los espacios entre los cuerpos se llenan y la película pasa a ser continua [26].

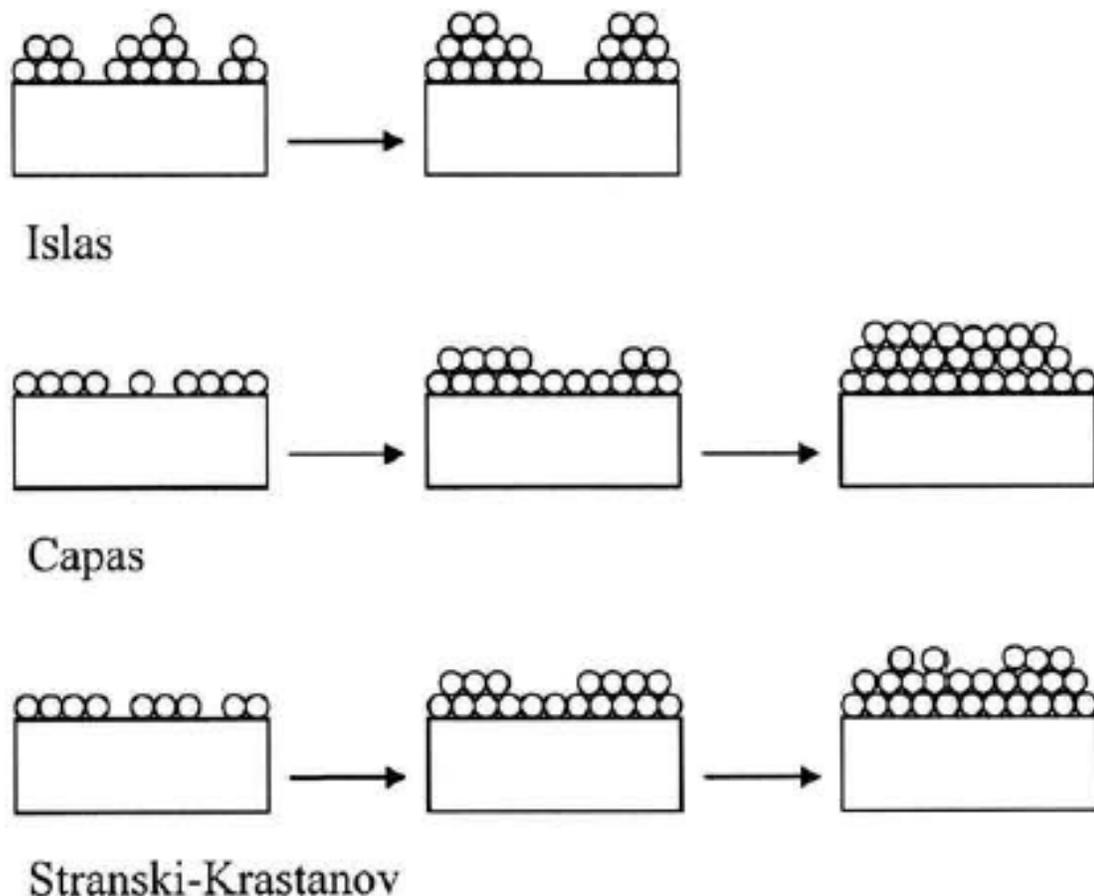


Figura 2.2: Modos de crecimiento de las películas. Tomada de [26]

Hay tres modos posibles para el crecimiento de las películas (figura 2.2) [24–26]:

1. Islas o Volmer-Weber: este proceso se da cuando pequeños cúmulos se nuclean directamente en el sustrato y crecen en las tres dimensiones formando islas. Sucede si la energía de enlace entre los átomos, o moléculas, del depósito es más fuerte entre ellos que con el sustrato. En este caso el crecimiento de la película es irregular y la difusión es lenta. Este modo se presenta en varios sistemas metálicos depositados sobre aislantes, por ejemplo metales depositados sobre cristales de haluros alcalinos, grafito o sustratos compuestos como la mica.
2. Capas o Frank-van der Merwe: este mecanismo se da en dos dimensiones, cuando los átomos se encuentran más fuertemente ligados al sustrato que entre ellos. Durante este proceso, los primeros átomos que se condensan sobre la superficie del sustrato forman una monocapa completa, ésta es cubierta por una segunda capa con una energía de enlace menor. Conforme las capas crecen una sobre otra, la energía de enlace disminuye cada vez más, pues la distancia con el sustrato aumenta. Este proceso da como resultado

el crecimiento de una película lisa y se observa cuando se usan gases raros depositados sobre grafito o en metales, en algunos sistemas de metal sobre metal y semiconductores sobre semiconductores.

3. Mixto o Stranski-Kratanov: se trata de una combinación de los dos anteriores. Después de formarse la primera monocapa, o algunas monocapas, el crecimiento de las siguientes capas no se favorece y es entonces que las islas comienzan a formarse sobre esta capa “intermedia”. Este cambio no está del todo entendido, pero una de las posibles causas es la existencia de un factor que perturbe la disminución monótona de la energía de enlace durante el crecimiento de las monocapas; por ejemplo, puede ser que la energía en las interfaces película-substrato se acumule durante el crecimiento y al liberarse en la capa interfaz de la película, provoca la formación de islas. Otra posible explicación es que las primeras capas se tensan para igualar el sustrato, pero después de algunas capas, la tensión se relaja. Este mecanismo puede ocurrir en sistemas metal-metal, metal-semiconductor, gas-metal.

## 2.2. Métodos de síntesis: Deposición física de vapor (*PVD*)

Para conseguir recubrimientos con espesores en un rango de unos cuantos nanómetros hasta diez micrómetros cuando mucho, se usan procesos de deposición de vapor, los cuales pueden dividirse en métodos físicos (*PVD*) y químicos (*CVD*) [13, 27].

Los procesos involucrados para *PVD* incluyen la creación de vapor del material que se desee depositar y su posterior condensación sobre un sustrato para formar la película delgada; este vapor puede obtenerse con distintas técnicas, tales como evaporación o espurreo. Por su parte, en *CVD* se usa la deposición de un material sólido de la fase vapor sobre un sustrato, generalmente, caliente como resultado de reacciones químicas [13].

Dado que el método utilizado en este trabajo para depositar los recubrimientos basados en titanio es espurreo reactivo RF, que es un método del tipo *PVD*, sólo se hablarán de éstos.

### 2.2.1. Espurreo

El espurreo se trata de un proceso de transferencia de momento. Cuando una partícula golpea una superficie, en este caso un blanco, el proceso que sigue depende de la energía de la partícula incidente, su ángulo de incidencia, las energías de enlace de los átomos de la superficie y la masa de las partículas que fueron bombardeadas (figura 2.3) [28].

Las partículas incidentes suelen ser iones, ya que pueden ser aceleradas aplicando una diferencia de potencial eléctrico. Si la energía cinética con la que impactan es menor a  $\sim 5$  eV, entonces es probable que sean reflejados o absorbidos por la superficie; si la energía cinética es mayor a la de enlace, la superficie será dañada y los átomos van a ser forzados a una nueva posición dentro de la red. Si la energía cinética es mayor a un cierto umbral, típicamente  $\sim 10$ -30 eV, los átomos de la superficie son removidos o espurreados [28].

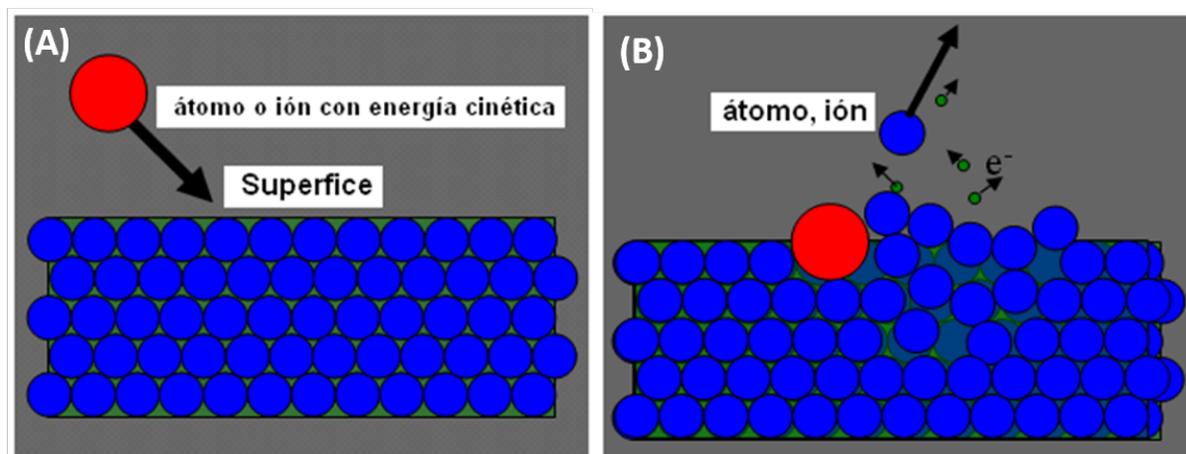


Figura 2.3: Transferencia de momento para generar el espurreo: (A) antes del impacto y (B) después del impacto. Tomada de [29].

Si la incidencia de los iones es normal, se requerirán múltiples incidencias internas, pero si el ángulo de incidencia es pequeño, entonces los átomos espurreados pueden ser producidos de manera directa. Este proceso se lleva a cabo dentro de una cámara de vacío ( $\sim 10^{-4} - 10^{-7}$  Torr) y como resultado de él se genera la fase de vapor. Las partículas espurreadas pueden viajar del blanco al sustrato y condensarse sobre este último para formar una película delgada [13,28,29].

Además de ser usado para realizar depósitos de recubrimientos, el espurreo también se puede utilizar para limpiar superficies, para micromaquinado, para obtener el perfil de profundidad una muestra y cualquier aplicación que requiera una erosión cuidadosa y microscópica de una superficie [27].

### 2.2.2. Espurreo DC

Se trata del método de espurreo más sencillo. Consiste de un cátodo (el blanco) y un ánodo (sustrato) paralelos entre sí (figura 2.4). El blanco, que usualmente cuenta con un sistema de enfriamiento de agua, tiene dos funciones: una como fuente de material para el depósito y la segunda como fuente de los electrones secundarios necesarios para sostener el plasma [13].

Primero se hace vacío en la cámara, posteriormente se inyecta el gas, que suele ser argón debido a su baja reactividad y a su masa atómica. Se aplica una diferencia de potencial de  $\sim 300-5000$  V entre los electrodos, lo que produce una descarga eléctrica debida a la emisión de electrones del cátodo y a la ionización del gas. Los iones positivos se aceleran hacia el cátodo y es cuando se lleva a cabo la transferencia de momento que producirá el espurreo, además de que se emiten los electrones secundarios. Estos últimos son acelerados hacia el gas y mediante colisiones contra los átomos de argón, producen los iones requeridos para sostener la descarga [27, 29].

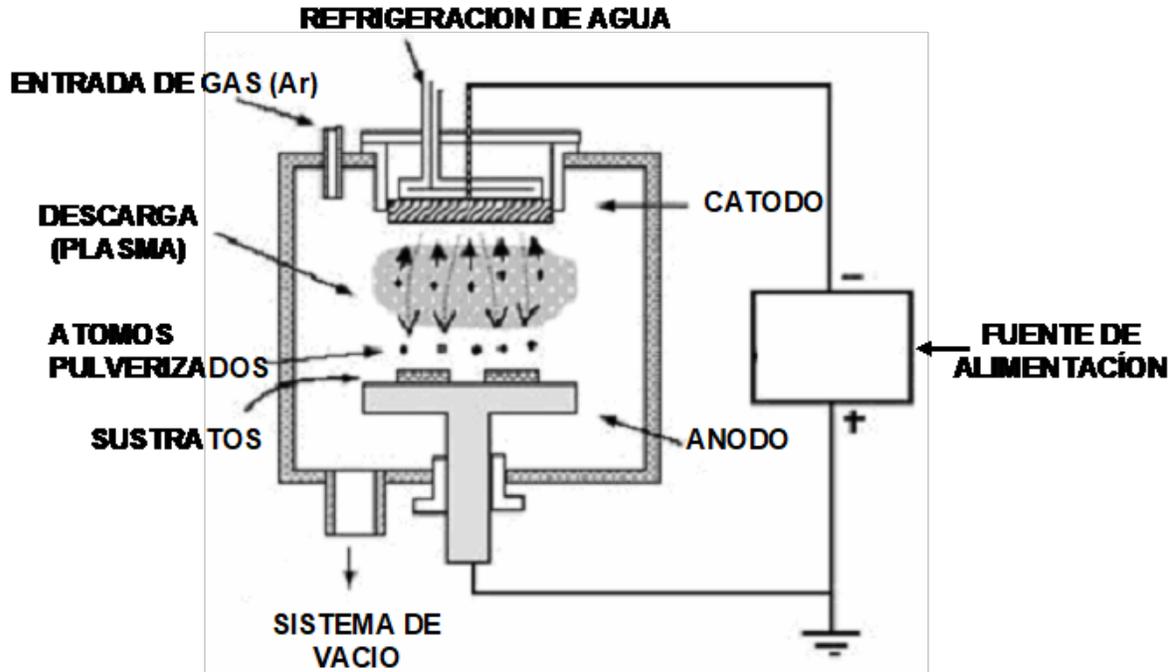


Figura 2.4: Sistema de espurreo D.C. Tomada de [29].

La tasa de deposición depende principalmente de la corriente de la descarga y voltaje aplicados, el tamaño del área erosionada, la distancia entre los electrodos, el material del blanco y la presión de trabajo del gas. La corriente de la descarga aumenta con el voltaje aplicado, lo que incrementa la tasa de depósito; sin embargo, la corriente no tiene una dependencia lineal con el voltaje cuando éste es mayor a 100 V, puesto que la sección transversal se reduce cuando la energía de los electrones aumenta. La tasa de depósito puede incrementarse si se disminuye la presión del gas a un cierto voltaje, ya que esto aumenta la recolección de iones en el cátodo; pero, la tasa vuelve a disminuir a presiones altas, debido a la dispersión gaseosa de los átomos espurreados [13].

Lo anterior deriva en bajas tasas de depósito, que es una de las desventajas de este sistema. Otras son el calentamiento del sustrato debido a la alta energía de las partículas que colisionan contra él, áreas de depósito relativamente pequeñas y posible contaminación de los recubrimientos provocada por partículas generadas por el calor del plasma en los componentes de la cámara. Además, este sistema no funciona de manera satisfactoria cuando la superficie del cátodo es un aislante, que no sólo es el caso si el cátodo es un aislante *per se*, sino que también lo es cuando el gas utilizado es oxígeno, por ejemplo, lo que puede envenenar el blanco y convertir su superficie en un aislante [13, 27, 29].

El argón no participa en la formación de los compuestos ni sobre el blanco ni sobre el sustrato, ya que solo se usa para producir el plasma y realizar el espurreo. Pero pueden adicionarse otros gases y estos, a diferencia del argón, sí van a participar en la formación de la película; estos gases pueden ser oxígeno o nitrógeno, por ejemplo, que hacen que el sistema se convierta en uno reactivo [29].

### 2.2.3. Espurreo con magnetrón

El espurreo con magnetrón tiene la configuración básica del DC, pero cuenta además con un juego de imanes permanentes para producir un campo magnético estático que sea paralelo a la superficie del cátodo (figura 2.5). Este campo tiene la intención de ser una trampa para electrones, de modo que el movimiento de los éstos quede restringido a la vecindad del cátodo y así se pueda aumentar la eficiencia de ionización [13, 27, 29].

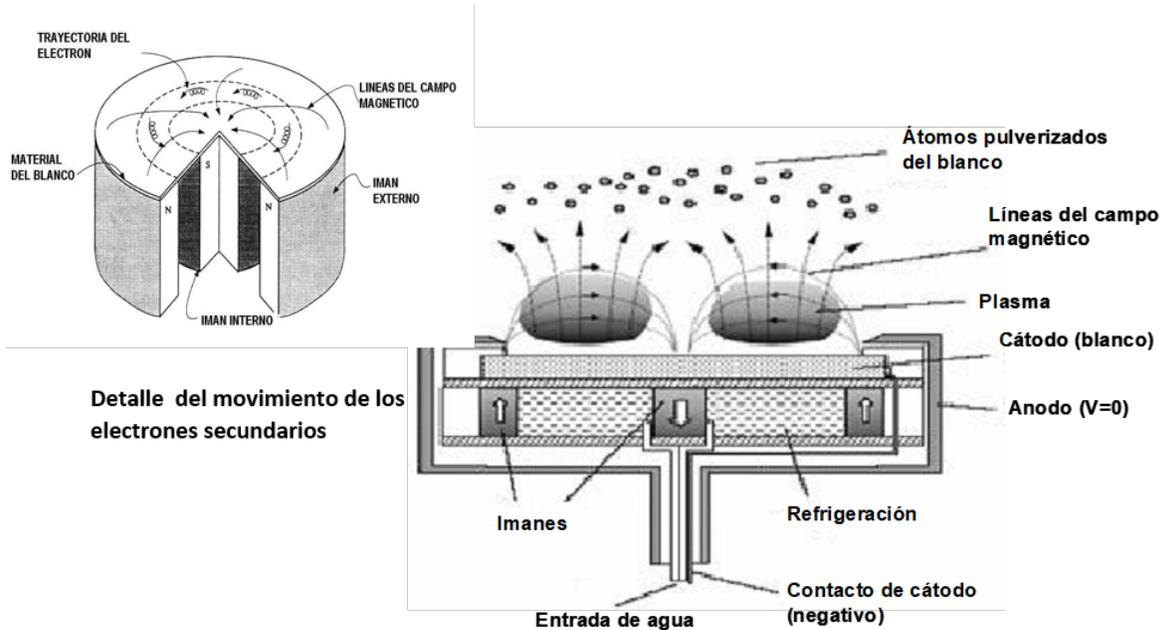


Figura 2.5: Espurreo con magnetrón. Tomada de [29].

La intensidad del campo magnético es del orden de cientos de Gauss. Los electrones secundarios que son emitidos desde el cátodo quedan atrapados en este campo y se mueven en dirección perpendicular tanto al campo eléctrico (normal a la superficie del cátodo) y al campo magnético. i.e.  $\vec{E} \times \vec{B}$ . Estos electrones se mueven en una cierta línea de campo y pueden moverse hacia el ánodo o a las paredes de la cámara después de realizar una colisión con los átomos del gas, produciendo así su ionización, o con otros electrones, esto provoca que eventualmente pierdan su energía cinética. Las probabilidades de que los electrones secundarios se pierdan sin haber colisionado son muy bajas [13, 27].

Los iones que permanecen cercanos al cátodo tienen una alta probabilidad de golpearlo, lo que produce más electrones secundarios y mantiene la densidad del plasma. Gracias a esta alta eficiencia del mecanismo de ionización, este sistema puede trabajar a presiones más altas ( $\sim 10^{-3}$  -  $10^{-2}$  Torr) y es casi independiente del voltaje. Además, tiene tasas de deposición más altas (diez veces las de D.C.) y hay menos bombardeo de electrones en el sustrato, lo que implica un menor calentamiento de éste [27, 28].

Existen varios diseños de magnetrón, y en cada uno se debe cumplir que la trayectoria de los electrones secundarios sea  $\vec{E} \times \vec{B}$ . El diseño más simple es el planar, el magnetrón cilíndrico que es útil para depositar en áreas grandes, el cilíndrico hueco que sirve para recubrir objetos con formas complejas y el poste cilíndrico en el que se puede reducir el bombardeo del sustrato [13, 27].

El magnetrón tiene varias ventajas, entre otras que además de poder depositar películas metálicas, también puede depositar dieléctricos. Además de mayores tasas de depósito, posibilidad de uso de presiones más altas y un menor bombardeo de partículas sobre el sustrato, puede ser escalado a procesos industriales [13, 29].

Sin embargo, también presenta desventajas tales como un limitado número de materiales que pueden depositarse y las dificultades para la fabricación del blanco. Si se usan materiales ferromagnéticos, deben ser lo suficientemente delgados como para no saturar el campo magnético. Además, como hay una alta potencia localizada en un área específica de la superficie, entonces el blanco debe de ser preparado sin huecos ni burbujas para evitar que haya un derretimiento local [13, 28].

Típicamente el magnetrón se utiliza en combinación con el DC, pero también es posible usarlo junto con el espurreo RF (radiofrecuencia) para depositar aislantes o semiconductores [28].

#### 2.2.4. Espurreo RF

Debido a la acumulación de carga positiva en la superficie del blanco, no se pueden depositar materiales no conductores mediante espurreo DC. Si se aplica un potencial AC de suficiente alta frecuencia, se produce un voltaje efectivo de polarización negativa que permite que el número de electrones que llega al blanco mientras éste sea positivo es igual al de iones cuando es negativo. A diferencia de los iones, que a comparación permanecen inmóviles, los electrones pueden seguir las variaciones temporales en el potencial aplicado. El voltaje negativo se puede dar justamente por esta diferencia de movilidad [13, 27, 28].

Lo anterior hace que durante una parte del ciclo, el ánodo y el cátodo se reviertan (figura 2.6). Aunque esta inversión es muy corta y en general el blanco actúa como cátodo durante la mayor parte del tiempo, igual que en el caso DC. Sin embargo, este cambio elimina la acumulación de carga en la superficie del blanco, ya que provee una cantidad similar de iones, luego electrones, después iones y así sucesivamente [13, 27].

La oscilación de campos en el plasma (que es a frecuencia aplicada) resulta en movilidad adicional para los electrones que están en el plasma. Esto ocasiona que los electrones obtengan más energía para usar en las colisiones ionizantes y por lo tanto su probabilidad de ionización se incrementa, lo que también aumenta la densidad del plasma, comparada con el espurreo DC [13, 27].

El circuito usado en este caso (figura 2.7) consiste en un sistema de acoplamiento de impedancias, que puede tener dos condensadores y un inductor. Es utilizado para maximizar la transferencia de potencia de la fuente y minimizar daños por calentamiento [27].

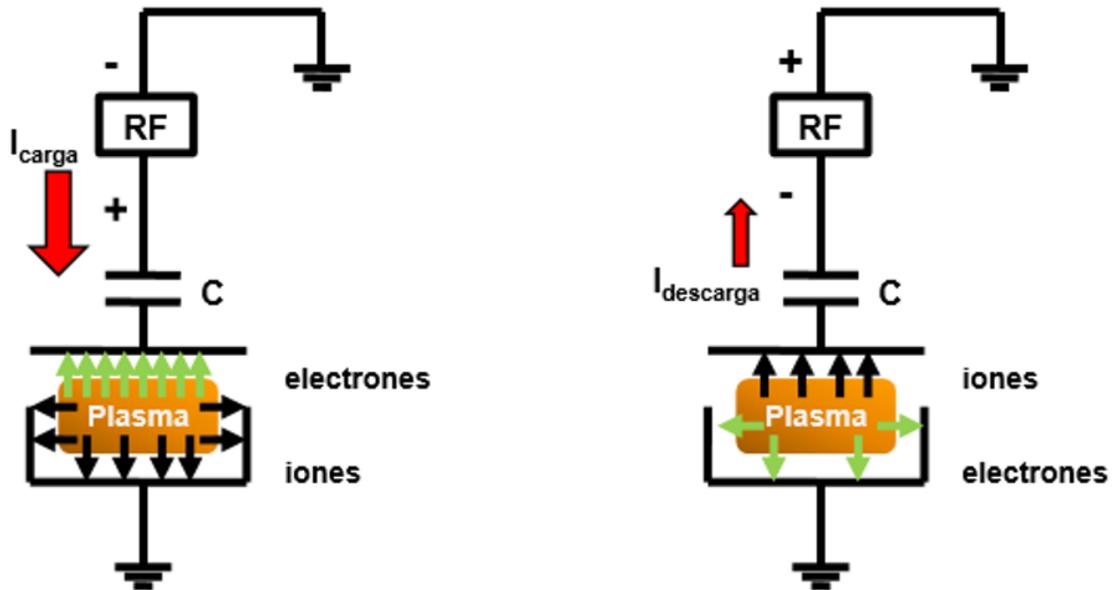


Figura 2.6: Diagrama que muestra el espurreo RF.

Las frecuencias típicas de RF para el espurreo van de 5 a 30 MHz, sin embargo se han reportado experimentos que usan frecuencias entre 60 y 80 MHz, o incluso más. La frecuencia utilizada normalmente es 13.56 MHz, pues es una banda de radiofrecuencia asignada para propósitos industriales [13, 27, 28].

Con este sistema se pueden depositar materiales conductores, semiconductores y aislantes. También permite usar presiones entre 5 y 15 mTorr y se puede combinar con el espurreo con magnetrón, como ya se había dicho anteriormente. Una desventaja es que se necesita un escudo electromagnético para bloquear la radiación RF [13, 28].

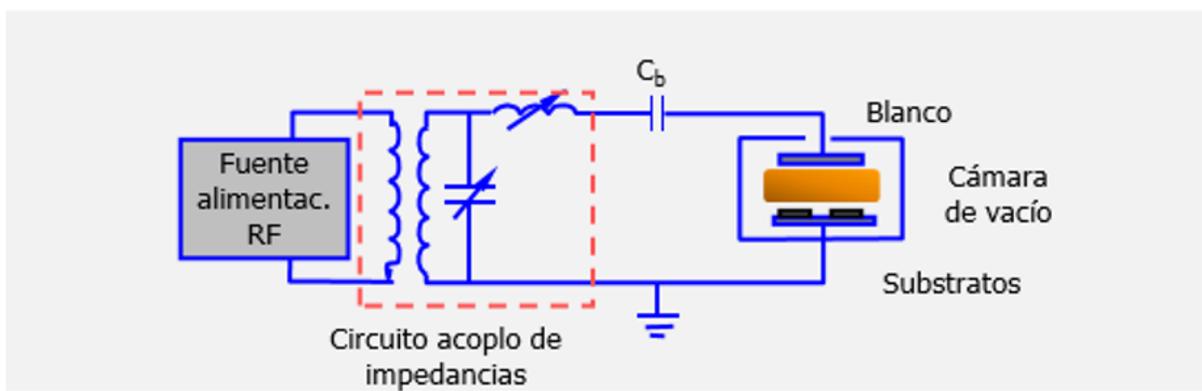


Figura 2.7: Circuito utilizado para el espurreo RF.

## 2.3. Métodos de caracterización

Para determinar las propiedades de las películas delgadas es necesario caracterizarlas, esto no sólo permite su análisis, sino que muestra cómo el proceso de síntesis influencia sus propiedades y qué tan eficaces pueden ser para ciertas aplicaciones. Las técnicas de caracterización se pueden dividir en físicas, químicas, nucleares y ópticas. Es importante utilizar más de una técnica para poder hacer un estudio más completo [29].

### 2.3.1. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (*XPS*)

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, *XPS* por sus siglas en inglés (X ray photoelectron spectroscopy), es una técnica ampliamente usada para ver la composición elemental de una superficie. Mediante el análisis de las primeras capas atómicas ( $\sim 10$  nm) puede detectar los diferentes estados químicos de los elementos, pues permite ver cómo es que están entrelazados [30, 31].

Con esta técnica se puede detectar cualquier elemento desde el litio hasta el uranio, siempre que la cantidad de éste sea mayor a 0.05 at %. Y una de sus grandes ventajas es que esta información puede ser obtenida de manera relativamente sencilla y con una mínima preparación de la muestra [30].

Para obtener la composición, se analizan las energías de los electrones emitidos cuando la superficie se encuentra en vacío y es irradiada con un haz monoenergético de rayos X suaves de energía  $E_{ph}$  [30, 31].

Al interactuar los fotones incidentes con la muestra, éstos ceden su energía para excitar un proceso de fotoemisión: una parte de la energía es usada para remover electrones de los distintos orbitales atómicos y corresponde a la energía de enlace de éstos (BE), mientras que el resto es cedida a los mismos electrones en forma de energía cinética (KE). Por lo que el balance de energías queda de la siguiente manera [30, 31]:

$$KE = E_{ph} - BE - \phi_{xps} \quad (2.1)$$

En donde  $\phi_{xps}$  corresponde a la función de trabajo del espectrómetro, lo que la hace particular a cada equipo y por tanto se puede dar por conocida.

Los electrones emitidos son analizados y cuantificados en función de su energía. Con esta técnica, los electrones de valencia no son útiles para la identificación de los elementos, los que se usan son los internos, i.e. los que no interfieren con la formación de los enlaces [30].

Se realizan mediciones a baja resolución de energía para identificar los elementos presentes y análisis en alta resolución para cada elemento, con el objetivo de detectar corrimientos energéticos y otras características particulares del espectro que ayuden a facilitar la identificación del ambiente químico. Estos corrimientos son consecuencia de los enlaces a primeros vecinos, por lo que provocan modificaciones en la energía de enlace del átomo [30].

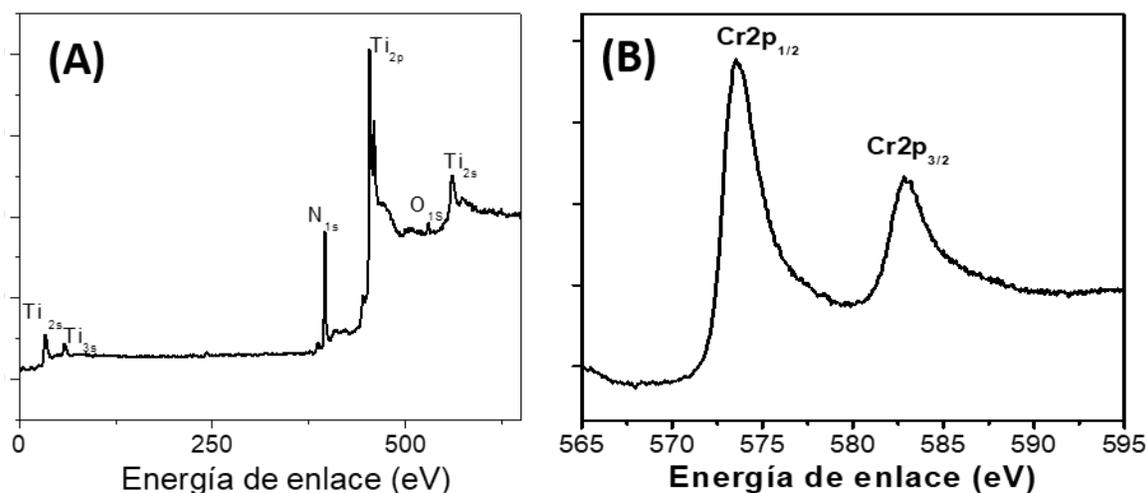


Figura 2.8: Espectros obtenidos con XPS: (A) TiN en baja resolución y (B) alta resolución del pico de  $Cr_{2p}$ . Tomada de [29].

En la figura 2.8 se pueden ver (A) un espectro de TiN de baja resolución y (B) uno de Cr en alta resolución. Los picos representan a los fotoelectrones pertenecientes a distintos niveles atómicos y su altura está relacionada con la probabilidad de cada nivel de ser ionizado y emitir electrones. Dicha probabilidad está asociada con un área, que es la sección eficaz de fotoemisión de cada orbital  $\sigma$  y es la intensidad normalizada la que permite estimar la cantidad de cada elemento [30].

En (A) se pueden ver los diferentes elementos que existen en TiN, los cuáles no se limitan a titanio y nitrógeno, sino que también hay presencia de oxígeno.

En (B) se puede ver el doblete del nivel 2p del Cr. Aunque pueden darse corrimientos, los dobletes mantienen tanto la misma distancia entre sí como la misma relación de intensidad [30].

### 2.3.2. Difracción de rayos X (*XRD*)

Cuando se descubrieron los rayos X uno de los principales problemas era encontrar su espectro de longitudes de onda, pues  $\lambda$  es muy pequeña, por lo que no se podía utilizar un espectrómetro de prisma ni una rejilla de difracción. En 1912, Von Laue sugirió usar un cristal como si fuera rejilla de difracción, ya que la separación entre los planos del cristal es comparable a la longitud de onda de los rayos X. Fue Bragg quien perfeccionó la técnica de difracción de rayos X, *XRD* por sus siglas en inglés (X ray diffraction) [32].

Al incidir los rayos X en un cristal, los haces se reflejan e interfieren entre sí. La mayoría lo hace destructivamente y solo unos cuantos interfieren de forma constructiva. Esto depende tanto del ángulo de incidencia y como el de reflexión  $\Theta$  (figura 2.9). Dado que cada plano del cristal refleja parcialmente el haz incidente, en el espectro se pueden observar distintos órdenes de difracción [32].

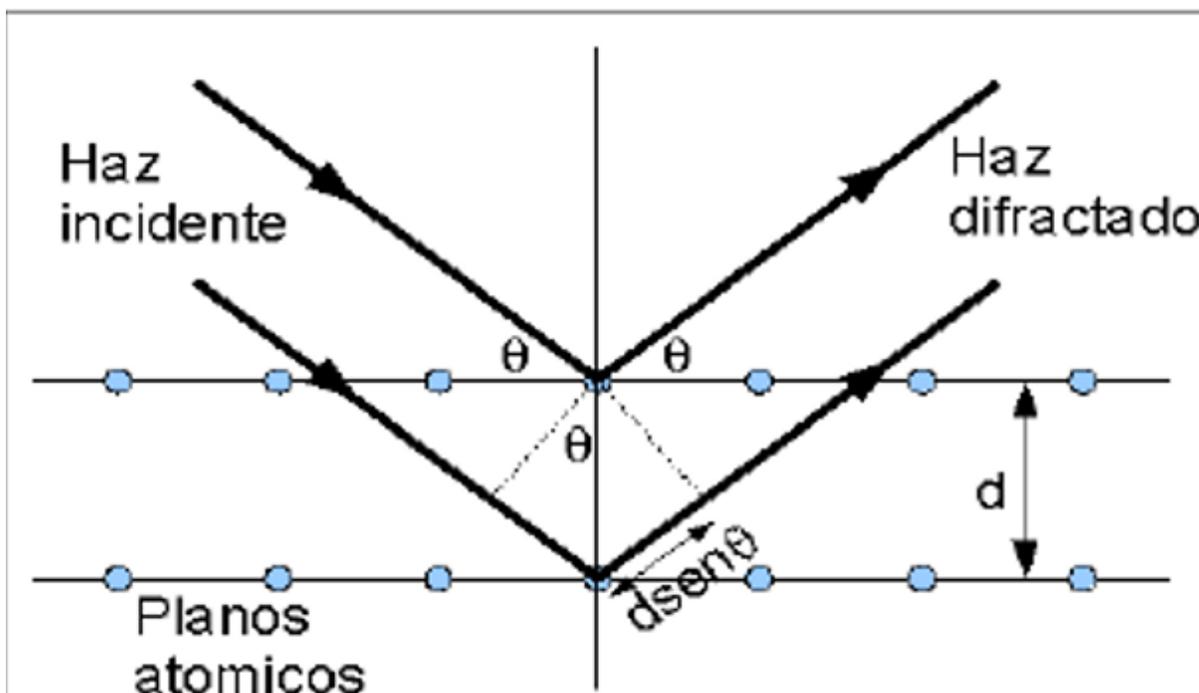


Figura 2.9: Muestra la incidencia de los rayos X en los planos cristalográficos. Tomada de [33]

La diferencia del camino recorrido por los dos haces reflejados es  $2d\sin\Theta$ , por lo que para la interferencia constructiva esta diferencia debe de ser igual a un número entero de la longitud de onda [34]:

$$2d\sin\Theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Con  $n=1, 2, 3, \dots$

Así pues, solo para ciertos ángulos  $\Theta$  habrá reflexiones desde los planos paralelos y cuando todas estas reflexiones están en fase, entonces se tiene un haz intenso de rayos reflejados en una determinada dirección [34].

En la técnica de difracción más común, una muestra pulverizada o policristalina, i.e. muchas partículas pequeñas orientadas al azar, se expone a rayos X monocromáticos. Ya que cada partícula del polvo es un cristal, si se tienen muchos orientados libremente, se puede asegurar que algunas partículas se encuentren orientadas de modo tal que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones necesarias para la difracción [35].

Debido a la superposición de los picos, la intensidad resultante de éstos no puede ser asignada sólo a los índices de Miller, los cuáles determinan los planos cristalográficos, lo que representa una gran desventaja [36].

### 2.3.3. Perfilometría óptica

La perfilometría es una técnica que puede ser usada para medir el perfil de una superficie con el objetivo de conocer su rugosidad o su espesor. Hay dos tipos de perfilómetros: de contacto y no contacto [37].

En el caso de la perfilometría de contacto, se tiene un método mecánico que realiza un análisis superficial 2D, con un estilete. La técnica consiste en medir el desplazamiento vertical que se produce en el estilete mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza de éste sobre la superficie de la muestra [37, 38].

Una de sus principales ventajas es que la medición se hace de forma directa y se puede usar para todo tipo de superficie, lo que hace que sea una de las técnicas más populares. Sin embargo, la presión generada por el estilete en la superficie de la muestra puede llegar a causar deformaciones elásticas y plásticas; la deformación total depende de la dureza de la superficie. Esto puede llegar a dañar la superficie analizada o bien influir en las mediciones [37, 38].

Para la perfilometría de no contacto se tiene el perfilómetro óptico. Esta técnica utiliza microscopios de interferencia, que usan la longitud de onda de la luz como regla, para medir variaciones de altura en las superficies (tales como las provocadas por la rugosidad) [39, 40].

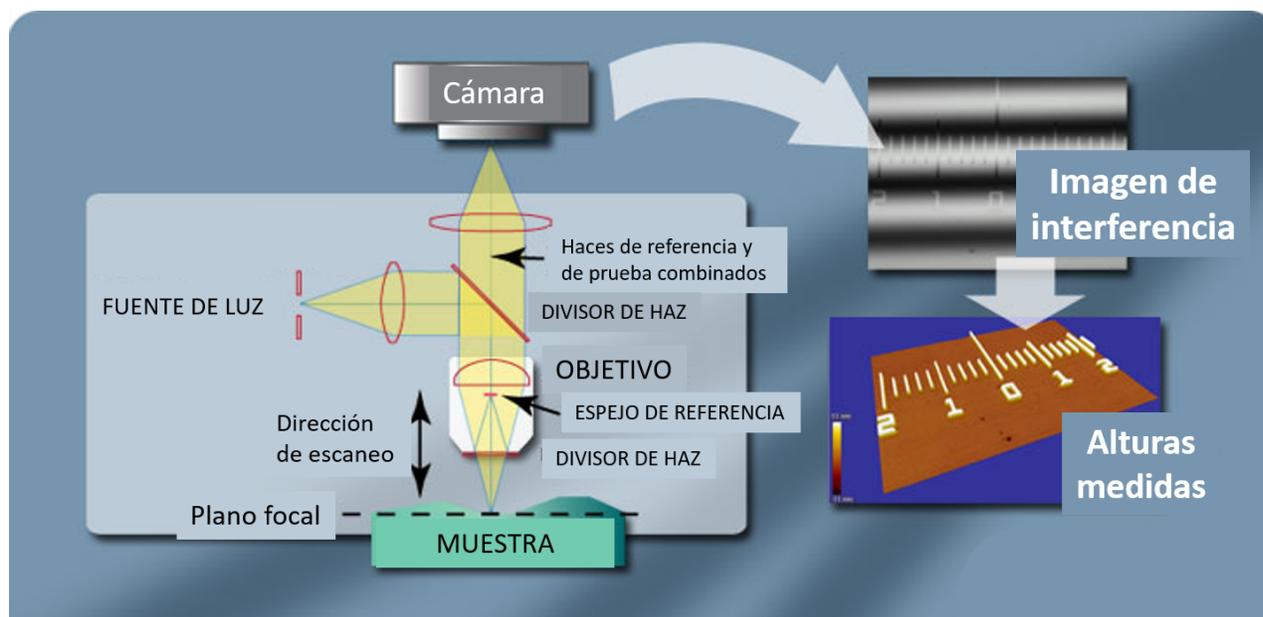


Figura 2.10: Perfilómetro óptico. Adaptada de [39]

Funciona comparando la diferencia de camino óptico entre la superficie medida y la de referencia (figura 2.10). Para ello divide el haz de luz proveniente de la muestra: una parte la refleja y hace que pase a través del plano focal de un objetivo de microscopio, mientras que la otra parte es reflejada desde el espejo de referencia. Cuando la distancia del divisor de haz al espejo de referencia es la misma que la del divisor a la superficie de la muestra y los haces divididos se vuelven a unir, el haz recombinado tiene interferencia, que puede ser tanto constructiva como destructiva. Esto provoca la presencia de franjas de interferencia [39,40].

Dado que el espejo de referencia es casi completamente liso, con una rugosidad conocida, las diferencias de camino óptico se deben a las variaciones de altura de la superficie medida. El haz de interferencia se enfoca a una cámara digital que ve las áreas de interferencia constructiva como más claras que las de la interferencia destructiva. Es de estas diferencias de altura que se obtiene la medición de la superficie, lo que puede considerarse como un mapa en 3D de la superficie [39,40].

Algunas ventajas de este método es que no hay desgaste ni deformaciones de la superficie de la muestra, ya que no se toca al material, tiene buena resolución vertical (nm) y es una técnica rápida [39,40].

---

# Capítulo 3

## Estudios de desgaste

---

Este capítulo discute el concepto de desgaste (sección 3.1), la prueba de deslizamiento recíproco (sección 3.2) y la influencia de la humedad en el desgaste (sección 3.3).

### 3.1. Definición de desgaste

El desgaste se trata de un proceso de degradación y es una manifestación de la interacción de las superficies en contacto. La definición más amplia, y reconocida desde hace más de 50 años, es que se trata de pérdida de material de una superficie, transferencia de material de una superficie a otra o movimiento de material dentro de una sola superficie. Aunque hay más maneras de definir el desgaste, todas coinciden en que lo más común es que sea una pérdida progresiva de material en una superficie; esta pérdida muestra un cambio gradual en las dimensiones y forma de las superficies involucradas en el contacto [41, 42].

Una forma simple de definir el desgaste es considerarlo como un daño a una superficie sólida, que generalmente involucra pérdida de material, debido a un movimiento relativo entre esa superficie y la sustancia, o sustancias, con la que esté en contacto. Esto incluye [42]:

1. Degradación debida al desplazamiento de material dentro de la superficie (que aunque puede provocar cambios en ésta, puede no presentar pérdida de material) o a la remoción de material.
2. El desgaste que es común en la maquinaria, en el que una superficie se desliza o rueda en contra de otra, ya sea en presencia o no de lubricantes.
3. Los tipos más especializados de desgaste que ocurren cuando la superficie sufre abrasión por partículas duras, es erosionada por partículas sólidas o gotas que golpean contra ella o por el colapso de burbujas de cavitación en un líquido.

Hay que notar que esta definición no dice nada sobre los mecanismos que provocan estos daños y se debe enfatizar que el desgaste no es una propiedad del material, sino una respuesta de un sistema particular [42].

Los mecanismos de desgaste pueden clasificarse en mecánicos, químicos y térmicos. Los mecánicos se dan cuando el proceso está dominado por fracturas y deformaciones. Los químicos son gobernados por la tasa de crecimiento de una película basada en reacciones químicas, esta tasa puede ser acelerada mecánicamente por la fricción, por lo que es común que a este mecanismo se le llame desgaste triboquímico. El térmico se rige principalmente por el derretimiento de una superficie debido al calor provocado por la fricción [42].

Otra manera de clasificar el desgaste puede ser por el tipo de contacto entre las superficies. En la práctica hay muchas configuraciones, algunas desde el punto de vista del movimiento de cuerpos en contacto son: compresión y desprendimiento normal o inclinado, deslizamiento unidireccional o reciprocante, rodadura unidireccional o reciprocante y rodadura con deslizamiento. Las partículas sólidas libres a veces pueden atacar las superficies que ya están interactuando, por lo que también son una configuración de contacto [43].

En estos tipos de contacto, el desgaste se puede describir como desgaste por deslizamiento, rodadura, impacto, *fretting* o debido a una mezcla (*slurry*). Esta descripción no representa los diferentes mecanismos ni modos de desgaste [43].

El desgaste también se puede separar en modos (figura 3.1) y durante un proceso de desgaste es común pasar de un modo a otro. Estos son [43, 44]:

1. Adhesión: se da cuando el contacto entre las superficies es plástico y hay deformaciones plásticas importantes causadas por dislocaciones. Estas deformaciones se introducen en la región de contacto mediante compresiones y esfuerzos de corte, y provocan fracturas que se propagan. Cuando las fracturas alcanzan la interfaz de contacto, se forman partículas de desgaste y la transferencia adhesiva se completa.
2. Abrasión: se trata de una pérdida de material provocada por partículas, o protuberancias, duras que están en contacto con una superficie más suave y se mueven a lo largo de ella. Un caso particular es el arado (*ploughing*), (B) en la figura 3.1, y es cuando un cierto volumen del material de una de las superficies es removido debido a que hay un contacto inclinado o curvo, lo que forma un surco abrasivo en la superficie más débil.
3. Fatiga: para el desgaste por adhesión y abrasión no se necesita tener repetición de ciclos de contacto para generar desgaste. A diferencia de éstos, el desgaste por fatiga sí necesita de estas repeticiones de ciclos de contacto. Hay dos tipos: el primero es *fretting* que es cuando los ciclos tienen una amplitud pequeña y desplazan sustancias superficiales de regiones microscópicas de contacto, puede inducir fallas en el sustrato y puede ser producido por vibraciones; el segundo es la delaminación que describe a la fatiga provocada por pocos ciclos.

4. Corrosión: cuando ocurre el contacto, especialmente en ambientes corrosivos, se generan reacciones químicas o electroquímicas en la superficie. Si los productos de estas reacciones se adhieren fuertemente a la superficie y se comportan como un material en bulto, entonces los mecanismos de desgaste deberían ser similares a los de ese material en bulto. Sin embargo, la mayor parte del tiempo, estos productos se portan de manera muy diferente a la del material en bulto y por lo tanto su desgaste también es distinto. También se dan reacciones triboquímicas que producen una capa de reacción en la superficie y al mismo tiempo, esta capa es removida por la fricción; así pues, su tasa relativa de crecimiento y su tasa de remoción determinan la tasa de desgaste del material.

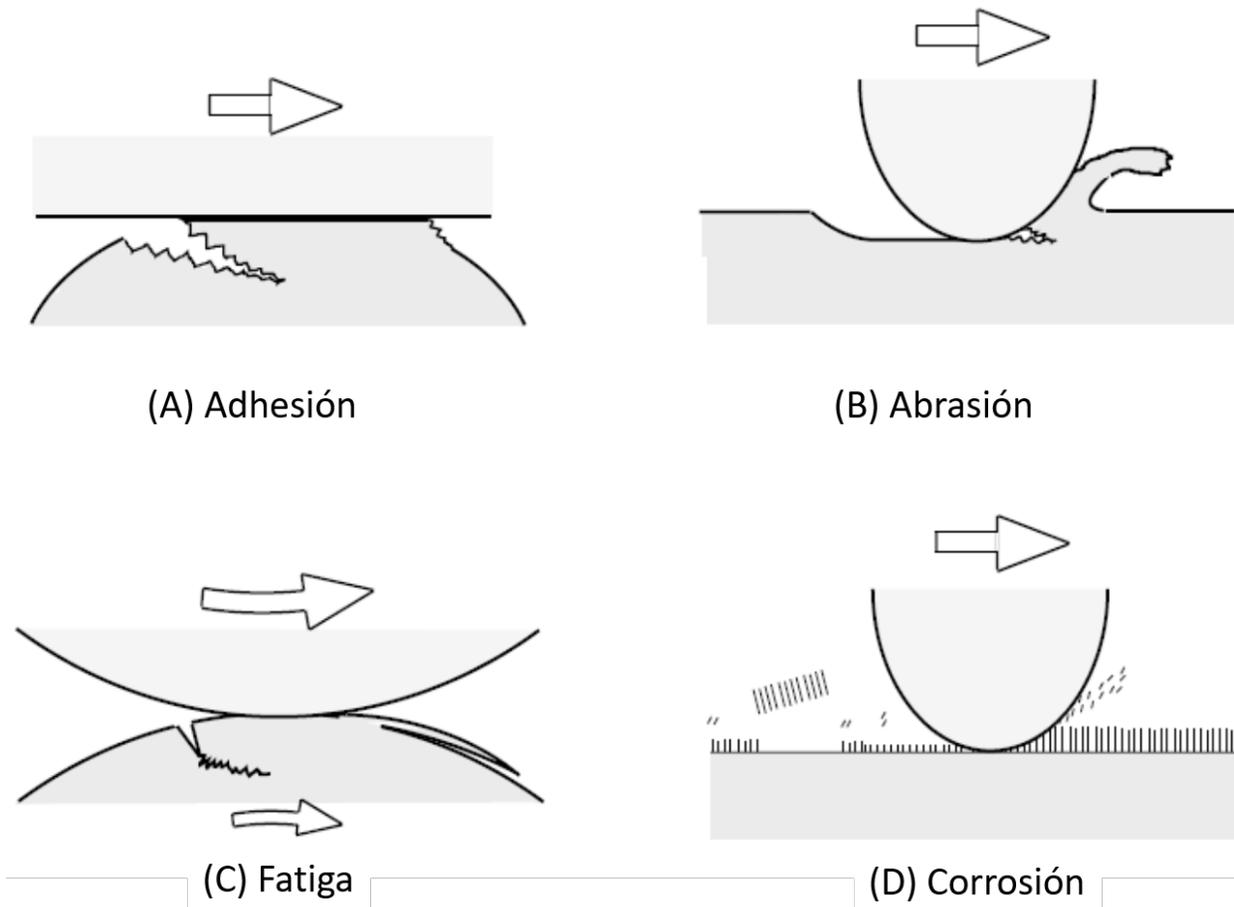


Figura 3.1: Mecanismos de desgaste: (A) adhesión, (B) abrasión, (C) fatiga y (D) corrosión. Tomada de [43].

Si bien hay casos en los que existen modelos y expresiones matemáticas para calcular la tasa de desgaste, la mayor parte del tiempo no se tiene un modelo satisfactorio ni una ecuación que pueda dar una predicción confiable. Además, la tasa de desgaste depende de varios factores, entre ellos el material y la forma del contracuerpo, la carga aplicada, la velocidad de deslizamiento, si hay presencia de un lubricante y las condiciones ambientales. Otra cosa que hay que considerar es que la tasa puede cambiar en un proceso en el que el contacto se repite aun cuando se mantengan constantes todos los parámetros posibles; en general en los estados iniciales de contacto, cuando es inestable, la tasa es alta y es más baja posteriormente, cuando el desgaste alcanza una cierta estabilidad. Esto puede ser causado por un cambio en los modos de desgaste [42, 43].

## 3.2. Pruebas tribológicas: deslizamiento recíprocante

Ya se vio que cuando diferentes superficies interactúan entre sí, hay varias condiciones que influyen en el desgaste. Como éste es un proceso acumulativo, lo que pasa una vez es en realidad función de todos los eventos ocurridos previamente. Debido a que hay un gran número de factores involucrados, ni la fricción ni el desgaste son parámetros de un material disponibles en manuales, son más bien características del sistema tribológico con el que se han hecho las mediciones [42, 43].

Aunque muchas pruebas tribológicas buscan imitar las condiciones de una aplicación, esto no siempre es una prioridad y hay varias razones para evaluar un material en donde los estudios no se hacen pensando en una aplicación en concreto. Algunas de estas razones pueden ser el tiempo de prueba necesario, el costo, el control de las condiciones en las que se realiza el estudio o el querer ver algún aspecto particular del desgaste [43].

Como ya se dijo anteriormente, el desgaste por deslizamiento no corresponde a un mecanismo o a un modo de desgaste, sino a un tipo de contacto entre dos superficies en movimiento relativo. Estas superficies están compuestas por el material del sustrato y del recubrimiento, óxidos, sustancias que han adsorbido y basura, además de que responden no sólo al ambiente en el que se encuentran, sino a la forma en la que fueron hechas y a las condiciones en las que son manipuladas. Esto ocasiona varios tipos de procesos de remoción del material en este tipo de contacto: aunque el desgaste por adhesión y la fatiga superficial son comunes, tanto la abrasión como el desgaste triboquímico también son posibles. Sin embargo, es de interés estudiar el desgaste y la fricción que produce este tipo de contacto porque es uno muy común [43, 44].

Debido a la gran cantidad de interacciones y procesos que pueden ocurrir durante este contacto, cualquier mínima alteración en las condiciones a las que se realiza la prueba puede provocar cambios sustanciales en los mecanismos de desgaste y por tanto en los valores asociados con la fricción y con el desgaste. Además, el deslizamiento puede provocar que los fenómenos presentes cambien a lo largo de la prueba, por lo que el desgaste usualmente no es proporcional a la distancia de deslizamiento y cualquier relación que el desgaste pudiera tener con las propiedades de los materiales, tales como la dureza o la rugosidad, en general no está garantizada. Los parámetros esenciales para este estudio son la carga aplicada, las condiciones de temperatura, la velocidad de deslizamiento y el ambiente químico [43].

En 1990 Benabdallah publicó un artículo [45] en el que describe un equipo para pruebas de desgaste y fricción por deslizamiento recíprocante. Este equipo considera el caso en el que se tiene deslizamiento recíprocante de dos planos. Las principales funciones del aparato son medir y grabar pruebas para un gran número de cargas y velocidades relativas selectas, y medir el desgaste como función del tiempo a una carga y velocidad de deslizamiento dados sin tener que reemplazar la muestra para poder continuar con el estudio.

Las características más importantes de este equipo son: el plano de fricción entre la muestra y el contracuerpo coincide con el plano definido por la línea de acción de la fuerza aplicada, la medición de la fuerza de fricción no es afectada por la carga normal aplicada, debe haber un contacto perfecto de los planos de los dos componentes cuando hay fricción y la velocidad de deslizamiento se mantiene constante durante la prueba.

En la figura 3.2 se muestra un equipo de deslizamiento recíprocante más moderno que el de Benabdallah.

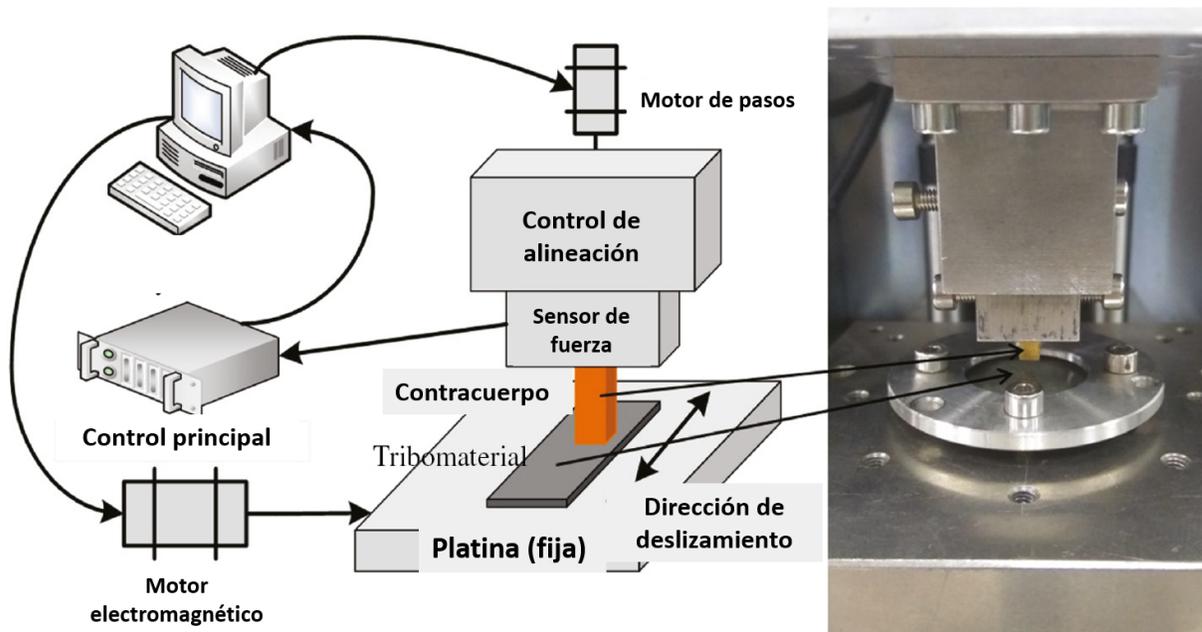


Figura 3.2: Equipo de deslizamiento recíprocante. Adaptada de [46].

Otras variables que hay que tener en cuenta y que no se han mencionado son la existencia de vibraciones que afecten el sistema, puesto que podrían modificar la manera en la que se da el contacto; la disponibilidad de oxígeno en la región de contacto, ya que puede variar los tipos y cantidades de óxidos que se forman; y el posible aumento de temperatura provocado por la fricción [43, 44].

### 3.3. Influencia de la humedad en el desgaste

Se sabe que las propiedades tribológicas no dependen únicamente de las características intrínsecas de los materiales, sino que están relacionadas tanto con los parámetros experimentales (como el contracuerpo, la velocidad de deslizamiento o la carga aplicada) como con las condiciones ambientales. Uno de los factores que puede ser ignorado más fácilmente es la humedad, puesto que comúnmente se considera que las reacciones entre el agua y los tribomateriales se limitan a la capa más superficial a temperaturas ambientales o que las moléculas de agua que se encuentran en la interfaz del deslizamiento actúan como lubricante. Si bien son suposiciones razonables, pueden resultar erróneas si hay estrés interfacial involucrado. Sin embargo, se ha visto que durante el proceso de deslizamiento el agua puede actuar como un tribomaterial debido a la carga normal y al esfuerzo de corte y así influenciar tanto la fricción como el desgaste de los sistemas tribológicos [47–49].

La humedad relativa (RH) se define como la razón de la presión parcial del vapor de agua ( $p_{H_2O}$ ) entre el equilibrio de la presión de vapor de agua ( $p_{H_2O}^*$ ) a una temperatura dada (ecuación 3.1), y usualmente se utiliza para cuantificar la humedad ambiental [48].

$$RH = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*} \quad (3.1)$$

Se han estudiado varios sistemas tribológicos y no se ha encontrado una relación definitiva entre el comportamiento del desgaste y la fricción y la humedad relativa. Se ha reportado que cuando se tiene acero AISI 52100 contra carburo de silicio, el coeficiente de fricción (CoF) disminuye cuando RH aumenta; sin embargo, si en lugar de carburo de silicio se tiene nitruro de silicio, se observa que mientras el desgaste es influenciado por RH, CoF no. Por otra parte, se ha visto que en un sistema de acero AISI 52100 y alumina, CoF es independiente de RH, mientras que para acero y zirconia tanto el desgaste como CoF disminuyen con el aumento de humedad [49].

También se ha encontrado que en el grafito, el desgaste y CoF disminuyen cuando se incrementa RH; se observa algo semejante para el grafeno cuando se tiene un contracuerpo en escala macroscópica, pero si se usa la punta de un AFM, i.e. a nanoescala, se tiene que CoF aumenta con el aumento de RH. Se han analizado también varios dicalcogenuros de metales de transición ( $MoS_2$  y  $WS_2$ , por ejemplo) y los resultados han sido contradictorios. Además, se ha visto que para óxidos de silicio, CoF puede disminuir cuando RH es mayor o igual a 80 % y que para silicatos, el desgaste aumenta cuando RH se incrementa. En el caso de cerámicos avanzados, como  $Al_2O_3$ , SiC o  $Si_3N_4$ , si aumenta RH, el desgaste y CoF disminuyen, algo que también sucede en el caso de los metales [48].

En el caso de TiN se ha visto que con el incremento de RH, CoF disminuye probablemente debido a un efecto lubricante [47, 50].

Estos resultados indican que la fricción y el desgaste de materiales expuestos a aire húmedo no pueden ser explicados sólo con sus propiedades mecánicas, sino que se necesita tener en cuenta la química de la superficie. Las moléculas de agua adsorbidas en la superficie pueden distribuirse en la interfaz tribológica y jugar un papel importante, que puede llegar a ser determinante tanto en la fricción como en el desgaste. Su efecto puede depender del contenido de hidrógeno en la muestra y en el contracuerpo; o bien, el agua puede ser adsorbida o reaccionar de manera selectiva en los sitios de borde, con lo que aumenta la adhesión entre las capas adyacentes y por lo tanto aumenta el desgaste y CoF. A veces, las reacciones triboquímicas entre el agua y los materiales resultan en una capa protectora, lo que reduce el CoF y el desgaste. En ocasiones, hay varias formas en las que el sistema puede reaccionar y éstas pueden depender de la composición del sustrato, la actividad del agua adsorbida y la química del contracuerpo [48].

Debido a que la actividad del agua es muy compleja, no es posible explicar los efectos que su adsorción tendrá en distintos materiales con un solo mecanismo. Su efecto no puede ser ignorado y podría no ser suficiente el reportar que un experimento fue realizado en condiciones de humedad controladas [48].

---

# Capítulo 4

## Desarrollo experimental

---

Para depositar las películas basadas en titanio, se utilizó un sistema de espurreo reactivo RF y dependiendo del recubrimiento que se quisiera obtener se varió el flujo de argón, oxígeno y nitrógeno. Posteriormente se llevó a cabo la caracterización de las películas: para la composición se realizó espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (*XPS*) y difracción de rayos X (*XRD*), así mismo *XRD* fue usado para determinar la estructura cristalina de las muestras; finalmente, para medir el espesor se usó un perfilómetro óptico.

De forma paralela a la caracterización, se realizaron las pruebas de desgaste a distintas condiciones de humedad relativa. Una vez terminada la prueba, la película se analizó con el perfilómetro óptico para estudiar la huella y obtener su profundidad, así como su perfil y el volumen desgastado. Adicionalmente, se observó el contracuerpo utilizado.

Por lo anterior, el presente capítulo se divide en tres partes principales: en la primera se habla del proceso de deposición y se hace una exposición detallada de la preparación del equipo de espurreo (sección 4.1); en la siguiente se describen las pruebas tribológicas (sección 4.2) y por último, se presenta la caracterización tanto de las películas como de la huella desgastada (sección 4.3).

### 4.1. Depósito de recubrimientos basados en titanio

Antes de depositar los compuestos de titanio, se prepararon 18 substratos de acero D2, se limpiaron algunas piezas del equipo, entre ellas el obturador, y se colocó el blanco de titanio en el equipo. Después se verificó el funcionamiento de los medidores de presión y de flujo de los gases, se montó el equipo necesario para el espurreo RF y se buscaron fugas. Además, se construyó un portamuestras para los substratos de acero.

Posteriormente, se hicieron depósitos preliminares en sustratos de vidrio con el objetivo de encontrar las condiciones necesarias para obtener películas de oxinitruro de titanio y determinar la tasa de depósito. Por último, se hicieron cinco depósitos con diferentes condiciones de flujo de gases sobre acero D2.

#### 4.1.1. Preparación de los sustratos y del blanco

Se usaron lijas para desbastar los sustratos por ambos lados, esto con la intención de nivelarlos para poder montarlos de manera adecuada en el portamuestras, de forma que todo el sustrato estuviera a la misma distancia del blanco. Además, cuando se realizaron las pruebas tribológicas, se pudo asegurar que los resultados obtenidos no estaban influenciados por un cambio de altura en el sustrato.

Con lijas más finas, que iban desde 220 hasta 5000, y utilizando alumina de 1 y 0.3  $\mu\text{m}$  en suspensión y pasta de diamante sobre un paño, se pulió un lado del sustrato hasta darle un acabado espejo (rugosidad  $R_a = 0.075 \pm 0.014$ ); la pulidora usada para esta última instancia fue una UNIPOL-810 MTI. Para evitar que se oxidaran antes de utilizarlos, se les aplicó isopropanol. Finalmente, antes de introducir los sustratos al equipo de espurreo, se lavaron en el baño ultrasónico, una vez con acetona y otra con isopropanol, durante 15 minutos en cada ocasión.

Para instalar el blanco de titanio (marca Cerac Inc., pureza 99.99%) fue necesario limpiar el lugar en el que se iba a montar, en este caso el cátodo, para ello se usaron lijas, acetona e isopropanol. Una vez limpio, se puso pintura de plata detrás del blanco y se colocó en el cátodo. Se puso cinta de aluminio en la base del cátodo, se revisó que el O-Ring estuviera en buen estado y se le aplicó grasa para vacío (figura 4.1).

Además, también se limpió el obturador, de manera análoga a cómo se limpió el cátodo.

#### 4.1.2. Ajustes del equipo de espurreo previos al depósito

Antes de comenzar a depositar y de realizar cualquier otro ajuste, se buscaron fugas en el equipo. Para hacerlo, se llegó a una presión de  $10^{-6}$  Torr y se prendió el medidor iónico (*ion gauge*), luego se aplicó acetona en lugares en los que típicamente se han encontrado fugas, tales como las uniones, y se observó que la presión no cambiara de forma significativa en el medidor.

Para ver que el flujo de los gases fuera el deseado, se ajustó el factor de escala del medidor de flujo MKS 247C. Lo primero que se hizo fue calcular el volumen de la cámara y de la precámara del equipo, el cuál fue de 11400  $\text{cm}^3$ . Después se fijó un valor para el flujo y se alcanzó una cierta presión inicial con las bombas mecánicas, ya que para este proceso no se utilizó la turbomolecular; posteriormente, y de manera simultánea, se abrió el flujo del gas seleccionado (argón, oxígeno o nitrógeno) y se cerró la válvula que conectaba las cámaras con las bombas mecánicas. La presión comenzó a aumentar y se tomó el tiempo en intervalos de 50 mTorr.

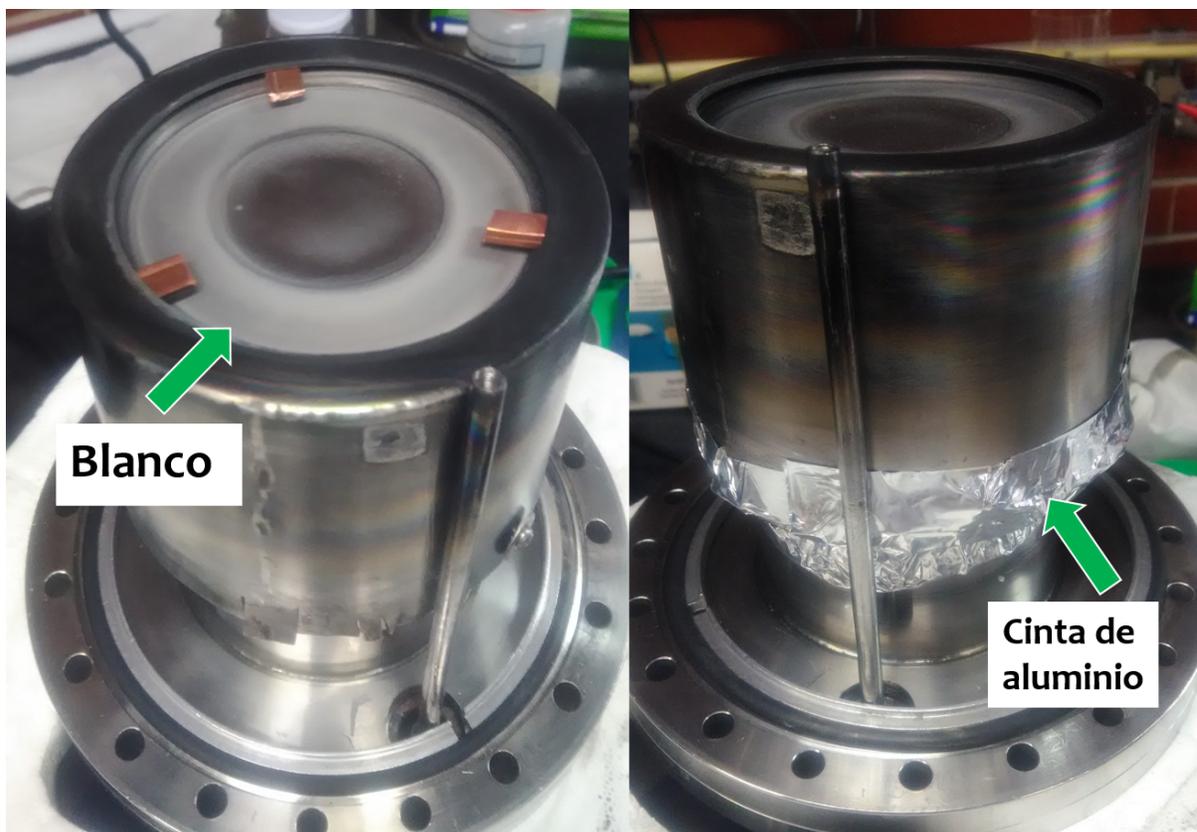


Figura 4.1: Montaje del blanco de titanio en el cátodo del equipo de espurreo.

Después se calculó el flujo teórico con la ecuación 4.1 y se comparó con el indicado en el medidor de flujo. Este proceso se repitió para los siguientes valores de flujo: 3 sccm, 4.5 sccm y 6 sccm.

$$F = \frac{V}{P_0} \times \frac{\Delta P}{\Delta t} \quad (4.1)$$

en donde  $V$  es el volumen de la cámara y la precámara,  $P_0$  es la presión atmosférica, i.e. 760 Torr,  $\Delta P$  es el intervalo de presión (50 mTorr) y  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo en minutos.

Dependiendo del valor del flujo teórico, se modificaba el factor de escala. Este proceso se repitió hasta que el flujo teórico y el indicado en los medidores fuera semejante. Los factores de escala que se utilizaron para cada gas se muestran en la tabla 4.1. Es importante notar que el factor de escala del oxígeno estaba dado por un factor de diez, por lo que en el medidor de flujo se debió ajustar este factor y en lugar de poner 0.1, se puso 1.0 en el controlador.

También se ajustaron los medidores de presión puesto que no era seguro que todos estuvieran en cero o que funcionaran bien. Para ello el equipo se llevó a la presión base de  $10^{-6}$  Torr y se fijó el flujo de argón en 10 sccm. Después se compararon los valores de presión que marcaban un medidor Terranova modelo 926, un MKS 600 y uno 250, y un manómetro de diafragma; este último podía medir la presión de 5 mTorr a 100 Torr y dada su escala, se utilizó como referencia para ver si el valor marcado por los otros medidores se encontraba más o menos en el mismo rango.

Gas	Factor de escala
Ar	1.6
$O_2$	0.1
$N_2$	1.0

Tabla 4.1: Factores de escala utilizados en los controladores de flujo

Aunque se observó que  $\sim 300$  mTorr, todos los medidores marcaban un valor cercano, se vio que los medidores Terranova y MKS 250 no funcionaban de manera adecuada y si bien se intentó ajustar el MKS, al final se decidió no utilizarlo. De manera que los medidores que se usaron fueron el medidor iónico Granville-Phillips 270 y el MKS 600.

Finalmente, se fabricó un portamuestras (figura 4.2) que permitiera colocar tres substratos de acero D2, así como uno de silicio, sin utilizar pegamento y de modo tal que la superficie sobre la que se haría el depósito fuera la máxima posible. Para su construcción también se consideró el lugar en el que se ubicarían los substratos dentro de la cámara, de manera que éste fuera en donde ocurría la mayor tasa de depósito.

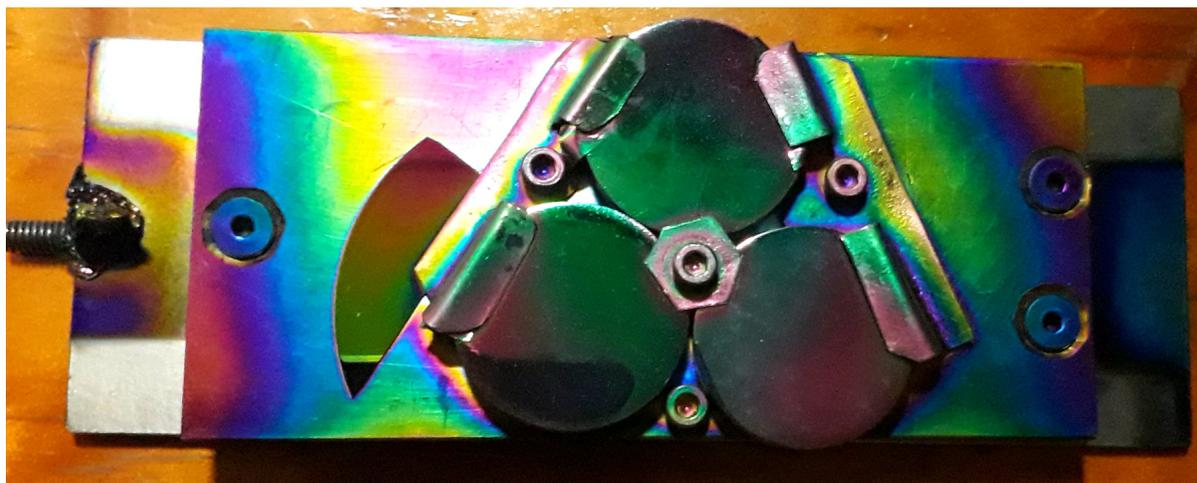


Figura 4.2: Portamuestras con substratos de acero D2 y silicio.

### 4.1.3. Operación del equipo de espurreo

En principio, el equipo se encuentra apagado y a presión atmosférica, por lo que hay que hacer vacío antes de depositar. La figura 4.3 muestra la configuración del sistema de vacío del equipo: la parte superior muestra una vista lateral con las conexiones a los gases utilizados, la cámara que se usó, la cámara principal y la bomba turbomolecular Turbotronik NT 20; en la parte inferior se tiene una vista aérea nuevamente con la cámara que se utilizó, también se pueden ver la precámara y las conexiones a las bombas mecánicas Duniway Stockroom Corp. 600-21. A continuación se presenta la tabla 4.2 con las conexiones de cada válvula:

Válvula	Conexión
V1	Bomba mecánica 2 $\Leftrightarrow$ bomba mecánica 1 y turbomolecular
V2	Bomba mecánica 2 $\Leftrightarrow$ cámara y precámara
V3	Bomba mecánica 2 $\Leftrightarrow$ cámara y precámara
V4	Cámara y precámara $\Leftrightarrow$ medidor de presión
V5	Precámara $\Leftrightarrow$ cámara
V6	Cámara $\Leftrightarrow$ bomba turbomolecular
V7	Venteo de la precámara
V8	Entrada de gas

Tabla 4.2: Válvulas y sus conexiones en el sistema de vacío.

Para hacer vacío, lo primero que se debió hacer fue revisar que las válvulas V4, V7 y V8 estuvieran cerradas, mientras que el resto permanecían abiertas, posteriormente se encendían las bombas mecánicas y cuando la presión marcada fuera menor a 0.1 Torr se cerraban las válvulas V5, V3 y V2, se abría el agua para la bomba turbomolecular y por último se prendía. Este proceso se hacía de esta manera porque las bombas de vacío no funcionan en el mismo rango y la bomba turbomolecular, que es la bomba capaz de hacer alto vacío en el equipo, no opera a presión atmosférica, por lo que hay que hacer un prevacío con las bombas mecánicas antes de poder ocuparla; alcanzar una presión de  $10^{-6}$  Torr tardaba aproximadamente 2 ó 3 horas.

Para montar los substratos cuando el sistema ya hubiese alcanzado la presión deseada, se colocaban en el portamuestras y a su vez el portamuestras se ponía en la precámara. Para abrir la precámara y poner el portamuestras en ella, primero se debía verificar que las válvulas V5 y V3 estuvieran cerradas, después se abría la V7, lo que provocaba que la precámara estuviera a presión atmosférica. Después de colocar el portamuestras y de cerrar la precámara, se cerraba la válvula V7 y se abrían la V3 y la V2; era necesario esperar  $\sim 10$  minutos para que la precámara alcanzara un vacío de  $10^{-3}$  Torr, para que cuando la válvula entre la cámara y la precámara estuviera abierta, la presión se mantuviera más o menos constante. Pasado este tiempo, se abría la válvula V5 y de forma simultánea se cerraba la V3. Posteriormente se ponía el portamuestras en la cámara y se cerraban las válvulas V5 y V2, por último se comprobaba que la V1 estuviera abierta.

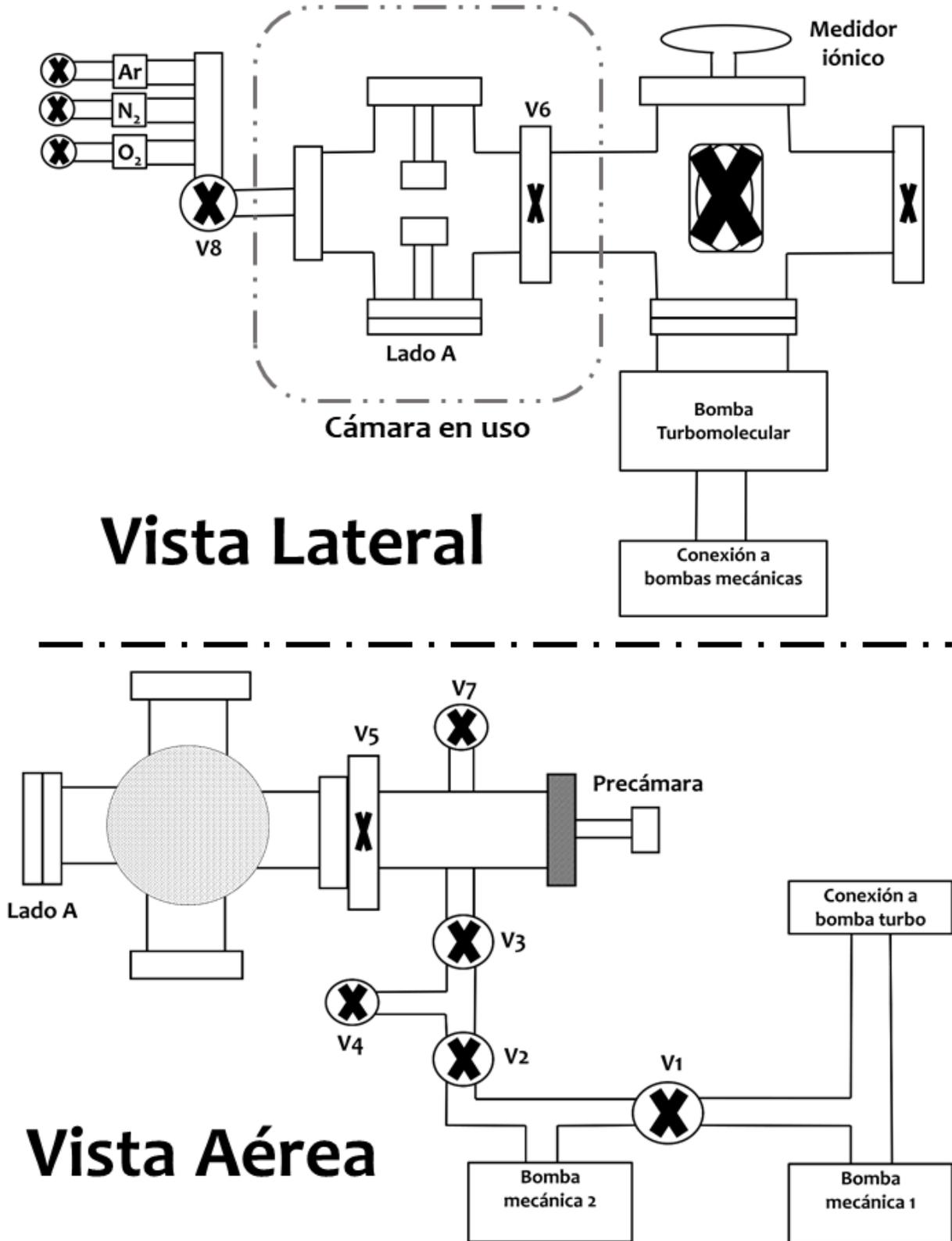


Figura 4.3: Sistema de vacío del equipo de espurreo reactivo RF.

Una vez hecho lo anterior, se podía comenzar el depósito. Primero se fijaba el flujo de gas requerido en los controladores, sin prenderlos, después se abrían tanto los tanques de gas como las válvulas correspondientes a cada uno, y luego se abría la válvula V8 lentamente. Posteriormente se encendían los controladores de flujo, se abrían el agua para el blanco y para el sistema RF, y se ajustaba la válvula V6 para que la presión de la cámara estuviera entre 10 y 30 mTorr. Se encendía la fuente RF Eni OEM-6 y se ponía una potencia de  $\sim 200$  W, en este punto se debía arrancar el plasma, pero si no era así, se utilizaba una máquina de toques para hacerlo; para ajustar la potencia reflejada e incidente, se usaba un sistema de acoplamiento de impedancias Comdel CPM-1000M y tanto la potencia reflejada como la incidente se podía medir con el medidor de potencia RF Bird Electronic Corporation 4410A.

Al inicio del depósito, se dejaba el obturador cerrado durante unos minutos, para que se limpiara el blanco. Después se abría y se depositaba la capa interfacial (*buffer*) sobre los substratos; finalmente, se encendían el controlador de flujo de oxígeno o nitrógeno, según fuera el caso, para obtener las películas de oxinitruro de titanio.

Cuando el depósito concluía, se cerraban tanto el flujo de los gases como la válvula V8 y se abría la V6. Sin embargo, el portamuestras no se podía sacar de inmediato de la cámara, pues se debía esperar a que los substratos se enfriaran. Antes de sacar el portamuestras, se debía cerrar la válvula V1, se abrían la V2 y la V3 y se esperaba  $\sim 10$  minutos, esto para hacer vacío en la precámara. Pasado este tiempo, de forma simultánea se abría la V5 y se cerraba la V3; al abrir la V5, que estaba entre la cámara y la precámara, se podía sacar el portamuestras de la cámara para llevarlo a la precámara. Después, se cerraba la válvula V5 y se abría la V7 y finalmente se podía abrir la precámara para sacar el portamuestras.

Por último, para apagar el equipo, se verificaba que la válvula V8 estuviera cerrada y la V6 abierta, se apagaba la bomba turbomolecular y 15 minutos después se apagaban las mecánicas.

#### 4.1.4. Condiciones de depósito

Primero se hizo una serie de depósitos de 30 minutos cada uno sobre substratos de vidrio (figura 4.4) para determinar las condiciones para obtener películas de oxinitruro de titanio, la tasa de depósito y la variación del espesor dependiendo de la ubicación del substrato respecto al plasma; para esto último, se midió el eje vertical de los depósitos con el perfilómetro óptico, para la dirección horizontal se supuso un espesor constante. En general, se encontró que para estos depósitos la variación del espesor estaba entre 5 y 15 nm.

La presión de arranque del plasma y la de depósito no podía ser menor a 20 mTorr, puesto que a presiones más bajas el plasma no puede producirse.

Además de hacer depósitos de  $TiO_xN_y$ , también se hizo un depósito de titanio con la intención de determinar el tiempo de depósito de la capa amortiguadora (*buffer*) para que tuviera un espesor de  $\sim 100$  nm.

Después se hicieron cinco depósitos sobre acero D2 con las condiciones previamente ya determinadas. Los parámetros utilizados en todos los casos se muestran en la tabla 4.3, mientras que los usados en cada depósito en la tabla 4.4.

Distancia blanco-substrato	4.1 cm
Potencia incidente	200 W [51]
Potencia reflejada	2-4 W
Presión base	$3 - 510^{-6}$
Presión de arranque del plasma	20 mTorr
Presión de depósito	20 mTorr
Tiempo que se mantuvo el obturador	5 min
Tiempo de depósito de la capa amortiguadora (Ti)	10 min
Flujo de Ar	10 sccm

Tabla 4.3: Condiciones experimentales usadas para todos los depósitos



Figura 4.4: Depósitos preliminares realizados sobre vidrio.

Muestra	Flujo (sccm)		Tasa de depósito (nm/min)	Tiempo total de depósito
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		
TiN-02	-	5	3.33	2 horas, 30 min
TiO-02	5	-	1.57	7 horas
TiON-02	5	5	2.00	6 horas, 40 min
TiON-05	7.5	2.5	1.5	7 horas, 30 min
TiON-06	2.5	7.5	1.67	7 horas

Tabla 4.4: Parámetros experimentales de cada depósito.

## 4.2. Mediciones tribológicas

Con el objetivo de estudiar el desgaste de las películas se utilizó la prueba de deslizamiento recíprocante, que es una de las más comunes. Antes de realizar el deslizamiento recíprocante, se hicieron algunas pruebas de rayado en humedad ambiental para determinar qué carga aplicar. Posteriormente se montó el generador de humedad y se modificó el equipo estándar de deslizamiento para poder integrar una celda de humedad; esta celda aislaba el área en la que se realizaron las pruebas de desgaste y de esta manera permitía controlar la humedad relativa a la que éstas se desarrollaban.

### 4.2.1. Descripción del equipo de deslizamiento recíprocante

Para realizar estos estudios, se utilizó un equipo de pruebas mecánicas Nanovea PB1000 (figura 4.5). Para ello, primero era necesario colocar la muestra en el microscopio óptico para determinar el lugar en el que se haría la prueba. Luego se movía la muestra al indentador y éste se bajaba lentamente hasta que estuviera casi en contacto con la superficie de la muestra, i.e. hasta llegar al punto en el que la carga aplicada es justo cero; esto se hizo para poder calibrar el contacto entre el indentador y la superficie de la película.

Una vez hecho lo anterior, se iniciaba la prueba de deslizamiento. Al terminar, se subía el indentador y la muestra se movía al microscopio para observar la huella de desgaste y, si se quería, elegir otro lugar para llevar a cabo el siguiente ensayo.

Es importante señalar que el contracuerpo se observaba en el microscopio antes de iniciar las pruebas y al finalizar las repeticiones de cada condición de humedad relativa; en este caso, se hicieron tres repeticiones por condición. Para cada condición se usó una superficie nueva del contracuerpo.

### 4.2.2. Parámetros experimentales

El contracuerpo utilizado fue una bola de alumina de 3 mm de diámetro y para determinar la carga aplicada se realizaron pruebas de rayado a humedad ambiental en las muestras TiN,  $TiO_x$  y TiON-02. Aunque en general los estudios de rayado no fueron reproducibles, posiblemente debido a problemas de adhesión que tal vez podrían resolverse calentando los sustratos durante el depósito, se observó que la carga más baja a la que TiON-02 fallaba era 1.1 N, por lo que se decidió usar la mínima carga posible del equipo. Si bien las especificaciones decían que el equipo podía usar cargas tan pequeñas como 0.1 N, cuando se probaron, se vio que a cargas menores a 0.5 N la carga aplicada en la prueba de deslizamiento recíprocante no siempre se mantenía estable.

En cuanto al generador de humedad, las especificaciones del equipo decían que podía ir de una humedad relativa de 0% a una de 98%, sin embargo no fue así, pues se observó que la máxima humedad relativa que el equipo podía mantener era 80%. Además, la presión del aire comprimido que se utilizó fue 5 psi, ya que a esta presión era a la que se podía alcanzar la humedad de 80%.

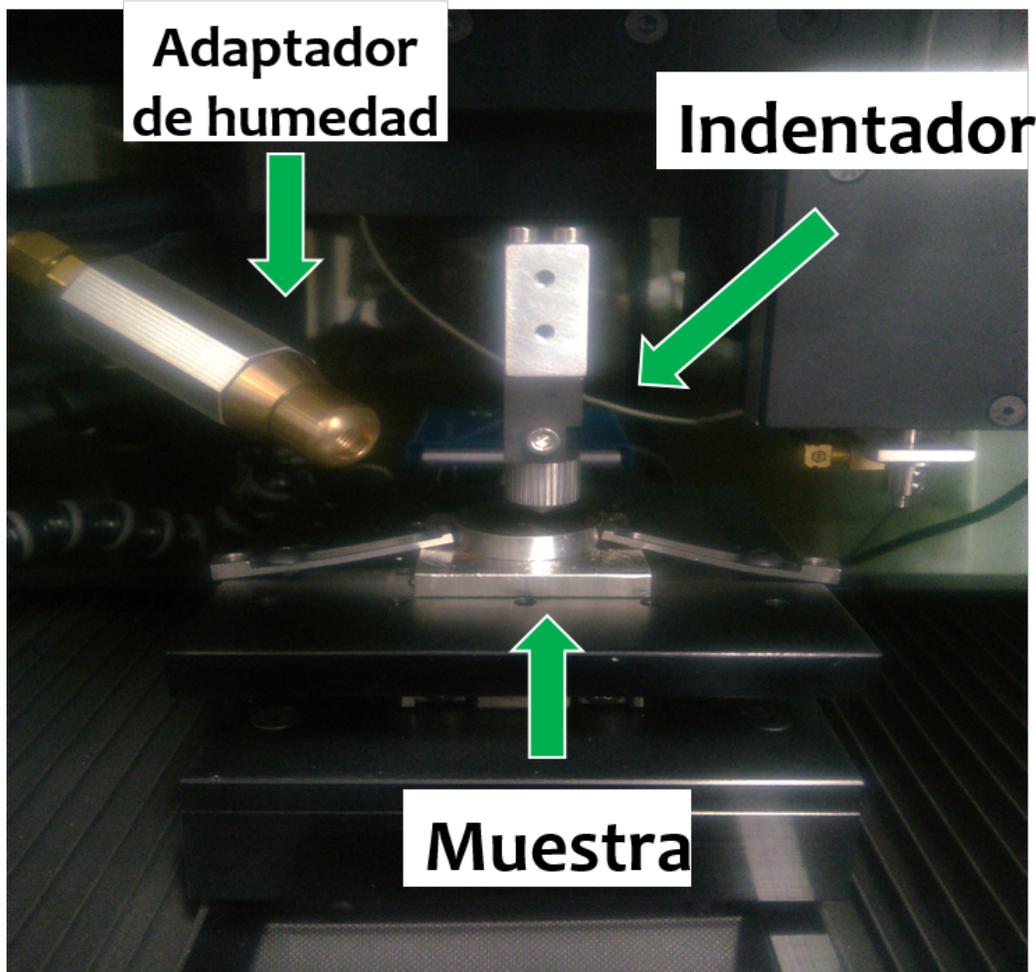


Figura 4.5: Equipo de pruebas mecánicas Nanovea PB1000

En la siguiente tabla (4.5) se muestran los parámetros experimentales:

<b>Carga aplicada</b>	0.5 N
<b>Longitud de la huella</b>	4 mm
<b>Velocidad del indentador</b>	4 mm/min
<b>Velocidad de acercamiento del indentador</b>	5 mm/min
<b>Carga de contacto</b>	10 mN
<b>Número de ciclos</b>	10
<b>Humedad relativa</b>	Ambiental ( $\sim 50\%$ ), 60 %, 80 %

Tabla 4.5: Condiciones experimentales usadas para las pruebas tribológicas

El valor considerado para la humedad ambiente es un promedio de la humedad registrada en el momento en el que la pruebas se hicieron [52]. La temperatura considerada fue la temperatura ambiente de la Ciudad de México.

### 4.2.3. Control de la humedad relativa

Se utilizó un generador de humedad GenRH-A para controlar la humedad relativa durante las pruebas (figura 4.6). Para producir la humedad, se requería tanto aire comprimido como agua desionizada. En el caso del aire comprimido, éste debía estar regulado a una presión máxima de 30 psi, por lo que se colocó un controlador de presión entre el generador de humedad y la instalación de aire comprimido del laboratorio. El equipo además contaba con un regulador para el flujo de humedad que podía llegar hasta 1000 sccm. Según el fabricante, la incertidumbre del control de humedad era de  $\pm 0.7\%$ .

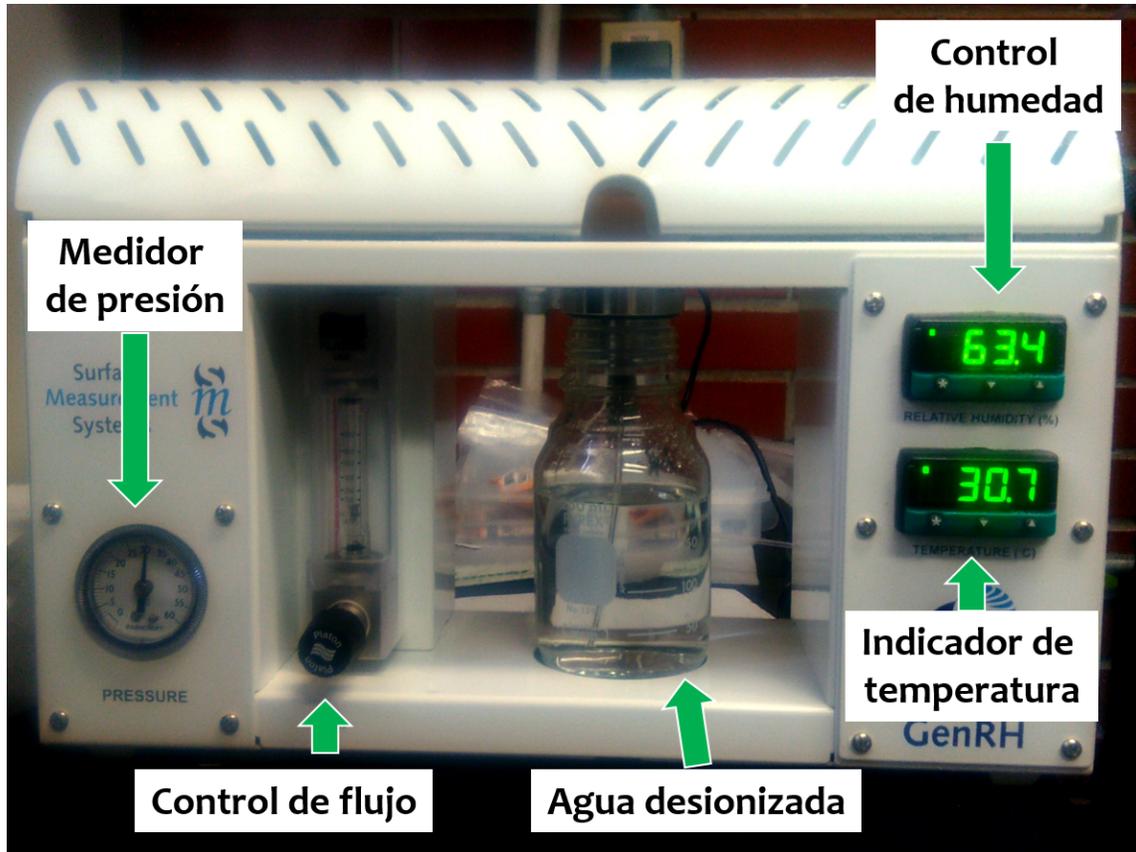


Figura 4.6: Generador de humedad GenRH-A

Con el objetivo de aislar el área en la que la prueba de desgaste se realizaba, y así mantener una humedad relativa constante y distinta a la del medio ambiente, se montó una celda de humedad hecha con plástico con un diámetro de 7 cm y una altura de 8 cm (figura 4.7). Es importante notar que esta celda no podía tocar ninguna parte del Nanovea, i.e. no podía apoyarse en la platina y no podía tocar ni el indentador ni el sensor de fuerza, porque de lo contrario interferiría con las mediciones del ensayo de desgaste y los resultados no serían fiables. Por ello, la celda debía estar completamente apoyada en el adaptador de humedad, que a su vez estaba sujeto por un soporte universal alejado del sitio en el que se llevaba a cabo la prueba.

Además, la muestra se mantenía aislada dentro de la celda de humedad durante 10 minutos antes de iniciar el experimento. Esto para que se alcanzara un equilibrio en la humedad relativa presente en el ambiente y porque se ha demostrado que se necesita de un periodo de tiempo para que la humedad interactúe con la superficie de la muestra y forme una tribocapa continua de lubricante [50].

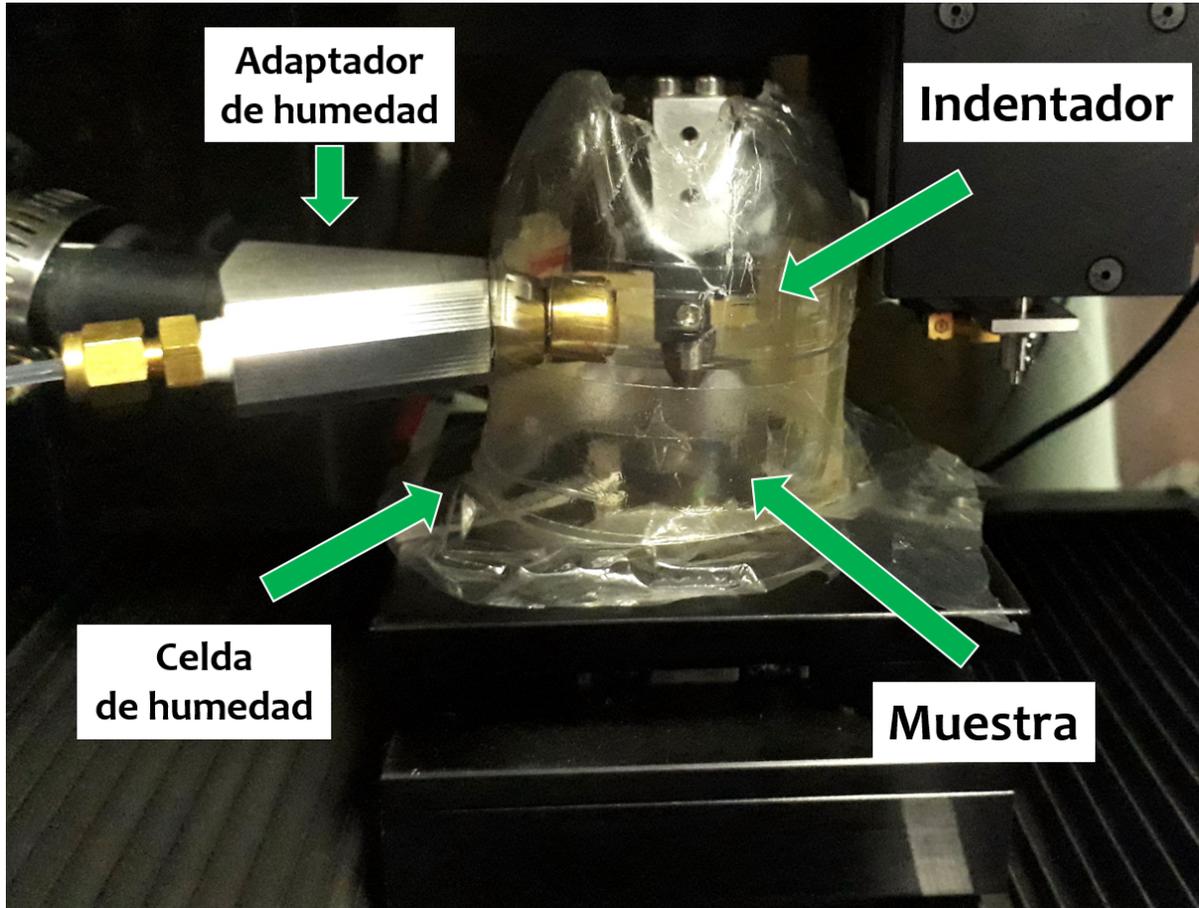


Figura 4.7: Celda de humedad

### 4.3. Caracterización de las muestras

Tanto para la caracterización por *XPS* como por *XRD* se utilizaron los depósitos hechos sobre silicio, esto por conveniencia en el uso de los equipos y para evitar dañar las muestras que se usarían para las pruebas de desgaste. La perfilometría óptica se hizo con las películas depositadas en acero D2.

### 4.3.1. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (*XPS*)

Para la caracterización por *XPS*, las muestras se llevaron al Laboratorio de XPS del Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM, donde se utilizó el equipo VERSAPROBE II de Physical Electronics. Para cada muestra se tomó el espectro de survey, después se realizó una erosión de entre 5 y 8 minutos, dependiendo de la cantidad de carbón adventicio observada, con un potencial de 1 kV, una corriente de 1  $\mu A$  y un área de 2x2 mm, y finalmente se tomaron los espectros de los elementos de interés con alta resolución.

El equipo cuenta con una fuente de aluminio y se utilizó una potencia de 25.8 W, un ángulo de 45° y una energía de paso de 11.75 eV para los espectros de alta resolución. Una vez recibidos los espectros, se utilizó el software MultiPak para analizarlos y además de su biblioteca, también se usaron otras fuentes para determinar qué picos habían y cuáles eran sus posibles enlaces [31, 53–57].

### 4.3.2. Difracción de rayos X (*XRD*)

En el caso de la caracterización por *XRD*, las muestras se llevaron al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM, donde se usó el equipo Rigaku, un difractómetro Siemens D500 con aditamento grazing angle para películas delgadas. El ángulo rasante que se usó fue 1°, el paso de muestreo fue de 0.02° y la velocidad a la que se tomó el espectro fue 1°/min; además, la fuente del equipo es de cobre y se usa un potencial de 40 kV y una corriente de 44 mA.

Los espectros se analizaron con el software PDXL2.

### 4.3.3. Perfilometría óptica

El perfilómetro óptico se utilizó para medir tanto el espesor de las películas como las características físicas de las huellas: el volumen desgastado, el diámetro y profundidad, y el perfil del desgaste, i.e. su desplazamiento vertical.

El equipo que se usó fue un perfilómetro Zygo modelo NexView.

---

# Capítulo 5

## Resultados y discusión

---

La presentación de resultados se divide en dos secciones: la primera trata sobre la caracterización de las películas depositadas, antes de realizar las pruebas de desgaste (sección 5.1); mientras que la segunda habla sobre los resultados obtenidos de la prueba de desgaste recíproca (sección 5.2).

### 5.1. Caracterización de los depósitos basados en titanio

Antes de realizar las pruebas de desgaste, se midió el espesor de los depósitos (sección 5.1.1), se caracterizaron con *XPS* para saber su composición (sección 5.1.2) y con *XRD* para estudiar su estructura cristalina (sección 5.1.3).

#### 5.1.1. Espesor y color de las películas

Se buscaba que los recubrimientos tuvieran un espesor superior a 500 nm, ya que el espesor típico para los recubrimientos tribológicos es de 0.01-10  $\mu\text{m}$ , porque es necesario que el sustrato juegue un papel en la determinación tanto del desgaste como de la fricción, pues si se tuviera un recubrimiento tan grueso que el efecto del sustrato fuera insignificante, sería como analizar el material en bulto. Además, para realizar microtribología, en donde los fenómenos de mayor importancia son la fractura, la deformación plástica y elástica, la formación de capas superficiales y de escombros, se requiere que el espesor sea del orden de  $\mu\text{m}$  [10].

Por lo anterior, se calculó la tasa de depósito (sección 4.1.4) con el objetivo de poder hacer una estimación del tiempo de depósito requerido. Aunque todas las películas tuvieron un espesor mayor a 500 nm, y la mayoría estuvo entre 550 y 650 nm, hubo una (TiON-02) que alcanzó hasta 900 nm.

En la siguiente tabla 5.1 se muestran los espesores obtenidos para cada depósito:

Muestra	Espesor (nm)
TiN-02	$640 \pm 25$
TiO-02	$543 \pm 18$
TiON-02	$908 \pm 20$
TiON-05	$597 \pm 34$
TiON-06	$559 \pm 33$

Tabla 5.1: Espesor de las muestras

En la figura 5.1 se observa el color de las muestras a simple vista. Se puede ver que la muestra TiN-02, que corresponde al nitruro de titanio como se verá más adelante, era de color gris en lugar del característico dorado, lo que probablemente se deba al espesor de la película. En el caso de TiO-02, correspondiente al dióxido de titanio, se ve una película principalmente rosa con un área verde; para las muestras TiON-02, 05 y 06, se pueden observar variaciones de áreas rosas y verdes, tanto en tamaño como en tono. Estas variaciones de color en las muestras se deben a interferencias relacionadas con diferencias en el espesor, sin embargo, había áreas uniformes lo suficientemente grandes para poder efectuar las mediciones tribológicas. Dichas zonas eran alrededor de la mitad del área total del sustrato, i.e.  $\sim 2.5\text{cm}^2$ .

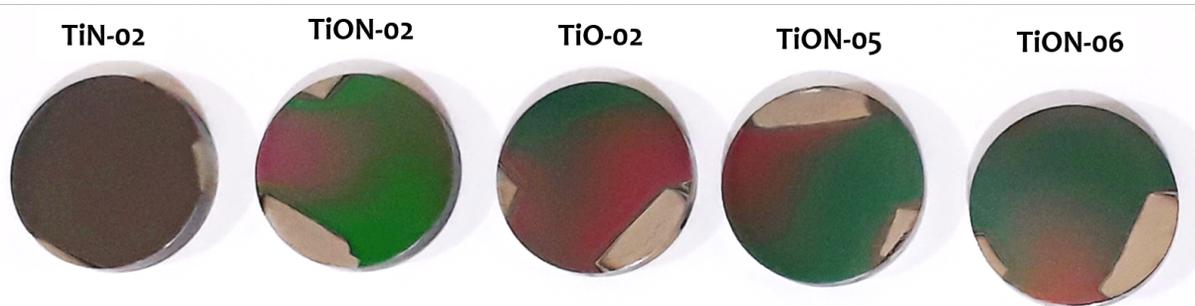


Figura 5.1: Color de los depósitos a simple vista.

### 5.1.2. Caracterización por XPS

En la tabla 5.2 se muestra la concentración de titanio, nitrógeno y oxígeno en las películas de acuerdo con XPS.

Es importante aclarar que en los espectros también se encontró carbón; sin embargo se trataba del carbón adventicio, el cuál estaba en la superficie, por lo tanto no enlazado con los otros elementos, y se puede considerar basura. Este carbón es útil, ya que al tener un valor conocido de energía de enlace (284.8 eV), se pudo usar para calibrar los espectros, puesto que éstos estaban movidos ligeramente debido a la carga acumulada.

Hay que notar que en todas las muestras hubo presencia de oxígeno, probablemente debido al oxígeno residual de la cámara de depósito. Como el oxígeno tiene una capacidad de reacción mayor que la del nitrógeno con el titanio, éste reaccionó con el titanio presente tanto en el blanco como en las películas para formar óxidos; además, es bien sabido que a  $10^{-6}$  Torr se deposita aproximadamente una capa de óxido por segundo. Es por ello que en todos los depósitos se encontraron enlaces no sólo Ti-N, sino Ti-O y Ti-O-N, por lo que las películas utilizadas en este trabajo se pueden considerar nitruros de titanio compuestos de óxidos [55].

Muestra	%Ti	%N <sub>2</sub>	%O <sub>2</sub>
TiN-02	40.00	37.43	22.57
TiO-02	31.28	5.45	63.27
TiON-02	31.29	6.75	61.96
TiON-05	31.66	6.18	62.16
TiON-06	32.53	8.03	59.44

Tabla 5.2: Concentración de elementos en las muestras.

Si bien no se utilizó nitrógeno para depositar la muestra TiO-02, en la tabla 5.2 se puede ver que hubo presencia de nitrógeno en ella, y como se verá a continuación también existieron enlaces Ti-N y Ti-O-N, esto probablemente haya sido por la presencia residual de TiN debida a depósitos previos.

En las figuras 5.2 y 5.3 se muestran los espectros del titanio en alta resolución correspondientes a cada muestra. Se ve el espectro obtenido, el espectro compuesto que es el espectro que se ajustó con el software MultiPack, el fondo que sustrajo el software y los picos correspondientes a cada enlace del titanio. Se puede observar que aunque todas las películas, con excepción de TiN-02, presentaron al titanio enlazado de la misma manera (Ti-O, TiN, Ti-O-N y  $TiO_2$ ), la proporción de cada uno en el área total del espectro era distinta para cada muestra (tabla 5.3). En el caso de TiN-02 se observaron enlaces de TiN, Ti-O-N y  $TiO_2$ , pero además también fue visible un satélite característico de TiN [58], que representó un 10.66 % del área de enlace.

Muestra	%Ti – O	%TiN	%Ti – O – N	%TiO <sub>2</sub>
TiN-02	–	51.15	29.85	8.34
TiO-02	11.46	18.12	25.02	45.40
TiON-02	13.50	24.56	24.07	37.87
TiON-05	4.74	29.37	26.49	39.40
TiON-06	14.03	43.50	12.00	30.45

Tabla 5.3: Porcentaje del área de cada enlace en los espectros de alta resolución del titanio para cada muestra.

En la tabla 5.3 se puede ver el porcentaje del área de cada enlace en los espectros de titanio. Para Ti-O se observa que la muestra con mayor porcentaje de este enlace fue TiON-06, mientras que la de menor fue TiON-05, lo que podría resultar sorprendente si se tiene en

cuenta que para el depósito de TiON-05 se utilizó un mayor flujo de oxígeno que para TiON-06; sin embargo esta situación se revierte en el caso del enlace  $TiO_2$ , en donde TiON-05 tuvo un mayor porcentaje que TiON-06. Por otra parte hay que tener en cuenta que para el caso de los óxidos de titanio, cuando  $TiO_2$  es puesto en condiciones de ultra alto vacío, como en una cámara de un equipo de XPS, y es bombardeado por iones de argón, es posible que la capa de  $TiO_2$  sea reducida a  $Ti_2O_3$  y subsecuentemente a TiO [51]; si bien en este caso no se especifica a qué corresponde el enlace Ti-O, se debe tener en cuenta el fenómeno ya descrito y considerar que en las muestras utilizadas para el análisis tribológico el porcentaje de Ti-O y  $TiO_2$  podría haber sido distinto al presentado aquí.

Para TiN se puede observar que la muestra con mayor porcentaje de este enlace fue TiN-02, seguida por TiON-06, lo que es de esperar dado que fueron los depósitos que se hicieron con menor flujo de oxígeno; en este caso, la muestra con menor porcentaje de este enlace fue TiO-02. Si bien para el pico Ti-O-N se pudo ver que las muestras con un mayor porcentaje fueron TiN-02 y TiON-05, mientras que la que tiene un menor porcentaje fue TiON-06, se debe tener en cuenta que este enlace podría tener diferente concentración de oxígeno y nitrógeno, i.e. el oxinitruro de titanio pudo estar más o menos oxidado. Finalmente, en  $TiO_2$  se tiene que la muestra en la que este enlace tenía un mayor porcentaje de área en el espectro fue TiO-02, por el contrario, el menor porcentaje se observó en TiN-02, lo que una vez más resulta esperado, pero no hay que olvidar la reducción que puede sufrir  $TiO_2$ .

Hay que señalar que no todos los picos de los espectros (figura 5.2 y 5.3) tuvieron la misma forma, pues los picos enlazados con nitrógeno y los metales puros (que en este caso no hubo) presentan asimetrías, mientras que los óxidos son simétricos [31, 53]. Esto quiere decir que el enlace de TiN era asimétrico y que la forma del de Ti-O-N podía variar dependiendo de la presencia de nitrógeno. En TiN-02 se puede ver el pico más asimétrico correspondiente a este enlace, lo que indicaría una mayor concentración de nitrógeno que en las otras muestras; en TiO-02 también se observa que el pico tuvo una ligera asimetría, lo que puede deberse a que parte del TiN residual fue oxidado durante el depósito y dio origen al Ti-O-N. En TiON-06 se puede ver que el pico es mayormente simétrico, por lo que se puede suponer que hay poco nitrógeno. Por último, en TiON-02 y TiON-05 se observa una pequeña asimetría, más notoria en los picos de los dobletes, lo que podría deberse a una mayor concentración de nitrógeno que en el caso anterior.

Se puede observar que los picos de la muestra TiN-02 (figura 5.2) estaban corridos respecto a los de las otras muestras, esto posiblemente sea por la acumulación de carga, por la presencia de diferentes cationes que no existen en las otras muestras o bien por una estructura cristalina distinta a las demás [57].

En cuanto a las demás muestras, si bien los picos de cada enlace tenían ubicaciones más o menos similares, ninguno estaba exactamente en el mismo lugar, aun cuando se tratara del mismo enlace, esto probablemente también se debía a alguno de los fenómenos antes mencionados, aunque en estos casos fue en menor medida que con TiN-02. Además de lo anterior, los picos de muchos de los óxidos de titanio no tienen una diferencia muy significativa en su energía de enlace y esto puede provocar que su identificación se vuelva especulativa [57].

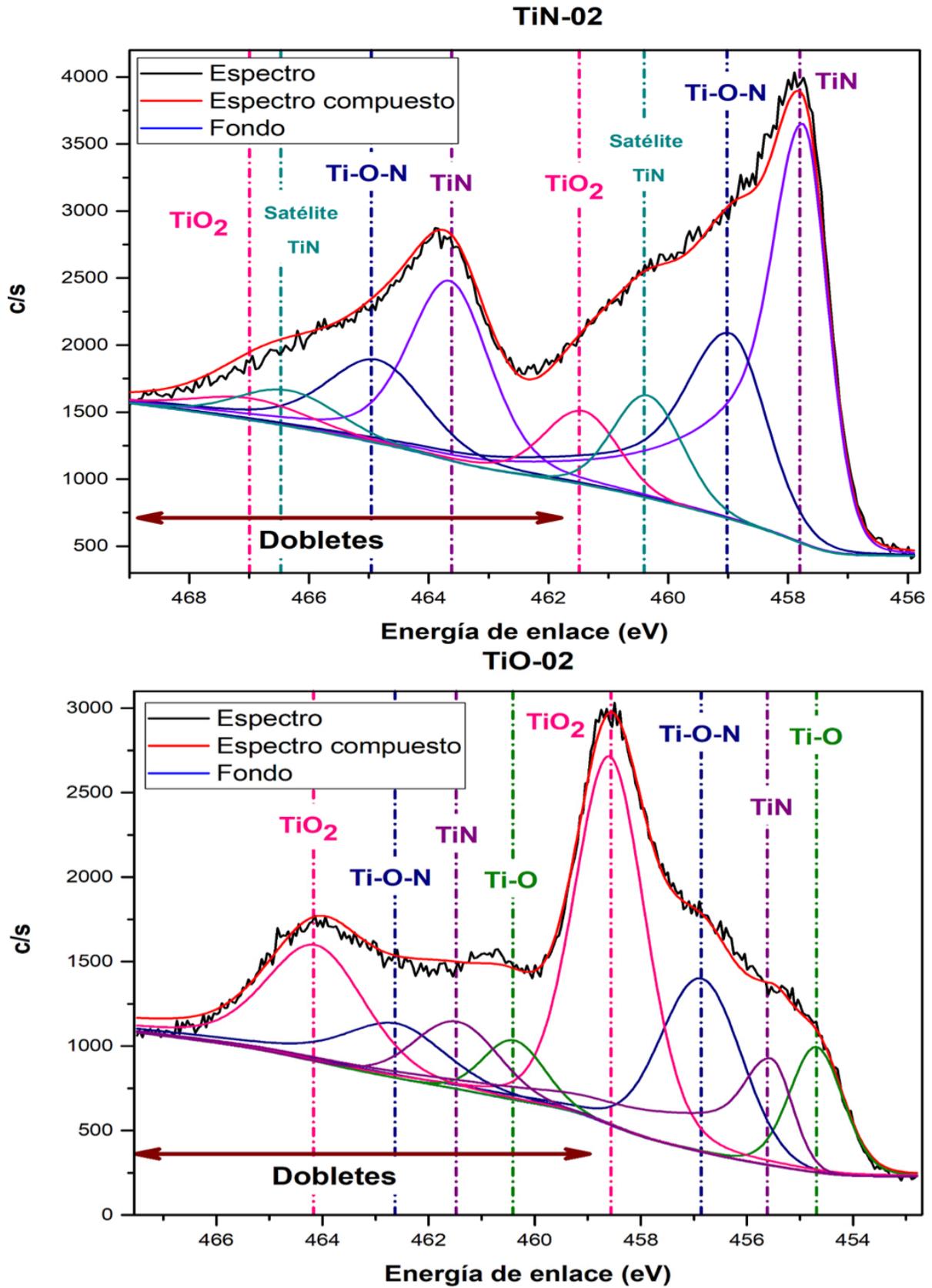


Figura 5.2: Picos de titanio de las muestras TiN-02 y TiO-02.

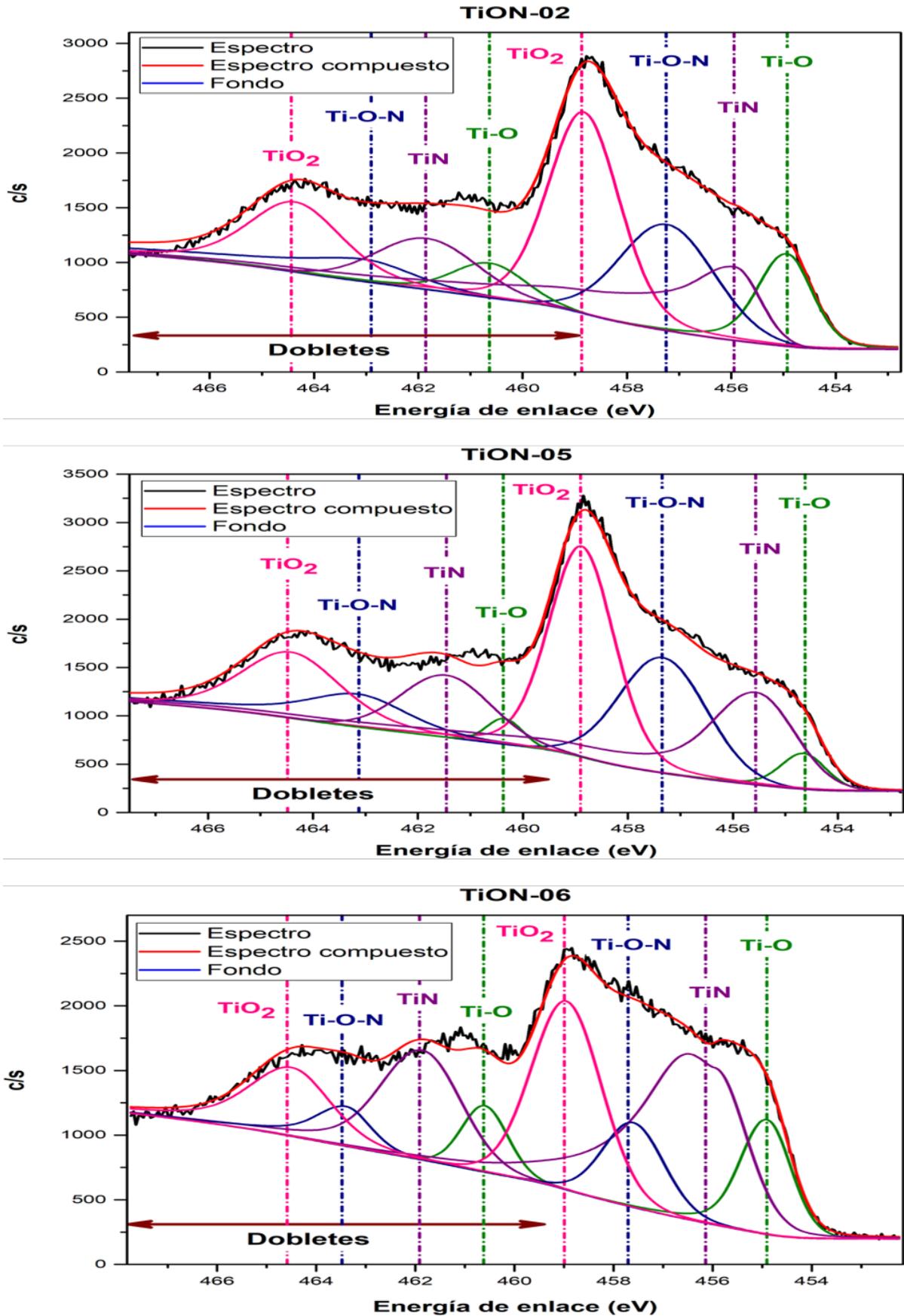


Figura 5.3: Picos de titanio de las muestras TiON-02, TiON-05 y TiON-06.

A continuación se presenta la tabla 5.4 en la que se puede ver la diferencia ( $\Delta$ ) entre las energías de enlace de los picos en los espectros de titanio, oxígeno y nitrógeno; estas  $\Delta$  fueron obtenidas con las relaciones 5.1 [57] y 5.2, esto permite ver que aun cuando los picos en las distintas muestras tuviesen diferentes energías de enlace, se trataban de los mismos enlaces, pues su  $\Delta$  es similar. De esta manera se intentan evadir los efectos que la acumulación de carga, la presencia de cationes o la estructura cristalina pudiesen tener en los espectros.

$$\Delta(O - Ti) = BE(O1s) - BE(Ti2p_{3/2}) \quad (5.1)$$

$$\Delta(Ti - N) = BE(Ti2p_{3/2}) - BE(N1s) \quad (5.2)$$

En donde  $BE(O 1s)$  corresponde a la energía de enlace a la que se encuentra el pico en el espectro de oxígeno,  $BE(N 1s)$  a la del pico en el espectro de nitrógeno y  $BE(Ti 2p_{3/2})$  a la del pico en el espectro de titanio. Hay que notar que estas relaciones se utilizan con los picos del mismo enlace, i.e. con el pico de TiN en el espectro de titanio y en el de nitrógeno, con el de  $TiO_2$  en el titanio y el oxígeno y con el de Ti-O-N en los de titanio, oxígeno y nitrógeno.

Muestra	$\Delta(O - Ti)(eV)$		$\Delta(Ti - N)(eV)$	
	$TiO_2$	Ti - O - N	TiN	Ti - O - N
TiN-02	71.59	75.09	58.63	59.10
TiO-02	71.55	74.45	59.11	59.00
TiON-02	71.62	74.60	59.40	59.46
TiON-05	71.31	73.81	59.10	60.04
TiON-06	71.40	74.33	59.20	59.84

Tabla 5.4: Diferencia entre las energías de enlace de los distintos picos.

En la tabla anterior (5.4) se observa que para el enlace  $TiO_2$ ,  $\Delta(O - Ti)$  estuvo en un rango entre 71.3 y 71.6 eV para todas las muestras. De acuerdo a Atuchin et al. [57], estos valores estaban en el rango apropiado que ha sido reportado para  $TiO_2$ . En el caso de TiN, se puede ver que  $\Delta(Ti - N)$  iba desde 58.6 hasta 59.4 eV; aunque las energías que se han encontrado reportadas están alrededor de 58.9 eV [54], hay que notar que el pico de TiN en el espectro de nitrógeno podría estar ligeramente oxidado, lo que alteraría su energía de enlace y por lo tanto el valor de esta  $\Delta$  [53].

Por último, para Ti-O-N, se tiene que los valores para  $\Delta(O - Ti)$  estuvieron entre 73.8 y 75 eV y los valores que se han visto reportados son 74.2 [54] y 74.7 eV [55]; las únicas muestras con una  $\Delta$  que no se encuentra en este rango son TiN-02 y TiON-05, lo cuál puede deberse a que Ti-O-N está oxidado de forma diferente a las muestras utilizadas en los valores que fueron reportados. Para el caso de  $\Delta(Ti - N)$  se observa que las diferencias en las energías fueron entre 59 y 60 eV, y el valor que se encontró reportado fue 58.8 eV [55], que está por debajo de los que aquí se encontraron; esto también puede deberse a diferencias en el estado de oxidación en los picos de este enlace.

### 5.1.3. Caracterización por *XRD*

Conforme al análisis realizado por *XRD*, se puede ver que si bien las muestras no fueron completamente cristalinas, sí lo fueron lo suficiente como para poder obtener un patrón de rayos X para cada una y poder analizarlo. Además de los depósitos, también se midió el sustrato, silicio en este caso, para poder relacionar picos que no se pudieron identificar usando la cartas cristalográficas.

En las figuras 5.4 y 5.5 se muestran los difractogramas del sustrato y de las películas. En el caso de la muestra TiN-02, se puede ver que hubo un pico que no correspondía a la estructura encontrada para TiN, osbornita; este pico se encontraba  $\sim 55.3^\circ$  y se puede relacionar con el pico del sustrato. Aunque este pico también se presentó en el resto de las películas, en estos casos se pudo relacionar con las fases anatasa y rutilo del  $TiO_2$ . Sin embargo, hay que tener en cuenta que pudo haber sido influenciado por el sustrato.

En los difractogramas no se encontraron todos los compuestos presentes en las muestras según la caracterización por *XPS*, pero esto no quiere decir que, por ejemplo, no existieran óxidos de titanio en TiN-02, sino que posiblemente, en vez de ser cristalinos eran amorfos. De forma semejante, en TiO-02 se puede ver que probablemente el nitruro de titanio fuera amorfo; mientras que en TiON-02, TiON-05 y TiON-06 se observa que habían tanto óxidos como nitruros cristalinos.

Muestra	Fase	Contenido(%)	Tamaño de grano (nm)	Estructura cristalina
TiN-02	Osbornita (TiN) [59]	100	$4.70 \pm 1.3$	Cúbica
TiO-02	Anatasa ( $TiO_2$ ) [60]	$42 \pm 3$	$5.00 \pm 2.5$	Tetragonal
	Rutilo ( $TiO_2$ ) [61]	$58 \pm 4$	$5.60 \pm 1.4$	Tetragonal
TiON-02	Anatasa ( $Ti_{0.72}O_2$ ) [62]	$30 \pm 8$	$1.12 \pm 0.3$	Tetragonal
	Rutilo ( $TiO_2$ ) [63]	$3.7 \pm 1.7$	$6.10 \pm 0.8$	Tetragonal
	TiO [64]	$32 \pm 2$	$7.60 \pm 5.0$	Cúbica
	Osbornita (TiN) [65]	$34 \pm 2$	$5.80 \pm 0.5$	Cúbica
TiON-05	Anatasa ( $TiO_2$ ) [66]	$31 \pm 9$	$7.30 \pm 3.2$	Tetragonal
	Rutilo ( $TiO_2$ ) [67]	$16 \pm 5$	$4.10 \pm 0.2$	Tetragonal
	TiN [68]	$54 \pm 5$	$4.80 \pm 0.6$	Cúbica
TiON-06	Anatasa ( $TiO_2$ ) [66]	$11.3 \pm 1.7$	$3.90 \pm 1.2$	Tetragonal
	Rutilo ( $TiO_2$ ) [69]	$31 \pm 4$	$3.96 \pm 1.4$	Tetragonal
	$Ti_2N$ [70]	$57.3 \pm 1.9$	$3.80 \pm 1.1$	Tetragonal

Tabla 5.5: Fases, tamaño de grano y estructura cristalina de los depósitos de  $TiO_xN_y$ .

La tabla 5.5 presenta las distintas fases y su proporción en cada muestra, además del tamaño de grano en cada una de ellas y su estructura cristalina. Se puede ver que las películas TiON-02, TiON-05 y TiON-06 presentaron una combinación de fases de óxidos y nitruros de titanio, mientras que TiN-02 fue solo nitruro de titanio y TiO-02 fue  $TiO_2$ . Para cada fase se consultaron cartas cristalográficas distintas, con excepción de anatasa en las muestras TiON-05 y TiON-06, que fueron las mismas.

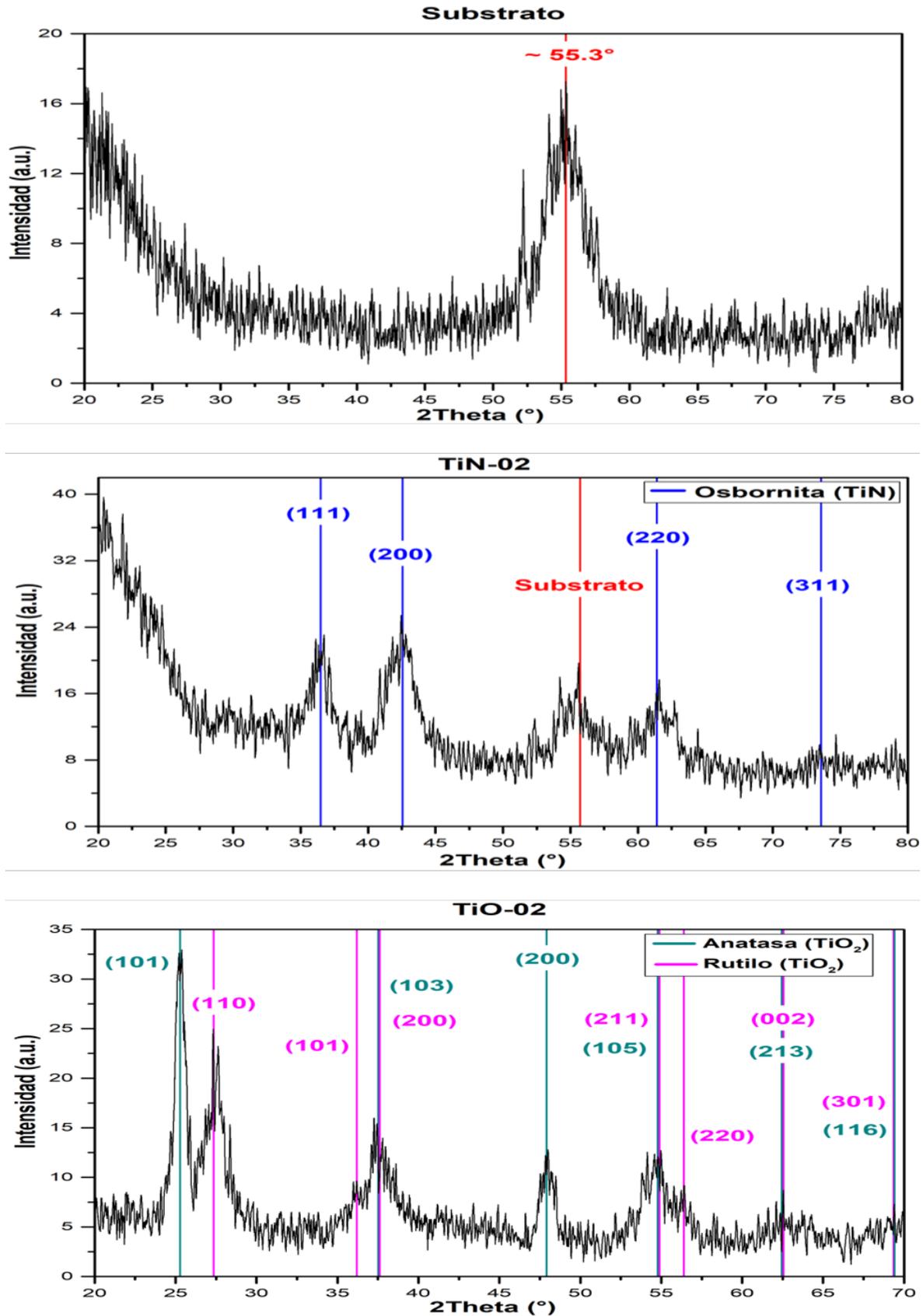


Figura 5.4: Difractogramas del sustrato de silicio y de las muestras TiN-02 y TiO-02.

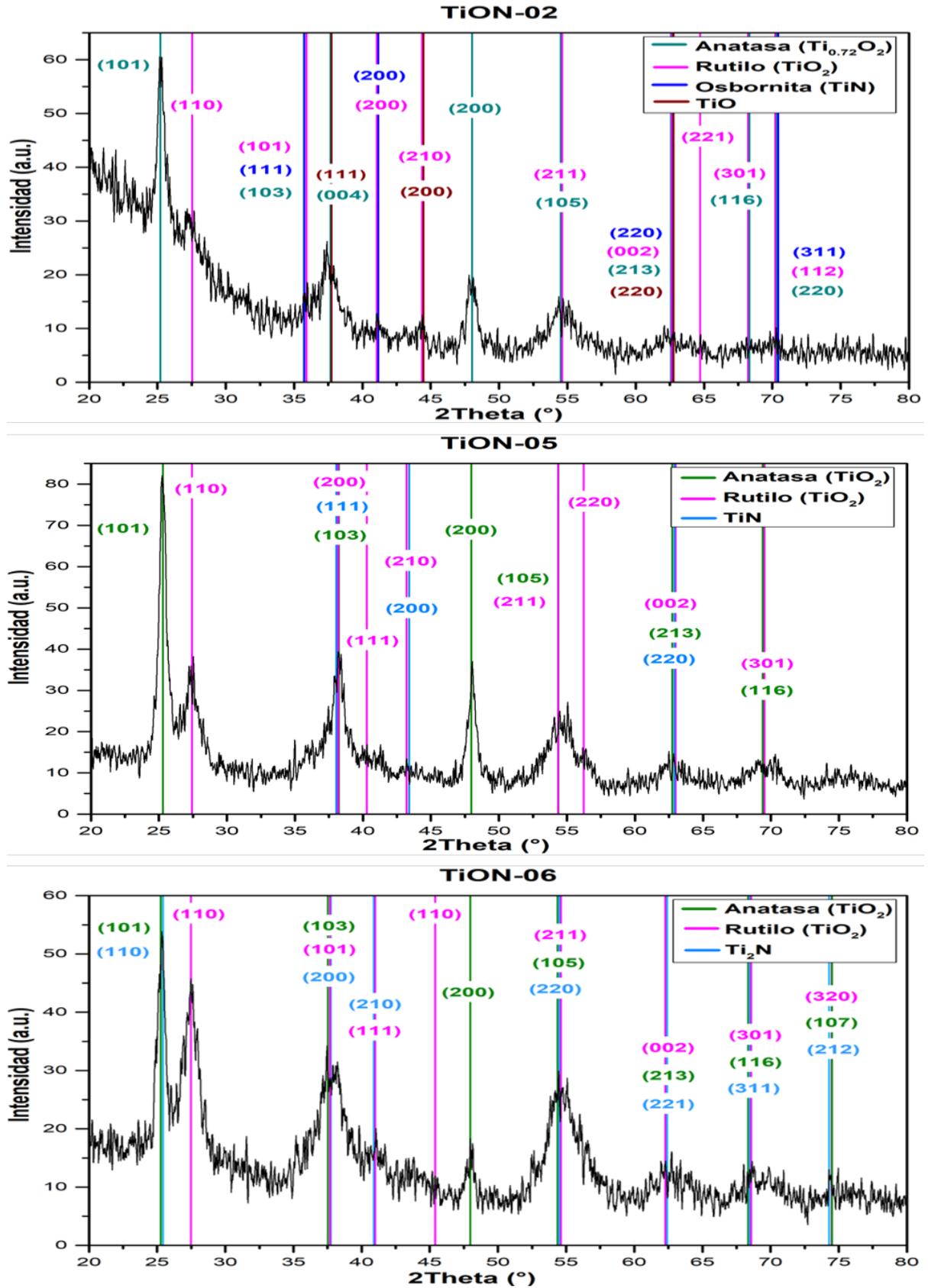


Figura 5.5: Difractogramas de las muestras TiON-02, TiON-05 y TiON-06.

Aunque de acuerdo a *XPS*, había  $TiO_xN_y$ , en ningún caso se observó alguna fase cristalina correspondiente a este compuesto; esto puede deberse a que era amorfo o es posible que aun cuando haya  $TiO_xN_y$  cristalino en estas muestras, su estequiometría sea distinta a la reportada en las cartas cristalográficas y por lo tanto no se pueden relacionar.

La muestra TiN-02 solo tuvo una fase para TiN, osbornita; esta misma fase se volvió a encontrar en la película TiON-02. En el caso de TiO-02, se encontró una mezcla de fases, anatasa y rutilo, en proporciones que ya se han observado en el grupo PlasNaMaT [51],  $\sim 40\%$  y  $\sim 60\%$  respectivamente. En el resto de las muestras, TiON-02, TiON-05 y TiON-06, se puede observar que también hubo  $TiO_2$  en una mezcla de anatasa y rutilo; hay que notar que la fase anatasa se presentó en todos los casos con el compuesto estequiométrico  $TiO_2$ , salvo en uno: TiON-02, en donde la estequiometría era  $Ti_{0.72}O_2$ . En TiON-02, además de anatasa y rutilo, se encontró una fase correspondiente a TiO. Aunque TiON-02, TiON-05 y TiON-06 presentaron nitruros de titanio, todos estaban en distintas fases: en TiON-02 estaba como osbornita, como ya se había dicho; en TiON-05, como TiN; y en TiON-06 era  $Ti_2N$ .

Se puede observar que el tamaño de grano iba desde 1 nm hasta 8 nm. La muestra en la que más cambiaban los tamaños de grano fue TiON-02, mientras que TiO-02 y TiON-06 tenían tamaños semejantes para todas sus estructuras cristalinas.

En cuanto a la estructura cristalina, se puede ver que todas las fases de nitruro de titanio, con excepción de  $Ti_2N$  que fue tetragonal, tuvieron una estructura cúbica; por el contrario, todos los óxidos, menos TiO que era cúbica, presentaron una estructura tetragonal. Esto provocó que las muestras TiON-02 y TiON-05 fueran una mezcla de estructuras cúbicas y tetragonales.

## 5.2. Desgaste

Esta sección se divide en tres subsecciones: la primera describe el cambio del coeficiente de fricción durante la prueba de desgaste y en función de la humedad relativa (sección 5.2.1); la segunda habla de las características físicas de la huella de desgaste (sección 5.2.2), tales como su volumen, profundidad, presencia de escombros y perfil de desplazamiento. Por último, se explica del estado del contracuerpo al final de las pruebas de deslizamiento recíprocante (sección 5.2.3).

### 5.2.1. Coeficiente de fricción

En las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 se muestra cómo cambiaba el coeficiente de fricción (CoF) durante las pruebas de deslizamiento recíprocante para el substrato y las películas de  $TiO_xN_y$  para cada humedad relativa (RH). Lo primero que hay que notar es que no es que las películas tuvieran un coeficiente negativo, sino que el signo servía para indicar la dirección de la fuerza normal aplicada. Estos datos fueron analizados y se obtuvieron las gráficas presentadas en las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 en las que se puede ver el coeficiente de fricción en cada ciclo y dependiendo de la humedad relativa. Además de estas gráficas, las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 también permitieron observar en qué ciclo, o a qué distancia, había un aumento repentino en

el coeficiente, el cuál tenía que ver con que el recubrimiento sufrió algún daño significativo, que bien pudo ser el inicio de una falla. Después de este incremento, el coeficiente no volvía a tener fluctuaciones tan pronunciadas.

En las siguientes gráficas (figuras 5.9, 5.10 y 5.11) se muestra el cambio del coeficiente de fricción en función de los ciclos y para cada humedad relativa para todas las películas y el sustrato. Los valores mostrados en estas gráficas se obtuvieron promediando el coeficiente de fricción para cada ciclo, en el caso de los valores negativos se consideró su valor absoluto. Aunque se ha visto que para muchos sistemas tribológicos (entre ellos recubrimientos de TiN contra alumina [47, 50]) el aumento de humedad relativa provoca que el coeficiente de fricción disminuya, esto sólo se observó en el caso del sustrato, durante parte de la prueba en TiN-02 (figura 5.9) y a partir del sexto ciclo en TiON-06 (figura 5.11).

Para el sustrato (figura 5.9) se puede ver que con el número de ciclos, los valores de CoF para RH ambiental ( $\sim 50$ ) y a 60 % comenzaron a ser similares, si bien durante los primeros ciclos el CoF a RH ambiental era mayor. La similitud en estos valores fue algo que se observó en las distintas muestras y puede deberse a que los valores de RH eran cercanos. Mientras que en los últimos ciclos los valores de CoF para RH ambiental y a 60 % empezaron a estabilizarse en  $\sim 0.54$ , RH a 80 % mantuvo un crecimiento casi lineal durante toda la prueba y el máximo valor de CoF fue  $0.44 \pm 0.036$ .

En TiN-02 (figura 5.9) se observa que para todas las humedades se produjo un aumento brusco en el CoF en el tercer ciclo, y en la figura 5.6 se puede ver ocurrió entre los 12 y 22 mm. Como ya se dijo anteriormente, este cambio se debe a alguna modificación significativa en el recubrimiento. Si bien durante toda la prueba, el CoF a RH 60 % fue superior a RH 80 %, ambos se comportaron de manera similar: alcanzaron un máximo en el cuarto ciclo ( $0.41 \pm 0.032$  y  $0.32 \pm 0.026$ , respectivamente) y a partir del séptimo tuvieron un valor más o menos constante en  $\sim 0.33$  para RH 60 % y  $\sim 0.28$  para RH 80 %. A humedad ambiental, CoF permaneció por debajo de RH 60 % y tuvo un valor mayor que a RH 80 %, sin embargo en los últimos ciclos fue la humedad a la que hubo un menor CoF. A RH 80 %, el valor de CoF fue el menor durante la mayor parte de la prueba, lo que coincide con lo reportado [47, 50], aunque a partir del octavo ciclo fue superior que el CoF a humedad ambiental. Esto puede deberse a varios factores que pueden ser desde las diferencias entre la película depositada en este trabajo y las reportadas (tales como distintas fases, niveles de cristalinidad o enlaces) hasta condiciones ambientales no consideradas. Es posible que el espesor de las películas no tenga que ver con este efecto lubricante, puesto que se ha sugerido que, independientemente del espesor de la película que haya adsorbido la humedad ambiental, la película en el área de contacto es de solo una capa de moléculas de espesor, ya que el exceso de agua es drenado fuera del contacto [47].

Para TiO-02 (figura 5.10) el CoF se mantiene en un rango  $\sim 0.18$  y  $\sim 0.24$  para todas las condiciones de humedad y en general no varía tanto como en el resto de las muestras. Durante casi toda la prueba, a RH 60 % se tuvo un CoF mayor que a 80 % y a humedad ambiental, sin embargo en los últimos ciclos sus valores comenzaron a ser similares hasta casi coincidir en el décimo ciclo ( $\sim 0.23$ ). Este depósito no solo fue el que mantuvo el CoF más constante, sino también el que tuvo el menor.

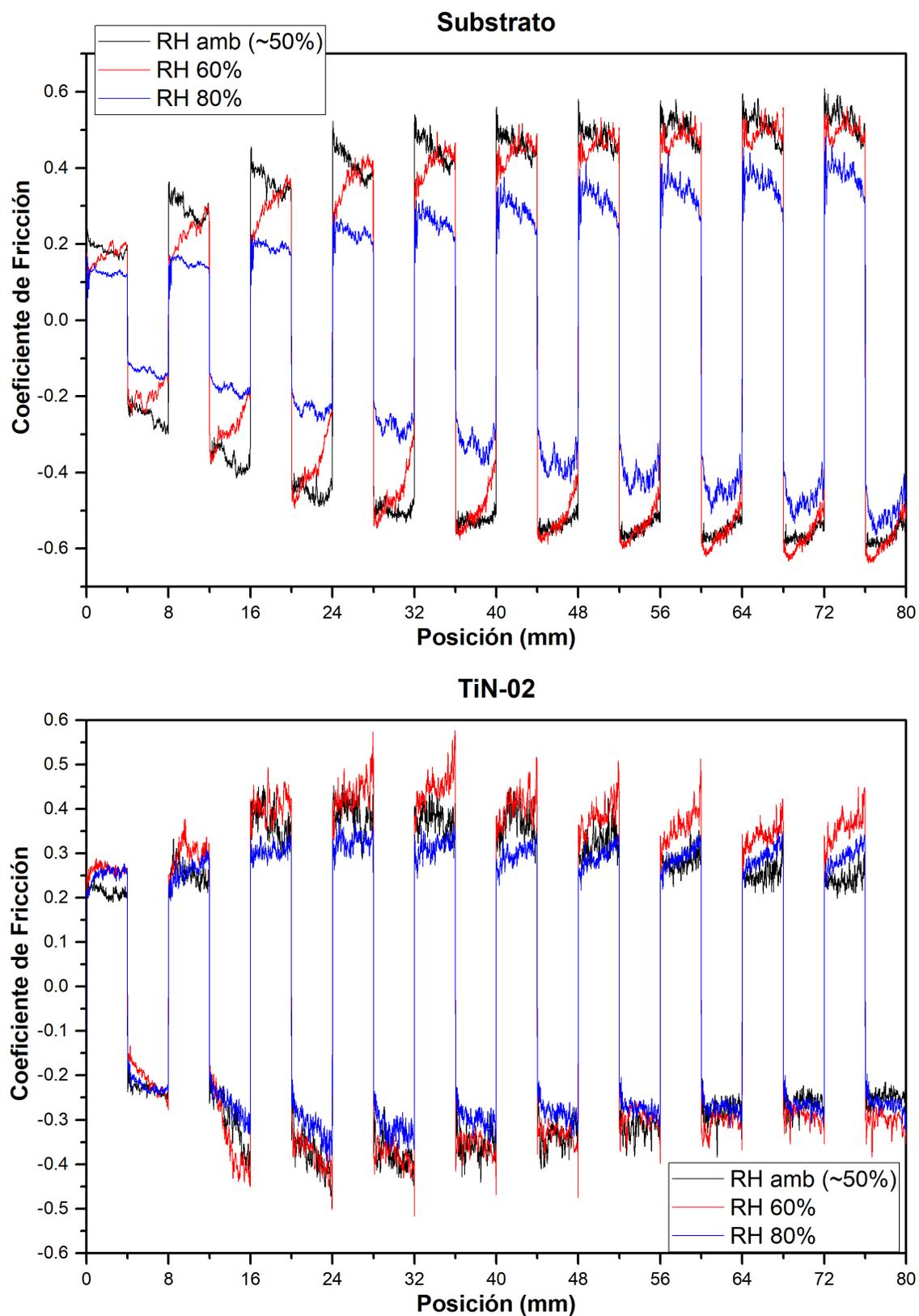


Figura 5.6: Gráfica del coeficiente de fricción del substrato y la muestra TiN-02 vs distancia recorrida a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), 60% y 80%.

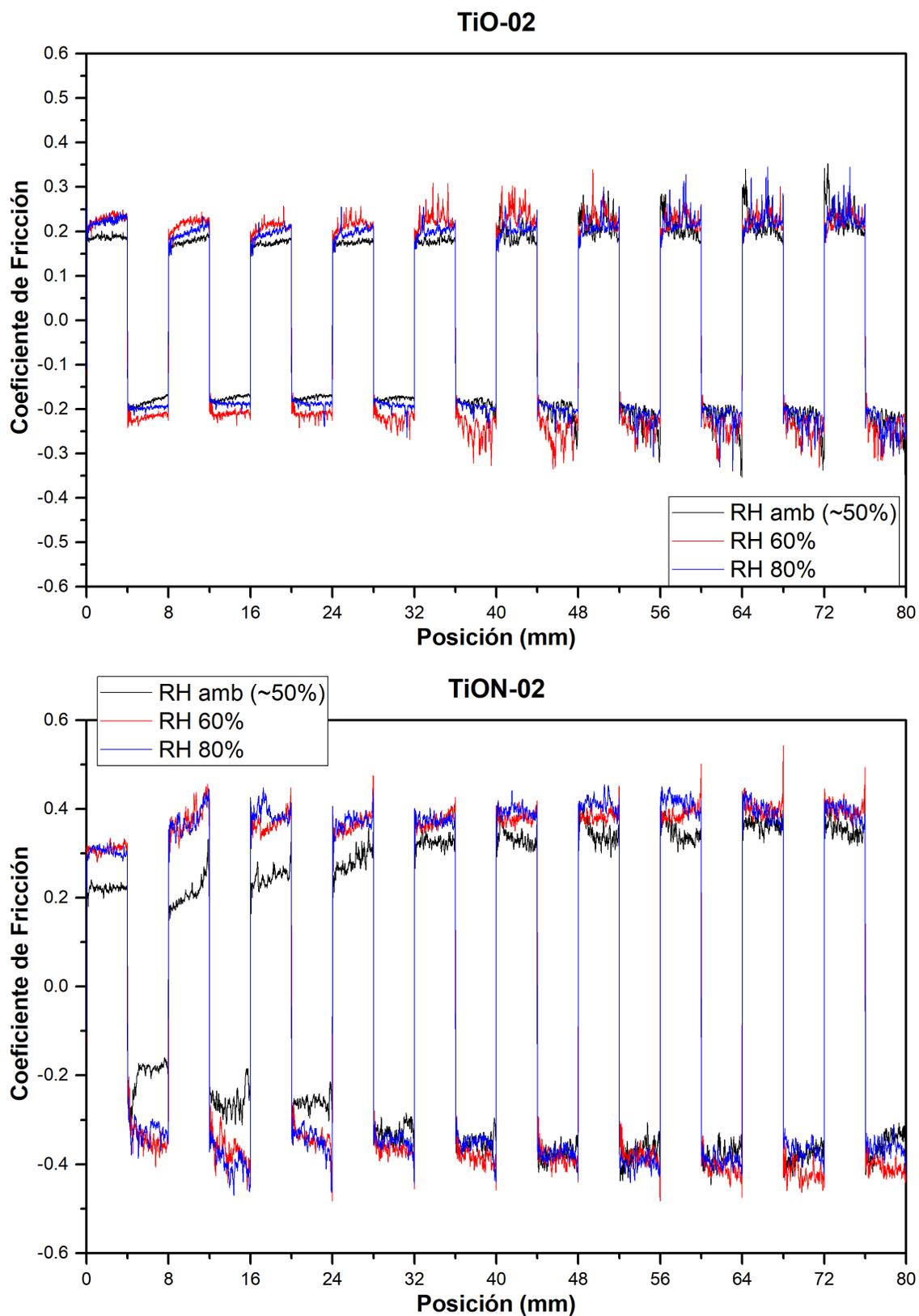


Figura 5.7: Gráfica del coeficiente de fricción de las muestras TiO-02 y TiON-02 vs. la distancia recorrida a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), 60% y 80%.

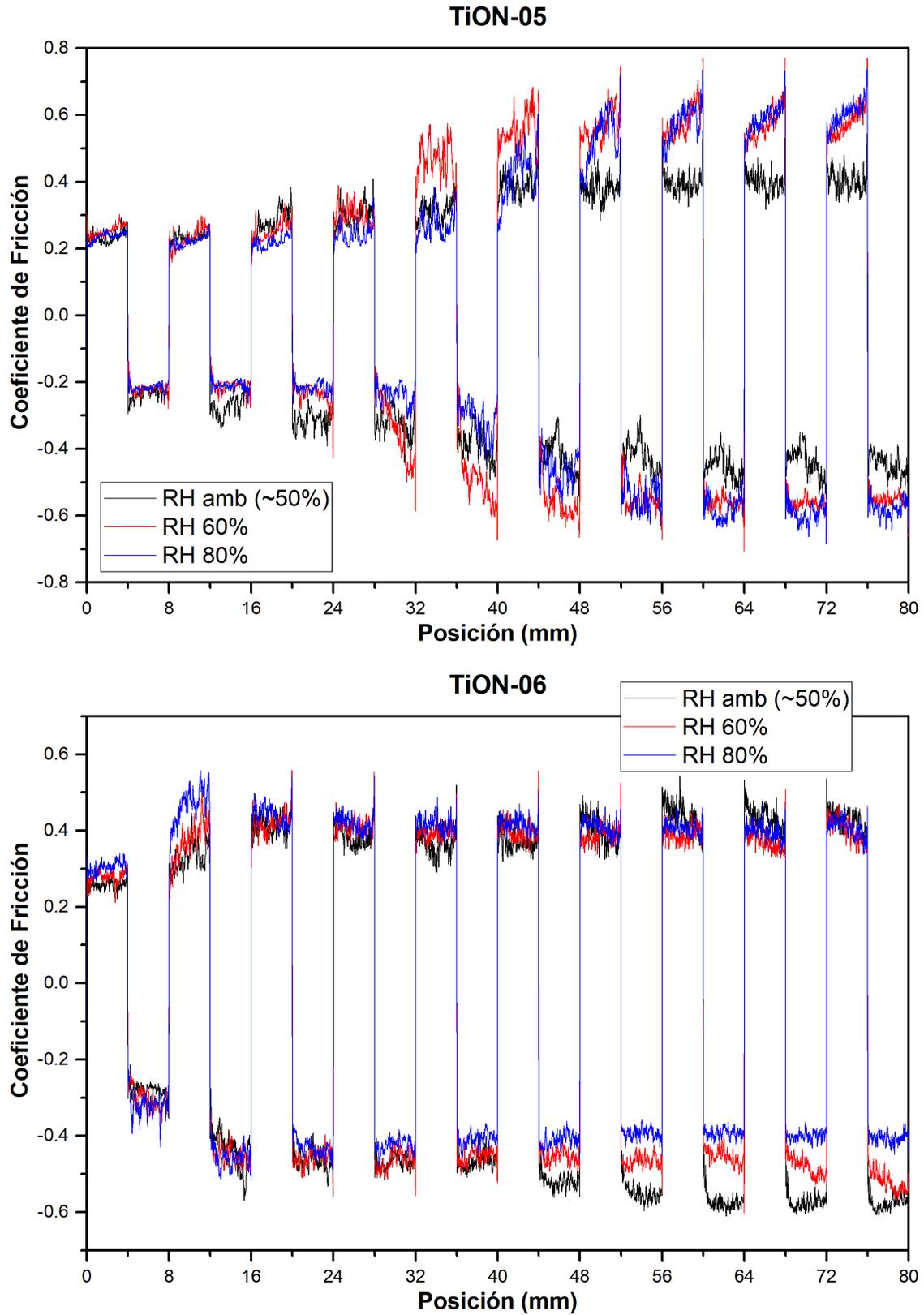


Figura 5.8: Gráfica del coeficiente de fricción de las muestras TiON-05 y TiON-06 vs. la distancia recorrida a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), 60% y 80%.

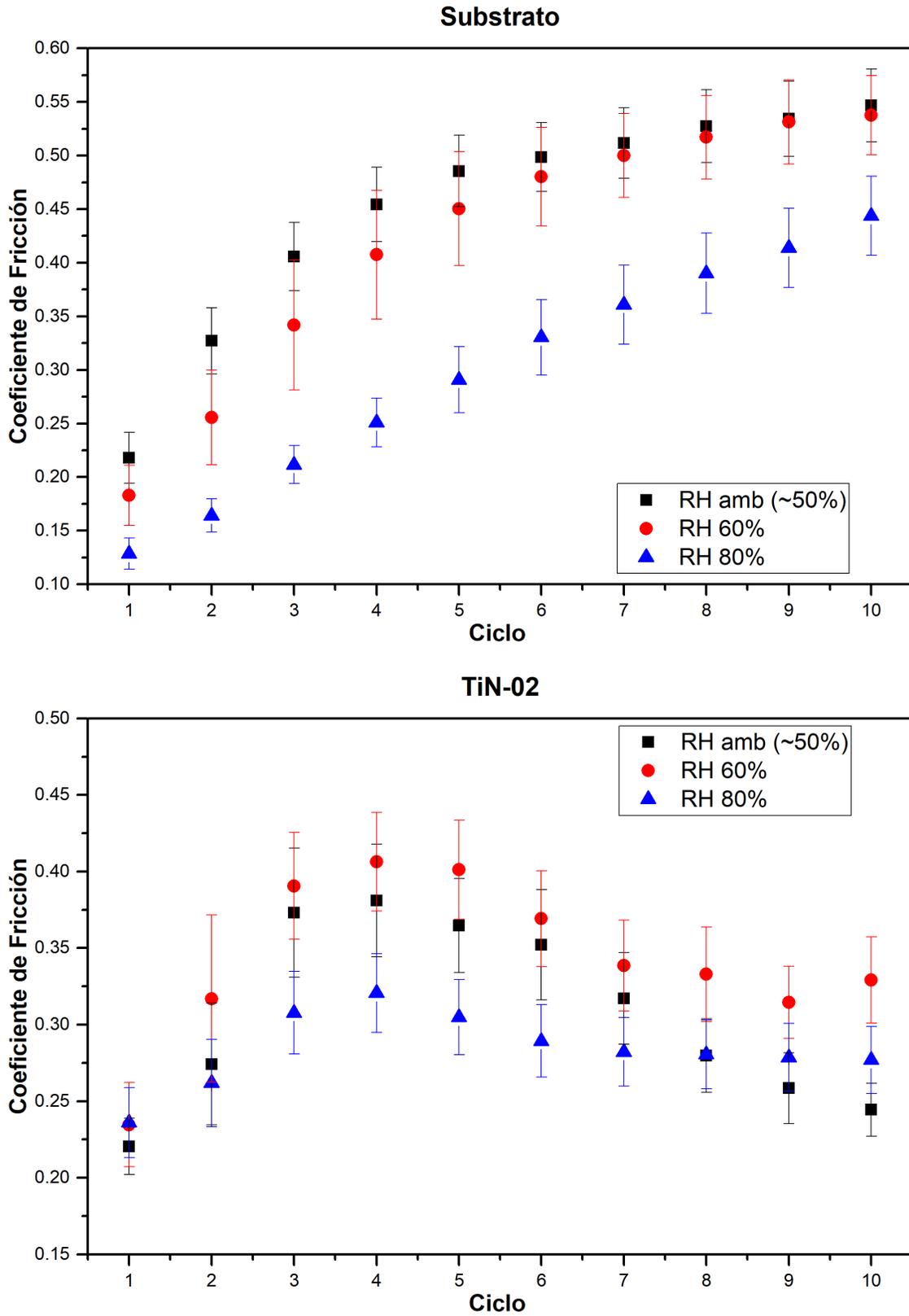


Figura 5.9: Gráfica del promedio del coeficiente de fricción del substrato y la muestra TiN-02 vs. el número de ciclos a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), 60% y 80%.

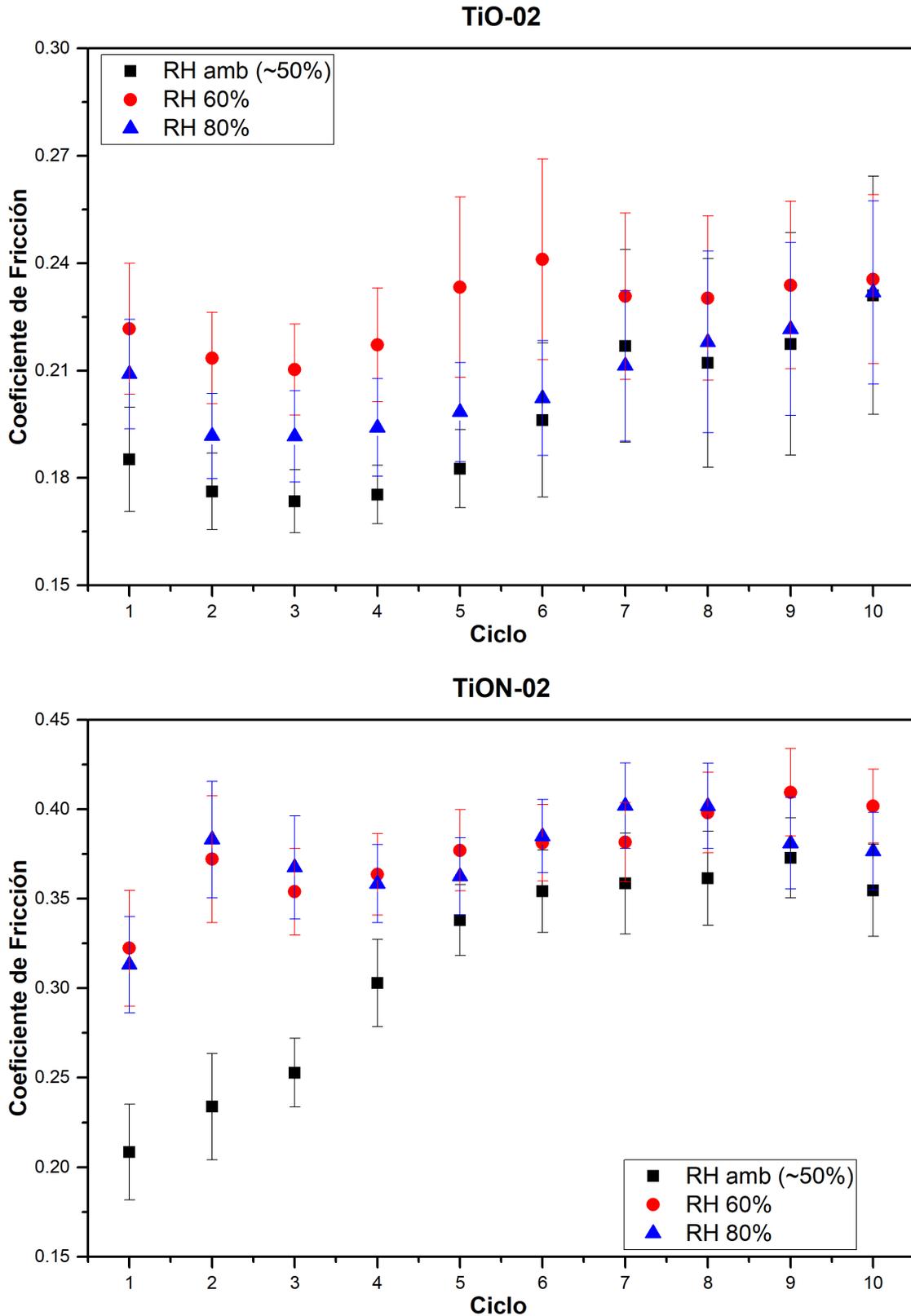


Figura 5.10: Gráfica del promedio del coeficiente de fricción de las muestras TiO-02 y TiON-02 vs. el número de ciclos a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), 60% y 80%.

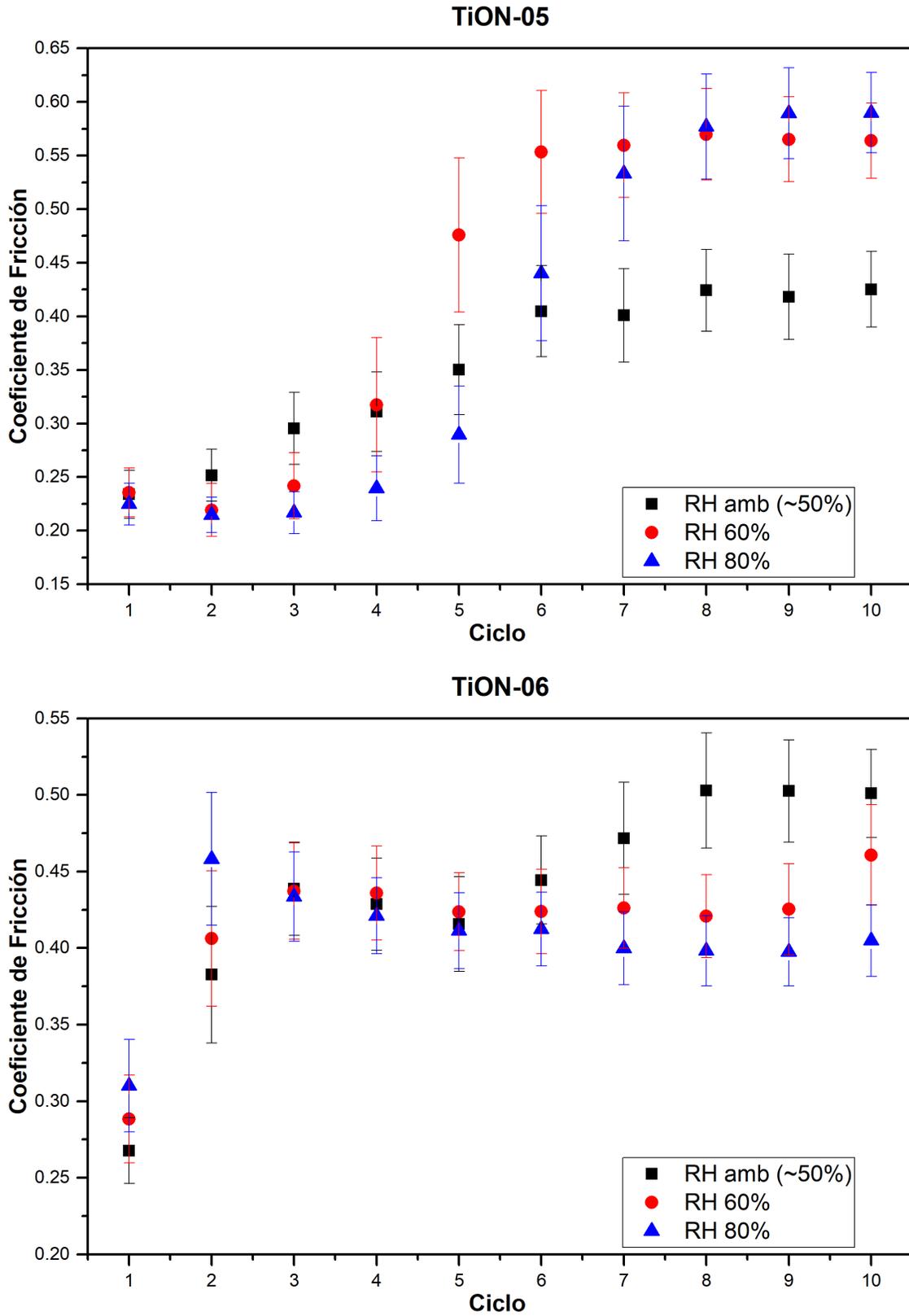


Figura 5.11: Gráfica del promedio del coeficiente de fricción de las muestras TiON-05 y TiON-06 vs. el número de ciclos a RH ambiental ( $\sim 50\%$ ), 60% y 80%.

En TiON-02 (figura 5.10) el CoF a humedad ambiental fue el menor durante toda la prueba, mientras que a RH 60 % y 80 % mantuvo valores parecidos, con excepción de los dos últimos ciclos en donde RH 80 % fue menor. Para RH ambiental se puede ver que hubo un aumento repentino en el cuarto ciclo ( $\sim 26\text{-}32$  mm, de acuerdo a la figura 5.7) y para RH 60 % y 80 % fue en el segundo ciclo ( $\sim 10\text{-}16$  mm). En el caso de RH ambiental, se observa que del sexto ciclo en adelante, CoF permaneció  $\sim 0.35$ . A excepción del primer ciclo, los valores de CoF para RH 60 % y 80 % oscilaron entre 0.35 y 0.41.

En general, el CoF en TiON-05 (figura 5.11) tuvo un comportamiento similar en todas las condiciones de humedad. En el sexto ciclo,  $\sim 38\text{-}44$  mm según la figura 5.8, el CoF tanto RH ambiental como RH 80 % tuvo un aumento brusco, i.e. la superficie de la película fue modificada; para RH 60 % ocurrió en el quinto ciclo,  $\sim 30\text{-}36$  mm. Durante la primera mitad de la prueba, el CoF a RH 80 % fue el menor, sin embargo a partir del séptimo ciclo tuvo un valor semejante al de RH 60 %. Por el contrario, el CoF a RH ambiental fue el menor del sexto ciclo en adelante, en el que también comenzó a ser constante  $\sim 0.41$ . En este ciclo, CoF a RH 60 % también empezó a mantenerse constante  $\sim 0.56$ . El CoF a RH 80 % no llegó a un valor más o menos estable sino hasta el octavo ciclo, y fue  $\sim 0.585$ . Fue en esta muestra en la que se observó el CoF más elevado, que fue  $0.59 \pm 0.037$  a RH 80 %.

Durante la primera mitad del estudio, el CoF en TiON-06 (figura 5.11) se comportó de modo semejante para todas las humedades, a partir del sexto ciclo el CoF a RH ambiental aumentó, hasta llegar a un valor más o menos constante en los últimos ciclos  $\sim 0.5$ ; por el contrario, los CoF a RH 60 % y 80 % disminuyeron, a excepción del décimo ciclo en el que a RH 60 % se incrementó. Fue en esta segunda mitad en la que el comportamiento del CoF a distintas condiciones de humedad volvió a coincidir con lo reportado. Entre el quinto y noveno ciclo, el CoF a RH 60 % se mantuvo  $\sim 0.42$ , en el último ciclo llegó a 0.46; para RH 80 %, CoF permaneció  $\sim 0.4$  a partir del séptimo ciclo. Para todas las condiciones de humedad, el aumento drástico del CoF sucedió en el segundo ciclo,  $\sim 8\text{-}16$  mm de acuerdo a la figura 5.8.

En las figuras 5.12 y 5.13 se muestra el cambio en el coeficiente de fricción en función de la concentración de nitrógeno para los ciclos 1, 4, 7 y 10 en cada condición de humedad. En el primer ciclo se puede ver que el CoF tanto a RH 60 % como a 80 % aumentó con la concentración de nitrógeno, sin embargo a RH 60 % disminuyó en TiON-06 y TiN-02 y para 80 % en TiN-02. En TiON-02, tanto RH 60 % como RH 80 % alcanzaron un máximo, mientras que RH ambiental tuvo uno de los valores más bajos.

En el cuarto ciclo (figura 5.12), el CoF del sustrato a RH ambiental y RH 60 % tuvo unos de sus valores más altos, lo contrario ocurrió con RH 80 %. A excepción del sustrato, el CoF a todas las condiciones de humedad se comportó de manera semejante: tuvo su mínimo en TiO-02 y cuanto mayor era la concentración de nitrógeno, mayor era su valor, hasta que alcanzó su máximo en TiON-06 y volvió a disminuir en TiN-02. El CoF a RH 60 % permaneció siempre por encima de las otras dos condiciones, aunque en ocasiones tuvieron valores cercanos.

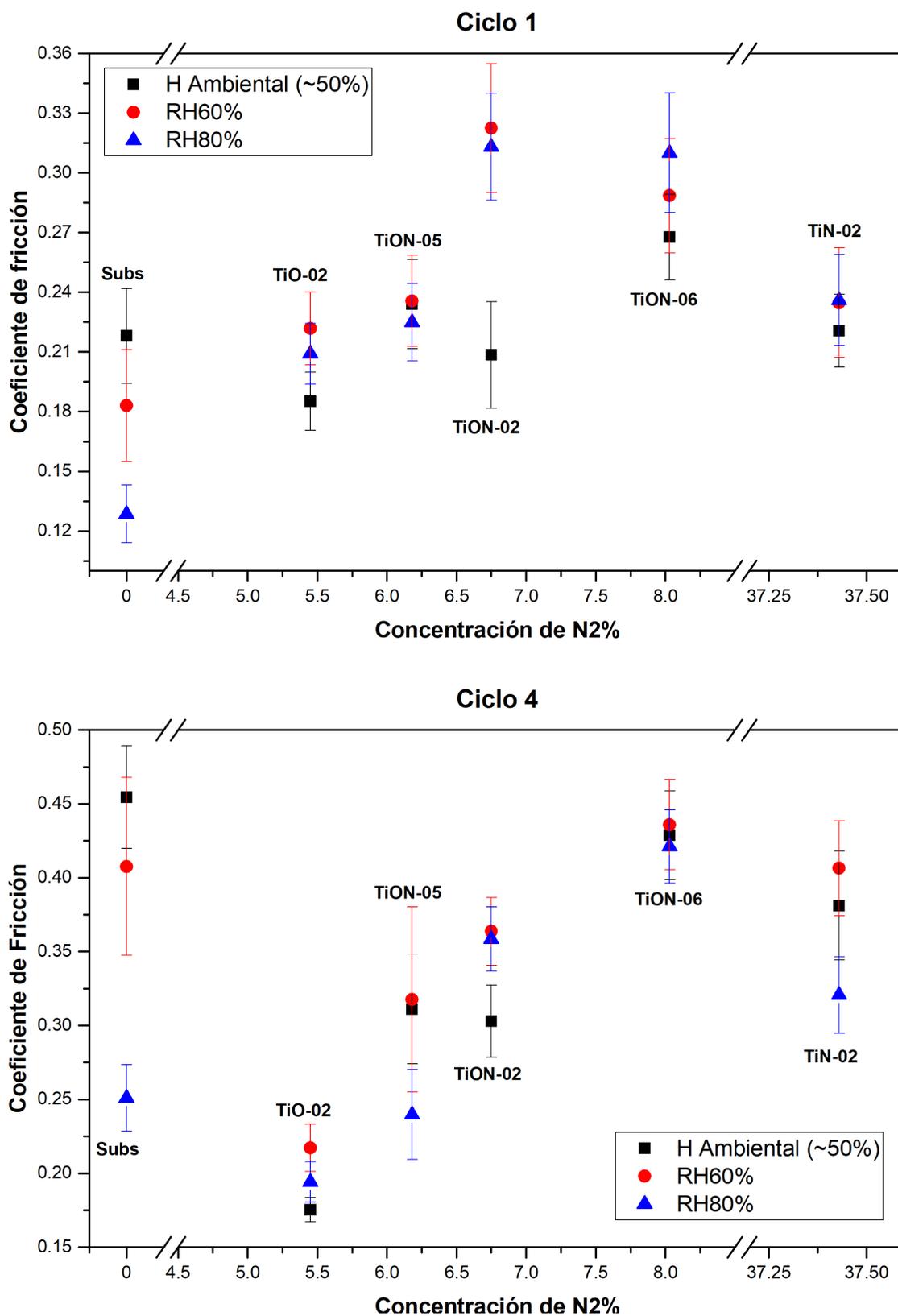


Figura 5.12: Gráfica del coeficiente de fricción promedio de los ciclos 1 y 4 vs. la concentración de nitrógeno en las muestras a RH ambiental (~ 50%), 60% y 80%.

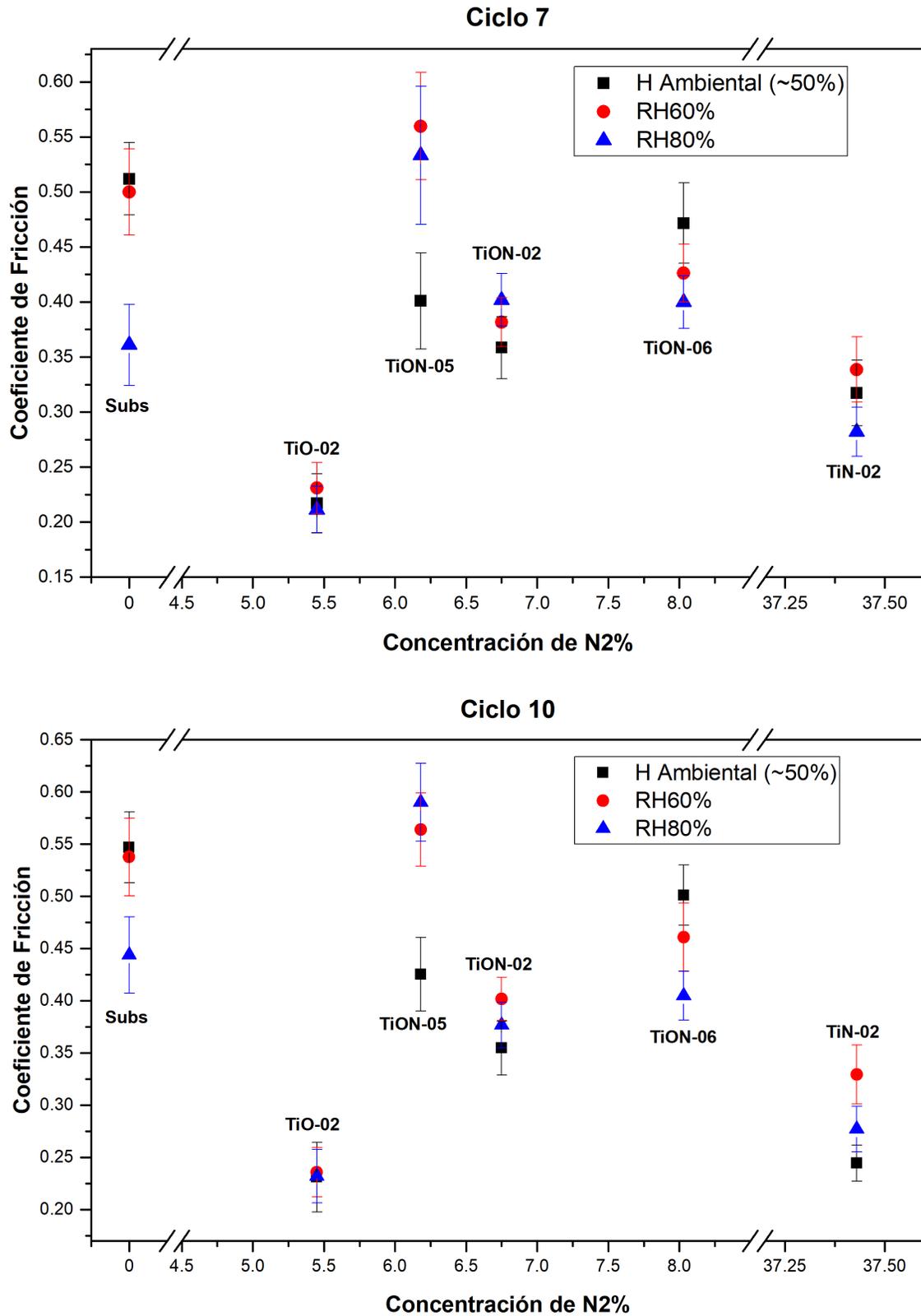


Figura 5.13: Gráfica del coeficiente de fricción promedio de los ciclos 7 y 10 vs. la concentración de nitrógeno en las muestras a RH ambiental (~ 50 %), 60 % y 80 %.

Para el séptimo ciclo (figura 5.13), aunque el CoF se comportó de manera semejante para todas humedades de nuevo, no hubo una que fuera superior o inferior a las demás en todas las concentraciones de nitrógeno. Tampoco se puede ver una relación del CoF con la cantidad de nitrógeno. De manera análoga, en el décimo ciclo (figura 5.13), aunque el CoF para cada condición de humedad se portó de forma similar, no se observa que ninguna RH haya permanecido por encima o por debajo y tampoco se ve una relación del CoF con la concentración de nitrógeno.

Por último, es importante notar que las muestras que tuvieron un menor CoF fueron TiO-02 y TiN-02.

Se puede ver que las muestras con mayor concentración de nitrógeno eran TiON-06 y TiN-02, que fueron en las que se cumplió parcialmente que el aumento de la humedad relativa implicaba una disminución en el coeficiente de fricción.

Para materiales cerámicos se ha reportado que generalmente, un coeficiente de fricción superior a 0.5 implica un contacto no lubricado [71]. De acuerdo a lo observado, las muestras TiN-02, TiO-02 y TiON-02 tuvieron un contacto lubricado con el contracuerpo durante todo el estudio y para todas las humedades, TiON-05 lo presentó durante toda la prueba a RH ambiental y TiON-06 para RH 60% y 80%.

Se ha sugerido que para TiN, el óxido de titanio puede interactuar con moléculas de agua adsorbidas y formar enlaces de hidróxido de titanio, este óxido de titanio proviene de los escombros de la película de nitruro de titanio y ha sido vinculado con la disminución del CoF debido a un efecto lubricante [47]. También se ha observado que la formación de un capa de óxido de titanio en el contracuerpo puede producir una reducción en el CoF [49]. Es posible que al tener una mayor concentración tanto de nitrógeno como de nitruro de titanio (tabla 5.3), TiN-02 y TiON-06 hayan reaccionado de la manera antes descrita con la humedad presente.

Pese a que el coeficiente de fricción se vio afectado con el cambio de humedad, no se puede establecer una correlación directa. Aunque se podría pensar que el coeficiente de fricción influye en el desgaste y por tanto, a menores coeficientes hay un menor desgaste, esto no cierto, ya que la fricción y el desgaste son dos variables independientes y mutuamente excluyentes [72].

### 5.2.2. Características de la huella

En las gráficas de la figura 5.14 se muestra el cambio en el volumen desgastado en función tanto de la concentración de nitrógeno en las muestras como de la humedad relativa. El volumen que se presenta es el de toda la huella y fue obtenido con el perfilómetro óptico directamente, esto debido a que el perfilómetro toma en cuenta las diferencias en la profundidad y la presencia de escombros, mientras que un cálculo realizado solo con la profundidad, largo y ancho de la huella no considera estas variaciones. Se presenta el volumen desgastado y no la tasa de desgaste o el coeficiente de desgaste, puesto que éstos se calculan con la ecuación de desgaste de Archard o la ley de Reye-Archard-Khrushchov, que sólo consideran propiedades mecánicas, por lo que aun cuando funcionen bien en condiciones secas o inertes, no sirven cuando hay aire húmedo presente [48].

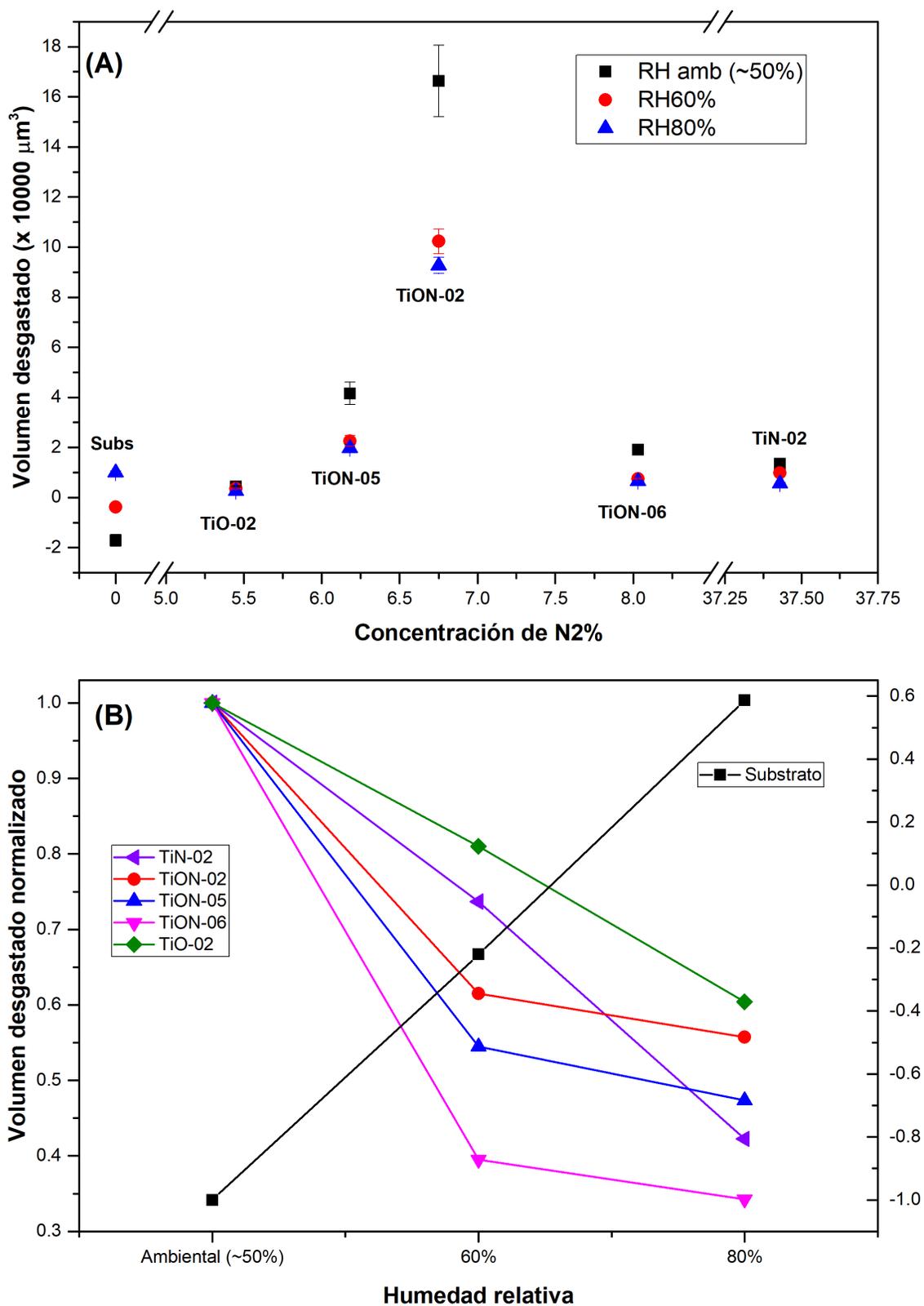


Figura 5.14: Gráficas de: (A) volumen desgastado vs. la concentración de nitrógeno para cada RH y (B) volumen desgastado normalizado vs. RH para cada muestra.

En ambas gráficas el volumen del sustrato a RH ambiental y 60 % se muestra con signo negativo como manera de representar que en estos casos se observó acumulación de material en lugar de pérdida. Para todas las películas se vio que al aumentar RH, el volumen desgastado disminuía, lo que no necesariamente coincidía con un CoF menor (sección 5.2.1); sólo dos muestras coincidieron en tener tanto una reducción tanto en el volumen desgastado como en el CoF, esto último al menos durante parte de la prueba, y fueron TiN-02 (figura 5.9) y TiON-06 (figura 5.11).

En la gráfica (A) se puede ver que el volumen desgastado se incrementó con la concentración de nitrógeno hasta alcanzar un máximo en 6.75 %, que corresponde a TiON-02, y disminuyó para las películas con concentraciones de nitrógeno más altas, TiON-06 y TiN-02. Es posible que esto se deba al número de fases cristalinas presentes en las muestras (tabla 5.5), pues en TiON-02 se observó el mayor número de fases (cuatro), mientras que en TiON-05 y TiON-06 se vieron tres fases, en TiO-02 habían dos y en TiN sólo una; por lo que es posible que a mayor número de fases, mayor fuese el volumen desgastado.

Para el sustrato se observó que al aumentar RH, la acumulación de material disminuía, hasta que en RH 80 % en lugar de acumulación se tuvo pérdida de material. En este caso, el volumen desgastado fue mayor que para TiN-02 y TiON-06 a RH 60 % y 80 % y para todas las condiciones de humedad de TiO-02. En la gráfica (A) también se puede ver que para TiO-02 el volumen permaneció aparentemente constante, o no cambió tanto a comparación de las otras muestras cuando se varió la humedad; esto podría llevar a pensar que la humedad no influye tanto en su desgaste. Sin embargo, no es así, como se verá más adelante cuando se discuta la gráfica (B). Finalmente, en la gráfica (A) se observa que la muestra TiO-02 fue la que tuvo el menor volumen desgastado para cualquier condición de humedad.

En la gráfica (B) se tiene el volumen desgastado normalizado vs. la humedad relativa. Se colocó un eje adicional en Y del lado derecho que corresponde al sustrato y por lo tanto tiene valores negativos. Se puede ver que en todos los casos hubo variación del volumen desgastado con el cambio en la humedad relativa. Tanto en el sustrato como en TiO-02 se observa una tendencia casi lineal para las diferentes condiciones de humedad. Si bien en el caso del sustrato se trató de una disminución de material acumulado, hasta llegar a pérdida de material en RH 80 %, y en TiO-02, así como en el resto de los recubrimientos, se vio un decremento de volumen desgastado con el aumento de humedad.

Aunque el volumen desgastado de TiO-02 cambió con la humedad de manera menos dramática que en el resto de las muestras, su disminución es notoria y aunque la gráfica (A) pudo haber dado la idea de que el volumen desgastado fuera similar sin importar la humedad, i.e. era independiente, aquí se puede ver que no fue así.

En TiN-02 se observa que la variación de la pendiente fue distinta a la de las demás muestras y aunque fue menor de RH 50 % a 60 % para las películas TiON, fue mucho mayor de RH 60 % a 80 %. I.e., mientras que a RH 60 % el volumen normalizado se encontraba por encima de los recubrimientos TiON (indicando que la disminución de volumen entre RH 50 % y 60 % fue menor para TiN-02), para RH 80 % el volumen de TiN-02 estaba por debajo de TiON-02 y TiON-05, por lo que el decremento de volumen desgastado fue mayor para TiN-02 que para

estas muestras. Lo que es más, este cambio fue el mayor en todos los casos y fue el único en el que el volumen desgastado de una muestra cambió de modo tal que quedó por debajo del de otras muestras; si bien el volumen desgastado varió con la humedad relativa, mantuvo el mismo comportamiento de muestra a muestra, i.e. el volumen desgastado normalizado de TiO-02 siempre fue el mayor y el de TiON-06 siempre fue el menor, la única excepción fue TiN-02 a RH 80 %.

Para TiON-02, TiON-05 y TiON-06 se observó un comportamiento semejante: se tuvo una diferencia muy grande entre el volumen desgastado a RH 50 % y a RH 60 %, y esta diferencia fue menor para el volumen a RH 60 % y 80 %. El menor cambio en el volumen para todas las RH fue en TiON-02 y el mayor en TiON-06, contrario a lo que haría pensar la gráfica (A). Esto indica que, entre los recubrimientos TiON, aunque la muestra con un mayor número de fases cristalinas (TiON-02) tuvo el mayor volumen desgastado, fue la que presentó una variación menor en el volumen cuando se cambió la humedad. Aunque TiON-06 tuvo un menor volumen desgastado, el cambio de volumen con el aumento de humedad fue mayor que en las otras dos muestras.

Si bien es posible que el cambio en el volumen fuera debido a que la humedad formaba una capa lubricante, hay que resaltar que no se observó relación entre CoF y el volumen desgastado, que no es de sorprender dado lo expuesto anteriormente.

En la figura 5.15 se presentan las gráficas de profundidad de las huellas en función de (A) la concentración de nitrógeno en las muestras y de (B) la humedad relativa. Para obtener la profundidad, se analizó cada huella a la mitad con el perfilómetro óptico. Análogo al volumen, se puede ver que en todos los casos, cuando se incrementó la humedad relativa, la profundidad de la huella disminuyó; además, al igual que en la figura 5.14, la profundidad de las huellas del sustrato a RH 50 % y a RH 60 % se representan con un signo negativo, dado que se refiere a acumulación de material en lugar de a pérdida.

En la gráfica (A) se puede ver que cuando aumentó la concentración de nitrógeno en las muestras, la profundidad de las huellas también lo hizo, alcanzó un máximo en TiON-02 y luego disminuyó para TiON-06 y TiN-02. Si bien fue un comportamiento similar al observado en el volumen, a diferencia de éste, la profundidad de la huella en TiN-02 aumentó respecto a TiON-06 en lugar de disminuir. Es probable que como en el volumen, este comportamiento se deba al número de fases cristalinas presentes en las muestras.

La huella en TiON-02 a RH 50 % tuvo una profundidad de  $985.05 \pm 33.7$  nm, lo que fue mayor que el espesor (tabla 5.1) de la película por  $\sim 80$  nm; esto quiere decir que en este caso se llegó a penetrar el sustrato. Aunque la profundidad de la huella a RH 50 % en TiON-05 fue menor que el espesor de la película por  $\sim 10$  nm, ambos valores caen en la incertidumbre del otro, por lo que no se puede asegurar si se llegó o no al sustrato y mucho menos si se penetró.

Por último, las huellas con menor profundidad fueron las de la película TiO-02.

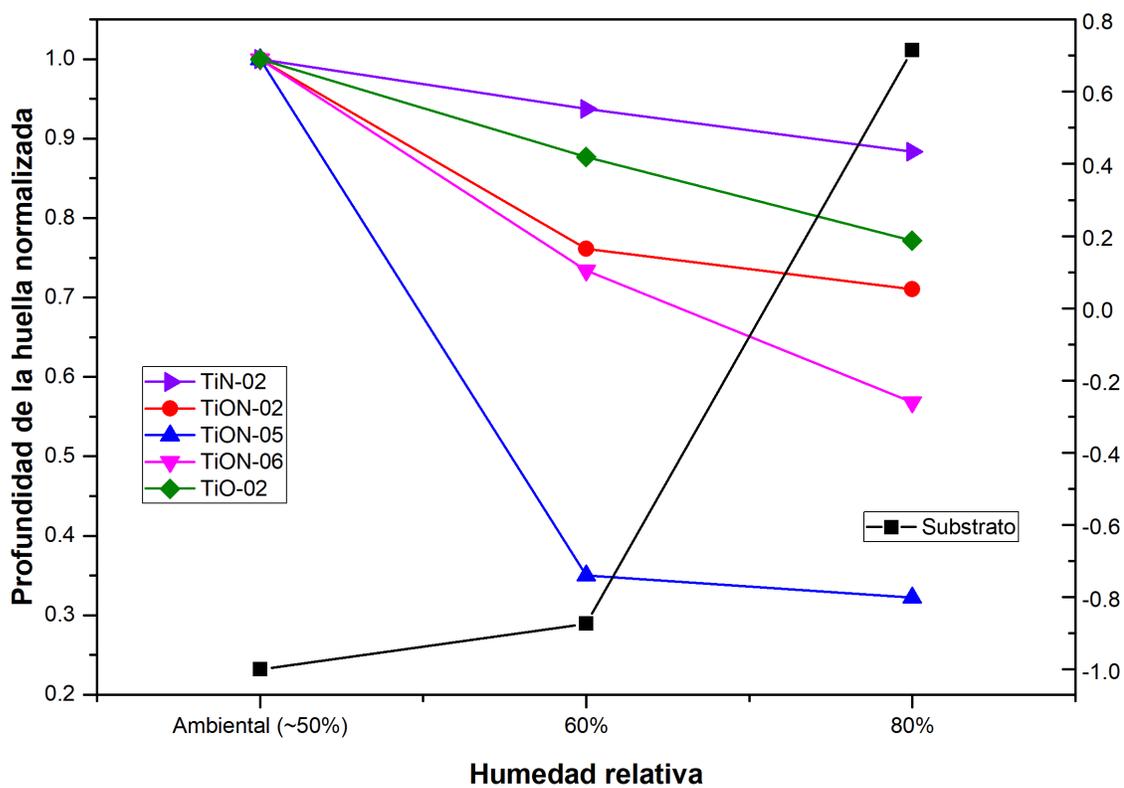
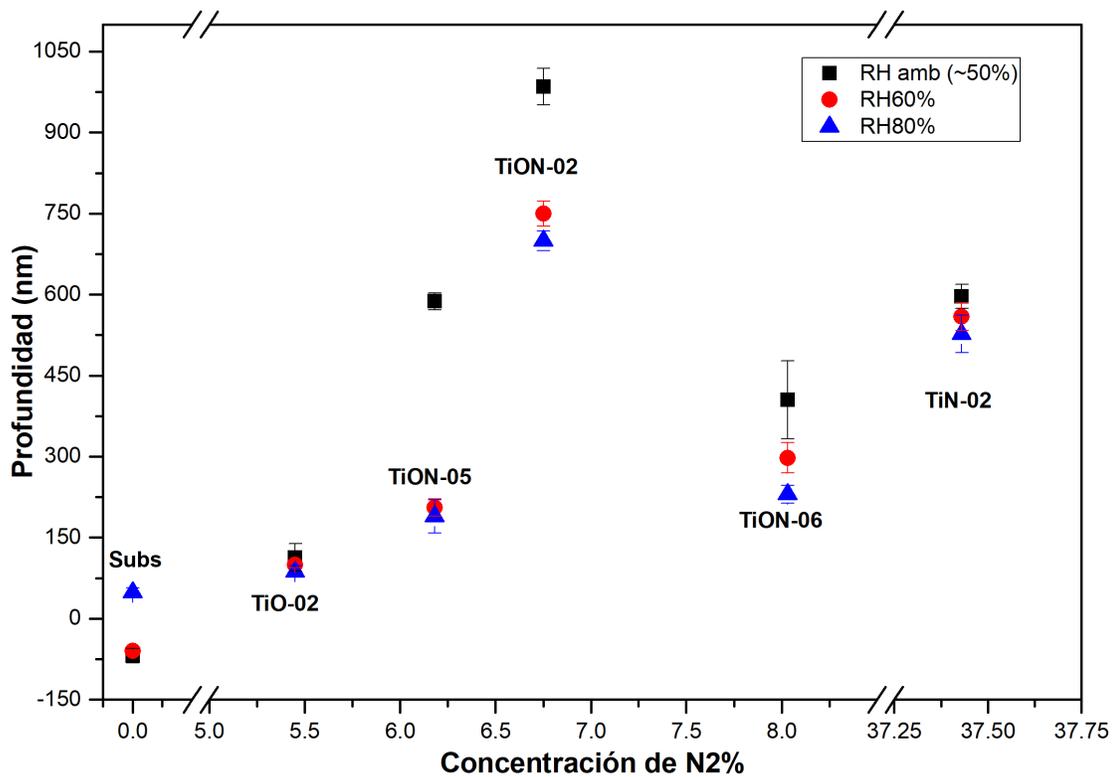


Figura 5.15: Gráficas de: (A) profundidade da huella vs. a concentração de nitrogênio para cada RH y (B) profundidade da huella normalizada vs. RH para cada muestra.

En la gráfica (B) se presentan dos ejes Y debido a que el sustrato presenta valores negativos. Se observa que TiN-02 y TiO-02 presentaron un comportamiento casi lineal, mientras que en TiON-02, TiON-05 y TiON-06 se puede ver cómo es que el cambio de la profundidad fue mayor de RH 50 % a RH 60 % que de RH 60 % a RH 80 %; TiON-05 fue la que tuvo el cambio más abrupto, mientras que TiON-06 presentó el menor cambio de pendiente, lo que coincide con la gráfica (A).

En el caso del sustrato se puede ver que la pendiente de RH 50 % a RH 60 % fue menor que la de RH 60 % a RH 80 %. La profundidad en TiN-02 fue la que sufrió menos variación con la humedad, seguida de TiO-02, que fue lo opuesto a lo observado con el volumen desgastado. Otra diferencia importante respecto a lo visto con el volumen fue que el mayor cambio de profundidad debido a la variación de humedad fue en TiON-05 en vez de en TiON-06.

Es posible que las diferencias entre la profundidad y el volumen desgastado se deban tanto al cambio en el diámetro de las huellas como a los escombros. Además, la profundidad no fue la misma en toda la huella como se verá más adelante en sus perfiles; mientras que el análisis realizado a la profundidad no consideró estas variaciones, el cálculo de volumen hecho con el perfilómetro sí lo hizo.

La altura de los escombros es mostrada en la figura 5.16: en la gráfica (A) se tiene la altura vs. la concentración de nitrógeno y en la (B) la altura normalizada vs. la humedad relativa. Para este análisis se consideraron sólo los escombros que se encontraban en la periferia de las huellas y que se pueden ver en los perfiles mostrados más adelante (figuras 5.17-5.22).

En la gráfica (A) se puede ver un comportamiento similar tanto al volumen como a la profundidad, pues la altura de los escombros aumentó conforme la concentración de nitrógeno lo hizo y alcanzó un máximo en TiON-02, y aunque disminuyó en TiON-06, volvió a aumentar para TiN-02. El incremento de altura en TiN-02 coincidió con lo visto para la profundidad, pero no para el volumen. Además, para este caso la incertidumbre es más grande que en otras muestras, ya que se observó una mayor variación en la altura de los escombros.

La altura de los escombros fue congruente con la pérdida de material de la huella: en TiO-02 los escombros tuvieron la menor altura, ya que fue el recubrimiento que perdió menos material de acuerdo a lo mostrado tanto en el análisis de volumen desgastado como de profundidad de la huella. Esta misma correspondencia se puede observar en todas las películas, con excepción de TiN-02.

A diferencia de los casos anteriores, en la gráfica (B) se puede ver que los escombros no disminuyeron con el aumento de humedad relativa. Lo que es más, en el caso de TiN-02 aumentaron, lo que puede deberse a que no se alejaron tanto de la huella como en las otras muestras; para este recubrimiento se tuvo que la altura de los escombros aumentó de manera inversa tanto a la profundidad como al volumen.

En TiO-02 no se observa un comportamiento lineal como en las ocasiones pasadas y la mayor altura se presentó a RH 60 %. TiON-02 fue la única muestra en la que se vio que la altura de los escombros disminuyó con la humedad, mientras que en TiON-05 y TiON-06 la altura disminuyó bastante de RH 50 % a RH 60 %, pero volvió a aumentar en RH 80 %.

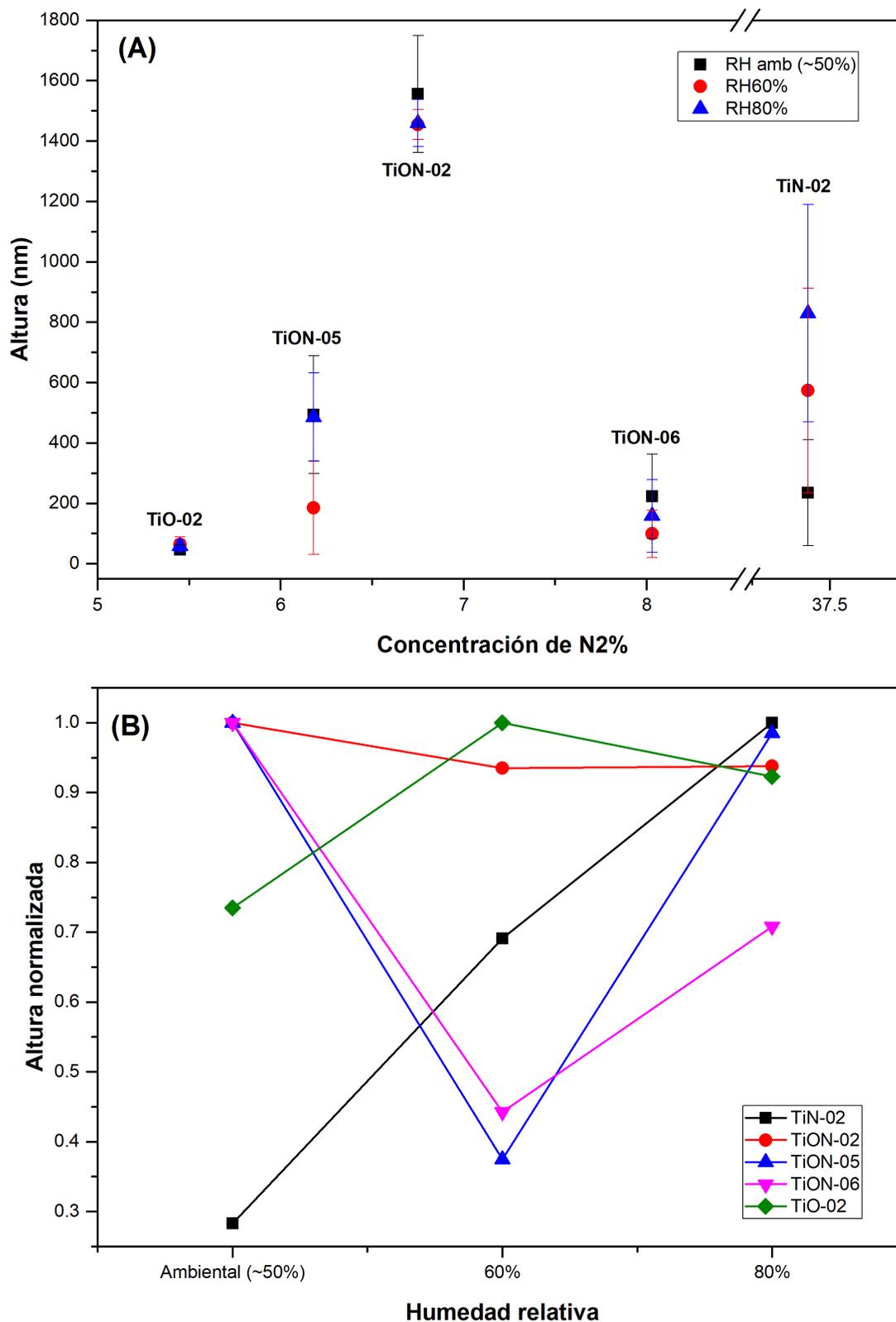


Figura 5.16: Gráficas de: (A) altura de los escombros vs. la concentración de nitrógeno para cada RH y (B) altura de los escombros normalizada vs. RH para cada muestra.

Más allá de que los escombros aumentaron con la humedad, con excepción de TiON-02, no se puede decir cómo es que están relacionados estos parámetros. De modo que para los escombros, sólo se puede observar un comportamiento congruente con lo ya visto en el volumen desgastado y la profundidad de las huellas cuando se analizan respecto a la concentración de nitrógeno, pero no respecto a la humedad relativa.

En las figuras 5.17-5.22 se muestran las huellas analizadas con el perfilómetro óptico. De derecha a izquierda se tiene una imagen en 3D que permite ver algunos detalles de la huella, luego se muestra el perfil de desplazamiento vertical vs. desplazamiento horizontal y por último una imagen de la huella en escala de grises. Es importante señalar que en el caso de los desplazamientos, el vertical y el horizontal tienen distintas escalas, así mientras el horizontal está en  $\mu\text{m}$ , el vertical en nm y hay que recordar que hay tres órdenes de magnitud de diferencia, por lo que incluso cuando se podría decir la forma que el perfil parece tener, hay que tomar estas comparaciones con precaución y tener en cuenta que debido a la diferencia en órdenes de magnitud, la realidad podría ser distinta a la aquí descrita.

Como ya se vio cuando se analizó la profundidad, ésta siempre se redujo con el aumento de humedad. En las siguientes imágenes la profundidad corresponde al desplazamiento vertical, por lo que siempre se verá que éste se redujo cuando la humedad se incrementó. Además, la profundidad de las huellas fue irregular y en todos los casos hubo áreas más profundas que otras; esto posiblemente se debió a la adhesión de escombros en el contracuerpo y a su distribución dentro del área de contacto, lo que afectó tanto las diferencias de profundidad observadas como el perfil de desplazamiento.

En la figura 5.17 se muestran las huellas del substrato. En el perfil de desplazamiento de (A) y (B) se puede ver la acumulación de material y también se observa que aunque su altura fue parecida, el desplazamiento horizontal se redujo de (A) a (B). En el perfil de (C) se puede ver que en lugar de acumulación de material hubo pérdida, lo que confirma lo expuesto con anterioridad. Además, también se puede ver que aunque el perfil en (A) parecía ser cuadrado, en (B) y (C) asemejó una cuña. En la imagen de escala de grises, la huella se ve más oscura en los casos en los que hubo acumulación de material que cuando hubo pérdida; por el contrario, en la imagen 3D, la huella se ve más clara cuando hay acumulación, esto es debido a la escala de colores del espectro, en donde un color más claro representa una mayor altura.

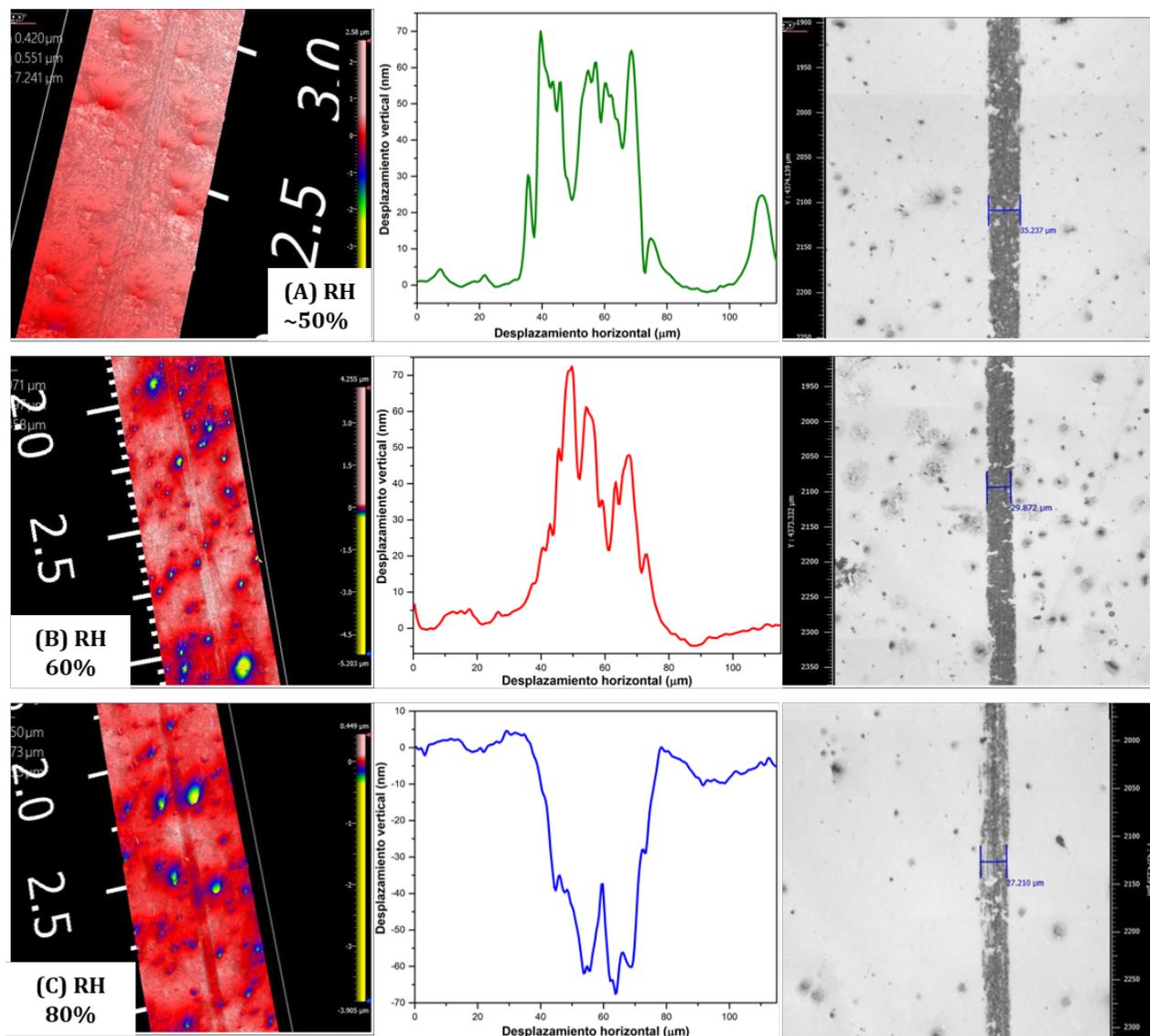


Figura 5.17: Huellas en el substrato analizadas con el perfilómetro óptico: (A) humedad ambiental  $\sim 50\%$ , (B) RH  $60\%$  y (C) RH  $80\%$ .

Las huellas de TiN-02 se presentan en la figura 5.18. Es en esta muestra en donde es más notoria la influencia de la humedad relativa a simple vista, pues se puede observar cómo es que la huella se redujo conforme aumentó la humedad; si bien en el perfil de (A) a (B) se ve un ligero decremento en los desplazamientos, este cambio fue particularmente visible en (C), en donde se ve cómo es que el desplazamiento vertical y el horizontal disminuyeron. También se observan estas diferencias en las imágenes en 3D y en las de escala de gris. Además, en (A) y (B) se pueden ver áreas en las que la profundidad fue mayor que el espesor de la película ( $640 \pm 25$  nm) y por lo tanto hubo penetración del sustrato; en las imágenes en escala de gris se observan líneas más claras que corresponden a esta penetración. En (C) se puede ver que había una mayor cantidad de escombros. A diferencia del sustrato, en este caso el perfil de todas las huellas parecía ser cuadrado.

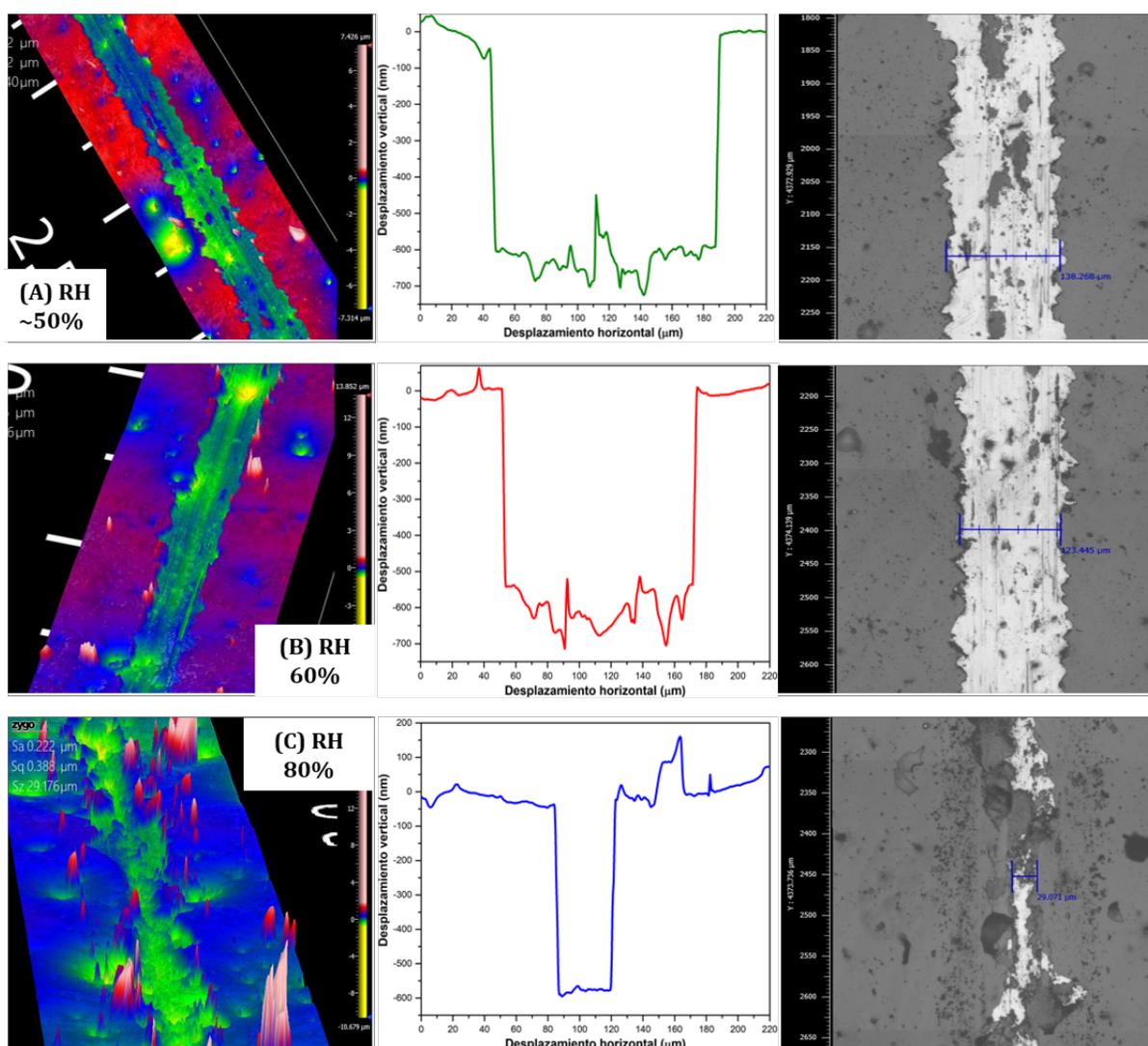


Figura 5.18: Huellas en TiN-02 analizadas con el perfilómetro óptico: (A) humedad ambiental  $\sim 50\%$ , (B) RH  $60\%$  y (C) RH  $80\%$ . Espesor de la película:  $640 \pm 25$  nm.

Las huellas correspondientes a TiO-02 se muestran en la figura 5.19. De nueva cuenta, se puede ver a simple vista en las imágenes en escala de grises cómo es que la humedad afectó a la huella, pues a RH 50 % (A) hubo desprendimientos del recubrimiento, los cuales fueron menos frecuentes a RH 60 % (B) y casi desaparecieron en RH 80 %, aunque en todos los casos se observan deformaciones en la huella. En las imágenes en 3D y en las del perfil se pueden observar los escombros. El perfil (A) aparentaba una forma de cuña, mientras que en (B) y (C), aunque había una parte más profunda que el resto de la huella, parecieran un perfil cuadrado.

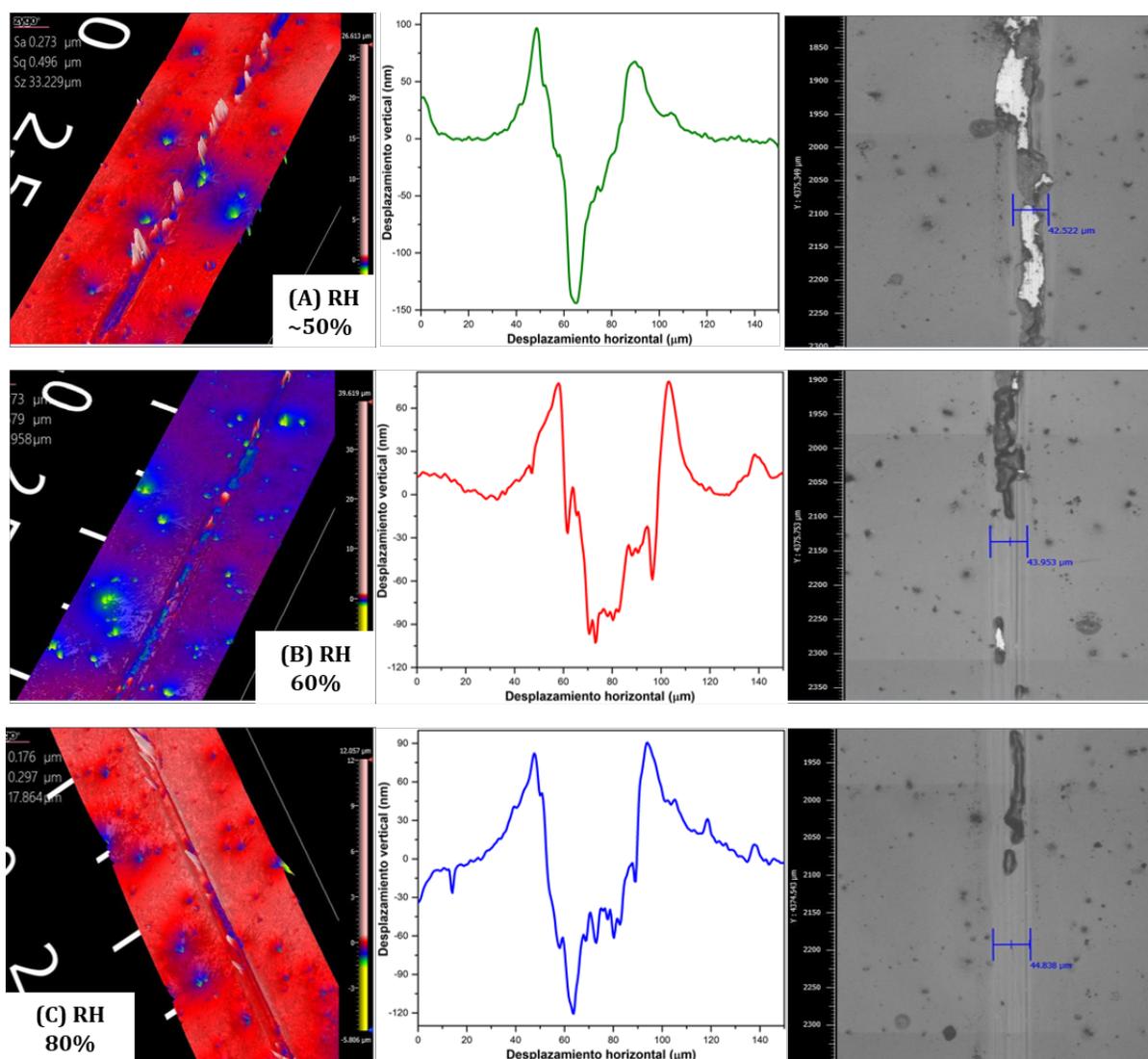


Figura 5.19: Huellas en TiO-02 analizadas con el perfilómetro óptico: (A) humedad ambiental  $\sim 50\%$ , (B) RH 60 % y (C) RH 80 %. Espesor de la película:  $543 \pm 18$  nm.

A diferencia de los otros recubrimientos, en las imágenes tanto del perfil como 3D de TiON-02 (figura 5.20) la película se ve irregular, esto se debió probablemente a problemas de adherencia surgidos después de la prueba de desgaste (puesto que en análisis previos la

película lucía tan regular como el resto), lo que podría haber causado alguna interferencia en las mediciones que aquí no se consideró. El perfil para esta muestra pareciera ser también cuadrado y en las imágenes de escala de grises se observa que en (A) habían algunas líneas claras dentro de la huella que pudieran corresponder al sustrato y no a la película; estas líneas no fueron visibles ni en (B) ni en (C). En los perfiles se puede observar una zona plana que está por debajo de la altura de la huella (mostrada con un círculo violeta). Dicha zona no era parte de la huella, sino de la película y fue debido a su irregularidad y al funcionamiento del perfilómetro óptico que se ve de esta manera. En (B) y (C) se puede ver en las imágenes en 3D que en el borde de la huella, antes de que el recubrimiento se viera irregular, había una parte lisa perteneciente a la película (marcada con un círculo blanco), y es esta área la que corresponde a la zona plana de los perfiles.

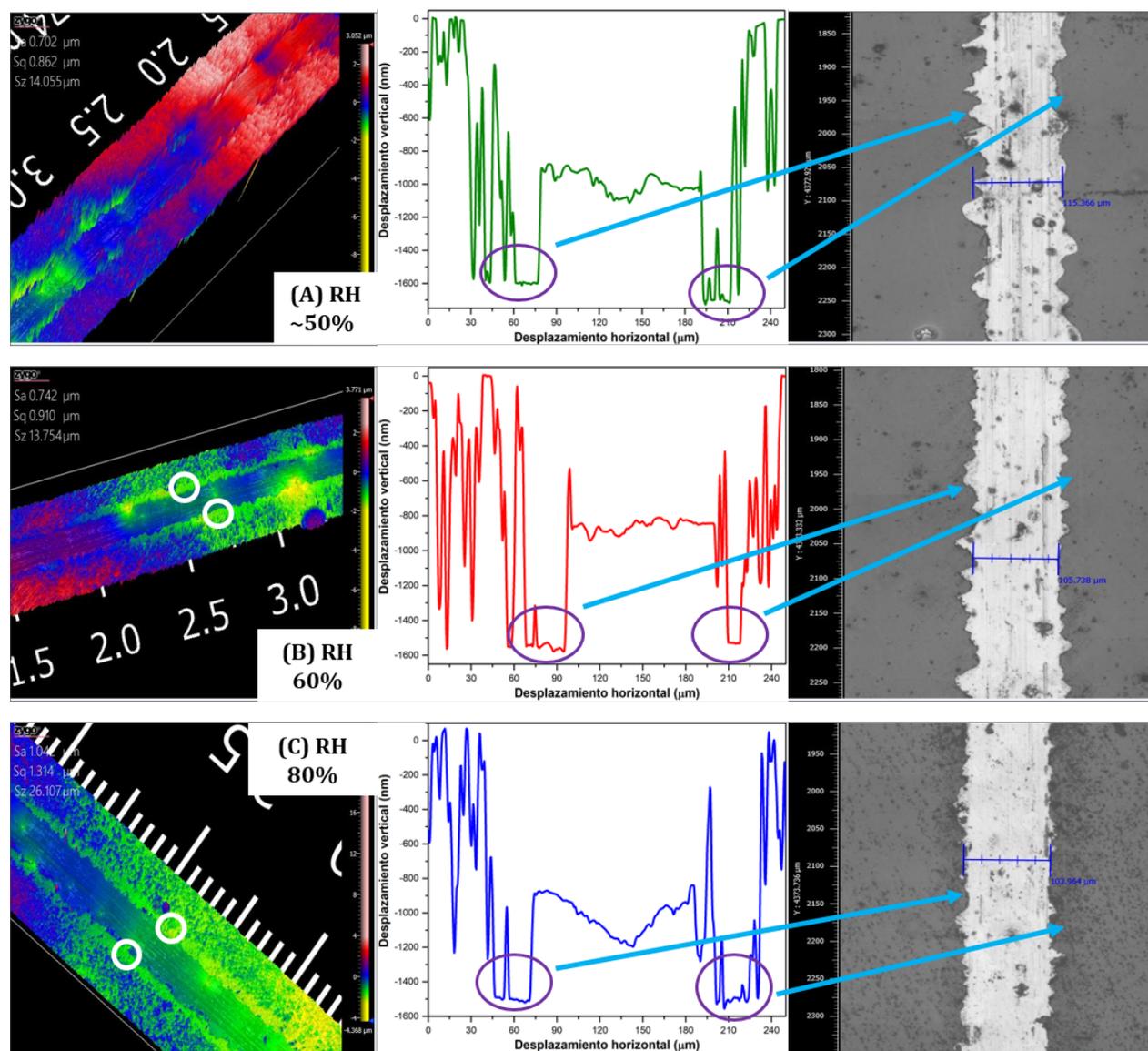


Figura 5.20: Huellas en TiON-02 analizadas con el perfilómetro óptico: (A) humedad ambiental  $\sim 50\%$ , (B) RH  $60\%$  y (C) RH  $80\%$ . Espesor de la película:  $908 \pm 20$  nm.

En todas las imágenes de TiON-05 (figura 5.21) se pueden ver escombros, aunque en menor grado en el caso del perfil (A). En los perfiles se puede ver que la forma del perfil se hizo cada vez más irregular cuando se incrementó la humedad, pues mientras que en (A) éste parecía ser cuadrado, en (B) aparentaba estar entre un perfil cuadrado y uno en forma de cuña o más redondo y en (C) se observa irregular. En las imágenes en escala de gris se pueden ver los cambios de la huella, cómo es que se encontraron más escombros a RH 80 % que a RH 60 %; en (C) también se observan restos de película dentro de la propia huella.

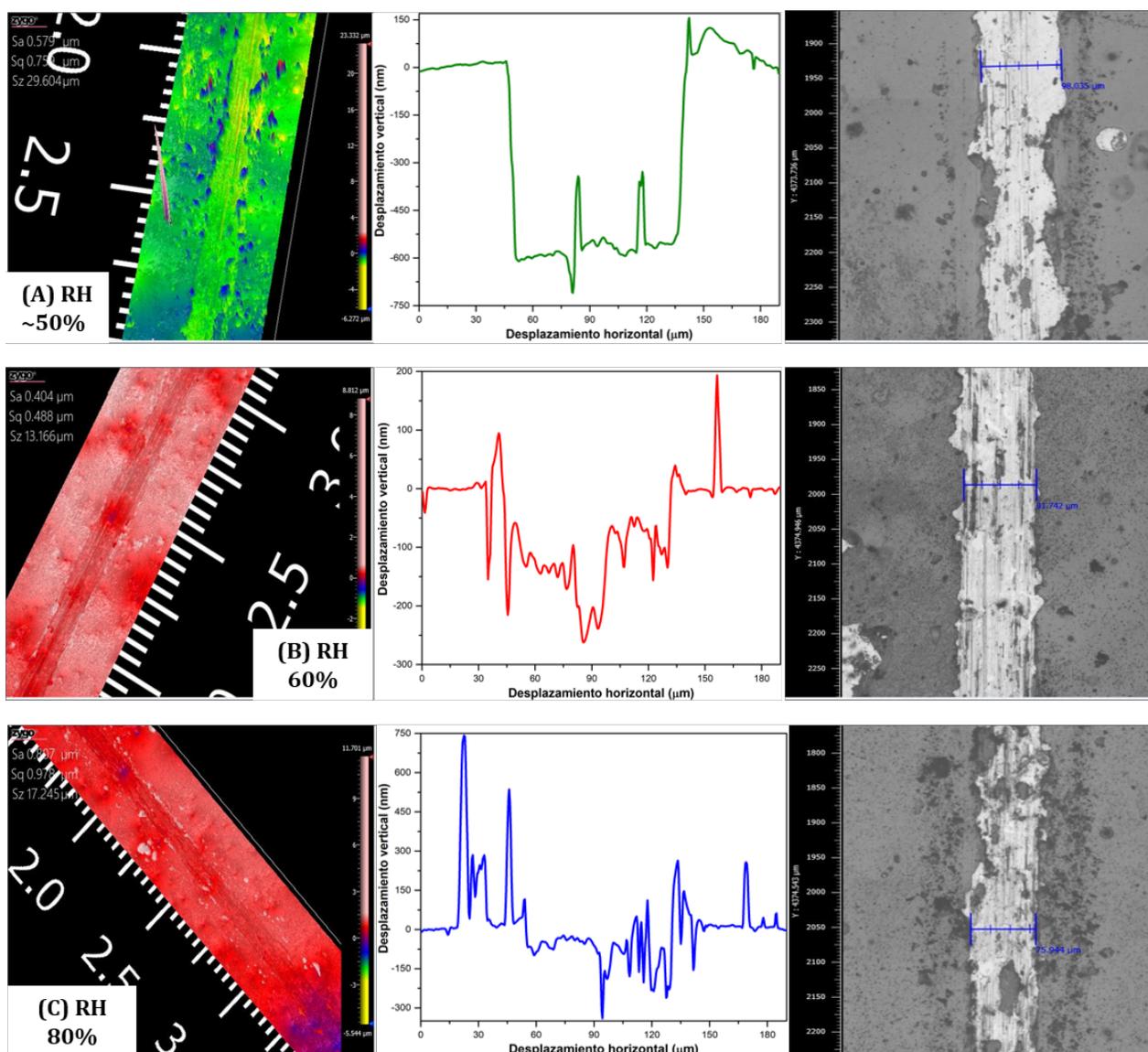


Figura 5.21: Huellas en TiON-05 analizadas con el perfilómetro óptico: (A) humedad ambiental ~50 %, (B) RH 60 % y (C) RH 80 %. Espesor de la película:  $597 \pm 34$  nm.

Finalmente en la figura 5.22 se presentan las huellas de TiON-06. En las imágenes en 3D se observan escombros y algunas líneas de la huella que correspondían a las partes más profundas de ésta. En los perfiles se puede ver que ninguno tuvo una forma más o menos regular, a diferencia de las otras muestras. En las imágenes en escala de gris se observa que en (A) el centro de la huella estaba oscuro, esta área más oscura disminuyó para (B) y en (C) ya no se vio; dado que es posible que en este caso se haya alcanzado el sustrato en RH 50 %, tal vez esta área oscura se deba a ello.

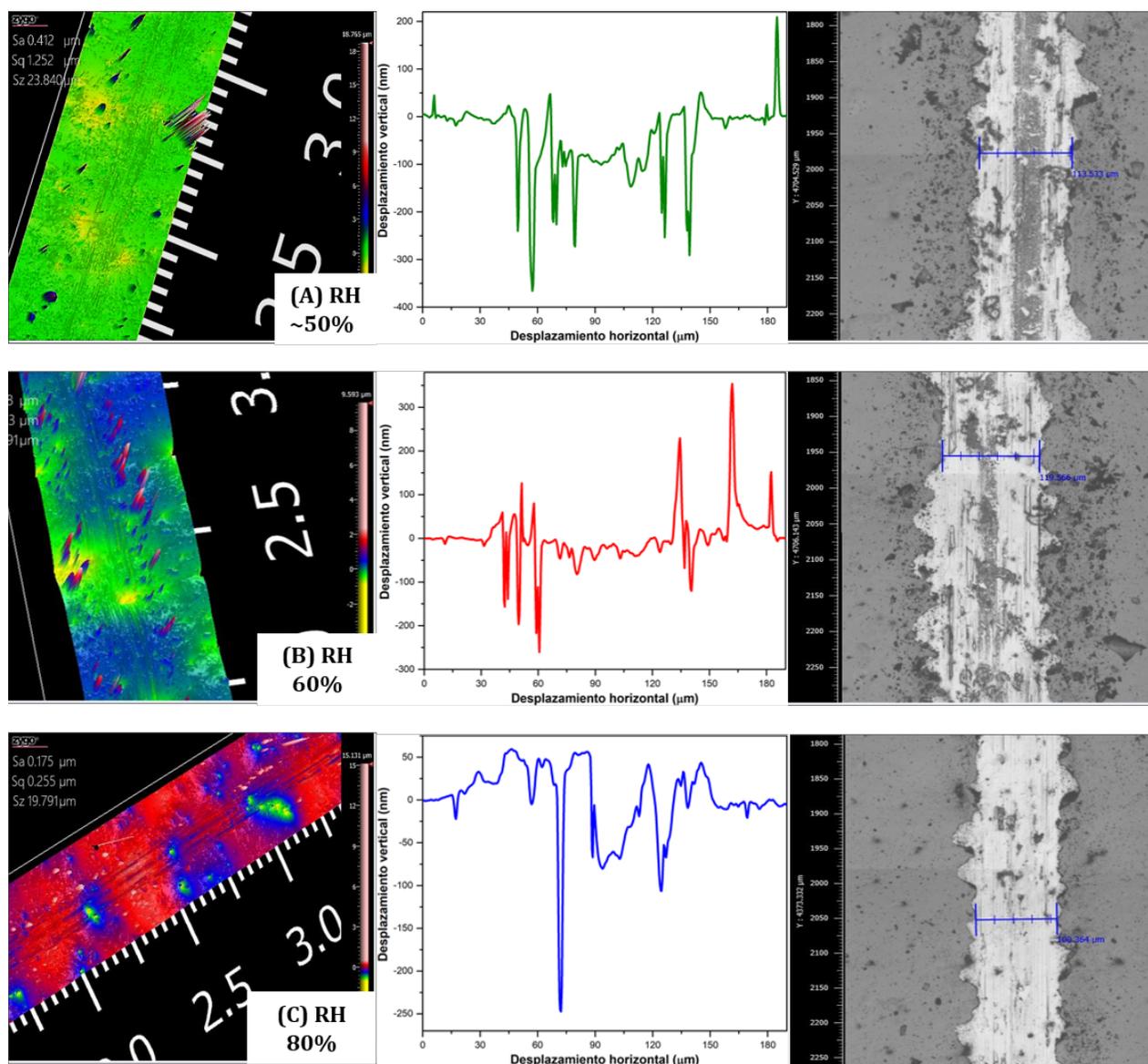


Figura 5.22: Huellas en TiON-06 analizadas con el perfilómetro óptico: (A) humedad ambiental  $\sim 50\%$ , (B) RH 60% y (C) RH 80%. Espesor de la película:  $559 \pm 33$  nm.

### 5.2.3. Desgaste del contracuerpo

En la figura 5.23 se observa la bola de alumina antes y después de las pruebas de desgaste para TiON-02 a humedad ambiental. Se puede ver que su estado inicial (A) es similar al final (B), aunque en (B) se observa una zona más clara que podría deberse a una acumulación de material. Además, también se observa que el contracuerpo justo después de finalizar los estudios de desgaste, y antes de ser limpiado con algodón e isopropanol, presenta adhesión de escombros de la película (C). Este comportamiento del contracuerpo se observó en todas las pruebas realizadas con los recubrimientos de titanio.

En el análisis realizado con el perfilómetro óptico no se vio ni desgaste ni acumulación de material en la bola de alumina, i.e. no se observó un cambio en su curvatura (figura 5.24). En ninguna muestra a cualquier condición de humedad, se vio un cambio en el contracuerpo antes y después de las pruebas de desgaste.

Si se observa el caso en el que hubo un mayor volumen desgastado, TiON-02 a RH 50 %, se tiene que el volumen total de las huellas fue de  $\sim 500000 \mu m^3$ , mientras que el volumen de la bola de alumina era de  $14.137 mm^3$ . Con lo anterior se pudo calcular que el volumen total de las huellas era 0.0035 % del volumen de la bola de alumina, por lo que aun cuando se haya transferido el material desgastado de la muestra al contracuerpo (o viceversa), no se produjo un cambio significativo en la bola.

En el caso del sustrato, se vio una acumulación de material en las pruebas realizadas a humedad ambiental y a 60 %. Es probable que este material provenga del contracuerpo y de hecho, en la figura 5.25 se puede observar que en todas las condiciones de humedad (B-D) hay una zona más clara en la bola después de las pruebas. Sin embargo, cuando se analizó el contracuerpo con el perfilómetro óptico (figura 5.26) no se vio un desgaste significativo.

Esto se debe a que el volumen total de las huellas en el sustrato era de  $\sim 51340.65 \mu m^3$  a humedad ambiental (50 %),  $\sim 11312.93 \mu m^3$  a RH 60 % y  $\sim 30115.18 \mu m^3$  a RH 80 %; aunque hay que recordar que en el caso de RH 80 % no se observó acumulación de material, sino pérdida. Incluso si se supone que todo el volumen de las huellas a RH 50 % y a RH 60 % provino del contracuerpo, se puede calcular que su volumen a humedad ambiental fue  $3.63 \times 10^{-4}$  % del de la bola de alumina y a RH 60 % fue  $8 \times 10^{-5}$  %. De nuevo, se puede ver que el desgaste de la bola no fue significativo y por ello no fue posible detectarlo con el perfilómetro.

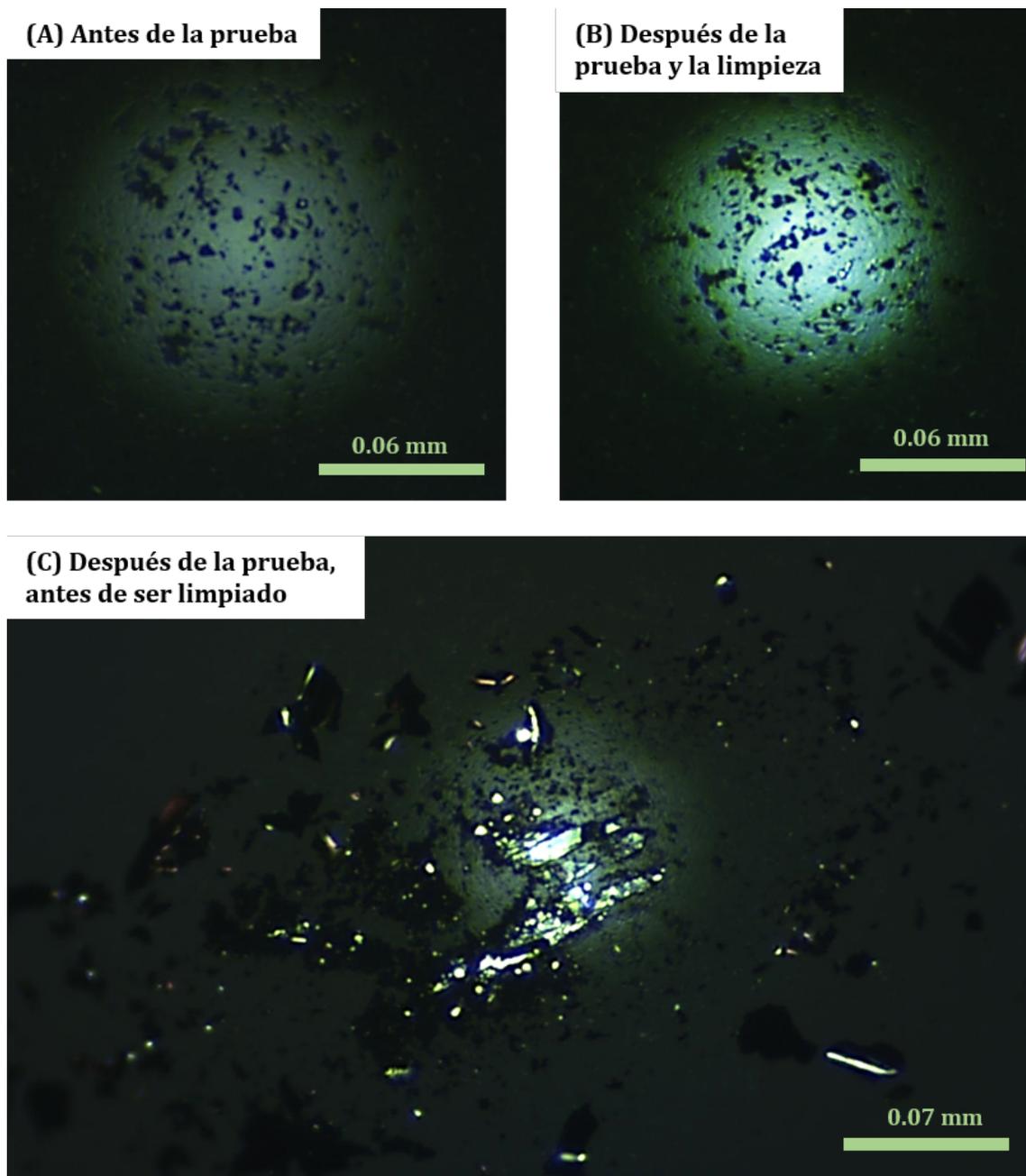


Figura 5.23: Imágenes del contracuerpo utilizado para los estudios de desgaste de la muestra TiON-02 a humedad ambiental: (A) antes de la prueba, (B) después de la prueba y de ser limpiado y (C) después de la prueba y antes de la limpieza.

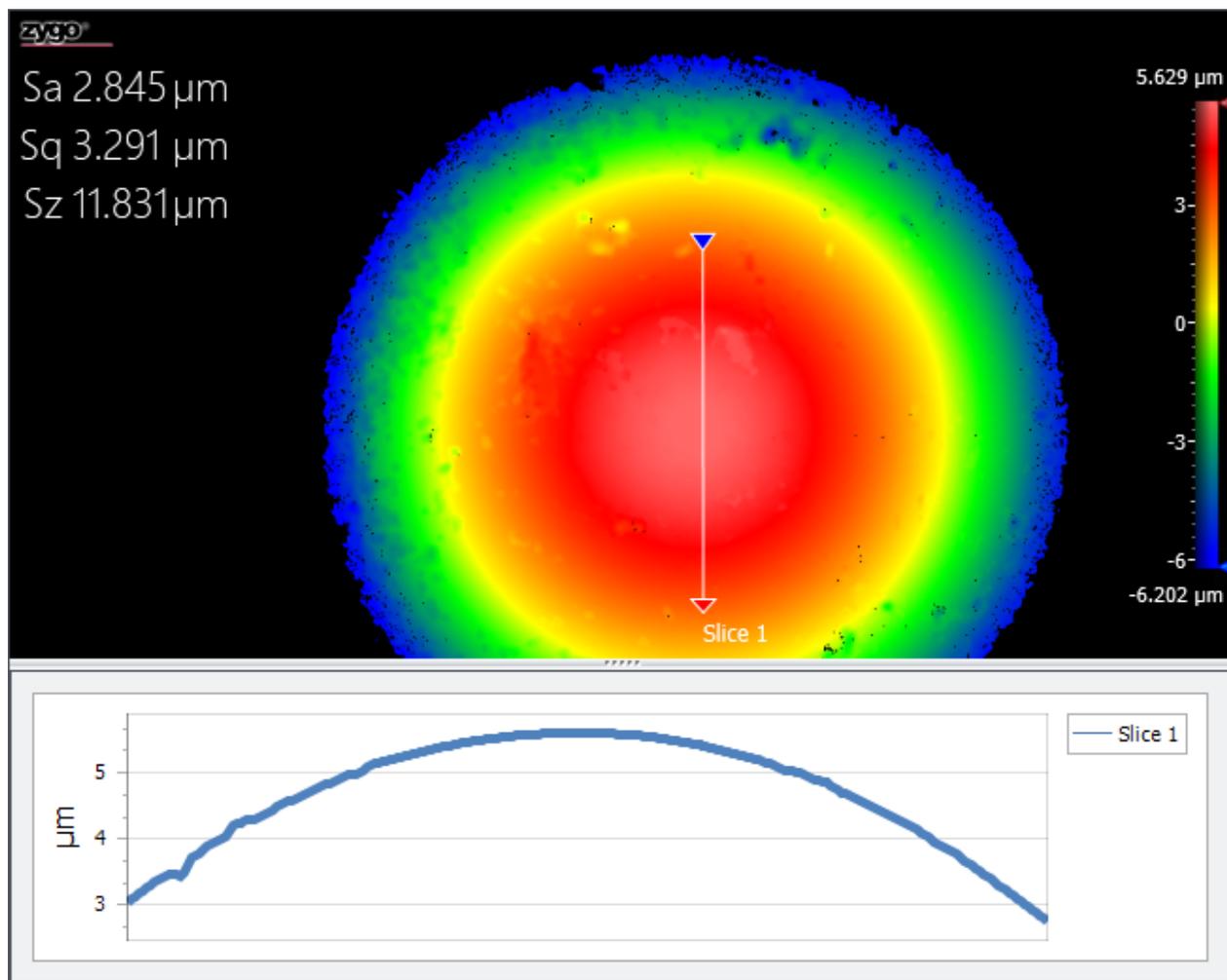


Figura 5.24: Contracuerpo analizado utilizado para los estudios de desgaste de la muestra TiON-02 a humedad ambiental ( $\sim 50\%$ ) con el perfilómetro óptico.

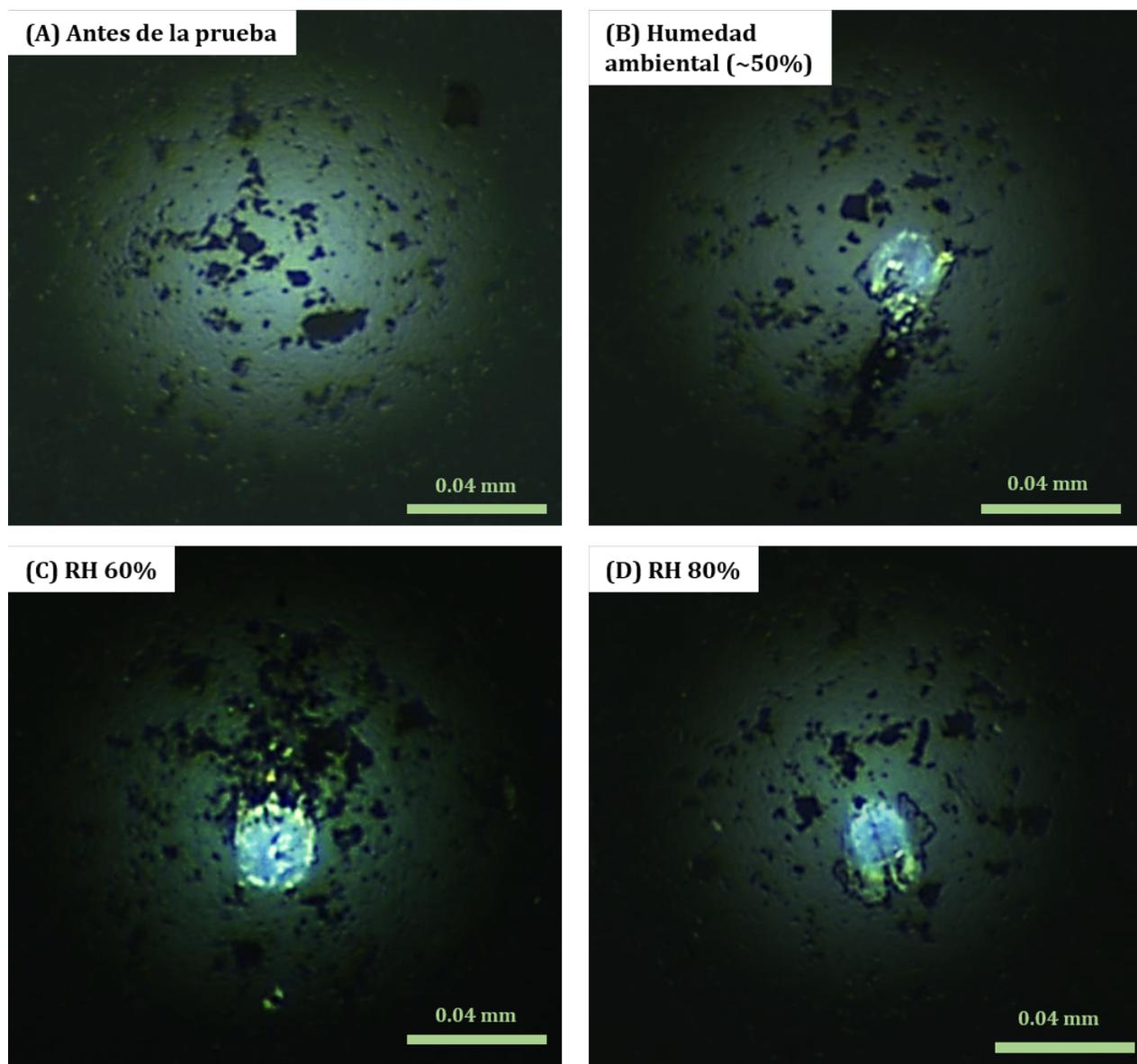


Figura 5.25: Imágenes del contracuerpo durante los estudios de desgaste del sustrato: (A) antes de la prueba, después de la prueba y sin limpieza a (B) humedad ambiental ( $\sim 50\%$ ), (C) humedad relativa a  $60\%$  y (D) humedad relativa a  $80\%$ .

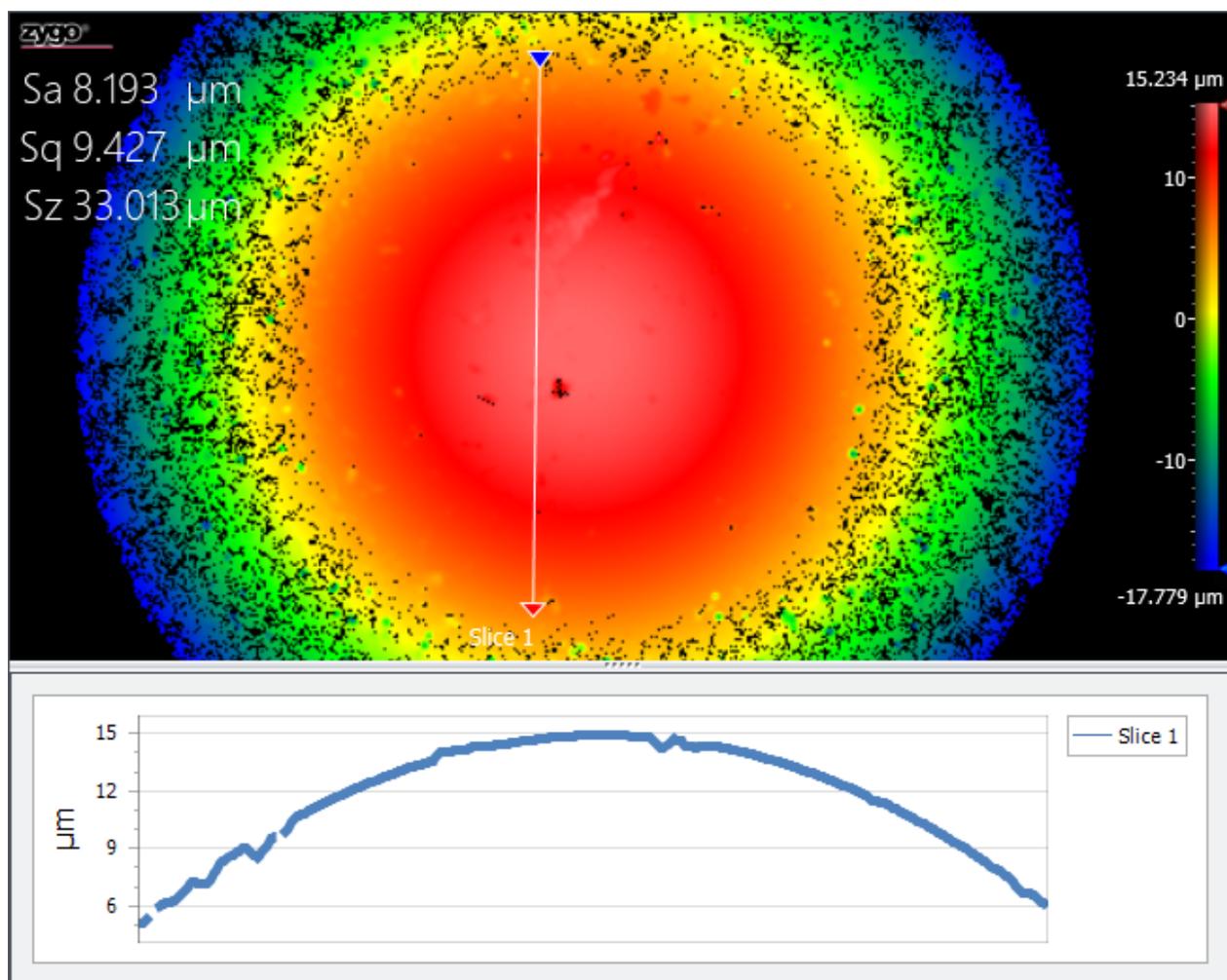


Figura 5.26: Contracuerpo utilizado para los estudios de desgaste del substrato a humedad ambiental ( $\sim 50\%$ ) analizado con el perfilómetro óptico.

---

# Capítulo 6

## Conclusiones y trabajo futuro

---

Todos los recubrimientos tuvieron un espesor superior a los 500 nm, lo que es adecuado para realizar microtribología, y de acuerdo a la caracterización por *XPS* y *XRD*, se depositaron TiN,  $TiO_2$  y  $TiO_xN_y$ . Si bien, todas las películas, menos TiN-02 que tenía un satélite en lugar de Ti-O, tenían enlaces correspondientes a TiN,  $TiO_2$ , Ti-O y Ti-O-N, la proporción de éstos cambiaba en cada una; además, en todas las muestras, a excepción de TiN-02 en la que la fase cristalina era TiN, se encontró una mezcla de fases de anatasa y rutilo, que corresponden a  $TiO_2$ , y en el caso de TiON-02, TiON-05 y TiON-06, también se observó una fase cristalina de Ti-N.

En cuanto al coeficiente de fricción, se puede ver que para cada valor de humedad relativa, TiO-02 tiene el menor CoF, aunque el substrato también tiene un bajo CoF en los primeros ciclos; el CoF más elevado de las pruebas fue en TiON-05 a RH 80 %. Solo en el caso del substrato y durante parte de la prueba de desgaste de TiN-02 y TiON-06 (que eran las muestras con mayor concentración de nitrógeno), se vio que cuanto mayor era RH, menor era CoF. También se observó que en muchas ocasiones los valores de RH ambiental y a 60 % eran similares, lo que se debe a la cercanía de valores de RH. Aunque en todas las muestras CoF varía con la humedad relativa, no se puede encontrar un patrón; es posible que estas diferencias en CoF se deban a que el cambio de RH causa distintas reacciones entre la película y el agua, la cuál puede actuar como lubricante, sin embargo no se puede establecer una correlación directa entre RH y CoF. Tampoco se vio una relación clara entre el CoF y la concentración de nitrógeno.

En todas las películas se encontró que cuando se aumentaba RH, el volumen desgastado disminuía, algo que no necesariamente coincidía con un CoF menor. En el substrato se vio que a humedad ambiental y a RH 60 %, no había pérdida de material, sino acumulación, no fue el caso para RH 80 %, en el que se observa pérdida de material como en el resto de las muestras. Se observó que el volumen desgastado aumentó con la concentración de nitrógeno,

---

de modo que el menor volumen se tuvo en TiO-02, alcanzó un máximo para la muestra TiON-02 y disminuyó para las concentraciones más altas (TiON-06 y TiN-02); es posible que esté relacionado con el número de fases cristalinas, puesto que TiON-02 es la muestra que presentó un mayor número. El menor cambio en el volumen desgastado con el aumento de humedad fue en TiO-02, mientras que el mayor fue en TiN-02, de RH 60 % a RH 80 %. Entre los recubrimientos TiON, aunque TiON-02 presentó el mayor volumen desgastado, fue la que tuvo una variación menor en el volumen con el cambio de la humedad.

Es posible que el cambio en el volumen se deba a que la humedad formaba una capa lubricante. Dado que el volumen desgastado y el CoF son variables independientes, no es de extrañar que no se encontrara una relación entre ellas.

En el caso de la profundidad de las huellas, se observó un comportamiento similar al del volumen, con algunas diferencias entre las muestras. También se vio que en el caso de TiON-02 a RH 50 %, la profundidad de la huella fue mayor a la del espesor, así que se llegó a penetrar el sustrato. Además, para TiON-05, también a RH 50 %, la profundidad de la huella y el espesor de la película presentaron valores semejantes, por lo que no se puede descartar que haya o no habido penetración del sustrato; en TiN-02 también hubo penetración del sustrato en algunas zonas de la huella, pues en los perfiles de desplazamiento a RH 50 % y a 60 % se vio que la profundidad era mayor que el espesor. Las huellas con menor profundidad fueron las de TiO-02 y el menor cambio en la profundidad con la variación de humedad fue en TiN-02, mientras que el mayor fue en TiON-05.

Las diferencias observadas entre la profundidad y el volumen desgastado podrían deberse al cambio en el diámetro de las huellas, a los escombros y a que la profundidad no era la misma en toda la huella, como se vio en los perfiles de desplazamiento.

El análisis de la altura de los escombros mostró un comportamiento similar al de la profundidad en cuanto a la concentración de nitrógeno. Sin embargo, no se puede establecer una relación entre los escombros y la humedad relativa como en los casos anteriores.

En los perfiles de desplazamiento se debe tener en cuenta la diferencia de órdenes de magnitud entre el desplazamiento vertical y el horizontal. Aparentemente TiN-02 y TiON-02 presentaron un perfil cuadrado, TiON-05 también lo asemejó a RH 50 % pues después se hizo irregular, al igual que TiON-06 que fue irregular en cualquier RH. Tanto el sustrato a RH 80 % como TiO-02 a RH 50 % presentaron un perfil semejante a una cuña, y TiO-02 en otras humedades parecía tender hacia un perfil cuadrado.

En el caso del contracuerpo, no se observó un cambio significativo antes y después de las pruebas.

---

Como trabajo futuro se propone mejorar la presión residual de la cámara de vacío antes de hacer las películas, esto con el objetivo de disminuir la contaminación producida por el oxígeno. Además, también se sugiere analizar la composición de las huellas de desgaste, para lo cual se podría usar espectroscopia Raman o *XPS*; adicionalmente también se podría usar EDS, que si bien se debe usar con precaución cuando hay presencia de nitrógeno, permitiría hacer un mapeo de los elementos presentes para conocer su distribución en la huella. Otro posible estudio sería cambiar el contracuerpo o la carga aplicada y realizar más ciclos, con el objetivo de ver si CoF se mantiene constante.

Además, se podría implementar un estudio de los escombros más a fondo para ver su composición, geometría y volumen.

---

# Referencias

---

- [1] N Saoula, K Henda, and R Kesri. Deposition of Titanium Nitride Thin Films onto Silicon by RF Reactive Magnetron Sputtering. *Materials Science Forum*, 609:117–121, 2009.
- [2] D Sosnin, D Kudryashov, and A Mozharov. Investigation of electrical and optical properties of low temperature titanium nitride grown by rf-magnetron sputtering. *Journal of Physics: Conference Series*, 917:52025, 2017.
- [3] N White, A L Campbell, J T Grant, R Pachter, K Eyink, R Jakubiak, G Martinez, and C V Ramana. Surface/interface analysis and optical properties of RF sputter-deposited nanocrystalline titanium nitride thin films. *Applied Surface Science*, 292:74–85, 2014.
- [4] A Dakka, J Lafait, M Abd-Lefdil, and C Sella. *Optical study of titanium dioxide thin films prepared by RF sputtering*, volume 2. 1999.
- [5] D Guerin and S Ismat Shah. Reactive-sputtering of titanium oxide thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 15(3):712–715, 1997.
- [6] S Konstantinidis, J P Dauchot, and M Hecq. Titanium oxide thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515(3):1182–1186, 2006.
- [7] Mu-Hsuan Chan and Fu-Hsing Lu. Preparation of titanium oxynitride thin films by reactive sputtering using air/Ar mixtures. *Surface and Coatings Technology*, 203(5-7):614–618, 2008.
- [8] Oksana Banakh, Mira Moussa, Joel Matthey, Alessandro Pontearso, Maria Cattani-Lorente, Rosendo Sanjines, Pierre Fontana, Anselm Wiskott, and Stephane Durual. Sputtered titanium oxynitride coatings for endosseous applications: Physical and chemical evaluation and first bioactivity assays. *Applied Surface Science*, 317:986–993, 2014.
- [9] Patrick Waters and Alex Volinsky. *The effects of moisture on thin film delamination and adhesion*. PhD thesis, 2005.
- [10] Gwidon Stachowiak Batchelor, Andrew , Stachowiak, Grazyna B. *Experimental Methods in Tribology*, volume 44. Elsevier Science, 2004.

- 
- [11] Irene Heras, Elena Guillén, Matthias Krause, Robert Wensch, Ramón Escobar-Galindo, and Jose Luis Endrino. Comprehensive Environmental Testing of Optical Properties in Thin Films. *Procedia CIRP*, 22:271–276, 2014.
- [12] Albano Cavaleiro de Hosson, Jeff T. *Nanostructured Coatings*. Springer, New York, NY, 1 edition, 2006.
- [13] Rointan F. Bunshah. *Handbook of hard coatings-deposition technologies, properties and applications*, volume c. Noyes Publications, 2001.
- [14] Martín Flores Martínez, Jesús L Heiras Aguirre, and Stephen Muhl Saunders. *Recubrimientos de TiN/Ti depositados sobre zinalco por espurreo*. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México, 1997.
- [15] Kamlesh V. Chauhan and Sushant K. Rawal. A Review Paper on Tribological and Mechanical Properties of Ternary Nitride based Coatings. *Procedia Technology*, 14:430–437, 2014.
- [16] E V Buta, P Pascariu, F Prihor, L Vlad, V Pohoată, R Apetrei, D Luca, A Nastuță, I Alupoaei, and D Mardare. Characterization of sputtered TiO<sub>2</sub> thin films.
- [17] M Isai, T Ito, T Endo, T Sakai, and Yoichi Hoshi. *Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films by RF magnetron sputtering method and their photocatalytic properties*, volume 35. 2010.
- [18] Jean-Marie Chappé, Nicolas Martin, Jan Lintymer, Fabrice Sthal, Guy Terwagne, and Jamal Takadoum. Titanium oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process. *Applied Surface Science*, 253(12):5312–5316, 2007.
- [19] Marco Alvisi, A Rizzo, Leander Tapfer, and L Vasanelli. *X-ray reflectivity analysis of thin TiN and TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films deposited by dual-ion-beam sputtering on (100)Si substrates*, volume 298. 1997.
- [20] Antonella Rizzo, L Mirengi, Leander Tapfer, Marco Alvisi, Lorenzo Vasanelli, Francesca Sarto, and Salvatore Scaglione. Structural, compositional and optical characterization of thin TiO<sub>x</sub> N<sub>y</sub> coatings fabricated by Dual Ion Beam Sputtering. In *Proc. SPIE*, volume 2776, pages 392–399, 1996.
- [21] Eugenia Martínez-Ferrero, Yoshiaki Sakatani, Cédric Boissière, David Grosso, Amparo Fuertes, Jordi Fraxedas, and Clément Sanchez. Nanostructured titanium oxynitride porous thin films as efficient visible-active photocatalysts. *Advanced Functional Materials*, 17(16):3348–3354, 2007.
- [22] C. Trapalis, J. M. Calderon-Moreno, N. Todorova, V. S. Teodorescu, M. Stoica, M. Nicolescu, M. Anastasescu, M. Gartner, and M. Zaharescu. Nitridation and crystallization of titanium oxynitride by thermal treatment of TiO<sub>2</sub>-anatase films in NH<sub>3</sub>. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11(11):1810–1814, 2009.
- [23] Carta cristalográfica: 00-044-0951. Calidad: I, 1980.
- [24] K Burak. Thin Film Growth, 2010.

- 
- [25] J A Venables, G D T Spiller, and M Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4):399, 1984.
- [26] Martín Flores Martínez and Stephen Muhl. *Multicapas de TiN/Ti depositadas por espurreo asistido con campos magnéticos variables*. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México, 2004.
- [27] K Seshan. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*. Elsevier Science, 2001.
- [28] Douglas Grossman and Patrick Patton. COATINGS TECHNOLOGY HANDBOOK, Third Edition (Parylene Coating). *Carbon*, pages 1–7, 2006.
- [29] Jhon Jairo Olaya Florez and Sandra Elizabeth Rodil Posada. *Recubrimientos de nitruros metálicos depositados con la técnica de espurreo asistido con campos magnéticos variables*. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, 2005.
- [30] P van der Heide. *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices*. John Wiley & Sons, 2011.
- [31] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, and Kenneth D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, USA, 1992.
- [32] V. Acosta, C. L. Cowan, and B. J. Graham. *Curso de física moderna*. Oxford University Press, 1995.
- [33] Universitat de València. Laboratorio virtual de física cuántica. Espectro de Rayos X.
- [34] D Halliday and R Resnick. *Física parte 2*. Compañía editorial continental, S.A. de C.V., 1982.
- [35] D. W. Callister. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverté, 2005.
- [36] Marcia. Garduño Zavala and Stephen Muhl. *Fabricación de nanopartículas metálicas para aplicaciones fotovoltaicas*. PhD thesis, Instituto Politécnico Nacional, 2011.
- [37] W J Walecki, F Szondy, and M M Hilali. Fast in-line surface topography metrology enabling stress calculation for solar cell manufacturing for throughput in excess of 2000 wafers per hour. *Measurement Science and Technology*, 19(2):025302, feb 2008.
- [38] J Rusnák, Michal Zeleňák, Jan Valíček, M Kadnár, Sergej Hloch, Petr Hlaváček, M Kušnerová, R Cep, and J Kadnár. Measurement of titanium surface roughness created by non-conventional cutting technology. *Research in Agricultural Engineering*, 57:S57–S60, 2011.
- [39] Omniscan Ltd. Optical Profiler Basics, 2018.
- [40] ZYGO. Optical Profiler Basics, 2018.
- [41] I. G. Goryacheva. Contact Mechanics in Tribology. 61, 1998.

- 
- [42] G W Stachowiak. *Wear: Materials, Mechanisms and Practice*. Tribology in Practice Series. John Wiley & Sons, 2006.
- [43] Bharat Bhushan. Modern Tribology Handbook. *Tribology International*, 36(7):559–560, 2003.
- [44] K C Ludema. *Friction, Wear and Lubrication: A Textbook in Tribology*, volume 50. 1998.
- [45] S. M.H. Benabdallah. Reciprocating sliding friction and wear test apparatus. *Polymer Testing*, 9(3):195–211, 1990.
- [46] Jingfu Song, Gai Zhao, Qingjun Ding, and Jinhao Qiu. Reciprocating friction and wear of polyimide composites filled with solid lubricants, 2018.
- [47] E. De Wit, L. Froyen, and J. P. Celis. The crystallization of amorphous debris on titanium nitride coatings influenced by sliding wear conditions. *Wear*, 221(2):124–133, 1998.
- [48] Zhe Chen, Xin He, Chen Xiao, and Seong Kim. Effect of Humidity on Friction and Wear—A Critical Review. *Lubricants*, 6(3):74, 2018.
- [49] D. Klaffke. Fretting wear of ceramics. *Tribology International*, 22(2):89–101, 1989.
- [50] G. Cassar, J. C Avelar Batista Wilson, S. Banfield, J. Housden, A. Matthews, and A. Leyland. A study of the reciprocating-sliding wear performance of plasma surface treated titanium alloy. *Wear*, 269(1-2):60–70, 2010.
- [51] Abril Fonseca García and Sandra Elizabeth Rodil Posada. *Modificaciones inducidas en titanio y óxido de titanio por la inmersión en soluciones ricas en peróxido de hidrógeno*. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [52] Alpred S.L. Meteored.mx, 2018.
- [53] Thermo Fisher Scientific Inc. XPS Simplified, 2018.
- [54] S. Dahle, R. Gustus, W. Viöl, and W. Maus-Friedrichs. DBD plasma treatment of titanium in O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32(5):1109–1125, 2012.
- [55] J. Zhang, T. P. Chen, X. D. Li, Y. C. Liu, Y. Liu, and H. Y. Yang. Investigation of localized surface plasmon resonance of TiN nanoparticles in TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films. *Optical Materials Express*, 6(7):2422, 2016.
- [56] Sami Rtimi, Jelena Nesic, Cesar Pulgarin, Rosendo Sanjines, Michael Bensimon, and John Kiwi. Effect of surface pretreatment of TiO<sub>2</sub> films on interfacial processes leading to bacterial inactivation in the dark and under light irradiation. *Interface Focus*, 5(1):1–12, 2014.
- [57] Victor V. Atuchin, Valery G. Kesler, Natalia V. Pervukhina, and Zhaoming Zhang. Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 152(1-2):18–24, 2006.

- 
- [58] Dominik Jaeger and Jörg Patscheider. A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185(11):523–534, 2012.
- [59] Carta cristalográfica: 03-065-0414. Calidad: C, 1987.
- [60] Carta cristalográfica: 01-071-1168. Calidad: C.
- [61] Carta cristalográfica: 01-076-1940. Calidad: C, 1979.
- [62] Carta cristalográfica: 01-086-1157. Calidad: C, 1996.
- [63] Carta cristalográfica: 01-076-0323. Calidad: C, 1991.
- [64] Carta cristalográfica: 01-089-3660. Calidad: C, 1959.
- [65] Carta cristalográfica: 01-074-1214. Calidad: C, 1925.
- [66] Carta cristalográfica: 01-084-1286. Calidad: C.
- [67] Carta cristalográfica: 01-077-0444. Calidad: C, 1984.
- [68] Carta cristalográfica: 03-065-0965. Calidad: C, 1994.
- [69] Carta cristalográfica: 01-083-2242. Calidad: C.
- [70] Carta cristalográfica: 01-076-0198. Calidad: C, 1962.
- [71] A. Gangopadhyay, S. Jahanmir, and B.E. Hegemann. Paper III (i) Reduction in friction coefficient in sliding ceramic surfaces by in-situ formation of solid lubricant coatings. *Tribology Series*, 17:63–72, jan 1990.
- [72] Sina Ebnesajjad and Sina Ebnesajjad. Properties of Fluoropolymers. *Melt Processible Fluoroplastics*, pages 375–447, jan 2003.