



---

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

**“SÍNTESIS Y CATERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DUROS DE Mo (C,N)  
UTILIZANDO LA TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA”**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**ING. FELIPE RAMÍREZ HERNÁNDEZ**

**TUTOR: DR. GERARDO SOTO HERRERA**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**RESUMEN de la tesis de FELIPE RAMÍREZ HERNÁNDEZ presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES. Ensenada B.C, Septiembre de 2009.**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DUROS DE Mo(C, N) UTILIZANDO LA TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA.**

**Resumen aprobado por:**

---

**Dr. Gerardo Soto Herrera**

Este trabajo centra su contenido en la obtención de recubrimientos protectores en forma de películas delgadas basadas en aleaciones carbono-nitrógeno-molibdeno, crecidos sobre superficies de silicio. Para la producción de las películas delgadas se utilizó la técnica de pulverización catódica en ambientes reactivos, mejor conocida como DC-MS (abreviaturas en inglés de *Direct Current Magnetron Sputtering*). Se abordó la temática del crecimiento de aleaciones intersticiales, sustitucionales y la formación de nanocompuestos por la variación de las condiciones de experimentales. Se hizo un estudio de sus propiedades mecánicas y se correlacionó con dichas condiciones. Se llevaron a cabo estudios de XPS, AES, XRD, AFM, SEM y nanoindentación que brindaron información acerca del carácter químico, estructural, morfológico y propiedades mecánicas de los materiales obtenidos. Así mismo, se realizaron cálculos *ab-initio* a la par de la síntesis de los materiales, y en la mayor parte del trabajo se realizó retroalimentación comparativa entre experimentos y simulación. Para el análisis, se utilizaron varios enfoques basados en recubrimientos duros funcionales encontrados en la literatura, como son la relación Hall-Petch y la teoría de concentración de electrones de valencia (CEV). Los objetivos generales de este trabajo son:

- (a) Producir materiales duros para ser usados como recubrimientos protectores. En particular basados en sistemas de cerámicos binarios Mo-N y Mo-C y ternarios Mo-C-N.
- (b) El uso de cálculos *ab-initio* en la búsqueda de dar explicación desde principios elementales a los materiales duros producidos.
- (c) Mostrar la influencia de las condiciones experimentales en la calidad de los depósitos y su correlación con las propiedades mecánicas.

Los compuestos sintetizados podrían ser utilizados ventajosamente en varias aplicaciones, especialmente como recubrimientos de herramientas de corte para el maquinado de aleaciones férreas.

**Palabras clave:** *Nitruro de Molibdeno; Mo-N-C; Relación Hall-Petch; Concentración de electrones de valencia; Pulverización catódica; Nanocompuestos; Compuestos ternarios; Cerámicos; Película delgada; Erosión iónica.*

**ABSTRACT of the dissertation of FELIPE RAMÍREZ HERNÁNDEZ presented as partial requirement for obtain the MASTER IN MATERIALS SCIENCES AND ENGINEERING degree. Ensenada B.C, September of 2009.**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MO (C,N) HARD COATINGS USING REACTIVE SPUTTERING TECHNIQUE.**

**Abstract approved by:**

---

**Dr. Gerardo Soto Herrera**

This work focus its contents in obtaining protective hard coatings formulated as carbon-nitrogen-molybdenum alloys, produced as thin film on silicon surfaces. It was used reactive-environment sputtering (known as DC-MS, *Direct current magnetron sputtering*) for thin films deposition. The undertaking of interstitial and substitutional alloys and nanocomposite formation as a result of variation of experimental conditions is discussed as the main thematic. A mechanical study was correlated with these conditions. It was carried out surface analytical techniques such as XPS, AES, XRD, AFM, SEM and nanoindentation to provide information about chemical bonding, structure, texture and mechanical properties of the obtained materials. Likewise, *ab-initio* calculations were realized along with materials synthesis, and it was possible in the most cases, to obtain a comparative feedback between experiments and simulations. For the analysis, it was utilized several current approaches based in functional hard coatings, such as Hall-Petch relationship and valence electron concentration theory (VEC). The broad aims of this work are:

- a) To produce hard materials to be used as protective coatings, in particular, based in binary Mo-N and ternary Mo-C-N ceramic systems.
- b) The use of *ab-initio* calculations to give an explanation from first principles about the formation of hard materials.
- c) To show the influence of experimental conditions in the quality of depositions and their correlations with mechanical properties.

The synthesized materials resulting from this investigation could be used favorably in many applications, specifically as coatings for cutting tools for machining ferrous alloys.

**Keywords:** *Molybdenum Nitride; Mo-N-C; Hall-Petch relationship; Valence electron concentration; sputtering; Nanocomposite; ternary compounds; Ceramics; Thin film.*

# DEDICATORIAS

*A mi madre, Sra. María Isabel Hernández Santos...*

*A*

*Mi Padre. Sr. Felipe Ramírez Puente...*

*A mis hermanos Sandro, Israel, Karina, José Guadalupe, Luis*

*Roberto e Isabel...*

*A todos mis amigos y personas queridas...*

# AGRADECIMIENTOS

*A Dios... por brindarme una vida con salud y amor y por rodearme de personas de bien.*

*A mis padres... por su sacrificio y esfuerzo por darme una vida mejor.*

*A mis hermanos... por convivir conmigo momentos inolvidables de mucha alegría*

*A mi asesor de tesis, Dr. Gerardo Soto Herrera y al Dr. Phillipe Robin, por ser mis amigos y compartir conmigo sus conocimientos sin reserva.*

*Al Ing. Israel Gradilla, a M.C. Ma. Eloísa Aparicio, al Sr. Alejandro Tiznado, al Dr. Enrique C. Sámano T. y a todo el personal de apoyo técnico del CNYN-UNAM ya que son parte muy importante de realización de este trabajo.*

*Al CONACYT, por el financiamiento de mis estudios de posgrado y a la UNAM por ser una gran institución. Al Dr. Armando Reyes Serrato por la inclusión y la beca otorgada en el Proyecto DGAPA-PAPIIT\_IN107508.*

*A todos mis amigos de Ensenada B.C, por compartirme su amistad, en especial a Margarita Martínez por abrirme su corazón y compartir su tiempo conmigo.*

# ÍNDICE

<b>I.-INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1.-ANTECEDENTES.....	1
1.2.-MATERIALES DUROS.....	2
1.2.1.-Definición de dureza.....	2
1.2.2.-Uso en la tecnología y ciencia modernas para la producción de recubrimientos duros. .....	2
1.2.3- El estado del arte en los recubrimientos duros: Influencia de la micro-nano estructura en las propiedades mecánicas y estados de esfuerzo.....	5
1.3.-MOTIVACIÓN.....	10
1.4.-HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN.....	10
1.5.-DESARROLLO GENERAL DE LA TESIS.....	11
<b>II.-METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>12</b>
2.1.-ARREGLO EXPERIMENTAL.....	12
2.2.1.-Funcionamiento y calibración de microbalanza de cuarzo para medición de tasa de depósito in-situ.....	13
2.2.- TÉCNICA DE DEPÓSITO PVD DE EROSIÓN CATÓDICA REACTIVA CON MAGNETRÓN.....	14
2.2.1.-Erosión iónica.....	14
2.2.2.-Magnetron.....	16
2.2.3-Erosión iónica reactiva.....	17
2.2.4.-Preparación de sustratos y depósito de películas delgadas por MS-DC.....	17
2.2.5- Depósitos de $Mo_xN$ .....	18
2.2.6- Depósitos de $MoN_xC_{1-x}$ .....	19
2.3.-CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA.....	22
2.3.1.-Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	22
2.3.2.-Espectroscopía de electrones Auger (AES).....	24
2.3.3.- Difracción de rayos X (XRD).....	26

2.4.-ANÁLISIS MICRO-NANO ESTRUCTURAL.....	28
2.4.1.-Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	28
2.4.2.- Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	30
2.5.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA .....	31
2.5.1.- Nanoindentación.....	31
2.6.-SIMULACIÓN COMPUTACIONAL.....	36
2.6.1.-Cálculos ab-initio.....	36
<b>III.-RESULTADOS.....</b>	<b>38</b>
3.1.- MORFOLOGÍA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.....	38
3.2.-CÁLCULO DE COMPOSICIÓN, AMBIENTE QUÍMICO, CRISTALOGRÁFICO Y PROPIEDADES MECÁNICAS.....	42
3.2.1.- Aleaciones binarias Molibdeno-Nitrógeno. ....	42
3.2.2.- Aleaciones binarias Molibdeno-Carbono.....	53
3.2.3.- Aleaciones ternarias Molibdeno-Carbono-Nitrógeno.....	54
3.3.-COMPARACIÓN DE ESTRUCTURAS EXPERIMENTALES $MO_xN_{1-x}$ CON LAS CALCULADAS POR MÉTODOS AB-INITIO.....	64
<b>IV.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>70</b>
<b>V.-CONCLUSIONES.....</b>	<b>81</b>
<b>VI.-COMENTARIOS FINALES.....</b>	<b>82</b>
<b>VII.-ANEXOS.....</b>	<b>83</b>
<b>A) CALIBRACIÓN DEL EQUIPO PARA MEDICIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS MARCA HYSITRON™ Y CONSISTENCIA DE RESULTADOS.....</b>	<b>84</b>
<b>B) RESULTADOS SECUNDARIOS ALEACIONES MOLIBDENO-CARBONO.....</b>	<b>87</b>
<b>C) ILUSTRACIONES CRISTALOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>
<b>LITERATURA CITADA.....</b>	<b>94</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Esquema de la distribución de esfuerzos cortantes película-sustrato. Se observa el gradiente de esfuerzos originado por la influencia de la película sobre el bulto (sustrato)	6
2	Movimiento de una dislocación de borde en un cristal	6
3	Comportamiento de la dureza con el tamaño de grano según el modelo de Hall-Petch	8
4	Micrografía TEM de un nanocompuesto formado por el sistema Ti-B-N. Se muestran los planos indexados como (111), (200), (220) del patrón de difracción	9
5	Esquema de un nanocompuesto policristalino con barrera de propagación de dislocaciones entre grano y grano	9
6	(a) y (b) Fotografías del sistema de co-depósito de películas delgadas (c)esquema de la configuración inicial dentro de la cámara de erosión iónica	12
7	Proceso físico de la erosión iónica	14
8	Transferencia de momento entre las partículas cercanas a la superficie del blanco erosionado	15
9	Esquema completo de la erosión iónica con magnetrón formando orbitas helicoidales cercanas al blanco y atrapando partículas erosionadas	16
10	Procedimiento de la primera serie de experimentos $\text{MoN}_x\text{C}_{1-x}$ con presión de trabajo de 30 mTorr, distancia blanco-sustrato de 10 cm y gases reactivos al 60%	20
11	Procedimiento de la segunda serie de experimentos $\text{MoN}_x\text{C}_{1-x}$ con presión de trabajo de 5 mTorr, distancia blanco-sustrato de 5 cm y gases reactivos al 30%	21
12	Esquema ilustrativo del proceso de fotoionización. Se muestra la expulsión de un electrón en el estado energético 2S hacia el nivel del vacío con la radiación de la onda	22
13	Esquema que muestra los elementos básicos de un sistema XPS	23
14	Transición $\text{KL}_1\text{L}_2$ y emisión de un electrón Auger	24
15	Interferencia de la onda incidente que produce una onda difractando a) en fase b) En contrafase	26

16	Esquema de difracción de rayos-X en el sólido	27
17	Elementos de un microscopio electrónico de barrido	28
18	Elementos básicos del AFM	30
19	Curva de carga-descarga típica mostrando los parámetros importantes de la nanoindentación	32
20	Geometría de la punta del indentador tipo Berkovich	32
21	Parámetros relevantes en la estimación de dureza y módulo de elasticidad en el proceso carga y descarga siguiendo el análisis de Oliver y Pharr	33
22	Transductor Triboscope® incorporado a la punta de diamante (Hysitron Inc.)	34
23	Constitución interna del transductor de nanoindentación (Triboscope®)	35
24	Diagrama de bloques del conjunto AFM-Transductor	35
25	Estructura de lazo típica del código de primeros principios en el que se basa la teoría DFT aplicado sólidos	37
26	Micrografías SEM con amplificación de 10000X (escala 1 $\mu$ m) de películas delgadas Mo-N a diferentes flujos y presiones parciales de N <sub>2</sub> con $d_{s-t}$ =10cm. Se muestra la forma y tamaño de cristales a: (a) 1 sccm, $P_{N_2}$ = 9.7% de $P_{tot}$ (b) 2 sccm, $P_{N_2}$ = 14.58% de $P_{tot}$ (c) 3 sccm, $P_{N_2}$ = 20.98% de $P_{tot}$ (d) 4 sccm, $P_{N_2}$ = 29.38% de $P_{tot}$	38
27	Imágenes SEM en sección transversal de películas delgadas depositadas a 6 sccm de N <sub>2</sub> y temperatura de sustrato (a) 350°C y (b) Temperatura ambiente. Obsérvese en el caso (b) las grietas de delaminación	39
28	Micrografías SEM en sección transversal con amplificación de 10000X (escala 2 $\mu$ m) de películas delgadas Mo-N a diferentes presiones parciales de N <sub>2</sub> a) 15 % b) 20 c) 30 % y d) 40 % con $d_{s-t}$ =5cm. A alta magnificación se observa la estructura columnar con espesores oscilando entre 1.5 y 2 $\mu$ m	39
29	Rugosidad y textura de una muestra representativa de Mo <sub>x</sub> N ( $P_{N_2}$ =30% de $P_{tot}$ ) $d_{s-t}$ =5cm y $P_{tot}$ =5 mTorr a una escala de 2 micrómetros. Se muestra el tamaño de grano promedio	40
30	Topografía de una película delgada de Mo <sub>x</sub> N ( $P_{N_2}$ =40% de $P_{tot}$ ) $d_{s-t}$ =5cm y $P_{tot}$ =5 mTorr a diferentes escalas: (der.) 2 $\mu$ m, (izq.) 750 nm	40
31	(izq) Imagen topográfica una película delgada de MoC <sub>x</sub> N <sub>1-x</sub> a escala de 750 nm. Se observa la formación de centros de nucleación difusos y posible formación de maclado. (der) Topografía a 2 micrómetros mostrando la distribución de los cristales película sobre el bulto (sustrato)	41

32	Imagen una película delgada de $\text{MoC}_x\text{N}_{1-x}$ : (izq) Tamaño de grano promedio calculado con la zona del recuadro. (der) El tamaño de grano promedio de la película (escala 2 micrómetros). Ambas figuras corresponden a la misma película	41
33	Espectro AES de una película delgada de $\text{Mo}_x\text{N}$	42
34	Evolución de espectros Auger a diferentes concentraciones de $\text{N}_2$ depositadas a $P_{\text{tot}}$ de 5 mTorr y $d_{\text{st}}=5$ cm con presiones parciales variables desde 0% hasta 60% de $\text{N}_2$	43
35	Comparación de espectros de $\text{Mo}_x\text{N}$ a 1 mTorr de $\text{N}_2$ donde se muestra el efecto de erosión preferencial	44
36	Patrones de difracción obtenidos variando desde $P_{\text{N}_2}=9.7\%$ de $P_{\text{tot}}$ hasta $P_{\text{N}_2}=57.37\%$ de $P_{\text{tot}}$ (1 sccm hasta 10 sccm en flujo) con temperatura de sustrato de 350 °C. A altas concentraciones de $\text{N}_2$ aparece la contribución de un pico $\delta-200$ en 36.7°	45
37	Evolución de patrones de difracción para muestras de $\text{Mo}_x\text{N}$ con $P_{\text{N}_2}=40\%$ $P_{\text{tot}}$ a diferentes temperaturas de sustrato. A temperaturas de bajo de 200° C, desaparece la contribución el pico $\delta-(200)$ y $\delta-(204)$	47
38	Comportamiento de la curva de carga-descarga con $L_{\text{max}}=2000\mu\text{N}$ para películas delgadas de $\text{Mo}_2\text{N}_x$ con $P_{\text{N}_2} \sim 30\%$ de $P_{\text{tot}}$ a diferentes condiciones de depósito: a) $d_{\text{st}}=5$ cm y $P_{\text{tot}}$ de 5 mTorr. b) $d_{\text{st}}=10$ cm y $P_{\text{tot}}$ de 30 mTorr	48
39	Comportamiento de $W_e$ para los depósitos de $\text{Mo}_2\text{N}_x$ como función del porcentaje de presión parcial de $\text{N}_2$ . Se estima un error experimental de aproximadamente 3%	49
40	Comportamiento de $W_e$ para los depósitos de $\text{Mo}_2\text{N}_x$ como función del porcentaje de presión parcial de nitrógeno a distintas cargas dentro de la penetración de contacto máxima ( $h_{\text{max}}$ ) de mínima incertidumbre. Las Gráficas (a), (b), (c), (d) muestran un patrón de recuperación constante, contrastando con la (e), (f), donde las zonas indentadas a 5000 $\mu\text{N}$ se salen del patrón	50
41	Comportamiento de a) dureza y b) módulo de elasticidad reducido, para muestras de $\text{Mo}_2\text{N}_x$ a distintos porcentajes de presión parcial de nitrógeno, a una presión de trabajo establecida en 5 mTorr	51
42	Gráfica de Resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ) contra presión parcial de $\text{N}_2$ . Se observa el valor máximo promedio de $\sim 0.25$ alrededor de 30% de $P_{\text{N}_2}$ a una presión de trabajo de 5mTorr	52
43	Espectro AES de una película delgada de $\text{Mo}_x\text{C}$	53
44	Espectro AES de una película delgada de $\text{MoN}_x\text{C}_y$	54
45	Evolución de la concentración elemental de muestras de $\text{MoN}_xC_{1-x}$	55

	depositadas a $P_{tot}$ de 30 mTorr y $d_{st}=10$ cm con presiones parciales variables de los gases reactivos sumando 60% de la presión total	
46	Evolución de la concentración elemental de muestras de $MoN_xC_{1-x}$ depositadas a $P_{tot}$ de 5 mTorr y $d_{st}=5$ cm con presiones parciales variables de los gases reactivos sumando 30% de la presión total. La cuantificación se presenta según dos factores de sensibilidad para el Mo, N, C	56
47	Comportamiento de la composición atómica de películas delgadas de $MoN_xC_y$ como función de los gases reactivos (basado en cálculo de concentración usando los factores de sensibilidad de Moujound y colaboradores	58
48	Espectro general XPS mostrando la posición de cada uno de los picos para Mo, N y C, obtenido de películas delgadas de $MoN_xC_y$	59
49	Espectros de alta resolución XPS en depósitos de $MoC_xN_y$ . a) Nitrógeno en Molibdeno con N a diferentes concentraciones atómicas, b) análisis y deconvolución del pico Mo 3 $p_{3/2}$ revelando sus contribuciones c) análisis y deconvolución del pico Mo 3 $d_{5/2}$ mostrando la contribución del carburo de molibdeno a 0.8 eV con respecto al C nativo	59
50	Evolución de difractogramas XRD de muestras de $MoC_xN_{1-x}$ depositados a una presión parcial de gases reactivos combinados al 60% de la presión total de trabajo y temperatura de sustrato de 350°C.	60
51	Comportamiento de $W_e$ para los depósitos de $Mo_2C_xN_{1-x}$ como función del porcentaje de presión parcial de $CH_4$ y $N_2$ . Se estimó el error experimental en aproximadamente 2.5 %	61
52	Comportamiento de $W_e$ para los depósitos de $Mo_2C_xN_{1-x}$ como función de del porcentaje de presión parcial de $CH_4$ y $PN_2$ (sumando 30% de la presión total $P_{tot}$ ) a distintas cargas dentro de la profundidad de contacto donde no interviene el efecto de sustrato. Nótese el patrón de las curvas y la dispersión de los datos de $W_e$	62
53	Variación de a) resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ), b) módulo elástico reducido ( $E_r$ ) y c) la dureza ( $H_n$ ) vs la mezcla de gases reactivos $CH_4$ y $N_2$ de películas delgadas de $MoC_xN_{1-x}$ . La tendencia es la reducción de propiedades mecánicas y un valle en el comportamiento de la resistencia a la deformación plástica con la incorporación de C en la red de $Mo_2N_x$	63
54	Celda tetragonal simulada en el programa WIEN2k. La celda genera sitios octaédricos al igual que la celda cúbica experimental encontrada para el compuesto $Mo_2C_xN_{1-x}$	64

55	Comportamiento del volumen de celda y módulo de volumen como función de contenido atómico de C y N en el compuesto simulado $\text{MoN}_a\text{C}_b$ dentro del área marcada no cuadrículada (área entre curvas) se encuentran a) los valores de volumen de celda b) módulo de volumen para combinaciones atómicas o composiciones fraccionarias	67
56	Difractogramas XRD de 3 muestras experimentales comparadas con difractogramas XRD simulados a partir de información obtenida por cálculos <i>ab-initio</i>	68
57	Gráfica CEV vs. Parámetro de red "a" de una celda cúbica. Se comparan las pendientes de comportamiento de los compuestos calculados con depósitos de aleaciones $\text{MoC}_x\text{N}_{1-x}$	69
58	Mecanismo de formación de un nanocompuesto a partir de la saturación de la red de $\text{Mo}_2\text{N}_x$ con átomos de C. Región 1: muestra el proceso de solubilidad del C en la red. Región 2: Segregación y la formación de una intercapa. Región 3: Reducción del tamaño de grano	74
A1	Área de contacto como función de la profundidad de contacto sobre cuarzo fundido determinada para la punta de diamante usada en nuestros experimentos y su respectivo ajuste polinomial	82
A2	Huellas de la calibración de función de área observadas por AFM en la superficie del patrón de cuarzo fundido	83
A3	Gráfica de (izq) módulo de elasticidad reducido ( $E_r$ ) y (der) dureza ( $H_n$ ) contra profundidad contacto ( $h_c$ ) necesaria para el cálculo de propiedades mecánicas a diferentes presiones relativas de $\text{N}_2$ : a) 20% b) 30% c) 40%. Nótese la consistencia de los datos obtenidos por las mediciones	84
A4	Gráfica de (izq) módulo de elasticidad reducido ( $E_r$ ) y (der) dureza ( $H_n$ ) contra profundidad contacto ( $h_c$ ) necesaria para el calculo de propiedades mecánicas a diferentes presiones relativas de $\text{N}_2$ y $\text{CH}_4$ : (a) 100% $\text{CH}_4$ (carburo) (b) 75% $\text{CH}_4$ y 25% $\text{N}_2$ (c) 50% $\text{CH}_4$ y 50% $\text{N}_2$ . Nótese la consistencia de los datos obtenidos por las mediciones	85
B1	Evolución de espectros Auger a diferentes concentraciones de $\text{CH}_4$ depositadas a $P_{\text{tot}}$ de 12 mTorr y $d_{\text{st}}=10$ cm con presiones parciales variables desde 1.26% hasta 47.28% en porcentaje de $\text{CH}_4$ de $P_{\text{tot}}$	86
C1	Celdas unitarias de las fases cristalográficas del sistema Mo-N: a) Cúbica, $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ b) Hexagonal, $\delta\text{-MoN}$	89
C2	Celdas unitarias de la fase cristalográfica $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ : a) Ortorrónica (b) Hexagonal	90
C3	Celda unitaria de la fase cristalográfica $\delta\text{-MoC}$	90

C4	Patrón de difracción de la fase ortorrómbica $\beta$ -Mo <sub>2</sub> C y Mo metálico obtenido a 2 mTorr de CH <sub>4</sub>	91
C5	Aparición de la fase sub-estequiométrica Mo <sub>1.5</sub> C (llamada aquí beta) con la fase $\beta$ a 4 mTorr de CH <sub>4</sub>	92
C6	cúbica del sistema Mo-C con parámetro de red a= 4.529 Å	92
C7	Estructura tipo sal de roca formada a partir de sitios octaédricos de Mo. Los vértices y posiciones medias de las caras corresponden al metal (gris) dejando intersticios (negro) ocupados parcial o totalmente por C y N	93

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Dureza y puntos de fusión de compuestos binarios refractarios de fase cúbica	4
2	Dureza y puntos de fusión de compuestos binarios refractarios de fase hexagonal	4
3	Flujos ( $\emptyset$ ) y presiones de los gases inerte (Ar) y reactivo ( $N_2$ ) de la primera serie de experimentos $Mo_xN$ . $P_{med}$ se refiere a la lectura tomada del medidor	18
4	Presiones de los gases inerte (Ar) y reactivo ( $N_2$ ) de la segunda serie de experimentos $Mo_xN$ . $P_{med}$ se refiere a la lectura tomada del medidor	19
5	Flujos ( $\emptyset$ ) y presiones de los gases reactivos ( $N_2$ y $CH_4$ ) a presión constante de Ar de 12 mTorr durante la erosión para la primera serie de experimentos $MoN_xC_{1-x}$	20
6	Presiones de los gases reactivos ( $N_2$ y $CH_4$ ) a presión constante de Ar de 3.5 mTorr durante la erosión para la segunda serie de experimentos $MoN_xC_{1-x}$	21
7	Concentración atómica obtenida por AES con presión de trabajo de 5 mTorr para muestras $Mo_xN$	44
8	Composición elemental determinada por AES para experimentos $MoC_xN_{1-x}$ a 30 mTorr y $d_{st}=10$ cm. La composición elemental fue calculada usando los factores de sensibilidad según Moujoud y colaboradores	55
9	Composición elemental determinada por AES para experimentos $MoC_xN_{1-x}$ a 5 mTorr y $d_{st}=5$ cm. La composición elemental fue calculada usando los factores de sensibilidad según Moujoud y colaboradores	57
10	Composición elemental determinada por AES para experimentos $MoC_xN_{1-x}$ a 5 mTorr y $d_{st}=5$ cm. La composición elemental fue calculada usando los factores de sensibilidad según el manual AES	57
11	Posiciones no equivalentes de los átomos intersticiales N y C usados como datos de entrada de las estructuras calculadas	65
12	Parámetros de red del compuesto $Mo_4N_xC_y$ determinados por cálculos <i>ab-initio</i>	66
13	Selección y comparación de materiales duros sintetizados en bulto, como película delgada simple y como nanocompuesto de actualidad	72
B1	Concentración atómica para muestras $Mo_xC$ obtenida por AES presión total de trabajo establecida en 12 mTorr. Nótese la saturación de la red por encima del 40% de $CH_4$	88

## I.-INTRODUCCIÓN

### 1.1.-ANTECEDENTES

Una gran cantidad de estudios han sido realizados en diversos laboratorios con la intención de producir materiales cada vez más provechosos mediante diversos procesos que involucran mezclas, aleaciones, impurificaciones y formación de nuevos compuestos.<sup>[1]</sup> Desde mediados del siglo XIX se produjeron algunas aleaciones metálicas con propiedades mecánicas superiores a las de los elementos que las forman, así como los primeros aceros inoxidable, cerámicos (WC, TiC) y una combinación cerámico-metal (cermet), todos estos compuestos principalmente en forma de volumen (bulto).

Dentro de la gran gama de materiales creados por los métodos de síntesis desarrollados por el hombre se encuentran los cerámicos, materiales que han sido utilizados por la humanidad desde tiempos ancestrales. Los materiales cerámicos son muy duros y frágiles, tienen intrínsecamente fuertes enlaces covalentes e iónicos. Poseen cualidades refractarias y de dureza superiores al acero y teniendo como límite el diamante (~100 GPa), que es el material cerámico más duro conocido hasta ahora.

Desde el punto de vista moderno, donde la aplicación industrial es fundamental, un material es potencialmente atractivo cuando siendo duro, posee además otras buenas propiedades mecánicas y físico-químicas tales como resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción, adherencia, estabilidad química, resistencia a la corrosión, resistencia a altas temperaturas y las mejores combinaciones posibles de éstas. Un compromiso adecuado de estas propiedades lo llevarán a cumplir con buen rendimiento a la aplicación destinada. Es relevante llevar a cabo un estudio detallado de la calidad de dicho material. Tal estudio debe incluir la observación macroscópica y microscópica de la morfología. La primera es posible por observación directa, mientras que la segunda requiere del uso de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Además son necesarias pruebas mecánicas tales como desgaste, rayado y microindentación para la evaluación de la calidad mecánica. Sin embargo, para tener una visión completa de las propiedades del material es también importante el enfoque atomístico, donde algunas técnicas de caracterización útiles dentro de este fino entorno son: La observación de la nanoestructura por transmisión de electrones (TEM, por sus siglas en inglés) o microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) y nanoindentación como prueba mecánica en el límite atomístico.

El presente trabajo de investigación es una tesis de Maestría que pretende abarcar una gran gama de métodos de observación y análisis de materiales, sin pretender desmenuzar todos los límites lógicos de tiempo e infraestructura. En especial, se trata de producir materiales con potencial aplicación como recubrimientos protectores, o duros, para ser empleados en operaciones de maquinado. Durante el transcurso de esta investigación se pretendió hacer una búsqueda dirigida en afán minimizar el número de ensayos necesarios, de forma tal que en todo momento se procuró hacer la síntesis y el análisis simultáneamente, para corregir en caso necesario al momento de realizar el siguiente ensayo.

## **1.2.- MATERIALES DUROS**

### **1.2.1.- Definición de dureza**

Se define la dureza como la capacidad de un material a resistir ser deformado plásticamente y más intuitivamente, como la tolerancia que presenta un cuerpo a ser penetrado. La dureza es una propiedad característica de la materia y su magnitud puede variar dependiendo del método que se emplee para cuantificarla. El antiguo método empírico consistía en frotar un material contra otro y observar cual de ambos se rayaba, creándose la escala Mohs, desde 1 para el más blando hasta 10 para el más duro (prueba de rayado). Algunos métodos semi-estandarizados consisten en medir la cantidad de material que se remueve con otro material al ser rayado por éste (prueba de abrasión) y en medir la huella dejada por un material de propiedades conocidas en función a su carga de aplicación (prueba de indentación). Otro más, es medir la altura que alcanza el rebote de una pelota después de rebotar en la superficie del material a medir. Sin embargo, cualquiera que sea el método, hay que considerar que la dureza no es un parámetro absoluto, como si pueden ser otras propiedades características de la materia (peso específico, conductividad eléctrica, masa, etc.) y depende tanto del método de medición como de la estructura interna del material utilizado como referencia para hacer la medida. La dureza intrínseca de un material es influida por varios factores que se describen en esta introducción, puntualmente en el subtema 1.2.3.

Entre las escalas de dureza mas conocidas se encuentran la escala Mohs, Brinell, Rockwell y Vickers. Esta última consiste en la medición de la huella que deja un instrumento puntiagudo (conocido como indentador) sobre la superficie de un material y se estima la dureza como función de la fuerza aplicada a tal instrumento.

### **1.2.2.-Uso en la tecnología y ciencia modernas para la producción de recubrimientos duros.**

Cerca de los años 60, después de la evolución de la tecnología del alto vacío, se pensó primordialmente no en sintetizar grandes cantidades de material, sino solamente una cantidad suficiente que le proveería buenas propiedades a una superficie en particular. Es aquí cuando nace el uso de las películas delgadas como recubrimientos protectores o recubrimientos duros. En la actualidad, el desarrollo de nuevos materiales duros y superduros en base a capas delgadas es prioritario para diferentes aplicaciones: Desde herramientas de uso industrial <sup>[2]</sup> hasta piezas de armamento militar o aplicaciones aeroespaciales. Entre las nuevas tendencias tecnológicas para el endurecimiento de los materiales se encuentra el uso de recubrimientos de una o varias capas; por convención se denominan duros cuando la dureza Vickers de estos es alrededor de 40 GPa y superduros cuando la dureza Vickers es mayor de 40 GPa.

A principios de los años ochenta las ideas de recubrir con materiales duros por nuevas técnicas de procesamiento se diversificaron, llevando a la posibilidad de sintetizar nuevos compuestos. Algunas técnicas se escalaron rápidamente a nivel industrial, principalmente las técnicas PVD (depósitos físicos en fase vapor) y CVD (depósitos químicos en fase vapor). Entre las técnicas PVD se encuentran: La evaporación por láser pulsado, depósito por arco catódico y erosión catódica (iónica) con magnetrón.

Esta última ha probado ser una de las más versátiles en el campo de la investigación por sus altos grados de ionización y buenas propiedades de adhesión <sup>[3]</sup> y con gran posibilidad de escalamiento industrial. <sup>[4]</sup>

Es bien sabido en la producción de películas delgadas, sintetizadas por técnicas de depósito donde se generan vapores físicos asistidos por un plasma, la formación de fases cristalógicas con propiedades mecánicas atractivas, es atribuible a la dinámica molecular propia de las especies energéticas que interactúan en la superficie de un sustrato. Esta dinámica es manipulable a partir de parámetros termodinámicos propios de experimentos PVD (presiones parciales de gases, temperaturas, entre otros). <sup>[5], [6], [7]</sup> Debido a esta flexibilidad en la experimentación, es posible crecer estructuras con propiedades mecánicas, electrónicas, magnéticas y ópticas atractivas con sólo variar estos parámetros.

Hablando de propiedades mecánicas, el límite de dureza de materiales intrínsecos policristalinos como películas delgadas duras ha sido estudiado por diversos autores (por ejemplo L.E. Thot, <sup>[8]</sup> 1977). Desde el punto de vista de la ciencia de materiales, se ha podido determinar una correlación aceptable entre la dureza y la longitud y fuerza de enlace en los átomos componentes de un cristal "duro". El primer modelo que intentó formalizar una ecuación de estado para determinar propiedades mecánicas intrínsecas para metales fue sugerido por Rose y colaboradores. <sup>[9]</sup> En 1985, Cohen relacionó el número de coordinación y el grado de covalencia entre átomos vecinos de estructuras tipo zinc blenda con el módulo volumétrico del compuesto con un buen grado de aceptación. <sup>[10]</sup>

Para el caso de los nitruros de metales de transición, es posible hacer una correlación del mismo estilo. Valores máximos en dureza se pueden encontrar en aquellos compuestos que poseen un número óptimo de electrones promedio en la banda de valencia (ANVE, por sus siglas en inglés) donde la suma se toma de la población electrónica en niveles anión  $s$  ó  $p$  más catión  $s$ ,  $p$  ó  $d$ . El óptimo experimental se asume entre 4.1 y 4.4. <sup>[11]</sup> En el trabajo de Sanjinés y colaboradores se menciona la alta covalencia de los estados enlazantes del nitruro de cromo y vanadio y se comparan sus fases cúbica y hexagonal, <sup>[12]</sup> observándose resultados consistentes en correlación con la dureza de estos compuestos con respecto a conceptos de años precedentes. La tabla 1 (fases cúbicas) <sup>[12],[13]</sup> y la tabla 2 (fases hexagonales) <sup>[12],[13]</sup> muestran una recapitulación de propiedades de compuestos cerámicos binarios en bulto y en película delgada estudiados hasta cerca del nuevo siglo. La relación existente entre alto punto de fusión y dureza es una función de la energía necesaria para romper enlaces químicos, hecho que es conocido en metales refractarios y que sigue una tendencia similar en las capas delgadas (Véase tabla 1).

En un estudio más reciente, Jhi y colaboradores <sup>[14]</sup> mencionan la relación existente entre la estructura electrónica y la dureza, proponiendo un número máximo de dureza para 8.4 electrones por celda unitaria (concentración de electrones de valencia (CEV) ó ANVE de 4.2). Ellos y otros autores interesados en la explicación desde principios elementales, le acreditan las mejores propiedades a los compuestos que poseen una cantidad óptima de electrones en estados de enlace, propiciando fuertes ligaduras en orbitales  $p$  y  $d$ .

Tabla 1.-Dureza y puntos de fusión de compuestos binarios refractarios de fase cúbica.

Compuesto cúbico	ANVE	Nano dureza (GPa)		Punto de fusión(°C)
		Bulto	Película delgada	
TiN	4.5	21	22	2950
ZrN	4.5	16		2980
HfN	4.5	16	21	3300
VN	5	13		2050
NbN	5	14	24	2300
CrN	5.5	11	15	1050
Mo <sub>2</sub> N( $\gamma$ )	5.5	17	18	1950
W <sub>2</sub> N	5.7		24	>3000

Tabla 2.-Dureza y puntos de fusión de compuestos binarios refractarios de fase hexagonal.

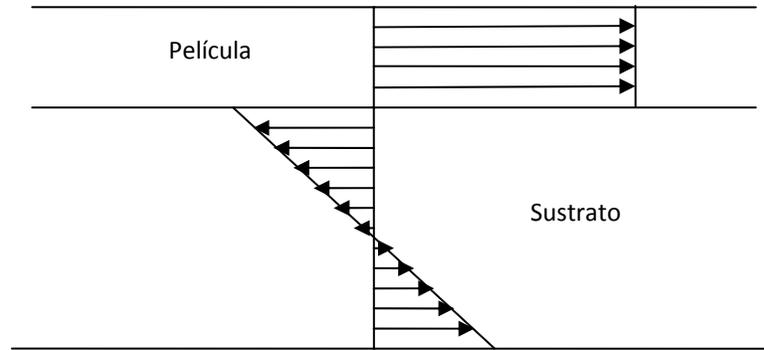
Compuesto Hexagonal	ANVE	Nano dureza (GPa)		Punto de fusión(°C)
		Bulto	Película delgada	
V <sub>2</sub> N	5		25	
NbN( $\delta$ )	5			
TaN		10	28	3087
Cr <sub>2</sub> N	5.7	11	27	1470
MoN( $\delta$ )	5.5		28	
WN		14	28	>3000

### 1.2.3.-El estado del arte en los recubrimientos duros: Influencia de la micro y nanoestructura en las propiedades mecánicas y estados de esfuerzo.

Sistemáticamente, es posible determinar y correlacionar la micro y nano estructura de los recubrimientos con sus propiedades mecánicas, que son debidas al arreglo colectivo de los átomos por medio de la cuantificación de esfuerzos residuales (estrés). Estos esfuerzos residuales se generan por defectos cristalinos tales como las fronteras de grano, vacancias o dislocaciones engendradas durante el crecimiento de una película delgada. Dichos esfuerzos pueden ser evaluados por técnicas de rayos-X como el método del  $\sin^2 \Psi$ ,<sup>[15],[16]</sup> donde se estima un esfuerzo neto como función de parámetros angulares en un difractómetro. Estos esfuerzos son proporcionales a los defectos cristalinos introducidos en la síntesis. Varios de estos defectos se generan por gases que alcanzan un bajo grado de ionización y que quedan atrapados dentro de la película en forma de poros. En estas microestructuras porosas, existirán fuerzas atómicas actuando alrededor de los huecos y por lo tanto originarán un estado de esfuerzo residual neto en la película.<sup>[17]</sup>

El origen de esfuerzos de compresión también se lleva a cabo en el crecimiento de películas delgadas por PVD, y se asocia directamente con el estado energético de las partículas durante el bombardeo. Está demostrado que en ambientes de erosión (comúnmente se encuentra en la literatura el vocablo en inglés, *sputtering*), el flujo por unidad de área de partículas neutras energéticas retrodispersadas afectan la superficie de crecimiento de la película. Esto causará esfuerzos de tensión en las películas, según lo prueba en sus trabajos Komiya y colaboradores.<sup>[18]</sup> Es por eso, que la presión del gas inerte para la erosión, es un valor crítico y depende de la geometría de la cámara de depósito, el material del blanco y la corriente de descarga. Todos estos parámetros son propios de experimentos de erosión iónica con magnetrón, técnica que se explica en detalle en el capítulo siguiente.

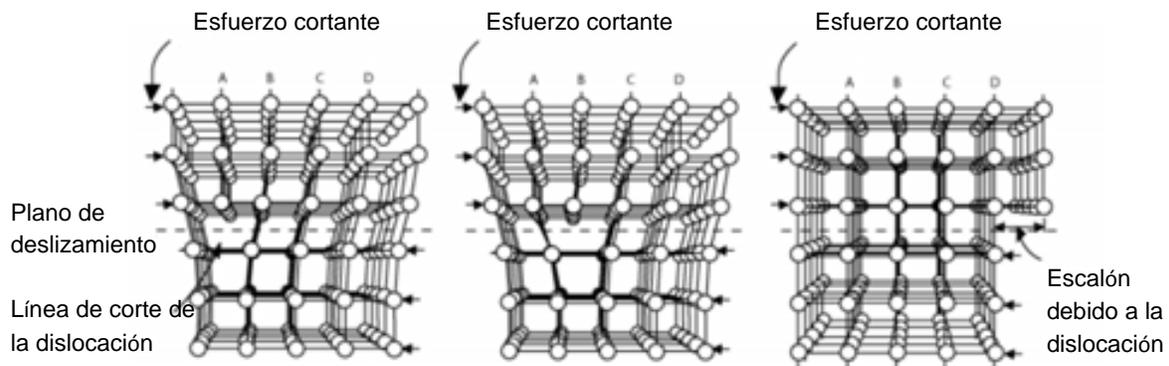
Otro aspecto de singular relevancia es el esfuerzo incorporado a la película por la interacción con el sustrato. Por lo general, el espesor del sustrato es mucho mayor que el espesor de la película, por lo tanto, el esfuerzo neto en la superficie del sustrato es mucho menor y despreciable en la mayoría de los casos. Sin embargo, puede darse el caso de que la contribución de este esfuerzo sea tal que afecte las propiedades estructurales de la película modificando su estado de esfuerzo neto. La distribución de esfuerzos película-sustrato se muestra en la figura 1. En este esquema, el gradiente de esfuerzo en la interfaz película-sustrato amortigua el esfuerzo neto de la película y el conjunto se mantiene en equilibrio. Por lo general, no existe discontinuidad del esfuerzo en la interfaz película-sustrato, pero cuando esto ocurre, las fuerzas provocadas por el esfuerzo resultante son mayores que las fuerzas de adhesión de la película dando como resultado delaminación o despegue de la película del sustrato, sin nada o muy poco esfuerzo inducido a la película. Este esfuerzo resultante se origina de la diferencia neta en los coeficientes de expansión por temperatura entre la interfaz película-sustrato, además por la diferencia entre los parámetros reticulares de ambos, temas de discusión cuando se diseña un recubrimiento para un sustrato en particular.



**Fig. 1.- Esquema de la distribución de esfuerzos cortantes película- sustrato. Se observa el gradiente de esfuerzos originado por la influencia de la película sobre el sustrato.**

Retomando la idea de los efectos por *sputtering*, cuando se lleva a cabo una alta incidencia de partículas energéticas por unidad de área (*flux*, en inglés) sobre el sustrato, es posible inducir valores muy altos en esfuerzos de compresión. Los esfuerzos de compresión afectarían la respuesta elástica del material, según muestra en su trabajo Jankowsky y colaboradores. <sup>[19]</sup> Como no sólo las propiedades plásticas son importantes para la dureza, es de esperarse que materiales con altos esfuerzos de compresión exhiban altos valores de dureza, análogo a lo que se espera a partir de la forja de un material cuando se le inducen esfuerzos residuales de compresión por impactos, o mejor dicho, se tiende a aumentar la densidad de defectos cristalinos.

Otro punto importante que afecta la dureza de un recubrimiento policristalino es el tamaño de grano y su influencia con el movimiento de dislocaciones. Cuando un plano atómico incompleto queda dentro del cristal y se aplica una carga que genere esfuerzos cortantes, el plano trata de “escapar” rompiendo enlaces y avanzando, teniendo como límite la siguiente superficie libre (figura 2). Al final, la dislocación genera un borde longitudinal (dislocación de borde) o axial (dislocación de tornillo) según la dirección del vector resultante de deformación (vector de Burgers).



**Fig. 2.- Movimiento de una dislocación de borde en un cristal.**

Cuando el tamaño de grano es grande (>100 nm) una simple dislocación moviéndose en la película como respuesta a una fuerza externa deja un segmento de línea de dislocación en la interfaz película-sustrato. Esto precisamente es la diferencia entre un material en bulto y en película delgada: Al disminuir recorrido de la dislocación en una dimensión, su energía cinética se convierte rápidamente en energía de superficie. Es aquí donde la dislocación se detiene y la resistencia al corte se incrementa. Freund y colaboradores <sup>[20]</sup> demostraron que para películas delgadas monocristalinas, la creación de segmentos de dislocación en la interfaz película-sustrato propicia un incremento en la resistencia al corte que varía inversamente proporcional con el espesor de la película.

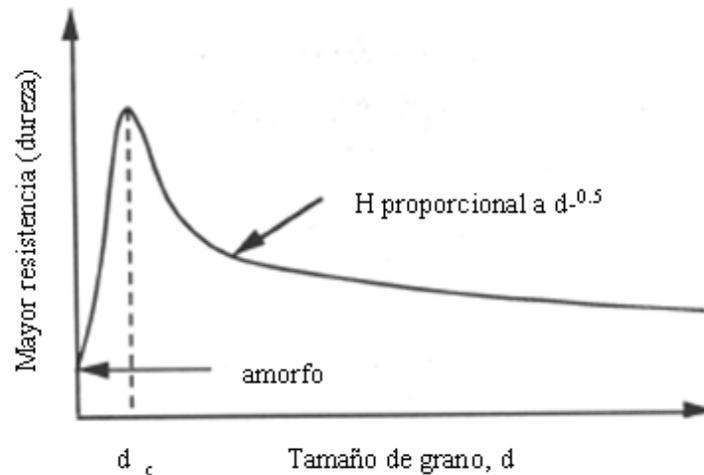
Por otra parte, si el tamaño de grano es pequeño, es decir alrededor de 15 nm, la dislocación necesita mayor energía para cambiar de plano de deslizamiento siguiendo la orientación del cristal vecino, <sup>[21]</sup> incrementando su resistencia al corte. Por lo tanto, se ven favorecidas propiedades como la dureza, el grado de incompresibilidad y la propagación de microfracturas.

Alrededor de los años 50, los científicos E.O Hall <sup>[22]</sup> y N.J Petch <sup>[23]</sup> desarrollaron independientemente modelos de la resistencia al corte de materiales ingenieriles. En ambos casos, se llegó a la conclusión de que la resistencia al corte  $\sigma_y$  variaba inversamente al tamaño de grano. Esta relación empírica se conoce como la relación de Hall-Petch y es ampliamente utilizada en la actualidad en la búsqueda de materiales policristalinos duros como películas delgadas.

La relación Hall-Petch es:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}} \quad [1.1]$$

donde  $\sigma_0$  es la resistencia al corte de un monocristal del material de estudio,  $K_y$  es una constante que depende de ese material y  $d$  es el tamaño medio de grano. En otras palabras, la resistencia al corte se incrementa con la reducción del tamaño de grano y se optimiza según un tamaño de grano crítico (figura 3). Bajo un esfuerzo aplicado, existen dislocaciones y dislocaciones generadas por Fuerzas de Frank-Read <sup>[24]</sup> que se moverán a través de una red cristalina hasta encontrar una frontera de grano. En la frontera de grano, habrá gran diferencia de parámetros reticulares entre distintos granos que creará un campo de esfuerzo repulsivo para oponerse al movimiento de la dislocación. Mientras mas dislocaciones se propaguen en esta frontera, ocurrirá un apilamiento de dislocaciones que entorpecerá el movimiento de las mismas a través de la frontera. Si las dislocaciones generan un campo de esfuerzo repulsivo, cada dislocación sucesiva aplicará una fuerza repulsiva incidente con la frontera de grano. Estas fuerzas repulsivas actuarán como un mecanismo para reducir la barrera energética de difusión a través de la frontera, permitiendo deformación adicional al material. Reducir el tamaño la frontera de grano reduce a su vez la cantidad de posibles apilamientos en la frontera, incrementando la cantidad de esfuerzo necesario para mover una dislocación a través de una frontera de grano. Mientras mayor sea al esfuerzo aplicado para mover las dislocaciones, mayor es la resistencia al corte. Experimentalmente mediante pruebas de indentación, se observa que el incremento en resistencia al corte, esta acompañado con el incremento a la dureza de un material.



**Fig. 3.- Comportamiento de la dureza con el tamaño de grano según el modelo de Hall-Petch.**

En la actualidad, con el avance en muchas herramientas de análisis, la investigación se centra en la observación de la nanoestructura de recubrimientos duros. En muchos trabajos [4], [25], [26], [27] y en sus respectivas referencias, se habla de nanocompuestos. El nanocompuesto es un sólido formado de la segregación de una fase a partir de una solución sólida. Esta fase puede ser amorfa, o cristalina y sus átomos constituyentes, que pueden ser del metal o de otro cerámico que se forme con la incorporación de otro gas de reacción, complementan al nanocompuesto (ejemplo figura 4). Veprek, [28] define un nanocompuesto como una segregación termodinámicamente dirigida (este autor la denomina “descomposición espinodal”), que lleva a una auto-organización espontánea de la nanoestructura, partiendo de la cuantificación de la energía libre de Gibbs, con respecto a las concentraciones de la solución sólida. La combinación de estas fases cerámico nanocristalino + amorfo o nanocristalino forma sistemas complejos de movimiento de las dislocaciones a través de barreras de protección entre cristal y cristal convirtiéndose en un efectivo sistema de propagación de nano-grietas [27], [30] (figura 5), siendo este mecanismo complementario de la teoría Hall-Petch.

Esta importante idea es la base del incremento a la resistencia a la deformación plástica de una película policristalina y es tema de investigación actual. La estimación de tal resistencia a la deformación plástica se mide indirectamente por sus propiedades mecánicas y se centra en la medición de dureza y módulo de elasticidad. Con ellos, se evalúa la calidad mecánica y el comportamiento microestructural de un recubrimiento para fines protectores como respuesta a cualquier tipo de fuerza externa.

Se ha convertido la nanoindentación en una técnica de caracterización mecánica *ad-hoc* para este tema, puesto que se encuentra en la escala donde la respuesta mecánica de la película se engloba y toma en cuenta los fenómenos descritos. El único problema de esta técnica es la incertidumbre con la que se evalúan la dureza y módulo elástico y la posibilidad de errores en la medición, ya que es muy susceptible al ruido mecánico externo y la temperatura del entorno, dándose algunas veces gran

margen de diferencia de resultados entre las medidas. Sin embargo, se trabaja actualmente en la formación de una norma internacional donde se procuran ambientes y condiciones estándar donde se midan estas propiedades minimizando el error en cualquiera de sus formas. Sin duda, sólo unos años más de investigación en este campo llevará al desarrollo industrializado de esta nueva tecnología. Hay que resaltar que aún así existen ya resultados interesantes de muchos autores donde se involucran nuevos sistemas de cerámicos complejos. Se ha logrado escalar, hasta cierto punto, algunos sistemas ternarios en aplicaciones muy particulares, como ejemplo la figura 4.

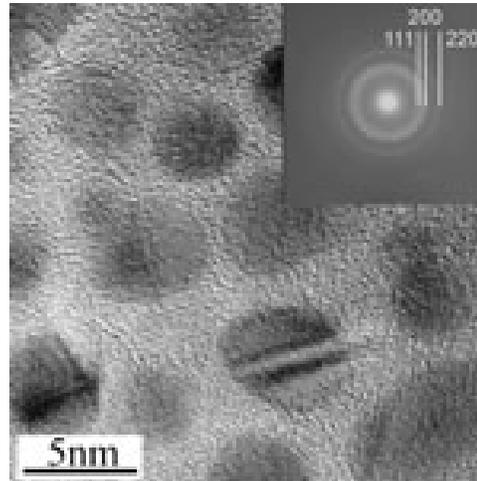


Fig. 4.- Micrografía TEM de un nanocompuesto formado por el sistema Ti-B-N. <sup>[29]</sup> Se muestran los planos indexados como (111), (200), (220) del patrón de difracción.

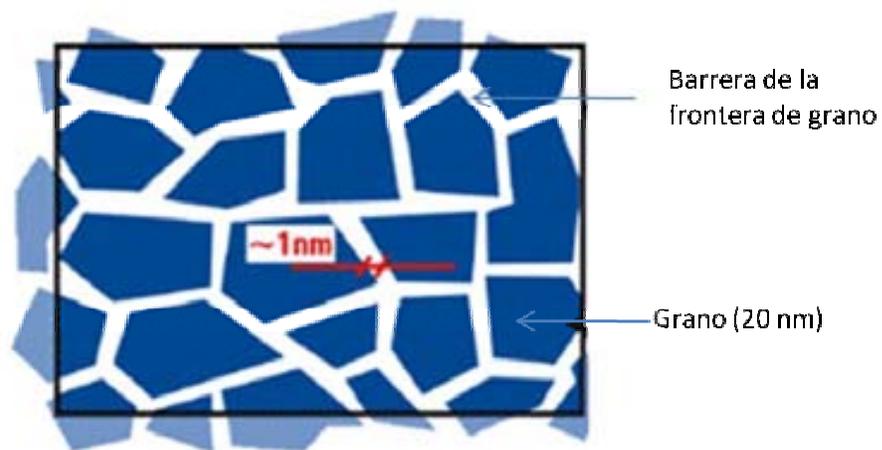


Fig. 5.- Esquema de un nanocompuesto policristalino con barrera de propagación de dislocaciones entre grano y grano.

### 1.3.-MOTIVACIÓN

Por lo anteriormente escrito, el tema de recubrimientos duros protectores, aplicados en áreas de la tecnología aerospacial, automotriz, y manufacturera en general, compaginado como tema de investigación científica, resulta muy atractivo. Actualmente, compañías pioneras en este tema como Balzers. Inc. <sup>[31]</sup> ya adherido al consorcio suizo Oerlikon, uno de los líderes mundiales en desarrollo de alta tecnología, poseen métodos patentados en el desarrollo de nanocompuestos ternarios y cuaternarios y además, se centran en la investigación de nuevos compuestos duros. La compañía checa SHM-CZ, <sup>[32]</sup> se estableció a partir de un grupo de investigación en recubrimientos duros y cuentan con alta participación de literatura en revistas especializadas del área acerca del tema. En fin, el tema de materiales y recubrimientos duros es considerado un tema de investigación de actualidad donde se realizan investigaciones millonarias dados los beneficios esperados.

### 1.4.- HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

El siguiente enunciado se propone como la hipótesis de investigación: *“Es posible realzar la dureza y otras propiedades mecánicas por medio de compuestos ternarios formados por Mo-C-N en relación a los compuestos binarios Mo-N y Mo-C por separado”.* Es comúnmente aceptado que cerámicos como los nitruros y carburos de metales de transición formen compuestos intersticiales con el metal en el papel aniónico y el no metal como en el papel catiónico. En un compuesto intersticial donde participan dos átomos de similar en tamaño, es posible formar una sustitución entre estos. En este caso en particular, la sustitución de un átomo de C por uno de N proporciona al sistema un electrón de valencia extra, considerando la línea de investigación que trata sobre la teoría de electrones ANVE. Desde otro punto de vista, el carbono puede segregarse en las fronteras de grano y formar la fase amorfa o parcialmente cristalina que le provea al compuesto policristalino de nitruro de molibdeno de la barrera de transmisión de dislocaciones, formando nanocompuestos. Además, el carbono funciona como lubricante sólido reduciendo considerablemente el coeficiente de fricción cuando se encuentra en tipo diamante. <sup>[33]</sup> Por lo tanto, el trabajo retoma la idea de que es posible encontrar un óptimo estequiométrico  $MoC_xN_{1-x}$  en las concentraciones de C y N en el Mo de manera que se obtengan un máximo experimental y/o simultáneamente, se observe o se concluya que se sintetizó en el laboratorio un nanocompuesto.

## 1.5.-DESARROLLO GENERAL DE LA TESIS

El desarrollo de esta tesis consiste en la síntesis por erosión catódica reactiva (conocida en inglés como *Magnetron Sputtering*, MS) de un sistema binario Mo-C y un sistema ternario Mo-C-N. En el capítulo II se explican detalladamente la metodología experimental, se describen las técnicas de síntesis y análisis, así como las formas de trabajar con ellas. En el capítulo III se describen los resultados de las técnicas usadas. En el capítulo IV se discuten los resultados. Y finalmente, las conclusiones obtenidas se presentan en el capítulo V. El trabajo es complementado con tres anexos: el anexo A describe la información de calibración del sistema de nanoindentación y demuestra la consistencia de los resultados obtenidos por esta técnica. El anexo B es una sección alterna de resultados útiles en la investigación pero que no se discuten ya que se consideran secundarios y el anexo C ilustra al lector sobre los arreglos cristalográficos de las bases de datos disponibles usados para esta tesis.

A manera de resumen previo, la discusión de los resultados se ha enfocado en los siguientes puntos:

- 1).-*Síntesis de películas delgadas por DC-MS (sputtering con magnetrón de corriente directa)*. Se centra en la síntesis de películas delgadas a ser usadas como recubrimientos duros de los sistemas Mo-N y Mo-C y Mo-C-N por separado, utilizando mezclas de gases reactivos ( $N_2$  y/o  $CH_4$ ).
- 2).-*Observación de microestructura*.- En la evaluación de la calidad de la micro-estructura (textura, rugosidad, tamaño de cristales) de las películas caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).
- 3).-*Caracterización por XPS, AES, XRD*.- Se llevó a cabo un estudio cualitativo y cuantitativo por espectroscopía de electrones Auger (AES) y se determinaron las proporciones elementales, siendo estas complementarias al análisis cristalográfico realizado por difracción de rayos-X (XRD). Se estudió el estado químico del Mo, C y N por medio de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS) y así se enriqueció la información acerca del estado enlazante, además de estimar el tipo de coordinación y de llegar a discernir acerca de las fases cristalinas formadas por los átomos.
- 4).-*Cálculos ab-initio*.- Se realizaron cálculos de primeros principios para comparar los resultados obtenidos en los análisis XRD del sistema Mo-C-N contra la modelación computacional de estas estructuras. Se correlacionó la estructura electrónica teórica de los compuestos con el módulo de volumen, un parámetro útil para intuir la dureza del compuesto.
- 5).-*Medición de propiedades mecánicas*.- Se midió la dureza de los compuestos sintetizados bajo diferentes condiciones de depósito. Las mediciones se realizaron por la técnica de nanoindentación a diferentes cargas en diferentes zonas, persiguiendo resultados sistemáticos utilizando procesamiento estadístico.

## II.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1.-ARREGLO EXPERIMENTAL

#### 2.1.1.-Descripción de la cámara para el depósito de películas delgadas.

Este trabajo está fundado en una serie de experimentos en donde se depositaron primeramente películas delgadas de los compuestos binarios  $\text{Mo}_x\text{N}$  y  $\text{Mo}_x\text{C}$  y posteriormente compuestos ternarios  $\text{MoN}_x\text{C}_{1-x}$  por el método de erosión (pulverización ó devastado también suele denominarse) iónica reactiva sobre sustratos de silicio, orientados en la dirección cristalográfica (111). Los depósitos se llevaron a cabo en una cámara de acero inoxidable (figura 6a) acondicionada para realizar co-depósitos. El cañón del magnetrón que se observa al fondo (figura 6b), está acoplado a un monitoreo *in situ* de la tasa de depósito por medio de una balanza de cuarzo. La configuración con respecto al porta-sustratos se muestra en el esquema de la figura 6c.

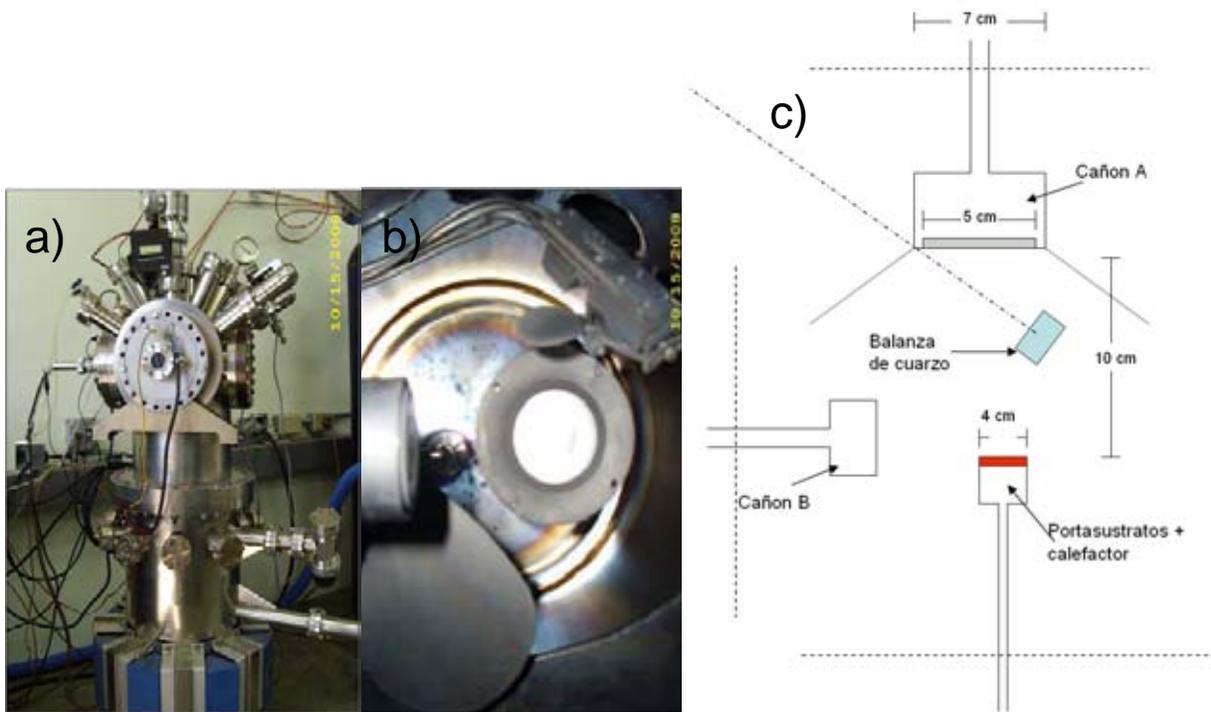


Fig. 6.- (a) y (b) Fotografías del sistema de co-depósito de películas delgadas. (c) esquema de la configuración inicial dentro de la cámara de erosión iónica.

Los depósitos de  $\text{Mo}_x\text{N}$  se crecieron utilizando un blanco de molibdeno (Pureza 99.99 %) y nitrógeno molecular de ultra alta pureza (99.995%); para los de  $\text{Mo}_x\text{C}$ , metano ( $\text{CH}_4$ ) con pureza mínima

de 99.97% y para los de  $\text{MoN}_x\text{C}_y$ , una combinación de ambos gases. Antes de cada corrida experimental, se alcanzó el vacío óptimo de la cámara bombeando desde presión atmosférica hasta  $10^{-5}$  Torr con un acoplamiento bomba mecánica-turbo molecular en una primera etapa, y de  $10^{-5}$  hasta  $10^{-7}$  Torr con una bomba iónica en una segunda etapa. El porta-sustratos cuenta con un calefactor de alambre Inconel capaz de elevar la temperatura del sustrato hasta alrededor de  $600^\circ\text{C}$ . Una función extra del calefactor es la desorción de contaminantes atmosféricos de la superficie del sustrato por transmisión de calor radiante a las paredes de la cámara y elementos del sistema. Se utilizaron flujómetros marca Aalborg GFC17 para controlar los flujos de nitrógeno, y argón desde 0.5 centímetros cúbicos por minuto (*sccm*, por sus siglas en inglés) hasta 10 *sccm*. Para el metano se utilizó una válvula micrométrica de aguja para variar la presión hasta fracciones de mTorr. Se utilizó una micro-balanza de cuarzo marca Inficon XTC/2 para el monitoreo *in situ* de la tasa de depósito. La medición de temperatura de crecimiento se realizó con un termopar bimetálico tipo K chromel (Ni-Cr)/alumel (Al-Cr). Previamente, se elaboró una gráfica de su variación colocándolo en la cara superior (área de depósito) de un sustrato de prueba en función de la potencia de suministro del calefactor, esto en condiciones de alto vacío. La potencia del calefactor se suministró con una fuente de DC de regulación variable. Se utilizó una fuente de alimentación para el magnetrón de la marca Advanced Energy™ serie MDX.

### 2.1.2.-Funcionamiento y calibración de microbalanza de cuarzo para medición de tasa de depósito *in situ*.

Este sensor consiste en un cristal piezoeléctrico de cuarzo. Cuando se le adiciona una cantidad de masa, produce una variación en el voltaje monitoreado entre las caras del cristal que es proporcional a la distorsión mecánica originada por el cambio en peso. En este sistema electromecánico, existen frecuencias discretas de alta repetitividad que son utilizados de manera confiable para la medición de la tasa de depósito. Saubrebrey <sup>[34]</sup> y Lostis <sup>[35]</sup> determinaron que el cambio de frecuencia  $\Delta f = F_q - F_c$  (donde  $F_q$  es la frecuencia del cristal sin depósito y  $F_c$  con depósito) que es proporcional al cambio de masa del material recubierto (el cristal en este caso) de la siguiente forma:

$$\frac{M_f}{M_q} = \frac{\Delta f}{F_q} \quad [2.1]$$

donde  $M_q$  es la masa del cristal de cuarzo sin recubrimiento y  $M_f$  con recubrimiento. Una sustitución de la expresión 2.1 que expresa el cambio de frecuencia como función del espesor es:

$$T_f = K \frac{\Delta f}{d_f} \quad [2.2]$$

donde  $T_f$  es el espesor del depósito realizado, proporcional al cambio en frecuencia e inversamente proporcional a la densidad de la película  $d_f$ . La constante  $K$  esta dada por la siguiente expresión:

$$K = N_{at} \frac{d_q}{F_q^2} \quad [2.3]$$

donde  $d_q = 2.6949 \text{ gm/cm}^3$  es la densidad de un monocristal de cuarzo. En la ecuación 2.2 se observa que el parámetro ajustable es la densidad del material que se deposita sobre el cristal de cuarzo. Como el flujo de material de depósito no es uniforme en el espacio, esto es, el arribo de material de la balanza de cuarzo no es la misma que la del sustrato, es necesario corregir un parámetro geométrico adicional de este equipo. Este parámetro geométrico (PG) se calcula de la siguiente manera:

$$PG = PG_1 \frac{T_m}{T_x} \quad [2.4]$$

donde  $PG_1$  es el primer factor introducido y  $T_m/T_x$  la razón de espesores entre la lectura medida real y la lectura del equipo. Imágenes SEM en sección transversal fueron utilizadas como las medidas de calibración reales de espesores de varias películas. Algunas imágenes representativas se muestran en el capítulo de resultados.

## 2.2. TÉCNICA DE DEPÓSITO PVD DE EROSIÓN CATÓDICA REACTIVA CON MAGNETRÓN

### 2.2.1-Erosión iónica.

La técnica de erosión iónica catódica reactiva con magnetrón de corriente directa (DC-MS) consiste en la erosión controlada de un blanco. Esta erosión ocurre cuando cualquier partícula impacta una superficie de un blanco con la suficiente energía para desalojar un átomo de él (figura 7).

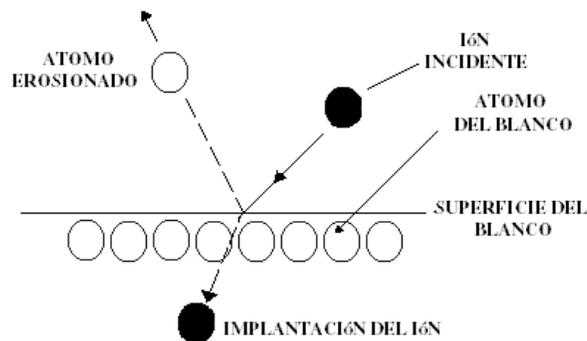


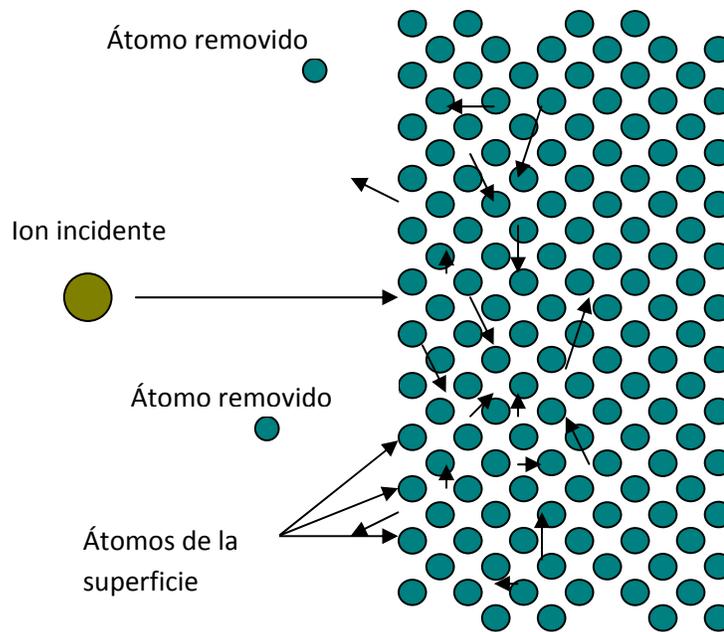
Fig. 7.- Proceso físico de la erosión iónica.

La eficiencia de erosión ( $S_y$ ), es la razón del número de partículas emitidas ( $N_e$ ) por la partícula incidente ( $N_i$ ):

$$S_y = \frac{N_e}{N_i}$$

[2.5]

La erosión puede ocurrir para todas las especies, incluyendo átomos, iones, electrones y fotones así como moléculas e iones moleculares. Para casi todos los casos prácticos, la erosión utiliza bombardeo de iones con cualquiera de los gases inertes  $\text{Ar}^+$  o  $\text{Kr}^+$  o moléculas pequeñas como  $\text{N}_2^+$  u  $\text{O}_2^+$ . La eficiencia del bombardeo de una superficie con un ión o un átomo de la misma energía debe ser prácticamente la misma, siempre y cuando estas partículas posean similar tamaño. La erosión física se basa en la transferencia de momento y de energía cinética de la partícula incidente hacia los átomos de la superficie, como se esquematiza en la figura 8.



**Fig. 8.- Transferencia de momento entre las partículas cercanas a la superficie del blanco erosionado**

La partícula incidente tiene la suficiente energía para romper los enlaces químicos que mantienen a los átomos en la superficie. Si esto ocurre se dice que el átomo fue erosionado.

La erosión física se puede asociar a 4 diferentes intervalos de energía de las partículas incidentes:

a) *Energías muy bajas*: Entre 30-50 eV no hay remoción de material u ocurre con tasa muy baja.

b) *Régimen de energía de umbral*: Entre 40-1000 eV. La partícula tiene la energía para arrancar décimas hasta miles de átomos. En este intervalo de energía, la eficiencia de la erosión se incrementa linealmente con la energía del ión incidente.

c) *Erosión por colisiones en cascada*: Desde 1 KeV hasta unos 50 KeV. La partícula incidente tiene la suficiente energía para romper todos los enlaces entre los átomos en una región semi-esférica del sitio de impacto. Este intervalo de energía resulta impráctico en la mayoría de las aplicaciones industriales.

d) *Implantación*: Por encima de 50 KeV la partícula puede implantarse en el sólido. Puede hacer daños hasta del alcance de un átomo localizado a un micrómetro de profundidad y ocasionar o no erosión.

Para que ocurra la erosión, los electrones libres circundantes ionizan a las partículas neutras con la presencia de un campo eléctrico. La energía cinética adquirida por estas partículas ionizadas se debe a la aceleración producida por el potencial entre el blanco (cátodo) y cualquier punto de la cámara (ánodo). La colisión en cascada produce más iones y ocurre el proceso de excitaciones electrónicas, produciendo el plasma. Este cátodo tiene la capacidad de concentrar el plasma generado en cierta región del espacio por el efecto de un campo magnético auxiliar con el fin de dirigirlo hacia la superficie requerida (sustrato) y hacer más eficiente el proceso. El dispositivo que genera el campo magnético auxiliar se denomina magnetrón.

### 2.2.2.-Magnetrón.

El término magnetrón originalmente se utilizó para describir los tubos que generaban microondas en radares. En los años 60, Hayakawa y Wasa <sup>[36], [37]</sup> patentaron el primer magnetrón plano. En este sistema se superpone un campo magnético transversal ( $\vec{B}$ ) a la dirección del campo eléctrico ( $\vec{E}$ ) generado en la superficie del blanco y también se superpone a la descarga de manera que los electrones secundarios se vean afectados por la fuerza de Lorentz resultante en el punto de cruce de estos vectores, con dirección  $\vec{E} \times \vec{B}$  y magnitud  $q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$ , donde  $q$  es la carga electrónica y  $\vec{v}$  su vector velocidad. El resultado es que estos electrones son atrapados en órbitas helicoidales (figura 9) lo que aumenta el camino recorrido y por lo tanto, la posibilidad de colisionar con los átomos e ionizarlos.

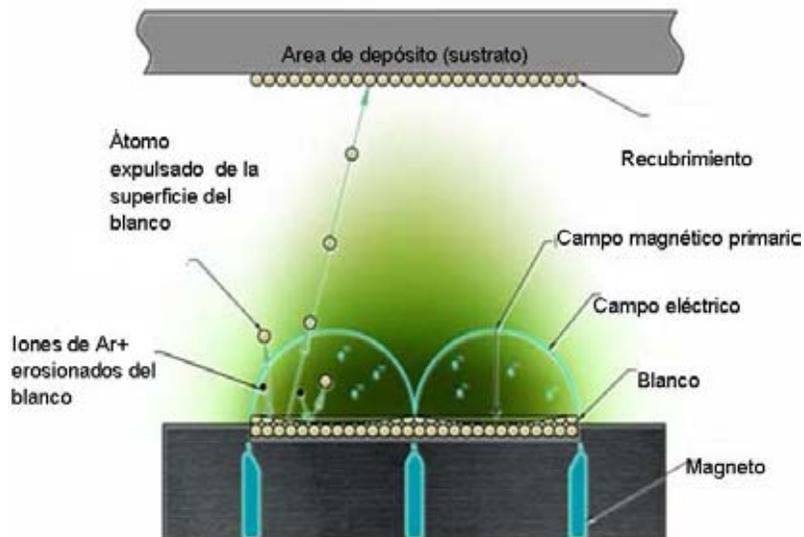


Fig. 9.- Esquema completo de la erosión iónica con magnetrón formando órbitas helicoidales cercanas al blanco y atrapando partículas erosionadas.

Este efecto es el que permite disminuir la presión necesaria para mantener un plasma estable. La disminución de presión permite el crecimiento de películas delgadas en un ambiente de más alto vacío limpio de impurezas. La principal desventaja de este sistema es que el área del blanco en la que ocurre la erosión se reduce un 25 ó 30 % del total del blanco, siendo esta área la proyección de la zona del espacio donde se produce la interacción de los campos eléctricos y magnéticos con las partículas.

### **2.2.3-Erosión iónica reactiva.**

Cuando en la erosión iónica se lleva a cabo una reacción química se denomina erosión iónica reactiva. El gas reactivo se ioniza en la nube de plasma, reacciona con el metal y se deposita en la superficie del sustrato, formando el compuesto deseado. La estequiometría de este compuesto es determinada por la cantidad de reactivos involucrados que son agregados voluntariamente en diferentes fases, dando como resultado la expectativa de formar compuestos no estequiométricos. La cantidad de uno de los reactivos, el metal que es erosionado y sublimado del blanco, es limitado por el potencial de descarga (potencial de haz primario) ó la cantidad de gas inerte (argón en este caso) para remover cierta cantidad partículas. El otro ú otros reactivos (gases) se incorporan en tasas que varían de fracciones de sccm hasta incluso unos 100 sccm en experimentos típicos de PVD. De esta manera es posible obtener proporciones atómicas definidas, pero formando difícilmente compuestos estequiométricos, mayormente sub-estequiométricos o de fase dispersa.

Cuando se lleva a cabo una reacción química, la tasa de depósito puede sufrir cambios reductivos afectada por “envenenamiento” (ó *poisoning* se suele denominar en inglés) del cátodo, <sup>[38]</sup> modificando el carácter conductor cerca de la zona de erosión del magnetrón. Este problema técnico se resuelve adaptando un obturador en el cátodo de manera que a cada inicio de depósito, se encienda el plasma y se remueva la cantidad de gas que reaccionó en el blanco.

### **2.2.4.-Preparación de sustratos y depósito de películas delgadas por MS-DC.**

Los sustratos empleados para este trabajo fueron obleas de silicio orientados en la dirección [111]. La preparación de estos sustratos fue limpieza en acetona y posteriormente alcohol en ultrasonido. Antes de cada depósito, se calentó la cámara a ~350°C por un tiempo aproximado de 30 minutos en alto vacío, esto con la finalidad de remover contaminantes y gases adsorbidos en la superficie a depositar. La serie de depósitos en forma de películas delgadas consistió de dos etapas, ordenadas cronológicamente y mencionadas en los siguientes puntos: a)depósitos Mo-N utilizando nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>) como gas reactivo; b)depósitos de Mo-N-C utilizando nitrógeno molecular y metano (CH<sub>4</sub>) como gases reactivos.

### 2.2.5- Depósitos de Mo<sub>x</sub>N.

En una primera serie de experimentos, se mantuvo constante el flujo de Ar a 6 sccm, y la distancia blanco-sustrato se estableció en 10 cm. Se varió el flujo de N<sub>2</sub> desde 0.5 hasta 10 sccm en aumentos variables con el fin de obtener distintos contenidos atómicos de N en el Mo. Se realizaron depósitos a 3 distintas temperaturas de sustrato (ambiente, 250°C y 350°C) y se estableció la potencia DC para la erosión iónica en 100 W. La tabla 3 muestra la equivalencia de esta variación de flujos con sus respectivas presiones parciales.

**Tabla 3.-Flujos ( $\emptyset$ ) y presiones de los gases inerte (Ar) y reactivo (N<sub>2</sub>) para la primer serie de experimentos Mo<sub>x</sub>N. P<sub>med</sub> se refiere a la lectura tomada del medidor.**

$\emptyset_{Ar}$ [sccm]	P <sub>Ar</sub> [mTorr]	$\emptyset_{N_2}$ [sccm]	P <sub>N<sub>2</sub></sub> [mTorr]	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (%)	P <sub>med</sub> [mTorr]
6.00	15.82	0.50	0.20	1.25	16.02
6.00	15.82	1.00	1.70	9.70	17.52
6.00	15.82	2.00	2.70	14.58	18.52
6.00	15.82	3.00	4.20	20.98	20.02
6.00	15.82	4.00	6.58	29.38	22.40
6.00	15.82	5.00	7.48	32.10	23.30
6.00	15.82	6.00	11.82	42.76	27.64
6.00	15.82	8.00	12.76	44.65	28.58
6.00	15.82	10.00	16.19	50.58	32.01

Para una segunda serie de experimentos, se estableció una presión de trabajo alrededor de 5 mTorr y la distancia blanco-sustrato en 5 cm. Se varió la presión parcial de nitrógeno (PN<sub>2</sub>%) desde 10% en aumentos variables hasta 60%. La temperatura de sustrato se mantuvo ~350°C y la potencia de suministro al cátodo se mantuvo en 100 W. La tabla 4 presenta los valores de las presiones de los gases suministrados en esta serie.

**Tabla 4.- Presiones de los gases inerte (Ar) y reactivo (N<sub>2</sub>) para la segunda serie de experimentos Mo<sub>x</sub>N. P<sub>med</sub> se refiere a la lectura tomada del medidor.**

$\emptyset_{Ar}$ [sccm]	P <sub>Ar</sub> [mTorr]	$\emptyset_{N_2}$ [sccm]	P <sub>N<sub>2</sub></sub> [mTorr]	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (%)	P <sub>med</sub> [mTorr]
1.5	3.5	0.6	0.4	10	4
1.5	3.5	0.7	0.64	15	4.25
1.5	3.5	0.8	0.9	20	4.5
1.5	3.5	0.9	1.5	30	5
1.5	3.5	1.0	1.85	35	5.25
1.5	3.5	1.5	2.2	40	5.5
1.5	3.5	2.5	3.9	60	6.5

### 2.2.6- Depósitos de MoC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>.

En una primera serie de experimentos, se estableció y mantuvo constante la presión de Ar a 12 mTorr. Se estableció la presión de trabajo (presión total, P<sub>tot</sub>) en 30 mTorr y la distancia blanco-sustrato en 10 cm. Con el fin de ampliar los datos de composición, se mantuvo constante la suma de presiones parciales P<sub>N<sub>2</sub></sub>+P<sub>CH<sub>4</sub></sub> en 18 mTorr. Así, el 40 % de la presión es debida al Ar y el 60% a los gases reactivos. Se mantuvo constante la temperatura de sustrato en ~350 °C y la potencia DC suministrada para la erosión iónica en 100 W. El tiempo de depósito fue de 1 hora para todos los experimentos. La figura 10 y la tabla 5 resumen la información para esta serie de depósitos.

Posteriormente, se llevó a cabo una segunda serie de depósitos para el MoN<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>, a una d<sub>st</sub> de 5 cm y se fijó la P<sub>tot</sub> en 5 mTorr. Se utilizó una presión relativa de gases reactivos combinados al 30% (1.5 mTorr), por lo tanto la presión de Ar se mantuvo constante en 3.5 mTorr. La temperatura de sustrato, potencia de suministro y el tiempo de depósito se establecieron de igual manera que la primera serie de depósitos. La figura 11 presenta la variación de presiones de la segunda serie de depósitos y la tabla 6 resume la información de la mezcla de gases.

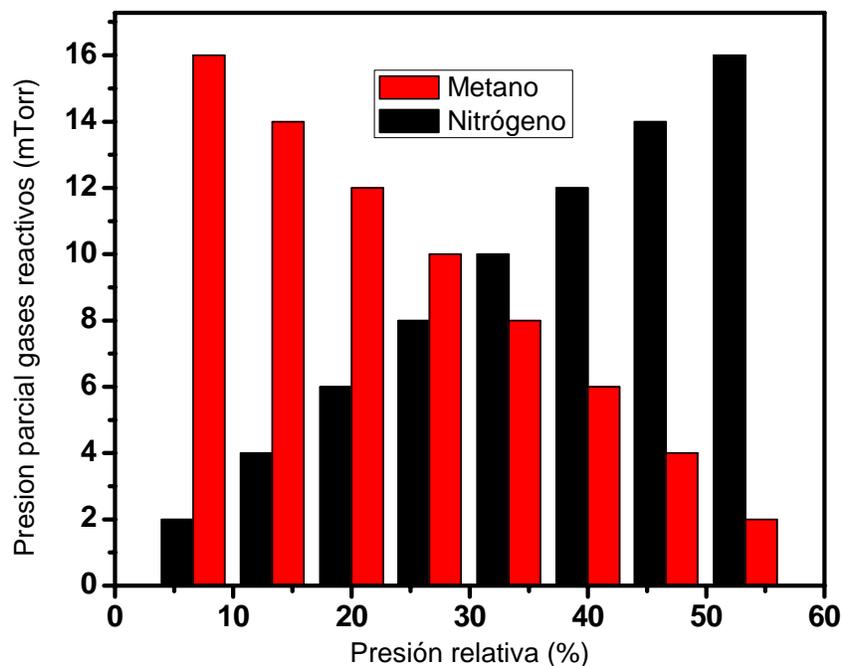


Fig. 10.- Procedimiento de la primera serie de experimentos  $\text{MoN}_x\text{C}_{1-x}$  con presión de trabajo de 30 mTorr, distancia blanco-sustrato de 10 cm y gases reactivos al 60 %.

Tabla 5.- Flujos ( $\phi$ ) y presiones de los gases reactivos ( $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$ ) a presión constante de Ar de 12 mTorr durante la erosión para la primera serie de experimentos  $\text{MoN}_x\text{C}_{1-x}$

$\phi_{\text{Ar}}$ [sccm]	$P_{\text{Ar}}$ [mTorr]	$\phi_{\text{N}_2}$ [sccm]	$P_{\text{N}_2}$ [mTorr]	$P_{\text{CH}_4}$ [mTorr]	$P_{\text{Ar}}$ (%)	$P_{\text{N}_2}$ (%)	$P_{\text{CH}_4}$ (%)
5.6	12	8.06	16	2	40	53	7
5.54	12	6.78	14	4	40	47	13
5.43	12	5.68	12	6	40	40	20
5.56	12	4.93	10	8	40	33	27
5.22	12	3.48	8	10	40	27	33
5.56	12	2.54	6	12	40	20	40
5.6	12	1.56	4	14	40	13	47
5.48	12	0.76	2	16	40	7	53

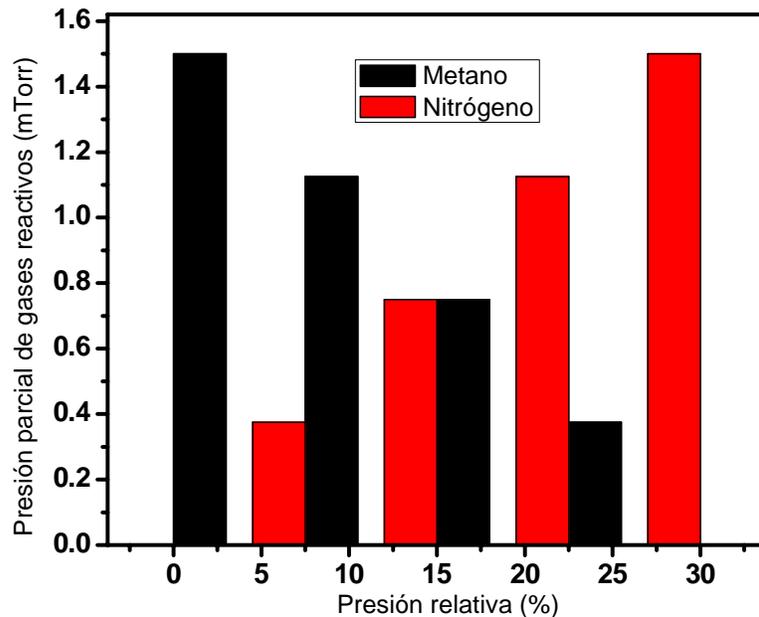


Fig. 11.-Procedimiento de la segunda serie de experimentos  $\text{MoN}_x\text{C}_{1-x}$  con presión de trabajo de 5 mTorr, distancia blanco-sustrato de 5 cm y gases reactivos al 30%.

Tabla 6.- Presiones de los gases reactivos ( $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$ ) a presión constante de Ar de 3.5 mTorr durante la erosión para la segunda serie de experimentos  $\text{MoN}_x\text{C}_{1-x}$

$\phi_{\text{Ar}}$ [sccm]	$P_{\text{Ar}}$ [mTorr]	$\phi_{\text{N}_2}$ [sccm]	$P_{\text{N}_2}$ [mTorr]	$P_{\text{CH}_4}$ [mTorr]	$P_{\text{Ar}}$ (%)	$P_{\text{N}_2}$ (%)	$P_{\text{CH}_4}$ (%)
1.5	3.5	0	0	1.5	70	0	30
1.5	3.5	0.5	0.37	1.12	70	7.5	22.5
1.5	3.5	0.7	0.75	0.75	70	15	15
1.5	3.5	0.8	1.12	0.37	70	22.5	7.5
1.5	3.5	0.9	1.5	0	70	30	0

## 2.3.- CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

### 2.3.1- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La técnica XPS, junto con AES, es en la actualidad una de las herramientas más importantes del análisis de superficies. Con esta técnica y el desarrollo de la tecnología del ultra alto vacío (UHV) se obtiene información química como es la estequiometría (proporción atómica de especies), estado de enlace de los átomos, reconocimiento de especies moleculares, estados de oxidación de especies atómicas, solo por mencionar las utilidades más comunes. En películas delgadas resulta útil en el análisis cualitativo y cuantitativo de las especies presentes en un "volumen" representativo de la superficie bajo estudio; y es superficial ya que el recorrido medio libre sin colisión inelástica de los electrones (esto es, no se pierde energía en unas cuantas monocapas por colisiones inelásticas de los electrones) en el sólido es del orden de algunos nanómetros. La técnica XPS se basa en el principio físico del efecto fotoeléctrico.<sup>[39]</sup> Se utiliza una fuente de rayos-X cuyo haz tiene un área de impacto de algunos micrómetros. La ecuación básica del fenómeno es:

$$E_k = h\nu - EB_i - \phi \quad [2.6]$$

Es decir, la energía cinética  $E_k$  que gana un electrón expulsado de un nivel interno de un átomo cercano a la superficie es igual a la energía de este haz radiante, dada por el producto  $h\nu$  (energía de una onda, proporcional a su frecuencia) menos la energía necesaria para mantener al electrón unido químicamente a su átomo, dada por la energía de amarre del electrón ubicado en el subnivel atómico  $i$ -ésimo ( $EB_i$ ) menos la función trabajo ( $\phi$ ) de la muestra (energía necesaria para expulsar al electrón al nivel de vacío a partir del nivel de Fermi). Esquemáticamente este fenómeno se explica con la figura 4.

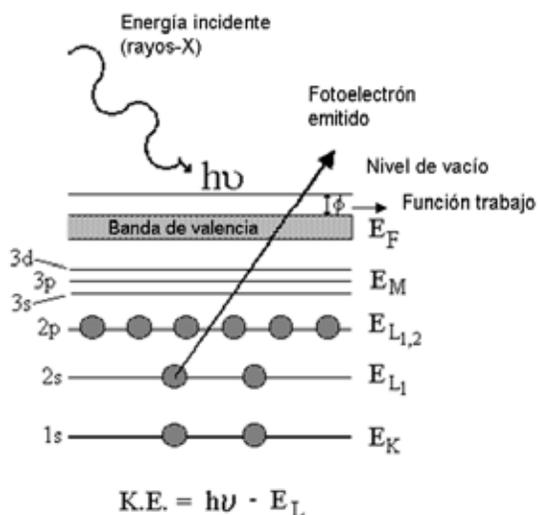


Fig. 12.- Esquema ilustrativo del proceso de fotoionización. Se muestra la expulsión de un electrón en el estado energético 2S hacia el nivel del vacío con la radiación de la onda.

Reorganizando la ecuación [2.6], dejándola en términos de  $EB_i$ :

$$EB_i = h\nu - E_k - \phi \quad [2.7]$$

Si el proceso se lleva a cabo, se dice que ocurre la foto-emisión. Aunque los niveles de energía del átomo están cuantizados, en realidad no se requieren cantidades discretas de energía para efectuar la foto-emisión del  $i$ -ésimo nivel energético si se toma en cuenta la ecuación 2.7.

El fotón de rayos-X es producido por el bombardeo de electrones energéticos (alrededor de 15 KeV) sobre un ánodo metálico de Al o Mg, consiguiendo energías de emisión de 1253.6 y 1486.6 eV respectivamente. La figura 5 muestra el esquema básico de un instrumento XPS.

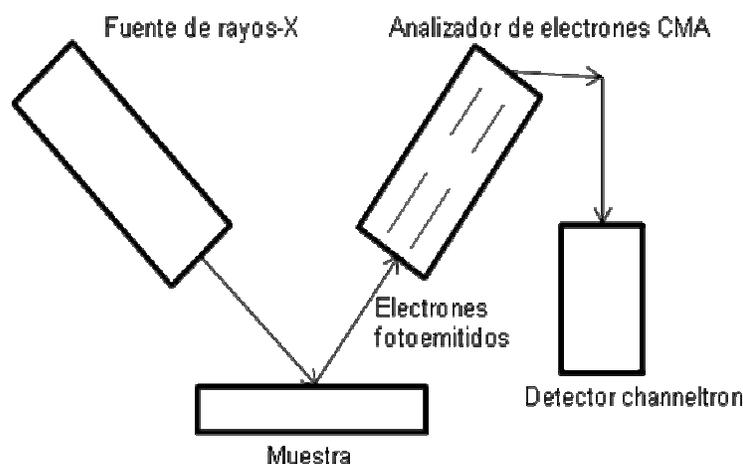


Fig. 13.-Esquema que muestra los elementos básicos de un sistema XPS.

En el espectro XPS, se grafica la energía de enlace de los electrones fotoemitidos contra intensidad de dichos fotoelectrones. El analizador tipo CMA (*Cylindrical Mirror Analyzer*, en inglés), constituido de un par de cilindros concéntricos, se encarga de discriminar o seleccionar aquellos fotoelectrones que posean la energía cinética que se deseé en ese instante. Así, se barre un intervalo deseado de energía colectando electrones como conteos. A la par de esta discriminación, se registran el número de conteos en el detector (*Channeltron*), medido por la corriente electrónica a la entrada de éste elemento. El *Channeltron* es un dispositivo electrónico que cuenta con un multiplicador que amplifica la corriente varias veces dando una interpretación más reproducida de los electrones secundarios captados de la muestra.

En este trabajo fue utilizado un equipo marca Riber LDM-32 con el analizador de electrones marca CAMECA modelo MAC-3, se utilizó una corriente de emisión de rayos X de 12 kV dando 30 mA de corriente de la fuente primaria. Se barrió desde 100 eV hasta 600 eV en pasos de 0.5 eV, siendo éste intervalo de energía donde se encuentra la información útil de los experimentos realizados.

### 2.3.2.-Espectroscopía de electrones Auger (AES).

Al igual que la espectroscopía XPS, AES es una técnica de análisis de superficie, limitada por el camino libre de los electrones extraídos de la muestra. La diferencia esencial radica en el proceso físico de emisión del electrón. Este fenómeno fue observado independiente por los científicos Meitner y Auger.<sup>[40]</sup> Cuando un electrón es arrancado de una de las capas internas de un átomo, dejando una vacante o hueco, un electrón de un nivel de energía externo puede ocupar esta vacancia, resultando en un exceso de energía. Este exceso de energía es frecuentemente liberado por la emisión de un fotón (*fluorescencia de rayos x*), aunque también puede ser transferida a otro electrón, siendo emitido por el mismo átomo. El electrón emitido se conoce como electrón Auger y su energía corresponde a la diferencia entre la energía de la transición electrónica primaria y la energía de ionización para la capa del cual éste electrón Auger fue emitido. Los niveles electrónicos dependen del tipo y del ambiente químico del átomo. En una primera aproximación, la ecuación se escribe:

$$E_{KL_1L_2,3} = E_k - (E_{L_1} - E_{L_2,3}) \quad [2.8]$$

La transición Auger esta caracterizada por:

- 1) La localización de un hueco inicial
- 2) La localización de dos huecos finales.
- 3) La expulsión de un electrón de un nivel intermedio o interno (electrón Auger).

En cuanto a la nomenclatura,  $E_k$ ,  $E_{L_1}$  y  $E_{L_2,3}$  corresponden a las transiciones de nivel interno y transiciones intermedias involucradas en el proceso antes del nivel de vacío, respectivamente. La figura 14 muestra una transición Auger  $KL_1L_2$ . El primer electrón fue removido de la capa K. Un electrón  $L_2$  baja a ocupar la vacante y el exceso de energía es trasferido a un segundo electrón  $L_1$ , el cual es emitido del átomo. Este electrón es el registrado en el espectro Auger de la muestra llevando a cabo el mismo discernimiento en energía mencionado en la técnica XPS.

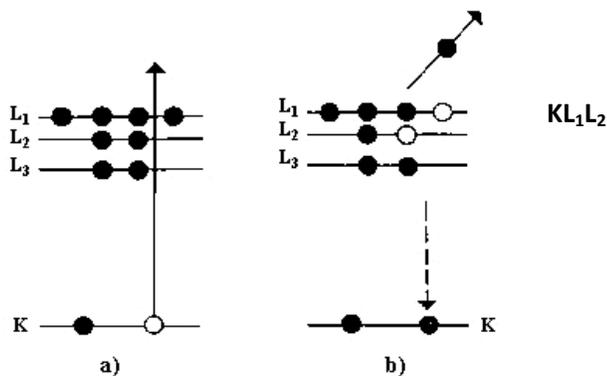


Fig. 14.- Transición  $KL_1L_2$  y emisión de un electrón Auger.

Para el análisis AES, se utiliza un cañón de electrones para irradiar la muestra con una energía del orden de unos cuantos kilovolts. Dos tipos de emisores termiónicos se utilizan en la actualidad para generar los electrones de la fuente: Tungsteno (W) y hexaboruro de lantano (LaB<sub>6</sub>). Estos dos materiales son capaces de emitir la mayor cantidad de electrones por unidad de área por ángulo sólido de algunos materiales prácticos probados. La instrumentación AES es básicamente la misma que la mostrada en la figura 13, cambiando el tipo de fuente de excitación. En ambos espectros, los dos fenómenos (XPS y AES) pueden ocurrir. Para ambos casos, es posible detectar transiciones Auger o XPS, es por eso que ambas técnicas se pueden considerar complementarias.

Para determinar la concentración atómica del compuesto depositado, se toma como referencia la sensibilidad de algún elemento, en este caso (Mo) para energías del haz primario de electrones de 3 KeV. En este método se mide la intensidad de la transición principal del elemento, que es proporcional a la altura de pico a pico en el modo derivado:

$$\frac{d[E * N(E)]}{dE} \quad [2.9]$$

ó al área del pico en el modo directo E\*N (E). Esto se hace para cada uno de los elementos de la muestra. La concentración atómica C<sub>x</sub>, para un elemento se calcula entonces por medio de:

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}} \quad [2.10]$$

donde *i* varía sobre todos los elementos de la muestra, *I<sub>x</sub>* es la intensidad del elemento *x* en la muestra y *S<sub>x</sub>* es la sensibilidad del elemento *x*. La suma se efectúa sobre todos los elementos presentes y la concentración C<sub>x</sub> se expresa en porcentaje o fracción atómica. Este es el procedimiento estándar para el cálculo de concentraciones y por ende se procedió según éste método para cuantificar después de remover los componentes advenedizos. Sin embargo, los errores de cuantificación atómica introducidos por la remoción son notables, por lo tanto, es correcto considera al análisis AES semi-cuantitativo. Los resultados son válidos para comparaciones relativas siempre y cuando en el método se consideren los mismos factores de sensibilidad entre las distintas capas. En nuestro caso, se tomaron factores de sensibilidad para el C, N y O relativos al Mo. Con el fin de eliminar efectos negativos en la reproducibilidad, se procedió con el análisis de Maoujoud y colaboradores <sup>[41]</sup> para el cálculo de los factores de sensibilidad. Dicho enfoque permite minimizar los efectos de la matriz cristalina y problemas de reimplantación de átomos ligeros, la densidad atómica, la longitud de atenuación electrónica <sup>[42]</sup> y el factor de retrodispersión.

Con la aplicación de la formula: <sup>[43]</sup>

$$S_{A/B} = \frac{\gamma_A \lambda_A \sigma_A (1 + r_A)}{\gamma_B \lambda_B \sigma_B (1 + r_B)} \quad [2.11]$$

se obtiene el factor de sensibilidad relativo de un elemento a otro, donde  $\gamma$  es la probabilidad de la transición Auger,  $\lambda$  es la profundidad de atenuación del electrón,  $\sigma$  la sección eficaz de ionización de la transición electrónica del elemento y  $r$  es el factor de retrodispersión. Utilizando estos parámetros, Moujoud y colaboradores determinaron los factores de sensibilidad relativos al molibdeno para el carbono, nitrógeno y oxígeno en 1.66, 0.85 y 1.48 y utilizando  $E_{Ar^+}=2$  KeV como la energía de aceleración del haz de  $Ar^+$  usado para la remoción de átomos advenedizos.

Para calcular la concentración elemental se usó: <sup>[41]</sup>

$$\% C_i = \frac{h_i / S_{i/Mo}}{(\sum_{i=1}^n h_i / S_{Mo}) + h_{Mo}} \times 100 \quad [2.12]$$

donde todos los elementos se refieren al factor de sensibilidad del molibdeno ( $S_{i/Mo}$ ).

### 2.3.3.-Difracción de rayos-X (XRD).

Con el fin de estudiar la estructura cristalina de los materiales sólidos, se ha desarrollado en el último siglo la técnica de difracción de rayos-X. Este análisis tiene por objetivo descubrir el arreglo periódico de los átomos, así como parámetros espaciales del mismo. Más recientemente se ha utilizado para la estimación de esfuerzos residuales <sup>[44]</sup> de películas delgadas por XRD en ángulo rasante. <sup>[45]</sup> XRD tiene su explicación en el fenómeno físico conocido como ley de Bragg o difracción de Bragg que le valió al científico del mismo apellido el premio Nobel en 1915. Cuando un haz de partículas (fotones, electrones, neutrones) con una frecuencia de onda característica interactúa con la red cristalina, se produce la dispersión de esta misma en distintas direcciones acompañado de una diferencia en la fase (figura 15).

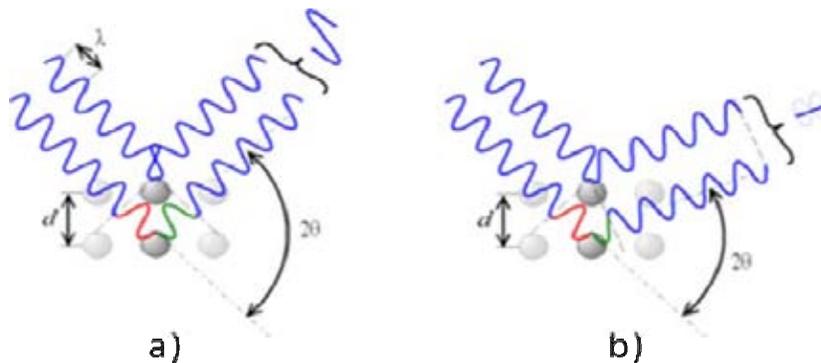


Fig. 15.- Interferencia de la onda incidente que produce una onda difractando: a) en fase b) en contrafase.

Existe una condición en la que la dispersión de la onda produce interferencia constructiva (figura 1a) con la radiación incidente y se cumple que:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad [2.13]$$

que es conocida como ley de Bragg. En la ecuación 2.13,  $\lambda$  es la longitud de la onda incidente,  $d_{hkl}$  la distancia entre planos atómicos paralelos con índices de Miller  $h$ ,  $k$  y  $l$  y  $\theta$  el ángulo de incidencia que cuando se iguala al ángulo de difracción (ángulo de Bragg,  $\theta_B$ ) esta ley se cumple. Dicho de otra forma, la diferencia de caminos del recorrido de la onda en la porción  $d \sin \theta$  (2 veces, figura 16) será un múltiplo entero de longitud de la onda incidente y formará la condición de interferencia constructiva.

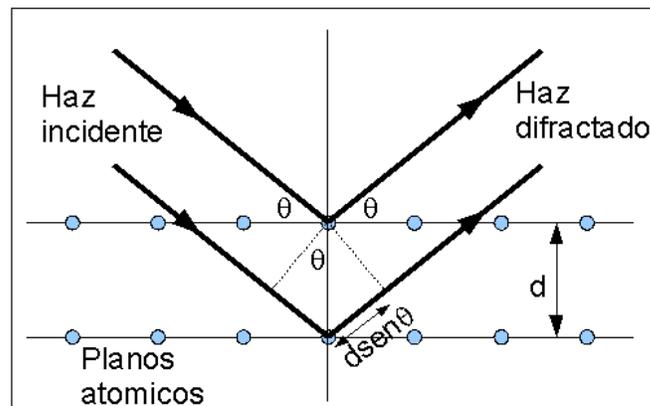


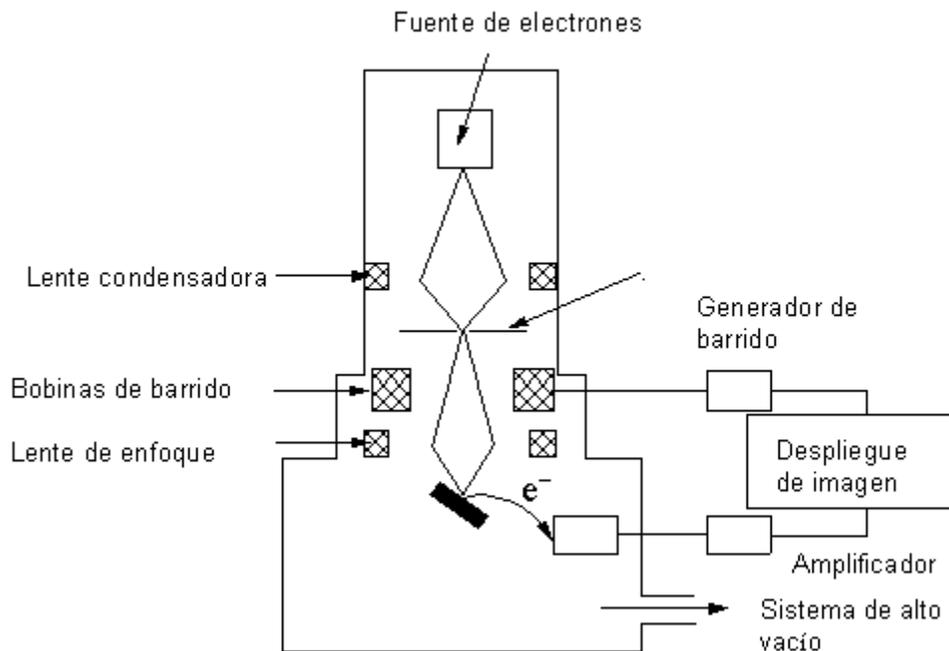
Fig. 16.-Esquema de difracción de rayos-X en el sólido.

Este principio, aunado a los trabajos de Von Laue en la interacción de ondas de longitud extremadamente corta en sólidos, dio lugar a la creación de múltiples variantes prácticas de difracción de rayos-X. La más utilizada es la configuración Bragg-Brentano, utilizada típicamente en polvos y utilizada también en éste trabajo por la alta probabilidad de difracción de la múltiple orientación de los planos de una película delgada policristalina. Se ha utilizado un difractor Phillips X'PERT con emisión de onda  $K_{Cu-\alpha}$  con  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ .

## 2.4.-ANÁLISIS MICRO-NANO-ESTRUCTURAL

### 2.4.1.-Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía SEM (por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*), está limitada a unas décimas de micrómetro y es utilizada tanto en observaciones topográficas como en análisis seccionales en la observación de patrones de crecimiento de películas delgadas. Su funcionamiento consiste primeramente en la incidencia de electrones producidos por un filamento. Posteriormente se lleva a la interacción de estos electrones acelerados hacia la muestra enfocados y condensados por lentes electromagnéticas (objetivos) formando una sonda. Más cerca de la muestra, unas bobinas desvían la sonda en la región de observación y realizan el barrido del área rectangular en la muestra. El proceso completo se retroalimenta pasando por un amplificador y después una pantalla tipo CRT ó tubo de rayos catódicos. Se cierra el lazo con el generador de barrido. Esta observación se efectúa en ambiente de alto vacío ( $10^{-6}$  Torr o mejor), puesto que se trabaja con partículas (electrones) que no deben tener interacciones en su recorrido de detección. La figura 17 muestra los elementos de este microscopio.



**Fig. 17.-Elementos de un microscopio electrónico de barrido.**

La interacción de los electrones incidentes a la muestra producen varios efectos: La mencionada dispersión de electrones secundarios de baja energía (0-20 eV) que son colectados por un detector llevándolo a un tubo de rayos catódicos, formando la imagen. Otro efecto es la emisión radiante

característica de la muestra en longitud de onda dentro del intervalo de los rayos-X, pudiendo de esta manera extraer información útil acerca del carácter composicional de la muestra. Este análisis es conocido como dispersión energética de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés). Otros efectos producidos de la interacción son la emisión de luz (cátodo luminiscencia), emisión de electrones retrodispersados, y emisión de fondo de rayos X (*bremstrahlung*). En este trabajo, se realizaron observaciones a los materiales producidos con un microscopio marca JEOL-JSM-5300, operado a 15 KeV, produciendo micrografías con aumentos a 10000 X y 5000 X, a escalas de 1 y 2  $\mu\text{m}$ .

### 2.4.2.-Microscopía de fuerza atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica es una de las herramientas más nuevas en la investigación de materiales y nanotecnología constituyendo una revolución en la ciencia. Fue inventado por Binnig, Quate y Gerber en 1986. <sup>[46], [47]</sup> Este instrumento, con capacidad de resolución atómica, consiste en la interacción de una punta extremadamente aguda muy cerca de la muestra. La fuerza entre la punta y la muestra ( $F_{ts}$ ) causada por el potencial ( $V_{ts}$ ) en la dirección  $z$  está dada por:

$$F_{ts} = \partial V_{ts} / \partial z \quad [2.14]$$

La fuerza (o fuerzas) que constituyen la mecánica punta-muestra, actúan en diferentes intervalos de altura dependiendo su naturaleza; Fuerzas electrostáticas de largo alcance (van der Waals<sup>[48]</sup>, electrostáticas<sup>[49]</sup> y magnéticas) están cerca de los 100 nm y fuerzas químicas<sup>[50]</sup> de corto alcance que se manifiestan en fracciones de nm. Las fuerzas de largo alcance alcanzan valores próximos a los 10 nN.

El instrumento consta de una punta montada sobre una pequeña ménsula, con un radio de curvatura de alrededor de 10 a 20 nm, capaz de soportar las deflexiones mecánicas originadas por la topografía de la muestra. Un láser que irradia a la ménsula funciona de manera que un fotodiodo registra las deflexiones debidas a la topografía. La figura 18 muestra el esquema básico del AFM.

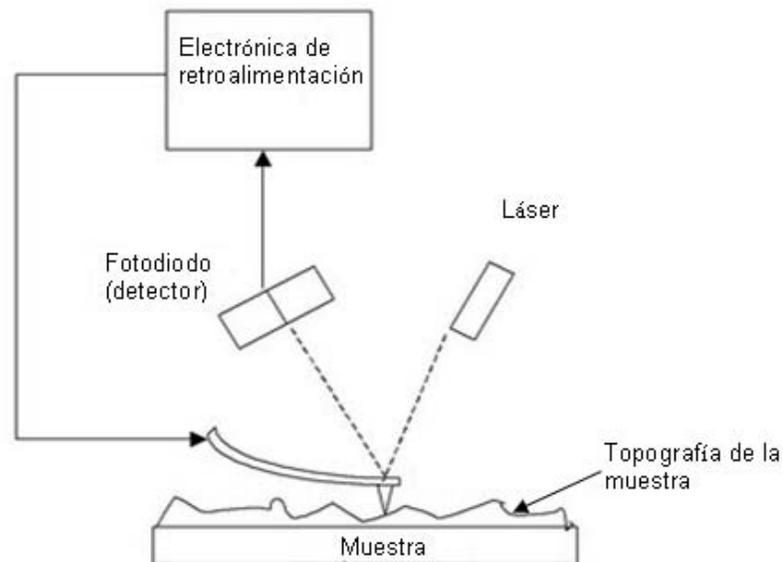


Fig. 18.- Elementos básicos del AFM.

El área barrida en la muestra va desde un poco más de 100  $\mu\text{m}$  hasta imágenes de alta resolución de pocos nanómetros. Para ser posible este fino control, utiliza cristales piezoeléctricos en las direcciones  $x$ ,  $y$ , y servomotores de pasos ultra finos para los movimientos de la muestra en la dirección  $z$ .

El AFM puede operar en distintas opciones de funcionamiento: modo oscilante (*tapping*, conocido en vocablo inglés) o dinámico, modo de contacto o cuasi-estático. En el modo oscilante, un basculante o ménsula oscila deliberadamente a una frecuencia característica. Cuando se acerca la punta a la muestra, ocurren interacciones elásticas e inelásticas que causan un cambio en la amplitud y la fase (relativa a una señal de referencia) de la ménsula. Estos cambios se utilizan como la señal de retroalimentación. En la modalidad cuasi-estática, la fuerza produce una deflexión  $q$  a la ménsula, donde  $q=F_{ts}/k$ ;  $F_{ts}$  es la fuerza entre la punta y la muestra y  $k$  la constante de rigidez de la ménsula. En esta modalidad, la ménsula debe ser más “elástica” que los enlaces químicos entre el volumen de átomos de la punta y la muestra. Las fuerzas interatómicas en sólidos rondan entre los 10-100 Newtons por metro, por lo tanto los valores típicos de  $k$  en el modo estático rondan entre 0.01-5 Newtons por metro. En el modo estático, la interpretación física de la imagen AFM es muy simple: La imagen es un barrido en el eje  $x$  y el eje  $y$ , con constante  $F_{ts}$  dando contraste tridimensional en eje  $z$  por la rugosidad propia de la muestra.

Para este trabajo, se utilizó un AFM modelo Nanoscope™ de Veeco™ en modo contacto; Se tomaron barridos sobre las muestras depositadas a escalas de 2  $\mu\text{m}$  y 750 nm. Además, el programa de cómputo de este equipo es capaz de realizar estadísticas para el tamaño de grano, que fue aprovechado para obtener esta medición para algunas muestras características.

## 2.5.-CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

### 2.5.1.-Nanoindentación.

Es una prueba utilizada en recubrimientos desde pocos micrómetros hasta cientos de nanómetros de espesor útil para estimar propiedades tales como módulo elástico y dureza. Es la sucesión o evolución de los ensayos mecánicos Mohs (1822), Brinell (1900), Knoop <sup>[51]</sup> (1939), Rockwell y más parecido a la indentación Vickers. <sup>[52]</sup> Este último, es el ensayo ingenieril que utiliza una punta de forma piramidal de base cuadrada y efectúa una marca o indentación en los materiales y en chapas de hasta aproximadamente 2 mm de espesor, con cargas de milinewtons y penetraciones de micrómetros. Puesto que en escalas de micrómetros, la relajación plástica de un material es despreciable, en la escala nanométrica la relajación plástica es muy considerable (superior al 40%), cuando se aplican cargas del orden de micronewtons. Para eliminar estos efectos, se han formulado teorías tales como la teoría de la cavidad <sup>[53]</sup> donde se relaciona la geometría conocida de una punta así como sus propiedades mecánicas con un material. En esta teoría no se hace uso de relaciones básicas utilizadas en las técnicas precedentes y toma en cuenta la relajación plástica, considerable a esta escala. Alrededor de este principio se basa la nanoindentación.

El ensayo de nanoindentación consiste en la aplicación de una carga seguida de una descarga, existiendo procesos intermedios alternativos entre estos dos procesos. La información de mayor utilidad se extrae de la pendiente de rigidez de contacto durante el proceso de descarga, definida por  $S = dP/dh$ , cuya interpretación física permite calcular el módulo de elasticidad con la profundidad de penetración de la punta, denominada profundidad de contacto  $h_c$  (figura 19).

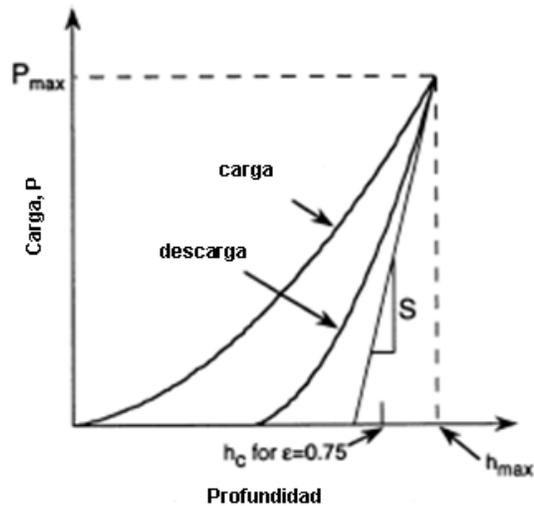


Fig. 19.- Curva de carga-descarga típica mostrando los parámetros importantes de la nanoindentación.

Oliver y Pharr <sup>[54]</sup> calcularon para un indentador de diamante tipo Berkovich, <sup>[55]</sup> una punta de 3 aristas con ángulos a  $130.6^\circ$ . El área de contacto dada por su geometría característica es (figura 20):

$$A = 3\sqrt{3} h_c^2 \tan^2 65.3 = 24.5 h_c^2 \quad [2.15]$$

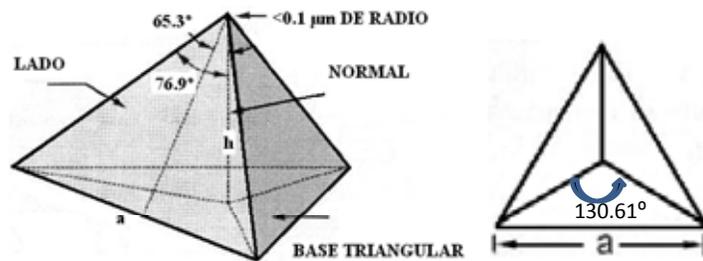


Fig. 20.- Geometría de la punta del indentador tipo Berkovich.

El módulo efectivo  $E_r$  es decir, una corrección del módulo de elasticidad <sup>[56]</sup> está dado como:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad [2.16]$$

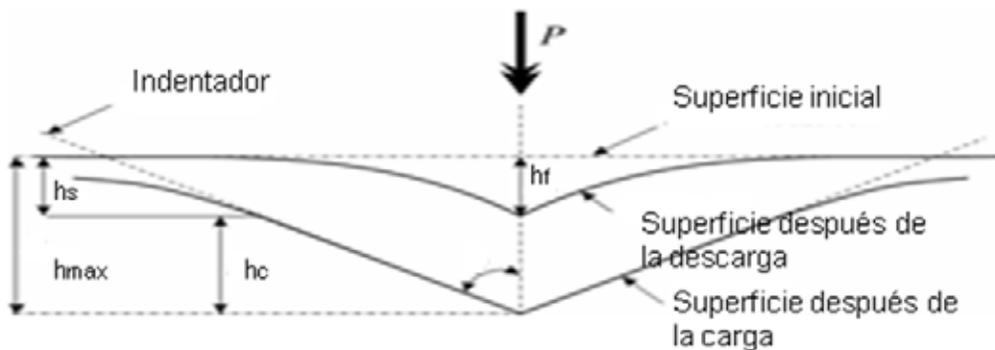
La corrección al módulo de elasticidad involucra las constantes elásticas de los dos materiales del contacto (muestra y punta). Esta corrección está dada por la siguiente relación:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad [2.17]$$

donde  $E_i$  y  $\nu_i$  son las constantes elásticas del diamante (modulo elástico,  $E_i = 1141$  GPa y razón de Poisson,  $\nu_i = 0,07$  <sup>[57]</sup>),  $E$  y  $\nu$  corresponderían a las constantes elásticas del material en estudio. La dureza de la indentación  $H$ , definida como la presión media de contacto, se calcula a partir de la denominada función de área de la punta de diamante  $A(h_c)$  como:

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad [2.18]$$

Donde  $P_{max}$  y  $h_c$  se obtienen del análisis geométrico de la huella dejada en el proceso carga-descarga (figura 21).



**Fig. 21.-** Parámetros relevantes en la estimación de dureza y módulo de elasticidad en el proceso carga y descarga siguiendo el análisis de Oliver y Pharr.

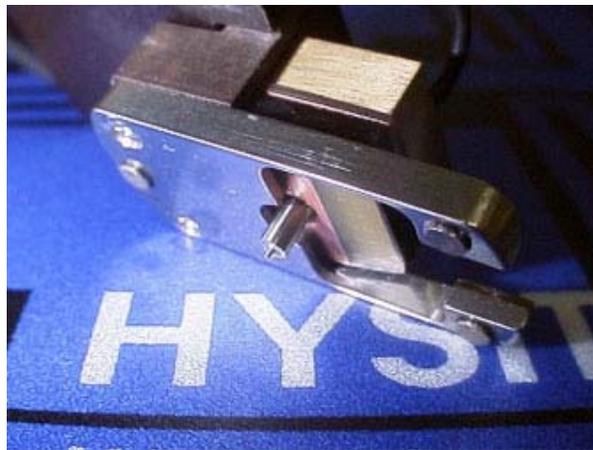
De la figura 21, observa que  $h_c$  es la altura residual después de la deformación plástica del material. Se obtiene de la siguiente relación:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad [2.19]$$

donde  $\varepsilon$  es un parámetro que depende de la punta de Berkovich. Recordando que  $h_c$  es el valor necesario para determinar la función de área de la punta  $A(h_c)$ , se puede ajustar con un polinomio que tiene la forma:

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{\frac{5}{2}} + C_3 h_c^{\frac{7}{2}} + C_4 h_c^{\frac{9}{2}} + C_5 h_c^{\frac{11}{2}} \quad [2.20]$$

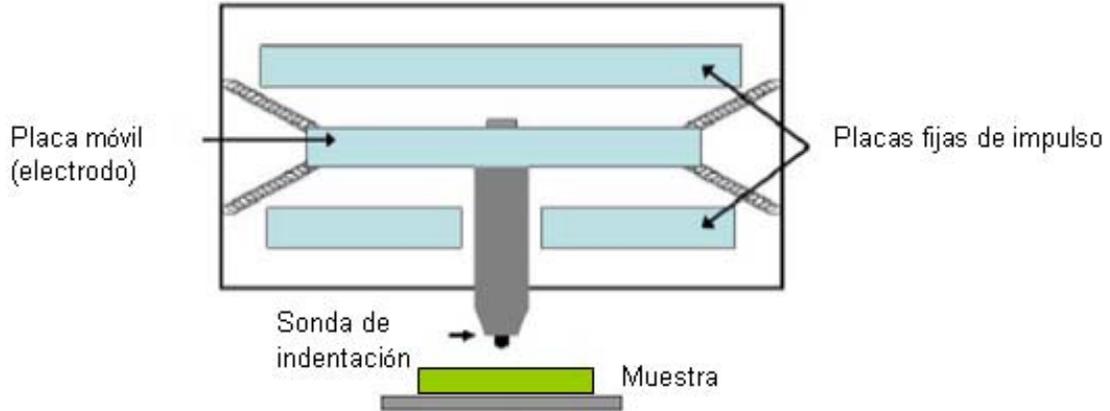
Notar que la forma de la ecuación 2.20 es similar a la de la ecuación 2.15, solo que en ésta se lleva a cabo un ajuste matemático a partir del segundo término del polinomio. Este ajuste es necesario para la correcta estimación de las propiedades mecánicas porque involucra el área de contacto de una punta con geometría “corregida” por achatamiento de la misma debida al constante uso. El anterior análisis, conocido como tema de mecánica de contacto, es ampliamente utilizado actualmente y es en el que basa su operación el instrumento de medición (figura 22) que se utilizó en este trabajo.



**Fig. 22.- Transductor Triboscope™ incorporado a la punta de diamante (Hysitron Inc.)**

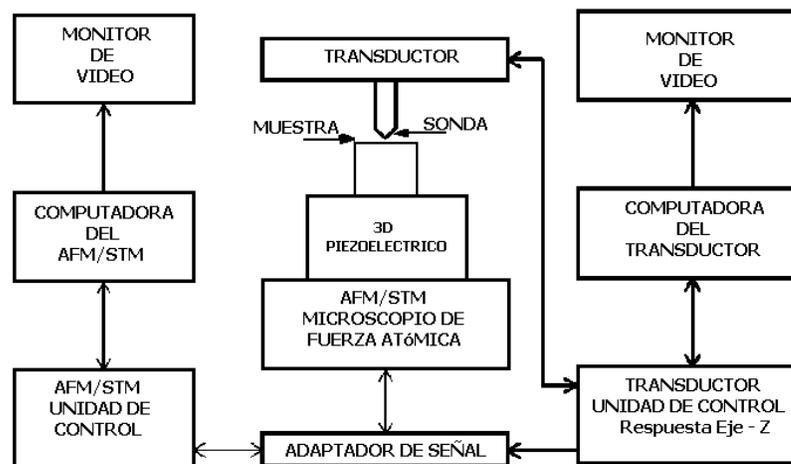
El AFM está acoplado a un aditamento especial que realiza las indentaciones. El instrumento mostrado en la figura 22 es el transductor que se incorpora al AFM (Triboscope™). El transductor está formado de 3 placas paralelamente acomodadas (figura 23) de manera que el cambio capacitivo entre

estas debido a la variación de un voltaje aplicado en la placa central crea un movimiento en la dirección z.



**Fig. 23.- Constitución interna del transductor de nanoindentación (Triboscope®)**

Un diagrama de bloques de todo el proceso de nanoindentación llevado a cabo para este trabajo se muestra en la figura 24. El transductor mide un pequeño voltaje entre las placas internas en función de su separación. Posteriormente, una interfase electrónica envía las señales pertinentes a ambas unidades de control (de imagen y del transductor) que son procesadas por equipos de cómputo individuales. Al final, se despliega la información de los dos programas de control en cada monitor.



**Fig. 24.- Diagrama de bloques del conjunto AFM-Transductor**

## 2.6.-SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

### 2.6.1.-Cálculos *ab-initio*.

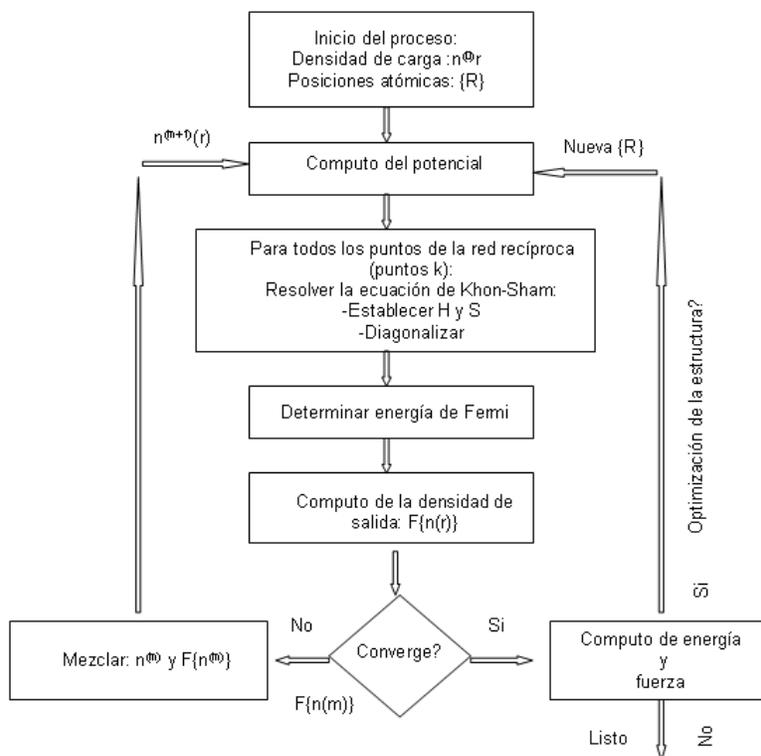
Como una herramienta adicional, se efectuaron cálculos de primeros principios (conocidos del latín como *ab-initio*) de las probables estructuras cristalinas que deberían adquirir los materiales procesados en los experimentos. Este intento es en afán de intuir sus propiedades intrínsecas (módulo de bulto, volumen de celda y parámetros de red) dentro del entorno de la física teórica.

En la actualidad, es posible predecir propiedades físicas de materiales con cálculos computacionales con cierta certidumbre; Por ejemplo, la dinámica de adsorción molecular de gases en superficies ideales,<sup>[58]</sup> el estudio de la estructura electrónica y estimación del ancho de brecha prohibida de semiconductores con la incorporación de dopantes,<sup>[59]</sup> entre otras investigaciones. Sin entrar en la matemática concerniente (por no ser el objetivo principal de esta tesis), la idea general de estos cálculos es utilizar operaciones mecánico-cuánticas de sistemas de  $N$  partículas buscando encontrar una solución auto-consistente. De esta manera se trata virtualmente de simular su entorno energético de mayor estabilidad. Uno de los formalismos más utilizados es la teoría funcional de la densidad (DFT), desarrollada en 1964 por Hohenberg y Kohn,<sup>[60]</sup> en donde se establecen dos postulados: El primero propone que la energía de un sistema de muchos electrones en presencia de un potencial externo es un funcional único de la carga electrónica. El segundo postulado menciona que existe un funcional único  $E(\rho)$  que toma su valor mínimo para la densidad de carga electrónica verdadera  $\rho(r)$ , de entre todas las densidades de carga correspondientes al sistema de muchos electrones, problema que fue resuelto y se adecuó como una herramienta práctica gracias a las ecuaciones de Kohn-Sham.<sup>[61]</sup>

Con el paso del tiempo, se han postulado aproximaciones que corresponden al fenómeno físico del problema de  $N$  partículas con el fin de simplificar la solución y reducir el tiempo de cómputo. Una de ellas es la del pseudopotencial,<sup>[62]</sup> un potencial especial que aprovecha el hecho de que los electrones se encuentran fuertemente ligados a iones esféricos (carozos) y que actúa sobre un reducido grupo de funciones de onda plana, reduciendo por lo tanto en número original de funciones de onda (tipo Bloch), facilitando el cómputo. Una más es la aproximación de densidad local (LDA, abreviaturas en inglés) en donde se considera que la distribución espacial electrónica varía suavemente en el sólido (similar a un gas de electrones en un metal, por ejemplo). La aproximación de gradiente generalizado (GGA, abreviaturas en inglés) es una propuesta empírica originalmente de Perdew<sup>[63]</sup> que incluye un gradiente de gas de electrones que proporciona un valor más acertado en la energía de intercambio que el proporcionado en la aproximación LDA. La aproximación GGA y una aproximación de un potencial especial para el cálculo, llamado de *Muffin-tin*,<sup>[64]</sup> son utilizados por el código WIEN2K desarrollado originalmente por el grupo austriaco de Blaha, y Schwarz<sup>[65]</sup> para el cómputo *ab-initio*.

El programa WIEN2K utiliza el método DFT para realizar cálculos de energía total y es capaz de predecir estructuras, así como propiedades elásticas y electrónicas de cristales. Con la utilización del método de ondas planas linealmente argumentadas (LAPW),<sup>[66]</sup> se consume un menor tiempo en cómputo, método utilizado en los cálculos realizados en este trabajo de tesis.

El código WIEN2K requiere información básica inicial de entrada para procesar, como son: Grupo espacial, parámetros de red, cantidad y tipo de átomos por celda unitaria en posiciones no equivalentes. Con esta información, adopta para sí la simetría de la red y la reproduce para un sólido perfecto. Esta información se procesa en un algoritmo lógico <sup>[67]</sup> (figura 25), siguiendo el formalismo y las aproximaciones mencionadas. Cuando se llega a una solución auto-consistente, esto es, convergencia en energía o carga electrónica, el problema de N partículas se resuelve y resulta factible extraer propiedades físicas del compuesto calculado.



**Fig. 25.- Estructura de lazo típica del código de primeros principios en el que se basa la teoría DFT aplicada a sólidos.**

Para este trabajo, se calcularon las estructuras de la tercera serie de compuestos (sistema  $\text{MoN}_x\text{C}_y$ ) y se compararon los análisis de rayos-X extraídos de éstas. Este estudio alternativo se realizó con la finalidad de explicar el corrimiento de los picos de difracción simulándolos en una celda de simetría tetragonal, variando cada una de las posiciones disponibles (4 en total) para átomos intersticiales y la comparación de CEV en teoría y experimentos. La combinación de átomos intersticiales provoca una variación en el volumen de la celda unitaria tal que se relaciona con el cambio en la posición del pico de difracción, dando una certeza de los parámetros espaciales de la red asociados al volumen de la solución sólida formada en el experimento. Los detalles de los datos de entrada se muestran en la sección de resultados.

### III.-RESULTADOS

#### 3.1-MORFOLOGIA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS

A simple vista, todas las capas procesadas durante el transcurso de este trabajo muestran la reflexión de luz de acabado espejo, característica de los materiales metálicos. Sin embargo, de acuerdo a las observaciones realizadas por SEM para todos los depósitos se muestran variaciones significativas en la morfología a nivel microestructural por la influencia de la presión parcial de gas reactivo de trabajo. Recuérdese que la presión total es la suma de la presión debida al Ar más la del gas reactivo. Como se ilustra en la figura 26, para las películas de  $\text{Mo}_x\text{N}$  depositadas a una distancia blanco-sustrato ( $d_{st}$ ) de 10 cm y presión total de 30 mTorr, se aprecia una estructura granular. Es notable el cambio de rugosidad y la mejoría en la textura superficial de las películas delgadas de  $\text{Mo}_x\text{N}$  cuando se depositan a presiones parciales mayores de  $\text{N}_2$ . El crecimiento de estas películas es columnar para todos los casos según lo observado en sección transversal (figura 27a) las cuales adquieren apariencia granular en la superficie de la capa. Las capas depositadas a temperatura ambiente muestran la aparición de grietas que también son mostradas en la sección transversal de la figura 27b.

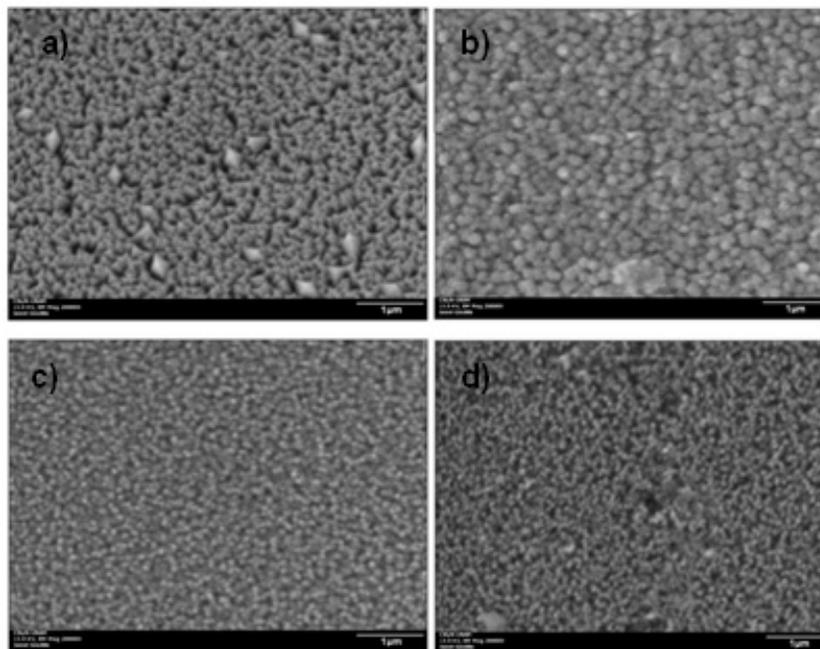
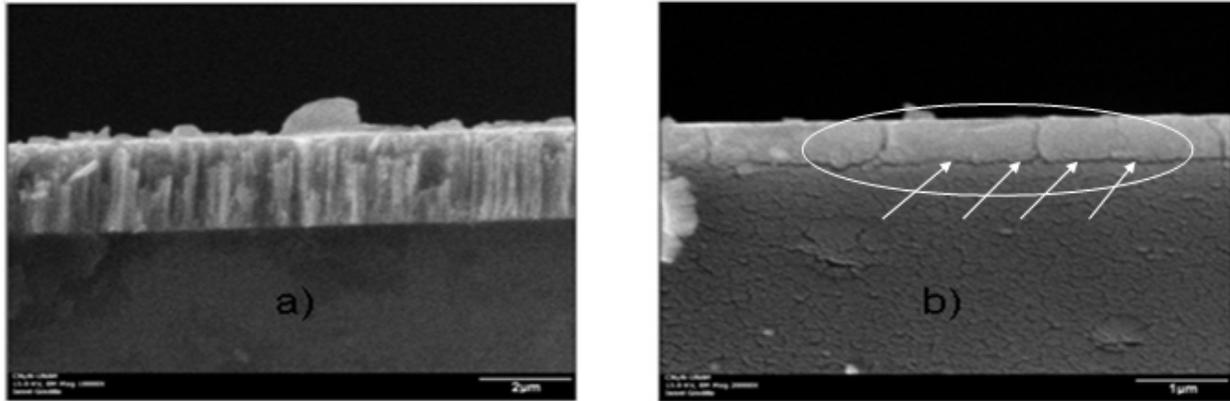
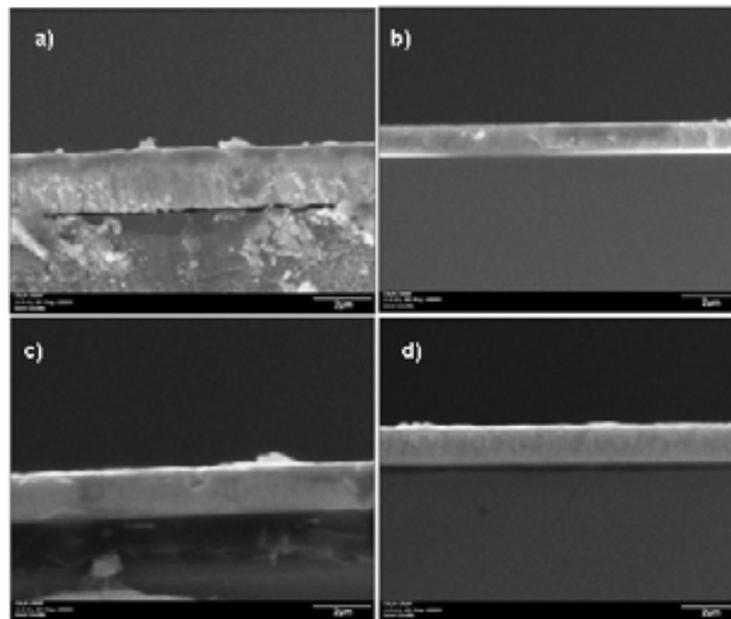


Fig. 26.- Micrografías SEM con amplificación de 10000X (relación de escala  $1\mu\text{m} = 1\text{cm}$ ) de películas delgadas Mo-N a diferentes flujos y presiones parciales de  $\text{N}_2$  con  $d_{st}= 10\text{cm}$ . Se muestra la forma y tamaño de cristales a: (a) 1 sccm,  $P_{\text{N}_2}= 9.7\%$  de  $P_{\text{tot}}$  (b) 2 sccm,  $P_{\text{N}_2}= 14.58\%$  de  $P_{\text{tot}}$  (c) 3 sccm,  $P_{\text{N}_2}= 20.98\%$  de  $P_{\text{tot}}$  (d) 4 sccm,  $P_{\text{N}_2}= 29.38\%$  de  $P_{\text{tot}}$ .



**Fig. 27.-Imágenes SEM en sección transversal de películas delgadas depositadas a 6 sccm de  $N_2$  y temperatura de sustrato (a)  $350^\circ C$  y (b) temperatura ambiente. Obsérvese en el caso (b) las grietas de delaminación.**

Para las capas de  $Mo_xN$  depositadas a una distancia blanco-sustrato ( $d_{st}$ ) de 5 cm y presiones de 5 mTorr, se aprecia la estructura granular mucho más lisa en comparación con las anteriores (figura 28). Esto indica que la distancia de trabajo es un parámetro crítico en el control de la morfología de las muestras, siendo ventajoso trabajar a una distancia de 5 cm, puesto que además, la tasa de depósito aumenta considerablemente.



**Fig. 28.-Micrografías SEM en sección transversal con amplificación de 5000X (escala  $2\mu m$ ) de películas delgadas Mo-N a diferentes presiones parciales de  $N_2$  a) 15 % b) 20 c) 30 % y d) 40 % con  $d_{st}=5cm$ . A alta magnificación se observa la estructura columnar con espesores entre 1.5 y  $2\mu m$ .**

La resolución máxima del SEM no permite determinar el tamaño de las partículas en todos los casos. Sin embargo, esto es posible con el AFM con mayor resolución tridimensional. Los depósitos de  $\text{Mo}_x\text{N}$  mostraron un tamaño de grano promedio uniforme en la mayoría de los casos, oscilando entre los 21 nm de altura y con una compactación uniforme (figura 29). La rugosidad y textura de la película es muy semejante en distintas zonas del depósito, esto se observa en la figura 30 como ejemplo ilustrativo.

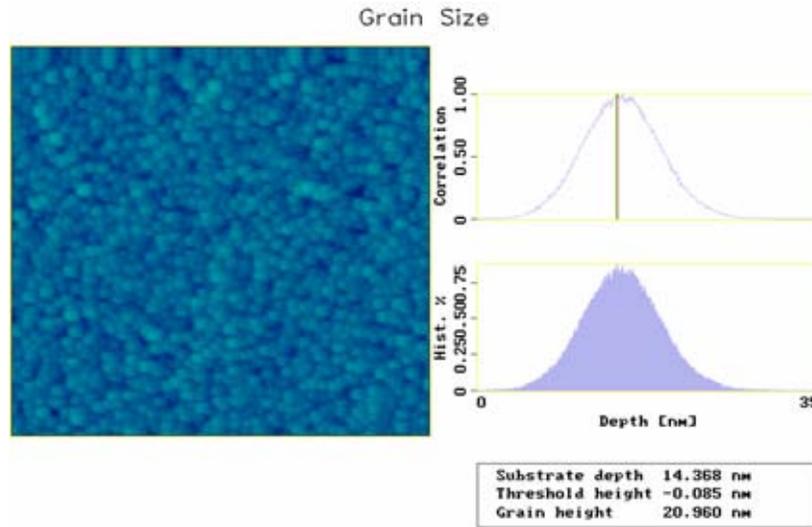


Fig. 29.-Rugosidad y textura de una muestra representativa de  $\text{Mo}_x\text{N}$  ( $P_{\text{N}_2}=30\%$  de  $P_{\text{tot}}$ )  $d_{\text{s-t}}=5\text{cm}$  y  $P_{\text{tot}}=5\text{ mTorr}$  a una escala de 2 micrómetros. Se muestra el tamaño de grano promedio.

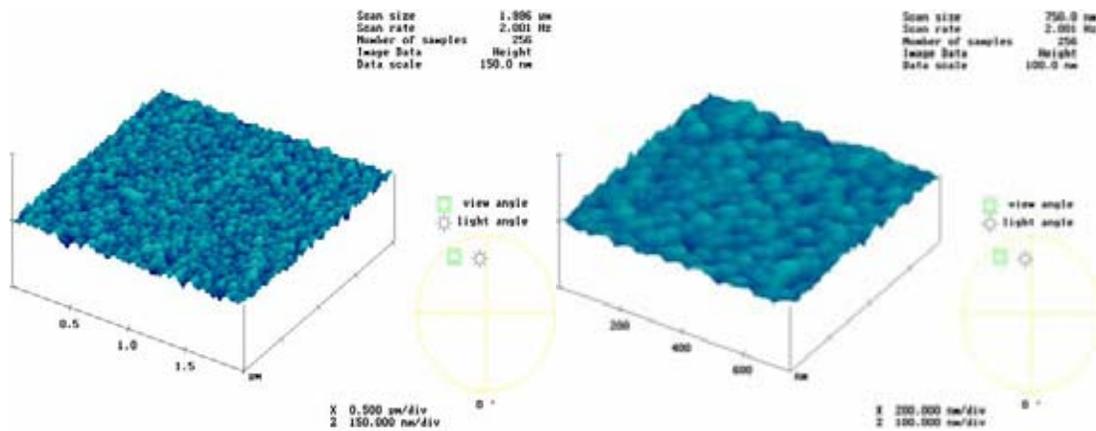


Fig. 30.-Topografía de una película delgada de  $\text{Mo}_x\text{N}$  ( $P_{\text{N}_2}=40\%$  de  $P_{\text{tot}}$ )  $d_{\text{s-t}}=5\text{cm}$  y  $P_{\text{tot}}=5\text{ mTorr}$  a diferentes escalas: (der.)  $2\mu\text{m}$ , (izq.)  $750\text{ nm}$ .

Para los depósitos de  $\text{MoC}_x\text{N}_{1-x}$ , se tiene una observación similar al caso de  $\text{Mo}_x\text{N}$ . Es decir, en estos depósitos se aprecia una morfología lisa y libre de imperfecciones en la escala de micrómetros (observaciones por SEM). Sin embargo, por AFM se revela el crecimiento de cristales en forma más irregular. Por ejemplo, para un depósito de composición  $\text{Mo}_{.41}\text{C}_{.406}\text{N}_{.122}\text{O}_{.047}$ , se aprecian centros de nucleación no muy bien definidos (figura 31-izq.) y formación de pequeñas maclas de diferentes tamaños (figura 31-izquierda). La distribución estadística de la zona remarcada en el cuadro de la figura 32-derecha muestra que el tamaño de grano es en promedio de 55 nm. En todas las imágenes se presenta la escala en la que fueron tomadas.

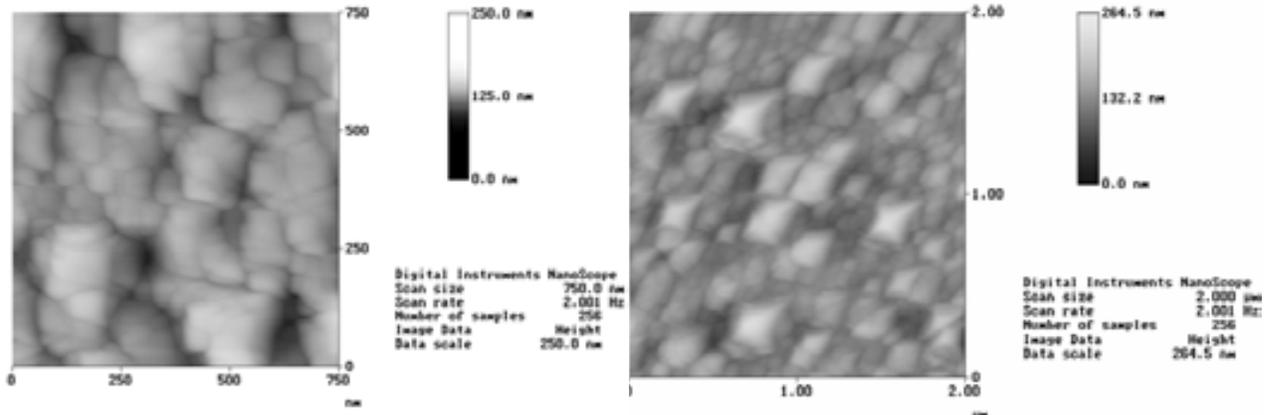


Fig. 31.- (izq)-Imagen topográfica de una película delgada de  $\text{MoC}_x\text{N}_{1-x}$  a escala de 750 nm. Se observa la formación de centros de nucleación difusos y posible formación de maclas. (der) Topografía a 2 micrómetros mostrando la distribución de los cristales.

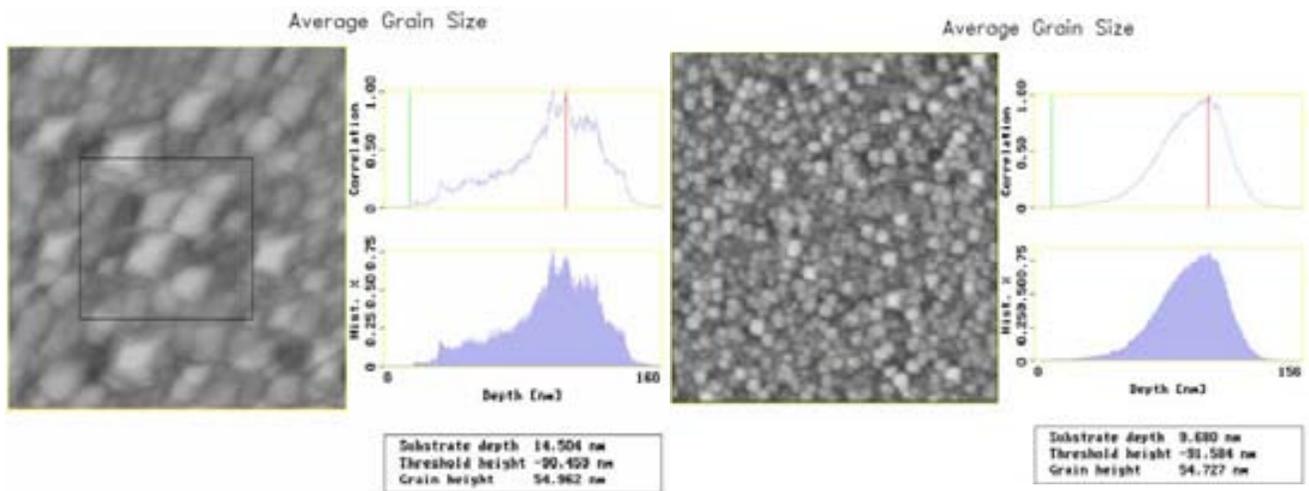


Fig. 32.- Imagen de una película delgada de  $\text{MoC}_x\text{N}_{1-x}$ : (izq) Tamaño de grano promedio calculado con la zona del recuadro. (der) El tamaño de grano promedio de la película (escala 2 micrómetros). Ambas figuras corresponden a la misma película.

### 3.2.-CÁLCULO DE COMPOSICIÓN, AMBIENTE QUÍMICO, CRISTALOGRÁFICO Y PROPIEDADES MECÁNICAS

#### 3.2.1.- Aleaciones binarias molibdeno-nitrógeno.

Se obtuvieron espectros Auger, los cuales son característicos del nitruro de molibdeno (figura 33). Para el molibdeno se observa la transición propia MNN a 161, 186 y 221 eV respectivamente. Para el nitrógeno la transición electrónica Auger principal es la KLL a 379 eV. Y para componentes ambientales advenedizos como el carbono y el oxígeno las transiciones KLL a 272 y 510 eV, respectivamente. Estos últimos componentes son típicos para cualquier muestra que sea expuesta al aire. En este caso en particular, no fueron incorporados durante el proceso de depósito.

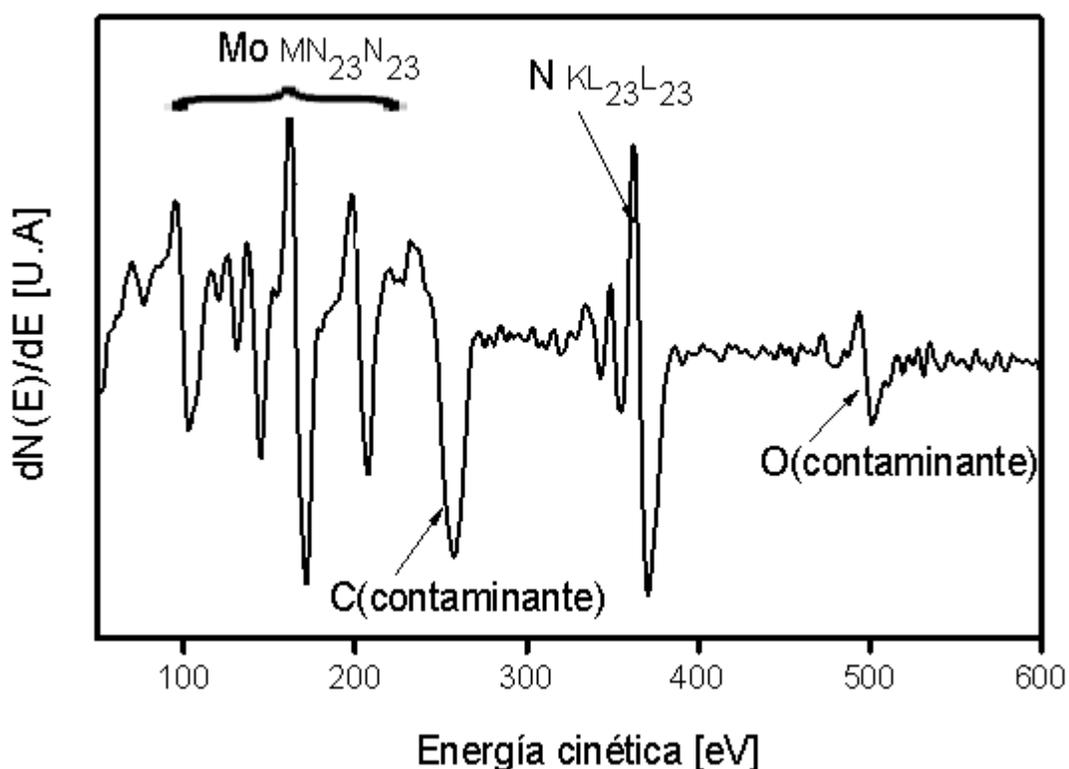
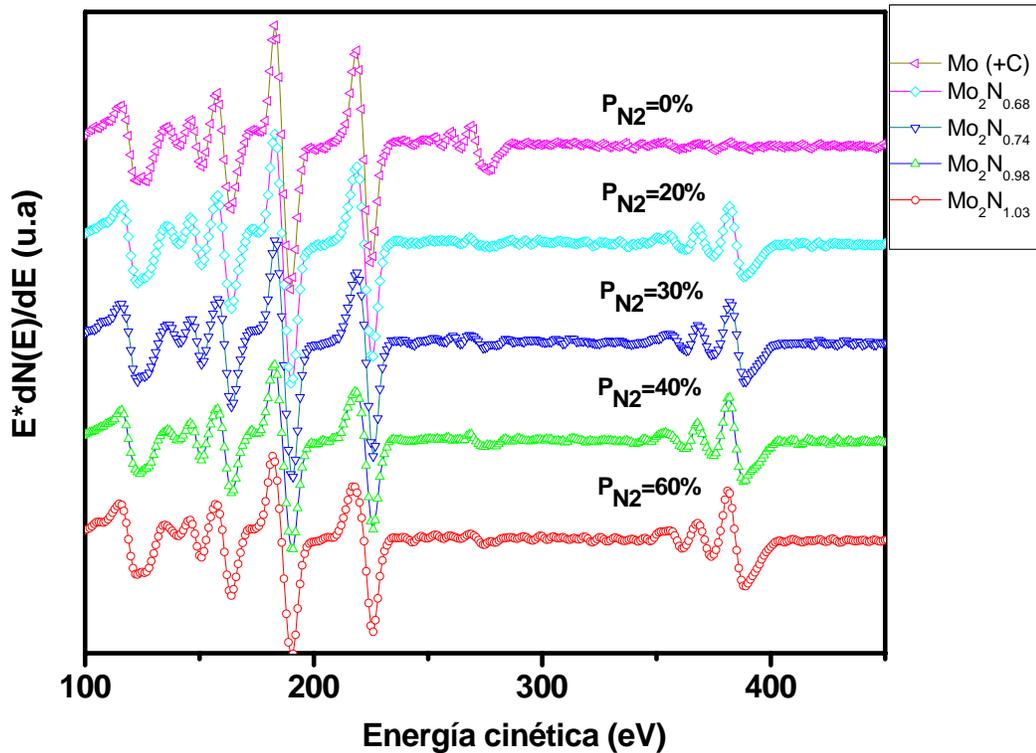


Fig. 33.- Espectro Auger de una película delgada de  $\text{Mo}_x\text{N}$ .

La evolución composicional como función de los parámetros de depósito es muy importante. En la figura 34 se aprecia por espectroscopía AES el cambio cualitativo en una serie de muestras depositadas a distancia blanco sustrato ( $d_{st}$ ) de 5 cm y presión total de 5 mTorr como función de la presión parcial de  $\text{N}_2$ . En esta figura se aprecia también un cambio cuantitativo con aumento en concentración de nitrógeno en las películas de forma progresiva como respuesta al incremento de la presión parcial de  $\text{N}_2$ .



**Fig. 34.-** Evolución de espectros Auger a diferentes concentraciones de  $N_2$  depositadas a  $P_{tot}=5$  mTorr y  $d_{st}=5$  cm con presiones parciales variables desde 0% hasta 60% de  $N_2$ .

Todos los espectros se tomaron después de una erosión con iones de argón, que tiene como objetivo, remover los componentes advenedizos de la superficie de las muestras. La concentración atómica se ve seriamente afectada después de la erosión con iones de argón por efecto del daño en la superficie. Este fenómeno ya había sido reportado por Maoujoud y colaboradores <sup>[41]</sup> por lo cual, la concentración reportada aquí puede diferir un poco en otro equipo AES debido al uso de energías y fluencias incomparables de haz de iones de argón. A uno de los efectos más significativos se le denomina daño por erosión preferencial y tiene un efecto notable en los átomos de menor masa, como lo son N, C y O en relación con el Mo. El fenómeno de erosión preferencial también se observa en estos experimentos. La figura 35 comprueba que los advenedizos atmosféricos pueden ser fácilmente removidos después de unos minutos de erosión con iones de  $Ar^+$ . Apréciase en esta figura la disminución del contenido de N y el aparente aumento de concentración de Mo. En este caso se muestra este fenómeno para un depósito realizado a 1.05 mTorr ( $P_{N_2} = 20.98\%$  de  $P_{tot}$ ). El haz de argón afecta la forma real el contenido de nitrógeno en la capa. Desafortunadamente la erosión preferencial resulta también ser función del tiempo de erosión, lo cual complica de cierta manera la cuantificación cuando se lleva a cabo este procedimiento.

La tabla 7 resume las concentraciones atómicas relativas con respecto a las presiones utilizadas en los depósitos desde molibdeno puro hasta el compuesto  $\text{Mo}_x\text{N}_y$ , fijando por conveniencia  $x=2$  desde ahora (por el detalle de las fases cristalográficas que enseguida se explica), obteniendo variación en  $y$  desde 0.68 hasta 1.03. Todos los depósitos fueron cuantificados después de un tiempo de erosión de 20 minutos.

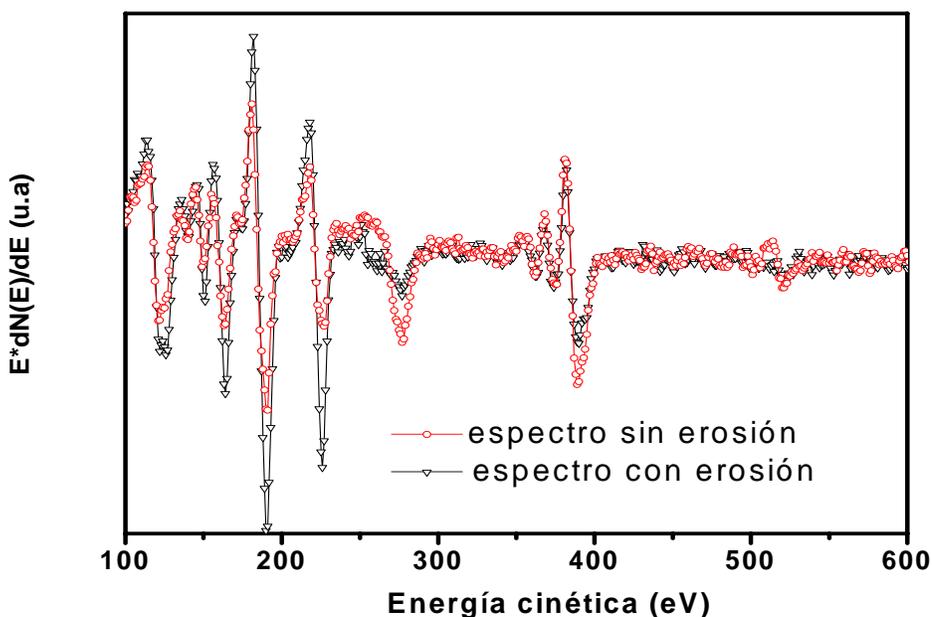


Fig. 35.- Comparación de espectros de  $\text{Mo}_2\text{N}_x$  a 1 mTorr de  $\text{N}_2$  donde se muestra el efecto de erosión preferencial.

Tabla 7.- Concentración atómica obtenida por AES con presión de trabajo de 5 mTorr para muestras  $\text{Mo}_2\text{N}_x$ .

PN <sub>2</sub> [mTorr]	PN <sub>2</sub> [% ]	Concentración atómica [% ]			estequiometría
		Molibdeno	Nitrógeno	contaminantes (C+O)	
0	0	96	0	4.0	Mo +(C+O)
1	20	73.7	24.6	1.7	Mo <sub>2</sub> N <sub>0.68</sub> +(C+O)
1.5	30	69.7	27.8	2.3	Mo <sub>2</sub> N <sub>0.74</sub> +(C+O)
2	40	63.4	34	2.6	Mo <sub>2</sub> N <sub>0.98</sub> +(C+O)
3	60	62.8	35.1	2.0	Mo <sub>2</sub> N <sub>1.03</sub> +(C+O)

Hablando de la información cristalográfica, en este trabajo fue posible identificar fases reportadas para el  $\text{Mo}_x\text{N}$  en literatura por diversos autores [68],[71] y en bases de datos. [69],[70] Entre las identificadas se encuentran las fases cúbica fcc [72] y la hexagonal. [70] Para información sobre la distribución de átomos en estas celdas se sugiere ver el anexo C.

La información cristalográfica fue obtenida por XRD en la configuración típica de Bragg-Brentano sobre capas crecidas a temperatura de sustrato de 350 °C favoreciendo con esto a la cristalización. Se puede observar la formación de cristales, asociados a la fase cristalográfica  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ , a partir de  $P_{\text{N}_2}=14.58\%$  cuando existe una mezcla de fases  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}+\text{Mo}$ . Hay una tendencia de crecimiento preferencial de la película en la dirección (111) que se sigue la orientación de la superficie del sustrato. Se aprecia el desplazamiento del pico indizado con (111) hacia ángulos de difracción bajos conforme aumenta la cantidad de  $\text{N}_2$  (figura 36) para el crecimiento. Se observa una contribución del pico (200) en  $2\theta=36.70^\circ$  a  $P_{\text{N}_2}=42.76\%$  de  $P_{\text{tot}}$ .

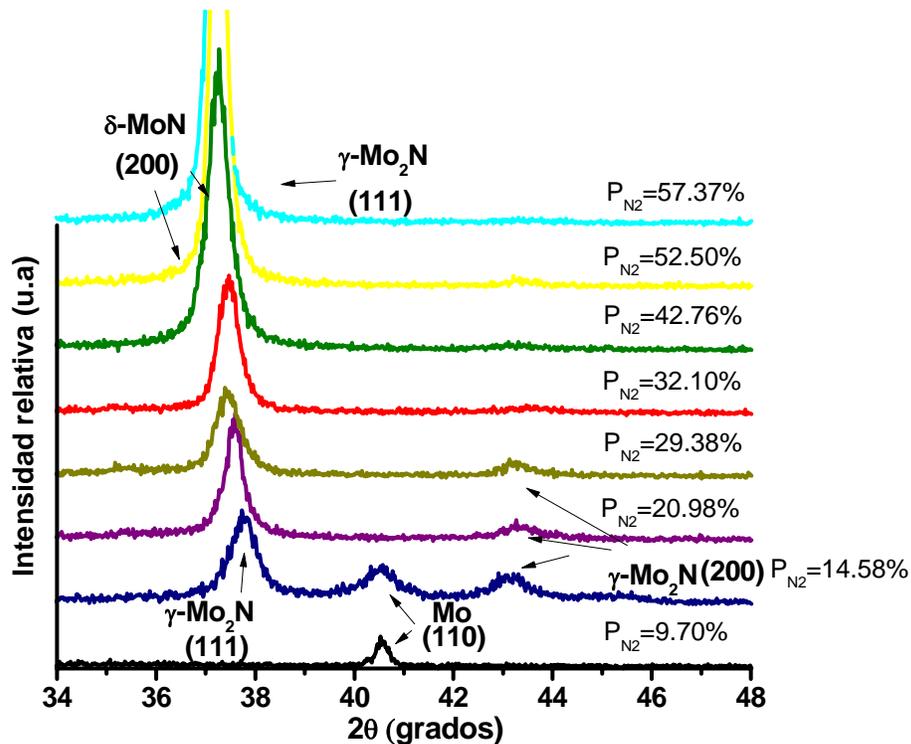


Fig. 36.- Patrones de difracción obtenidos variando desde  $P_{\text{N}_2}=9.7\%$  de  $P_{\text{tot}}$  hasta  $P_{\text{N}_2}=57.37\%$  de  $P_{\text{tot}}$  (1 sccm hasta 10 sccm en flujo) con temperatura de sustrato de 350°C. A altas concentraciones de  $\text{N}_2$ , aparece la contribución de un pico  $\delta\text{-}200$  en  $36.7^\circ$ .

Se investigó la influencia de la energía total durante el crecimiento de las capas. La energía total en este caso se compone de la energía de las especies arrivantes más la energía térmica del sustrato. Se propuso variar la energía térmica del sustrato mediante la temperatura del mismo manteniendo fija la potencia de suministro en 100W al magnetrón y se observó el comportamiento cristalográfico de las capas. Para esta serie de experimentos se estableció la presión parcial de  $N_2$  en 40% de  $P_{tot}$ , dado que a esta presión se obtuvo la composición  $Mo_2N$  correspondiente a la fase  $\gamma$ . Se concluyó que a mayor temperatura de sustrato se favorece a la cristalización de la fase  $\gamma$ - $Mo_2N$  con corrimiento del pico principal (111) hacia la derecha (figura 37) de  $0.5^\circ$  a  $0.8^\circ$  y que a bajas temperaturas, se favoreció la formación de la fase  $\delta$ - $MoN$ . Dado que la diferencia del ángulo de difracción del pico principal entre las fases  $\gamma$  y  $\delta$  es menor a  $1^\circ$ , no se descarta la mezcla de fases a estas condiciones.

Varios autores <sup>[72,73]</sup> han argumentado la importancia de la energía de los iones en la formación de fases metaestables. Por ejemplo, una observación similar había sido hecha por Kazmanli y colaboradores <sup>[68]</sup> en depósitos cerámicos Mo-N por arco catódico. En ese trabajo se varió el potencial del cátodo (y con esto la energía de las especies moleculares) y se observó la formación de distintas fases cristalográficas corroborándose la mezcla de fases para ciertas energías.

En depósitos elaborados por haz molecular, Muldholkar y colaboradores <sup>[71]</sup> afirman que la densidad de energía efectiva por átomo depositado ( $E_s$ ) es el principal factor en la temperatura de la película, determinante en la formación de fases cristalográficas del sistema Mo-N. El mismo autor ha reportado la influencia de  $E_s$  sobre aleaciones intersticiales metal-nitrógeno, encontrado mezcla de fases como función del contenido de este gas para la reacción.

Resumiendo la información para este caso expuesto, la única evidencia presentada acerca de la transformación de fase para aleaciones Mo-N debida al aumento de temperatura, es el desvanecimiento del pico  $\delta$  (204) que aparece a  $200^\circ C$  (figura 37). Se concluye que para los depósitos realizados, existe una mezcla de fases  $\gamma+\delta$  en  $200^\circ C$  y la formación metaestable solamente de la fase  $\gamma$  a altas temperaturas, análogo a lo investigado por Muldholkar y colaboradores. Una ampliada discusión de lo anterior se reserva para el capítulo de discusión de resultados.

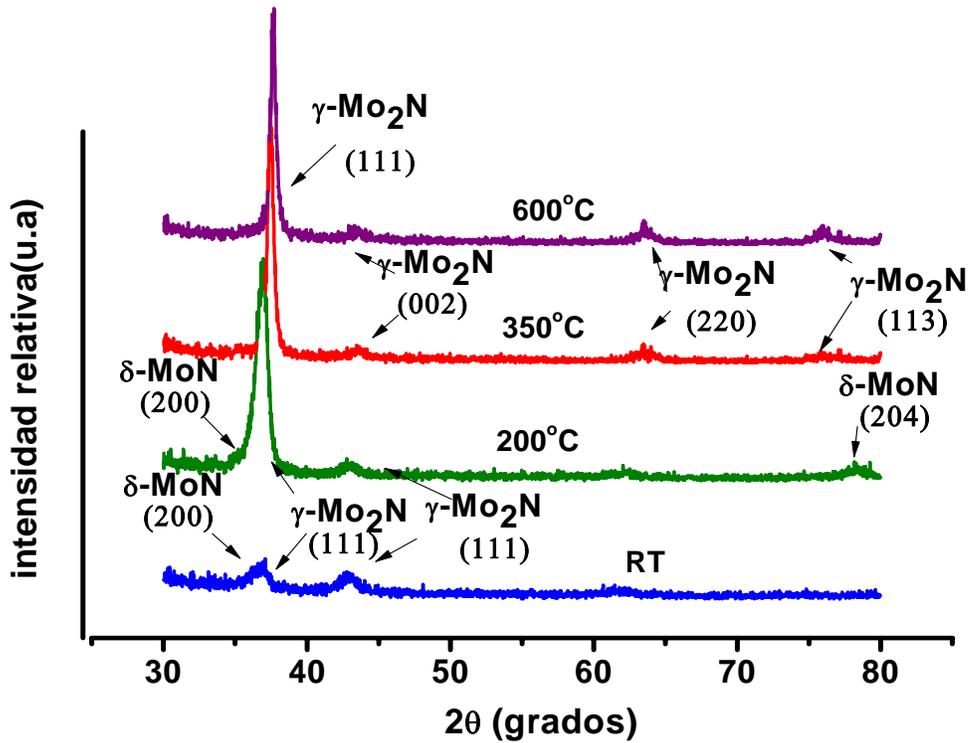


Fig. 37.- Evolución de patrones de difracción para muestras de Mo<sub>x</sub>N con P<sub>N2</sub>= 40 % P<sub>tot</sub> a diferentes temperaturas de sustrato. A temperaturas por debajo de 200° C, desaparece la contribución el pico δ-(200) y δ-(204).

Hasta aquí, se ha mencionado la importancia intrínseca de las condiciones experimentales y su influencia con el resultado composicional y cristalográfico. El comportamiento mecánico de estas aleaciones no queda exento a sustanciales respuestas por la variación de parámetros experimentales. Como se mencionó anteriormente, la incorporación de defectos cristalinos y porosidad tienden a modificar la respuesta elástica-plástica en las capas. Para verificar este hecho, la figura 38 hace una comparación del comportamiento elástico-plástico de muestras depositadas a diferentes distancias blanco-sustrato ( $d_{st}$ ) y diferentes presiones de trabajo ( $P_{tot}$ ). En nuestra observación, es muy notable la influencia de estos dos parámetros de depósito y el efecto directo con la porosidad de los recubrimientos, variando drásticamente su comportamiento elástico-plástico. La recuperación elástica ( $W_e$ ) se interpreta como el porcentaje de recuperación que sufre un material después de aplicar una carga. Este parámetro es posible evaluar de manera simple a partir de la curva de carga-descarga como el cociente entre la diferencia entre la penetración máxima y la penetración residual del material producida por la carga y la penetración máxima sin plasticidad producida ( $h_{max}$ ):

$$W_e = \frac{h_{\max} - h_{\text{final}}}{h_{\max}} \times 100\% \quad [3.1]$$

A una distancia blanco-sustrato de 10 cm y alta presión de trabajo ( $P_{\text{tot}} \sim 30$  mTorr) se aprecia una curva de carga-descarga muy abierta, con una recuperación elástica ( $W_e$ ) muy pobre (figura 38b) de apenas el 34.2%. Para esta curva, las propiedades mecánicas oscilan entre 1 y 10 GPa para la dureza ( $H_n$ ) y entre 60 y 100 GPa para el módulo elástico reducido ( $E_r$ ), muy por debajo de lo que se espera para el promedio de este material ( $H_n \sim 20$  GPa,  $E_r \sim 280$  GPa). En contraste, usando baja presión de trabajo y distancia blanco-sustrato cortas ( $d_{\text{st}} = 5$  cm), se observaron curvas más cerradas (figura 38a), y con pendiente de rigidez un poco más vertical que revela mejores propiedades mecánicas ( $H_n \sim 24$  GPa,  $E_r \sim 280$  GPa), además de presentar mucha menor área de contacto, mayor resistencia a la penetración y una mejor recuperación elástica ( $W_e$ ) comparado con las películas depositadas a  $d_{\text{st}} = 10$  cm. Esta comparación es válida ya que se comparan dos curvas a distintas condiciones experimentales pero de similar composición.

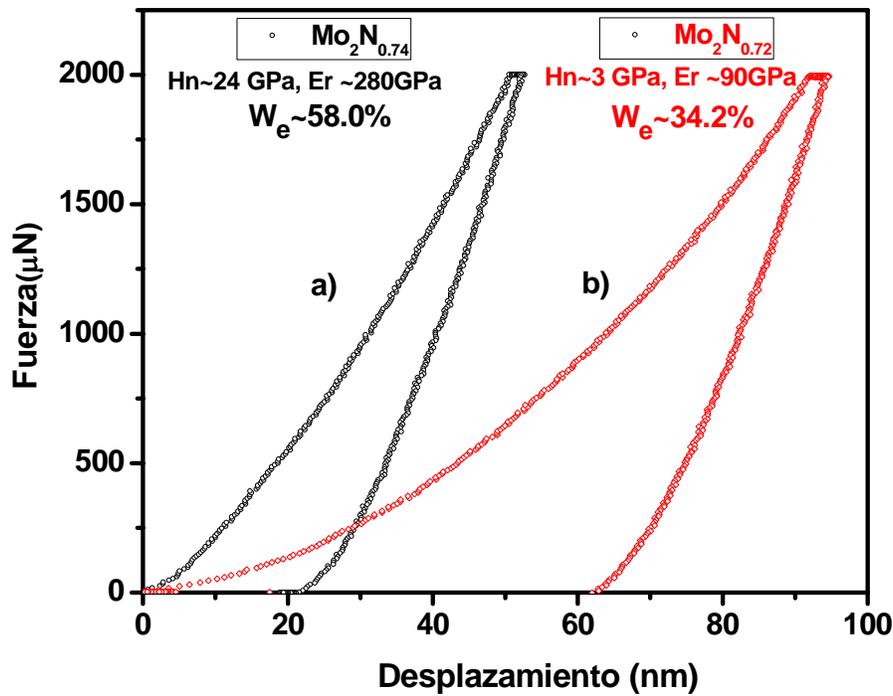
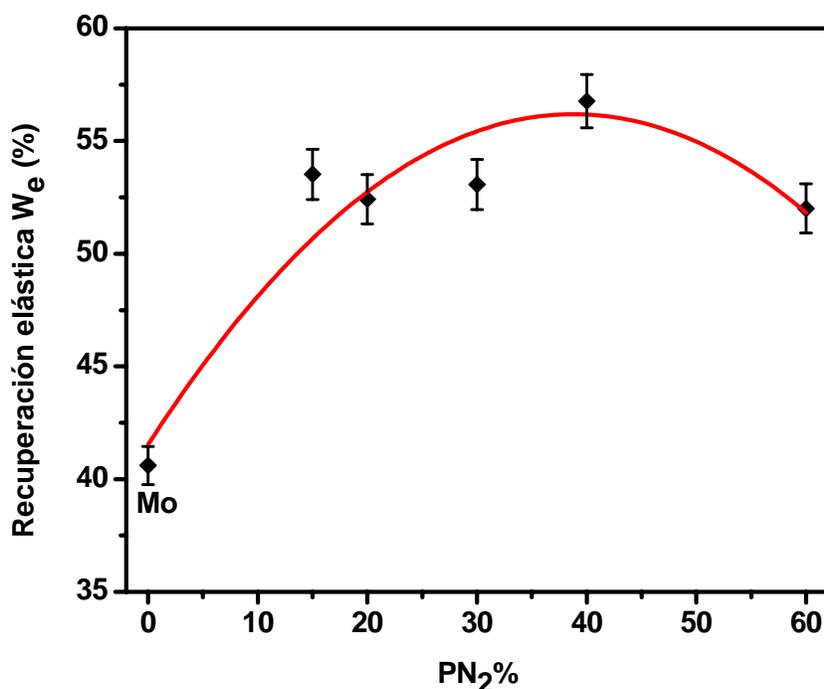


Fig. 38.- Comportamiento de la curva de carga-descarga con  $L_{\max} = 2000 \mu\text{N}$  para películas delgadas de  $\text{Mo}_2\text{N}_x$  con  $P_{\text{N}_2} \sim 30\%$  de  $P_{\text{tot}}$  a diferentes condiciones de depósito: a)  $d_{\text{st}} = 5$  cm y  $P_{\text{tot}} = 5$  mTorr. b)  $d_{\text{st}} = 10$  cm y  $P_{\text{tot}}$  de 30 mTorr.

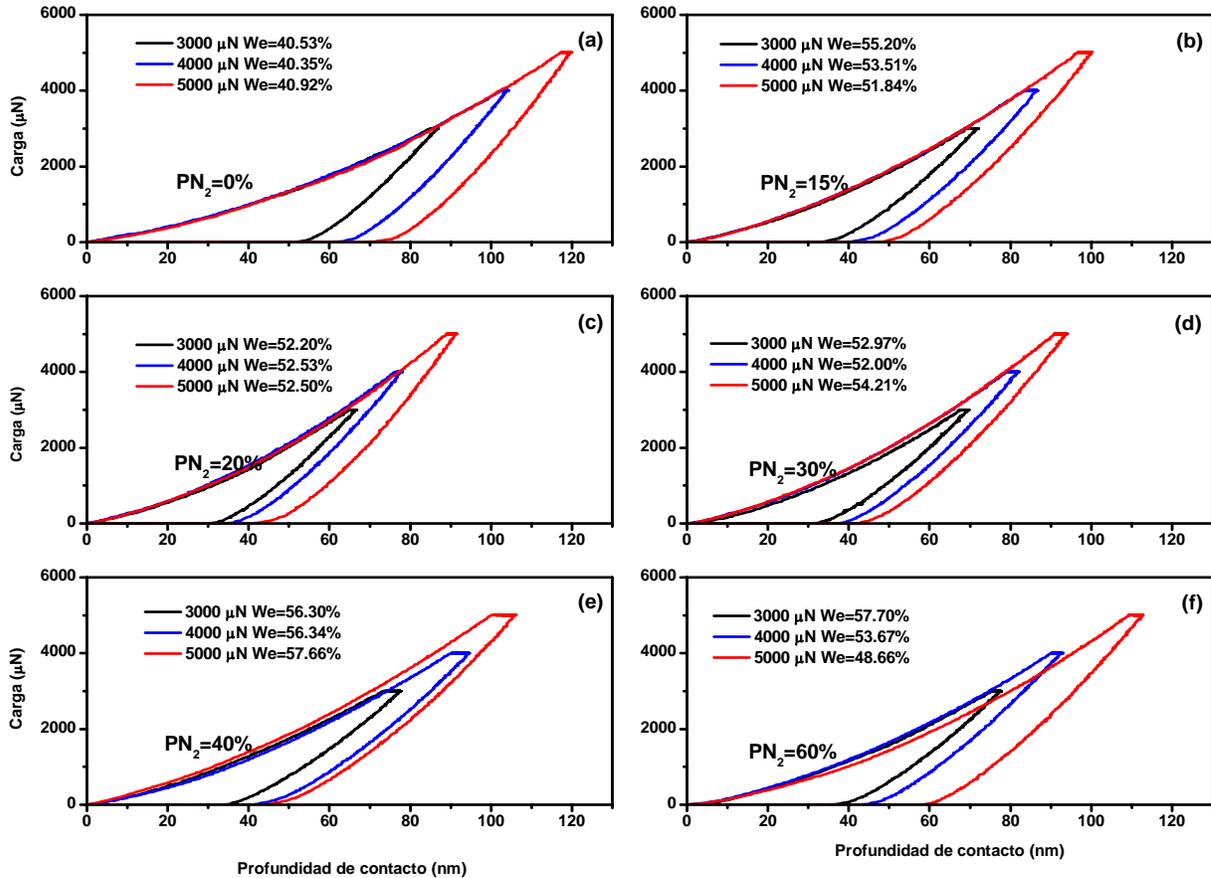
Así mismo, usando las condiciones experimentales de baja presión (5 mTorr) y distancia blanco - sustrato cortas (5 cm), se verificó la influencia del porcentaje de presión parcial (%  $P_{N_2}$  de  $P_{tot}$ ) con la recuperación elástica ( $W_e$ ). La recuperación elástica se ve favorecida con la incorporación de  $N_2$ , teniendo un máximo en  $W_e=57\%$  a un porcentaje de presión parcial de  $N_2$  del 40%, un tanto mayor comparado con el molibdeno puro en capa delgada cuya recuperación elástica ( $W_e$ ) es apenas del 40%. Para visualizar el comportamiento para todo el intervalo de composición, en la figura 39 se muestra el comportamiento de  $W_e$  como función de la presión parcial de  $N_2$ .



**Fig. 39.-** Comportamiento de  $W_e$  para los depósitos de  $Mo_2N_x$  como función del porcentaje de presión parcial de  $N_2$ . Se estima un error experimental de aproximadamente 3%.

Se ha observado experimentalmente que existe una contribución a la respuesta mecánica de la capa debida a la interacción con el sustrato. Dicho efecto se elimina indentando preferentemente con cargas que no sobrepasen el 10% del espesor de la capa. La figura 40 ilustra el comportamiento de  $W_e$  de las películas nitruradas hasta 60% (ó  $PN_2$  de 60% de  $P_{tot}$ ), con variaciones de carga de 3000, 4000 y 5000  $\mu N$  donde no existen por una parte efectos de especies advenedizas, ni por otra parte el efecto del sustrato. Lo dicho últimamente, da certeza que se analizó solamente la respuesta mecánica de la película en el volumen contenido de al menos 1.2  $\mu m$ , indentando en profundidades de contacto máximas ( $h_{max}$ ) cercanas a 110 nm. Compárese esto con las imágenes SEM presentadas anteriormente y obsérvese el mínimo espesor. Además, se puede consultar el anexo A en donde se aprecia consistencia

en los resultados obtenidos con cargas desde 1000  $\mu\text{N}$  hasta los 7000  $\mu\text{N}$ , produciendo distintas profundidades de contacto.



**Fig. 40.-** Comportamiento de  $W_e$  para los depósitos de  $\text{Mo}_2\text{N}_x$  como función del porcentaje de presión parcial de nitrógeno a distintas cargas dentro de la penetración de contacto máxima ( $h_{\text{max}}$ ) de mínima incertidumbre. Las gráficas (a), (b), (c), (d) muestran un patrón de recuperación constante, contrastando con la (e), (f), donde las zonas indentadas a 5000  $\mu\text{N}$  se salen del patrón.

En la figura 41 se reporta la gráfica de dureza ( $H_n$ ) y modulo elástico reducido ( $E_r$ ) como una función de la presión parcial de  $\text{N}_2$  para la serie a  $d_{\text{st}}=5\text{cm}$  y  $P_{\text{tot}}$  de 5 mTorr. Las mediciones se efectuaron sobre películas duras desde Mo puro ( $P_{\text{N}_2}=0\%$  de  $P_{\text{tot}}$ ) hasta  $P_{\text{N}_2}=60\%$  de  $P_{\text{tot}}$ . En todos los casos, la estadística fue realizada en al menos dos zonas de la película, esto con el fin de reducir el error experimental y aumentar la confiabilidad. La dureza  $H_n$  osciló entre 18 y 29 GPa para las películas nitruradas, inclusive observando valores tan altos como 33 GPa a  $P_{\text{N}_2}=30\%$  de  $P_{\text{tot}}$ . El módulo de elasticidad reducido  $E_r$  osciló entre 220 y 320 GPa, con un máximo de 377 GPa.

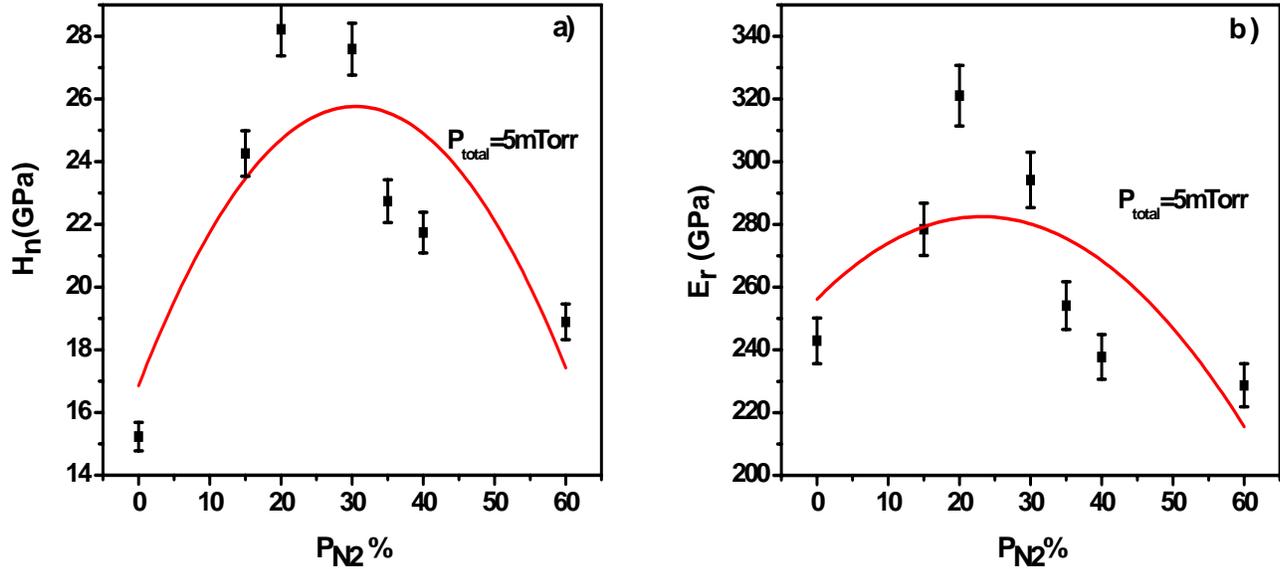


Fig. 41.-Comportamiento de a) dureza y b) módulo de elasticidad reducido, para muestras de  $\text{Mo}_2\text{N}_x$  a distintos porcentajes de presión parcial de nitrógeno, a una presión de trabajo establecida en 5 mTorr.

El comportamiento mecánico de las películas, se puede describir en función de la razón  $H^3/E^2$ , que es proporcional a la resistencia del material a la deformación plástica, tratadas en la literatura [74] por Johnson como:

$$P_y = 0.78r^2 \frac{H^3}{E^2} \quad [3.2]$$

Donde  $P_y$  es la carga para iniciar la deformación plástica de un material cuando una esfera rígida de radio  $r$  lo presiona. En la figura 42 se aprecia la tendencia de este parámetro como función de la presión parcial de  $\text{N}_2$ , obteniendo el valor máximo del cociente  $H^3/E^2$  cercano a 0.25. Por hacer una comparación, materiales monolíticos de alta dureza como el boro (35 GPa)<sup>[75]</sup> y el zafiro (30 GPa)<sup>[76]</sup> se ven limitados por su alto  $E_r$  (470 y 441 GPa respectivamente), teniendo una razón  $H^3/E^2$  de 0.19 y 0.14 respectivamente. Sin embargo, recubrimientos como los conocidos “carbón tipo diamante” (DLC) ó “carbón amorfo hidrogenado” (a-C:H)<sup>[20]</sup> sintetizados y reportados como película delgada superdura, poseen una razón  $H^3/E^2$  cercana a 1, teniendo estos materiales muy buena aplicabilidad tribológica.

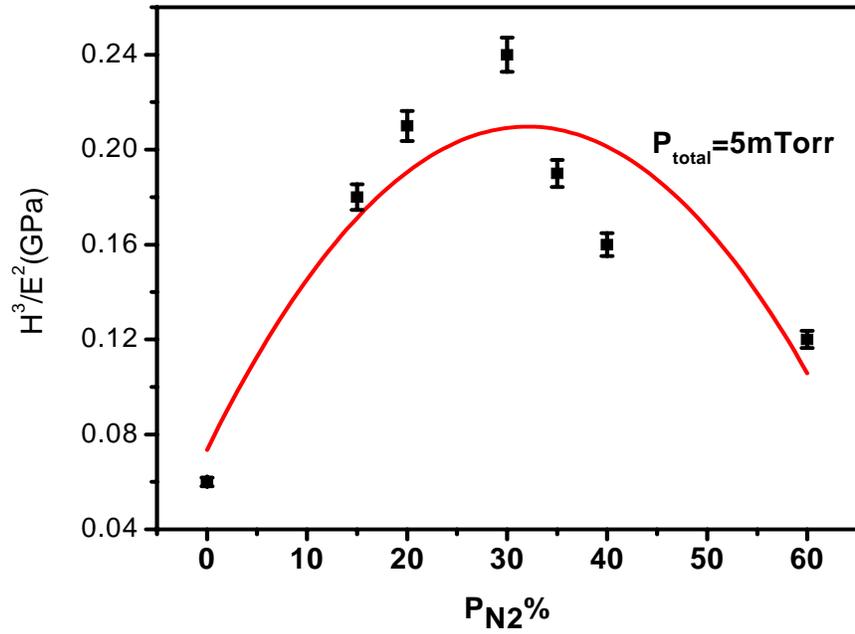


Fig. 42.-Gráfica de resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ) contra presión parcial de  $N_2$ . Se observa el valor máximo promedio de  $\sim 0.25$  alrededor de 30% de  $P_{N_2}$  a una presión de trabajo de 5 mTorr.

### 3.2.2.- Aleaciones binarias Molibdeno-Carbono.

Antes de proseguir con la presentación de las aleaciones ternarias Mo-C-N es necesario demostrar la posibilidad de realizar carburo de molibdeno por este método. La figura 43 muestra un espectro Auger ilustrativo de los experimentos de depósito de capas partiendo de un blanco de molibdeno en ambiente reactivo de  $\text{CH}_4$ . Para el molibdeno se observan las transiciones electrónicas principales MNN, sin cambio con respecto al nitruro. Para el carbono la transición correspondiente KLL a 272 eV, con un notable cambio de forma con respecto al carbono advenedizo de la figura 34. Dada la forma de tal espectro puede ser considerado característico del carburo de molibdeno. Esto fue corroborado por otras técnicas como difracción de rayos X y XPS. Para abreviar un poco esta presentación, estos resultados se presentan sin mayor discusión en el anexo B.

En esta sección complementaria, el autor puede apreciar también una serie de difractogramas XRD que confirman la existencia de la mayoría de fases cristalográficas reportadas en bases de datos para este compuesto y que fueron obtenidas en el transcurso de la investigación. Estos difractogramas fueron útiles como confirmación a los análisis de concentración elemental AES.

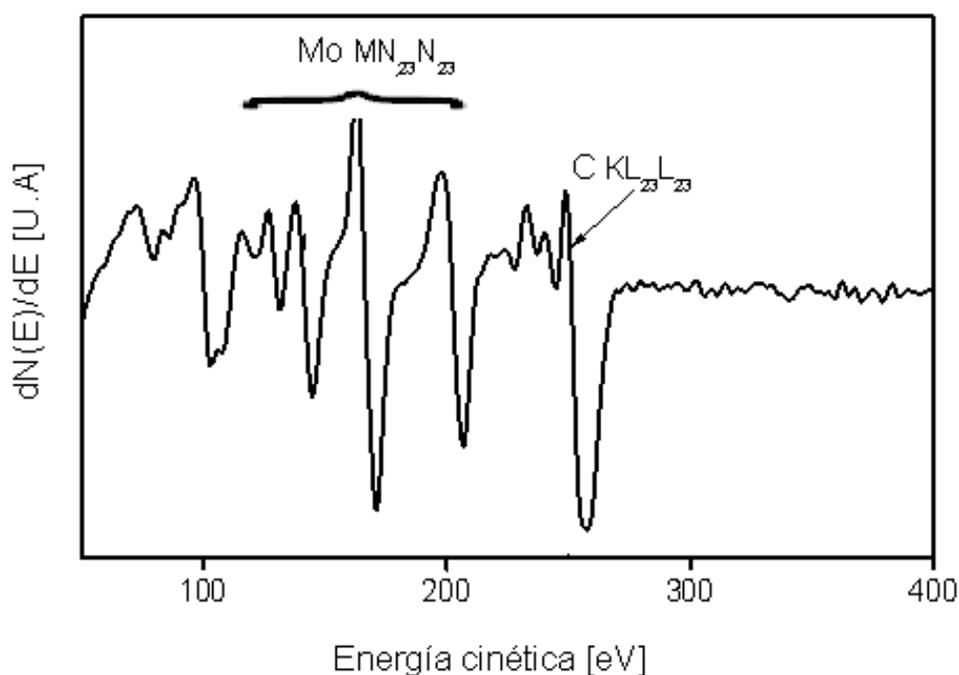


Fig. 43.- Espectro AES de una película delgada de  $\text{Mo}_x\text{C}$ .

### 3.2.3.- Aleaciones ternarias molibdeno-carbono-nitrógeno.

Se obtuvieron espectros Auger de las capas crecidas en ambientes combinados argón, nitrógeno y metano; un espectro representativo se muestra en la figura 44. Las transiciones electrónicas son las mismas de los dos casos anteriores. La figura referida muestra dos hechos: La tendencia de la implantación de especies de carbono y una reducción considerable de la implantación de oxígeno debido a la formación de especies gaseosas CO y por vapor de agua durante la fase de crecimiento. El efecto reductor del metano es ampliamente conocido y se observa en la composición química de estas aleaciones ternarias, con poca incorporación de oxígeno advenedizo en la red.

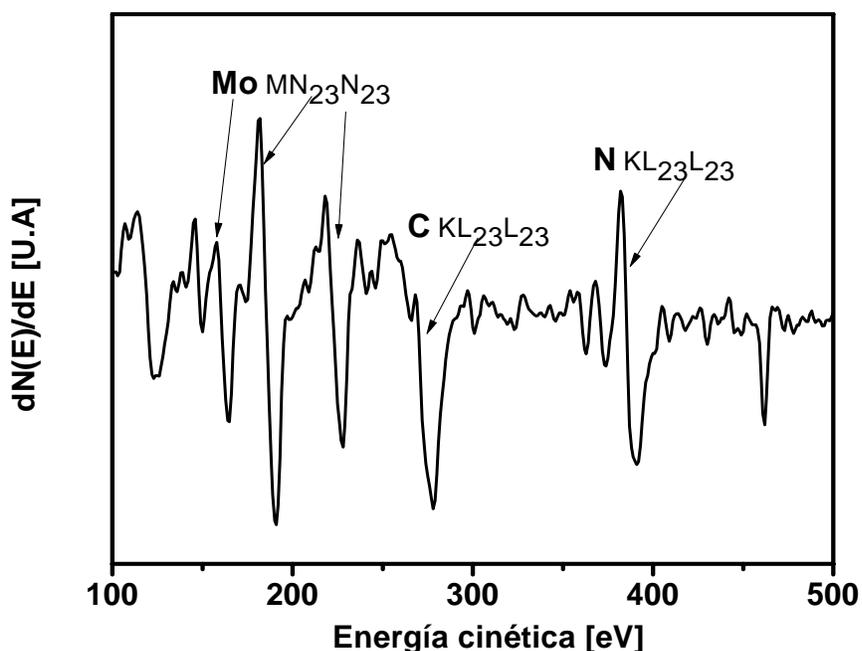


Fig. 44.-Espectro Auger típico de una película delgada de  $\text{MoN}_x\text{C}_{1-x}$ .

Para estas aleaciones, se midieron dos series de experimentos a distintas condiciones (véase la combinación de gases en la sección II): Una se llevó a cabo a distancia blanco sustrato de 10 cm y presión total de trabajo de 30 mTorr, con un 60% de incorporación de gases reactivos combinados ( $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$ ) en la cámara, y una segunda serie a distancia blanco sustrato de 5 cm y presión total de trabajo de 5 mTorr, con un 30% de la incorporación de gases reactivos combinados (figura 46). La composición elemental fue obtenida con los factores de sensibilidad <sup>[41]</sup> utilizados en el caso anterior: carbono=1.66, nitrógeno=0.85, oxígeno=1.48. En la figura 45 se muestra la evolución composicional en función de la variación de incorporación de gases reactivos y en la tabla 8 se resumen los resultados para la primera serie de depósitos.

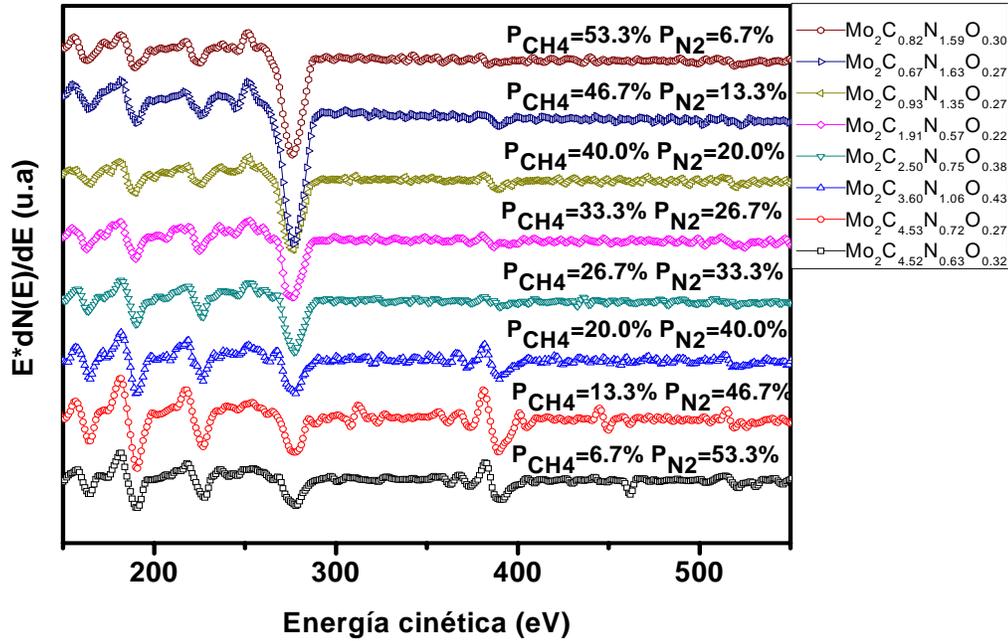


Fig. 45.- Evolución de la concentración elemental de muestras de  $\text{MoN}_x\text{C}_{1-x}$  depositadas a  $P_{\text{tot}}=30$  mTorr y  $d_{\text{st}}=10$  cm con presiones parciales variables de los gases reactivos sumando 60% de la presión total.

Tabla 8.- Composición elemental determinada por AES para experimentos  $\text{MoC}_x\text{N}_{1-x}$  a 30 mTorr y  $d_{\text{st}}=10$  cm. La composición elemental fue calculada usando los factores de sensibilidad según Moujoud y colaboradores. <sup>[41]</sup>

PN <sub>2</sub> [mTorr]	PCH <sub>4</sub> [mTorr]	PN <sub>2</sub> (%)	PCH <sub>4</sub> (%)	Concentración atómica [%]				Composición
				Molibdeno	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno	
16	2	53.33	6.67	42.3	17.3	33.7	6.4	$\text{Mo}_2\text{C}_{0.82}\text{N}_{1.59}\text{O}_{0.30}$
14	4	46.67	13.33	43.7	14.6	35.6	6	$\text{Mo}_2\text{C}_{0.67}\text{N}_{1.63}\text{O}_{0.27}$
12	6	40	20	43.9	20.4	29.7	5.9	$\text{Mo}_2\text{C}_{0.93}\text{N}_{1.35}\text{O}_{0.27}$
10	8	33.33	26.67	42.6	40.6	12.2	4.7	$\text{Mo}_2\text{C}_{1.91}\text{N}_{0.57}\text{O}_{0.22}$
8	10	26.67	33.33	35.5	44.4	13.4	6.7	$\text{Mo}_2\text{C}_{2.50}\text{N}_{0.75}\text{O}_{0.38}$
6	12	20	40	28.2	50.8	15	6	$\text{Mo}_2\text{C}_{3.60}\text{N}_{1.06}\text{O}_{0.43}$
4	14	13.33	46.67	26.6	60.2	9.6	3.6	$\text{Mo}_2\text{C}_{4.53}\text{N}_{0.72}\text{O}_{0.27}$
2	16	6.67	53.33	26.8	60.6	8.4	4.3	$\text{Mo}_2\text{C}_{4.52}\text{N}_{0.63}\text{O}_{0.32}$

La figura 46 muestra la evolución de los espectros AES con concentraciones de gases reactivos y condiciones experimentales distintas a los mostrados en la figura 45. En la figura 46, se cuantifican las concentraciones elementales con respecto a los factores de sensibilidad del trabajo presentado por Moujoud y colaboradores y a los respectivos factores según el manual AES [77] del equipo de medición utilizado.

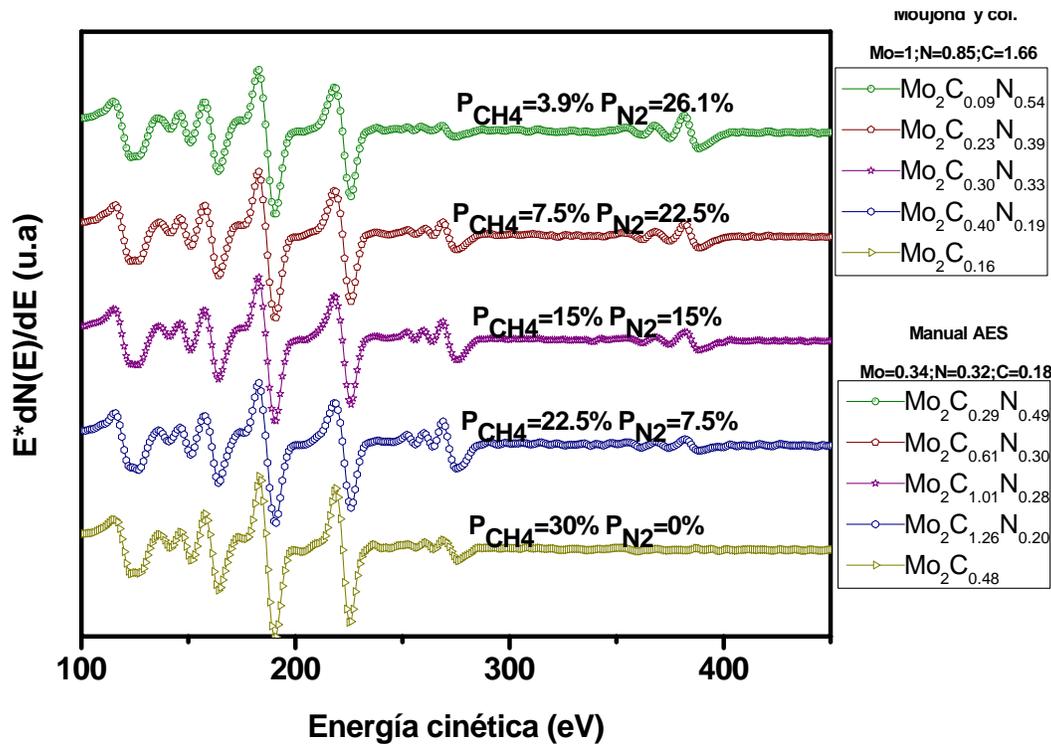


Fig. 46.- Evolución de la concentración elemental de muestras de  $\text{MoN}_x\text{C}_{1-x}$  depositadas a  $P_{\text{tot}}$  de 5 mTorr y  $d_{s-t}=5$  cm con presiones parciales variables de los gases reactivos sumando 30% de la presión total. La cuantificación se presenta según dos factores de sensibilidad para el Mo, N, C.

Así mismo, se presentan las tablas que contienen la cuantificación elemental con las condiciones experimentales para los depósitos de la segunda serie ( $d_{s-t}=5$  cm,  $P_{\text{tot}}=5$  mTorr) y se cuantifican las concentraciones elementales según el enfoque propuesto por Moujoud y colaboradores (tabla 9) y los datos del manual de referencia del equipo de medición (tabla 10). Entendiendo que lo anterior puede conducir a una ambigüedad en los resultados, lo anterior fue elaborado para fines comparativos entre un análisis que ya fue probado y publicado,<sup>[41]</sup> contra uno estándar. Dada la naturaleza semi-cuantitativa de la técnica AES, en ninguno de 2 casos se puede afirmar certeramente la composición química “real” de los depósitos, y se puede decir al menos, ésta se encuentra *entre* ambas cuantificaciones. Sin embargo, los estudios posteriores (difractogramas XRD presentados en el anexo B)

hacen suponer que dicha composición “real” se encuentra más cerca de los cuantificados con los factores de sensibilidad del equipo AES que los propuestos por Moujound y colaboradores.

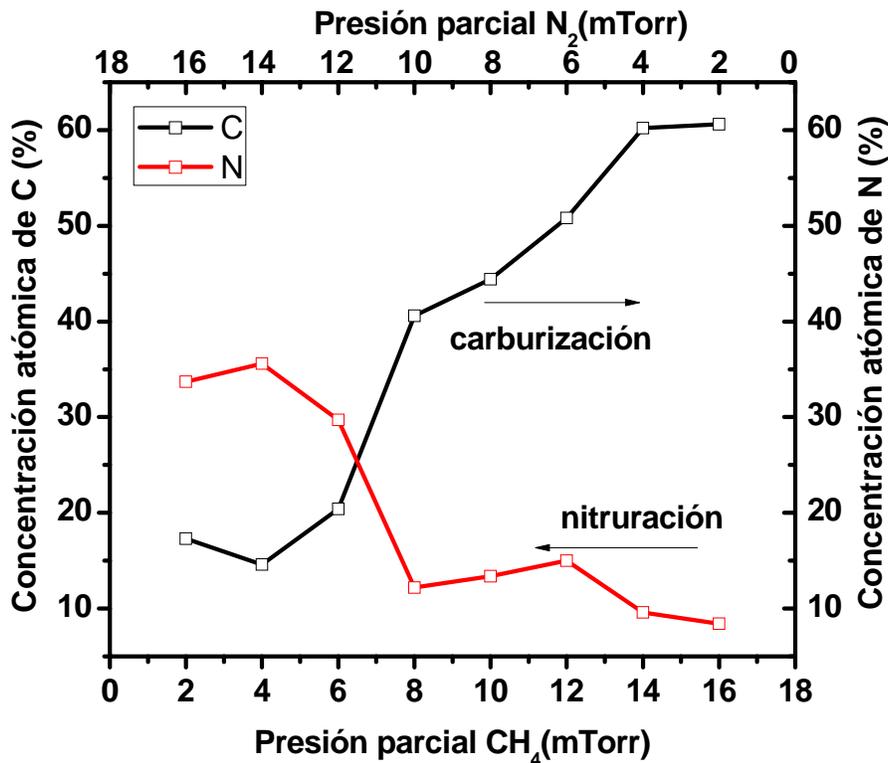
**Tabla 9.- Composición elemental determinada por AES para experimentos  $\text{MoC}_x\text{N}_{1-x}$  a 5 mTorr y  $d_{st}=5\text{cm}$ . La composición elemental fue calculada usando los factores de sensibilidad según Moujound y colaboradores.**

PN <sub>2</sub> [mTorr]	PCH <sub>4</sub> [mTorr]	PN2%	PCH <sub>4</sub> %	Concentración at [% ]				Composición
				Molibdeno	Nitrógeno	Carbono	Oxígeno	
1.31	0.20	26.1	3.9	76	20.5	3.5	<1	Mo <sub>2</sub> C <sub>0.09</sub> N <sub>0.54</sub>
1.13	0.38	22.5	7.5	76.4	14.9	8.7	<1	Mo <sub>2</sub> C <sub>0.23</sub> N <sub>0.39</sub>
0.75	0.75	15	15	76.1	11.4	12.5	<1	Mo <sub>2</sub> C <sub>0.30</sub> N <sub>0.33</sub>
0.38	1.13	7.5	22.5	77.1	7.3	15.6	<1	Mo <sub>2</sub> C <sub>0.40</sub> N <sub>0.19</sub>
0.00	1.50	0	30	92.8	0	7.2	<1	Mo <sub>2</sub> C <sub>0.16</sub>

**Tabla 10.- Composición elemental determinada por AES para experimentos  $\text{MoC}_x\text{N}_{1-x}$  a 5 mTorr y  $d_{s-t}=5\text{ cm}$ . La composición elemental fue calculada usando los factores de sensibilidad según el manual AES.**

PN <sub>2</sub> [mTorr]	PCH <sub>4</sub> [mTorr]	PN2%	PCH <sub>4</sub> %	Concentración at [% ]				Composición
				Molibdeno	Nitrógeno	Carbono	Oxígeno	
1.31	0.20	26.1	3.9	71.9	17.5	10.6	<1	Mo <sub>2</sub> C <sub>0.29</sub> N <sub>0.49</sub>
1.13	0.38	22.5	7.5	76.4	11.5	23.3	<1	Mo <sub>2</sub> C <sub>0.61</sub> N <sub>0.30</sub>
0.75	0.75	15	15	60.8	8.4	30.7	<1	Mo <sub>2</sub> C <sub>1.01</sub> N <sub>0.28</sub>
0.38	1.13	7.5	22.5	58.2	5.9	36.8	<1	Mo <sub>2</sub> C <sub>1.26</sub> N <sub>0.20</sub>
0.00	1.50	0	30	80.2	0	19.2	<1	Mo <sub>2</sub> C <sub>0.48</sub>

La figura 47 muestra la variación de concentración atómica para el N y C como función de las presiones parciales de los gases reactivos. Los experimentos de la primera serie ( $P_{\text{tot}}=30$  mTorr y  $d_{\text{st}}=10$  cm) abarcan un espectro de composición amplio (60% de la presión por gases reactivos) por lo que se toma ésta información para representar una gráfica de composición general. El comportamiento de la composición atómica de la segunda serie de experimentos ( $P_{\text{tot}}=5$  mTorr y  $d_{\text{st}}=5$  cm) sigue el mismo comportamiento para un 30% de la contribución de presión por gases reactivos y apréciese también en la figura 47. Las concentraciones se calcularon con los factores de sensibilidad de Moujound y colaboradores.



**Fig. 47.-Comportamiento de la composición atómica de películas delgadas de  $\text{MoN}_x\text{C}_y$  como función de los gases reactivos (basado en cálculo de concentración usando los factores de sensibilidad de Moujound y colaboradores).**

En la figura 48 se presenta el análisis XPS hecho sobre depósitos de  $\text{MoC}_x\text{N}_y$ . Las energías de enlace para las transiciones N1s, C1s se encontraron alrededor de 398 y 285 eV respectivamente y para el doblete de las transiciones Mo3d alrededor de 229 eV. Se aprecia el traslape del pico N1s con la transición del Mo  $3p_{3/2}$ . A pesar de esto, se puede calcular la concentración atómica de N (figura 49a) siendo consistente con lo observado en AES llevando a cabo la deconvolución de estos picos en un espectro XPS de alta resolución (figura 49b), con un ancho de gaussiana coherente con la exactitud de la fuente de rayos-X y la resolución utilizada en el analizador, correspondiente a 2 eV. Por otra parte, ésta misma deconvolución muestra la aparición del enlace Mo-N en contribución con una curva centrada en

399 eV de acuerdo a lo reportado. En altas concentraciones de C, el pico de Mo 3d<sub>5/2</sub> muestra asimetría y revela la contribución de enlaces Mo-C reportados por algunos autores [78] respetando la diferencia de energía entre de 0.8 eV entre la cresta del pico de molibdeno metálico y el carburo de molibdeno (figura 49c). La presencia de oxígeno pasivo en la superficie no interviene en el estado químico de las películas, ya que están reportadas las transiciones Mo 3d en energías de enlace por encima de 232 eV [79] y en este caso, se encuentran por debajo de 230 eV.

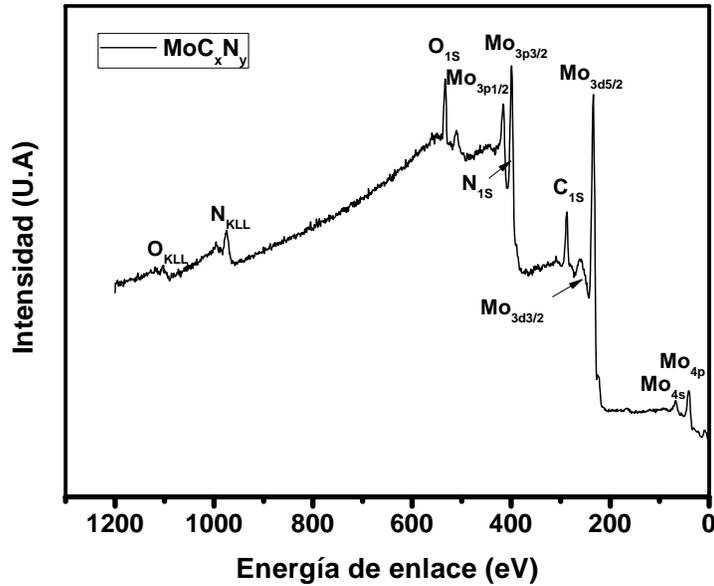


Fig. 48.-Espectro general XPS mostrando la posición de cada uno de los picos para Mo, N y C obtenido de películas delgadas de MoC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>.

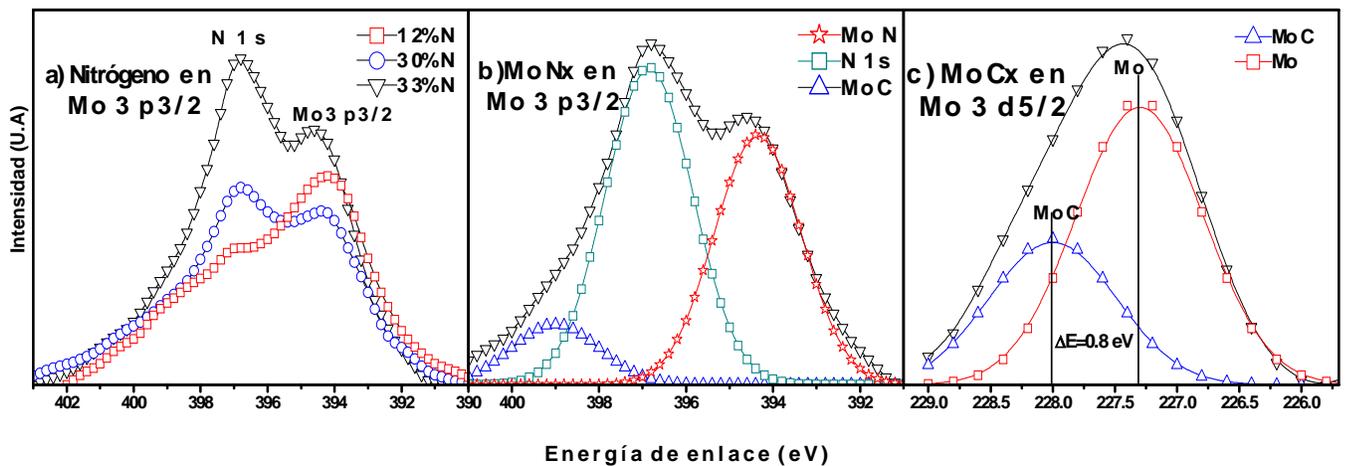


Fig. 49.- Espectros de alta resolución XPS de depósitos de MoC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> a) Nitrógeno en Molibdeno con N a diferentes concentraciones atómicas, b) análisis y deconvolución del pico Mo 3 p<sub>3/2</sub> revelando sus contribuciones, c) análisis y deconvolución del pico Mo 3 d<sub>5/2</sub> mostrando la contribución del carburo de molibdeno a 0.8 eV con respecto al C puro.

Por otra parte, en el análisis cristalográfico por XRD se observa un corrimiento de todos los picos de los difractogramas hacia ángulos bajos (figura 50) y la red cristalina muestra un cambio en el parámetro  $a$  desde 4.205 hasta 4.290 Å. Otro dato revelador de la figura 50 es la reducción de intensidad y el ensanchamiento de los picos. Esto puede ser señal de la formación de compuestos policristalinos con tamaño de grano nanométrico con la segregación de carbono amorfo (a-C: H) ó la fase CN en la interfaz de los cristales de  $\text{MoC}_x\text{N}_{1-x}$ ,  $\text{MoC}_x$ ,  $\text{MoN}_y$ , etc. Esto se discute mas adelante.

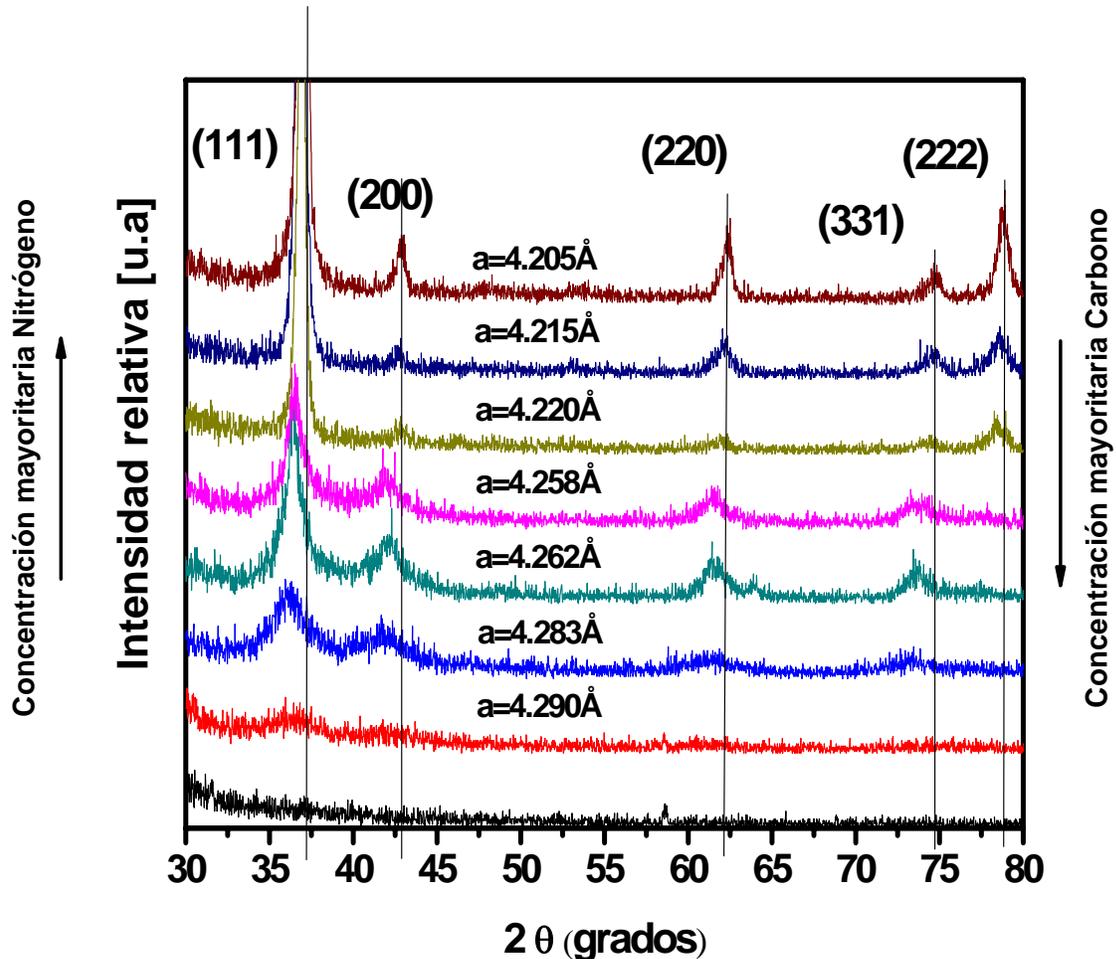


Fig. 50.- Evolución de difractogramas XRD de muestras de  $\text{MoC}_x\text{N}_{1-x}$  depositados a una presión parcial de gases reactivos combinados al 60% de la presión total de trabajo y temperatura de sustrato de 350° C.

Los difractogramas de la figura 50 fueron comparados con las estructuras teóricas presentadas en la siguiente sección de cálculos *ab-initio*. Tomando en cuenta que una celda cúbica fcc puede manifestar ángulos de difracción similares que una celda tetragonal cuando la razón de sus parámetros reticulares  $c/a$  es exactamente 2, se puede homologar una estructura cúbica usando una tetragonal en los cálculos *ab-initio*.

Ahora bien, la ventaja que posee una celda tetragonal con respecto a una cúbica es que existirían un mayor número de posiciones atómicas disponibles para el compuesto  $\text{MoC}_x\text{N}_{1-x}$  dando mayor posibilidad de acomodar e intercalar los átomos de C y N a criterio propio. Lo anterior se explica en la última sección de resultados.

Tomando en cuenta que la serie de muestras de las aleaciones binarias Mo-N revelaron propiedades mecánicas de polvos porosos cuando se depositaron a altas presiones y distancia blanco-sustrato relativamente grande, las aleaciones ternarias Mo-C-N se depositaron a 5 mTorr de presión total y a una distancia blanco-sustrato de 5cm, obteniendo mejores resultados. Así mismo, se optó por elaborar depósitos en atmosfera combinada al 30% de gas reactivo, ya que ésta fue la presión parcial de  $\text{N}_2$  que dio mejores resultados en las capas de  $\text{Mo}_x\text{N}$ , al menos en cuanto a dureza se refiere.

Partiendo de lo anterior, se creó la idea de permutar átomos de N por C, variando las concentraciones de nitrógeno y metano pero manteniendo la presión total de trabajo constante. La figura 51 muestra el comportamiento de  $W_e$  como función de ambos gases reactivos (figura 51). En este caso, la carburización del Mo a 30% de  $\text{CH}_4$  resulta con una mejor recuperación elástica comparada con la nitruración al 30% ( $\text{PN}_2=30\%$  de  $P_{\text{tot}}$ ), donde se alcanzan valores de  $W_e$  hasta el 61%. Sin embargo, según la figura 52, la “competencia” carburo-nitruro genera patrones de recuperación elástica no tan definidos como los observados para los depósitos  $\text{Mo}_2\text{N}_x$ .

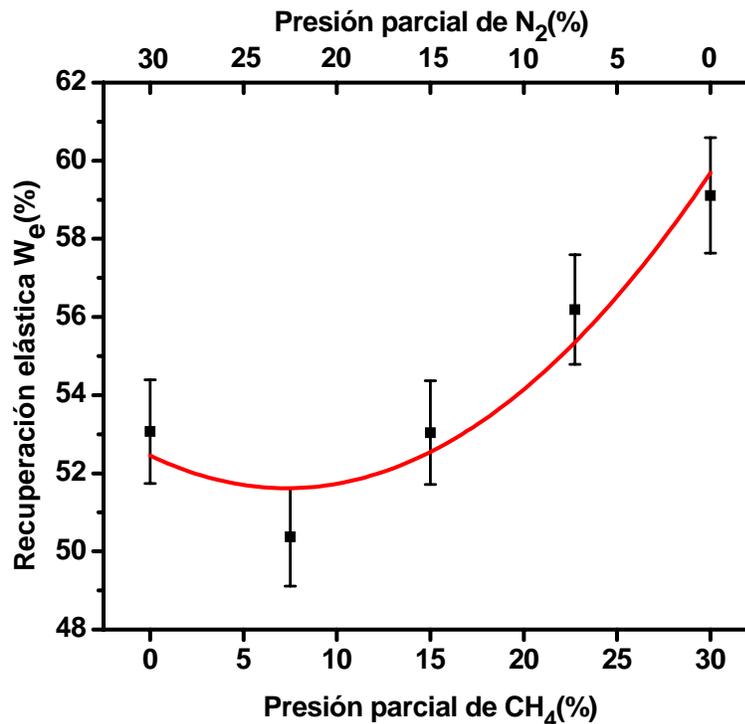


Fig. 51.- Comportamiento de  $W_e$  para los depósitos de  $\text{Mo}_2\text{C}_x\text{N}_{1-x}$  como función del porcentaje de presión parcial de  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$ . Se estimó el error experimental en aproximadamente 2.5 %.

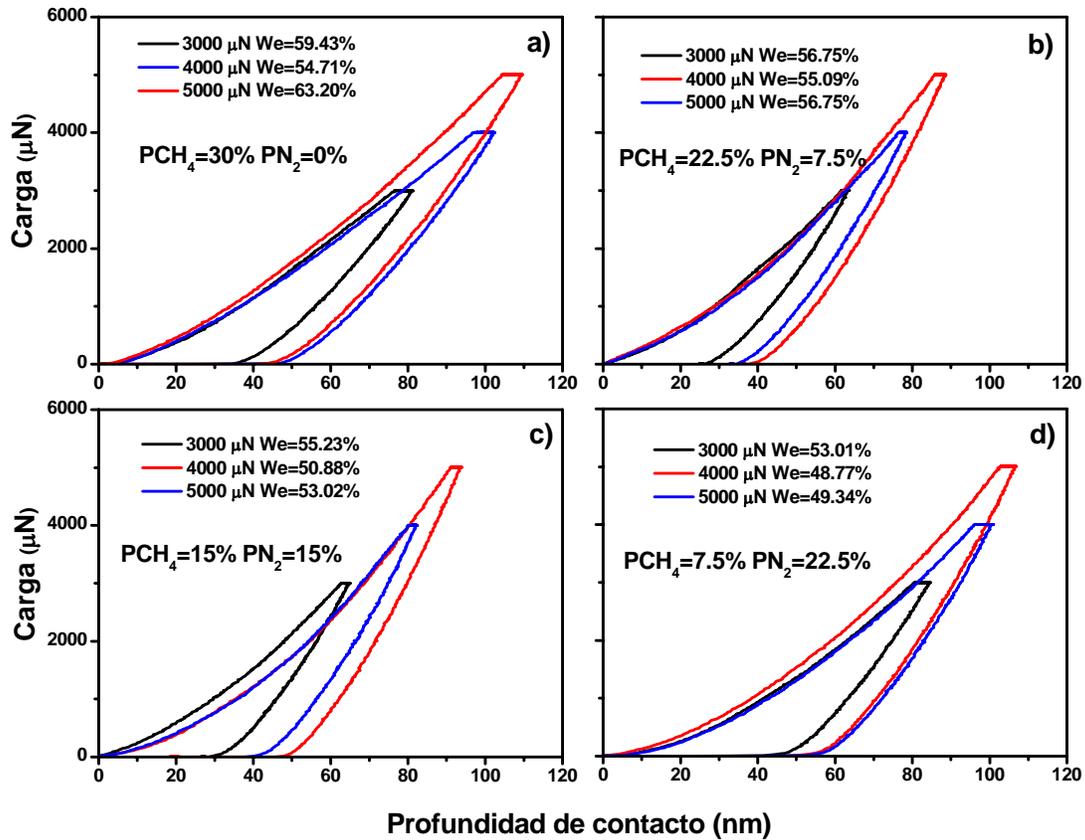


Fig. 52.- Comportamiento de  $W_e$  para los depósitos de  $\text{Mo}_2\text{C}_x\text{N}_{1-x}$  como función de del porcentaje de presión parcial de  $\text{CH}_4$  y  $\text{PN}_2$  (sumando 30% de la presión total  $P_{\text{tot}}$ ) a distintas cargas dentro de la profundidad de contacto donde no interviene el efecto de sustrato. Nótese el patrón de las curvas y la dispersión de los datos de  $W_e$ .

La figuras 53c y 53b muestra la variación de dureza ( $H_n$ ) y modulo elástico reducido ( $E_r$ ) como función de las presiones parciales de las muestras depositadas con 30% de la presión total debida a gases reactivos. La dureza decrece avanzando en composición hacia la carburización teniendo un máximo en el carácter de 100% nitruro ( $\sim 28.5$  GPa) con  $P_{\text{N}_2}/P_{\text{Ar}}=30\%$  mientras que el modulo elástico reducido tiene un máximo en 50% de la contribución de presión parcial de ambos gases ( $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{Ar}}=P_{\text{N}_2}/P_{\text{Ar}}=15\%$ ). Con la carburización al 100% ( $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{Ar}}=30\%$ ), las propiedades mecánicas descienden al mínimo ( $H_n=17.46$  GPa y  $E_r=190.87$  GPa), sin embargo la relación  $H^3/E^2$  no presenta el peor comportamiento sino cerca de una presión parcial de  $\text{CH}_4$  de gases reactivos al 75% y  $\text{PN}_2$  al 25%, esto es  $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{Ar}}=22.5\%$ ,  $P_{\text{N}_2}/P_{\text{Ar}}=7.5\%$  (figura 53a).

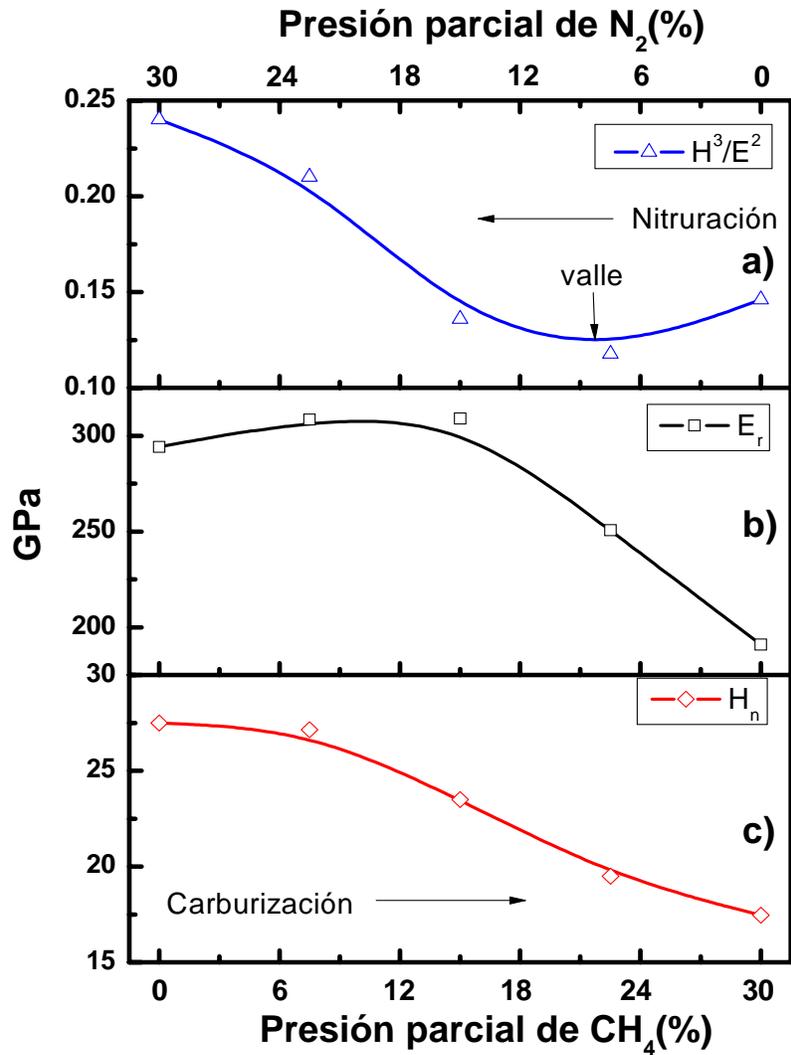
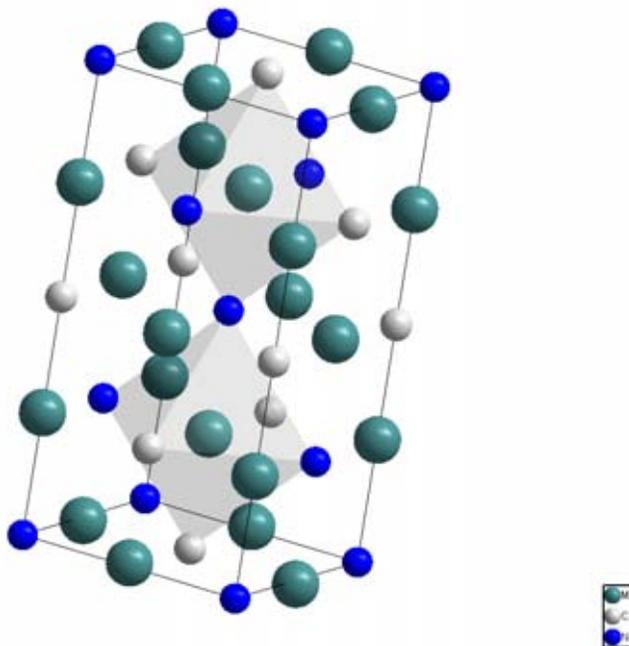


Fig. 53.-Variación de a) resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ), b) módulo elástico reducido ( $E_r$ ) y c) la dureza ( $H_n$ ) vs la mezcla de gases reactivos CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub> de películas delgadas de Mo C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>. La tendencia es la reducción de propiedades mecánicas y un valle en el comportamiento de la resistencia a la deformación plástica  $H^3/E^2$  con la incorporación de C en la red de Mo<sub>2</sub>N<sub>x</sub>.

### 3.3.- COMPARACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS EXPERIMENTALES $\text{MoC}_x\text{N}_{1-x}$ CON LAS CALCULADAS POR MÉTODOS *AB-INITIO*.

Se llevó a cabo la optimización de volumen de la celda tetragonal con varias combinaciones de átomos intersticiales carbono-nitrógeno (figura 54), ejecutando iteraciones por el algoritmo del código WIEN2k. El criterio de convergencia de cada estructura se estableció con la optimización de la razón  $c/a$  lo más posible a 2, llegando hasta la estructura cúbica.



**Fig. 54.-** Celda tetragonal simulada en el programa WIEN2K. La celda genera sitios octaédricos al igual que la celda cúbica experimental encontrada para el compuesto  $\text{Mo}_2\text{C}_x\text{N}_{1-x}$

Las celdas calculadas contienen información y simetría del grupo espacial 119 ( $I-4m2$ ), posee 4 molibdenos y puede intercambiar 4 posiciones de *Wyckoff* entre carbonos y nitrógenos para completar la estructura  $\text{Mo}_4\text{N}_a\text{C}_b$  con  $a$  y  $b$  desde 0 hasta 2. La tabla 11 muestra las posiciones de *Wyckoff* no equivalentes de los átomos intersticiales para cada combinación. Con la tolerancia máxima de 10% de contracción en volumen de la celda sin traslape del mínimo enlace Mo-C o Mo-N se obtuvieron radios de *muffin tin* de 1.84 y 1.65 para el Mo y el C ó N respectivamente. Se utilizó una energía de corte -6.0 Ry para separar los estados del carozo y los de valencia y el número irreducible de puntos  $k$  en 120. Los datos de radios de *muffin tin*, energía de corte, número irreducible de puntos  $k$  son datos de entrada introducidos con juicio por el usuario para el inicio del algoritmo del programa WIEN2k. Para todas las estructuras, se llevó el cómputo hasta la convergencia en .00001 Ry y se ajustó el volumen de equilibrio y módulo de volumen con la ecuación de estado de Murnaghan,<sup>[80]</sup> haciendo teóricamente factible la formación de una fase pseudo-cúbica con estas composiciones atómicas. La razón  $c/a$  se aproxima a 2

en la mayoría de los casos, lo que da por hecho que la celda simula a dos cúbicas “fusionadas” en una celda tetragonal. Estos resultados se reportan en la tabla 12.

**Tabla 11.-Posiciones no equivalentes de los átomos intersticiales N y C usados como datos de entrada de las estructuras calculadas.**

Contenido atómico			Estequiometría computada	posiciones no equivalentes de átomos intersticiales					
				nitrógenos			carbonos		
Mo	N	C		x	y	z	x	y	z
4	4	0	MoN	0	0	1/2			
				0	1/2	3/4			
				0	0	0			
				0	1/2	1/4			
4	3	1	MoN <sub>0.75</sub> C <sub>0.25</sub>	0	0	1/2	0	1/2	1/4
				0	1/2	3/4			
				0	0	0			
4	1	3	MoN <sub>0.25</sub> C <sub>0.75</sub>	0	0	0	0	0	1/2
							0	1/2	3/4
							0	1/2	1/4
4	0	4	MoC				0	0	1/2
							0	1/2	3/4
							0	0	0
							0	1/2	1/4
4	2	2	Mo <sub>2</sub> NC	0	0	0	0	0	1/2
				0	1/2	1/4	0	1/2	3/4
4	0	3	MoC <sub>0.75</sub>				0	0	1/2
							0	1/2	3/4
							0	0	0
4	1	2	MoN <sub>0.25</sub> C <sub>0.50</sub>	0	0	0	0	0	1/2
							0	1/2	3/4
4	3	0	MoN <sub>0.75</sub>	0	0	1/2			
				0	1/2	3/4			
				0	0	0			
4	2	1	MoN <sub>0.50</sub> C <sub>0.25</sub>	0	0	0	0	1/2	3/4
				0	0	1/2			
4	2	0	Mo <sub>2</sub> N	0	0	0			
				0	0	1/2			
4	0	2	Mo <sub>2</sub> C				0	0	0
							0	0	1/2
4	1	1	Mo <sub>4</sub> NC	0	0	0	0	0	1/2
4	1	0	Mo <sub>4</sub> N	0	0	0			
4	0	1	Mo <sub>4</sub> C				0	0	0

Tabla 12.- Parámetros de red del compuesto  $\text{Mo}_4\text{N}_x\text{C}_y$  determinados por cálculos *ab-initio*.

Contenido atómico			Volumen de Celda ( $\text{\AA}^3$ )	Módulo de Volumen (GPa)	Parámetros de red ( $\text{\AA}$ )			Razón c/a
Mo	N	C			a	b	c	
4	4	0	164.06	347.09	4.34	4.34	8.71	2.01
4	3	1	165.00	347.62	4.35	4.35	8.72	2.01
4	1	3	166.33	352.5	4.36	4.36	8.75	2.01
4	0	4	167.48	355.51	4.37	4.37	8.77	2.01
4	2	2	166.14	350.03	4.36	4.36	8.74	2.01
4	0	3	160.49	316.58	4.33	4.33	8.56	1.98
4	1	2	159.20	313.87	4.31	4.31	8.57	1.99
4	3	0	156.99	321.17	4.27	4.27	8.61	2.01
4	2	1	158.46	317.36	4.29	4.29	8.61	2.01
4	2	0	148.88	303.74	4.21	4.21	8.4	2
4	0	2	152.44	292.1	4.22	4.22	8.56	2.03
4	1	1	150.66	292.8	4.22	4.22	8.46	2.01
4	1	0	138.94	297.18	4.17	4.17	7.99	1.92
4	0	1	141.12	274.53	4.2	4.2	8	1.91

Se aprecia que el volumen de celda y módulo de volumen máximos se obtienen cuando la estequiometría es  $\text{Mo}_4\text{C}_4$  con  $167.48 \text{ \AA}^3$  y  $355.51 \text{ GPa}$  respectivamente. En cuanto a los mínimos, el volumen de celda con la estequiometría  $\text{Mo}_4\text{N}_1$  con  $138.94 \text{ \AA}^3$  y el módulo de volumen con la estequiometría  $\text{Mo}_4\text{C}_1$  con  $274.53 \text{ GPa}$  y ambos parámetros con tendencia ascendente con respecto al contenido atómico. Para los casos donde existen combinaciones atómicas (figura 55), es decir donde la suma de átomos resulta en el total de átomos intersticiales posibles (4 en total), los valores de volumen de celda y módulo de volumen se encuentran limitados por el área entre las curvas. Los valores de las gráficas de la figura 55 son representativos para composiciones fraccionarias. Nótese en la figura 55a, que el límite de volumen máximo está regido por la composición de C, pero es el caso contrario para el límite de módulo de volumen máximo (figura 55b), donde es el N el que rige el límite superior en el intervalo de composición principalmente.

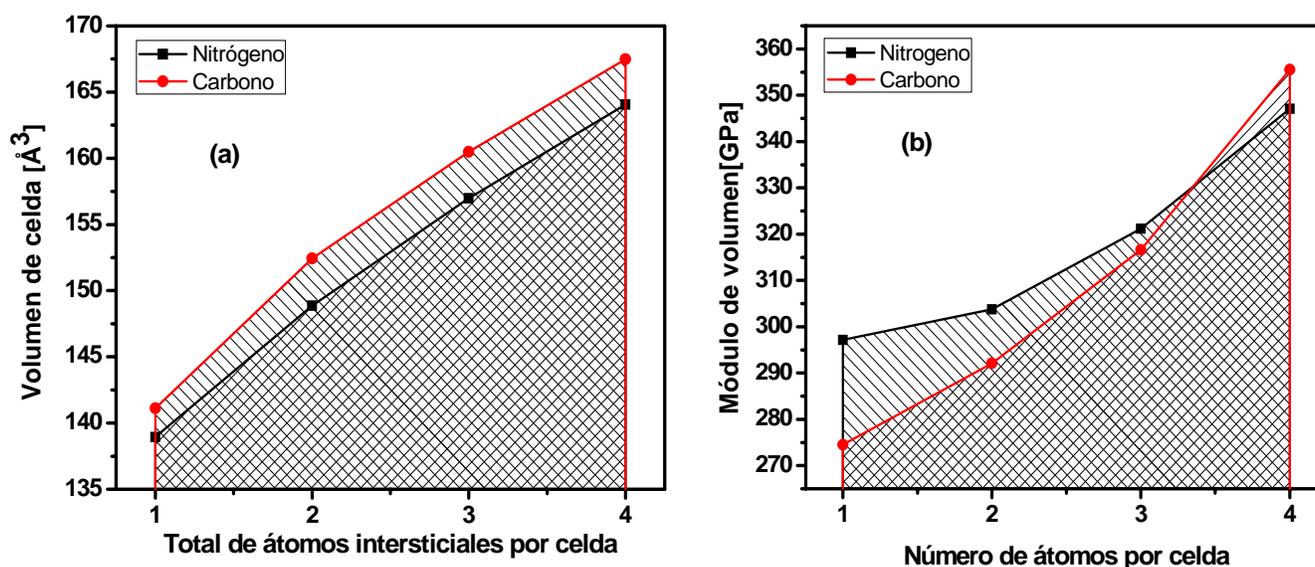


Fig. 55.- Comportamiento del volumen de celda y módulo de volumen como función de contenido atómico de C y N en el compuesto simulado  $\text{MoN}_a\text{C}_b$  dentro del área marcada no cuadrículada (área entre curvas) se encuentran a) los valores de volumen de celda b) módulo de volumen para combinaciones atómicas o composiciones fraccionarias.

Usando los parámetros de red obtenidos por los cálculos de las estructuras, se simularon difractogramas XRD y se ajustaron a algunos difractogramas experimentales (figura 56). Como se vio en el punto anterior, el factor determinante en la posición  $2\theta$  de los picos de difracción se determina por la composición química que tiene efecto directo sobre el volumen de la celda. Los compuestos que ajustan con mayor precisión según cálculos y experimentos son aquellos cuya composición atómica es mayoritariamente constituida por nitrógeno. Para los casos experimentales con composición mayoritaria de carbono, se observa un corrimiento de hasta  $0.1 \text{ \AA}$  hacia la posición de bajos ángulos de difracción. Los espectros XRD cuya concentración atómica fue determinada por AES no coinciden necesariamente con los compuestos simulados, hecho que es indicativo en parte por la naturaleza semi-cuantitativa de ésta técnica de análisis y en parte al efecto de distorsión de la red cristalina debida a defectos cristalográficos. Además, esta diferencia en la posición del pico de difracción puede deberse también al esfuerzo residual incorporado a la película durante su crecimiento, que en nuestro caso no fue evaluado ni cuantificado. Véase la figura 56 donde se presentan 3 muestras experimentales comparadas con 3 calculadas y obsérvese que las composiciones difieren considerablemente entre sí.

Entre circunstancias que propician el corrimiento de los picos XRD se puede mencionar el efecto de la composición y la distribución electrónica (diferencia de electronegatividades) de diferentes tipos de átomos que propician distorsión a la red cristalina.

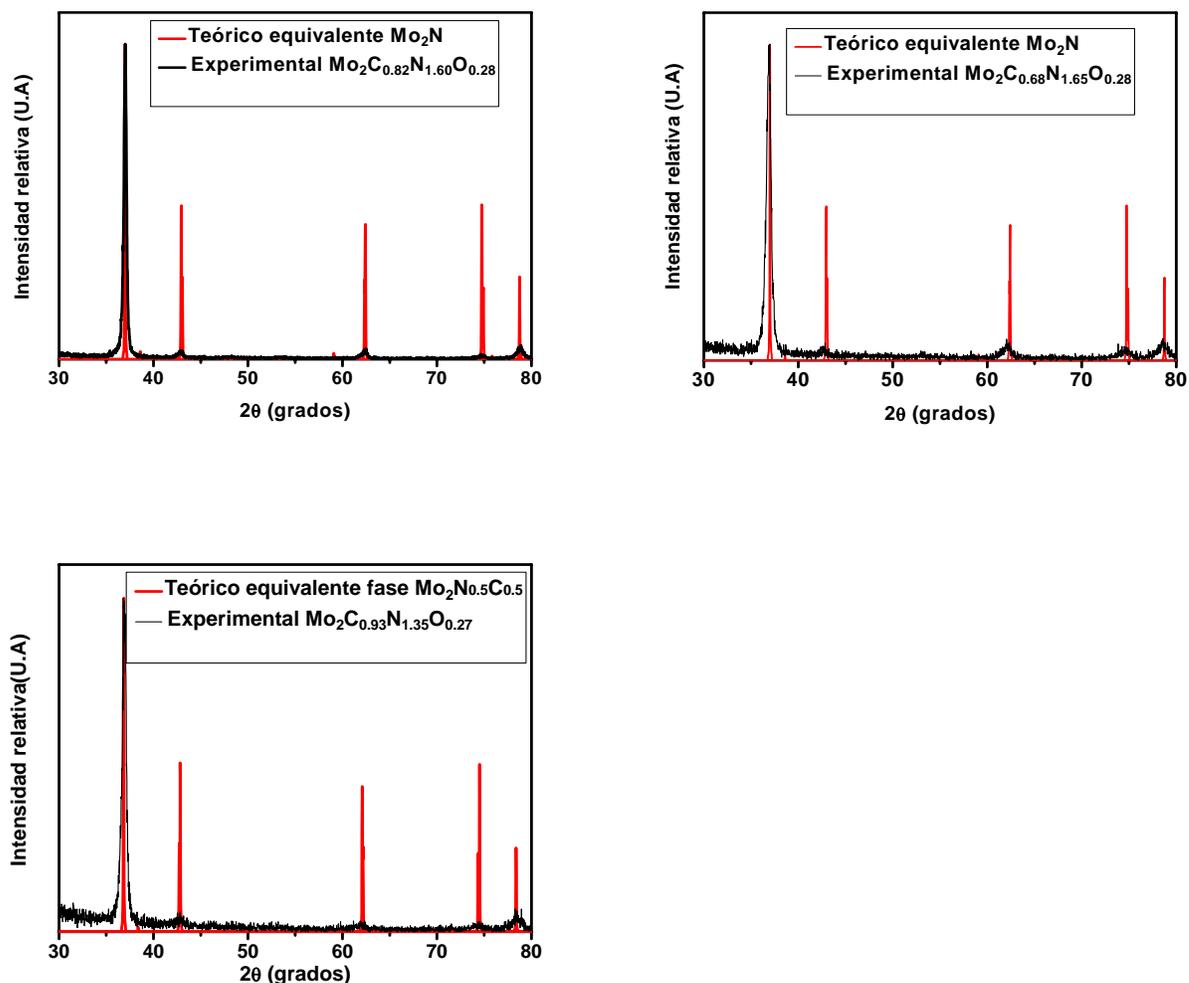
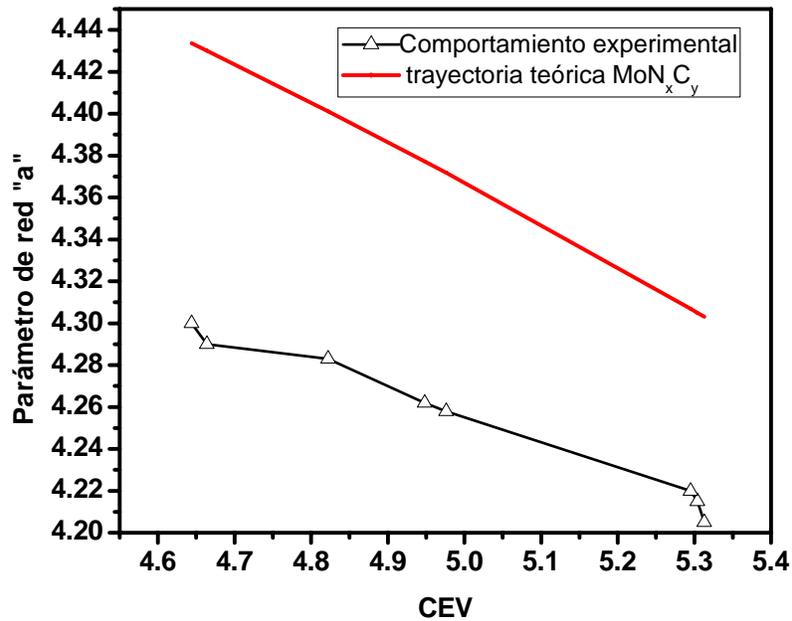


Fig. 56.-Espectros XRD de 3 muestras experimentales comparadas con espectros XRD simulados a partir de información obtenida por cálculos *ab-initio*.

G. Soto y colaboradores <sup>[81]</sup> han calculado la concentración de electrones de valencia (CEV) para sistemas ternarios como función de parámetros volumétricos y de incompresibilidad como una aproximación válida para correlacionar las propiedades cohesivas de esos compuestos, tomando en cuenta aspectos de distribución electrónica entre los átomos participantes en un volumen de análisis. Para este trabajo se trató con una analogía similar: para ambos casos (teoría y experimento) se calculó la concentración de electrones de valencia y se observó su efecto sobre el parámetro de celda 'a'. La CEV se calculó a partir de: <sup>[19]</sup>

$$CEV = \frac{(6N_{Mo} + 4N_C + 5N_N + 6N_O)}{N_t} \quad [3.3]$$

donde  $N_{Mo}$ ,  $N_C$ ,  $N_N$ ,  $N_O$  es el número de electrones de valencia que aportan individualmente al compuesto,  $N_t$  es el número total de átomos presentes en el volumen de análisis, en este caso, una celda unitaria. La comparación de este cálculo teórico con los experimentos de este trabajo se muestra en la figura 57.



**Fig. 57.-Gráfica CEV vs. Parámetro de red  $a$  de una celda cúbica. Se comparan las pendientes de comportamiento de los compuestos calculados con depósitos de aleaciones  $MoC_xN_{1-x}$ .**

Como se mencionó en el capítulo 1, se ha encontrado en compuestos altamente incompresibles como el diamante, el NB y otros una CEV alrededor de 4.2. Según la figura 57, para el caso de estos experimentos donde se toma en cuenta el aporte individual en CEV que otorga la composición residual de oxígeno en el compuesto, se observa la diferencia de la pendiente del comportamiento con respecto a los casos calculados. Como una conclusión inmediata, nótese que una cantidad residual de oxígeno aleja a la CEV del valor experimental óptimo de 4.2.

## IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Recordando la hipótesis general de este trabajo: “Es posible realzar la dureza y otras propiedades mecánicas por medio de compuestos ternarios formados por Mo-C-N en relación a los compuestos binarios Mo-N y Mo-C por separado”. Esta hipótesis aparentemente trivial, en realidad es muy complicada dada la compleja interacción de cada una de las variables involucradas.

Para empezar, la dureza no es una propiedad del material en sí, sino más bien una medida relativa de la interacción física que puede llegar a tener dos materiales por medio de fuerzas de contacto. Por ejemplo, la indentación que es aceptada como un método para obtener una medida de dureza, es una prueba donde un material con punta afilada trata de deformar el material bajo estudio. Entran en juego las resistencias a las deformaciones plásticas y elásticas de ambos materiales. La prueba depende tanto del material estudiado como del que se usa para realizar la prueba. Entre más conocida sea la geometría y el material de la punta que se usa para realizar la prueba, tanto más confiable podrá ser la determinación de dureza.

Sin embargo, también el material bajo estudio puede ser tremendamente complejo. Entre los principales factores que son conocidos que afectan la dureza podemos enunciar: la fortaleza del enlace químico; el arreglo geométrico de los enlaces; los defectos tales como dislocaciones, vacancias, átomos intersticiales, impurezas, poros, fronteras de grano y segregaciones. También la superficie del material bajo estudio es importante ya que, en general, las propiedades de la superficie son distintas al material en bulto. Es de especial interés la morfología y la composición química de la superficie. Hablando de nuestras capas, que son hechas con la intención de funcionar como recubrimientos protectores, observamos que según la evidencia mostrada en el capítulo anterior existen varios efectos microestructurales, cristalográficos, morfológicos y de composición, debida a la variación de condiciones de depósito. Las condiciones que durante el depósito fueron intencionalmente afectadas son presiones totales y parciales dentro de la cámara, flujos de gases, temperatura y cambios en la temperatura del sustrato, potencia de depósito y distancias blanco-sustrato. La variación de condiciones lleva a distintos efectos, algunos de los cuales son buscados, mientras otros son colaterales. Es de esperarse que todos tengan influencia en las propiedades mecánicas de las capas procesadas.

La discusión de este trabajo se centra en observar las características obtenidas en las capas como función de los parámetros de crecimiento y su posible influencia en las propiedades mecánicas. Es importante hacerle notar al lector la compleja interacción que puede darse entre las distintas condiciones de depósito y el efecto que éstas puedan tener sobre las propiedades mecánicas. Por ejemplo, puede darse que el aumento de presión de un gas reactivo provoque un aumento en el número de enlaces covalentes y por lo tanto uno espere que ello mejore las propiedades mecánicas. Sin embargo como efecto colateral, el mismo aumento en presión puede provocar cierto grado de descompactación de la capa, disminuyéndose así las propiedades mecánicas. Es decir, un solo parámetro puede provocar en sí efectos benéficos sobre una condición del material, y al mismo tiempo efectos adversos sobre otra. Lo anterior es para dejar en claro que no es siempre posible llegar al

máximo potencial del material debido a limitaciones (técnicas, de tiempo, etc.); en este caso, una limitante muy especial es el tiempo llevaría encontrar las condiciones ideales para sintetizar el material óptimo.

En éste trabajo se obtuvieron capas con buenas propiedades si son comparadas con los recubrimientos que actualmente se emplean en uso cotidiano. Fue posible observar, en función de la composición, durezas entre los 20 y los 30 GPa, con resistencia a la deformación plástica de 0.25 y recuperación elástica del 60%. Sin embargo, estos valores no son competitivos al ser confrontados con materiales que actualmente están bajo investigación y empiezan a ser empleados en aplicaciones de frontera (compárese con la compilación de la tabla 13).

Observando la tabla 13, el material reportado cumple con algunas características combinadas entre materiales como capa delgada y como nanocompuesto. Al final, el parámetro que identifica la formación de un nanocompuesto “superduro” es como su nombre lo indica la dureza; Sin embargo, no se desecha la posibilidad que este material posea un buen comportamiento tribológico, a decir por su alta recuperación elástica comparada con otros materiales estudiados.

**Tabla 13.- Selección y comparación de materiales duros sintetizados en bulto, como película delgada simple y como nanocompuesto de actualidad.**

MATERIAL	H(Gpa)	Er	We%	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup>	Referencia
Materiales en bulto					
Diamante	100	1050		0.91	[82]
Boro	35	470		0.19	[83]
Zafiro	30	441		0.14	[76]
Capas amorfas					
DLC	65	550	80-90	0.91	[84]
a-C (arco catódico)	>59	>395		~1.3	[74]
Capas simples de nanocompuestos					
nc-TiN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	48	~565		~0.34	[85]
nc-TiN/BN	69	585		0.96	[25]
nc-W <sub>2</sub> N/a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	51	560		0.42	[25,85]
Ti-B-C	71	468	80.5	1.52	[86]
Ti-B-N	54	~500		0.63	[87]
Zr <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> N	54	394	81	1.03	[88]
W <sub>87.6</sub> Ni <sub>8.3</sub> N <sub>5</sub>	55	510		0.64	[89]
W <sub>68</sub> Si <sub>14</sub> N <sub>18</sub>	45				[90]
nc-Mo <sub>2</sub> C/a-(C-Mo <sub>2</sub> N)	49	440	67	0.61	[91]
Ti <sub>45</sub> Al <sub>55</sub> N	47	409	74	0.62	[92]
Ti <sub>60</sub> Al <sub>40</sub> N	40	650		0.15	[93]
ZrY-N	41	319	77	0.66	[94]
CrNi-N	32	253	74	0.5	[95]
Ti <sub>75</sub> Si <sub>25</sub> N	29	256	67	0.36	[96]
Ti <sub>0.32</sub> C <sub>0.68</sub> (TiC-a-C)	32	370	60	0.239	[97]

Esta discusión se enfoca en ciertas observaciones que en el transcurso de ésta investigación se hicieron y que tienen un carácter predominante en las propiedades mecánicas de los materiales sintetizados.

Para iniciar, es muy notable incluso por el microscopio de barrido, la diferencia de porosidad entre los depósitos a las distintas condiciones de presión de trabajo y distancia blanco-sustrato. Por ejemplo, obsérvese y compárese las figuras 26, 27 y 28. Las altas presiones de trabajo y también distancias blanco-sustrato relativamente grandes afectan el grado de compactación de las capas y el tamaño de grano, así como las propiedades mecánicas. A estas condiciones se le asocia un crecimiento tridimensional por islas donde la energía cohesiva entre los átomos es mayor que la energía de cohesión entre los átomos y la superficie (modelo de crecimiento de Volmer-Weber). Por el contrario, la corta distancia de depósito propicia una alta energía de los iones que arriban al sustrato que favorece a la energía de superficie disponible para el crecimiento bidimensional capa a capa siguiendo el modelo de crecimiento de Frank-Van der Merwe.

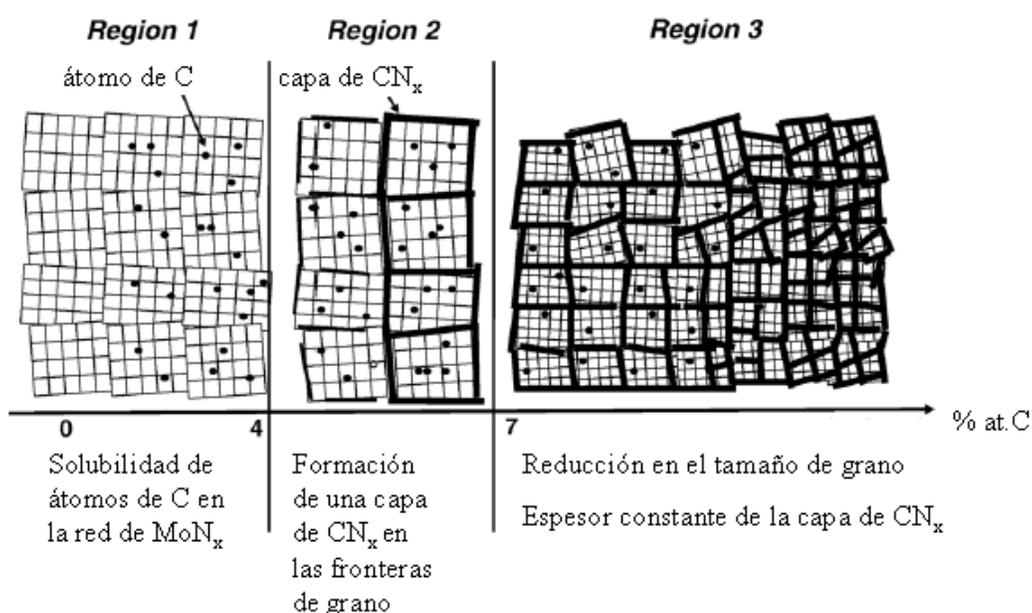
Obsérvese las figuras 29 y 30 referentes a la compactación de las capas de las aleaciones Mo-N depositadas a relativamente cortas distancias del bombardeo y bajas presiones trabajo. Estas presentan un buen grado de compactación y con ellas se puede realizar la estadística del tamaño de grano con una gráfica de distribución normal bien definida. Las imágenes descritas afirman que el tamaño de los granos es nanométrico, calculado en alrededor de 20 nm. Recuérdese que el tamaño de grano puede ser estimado también por difracción de rayos-X, siguiendo el análisis de Debye-Scherrer. Debida a la interferencia de fases cerámico-metal ( $\text{Mo}_x\text{N}+\text{Mo}$ ) en el ancho de los picos de los espectros XRD de las aleaciones binarias presentadas, sería especulativo concluir que en ellos se aprecia un cambio en el tamaño de grano. Sin embargo, el comportamiento Hall-Petch se aprecia indirectamente en la figura 41, ya que existe una variación en las propiedades mecánicas que puede ser originada por la composición de nitrógeno, y consecuentemente por el tamaño de grano. Si por efecto de la composición, la dureza y el módulo elástico varían, es posible que exista un efecto nanométrico de saturación de dominios cristalinos y que el tamaño de estos dominios se modifique. Es sabido que el comportamiento Hall-Petch es muy sensible a 1 o 2 nm (ver por ejemplo Sandú y colaboradores <sup>[98]</sup>) pero pocos autores pueden explicar con claridad cuál es el mecanismo atómico que propicia este fenómeno, aunque intuitivamente se cree que la composición genera la migración, interdifusión y segregación de las especies cristalizadas.

Ahora obsérvese las figuras 31 y 32 relacionadas con las aleaciones ternarias Mo-C-N. En ellas se aprecian distintos tamaños de grano de hasta 50 nm; obsérvese como la gráfica de distribución normal anexa a la figura 32 no se define simétricamente. Al parecer la formación de dominios cristalinos pequeños (10 a 15 nm) se ve interrumpido por la complejidad de especies que participan en la formación de éstos. He aquí nuevamente la dificultad en saber a ciencia cierta cual es el mecanismo de formación dominante; por una parte, la competencia electrónica (electronegatividades) C-N y por otra el tamaño de los átomos con respecto al Mo. Esta formación difusa de cristales, tiene un efecto directo en la respuesta mecánica de las capas. Ninguna capa crecida a ambiente reactivo combinado tiene mejor dureza con respecto a la mejor capa crecida en ambiente de nitrógeno, como lo indica la figura 53. Esto no significa que las capas ternarias no posean buenas propiedades, ya que el rendimiento de la capa no se mide sólo por la dureza y módulo elástico, sino por un buen compromiso de estas y otras propiedades

---

mecánicas. El comportamiento Hall-Petch es aun más complejo en este caso, ya que es posible la formación de varios tipos de cristales. La cuantificación de tamaño de grano se vuelve más especulativo por XRD, ya que en éste caso, el nitruro y carburo de molibdeno poseen ángulos de difracción muy similares y muchas veces el ensanchamiento del pico no es por el efecto del tamaño de grano, sino por la mezcla de fases. En el caso de las aleaciones ternarias, se esperaba reportar el efecto Hall-Petch con el aumento desproporcionado en propiedades como la dureza; el fenómeno de nanocompuesto.

Con la evidencia presentada hasta aquí, no se presenta indicio de la formación de un nanocompuesto “superduro”, sabiendo que la formación del nanocompuesto se da con la incorporación en cantidades que van del 1 al 10% en composición atómica de un tercer elemento, saturando una red cristalina, desplazando a los átomos de los intersticios e iniciando la segregación (región 1, figura 58).



**Fig. 58.-Mecanismo de formación de un nanocompuesto a partir de la saturación de la red de  $Mo_2N_x$  con átomos de C. Región 1: muestra el proceso de solubilidad del C en la red. Región 2: Segregación y la formación de una intercapa. Región 3: Reducción del tamaño de grano.**

La complejidad del fenómeno nanocompuesto para las aleaciones Mo-C-N por la ruta de la experimentación tomada es tal que la composición atómica del agente saturador (carbono) es variable y que además la segregación no está garantizada para esta combinación de elementos. En la literatura, los casos más comunes de nanocompuestos involucran el uso del silicio <sup>[25]</sup> como elemento saturador. El silicio es un elemento cuyo carácter semi-metal lo hace afín a la formación de una intercapa amorfa (región 2, figura 58), actuando con la red adyacente y procurando la difusión de sus átomos hacia él, formando una fase amorfa que funciona como barricada contra las dislocaciones (región 2 y 3, figura 58). La red “donante” debería ser capaz de aceptar algunas vacantes y no cambiar su simetría. Este parece no ser el caso del sistema Mo-N + C al menos en lo presentado en los resultados donde en

principio, no se garantiza el 100% de los espacios intersticiales llenos, nótese esto por la máxima composición de N en Mo lograda hasta la saturación de  $N_2$ , que no es más allá del 35 % atómico, para compuestos con estequiometría  $Mo_2N_x$  siendo  $x < 1$  ó apenas 1.

Es importante resaltar que se ha sido sintetizado el Mo-C-N por un sistema de *sputtering* simple, ya que Benda y Musil <sup>[91]</sup> reportaron propiedades mecánicas atribuibles a un nanocompuesto en un sistema por cátodos huecos de estos mismos elementos (ver el resumen de las propiedades mecánicas del compuesto reportado por Benda y Musil en la tabla 12). En la mayoría de las referencias de la tabla 12, la formación de nanocompuestos requiere una configuración especial que involucra la combinación de técnicas de depósito CVD + asistencia con plasma ó magnetrón + láser pulsado. Recuerde el lector que el aparato usado en este trabajo es capaz de realizar co-evaporaciones reactivas pero no posee aditamentos especiales, (i.e. rotación del sustrato). El monitoreo *in-situ* de especies y la espectroscopía de plasma, por mencionar algunas, son metodologías de análisis *in vivo* que no están incorporados a nuestros experimentos. Los aditamentos pueden dar un seguimiento muy preciso durante un depósito, hecho que sin duda incrementarían las posibilidades de la formación de nanocompuestos complejos ya que se tendría mayor conocimiento de la dirección de un experimento en función a una variable en particular.

Ya se ha comentado que una condición muy importante para las propiedades mecánicas es el ordenamiento de los átomos, es decir la estructura atómica o cristalina. Según lo observado en este trabajo, la cristalización depende principalmente de la energía disponible para el reacomodo de los átomos. Esta energía puede provenir de dos fuentes: una es la energía que aportan las especies bombardeantes provenientes del cañón magnetrón; la otra es la temperatura del sustrato. Dada la no-linealidad en el control de la energía de la especies bombardeantes, típicamente se usa la temperatura de sustrato como parámetro de control en la cristalización. Por ejemplo, se observa cómo por medio de la temperatura esto es posible. Según se aprecia en la figura 37, la variación de la temperatura de sustrato en el intervalo analizado ( $RT < T < 600^\circ C$ ) interviene en la cristalinidad de las películas sintetizadas a la presión relativa de nitrógeno  $P_{N_2} = 42.76$  % de la presión total. Debido a esto, ocurre una reorganización de fases; esto es, la aparición de nuevos picos de difracción de una fase alternativa ( $\delta$ ) en la fase estable ( $\gamma$ ) a partir de alrededor  $200^\circ C$ . Se propone un proceso adicional de tratamiento térmico en atmósfera de N tal como lo lleva a cabo Muldakar y colaboradores <sup>[71]</sup> para formar completa y únicamente la fase  $\delta$ -MoN de razón estequiométrica 1 a 1.

Por la forma de los picos del difractograma de la figura 37 y acorde con la fórmula de Debye-Scherrer, se aprecia un incremento del tamaño de los granos desde 6 hasta 16 nm por efecto de la temperatura en el plano difractado (111). Por otra parte, la saturación de N usando una presión parcial de nitrógeno del 60% para el  $Mo_xN$  reduce la capacidad de la microestructura de presentar alguno de los mecanismos de endurecimiento descritos anteriormente o sea el “culpable” de proveer porosidad entre los cristales y presentar mayor deformación plástica a las cargas sometidas. Esto observado en el decaimiento de las propiedades mecánicas ( $H_r$  y  $E_r$ ) que se aprecia en figura 41 después del 35 % de la presión parcial de  $N_2$ .

Según las figuras 36, 37 y la tabla 8 de los resultados, los estudios realizados por XRD y complementados por AES, mostraron que la fase predominante del sistema Mo-N, es el nitruro de

molibdeno  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (cúbico), y no se descarta la formación de la fase de mayor factor de empaquetamiento  $\delta$ -MoN (hexagonal), ya que aparecen planos que difractan correspondientes a esta simetría. Estas fases aparecen en el intervalo de presiones parciales desde el 15% de P<sub>N<sub>2</sub></sub> con un contenido de átomos de nitrógeno hasta alrededor del 45% en el metal. Se observa que la energética del sistema a una presión relativa de N<sub>2</sub> de entre el 20 y 30% de la presión total, con contenido de nitrógeno aproximado al 40%, es la ideal para que se formen cristales de ambas fases y que a bajas presiones, se llegue a un buen grado de compactación cristalina. Este fenómeno provocaría que aumente la cohesión en las fronteras de grano y/o se optimice el tamaño de grano de manera que la dureza y el módulo elástico se incrementan. Para las muestras de Mo<sub>2</sub>N<sub>x</sub> se hace alusión al comportamiento Hall-Petch dado que según la figura 41 *a* y *b* existe un máximo en H<sub>n</sub> y E<sub>r</sub> a 30% de la presión parcial de nitrógeno.

Introduciendo a la discusión la estructura cristalina de las aleaciones Mo-C-N y observando la figura 50, se aprecia la tendencia de comportamiento de los ángulos que difractan desde Mo<sub>x</sub>N e incorporando C poco a poco mientras el contenido de N se reduce. Este estudio se llevó a cabo pensando en encontrar posibles puntos de concentración atómica mixta de C y N en donde ocurriera una mezcla de fases, se indujera a la formación de fases metaestables o la formación de fases hasta ahora fases hipotéticas muy duras (Ej.  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>2</sub> en Gouzman y colaboradores [99]). Según la figura 50, en todo el intervalo de concentración sólo se aprecia un corrimiento en los picos hacia bajos ángulos de difracción, y un aumento en el parámetro de red desde 4.205 hasta 4.29, lo que hace suponer que la estructura cúbica desde Mo<sub>2</sub>N<sub>x</sub> hasta MoC<sub>x</sub> se conserva hasta el punto de saturación de átomos de C donde se inicia la pérdida de estructura cristalina y formación carbón amorfo. Con esta evidencia, se concluye que el compuesto formado es una solución sólida constituida por la red metálica del Mo y el N y/o C como elemento intersticial, con sustituciones C-N desplazando átomos de N por átomos de C a un ritmo coherente a como se intercambian las presiones parciales de metano y nitrógeno.

Independientemente de la influencia que puedan tener el resto de condiciones en las propiedades físicas de los materiales, el parámetro más relevante es sin duda la composición. Es por ello que en la hipótesis central de este trabajo se cimienta en realzar la dureza controlando la composición, de la cual se influyen notablemente, además, las propiedades mecánicas en general. Como anteriormente se mencionó, tanto los nitruros como los carburos de metales de transición son ampliamente usados como recubrimientos protectores, sobre todo, los de aquellos metales que se ubican entre los grupos IVB-VIB de la tabla periódica. De hecho, los nitruros más relevantes son formados por IVB-N (TiN, ZrN y HfN), mientras los carburos frecuentemente empleados son conformados por VIB-C (CrC, MoC y WC). Desde un punto de vista estructural dichos compuestos son aleaciones intersticiales, donde el no-metal ocupa los intersticios octaédricos de la estructura del metal. Una pregunta obvia sería ¿Por qué los nitruros son mejores con el grupo IVB, mientras los carburos los son con el grupo VIB? Varios autores han hecho notar que esto está relacionado al número de electrones de la banda de valencia, o más bien, a la concentración de electrones en estados enlazantes. Por decir, la deficiencia de electrones *d* de los metales del grupo IVB es compensada por el exceso de electrones del nitrógeno, esto relativo a los carburos del grupo VIB.

En estudios previos se menciona que el óptimo de concentración de electrones es ANVE = 4.2 electrones / átomo. Es decir, ni los carburos ni los nitruros mencionados están en su punto óptimo

(figura 57). Para llegar a este punto óptimo se puede controlar la composición haciendo sustitución selectiva de carbono por nitrógeno en el intercambio de los gases reactivos, es decir, una aleación de fórmula  $MeC_xN_{1-x}$ , donde el carbono pasa a ocupar sitios anteriormente ocupados por el nitrógeno. La idea es que el 'exceso' de electrones dados por el nitrógeno sea compensado por la 'deficiencia' de electrones del carbono.

Los efectos observados en el comportamiento de la figura 55 a y b, dictan que la sustitución C-N está acompañada por un ligero aumento en el volumen de la celda y un aumento en el módulo de volumen que está regido en el límite superior por la concentración mayoritaria de nitrógeno, y se pierde hasta la saturación con C. El comportamiento de la figura 55a es comparable con la serie de difractogramas XRD de la figura 50, con el aumento del parámetro 'a' por la presencia de carbono.

En base a esto último, se simularon por medio del cómputo *ab-initio* las estructuras con los parámetros 'a' calculados de los difractogramas XRD de la serie de aleaciones ternarias de la figura 50. Resultó que los difractogramas XRD teóricos con parámetros 'a' y 'c' basados en la configuración de menor energía (mayor estabilidad) que empatan con los espectros experimentales de la figura 50, necesitarían una contribución notable de más átomos (C y N) para formar la celda del mismo volumen (figura 56). Esto podría ayudar de manera indirecta a cuantificar la contracción o expansión de una celda por efecto del esfuerzo residual incorporado durante el depósito cuando se compara con una estructura hipotéticamente en su punto de mínima energía (máxima estabilidad) libre de impurezas, con un experimento cuya confiabilidad en la cuantificación de sus concentraciones atómicas ha sido confirmada.

El comportamiento de la figura 55b fue comparado con el comportamiento del parámetro  $H^3/N^2$  de la figura 53c, donde la saturación con carbono está acompañada del máximo en módulo de volumen en el caso teórico, y un repunte en el "representativo experimental" del módulo volumétrico,  $H^3/E^2$ . No se llega al máximo en  $H^3/E^2$  como lo indica el módulo de volumen con la saturación de metano, ya que por algún motivo, la aleación Mo-C formada quedó deficiente en C (véase la máxima estequiometría reportada en la tabla 10 o tabla 11). Ahora bien, no hay que olvidar que se reportó una cantidad residual de oxígeno y que aunque sea remota, también existe la posibilidad de localizar hidrógeno.

Para discutir más acerca de la pérdida de compresibilidad, mencionada en ese contexto, es importante no dejar de lado la presencia de oxígeno en la estructura. Se ha mencionado que el oxígeno es un factor de aporte en electrones de valencia extra y que puede desviar a los materiales sintetizados del mejor comportamiento de compresibilidad, reduciendo sus propiedades mecánicas en un porcentaje que no es posible calcular, aunque la tendencia sea esa, reducir esas propiedades. Acerca de esto, los análisis XPS arrojaron que la presencia de oxígeno pasivo en la superficie no interviene en el estado químico de las películas, ya que para apreciar esto, los picos o alguna contribución de  $MoO_2$  o  $MoO_3$  en el pico Mo 3s aparecerían por encima de 232 eV, hecho que la figura 49c demuestra que no es así. Por otra parte, los picos de C1s a alta resolución en el compuesto  $MoC_xN_{1-x}$  muestran asimetría a un ancho de línea cercano a 1 eV con contribución de enlaces Mo-C a una diferencia de energía de 0.8 eV, siendo evidencia de la incorporación de carbón en la red intersticial Mo-N-C, según Li y colaboradores [78]. Con respecto a la incorporación de C en forma de  $CH_4$  a la cámara de depósito, se observa que funciona como un atrayente del oxígeno residual y que se bombea durante el depósito en forma de  $CO_x$ , por lo

tanto, no tiene oportunidad de difusión entre la estructura que el N y C. Además, desde el punto de vista cristalográfico, no existe indicio de la formación de cristales de ningún óxido. Ningún difractograma XRD, tanto todos los reportados en los resultados como los que aparecen en el anexo C, muestran picos que no hayan sido identificados; todos corresponden a fases reportadas de Mo-N, Mo-C o Mo-N-C o combinaciones de estas fases.

Finalizando la discusión y resumiendo las propiedades mecánicas de los dos sistemas (binario y ternario), se obtuvieron mejores resultados en las películas depositadas a bajas presiones (alrededor de 5 mTorr) y distancias blanco-sustrato ( $d_{st}$ ) de 5 cm, a diferencia de las depositadas a 30 mTorr y  $d_{st}$  de 10 cm. Ciertamente, ya se discutió que la distribución de energía de los iones del plasma varía inversamente proporcional a la distancia  $d_{st}$ . Dicho esto, existiría un intervalo de la región del plasma óptimo donde la ionización del gas reactivo sea más eficiente y por lo tanto, que evite atrapar especies gaseosas sin reaccionar durante la adsorción de éstas en el sustrato, originando un apilamiento con poros y/o siguiendo además el modelo de Volmer-Weber que se propicia cuando la energía de superficie es menor comparada con la energía cohesiva de la especie atrapadas. Esto es notable en el comportamiento mecánico de las películas a distancias blanco-sustrato relativamente grandes ( $d_{st}= 10$  cm), de acuerdo con la figura 38; en estos depósitos, las curvas de carga–descarga revelan propiedades mecánicas que se aprecian en polvos muy porosos y a cortas distancias ( $d_{st}=5$  cm), las películas muestran un comportamiento mecánico aceptable y una fuerte influencia de la presión parcial de los gases reactivos.

La comparación anterior (figura 38) fue realizada con 2 muestras de similar estequiometría. La dureza del nitruro de molibdeno se mantuvo alrededor del valor intermedio entre las fases cúbica y hexagonal según lo esperado en las tablas 1 y 2 (capítulo 1) siguiendo muy probablemente la “regla de las mezclas”, considerando  $a$  y  $b$  la proporción de fases cúbica y hexagonal:

$$H(A_a B_b) = \frac{aH(A) + bH(B)}{a + b} \quad [4.1]$$

Esto es, dureza entre los valores de 18 y 28 GPa y similar analogía para módulo elástico.

Los ensayos de nanoindentación muestran que para los compuestos Mo-C-N, la recuperación elástica  $W_e$  se ve favorecida con la tendencia hacia la carburización teniendo valores por encima de 60%, éste valor solamente reportado para los compuestos “superduros”.<sup>[100]</sup> Se puede apreciar que la regla de las mezclas no aplica de igual manera en el módulo de elasticidad reducido  $E_r$  y por lo tanto, en la resistencia en la deformación plástica. Un argumento positivo en la mejora del rendimiento de estos recubrimientos duros sería que la reducción más sensible de  $E_r$  sobre  $H_n$  posibilita obtener un material con alta resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ).

Según los puntos experimentales expuestos en las figura 53b y figura 53c la tendencia es inversa, nótese que en la figura 53a se presenta un valle en el comportamiento de la resistencia a la deformación plástica con la incorporación de C en la red de  $Mo_2N_x$  (con “x” cercano 1) poco a poco hasta llegar al carburo  $\alpha$ - $Mo_2C_y$  con “y” cercano a 1, de fase ortorrómbica o hexagonal, un carburo con un gran número de intersticios vacantes. Véase referente a lo anterior el difractograma C4 en el anexo B.

En el caso Mo-C-N, la regla de las mezclas no toma en cuenta que entre el cambio de composición de nitruro a carburo existen varios cambios de fase, y por lo tanto, dicha relación empírica deja de tener sentido. La propiedad que se ve favorecida es la recuperación elástica del material (figura 51), ya que generalmente los bajos módulos de elasticidad están relacionados con una buena capacidad de amortiguamiento a las cargas compresivas.

## V.-CONCLUSIONES

La calidad microestructural de las capas está íntimamente ligada a la presión del gas y la distancia blanco-sustrato. La mejor calidad cristalina y por lo tanto de propiedades mecánicas se obtuvo trabajando a una presión total de 5 mTorr y 5 cm de distancia del blanco con respecto al sustrato, siguiendo el modelo de crecimiento capa por capa de Frank-Van der Merwe.

Se observó que por erosión iónica, el nitruro de molibdeno crece preferentemente en la fase cristalográfica cúbica ( $\gamma$ ) y que es difícil sintetizar la fase hexagonal ( $\delta$ ), si no es por medio de algún proceso adicional al depósito por erosión iónica (i.e. tratamiento térmico). También se mostró que el carbono incorporado a partir de metano satura la red cristalina del molibdeno en 45% de  $P_{CH_4}$  y que después de este punto de concentración forma un compuesto amorfo.

Existieron dificultades por detalles propios del fenómeno de erosión preferencial que no permitieron cuantificar fielmente por medio de análisis de superficies (AES particularmente) las concentraciones atómicas de todas las películas sintetizadas. Sin embargo, la caracterización cristalográfica y mecánica permitió aclarar que las concentraciones atómicas del compuesto ternario  $MoC_xN_y$  se asemejaban más a las calculadas con los factores de sensibilidad del equipo utilizado en la caracterización de superficie.

El nitruro de molibdeno de mejores propiedades mecánicas fue el sintetizado a 20 % de la presión parcial de nitrógeno con un promedio de 28 GPa en  $H_n$  y 320 GPa en  $E_r$ . Sin embargo, el sintetizado a 30 % de la presión parcial de nitrógeno tuvo máximos de hasta 32 GPa en  $H_n$  y 330 GPa en  $E_r$ . Se reportaron una dureza  $H_n$  (~23 GPa) y un módulo de elasticidad  $E_r$  (~270 GPa) relativamente buenos en el compuesto ternario  $MoC_xN_{1-x}$  que fue sintetizado a partir del conocimiento de la síntesis del considerado mejor  $Mo_xN$  (30%  $P_{N_2}$  de  $P_{tot}$ ). No fue posible conocer el punto de exacto de concentración del compuesto  $MoC_xN_{1-x}$  de manera que se formara el nanocompuesto de propiedades mecánicas superiores; además no se garantiza éxito para ésta síntesis especial con el aparato utilizado, ya discutido por su simpleza. Sin embargo, se observó que la recuperación elástica de la solución sólida se incrementa con la incorporación progresiva de carbono hasta valores de alrededor del 60%.

El cuidado de especies indeseables durante la síntesis, toma carácter de importante. Según este trabajo, se pueden tolerar concentraciones, de cerca del 5% en concentración de oxígeno y obtener buenas propiedades mecánicas.

El ensayo de nanoindentación minimizando errores por la interacción película-sustrato, se ha establecido de manera empírica en profundidades de contacto de alrededor de 10% del espesor de la película. Para las capas delgadas mostradas, profundidades de contacto ( $h_c$ ) alrededor de 90 a 100 nm en espesores mayores a  $1\mu m$  se encontró que no existieron variaciones sustanciales en las propiedades mecánicas.

Por medio de cálculos *ab-initio* se esperaba que el compuesto de mejor dureza, dictados por un parámetro como el módulo de volumen, fueran los constituidos en mayor proporción elemental por nitrógeno sobre los constituidos en mayor proporción elemental de carbono introducido en la red del molibdeno. Los resultados experimentales concuerdan con los cálculos, ya que los compuestos mayoritariamente constituidos por nitrógeno son más duros y tienen más alto modulo de elasticidad.

## VI.-COMENTARIOS FINALES

Como fue expuesto en capítulos anteriores, el estado del arte en materiales duros conlleva varios enfoques de literatura, algunos modernos otros casi históricos, que fueron abordados en este trabajo. Son muchas las variables involucradas, sin embargo, éste trabajo hace conciencia de los puntos más importantes a tomar en cuenta, en la motivación hacia una investigación con fines de aplicación. Este trabajo también señala la síntesis del material como la parte fundamental y creativa en la que aquellas ideas, teorías o aseveraciones que resulten de los cálculos o de la experiencia de otras personas, se confirman o se desmienten. En la opinión del autor, la síntesis es el punto clave del éxito de la investigación en la búsqueda de los materiales noveles constituidos como nanocompuestos.

Usando la síntesis por erosión iónica reactiva con magnetron simple, se conocen los grados de ionización de las especies y la aceptable tasa de depósito del material y se le asocia como un excelente medio para generar recubrimientos duros, al menos para fines de investigación y con buenas posibilidades industriales. Todos estos puntos, encontrando las mejores condiciones de depósito, fueron confirmados en este trabajo.

Desde el punto de vista de los resultados de esta investigación, podemos resaltar el uso de cálculos computacionales como un primer intento por discernir aquel material que tendrá buenas propiedades mecánicas: en nuestra opinión y según la evidencia, el nitruro y carbo-nitruro de molibdeno las tienen. Hablando técnicamente, fue posible sintetizar el  $\text{Mo}_x\text{N}$  y reportar con éxito las propiedades mecánicas siguiendo comportamiento Hall-Petch, con valores máximos en dureza y módulo de elasticidad en aproximadamente 30% del contenido de N en el Mo.

Una propuesta futura que hará que este trabajo tome interés de aplicación práctica, es observar el comportamiento de estos depósitos en condiciones de depósito óptimas sobre sustratos "reales", tales como aceros calidad herramienta o aleaciones especiales. Si bien el análisis de  $\text{H}^3/\text{E}^2$  brinda buenas predicciones del comportamiento del material sobre cargas dinámicas, la estimación completa de la calidad del recubrimiento bajo ensayos de coeficiente de fricción, tasa de desgaste u otros ensayos tribológicos, así como un estudio amplio de estabilidad termo-química del recubrimiento en condiciones de operación, serían enriquecedores sobre el estudio del comportamiento mecánico global. La anterior propuesta enuncia los estudios más indispensables para el fin tecnológico y debe ser tomado en cuenta en aras de una retroalimentación en la búsqueda de materiales duros novedosos y por lo tanto, ésta idea se proyecta como investigación futura para tesis doctoral.

Se propone la incorporación de dispositivos especiales asistiendo a la técnica básica de depósito, tales como los adecuados para la rotación del sustrato, un espectrómetro de masas, entre otros, con el fin de direccionar las variables con un mayor y mejor conocimiento de lo aprendido en este trabajo. Podría pretenderse además, escalar un sistema de depósito para que posea capacidad de producción en serie, haciendo viable pasar del plano único de investigación hacia un plano científico-tecnológico.

## VII. ANEXOS

### ANEXO A)

#### CALIBRACIÓN DEL EQUIPO PARA MEDICIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS MARCA HYSITRON™ Y CONSISTENCIA DE RESULTADOS

Primeramente, se procedió con las calibraciones adecuadas para la serie de mediciones que otorgan las curvas de carga-descarga. Esta serie de calibraciones consistieron en:

- Indentaciones en aire para calibración del transductor Triboscope™.
- Determinación de la función de área de la punta Berkovich con material patrón de propiedades conocidas (cuarzo fundido).

Para estos 2 pasos, se mantuvo especial control de las condiciones ambientales y vibraciones acústicas. Durante la determinación de la función de área de la punta, se realizaron indentaciones desde 200  $\mu\text{N}$  hasta 2000  $\mu\text{N}$  y se obtuvo el polinomio característico de una función de área como la de la ecuación 2.20, utilizando por comodidad hasta los primeros 3 coeficientes:

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{\frac{1}{2}} \quad [1]$$

Con  $C_0 = 25.4$ ,  $C_1 = 1.059 \times 10^3$  y  $C_2 = 2.1551 \times 10^2$ . Este ajuste de función de área resulta ser muy efectivo en el intervalo de trabajo requerido para estos experimentos con los primeros 3 términos de la ecuación 1, empatando en la serie de indentaciones realizadas en el cuarzo fundido (figura A1).

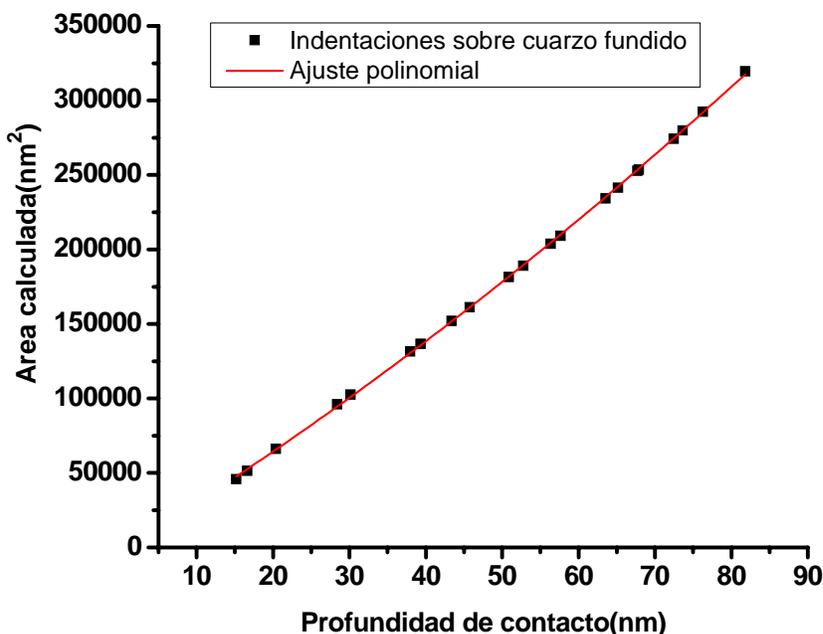


Fig. A1.-a) Área de contacto como función de la profundidad de contacto sobre cuarzo fundido determinada para la punta de diamante usada en nuestros experimentos y su respectivo ajuste polinomial.

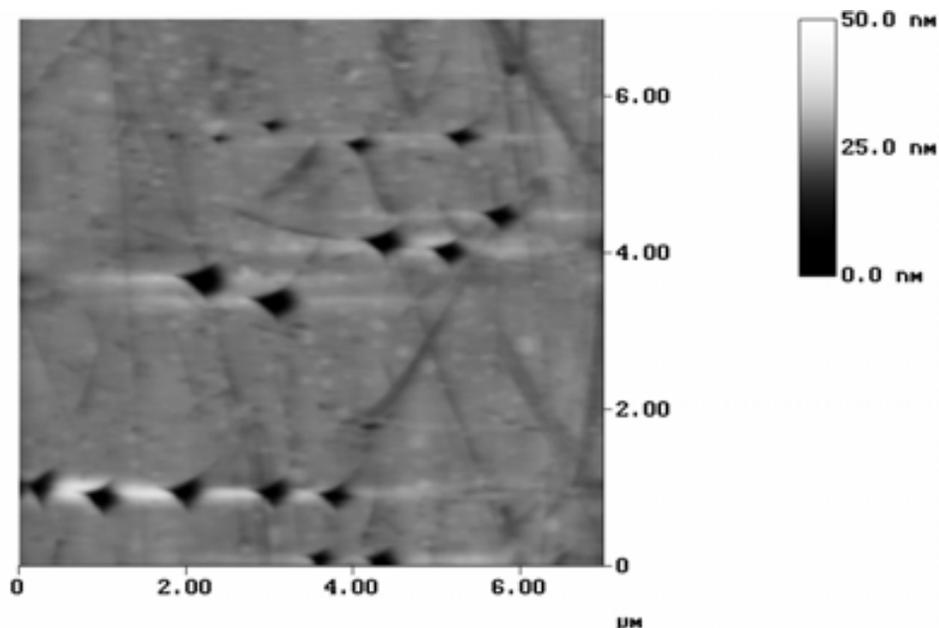


Fig. A2.- Huellas de la calibración de función de área observadas por AFM en la superficie del patrón de cuarzo fundido.

Después de importantes calibraciones de rutina al transductor, se llevó a cabo la medición de dureza y módulo de elasticidad sobre las capas de Mo-N y Mo-C-N siguiendo la teoría de Oliver y Pharr,<sup>[54]</sup> utilizando la función de área determinada y ajustada con la ecuación 1. Estos ensayos se llevaron a cabo en las mismas condiciones con respecto a la calibración.

Es propio comentar que los resultados por medio de esta caracterización no pertenecen aún a estándares de dominio general. Como prueba de la consistencia de nuestras mediciones, en la figura A3 se presenta una gráfica de dureza en función de la profundidad de contacto de varias muestras a diferentes presiones parciales de  $N_2$  ( $\% P_{N_2}$  de  $P_{tot}$ ), variando la carga sistemáticamente desde 1000  $\mu N$  hasta 7000  $\mu N$  y obteniendo penetraciones de contacto ( $h_c$ ) desde aproximadamente 20 nm hasta alrededor de 100 nm. Las indentaciones se obtuvieron en al menos dos zonas del recubrimiento, disminuyendo la desviación estándar por debajo del 8% para cada uno de los resultados reportados en este trabajo para dureza ( $H_n$ ) y módulo de elasticidad reducido ( $E_r$ ), dados en GPa.

La figura A4 muestra la consistencia de los resultados para  $H_n$  y  $E_r$  de depósitos a diferentes presiones parciales de gases nitrógeno ( $PN_2$ ) y metano ( $PCH_4$ ) mostrando la tendencia similar al caso anterior. Estas mediciones se obtuvieron indentando desde cargas de 1000  $\mu N$  hasta en algunos casos de 9000  $\mu N$ .

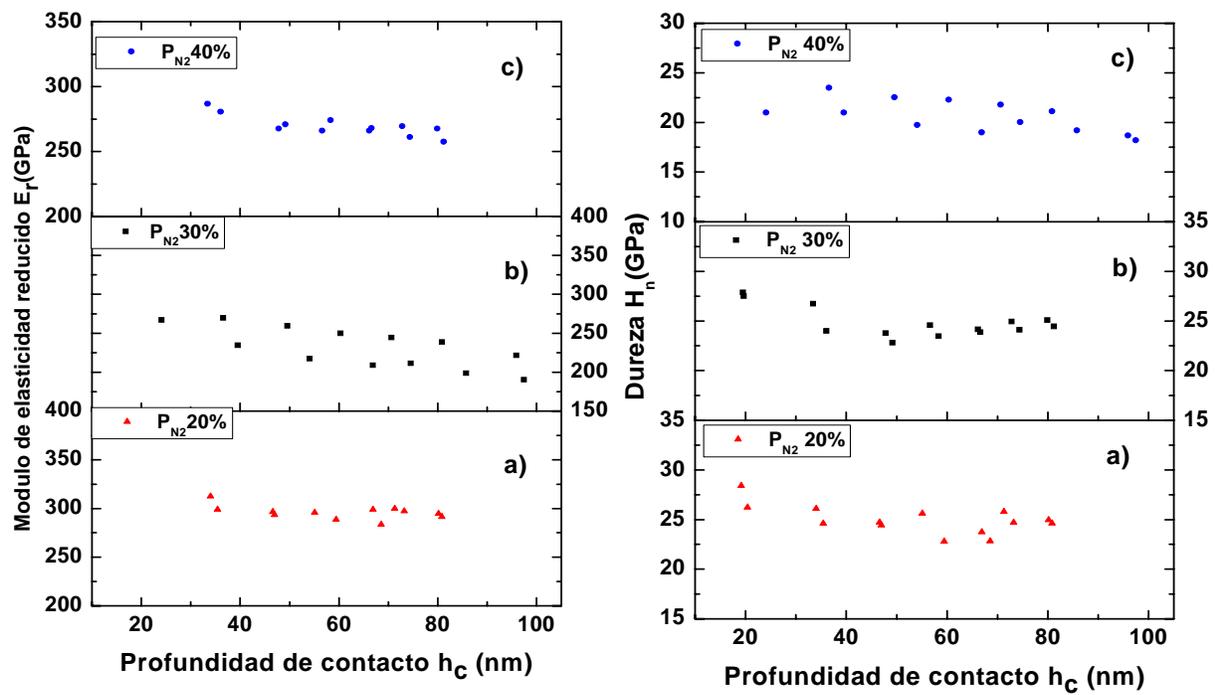
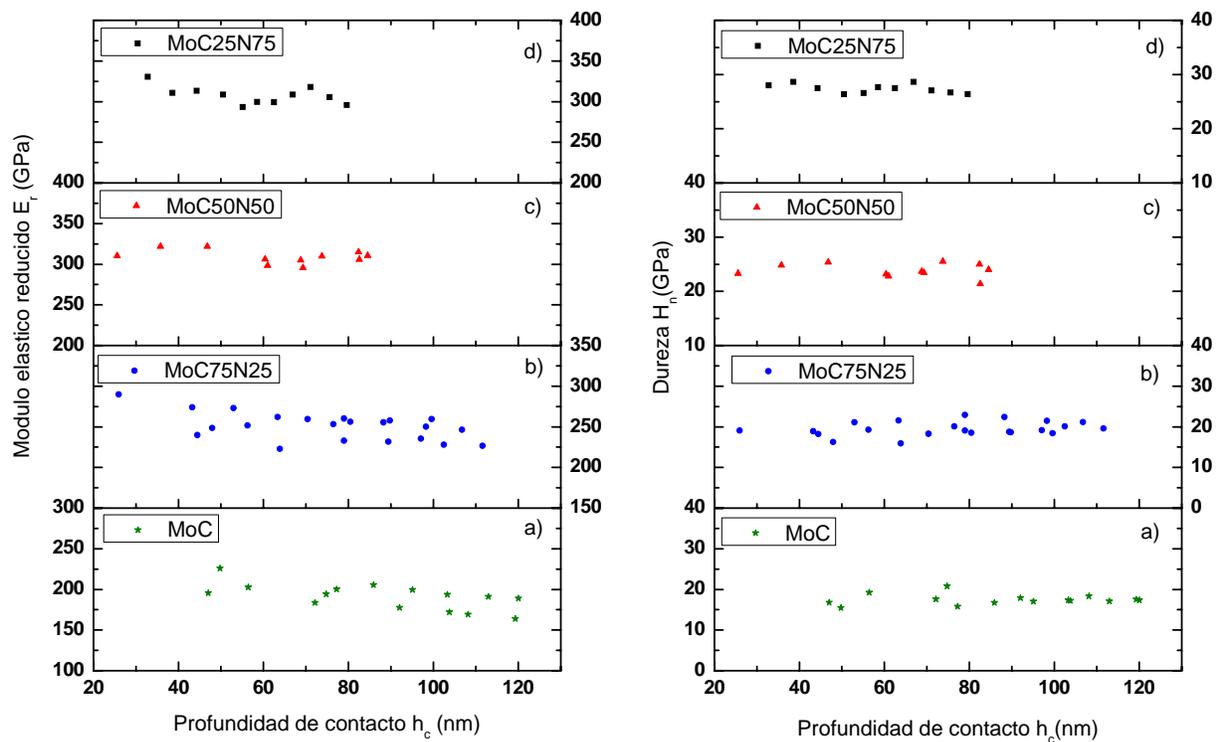


Fig. A3.-Gráfica de (izq) módulo de elasticidad reducido ( $E_r$ ) y (der) dureza ( $H_n$ ) contra profundidad de contacto ( $h_c$ ) necesaria para el cálculo de propiedades mecánicas a diferentes presiones relativas de  $N_2$ : a) 20% b) 30% c) 40%. Nótese la consistencia de los datos obtenidos por las mediciones.



**Fig. A4.-** Gráfica de (izq) módulo de elasticidad reducido ( $E_r$ ) y (der) dureza ( $H_n$ ) contra profundidad de contacto ( $h_c$ ) necesaria para el cálculo de propiedades mecánicas a diferentes presiones relativas de  $N_2$  y  $CH_4$ : (a) 100%  $CH_4$  (carburo) (b) 75%  $CH_4$  y 25%  $N_2$  (c) 50%  $CH_4$  y 50%  $N_2$ . Nótese la consistencia de los datos obtenidos por las mediciones.

## ANEXO B)

## RESULTADOS SECUNDARIOS DE ALEACIONES MOLIBDENO-CARBONO

La figura B1 muestra la variación en composición de muestras de  $\text{Mo}_x\text{C}$  en función al cambio de concentración de metano en la cámara, desde 2 mTorr hasta 12 mTorr en aumentos de 2 mTorr. Se alcanza la saturación de carbono en el molibdeno en el intervalo de presión parcial de  $\text{CH}_4$  de 41.59% a 47.28% (de 10 a 12 mTorr).

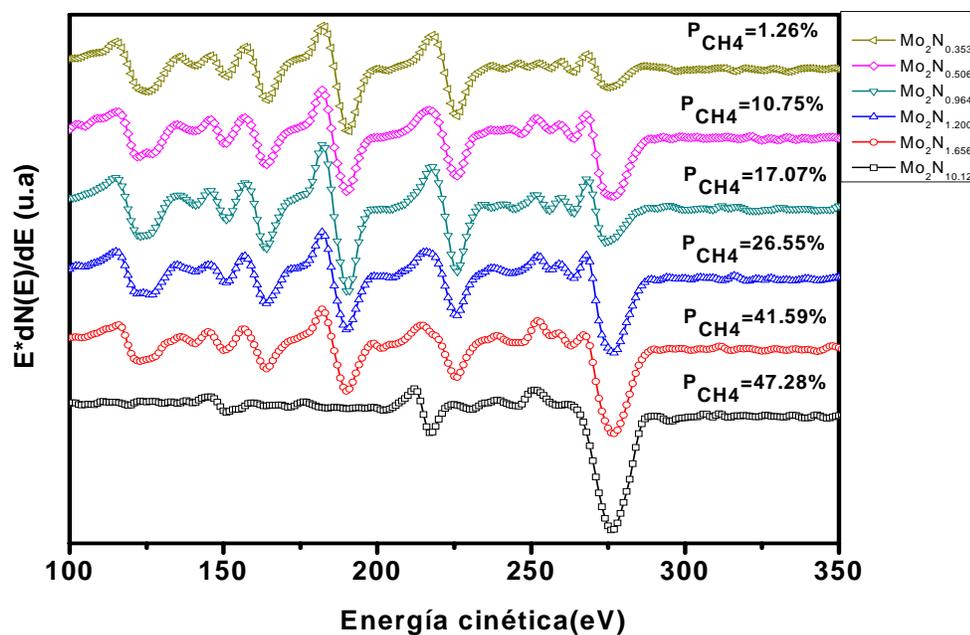


Fig. B1.- Evolución de espectros Auger a diferentes concentraciones de  $\text{CH}_4$  depositadas a  $P_{\text{tot}}=12$  mTorr y  $d_{\text{st}}=10$  cm con presiones parciales variables desde 1.26% hasta 47.28% en porcentaje de  $\text{CH}_4$  de  $P_{\text{tot}}$ .

De similar forma que el caso  $\text{Mo}_x\text{N}$ , en algunos depósitos  $\text{Mo}_x\text{C}_y$  no es posible descartar totalmente la presencia o implantación de oxígeno en la red cristalina (tabla B1). Este efecto puede deberse a humedad residual en las tuberías y cámara de depósito.

Tabla B1.-Concentración atómica para muestras Mo<sub>x</sub>C obtenida por AES presión total de trabajo establecida en 12 mTorr. Nótese la saturación de la red por encima del 40% de CH<sub>4</sub>.

PCH <sub>4</sub> [mTorr]	PCH <sub>4</sub> (%)	Concentración atómica (%)			estequiometría
		molibdeno	carbono	oxígeno	
2	1.26	81.5	14.4	4.1	Mo <sub>2</sub> C <sub>0.353</sub> +O
4	10.75	75.9	19.2	4.9	Mo <sub>2</sub> C <sub>0.506</sub> +O
6	17.07	64.7	31.2	4.1	Mo <sub>2</sub> C <sub>0.964</sub> +O
8	26.55	62.5	37.5	<1%	Mo <sub>2</sub> C <sub>1.200</sub> +O
10	41.59	54.7	45.3	<1%	Mo <sub>2</sub> C <sub>1.656</sub> +O
12	47.28	15.4	78.5	6.2	Mo <sub>2</sub> C <sub>10.12</sub> +O

## ANEXO C)

## ILUSTRACIONES CRISTALOGRÁFICAS

## a) Nitruro de Molibdeno

Las fases obtenidas corresponden a una estequiometría  $\text{Mo}_2\text{N}$  para la cúbica fcc (figura 45a) y  $\text{MoN}$  para la hexagonal (figura C1). Se suele llamar a estas  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  y  $\delta\text{-MoN}$  identificadas por la posición del pico principal (de mayor intensidad) en  $36.1^\circ$  de  $2\theta$  para la fase  $\gamma$  y  $37.5^\circ$  de  $2\theta$  para la fase  $\delta$ .

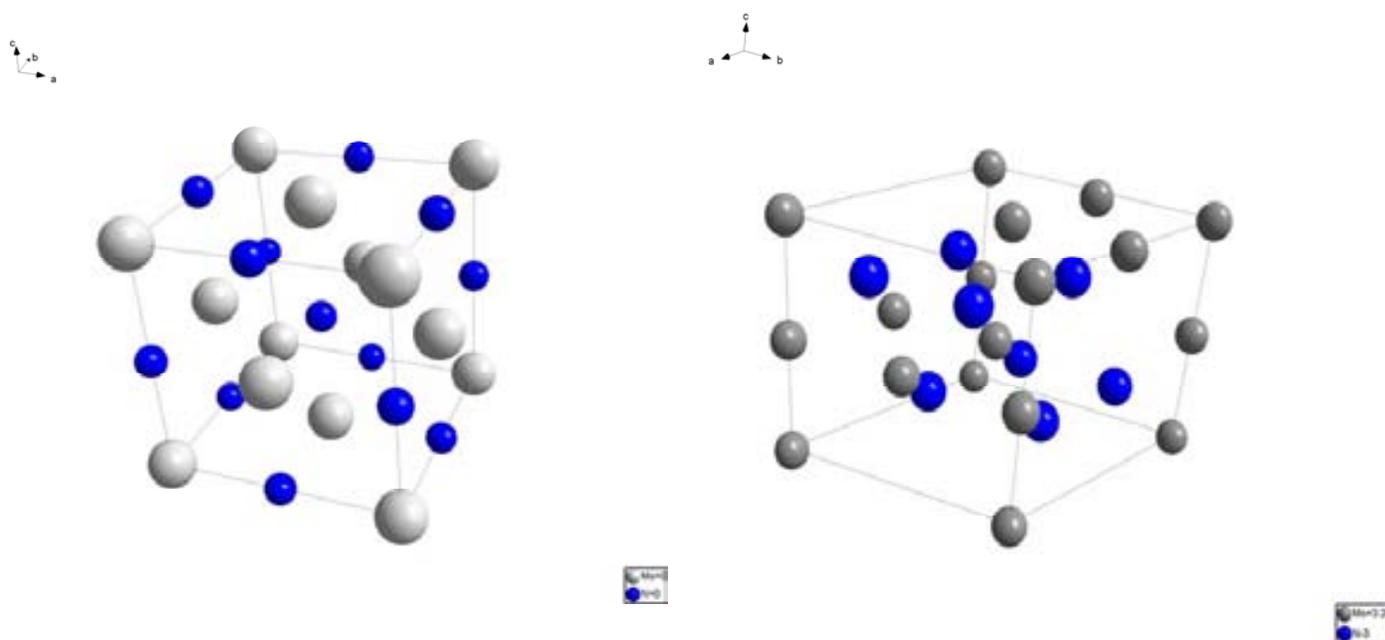
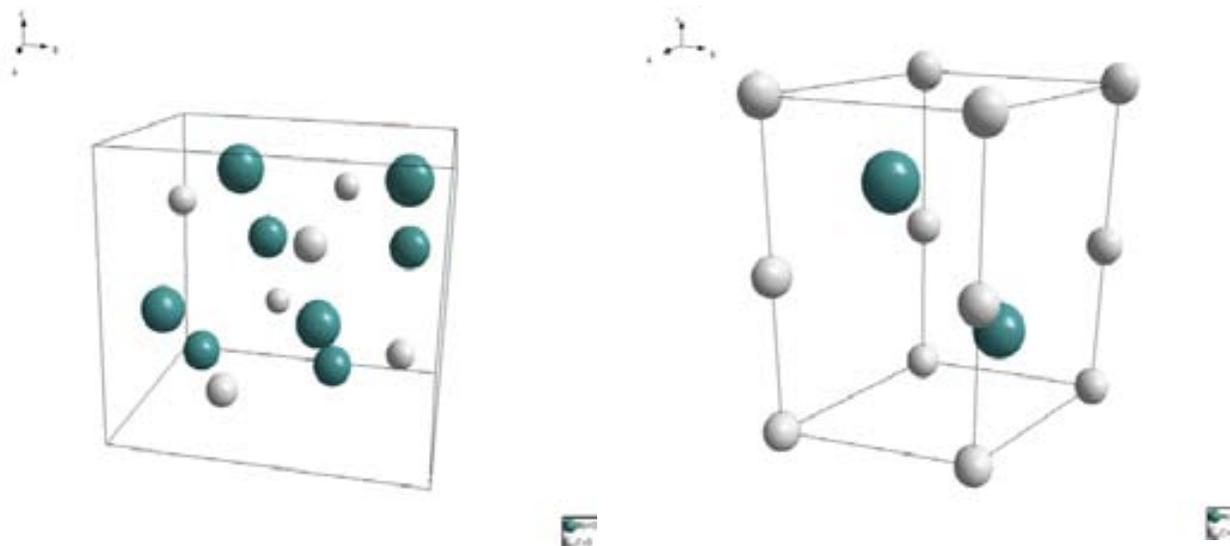


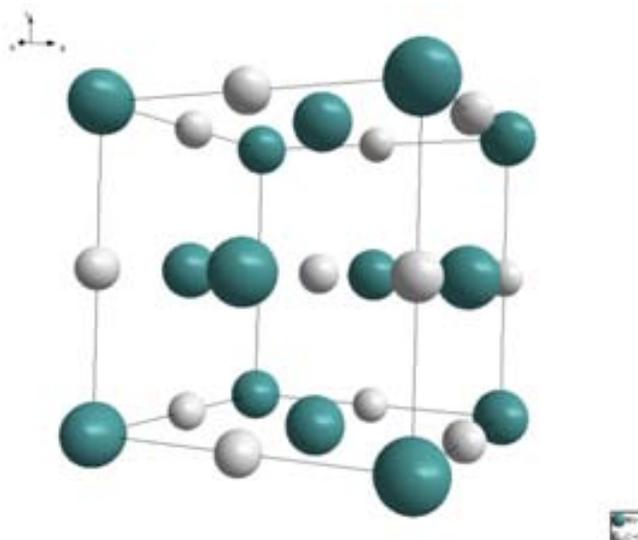
Fig. C1.-Celdas unitarias de las fases cristalográficas del sistema Mo-N: a) Cúbica,  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$   
b) Hexagonal,  $\delta\text{-MoN}$ .

**b) Carburo de molibdeno**

Existe una fase hexagonal entre 27 y 36 de porcentaje atómico de carbono <sup>[101]</sup> correspondiente a la estequiometría  $\text{Mo}_2\text{N}$  con posiciones angulares en condición de difracción similares a la fase ortorrómbica. Ambas son denominadas indistintamente  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$  o  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$  (figura C2). Existen además las fases  $\beta\text{-Mo}_3\text{C}_2$  y  $\delta\text{-MoC}$  que están entre 37 y 40 en porcentaje atómico de carbono y cerca del 50 porcentaje atómico de carbono respectivamente (figura C3).



**Fig. C2-** Celdas unitarias de la fase cristalográfica  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ : a) Ortorrómbica (b) Hexagonal.



**Fig. C3.-** Celda unitaria de la fase cristalográfica  $\delta\text{-MoC}$ .

Se identificaron varias fases cristalinas reportadas en bases de datos <sup>[102]</sup> para el  $\text{Mo}_x\text{C}$ . El difractograma de la figura C4 muestra la fase metaestable  $\text{Mo}_2\text{C}$  (figura C4) que corresponde una celda ortorrómbica reportada en alrededor de 32.5 en porcentaje atómico de carbono.<sup>[103]</sup> La información cristalográfica fue obtenida con XRD en la configuración típica de Bragg-Brentano para las muestras depositadas con las condiciones experimentales de la tabla B1, utilizando temperatura de sustrato de  $350^\circ\text{C}$ .

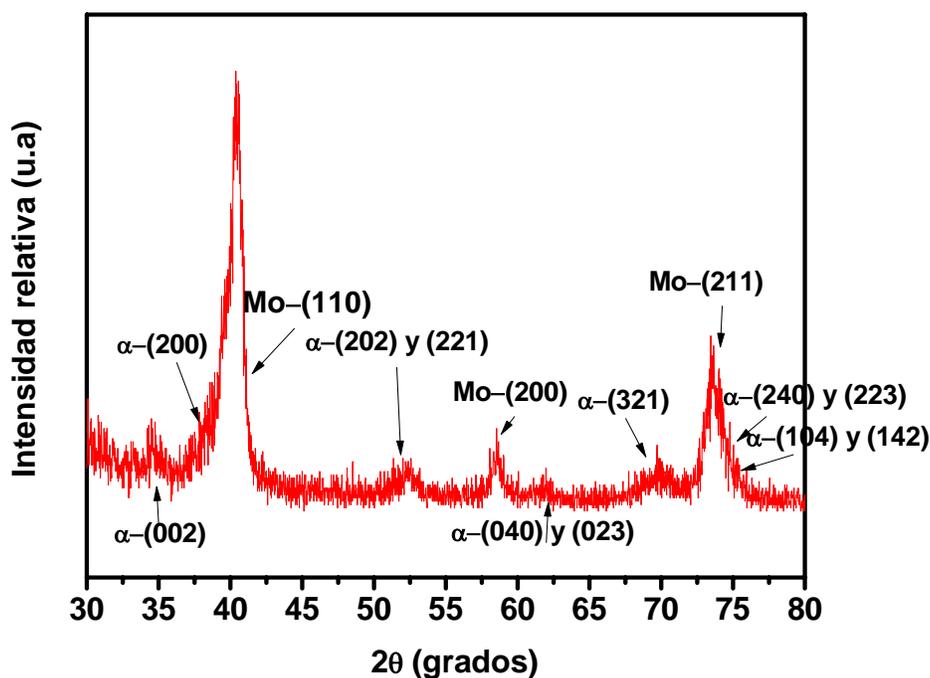


Fig. C4.- Patrón de difracción obtenido de la fase ortorrómbica  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$  y Mo metálico obtenido a 2 mTorr de  $\text{CH}_4$ .

Se observó la formación de la fase cristalográfica  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$  a partir de 2 mTorr cuando existe una aparente mezcla de fases  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}+\text{Mo}$  (figura 50). Posteriormente, se observó una transformación de fase con mezcla de fase  $\alpha$  y una fase sub-estequiométrica  $\text{Mo}_{1.5}\text{C}$  (ICCD-420890) o equivalente  $\text{Mo}_3\text{C}_2$  a 4 mTorr de  $\text{CH}_4$  (figura C5). Posteriormente aparece la fase cúbica ( $\delta\text{-MoC}$ ) orientada preferentemente en (111) a 6 mTorr de  $\text{CH}_4$  (figura C6). Se calculó el parámetro de red de esta última en  $a = 4.258 \text{ \AA}$ .

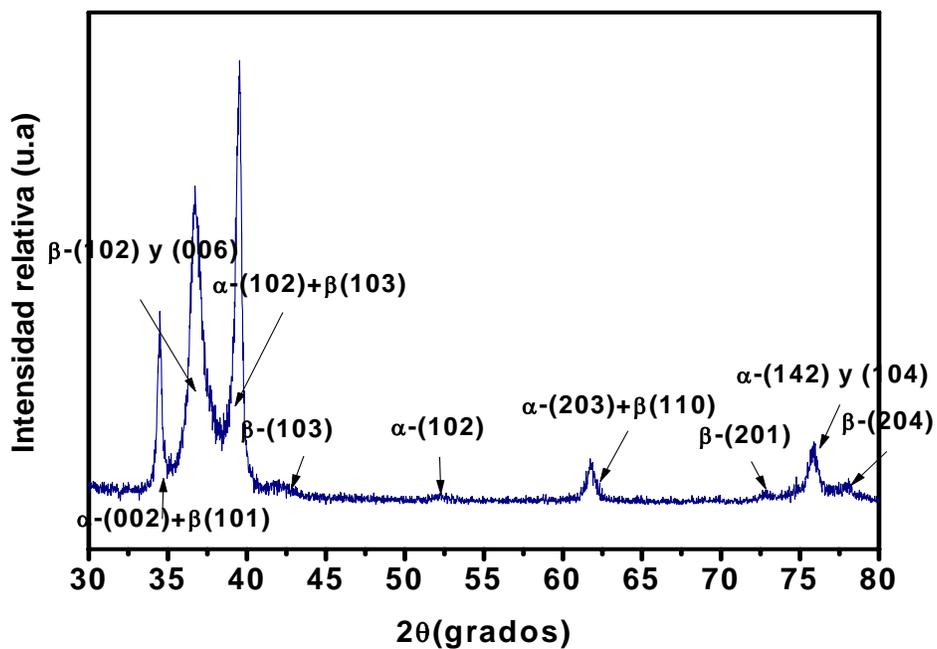


Fig. C5.- Aparición de la fase sub-estequiométrica  $\text{Mo}_{1.5}\text{C}$  (llamada aquí beta) con la fase  $\alpha$  a 4 mTorr de  $\text{CH}_4$ .

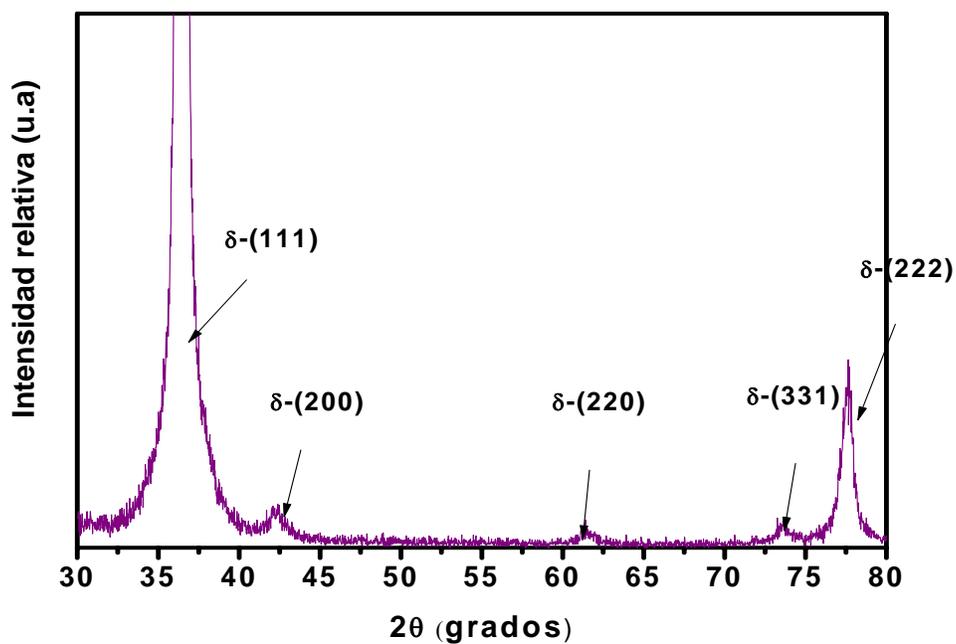
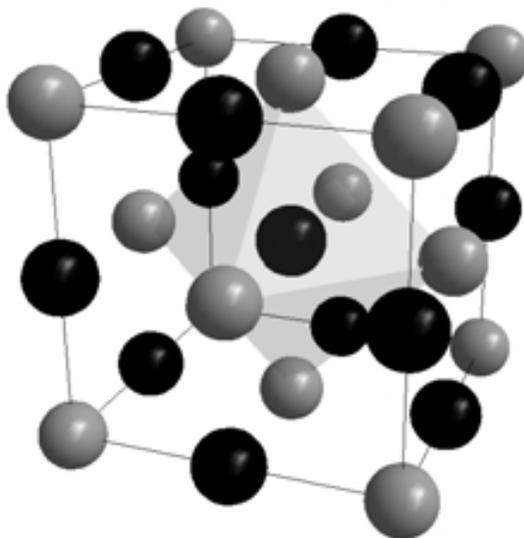


Fig. C6.- Fase cúbica del sistema Mo-C con parámetro de red  $a = 4.529 \text{ \AA}$ .

### c) Carbo-nitruro de molibdeno

Se reveló la estructura cristalina del compuesto  $\text{MoN}_x\text{C}_{1-x}$ . En nuestra búsqueda en bases de datos, resultó reportada una fase hexagonal,<sup>[104]</sup> sin embargo para este trabajo, la fase predominante fue una cúbica tipo sal de roca (figura C7) produciendo sitios intersticiales octaédricos por el molibdeno llenados por átomos de carbono y/o nitrógeno.



**Fig. C7.- Estructura tipo sal de roca formada a partir de sitios octaédricos de Mo. Los vértices y posiciones medias de las caras corresponden al metal (gris) dejando intersticios (negro) ocupados parcial o totalmente por C y N.**

## LITERATURA CITADA

- [1] Espinoza B.F, González H.J (2000). Avance y perspectiva. Vol. 21:347 p.
- [2] Musil J (2000). Surface and Coatings Technology. 125: 322-330 p.
- [3] Kazmanli M.K, Urgen M, Cakir A.F (2003). Surface and Coatings Technology 167:77–82 p.
- [4] Veprek S, Jilek M (2002). Vacuum 67 : 443–449 p.
- [5] Mudholkar M.S, Thompson L.T (1995). J. Appl. Phys. 77 (10): 5138–5143 p.
- [6] Targove J.D Macleod H.A (1988). Appl. Opt. 27 (18): 3779–3781 p.
- [7] Kester D.J, Messier , (1992). J. Appl. Phys. 72 (2): 504-513 p.
- [8] Thot L.E (1971). Academic. New York. 231 p.
- [9] Sutton A.P (1993). Oxford. New York. 1-8 p.
- [10] Cohen M.L (1985). Physical review B. V-32 ,N-12: 7889-7891
- [11] Levy F, Hones P, Schmid P.E , Sanjinés R, Diserens M, Wiemer C (1999). Surface and Coatings Technology 120–121: 284–290 p.
- [12] Sanjinés R, Hones P, Levy F (1998). Thin Solid Films 332: 225-229 p.
- [13] Yamamoto M, Kawate M, Hasegawa H, Suzuki T (2005). Surface & Coatings Technology 193: 372-374 p.
- [14] Jhi S.H, Ihm J, Louie S.G, Cohen M.L (1999). Nature 399: 132 p.
- [15] Noyan I.C, Cohen J.B (1987). Springer Verlag, New York . 205 p.
- [16] Mendibide C, Steyer P, Esnouf C, Goudeau P, Thiaudière D, Gailhanou D, Fontaine J (2005). Surface & Coatings Technology 200: 165– 169 p.
- [17] Muller K.H (1987) Surface Science 184: L375 p.
- [18] Komiya, Ono S, Umezu A (1977). Thin Solid Films 45: 473 p.
- [19] Jankowsky A.F, Tsalakos T. J (1985). Phys. F 15: 1279 p.
- [20] Freund L.B (1987). J. Appl. Mechanics 54: 553 p.
- [21] Artz E (1998). Acta Materialia 46(16): 5611-5626 p.
- [22] Hall E.O (1951). Proc. Phys. Soc., Ser. B(64): 747-753 p.
- [23] Petch N.J (1953). J. Iron and Steel Institute, 25-28 p.

- [24] Carlton C.E, Ferreira P.J (2007). *Acta Materialia* 55: 3749 p.
- [25] Veprek S, Nesládeck M, Niederhofer A, Galtz F, Jilek M, Síma M (1998). *Surface & Coatings Technology*. (108-109): 138-147 p.
- [26] Veprek S (1999). *J.Vac. Sci. Technol. A*17 (5): 2401-2420 p.
- [27] Musil J (2000). *Surface & Coatings Technology* 125: 322-330 p.
- [28] Veprek S, Reiprich S (1995). *Thin Solid Films* 268: 64 p.
- [29] Liu Z-J, Lu Y.H., Shen Y.G(2005). *Journal of Materials Research*, 21(1): 82 p.
- [30] Hertzberg, R.W (1989). *Deformation and fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3rd. Ed. Wiley, New York. 56 p.
- [31] <http://www.oerlikon.com/balzers/>
- [32] <http://www.shm-cz.cz/>
- [33] Ji L, Li H, Zhao F, Chen J, Zhou H (2008). *Diamond & Related Materials* 17:1949 p.
- [34] Sauebrey G. Z (1957). *Phys Verhandled* 8:193 p.
- [35] Lostis P (1959). *Rev of Optics*. 38: 1 p.
- [36] Wasa K, Hayakawa S (1967). *Patente* 642,012. Japón.
- [37] Wasa K, Hayakawa S (1992). *Handbook of sputter deposition technology*: 32 p.
- [38] Strauss G.N, Pulker H.K (2003). *Thin Solid Films* 442: 66–73 p.
- [39] Christie A.B (1988). *X-Ray photoelectron spectroscopy en Walls J.M. Methods of surface analysis*. Cambridge University Press. 127-168 p.
- [40] Connor D.J, Sexton B.A, St. Smart R (1992). *Springer-Verlag* 149 p.
- [41] Moujoud M, Jardinier-Offergeld G, Bouillon F (1993). *Thin solid films* 230: 28-34 p.
- [42] Seah M.P, Dench W.A (1979). *Surface Interface Analisis* 1: 2 p.
- [43] Briggs D, Seah M.P (1983). *Wiley, New York*. 45 p.
- [44] Noyan I.C Cohen J.B (1976) en Ma C.H, Huang J.H., Chen H. (2002) *Thin Solid Films* 418:73-78 p.
- [45] Ma C.H, Huang J.H, Chen H (2002). *Thin Solid Films* 418:73-78 p.
- [46] Binnig G (1986). *Patente US* 4724318.
- [47] Binnig G, Quate C.F ,Gerber Ch (1986). *Physical Review Letters* 56: 930 p.
- [48] Hartmann U (1991). *Journal of Vacuum science technology* B9: 465 p.

- [49] Olsson L, Lin N, Yakimov V, Erlandsson R (1998). *Journal of Applied Physics* 84: 4060 p.
- [50] Israelachvili J (1995). Academic Press, Londres. 322 p.
- [51] Knoop F, Peters C.G, Emerson W.B (1939). *Journal of Research, National Bureau of Standards*, 23:1 p.
- [52] Santos E, Yenque J, Rojas O, Rosales V (2001). *Industrial Data* 4 (2): 73-80 p.
- [53] Johnson K.L (1985). *Contact Mechanics*, Cambridge University Press. 421 p.
- [54] Oliver W.C, Pharr G.M (1992). *J. Mater. Res.* 7:1564-1583 p.
- [55] Berkovich E.S (1951). *Ind. Diamond Rev.* 11(127): 129-133 p.
- [56] Pharr G.M (1998). *Materials Science and Engineering A253*: 153 p.
- [57] Simmons G, Wang H (1971). Cambridge, MIT Press. 122 p.
- [58] Takeuchi N (2007). *Surface Science* 601:3361–3365 p.
- [59] Moreno-Armenta M.G, López Pérez W, Takeuchi N (2007). *Solid State Sciences*, 9(2):166-172 p.
- [60] Hohenberg P, Kohn W (1964). *Physical Review* 136 (3B): 864 p.
- [61] Kohn W, Sham L. J (1965). *Physical Review* 140 (4A): 1133 p.
- [62] Pickett, Warren E (1989). *Comput. Phys. Rep.* 120: 155 p.
- [63] Perdew J.P (1986). *Physical Review B* (12): 8822-8824 p.
- [64] Andersen O. K (1975). *Physical Review B* (12): 3060 p.
- [65] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P, Trickey S. B (1990). *Comput. Phys. Commun.* 59: 399 p.
- [66] Cottenier S (2004). ISBN 90-807215-1-: 21-23 p.
- [67] Blügel S, Bihlmayer G (2006). ISBN 3-00-017350-1: 85-129 p.
- [68] Kazmanli M.K, Urgen M, Cakir A.F (2003). *Surface and Coatings Technology* 167: 77–82 p.
- [69] Tarjeta cristalográfica base de datos de la ICCD № 251366.
- [70] Tarjeta cristalográfica base de datos de la ICCD № 251367.
- [71] Mudholkar M.S, Thompson L.T (1995). *J. Appl. Phys.* 77 (10): 5138–5143 p.
- [72] Kester J, Messier R (1992). *J. Appl. Phys.* 72 (2): 504–513 p.
- [73] Targove J.D, Macleod H.A (1988). *Appl. Opt.* 27 (18): 3779-3781 p.
- [74] Tsui T.Y, Pharr G.M, Oliver W.C, Bhatia C.S, White R.L, Anders S, Anders A, Brown I.G (1995). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 383: 447 p.

- [75] Gorbatkin S.M, Rhoades R.L, Tsui T.Y , Oliver W.C (1994). Appl. Phys. Lett. 65: 2672 p.
- [76] Oliver W.C, Pharr G.M (1991). J. Mater. Res. 7: 1564 p.
- [77] Davis L, McDonald N, Palmberg P, Riach G, Weber R (1986). Perkin Elmer Div: 5p.
- [78] Li J, Li H, Zhao F, Chen J, Zhou H (2008) Diamond & Related Materials 17: 1950 p.
- [79] Kim G.T, Park T.K, Chung H (1999). Applied Surface Science 152: 39 p.
- [80] Murnaghan S (1944). Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30: 244 p.
- [81] Soto G, Moreno-Armenta M.G, Reyes-Serrato A (2008). Journal of Alloys and compounds 463: 559–563 p.
- [82] Field J.E (1979). The Properties of Diamond, Academic Press, Londres.
- [83] Vepek S (1998). Thin Solid Films 317 : 449 p.
- [84] Voevodin A.A, Zabinski J.S (1998). Diamond Relat. Mater. 7: 463 p.
- [85] Vepek S (1998). Thin Solid Films 317: 449 p.
- [86] Vepek S (1997). Thin Solid Films 297: 145 p.
- [87] Mitterer C, Mayrhofer P.H, Beschliesser M, Losbichler P, Warbichler P, Hofer F, Gibson P.N, Gissler W, Hruby H, Musil J, Vlcek J (1999). Proc. ICMCTF'99, paper no. BP-16.
- [88] Musil J, Zeman P, Hruby H, Mayrhofer P (1999). Proc. ICMCTF'99, paper no. B1-2-9.
- [89] Cavaleiro A, Trindale B, Viera M.T (1998). 6th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering. Book of Abstracts.
- [90] Louro C, Cavaliero A (1998). 6th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering, paper no. ThWB5.
- [91] Benda M, Musil J (1999). Vacuum 55: 171-175 p.
- [92] Musil J, Hruby H (1999). Proc. 14th Int. Symp. on Plasma Chemistry Vol. III: 1605–1610 p.
- [93] Min Y, Makino Y, Nose M, Nogi K (1999). Thin Solid Films 228: 204 p.
- [94] Musil J, Polakova H (1999). 2nd Asian–European Int. Conf. on Plasma Surface Engineering Paper No. Sat-0A3-2.
- [95] Musil J, Regent F (1999). Proc. 14th Int. Symp. on Plasma Chemistry Vol. III: 1617–1622 p.
- [96] Musil J, Poláková H, Cibulka V (1999). Czech. J. Phys. 49 (3): 359 p.
- [97] Voevodin A.A, Zabinski J.S (1998). J. Mater. Sci. 33: 319 p.
- [98] Sandú C.S, Sanjinés R, Benkahoul M, Medjani F, Lévy F (2006). Surface & Coatings Technology

201: 4083–4089 p.

[99] Gouzman I, Brener R, Hoffman A (1994). *Thin Solid films* 253: 90-94p.

[100] Musil J, Kunc F, Zeman H, Poláková H (2002). *Surface and Coatings Technology* 154: 304–313 p.

[101] Parthe E, Sadagopan V (1963). *Acta Crystalogr.* 16: 202-205 p.

[102] Base de datos ICDD, tarjetas № 310871, 420890, 43523.

[103] Westgren A, Phragman Z (1926). *Anorg. Chem* 156: 27-36 p.

[104] Base de datos ISCD tarjeta № 77161.