

# ÍNDICE

Índice .....	i
Índice de tablas .....	iv
Índice de figuras .....	iv
RESUMEN .....	ix
I. INTRODUCCION .....	1
Hipótesis .....	2
Objetivo general .....	2
Objetivo Específicos .....	2
II. Antecedentes .....	3
II.1. Anodización .....	3
II.1.1. Capas de óxido continuas .....	4
II.1.2. Capas de anodizadas porosas .....	6
II.1.3. Aplicaciones .....	10
II.2. Nitruros de Metales de Transición .....	12
II.2.1. Propiedades físicas y químicas de nitruros .....	13
II.2.2. Estequiometría .....	13
II.2.3. Propiedades eléctricas .....	14
II.2.4. Propiedades mecánicas y químicas .....	17
II.2.5. Nitruro de titanio .....	19
II.2.6. Difusión en TiN .....	22
II.2.6.1. Difusión del metal en TiN .....	23

II.3. Aplicación y Fabricación de recubrimientos Duros a base de Nitrógeno.....	23
II.3.1. Aplicación.....	23
II.3.2. Técnicas de fabricación de recubrimientos y/o Películas.....	24
II.3.2.1. Deposición mediante CVD.....	25
II.3.2.2. Deposición mediante PVD.....	25
II.3.3. Nucleación y crecimiento convencional de películas delgadas .	30
II.3.3.1. Modos de crecimiento de películas delgadas .....	31
II.3.3.2. Morfología de películas Delgadas.....	32
II.3.3.3. Crecimiento bajo bombardeo de iones .....	36
III. Metodología Experimental.....	39
III.1. Diseño y Construcción de la celda electrolítica .....	39
III.2. Preparación y anodizado de sustratos .....	43
III.3. Deposición de películas delgadas de TiN .....	46
III.3.1. Condiciones de deposición.....	47
III.4. Caracterización de películas delgadas de TiN .....	49
III.4.1. Morfología.....	49
III.4.2. Análisis fino de composición en las películas de TiN .....	49
III.4.3. Determinación de dureza.....	50
IV. Resultados y Discusión .....	51
IV.1. Preparación de sustrato y caracterización mediante	

MEB, AFM, y XRD .....	51
IV.2. Preparación y caracterización de películas TiN mediante EDS y XRD .....	60
IV.3. Análisis de composición química con XPS y AES.....	63
IV.4. Caracterización de películas de TiN con AFM.....	70
IV.5. Determinación de dureza del sistema membrana película.....	71
IV.6. Determinación de espesor de la membrana .....	72
V. Conclusiones.....	74
VI. Referencias.....	75

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II.2.2.1. Densidad y puntos de fusión de nitruros Intersticiales .....	16
Tabla II.2.2.2. Propiedades térmicas de nitruros intersticiales .....	16
Tabla II.2.2.3. Propiedades eléctricas de nitruros intersticiales a 20 °C.....	17
Tabla II.2.4.1. Propiedades mecánicas de nitruros .....	18
Tabla II.2.6.1. Difusión de nitrógeno y Argón en TiN .....	23
Tabla III.3.1.1. Condiciones de deposición de películas de nitruro de Titanio .....	48
Tabla III.3.1.2. Condiciones de deposición de películas de nitruro de Titanio .....	48

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1. Celda electrolítica.....	3
Figura II.1.1.1. Esquema ilustrativo del transporte de iones a través de la película de óxido .....	5
Figura II.1.1.2 Vista superior (izquierda) y transversal de una barrera de óxido de aluminio cristalina .....	6
Figura II.1.2.1. Sección transversal de una capa de óxido a) 3500X y b) 40,000X .....	7
Figura II.1.2.2. Toma superficial y transversal de una capa de óxido porosa .....	7
Figura II.1.2.3. Estructura hexagonal ideal de una capa Anodizada.....	8

Figura II.1.2.4. Sección Transversal de una capa de óxido en la interfase metal/óxido .....	9
Figura II.1.3.1. Proceso de fabricación de una estructura de poros con arreglo hexagonal (a) Molde de SiC utilizado para hacer el arreglo de marcas convexas sobre la superficie de aluminio antes de la anodización.....	12
Figura II.2.1. Propiedades en el sistema recubrimiento/sustrato, los cuales son importantes en la determinación del desempeño del recubrimiento en aplicaciones tecnológicas.....	13
Figura II.2.3.1. Resistividad de un monocristal de TiN.....	16
Figura II.2.4. 1. Dureza de nitruros intersticiales en función de la relación atómica nitrógeno/metál .....	17
Figura II.2.4.2. Dureza de monocristales de TiN y una muestra sinterizada de TiN en función de la relación N/Ti .....	18
Figura II.2.4.3. Solubilidad entre nitruros .....	19
Figura II.2.5.1. Representación de un cristal fcc típico de TiN.....	20
Figura II.2.5.2. Apilamiento ABC-ABC de las estructuras fcc .....	21
Figura II.2.5.3. Apilamiento AB-AB de las estructuras hcp.....	21
Figura II.3.2.2.1. Principio del proceso de erosión catódica.....	26
Figura II.3.2.2.2. Formas de ondas que muestran las combinaciones de polaridad y simetría .....	28
Figura II.3.3.1. Proceso de deposición.....	30
Figura II.3.3.1 1. Mecanismos de crecimiento.....	31
Figura II.3.3.2.1. Modelos de zonas.....	33
Figura II.3.3.3.1 Proceso de colisiones .....	38
Figura III.1. Diagrama a bloques de la celda electrolítica y la fuente de poder .....	39

Figura III.1.1. Vista general de las partes de la celda .....	41
Figura III.1.2. Vista exterior e interior del contenedor principal y recipientes de enfriamiento .....	42
Figura III.1.3. Celda de anodizado colocada dentro del contenedor principal .....	42
Figura III.2.1. Fabricación de membrana porosa: (a) Pulido mecánico y electroquímico de la lamina de Al, (b) 1 <sup>er</sup> anodizado en ácido oxálico, (c) Ataque de la capa resultante .....	43
Figura III.2.2. Diagrama de flujo de preparación de sustratos.....	45
Figura III.3.1. Sección transversal de un cañón de erosión catódica utilizado para la deposición de películas de TiN .....	46
Figura IV.1.1. Microfotografías de superficie de aluminio tomadas a 1 KX (a) y 3 KX (b), respectivamente .....	51
Figura IV.1.2. Superficie de aluminio pulido mecánicamente, 10 KX (a) y 25 KX (b), lámina después de recoserse 70KX (C).....	52
Figura IV.1.3. Superficie de aluminio electro pulida tomadas a 500X (a), 10 KX (b), y 70 KX .....	52
Figura IV.1.4. Imágenes tomadas con AFM, primera etapa de anodizado.....	53
Figura IV.1.5. Imágenes tomadas de un AFM después de disolver la capa de alúmina .....	54
Figura IV.1.6. Sustrato de alúmina con diámetros de poros entre 45 a 90 nm, tomadas a: (a) 300 kX y (b) 90 kX.....	55
Figura IV.1.7. Segunda anodización a 4, 8, y 12 hrs .....	56
Figura IV.1.8. Segunda anodización a 16, 20 y 24hr .....	57
Figura IV.1.9. Tendencia de la rugosidad en la superficie de las películas anodizadas .....	58

Figura IV.1.10. Variación del espacio entre poros en función del voltaje de anodización .....	59
Figura IV.1.11. Patrón de difracción de rayos x del sustrato de alúmina anodizada a 24 horas .....	59
Figura IV.2.1. Análisis EDAX por energía dispersiva del recubrimiento de TiN .....	60
Figura IV.2.2. Espectro de difracción de rayos X de TiN depositado sobre vidrio y alúmina anodizada .....	62
Figura IV.3.1. Espectro completo de análisis de composición química mediante XPS .....	64
Figura IV.3.2. Espectros reducidos para orbitales Ti2p, N1s, O1s, de película de TiN sobre sustrato anodizado por 4hr .....	65
Figura IV.3.3. Espectros reducidos para orbitales Ti2p, N1s, O1s, de película de TiN sobre sustrato anodizado por 24hr .....	66
Figura IV.3.4. Espectros reducidos para orbitales Ti2p, N1s, O1s, de película de TiN sobre sustrato anodizado por 12hr .....	67
Figura IV.3.5. Composición química en porcentaje atómico de las películas de TiN.....	68
Figura IV.4.1. TiN depositado sobre sustrato poroso (4 hr de anodizado) .....	69
Figura IV.4.2. TiN depositado sobre sustrato poroso (8 hr de anodizado) .....	69
Figura IV.4.3 TiN depositado sobre sustrato poroso (16 hr de anodizado).....	69
Figura IV.4.4. TiN depositado sobre sustrato poroso (20 hr de anodizado).....	70
Figura IV.4.5. TiN depositado sobre sustrato poroso (24 hr de anodizado).....	70

Figura IV.5.1. Gráfica de dureza para la lámina de 99.99% de pureza .....	71
Figura IV.5.1. Gráfica de dureza para la lámina de 98 %w de pureza .....	72
Figura IV.6.1. Corte transversal de la muestra anodizada 4 hrs. Tomada a 2500X, BEI y 15KV .....	72
Figura IV.6.2. Corte transversal de la muestra anodizada 24 hrs. Tomada a 1500X, BEI y 15KV .....	73
Figura IV.6.3. Corte transversal de la muestra anodizada 12 hrs Tomada a 11,000X, SEI 15KV .....	73



## RESUMEN

En esta tesis se maneja un método de modificación estructural superficial mediante el anodizado de dos etapas de una placa de aluminio de 99.999% de pureza y una aleación de 98 %W de aluminio y 2 %W de magnesio, los sustratos obtenidos mediante anodizado se caracterizan por ser amorfos, además de tener celdas ordenadas hexagonalmente con un poro central en cada celda, el diámetro del poro esta en el rango de 30 a 90 nm y una distancia entre poros ( $D_c$ ) de 40 a 70 nm.

Sobre estos sustratos de alúmina se deposito una película de de nitruro de titanio mediante la técnica de erosión catódica reactiva modo continuo, en este trabajo se darán a conocer los efectos del sustrato sobre la forma de crecimiento, morfología y dureza de la película depositada.

Para determinar la composición estequiométrica de la película delgada de nitruro de titanio se corrieron varias pruebas a diferentes condiciones de deposición, las películas se analizaron con espectroscopia foto electrónica de rayos X y difracción de rayos x, de esta manera se determinó que a una presión de trabajo de  $2.6 \times 10^{-3}$  Torr, con flujo de argón de 16 cm<sup>3</sup>/min, flujo de nitrógeno de 1.7 cm<sup>3</sup>/min; temperatura del sustrato a 300 °C y potencia de 200W, se obtiene una composición cercana al estequiométrica y una marcada orientación hacia los planos (111). De acuerdo a las características del sustrato el área superficial disponible para difundir de los átomos adsorbidos es muy limitada, esta área se compone de las paredes de los poros o la distancia entre poros la cual es de 40 a 70 nm, este efecto aunado al alto bombardeo de iones de la técnica de deposición de erosión reactiva induce a la orientación hacia los planos (111) de la película depositada, además promueve el crecimiento de islas separadas por hueco, estas islas tienen una base bastante amplia que la parte superior que termina en punta cuyo tamaño es de algunos nanómetros. De acuerdo al análisis de dureza, la mejor condición para utilizar las membranas como sustratos para la deposición de películas de alta dureza es la muestra con 12 horas de anodizado y una composición de 99.999% de pureza.

