

I. INTRODUCCION.

Las películas nitruradas de metales de transición son muy importantes por sus propiedades tribológicas, dichas propiedades aumentan la vida útil de herramientas de corte, dados, moldes, estas propiedades mecánicas (alta dureza, alta resistencia al desgaste, lubricación), junto a la estabilidad química (resistencia a la corrosión), propiedades térmicas (conductividad), propiedades eléctricas, aplicadas a partes automotrices y aeroespaciales muestran mejor desempeño de sus componentes [1]. Las películas nitruradas son depositadas utilizando una gran variedad de técnicas de deposición de vapor ya sean físicas o químicas. Las técnicas de CVD (*chemical vapor deposition*) utilizan temperaturas que normalmente exceden los 1000°C que puede afectar las propiedades de algunos sustratos; de forma alterna las técnicas de PVD utiliza temperaturas de deposición más bajas, por debajo de 500 °C permitiendo a los sustratos retener sus propiedades mecánicas, además la película o el recubrimiento puede exhibir esfuerzos residuales compresivos que inhiben la propagación de grietas, así como granos microestructurales finos dependiendo de la técnica PVD utilizada [2].

Los recubrimientos de TiN producidos mediante técnicas de deposición de vapor físicas (PVD) han sido estudiadas extensivamente desde los comienzos de los ochentas [3]. Dependiendo de la técnica PVD utilizada y las condiciones de deposición se obtendrán diferentes microestructuras y propiedades en la película [3].

Dentro de la gran diversidad de técnicas pertenecientes a PVD se encuentra la técnica de erosión catódica utilizada en el presente trabajo.

En el caso específico de deposición de películas con erosión catódica reactiva, la presión parcial de nitrógeno, la aplicación de temperatura y voltaje al sustrato, potencia (W), velocidad de rotación del porta sustratos juegan un papel importante en la deposición de películas. Un parámetro importante en la deposición de películas delgadas es el tratamiento del sustrato antes de la deposición del material dado que influye enormemente en la calidad y desempeño de un recubrimiento. El tratamiento preliminar normalmente consiste, en dos etapas: una etapa de pulido superficial y de ataque de la superficie con algún agente químico.

En general, sea cual sea la técnica de deposición utilizada el sistema recubrimiento/sustrato permanece constante, la rugosidad, las propiedades del sustrato, orientación cristalina, compatibilidad con el recubrimiento, ínter difusión, impactaran en el desempeño de la película, [5].

HIPÓTESIS

Se corroborará como las características microestructurales y superficiales del sustrato obtenido mediante la anodización de aluminio a diferentes tiempos, afecta la textura, morfología y la dureza del sistema membrana- película delgada.

OBJETIVO GENERAL.

El objetivo de esta investigación es obtener membranas porosas a partir del anodizado de aluminio y depositar una película de TiN sobre estas, evaluando como afecta la morfología, textura y dureza del sistema membrana-película.

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

1. Diseñar y construir el sistema para anodizado de placas de aluminio.
2. Obtener membranas de alúmina porosa a diferentes tiempos de anodizado.
3. Depositar películas delgadas de nitruro de titanio sobre las membranas porosas y evaluar su morfología, composición estequiométrica, impurezas y sus concentraciones.
4. Medir la dureza en el sistema membrana-película y relacionarla con el tipo de morfología y composición.

II ANTECEDENTES.

II.1. Anodización.

Una capa de óxido puede inducirse y crecer aumentando su espesor en ciertos metales como: aluminio, niobio, tantalio, titanio, tungsteno y circonio [9], esta inducción se lleva a cabo mediante un proceso electroquímico denominado anodización. Para cada uno de estos metales hay ciertas condiciones en el proceso que promueven el crecimiento de una capa oxidada que se caracteriza por ser delgada, densa y de espesor uniforme. El grosor de esta capa, así como sus propiedades varían enormemente dependiendo del material utilizado, solo las películas de aluminio, tantalio y recientemente niobio tienen importancia tecnológica como capacitores dieléctricos. El aluminio se distingue de entre estos materiales por su capacidad natural de crecer en su superficie una capa de óxido (óxido nativo), las aleaciones de aluminio en ciertos electrolitos ácidos producen un sustrato grueso con una alta densidad de poros microscópicos y bajo ciertas condiciones mesoscópicas. Este recubrimiento resultante tiene diversas e importantes aplicaciones como acabados arquitectónicos, como barrera anticorrosiva en estructuras automovilísticas y aeroespaciales, como aislantes eléctricos. El proceso de anodización es llevado a cabo en una celda electrolítica, figura II.1, donde la pieza de aluminio es el ánodo en la celda de anodización al conectarse en la terminal positiva de la fuente de poder. El cátodo se conecta en la terminal negativa de la fuente. El cátodo es un plato, barra de carbono, plomo, níquel, acero inoxidable (cualquier conductor eléctrico inerte al baño electrolítico).

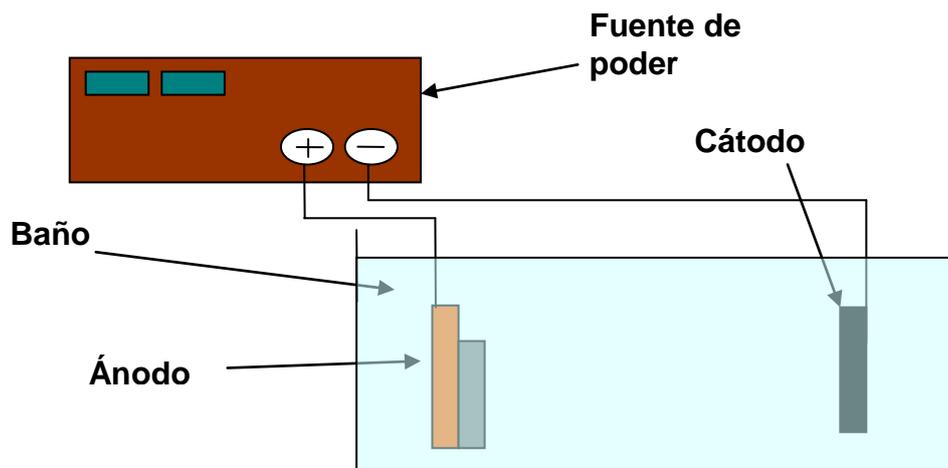


Figura II.1. Celda electrolítica.

Cuando el circuito se cierra, los electrones salen de la placa de aluminio permitiendo a los iones en la superficie reaccionar con el electrolito para formar la capa de óxido. Los electrones regresan al baño electrolítico mediante el cátodo donde reaccionan con los iones de hidrógeno formando gas.

Los baños electrolíticos se seleccionan de tal forma que la capa de óxido formada sea insoluble o que se disuelva a una velocidad más lenta que la velocidad de deposición. La composición del baño electrolítico es determinante para que la formación de la capa sea porosa o continua. Para crecer una capa continua se utiliza soluciones neutras en las cuales el óxido de aluminio es difícilmente soluble, las composiciones más utilizadas son boratos de amonio, fosfatos o tartratos. Los sustratos porosos crecen en electrolitos donde la capa se disuelva más rápido llevando a una deposición más lenta. Los baños normalmente utilizados son ácido sulfúrico, oxálico y fosfórico.

II.1.1. Capas de óxido continuas.

Los metales que pueden anodizarse reaccionan fácilmente con el oxígeno del medio ambiente, por lo que a condiciones ambiente la superficie siempre esta cubierta por una película de óxido delgada. En el aluminio siempre hay una capa de 2 a 3 nm de espesor. Esta capa estabiliza la superficie, lo que inhibe cualquier tipo de reacción en el medio en el que se encuentre, además de ser un excelente aislador eléctrico. Cuando una pieza de aluminio es anodizada en un medio electrolítico como el borato de amonio, no hay un suficiente flujo de electrones, hasta que el voltaje aumente entre uno a dos volts. Esta capa mantiene un campo eléctrico del orden de 1V por nm. El voltaje a través del óxido puede ser incrementado sin haber un flujo de corriente inicial hasta que dicho campo es lo suficientemente grande para impulsar los iones de aluminio y oxígeno a lo largo de la capa oxidada. El flujo de corriente a través de esta capa es iónico y los iones reaccionan para formar el recubrimiento. Un proceso con altos campos para la conducción iónica es esencial en la anodización. Los aniones de oxígeno se mueven en dirección al aluminio para reaccionar en la interfase óxido-metal. Los cationes de aluminio se mueven hacia fuera del metal para reaccionar con el baño en la interfase óxido/electrolito. En el cátodo el circuito es completado al reducir los iones de hidrógeno formando hidrógeno molecular. La figura II.1.1.1 muestra la formación de óxido en ambas interfases.

La velocidad con que crece la capa es proporcional a la densidad de corriente (A/cm^2), el campo eléctrico generado en ambas interfases no cambia con el espesor y tiene una pequeña dependencia con la temperatura y densidad de corriente, conforme la capa crece el voltaje a lo largo de ella se incrementa proporcionalmente, a temperatura ambiente la relación de crecimiento es de 1.2 nm

por Volt. El espesor resultante es muy uniforme a lo largo de la superficie debido a que la caída de voltaje es la misma.

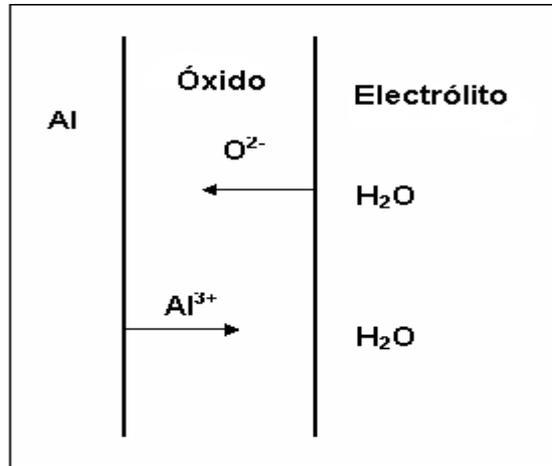


Figura II.1.1.1. Esquema ilustrativo del transporte de iones a través de la película de óxido.

Para cada composición electrolítica del baño y temperatura, existe un máximo voltaje que puede mantenerse antes de que ocurran otras reacciones, como evolución de oxígeno, oxidación de solutos, o descargas eléctricas originadas por la avalancha electrónica a través del óxido. Entre más diluido este el electrolito, a más altos voltajes ocurrirán estas fallas, los voltajes más altos alcanzados en electrolitos acuosos son de 1000 V, a este voltaje la barrera de óxido es de cerca una micra, 300 a 500 veces más grueso que el óxido nativo. La estructura de la capa depositada sobre aluminio puro a temperatura ambiente es amorfa, esto es, su patrón de difracción de electrones es un halo difuso. La figura II.1.2 muestra la sección transversal de una capa oxidada continua, crecida a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 en $0,16\text{M}$ de tartrato de amonio a 20°C a un voltaje de 200 V. El espesor de la capa es de 220 nm, equivalente a 1,1 nm por volts. Las figuras II.1.2.1 (a) y (b) fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión y muestran como al modificar el óxido nativo inicial en ciertas formas, por ejemplo, calentar en aire a altas temperaturas y enseguida anodizar a elevadas temperaturas, produce una capa cristalina. La figura II.1.2.1.b muestra la sección transversal de una capa cristalina anodizada a 140 V. La estructura fina y nanocristalina del óxido es evidente en esta imagen.

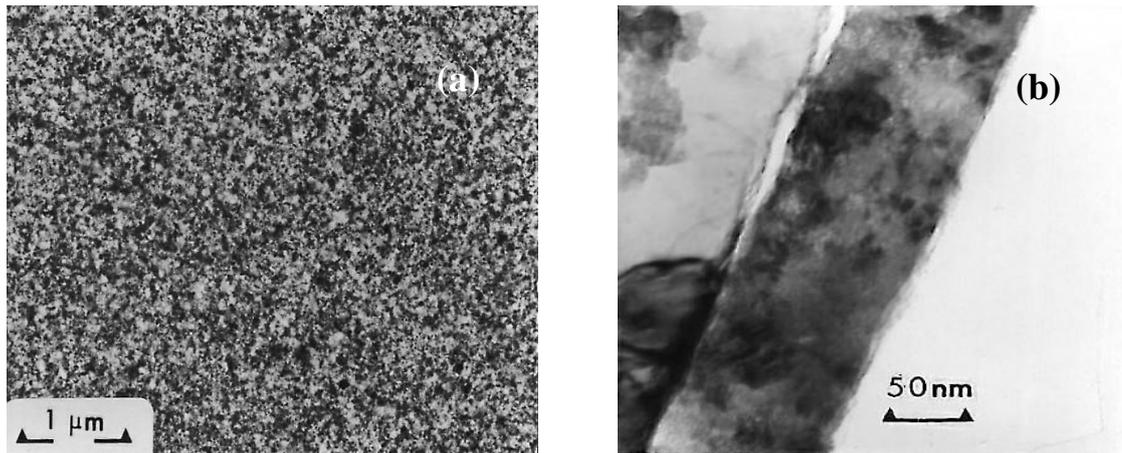


Figura II.1.1.2. Vista superior (a) y transversal de una barrera de óxido cristalina (a) [9].

Los cristales con diferente orientación dan origen a la textura en la sección transversal, figura II.1.2.1 (a). Para obtener esta estructura, el aluminio es calentado a 550 °C por 30 segundos. La capa de óxido amorfa que crece durante la leve exposición al aire a altas temperaturas es de menor espesor que la capa nativa a temperatura ambiente pero que contiene semillas de óxido cristalino, estas han sido identificadas en películas crecidas a grandes periodos de tiempo a esta temperatura. Durante la subsecuente anodización a 70 °C, estas semillas promueven un crecimiento uniforme de la fase cristalina. Para mover los iones de aluminio y oxígeno a lo largo de la capa de óxido cristalina es necesario altos campos eléctricos.

II.1.2. Capas anodizadas porosas.

Las películas de óxido de aluminio, se obtienen en soluciones de ácido sulfúrico normalmente en 10 por ciento en peso de concentración, también existen procesos comerciales que utilizan ácido fosfórico, crómico, oxálico y mezclas de ácidos orgánicos e inorgánicos. Una característica común en estos baños de anodización es su capacidad de retener altas concentraciones de aluminio en la solución. Esto es esencial, debido a que un gran porcentaje de aluminio que es oxidado no permanece en la película sino en la solución, por ejemplo, en anodizaciones con ácido sulfúrico, cerca del 60 por ciento del aluminio oxidado permanece en la película y el resto se encuentra en la solución. A diferencia de las capas de anodización continua, en las películas porosas no se requieren altos voltajes.

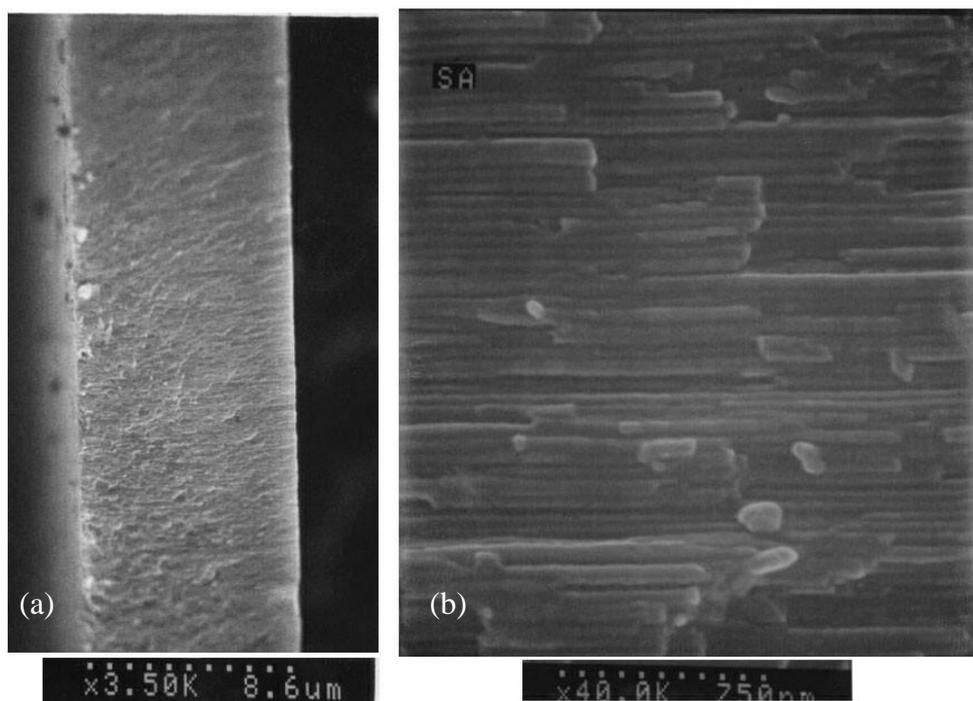


Figura II.1.2.1. (a) Sección transversal de una capa de óxido tomada a 3500X y b) ampliación a 40,000X [9].

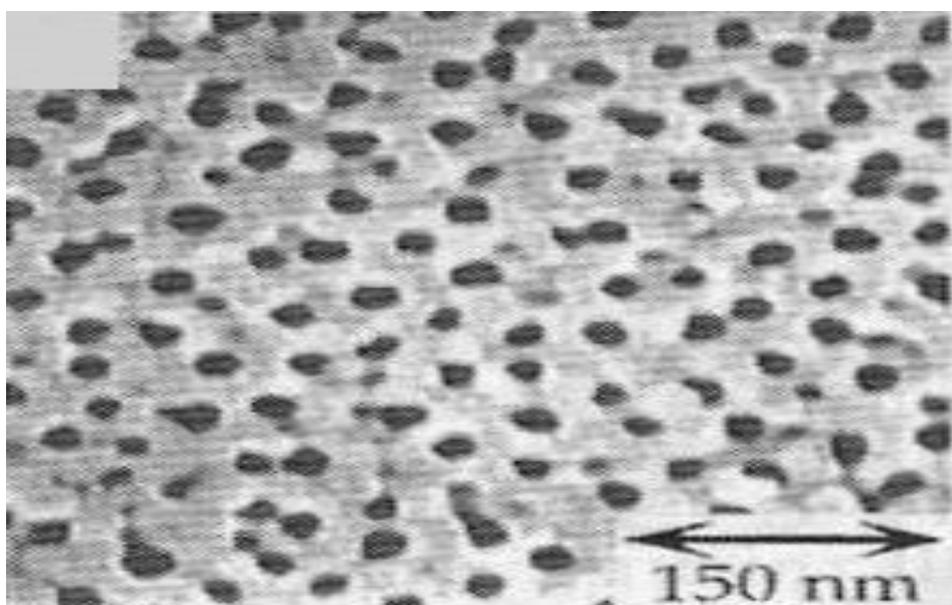


Figura II.1.2.2 Toma superficial y transversal de una capa de óxido porosa [9].

La figura II.1.2.1 (a), muestra una sección fracturada de una película de 8,6 micrómetros de espesor crecida en ácido sulfúrico, estas imágenes fueron tomadas mediante SEM. La figura II.1.2.2 muestra la vista superior de una membrana de alúmina porosa.

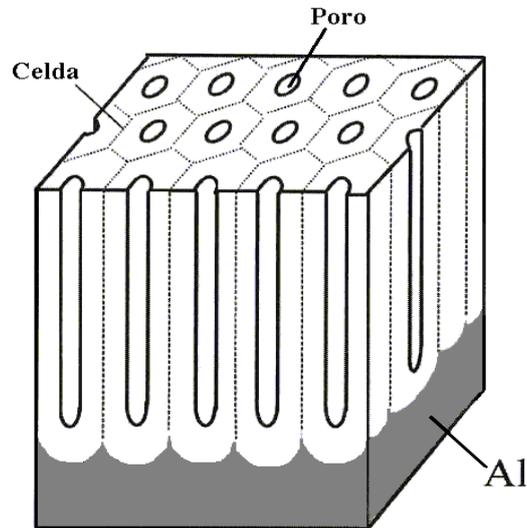


Figura II.1.2.3. Estructura hexagonal ideal de una capa anodizada [9].

Un esquema de una estructura ideal se muestra en la figura II.1.2.3. El óxido tiene una estructura celular con un poro central en cada celda, en la práctica las condiciones de anodización producen películas no tan ordenadas originando distribuciones de tamaño de celda y diámetro del poro. Las dimensiones de la celda y del poro dependen de la composición del baño, temperatura, voltaje, pero siempre resulta en una alta densidad de poros finos. El diámetro de la celda es del rango de 50 a 300 nm y el diámetro del poro es $1/3$ a $1/2$ del tamaño de la celda. La densidad de población de la celda es de 10 a 100 por micra cuadrada. Hay una barrera en el fondo del poro como se muestra en la figura II.1.2.4 (a) se observa una interfase metal/óxido. Cuatro poros se muestran en la micrografía, en cada poro esta centrada una depresión, esta originada desde el metal. En la base de cada poro hay una capa de óxido de 0,2 micras de espesor de forma cóncava en cuyo perímetro crecen las paredes del poro como se muestra en la figura II.1.2.4 (b).

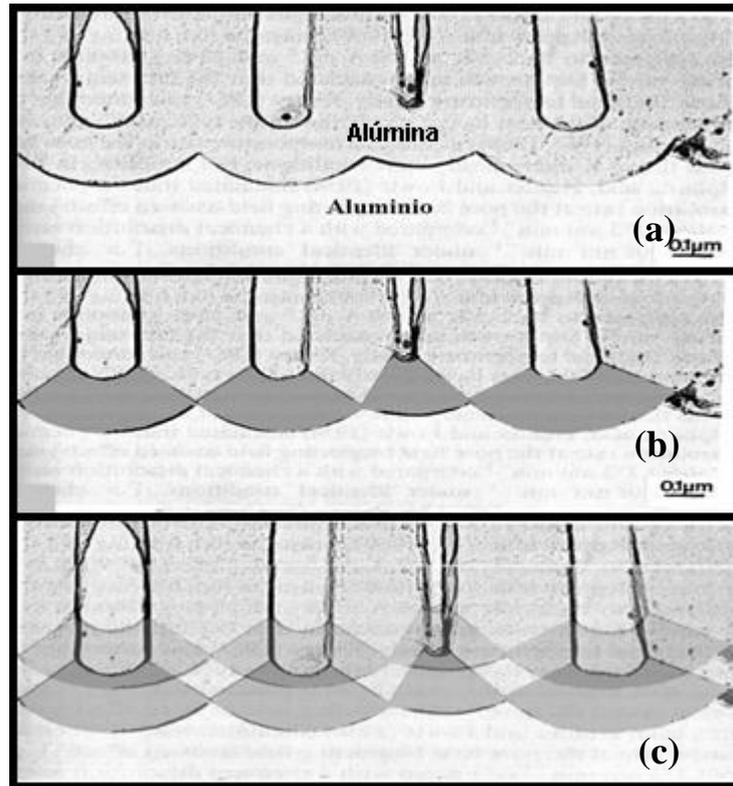


Figura II.1.2.4. Sección Transversal de una capa de óxido en la interfase metal/óxido [9].

La geometría de la celda permite que las cargas se concentren a la largo de la base del poro las zonas grises oscuras en la figura II.1.2.4 (c). El camino más corto entre el metal y el electrolito esta dentro de esta zona, aquí el campo es uniforme y además de alto valor. Esta es una característica importante para el desarrollo de una estructura porosa. Un alto campo eléctrico mueve a los iones: los cationes de aluminio se mueven hacia la superficie del poro y pasan hacia la solución, el óxido resultante es confinado a la interfase metal/óxido en la base del poro. Conforme el metal es oxidado, la interfase metal/ óxido se mueve en dirección a la placa de aluminio como se muestra en la figura II.1.2.4 (c). La pared de la celda y el poro aumentan de tamaño (espesor).

La descripción anterior se explica de manera clara como el poro y la celda inician su crecimiento. El metal en su superficie posee algún grado de rugosidad. Esto puede deberse al tipo de proceso de fabricación del metal, como: rolado, durante el ataque químico o limpieza antes del anodizado. Aun durante el electro pulido, el cual deja un acabado espejo, crea una superficie texturizada de montes y valles del orden de 100 nm de diámetro. La película es más gruesa en las crestas y protuberancias que en las depresiones. Aparentemente los iones se mueven más rápido en estas áreas. Esto debido probablemente a altos esfuerzos, impurezas, imperfecciones, de tal forma que la corriente se concentra en tales puntos. Esto es

un estado temporal, conforme el óxido adquiere propiedades uniformes, la corriente cambia hacia las capas más delgadas (valles). Debido a la forma cóncava que desarrolla hay un incremento en el campo eléctrico en las depresiones, que promueve la disolución de la capa produciendo un adelgazamiento así como la concentración de la corriente. Esto inicia la formación del poro, tamaño y densidad, la distribución se ajusta hasta que prevalece un estado continuo. Para procesos comerciales normalmente este proceso ocurre dentro del primer minuto de anodizado.

La utilidad de estas películas estaría limitada si no fuera posible cerrar los poros. Esta etapa se denomina de sellado. Normalmente se lleva a cabo al reaccionar la capa anodizada con agua caliente. El óxido sobre la superficie y dentro de los poros reacciona produciendo un hidróxido que tiene una estructura diferente, así como una densidad más baja que el óxido anodizado. Debido a su baja densidad, el hidróxido ocupa más volumen que el óxido. Esta reacción llena los poros y hace una capa impermeable que es estable bajo un gran amplio rango de condiciones ambientales.

II.1.3. Aplicaciones.

a) Anodizado de acabado.

El anodizado de acabado usualmente significa anodizado con ácido sulfúrico seguido del sellado con agua caliente. Este es el recubrimiento mayormente utilizado. Es utilizado en algunas aleaciones para acabado superficial durante el pulido automotriz. También se utiliza en platos en procesos de fotolitografía.

Sumergir la capa anodizada en una solución colorante antes del sellado, crea una superficie teñida agradable a la vista.

b) Anodizado duro.

Este proceso se lleva a cabo en ácido sulfúrico a bajas temperaturas. Esto produce un recubrimiento con grandes celdas y diámetros pequeños en poros. El recubrimiento es extremadamente duro, durable. Se utiliza en aplicaciones ingenieriles como en superficies de rodamientos, también se utiliza como adhesivo en hojas metálicas de diferentes aleaciones en aplicaciones aeroespaciales.

c) En arquitectura.

Las aplicaciones en arquitectura incluyen puertas y ventanas, así como paneles exteriores. Dichas superficies deben ser estables por muchos años en condiciones atmosféricas severas. En este tipo de aplicaciones los recubrimientos de anodizado de acabado, ni el anodizado duro es estable, en lugar de esto, se utilizan ácidos orgánicos en el baño de anodización. Los aniones orgánicos se incorporan en el óxido lo que produce un tono dorado a un bronce oscuro.

d) En nanotecnología.

La importancia de la textura superficial durante el desarrollo de los poros ha sido comprobada. Dicho resultado abre una nueva gama de aplicaciones para estructuras anodizadas. Un arreglo hexagonal de hendiduras nanométricas fue impreso sobre una superficie de aluminio usando un molde (dado) de SiC fabricado por litografía de haz de electrones. Resultando en un arreglo de celdas hexagonales ideales. Este proceso se ilustra en la figura II.1.3.1, dicho experimento fue llevado a cabo en un baño de ácido oxálico. Estos poros pueden utilizarse como templetas para la obtención de nanoalambres y nanotubos. Para hacer nanoalambres los poros son llenados con un metal u otro material mediante deposición catódica o electro deposición. Al disolver la alúmina se liberan los alambres y tubos con un agente químico que no ataca al material nanoestructurado.

e) Capacitores electrolíticos.

La principal aplicación de las películas anodizadas, es como dieléctricos en capacitores electrolíticos. Estos capacitores tienen una alta densidad de energía, amplio rango de voltaje (3V a 600V) y de bajo costo. Estos capacitores son de dos tipos: húmedos y sólidos. Los de tipo húmedo utiliza un electrólito orgánico como contacto eléctrico entre el óxido dieléctrico y el colector de corriente. Los capacitores sólidos utilizan un óxido conductor normalmente dióxido de manganeso o polímero conductor, como contacto entre el óxido dieléctrico y el colector de corriente [9].

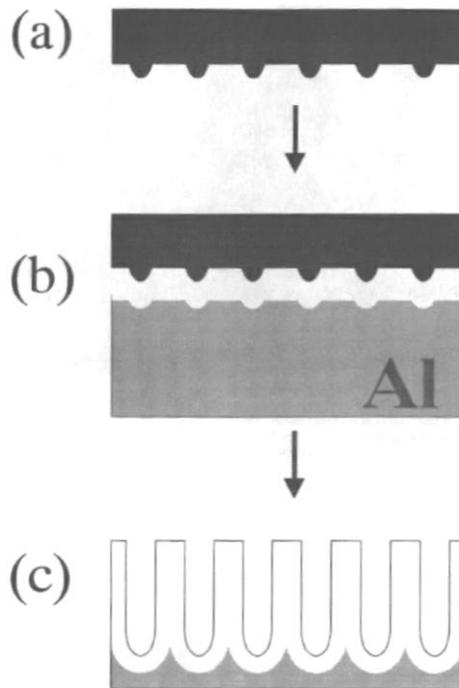


Figura II.1.3.1. Proceso de fabricación de una estructura hexagonal porosa. (a) Molde de SiC utilizado para hacer el arreglo de marcas convexas sobre la superficie de aluminio antes de la anodización [9].

II.2. Nitruros de Metales de Transición.

El titanio forma parte de los metales de transición y pertenece al grupo IVB, que en su estado nitrurado forma compuestos con características tribológicas. Los metales de transición del grupo IV, V y VI son metales altamente reactivos que fácilmente forman compuestos con metaloides tales como el nitrógeno [10, 11]. Estos son llamados nitruros intersticiales, de los cuales los elementos del grupo IV y V forman nitruros refractarios. Se denominan nitruros intersticiales debido a que las diferencias en el tamaño atómico y electronegatividad entre el metal y el nitrógeno es tan grande que el átomo de nitrógeno se acomoda fácilmente dentro de los intersticios de la red estructural del metal. El tipo de enlace de los nitruros intersticiales es predominantemente metálico con alguna cierta cantidad de enlaces covalentes y iónicos [12]. Se necesitan pequeñas cantidades de impurezas, como el oxígeno para distorsionar la estructura, entonces, la estructura acomoda vacancias metálicas y no metálicas, lo que permite exceder la relación 1:1 entre el nitrógeno y el metal. Por lo tanto, la red cristalina de los nitruros intersticiales normalmente es difícil de identificar [12].

Las diferentes estructuras que son posibles en estos compuestos de alto punto de fusión (2000 a 4000 °C) a menudo poseen un largo rango de propiedades magnéticas, mecánicas, eléctricas [13, 14]. Las propiedades características de este tipo de nitruros incluyen alta dureza y tenacidad, resistencia al desgaste, superconductividad, y resistencia al ataque químico [15]. Sin embargo, en el caso de recubrimientos duros estas propiedades pueden variar enormemente con la composición [15], así como las relaciones interfaciales entre el recubrimiento y el sustrato [16].

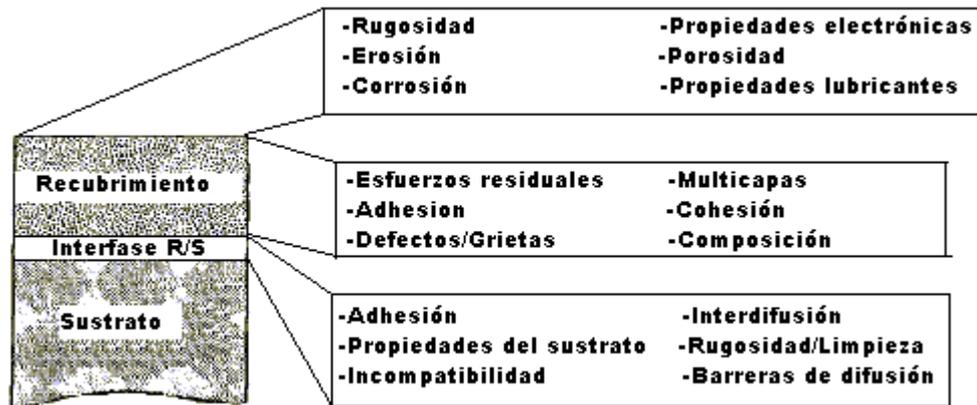


Figura II.2.1. Propiedades en el sistema recubrimiento/sustrato, los cuales son importantes en la determinación del desempeño del recubrimiento en aplicaciones tecnológicas [16].

Las características de la superficie de la película, volumen de la película y la superficie del sustrato se muestran en la figura II.2.1.

II.2.1. Propiedades físicas y químicas de nitruros.

La mayoría de los nitruros se caracterizan por su alta resistencia mecánica a altas temperaturas. Aunque también puede encontrarse una amplia variedad de propiedades electrónicas desde superconductores hasta dieléctricos. Normalmente los metales que se utilizan para producción de nitruros pertenecen al grupo IV (titanio, zirconio y hafnio) y del grupo V (vanadio, niobio y tantalio), estos tienen propiedades y características similares, pero dentro de estos seis, el nitrato de titanio es el más importante desde el punto de vista de aplicación en la industria [17].

II.2.2. Estequiometría.

La composición estequiométrica de mononitruros intersticiales, MN_x , pueden existir dos casos: composiciones sub estequiométricas ($x < 1$), a estas composiciones la subred del nitrógeno es predominantemente deficiente mientras a composiciones hiper estequiométricas ($x > 1$), la red metálica es predominantemente deficiente. El parámetro de red es un máximo a composiciones estequiométricas. Pero aún a composiciones estequiométricas, ciertas fracciones del total de los sitios ocupados del nitrógeno o del metal se encuentran vacantes.

Las densidades y puntos de fusión de este grupo de nitruros están dadas en la tabla II.2.2.1, como es de esperarse, la densidad se incrementa conforme aumenta el radio atómico del metal. A una presión de nitrógeno de 1 MPa, los nitruros del grupo IV funden sin descomposición, caso contrario a los del grupo V.

En cuanto a conductividad y expansión térmica se refiere, se consideran buenos conductores térmicos, ver tabla II.2.2.2, reflejando el carácter metálico de sus elementos [17]. Sin embargo, su conductividad térmica puede considerarse baja con respecto a los mejores conductores como los de nitruro de aluminio (220 W/m·K).

La expansión térmica de estos elementos depende enormemente de su energía de enlace, ver tabla II.2.2.3, esto es, a más alta energía de enlace menor será su expansión térmica [17].

I.2.3. Propiedades eléctricas.

Los nitruros de estas familias son buenos conductores y muestran superconductividad a bajas temperaturas ver tabla II.2.2.3 y figura II.2.3.1, pero esta característica se ve afectada por sus temperaturas de transición, por la presencia de vacancias e impurezas tales como de oxígeno [17].

Material	Densidad (g/cm ³)	Punto de fusión °C
TiN	5.40	2950
ZrN	7.32	2980
HfN	13.8	3387
VN	6.0	2177
NbN	7.3	near 2400
TaN	14.3	3093

Tabla II.2.2.1. Densidad y puntos de fusión de nitruros intersticiales.

Compuesto	Calor Específico 298K (J/mole·K)	Conductividad Térmica 20°C (W/m·K)	Expansión Térmica at 20°C (× 10 ⁻⁶ /°C)
TiN	33.74	19.2	9.35
ZrN	40.39	20.5	7.24
HfN	38.01	21.7	6.9
VN	38.00	11.29	8.7
NbN	39.01	3.76	10.1
TaN	40.60	8.78	8.0

Tabla II.2.2.2. Propiedades térmicas de nitruros intersticiales.

Compuesto	Resistividad Eléctrica 20°C ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Constante Hall at 20°C $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{A}\cdot\text{s}$	Suceptibilidad Magnética 10^{-6} emu/mol
TiN	20 ± 10	-0.7 ± 0.2	+38
ZrN	7-21	-1.3	+22
HfN	33		
VN	85		
NbN	58	-0.52	+31
TaN	135		

Tabla II.2.2.3. Propiedades eléctricas de nitruros intersticiales a 20 °C.

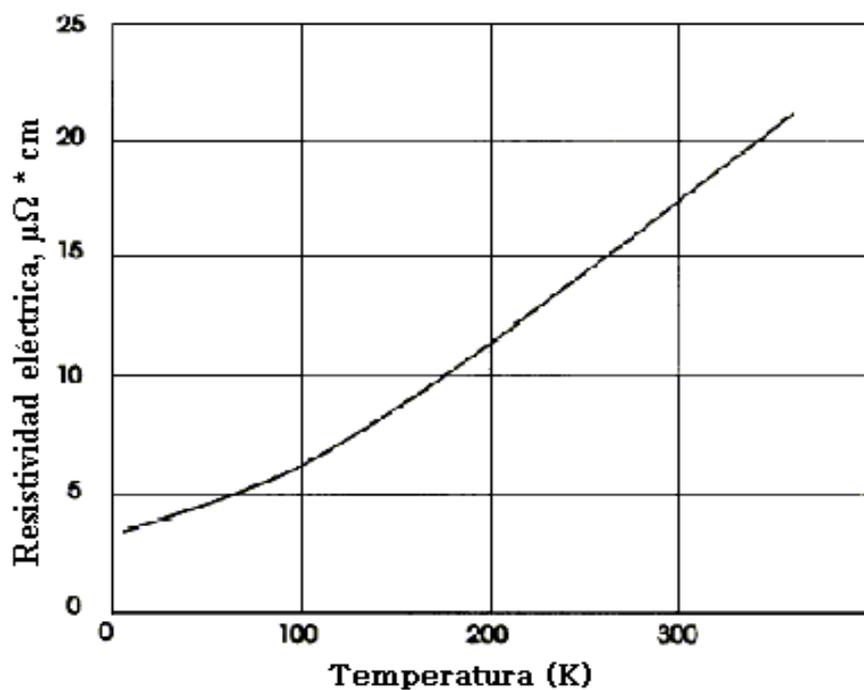


Figura II.2.3.1. Resistividad eléctrica de un monocristal de TiN.

II.2.4. Propiedades mecánicas y químicas.

Las propiedades mecánicas de los nitruros, se ven afectadas por las diferencias en su estequiometría, nivel de impurezas y proceso de fabricación. En la tabla II.2.4.1 se muestra la dureza Vickers y modulo de Young. Donde se observa que los nitruros del grupo IV tienen más alta dureza que los del grupo V, reflejando una más alta contribución del metal-nitrógeno en estos compuestos. Estos dos grupos de materiales muestran una transición de dúctil a quebradizo a una temperatura aproximada de 800 °C.

La dureza se ve afectada por la variación en la composición y la orientación de los cristales que componen el material [17].

Compuesto	Dureza Vickers (GPa)	Modulo de Young (GPa)
TiN	18–21	251
ZrN	15.8	397
HfN	16.3	
VN	14.2	357
NbN	13.3	493
TaN	11.0	

Tabla II.2.4.1. Propiedades mecánicas de nitruros intersticiales

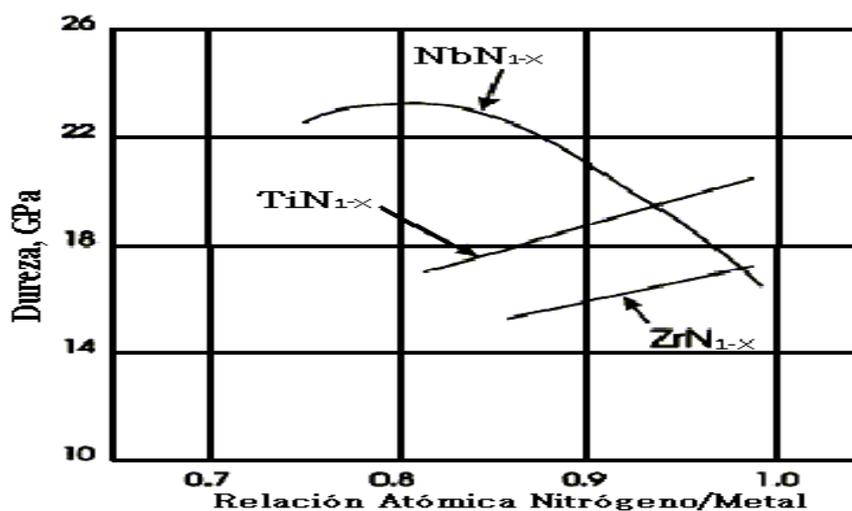


Figura II.2.4. 1. Dureza de nitruros intersticiales contra relación atómica nitrógeno/metal.

a) **Dureza/composición.** La dureza de los nitruros del grupo IV (TiN, ZrN) alcanza un máximo a composiciones estequiométricas mientras que la dureza del

grupo V (NbN, TaN) ocurre antes de alcanzar una composición estiquiometrica, ver figura II.2.4.1.

b) Dureza/orientación cristalina. La orientación que proporciona una mayor dureza es la (111) como se muestra en la figura II.2.4.2. Studt reportó durezas extremadamente altas para redes epitaxiales en nitruros con composiciones de NbN/TiN y VN/TiN.

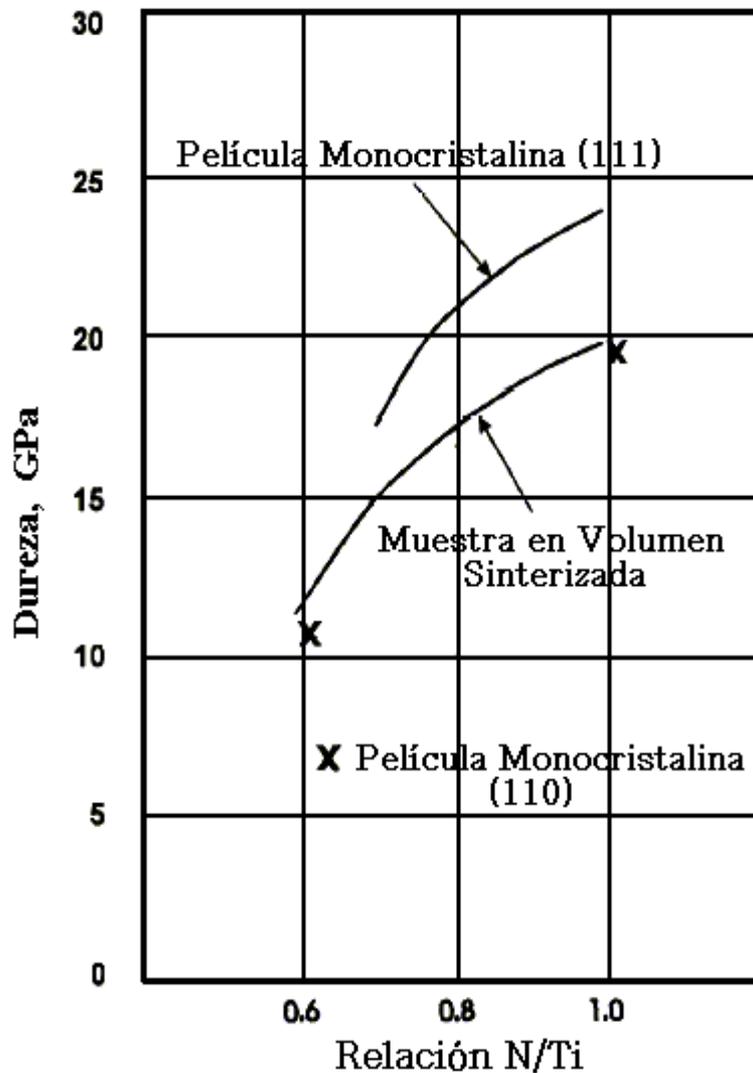


Figura II.2.4.2. Dureza de monocristales de TiN y una muestra sinterizada de TiN como una función de la relación N/Ti.

En lo que respecta a propiedades químicas los nitruros intersticiales son químicamente estables y tienen una resistencia química similar a los carburos de

los grupos IV y V. la figura II.2.4.3 muestra la solubilidad de los nitruros de los grupos IV y V donde destaca el TiN que es soluble con la mayoría de los nitruros de los dos grupos, excepto con VN [17].

	TiN	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN
TiN		○	○	X	○	○
ZrN	○		○	X	○	?
HfN	○	○		○	○	?
VN	○	X	X		○	?
NbN	○	○	○	○		?
TaN	○	○	○	○	○	

○ Soluble

X Insoluble o parcialmente soluble

? No reportado

Figura II.2.4.3. Solubilidad entre nitruros intersticiales del grupo IV y V

II.2.5. Nitruro de titanio.

El nitruro de titanio es uno de los nitruros de metales de transición más diversos en recubrimientos y sus aplicaciones se encuentran en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas: Por sus propiedades tribológicas se utiliza en herramienta de corte, brocas, en prótesis dentro del área médica, por su naturaleza no tóxica y como barrera difusional en microelectrónica. El nitruro de titanio tiene también aplicaciones decorativas debido a su color dorado, tiene varias fases y estructuras cristalinas que son: θ -TiN (hex), η -Ti₃N_{2-x} (r), ξ -Ti₄N_{3-x} (r), δ TiN_{1-x} (fcc), el más común e importante es el mononitruro y normalmente se expresa como MN_{1-x} (M = metal). Esta notación muestra que el contenido de nitrógeno es variable y es resultado de un llenado incompleto de los sitios disponibles. Los mononitruros con excepción del WN tienen una estructura cúbica centrada en las caras como se muestra en la figura II.2.5.1; el orden de apilamiento de las capas es ABC-ABC figura II.2.5.2. La siguiente composición en importancia es M₂N la cual

tiene una estructura hexagonal compacta (hcp) donde los átomos de la primera capa están directamente sobre los de la tercera capa, el orden de apilamiento es ABAB. Ver figura II.2.5.3. Tal estructura no es compacta y no forma sitios intersticiales octaédricos; los sitios intersticiales disponibles son prismas trigonales. Esta estructura no se puede formar si la relación de radio atómico nitrógeno/metal es muy pequeño, como es el caso de los sistemas Zr-N y Hf-N. Finalmente a composiciones no estequiométricas predominan estructuras romboédricas, algunas de las cuales pueden contener más átomos de nitrógeno que átomos metálicos [17].

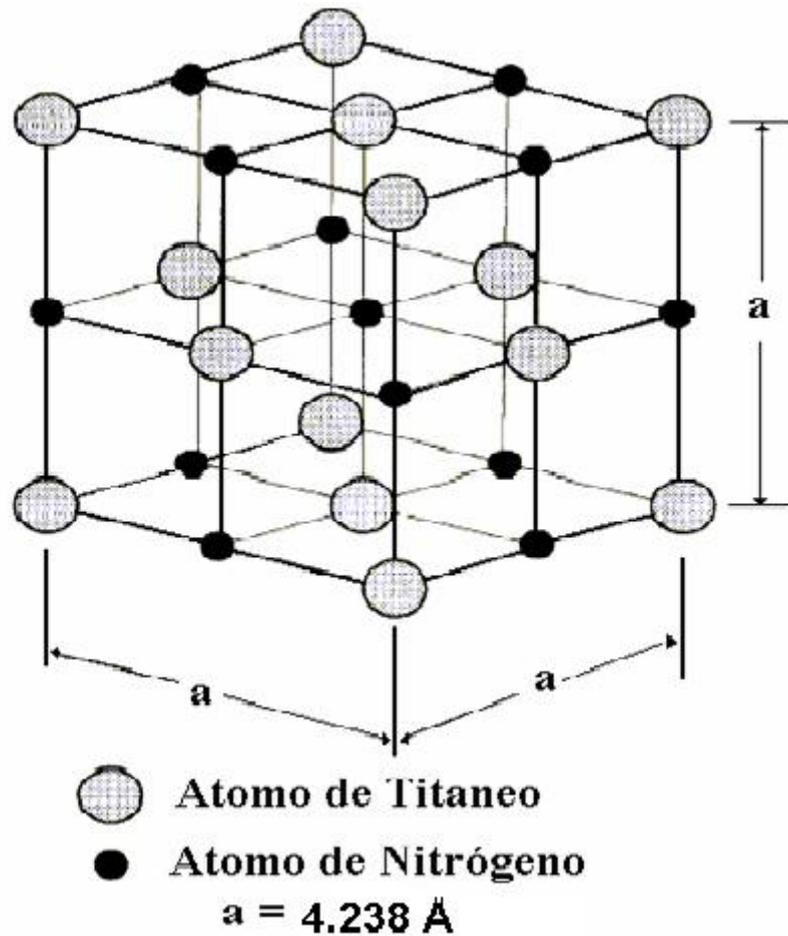


Figura II.2.5.1. Representación de un cristal hcp típico de TiN[17].

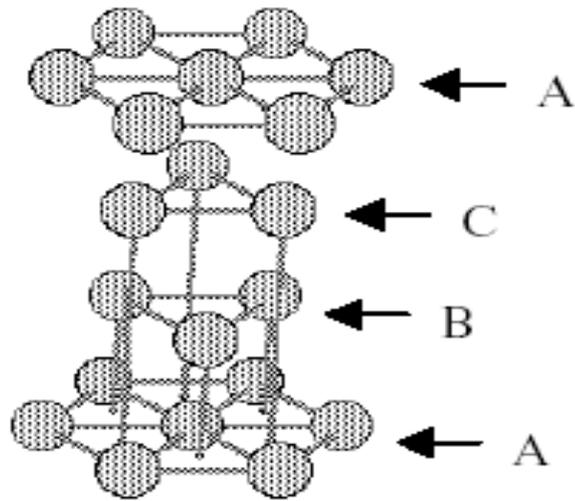


Figura II.2.5.2. Apilamiento ABC-ABC de las estructuras fcc [17].

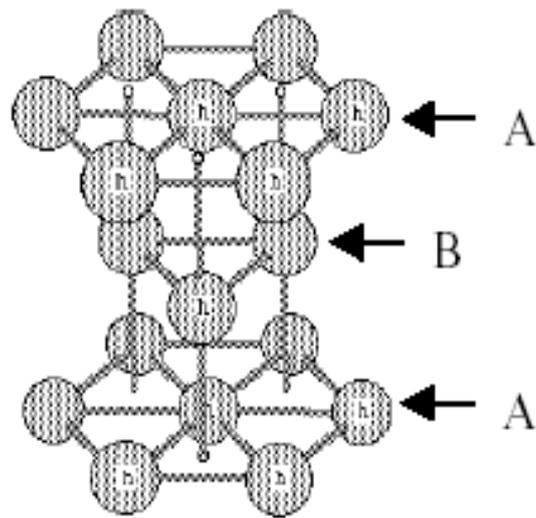


Figura II.2.5.3. Apilamiento AB-AB de las estructuras hcp [17].

II.2.6. Difusión en TiN.

Las mediciones de difusión en nitruros son difíciles de realizarse debido a su alto punto de fusión e insuficiente cantidad de trazas radioactivas para dicha medición. Además, muchos de estos materiales nitruados no son estequiométricos y contienen impurezas o defectos puntuales cristalinos dependiendo de la técnica PVD utilizada. Todas estas características tienen efecto en la difusividad en el metal o en el nitrógeno.

El comportamiento de la difusión de nitruros, los cuales incluyen los sistemas de U-N, Pu-N, SiN, Al-N es analizado por Matzke en 1992 [18] La mayoría de los procesos PVD emplean irrigación de iones de baja energía para modificar la microestructura y composición durante el crecimiento de la película delgada. Sin embargo, el bombardeo con iones puede tener efectos perjudiciales como la generación de defectos puntuales, la incorporación de gases nobles y excesos en la composición del nitrógeno. Entonces, se formará un nitruro lejos del equilibrio termodinámico lo que origina distintas fuerzas de empuje para la difusión en las películas.

La tabla II.2.6.1 presenta datos de auto difusión o difusión en fronteras de granos del nitrógeno e impurezas en el metal de transición Ti, se espera que el nitrógeno se mueva a través de vacancias (sitios octaédricos), condición confirmada por Shinozuka, K., et al. [19]. En general, el nitrógeno difunde más rápido que el átomo del ión metálico.

Sistema	Mecanismo D_0 (cm^2/s)	E_0 (eV)	Temperatura $^{\circ}\text{C}$
N en $\text{TiN}_{0.82}$	Auto difusión 4×10^{-7}	2.2	700-1400
N en TiN	Auto difusión 5.4×10^{-3}	2.2	1000-1500
Ar en TiN	Difusión de impurezas 1.5×10^{-4}	4.3	750

Tabla II.2.6.1. Difusión de nitrógeno y Argón en TiN [20].

La deposición de películas nitruradas asistidas por iones de baja energía puede producir una sobre saturación de nitrógeno o átomos de gas inerte, frecuentemente situados en sitios intersticiales [20]. Si se recoce la película habrá un exceso de N y por lo tanto producir sitios vacíos en la red cristalina, iniciar un proceso de competencia, precipitar en las fronteras de grano o producir burbujas de gas. Esta precipitación en forma de burbujas y de gas y estado sólido (fase cúbica) se observo en películas monocristalinas de TiN depositadas con erosión catódica con descargas de N₂ a temperaturas de 500 a 800 °C, a temperaturas por debajo de 500 °C, la difusión es limitada durante la deposición, lo que origina un aumento en la precipitación de burbujas, la segregación y desorción del exceso de gas en la superficie de la película durante el crecimiento mantiene una composición estequiométrica de la película [20, 21].

II.2.6.1. Difusión del metal en TiN.

Las energías de activación para la difusión del metal, son generalmente más altas comparadas con el nitrógeno en cualquier compuesto nitrurado. La autodifusión es mediante mecanismos de vacancias en la sub red metálica [22].

II.3. APLICACIÓN Y FABRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DUROS A BASE DE NITRÓGENO.

II.3.1. Aplicación.

El objetivo primordial de los recubrimientos superficiales es ofrecer la posibilidad de modificar las propiedades superficiales de un componente o material, por consiguiente mejorar el desempeño o confiabilidad de la misma en ciertas condiciones de trabajo [23].

Dicho desempeño dependerá enteramente del tipo de enlace de unión entre átomos, que en este caso es una mezcla de enlaces metálicos, iónicos/covalentes, asociados a materiales inorgánicos y no metálicos (*cerámicos*). La habilidad de estos compuestos de introducir aditivos (impurezas) dentro de sus estructuras atómicas, permite la modificación de sus propiedades. Esta modificación conduce a un amplio rango de aplicaciones que van desde dispositivos ópticos y electrónicos. Protección a altas temperaturas, así como en el herramental de corte (aumento en la dureza, resistencia al desgaste, etc.) [23].

Debido a las características estructurales y de enlace entre átomos, los cerámicos, pueden ser ferroeléctricos, ferromagnéticos, piezoeléctricos o piroeléctricos, aunado a la continua disminución en la escala de los dispositivos electrónicos, así como su complejidad, se ha impulsado el desarrollo de la tecnología de películas delgadas. Las películas delgadas son usadas como aislantes, conductoras, superconductoras, como sellos herméticos. Las películas delgadas a base de nitrógeno son resistentes a la corrosión y oxidación a altas temperaturas. Por lo que, sus principales características son: aumentar la eficiencia y la vida útil de herramientas de corte, así como mantener las tolerancias dimensionales en componentes donde el desgaste puede ocurrir y se requiera simultáneamente alta dureza, resistencia a la corrosión a altas temperaturas como en el caso de moldes de inyección. Este tipo de recubrimiento y películas delgadas ofrecen una excelente protección en moldes o componentes de moldes de la erosión producida por resinas ingenieriles que contiene aditivos abrasivos como fibra de vidrio o partículas de carbón, pueden soportar los elevados puntos de fusión que estas resinas requieren en el proceso de inyección y al mismo tiempo resistir las reacciones químicas producidas por ciertas resinas que puedan causar fallas en la superficies de aceradas de moldes y sus componentes [23].

Los recubrimientos de titanio pueden actuar como barreras de difusión donde las altas temperaturas son generadas por fuerzas de fricción. La eficiencia de las turbinas de gas esta dictada por la máxima temperatura que el rotor pueda sostener. Tal limitación es impuesta por las propiedades mecánicas del material del rotor. Si se aplicara un recubrimiento que se comporte como barrea difusional en las aspas de la turbinas, la temperatura de trabajo puede aumentarse de 50 a 200°C, sin un aumento en la temperatura del metal y por lo tanto, aumentar la eficiencia de la turbina en un 6-12% [24].

II.3.2. Técnicas de fabricación de recubrimientos y/o películas.

En esta sección se describirá brevemente las diferentes técnicas disponibles para la fabricación de películas delgadas, haciendo énfasis en los recubrimientos a base de nitrógeno y en la técnica de erosión catódica modo D.C.

Las técnicas de deposición de vapor más usadas actualmente se dividen en dos principales categorías: deposición física de vapor (PVD) y deposición química de vapor (CVD).

II.3.2.1. Deposición mediante CVD.

La técnica CVD (por sus siglas en inglés chemical vapor deposition) consiste en reaccionar compuestos químicos gaseosos dentro de una cámara de reacción con los sustratos a recubrir. Los gases reaccionan en la superficie del sustrato formando depósitos sólidos de espesor uniforme. Las formas para activar los reactantes son con temperatura, plasma y excitación láser a bajas presiones (>100 Torr).

La forma más antigua para sintetizar TiN mediante CVD es utilizar TiCl_4 como precursor y amonía o nitrógeno como oxidantes pero requieren altas temperaturas (> 773 K) para que el contenido residual de cloro sea menor al 5% [25]. Estas películas tienen buena conformidad y una resistividad de algunos cientos de $\mu\Omega/\text{cm}$. Actualmente la síntesis de películas de TiN mediante CVD es utilizar como precursores TDMAT (*tetra dimetil amida de titanio*) y TDEAT (*tetra dietil amida de titanio*). Estas películas tienen buena conformidad, son policristalinas, pero tienen alta resistividad [26].

II.3.2.2. Deposición mediante PVD.

La técnica de PVD (por sus siglas en inglés phisycal vapor deposition) utiliza la condensación de materia al ser atomizada sobre sustratos para la formación de películas delgadas. Esta técnica cae en dos categorías: 1) evaporación y 2) Erosión catódica.

1). Mediante evaporación

La evaporación es la excitación de átomos o moléculas con medios térmicos. La materia evaporada viaja al sustrato y condensa forma de película sólida. La excitación térmica puede ser llevada a cabo con calentamiento por resistencia, haces de electrones, haz de iones o evaporación por arco. La distribución de energía asociada con la condensación de la materia cae en el rango de 0.1 a 0.5 eV [27]. La energía requerida para minimizar la energía libre asociada a la estructura atómica del sólido depositado usualmente no es suficiente para que los átomos adsorbidos logren reorganizarse. Por consiguiente, las estructuras que resultan son normalmente columnares por naturaleza. Debido a la bajas presiones a la cual la evaporación ocurre ($\sim 10^{-6}$ Torr), solo superficies expuestas a la fuente del material serán cubiertas.

PVD tiene ventajas inherentes sobre las de CVD que las hacen más compatibles a las necesidades comerciales. Las temperaturas de deposición son más bajas, no hay

emisiones de impurezas originados por precursores gaseosos o el uso de químicos tóxicos, además de ofrecer un proceso de deposición simple.

2). Erosión catódica PVD.

Este proceso ofrece la deposición de películas delgadas homogéneas de gran área. Para la producción de un recubrimiento adecuado los parámetros de deposición deben identificarse, así como la influencia de estos sobre la capa resultante. Los átomos son desprendidos o expulsados de la fuente de material (*blanco*) a través de la transferencia de momentos (*colisiones*), estos condensan en el sustrato de forma parecida a la evaporación CVD pero a más altas energías de 1 a 10 eV.

Este proceso se lleva a cabo dentro de una cámara cerrada y con alto vacío, dentro de este recipiente se genera un gas de iones (*plasma*), que posteriormente son acelerados hacia el sustrato consistente con el material a depositar. El material se desprende del *blanco* para posteriormente depositarlo en un sustrato cercano ver figura II.3.2.3.1.

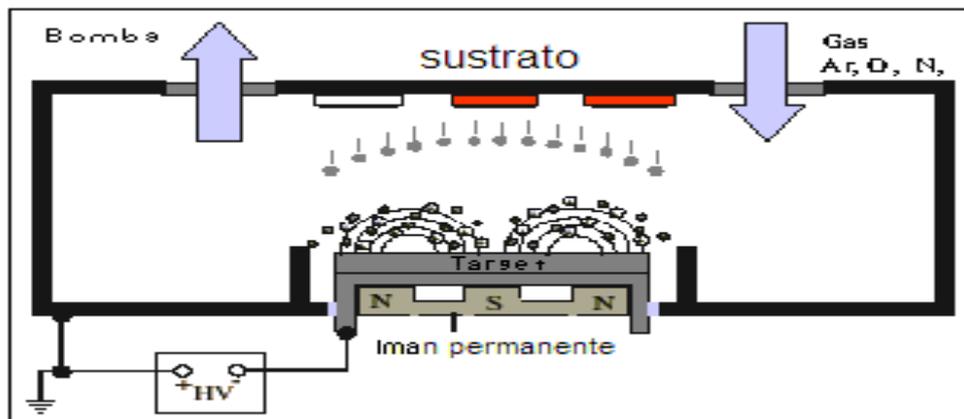


Figura II.3.2.2.1. Principio del proceso de erosión catódica [28].

Para originar el plasma normalmente se inyecta argón a la cámara de vacío a una presión entre 0.5 y 12 Pa. Al aplicar una diferencia de potencial negativa de algunos cientos de Volts, los iones de argón son acelerados hacia el blanco para de esta manera desprender material, también se producirán electrones secundarios. Estos causan una continua ionización del gas. La presión del gas p y la distancia de electrodos d tienen un efecto en el potencial U_D , dada por la ecuación: $U_D = A \cdot pd / (\ln(pd) + B)$ donde A y B son constantes para el tipo de material en cuestión [28]. Gráficamente hablando la probabilidad de ionización se incrementa al aumentar la presión, por

consiguiente el número de iones y la conductividad del gas también se elevan. Cuando la velocidad de ionización es la adecuada se obtiene un plasma estable con una suficiente cantidad de iones disponibles para el desprendimiento del material.

Para incrementar aun más la velocidad de ionización, mediante la emisión de electrones secundarios, se utiliza un anillo magnético debajo del blanco (*erosión catódica asistida por un campo magnético*). Donde el campo electrónico es confinado en ciclones que circulan sobre la superficie del blanco. A tiempos de residencia prolongados se puede alcanzar una alta probabilidad de ionización dando por resultado un plasma de iniciación a una presión mil veces más pequeñas, así como altas velocidades de deposición, que mediante erosión catódica convencional es imposible. Al trabajar con presiones bajas hay menos colisiones entre las partículas desprendidas del blanco y el camino al sustrato por lo que la energía cinética en el momento del impacto con el sustrato es más alta. Al tener una densidad electrónica más alta, se logra producir una mayor cantidad de iones, donde el campo magnético B es paralelo a la superficie del sustrato. En el blanco se forma una zona de erosión la cual tiene la forma del campo magnético.

Existen diferentes técnicas de erosión catódica que dependen de las características físicas del material a depositar o de la composición de la película resultante que son:

La erosión catódica modo D.C. esta restringido a materiales conductores, y el modo pulsado o R.F. se aplica a elementos de conducción pobre. Tanto la técnica de D.C. como R.F. funcionan perfectamente cuando se deposita un solo elemento. Cuando se requiere depositar compuestos se dispone de dos métodos altamente efectivos.

El primer método es cuando el material desprendido del blanco es de la misma composición del material a depositar. Este método funciona bastante bien dado que el material depositado alcanza estabilidad rápidamente. Un ejemplo de este es la deposición de TiN a partir de un blanco de TiN usando gas de argón para desprender material. La composición de la película como la del blanco son idénticas [29].

El segundo método de deposición de compuestos se denomina erosión catódica reactiva, por que se utiliza un gas que reacciona con el material del blanco para dar la composición deseada. Este método esta limitado para la formación de nitruros, óxidos y carburos. Un problema al usar esta técnica es la contaminación del blanco que consiste en la formación de una capa oxidada o nitrurada sobre la superficie del mismo. Cuando esto ocurre la

deposición con erosión catódica modo D.C. termina y no puede recuperarse, caso contrario al modo R.F. Desafortunadamente, la erosión catódica modo R.F. es un proceso de bajas velocidades de deposición con altas pérdidas de poder y no permite controlar la energía del material desprendido.

Una solución a la contaminación del blanco y a las bajas velocidades de deposición del modo R.F. es la utilización de pulsos de 20 KHz a 350 KHz en modo D.C. la forma de los pulsos en el modo D.C. son: unipolares y bipolares además de simétricas y asimétricas ver figura II.3.2.2.2. La funcionalidad de los pulsos en el modo D.C. reside en quitar el voltaje, lo cual descarga el área contaminada o aislante durante la parte positiva del ciclo. La erosión catódica modo D.C. pulsada suprime la formación del arco, incrementado la densidad del plasma y la velocidad de deposición [30].

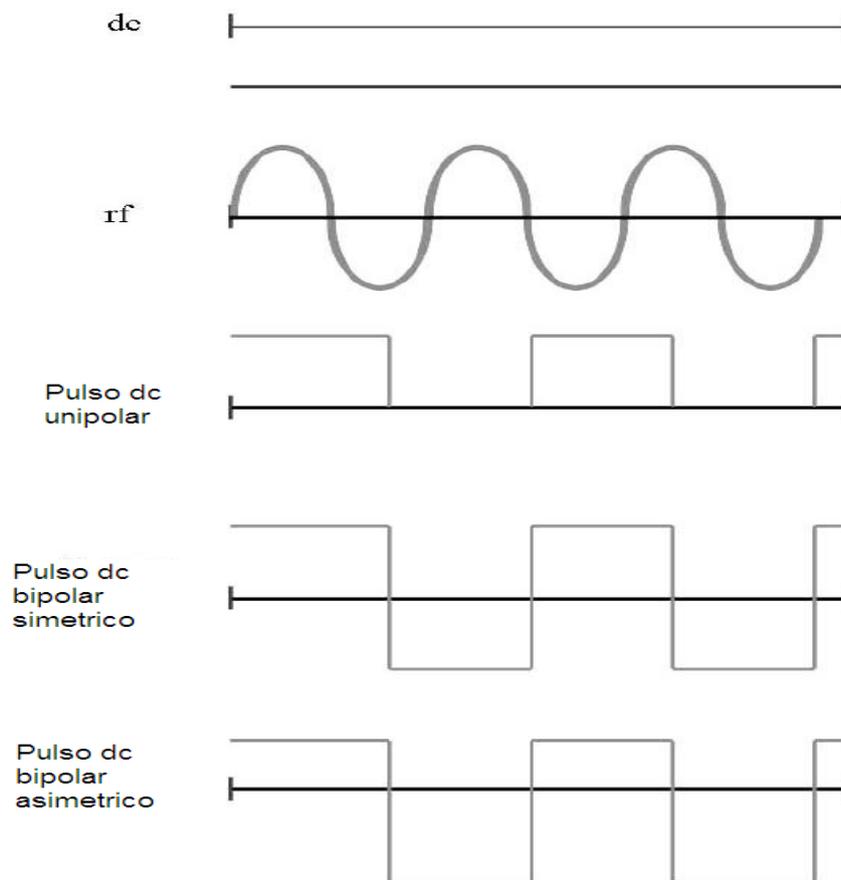


Figura II.3.2.2.2. Formas de ondas que muestran las combinaciones de polaridad y simetría

2.1. Parámetros.

Las propiedades de la película resultante pueden controlarse al ajustar los siguientes parámetros:

Corriente (I_{sp}). Determina principalmente la velocidad del proceso de deposición y por lo tanto, el tiempo que tardan en llegar las especies al sustrato durante el proceso de crecimiento, ya sea por difusión superficial o aglomeración sobre otros centros de crecimiento o nucleación con otros átomos. El voltaje aplicado determina la máxima energía, con que las partículas desprendidas pueden escapar del blanco (reducida por la energía de enlace). Las energías de las partículas desprendidas muestran una amplia distribución con un valor máximo entre 1 eV y 10 eV [31]. El voltaje aplicado también determina el índice de desprendimiento, el cual es el número de partículas desprendidas por ion incidente.

La presión p en la cámara de erosión determina el libre camino medio λ para el material desprendido, que es proporcional a $1/p$. La presión junto a la distancia sustrato-target o blanco (TS) determina cuantas colisiones hay para una partícula que viaja del target al sustrato. Esto tiene influencia en la porosidad de la película, así como, en la cristalinidad y texturas de las mismas [32].

Flujo de gases. Con una *mezcla de gases* hay un control en la estequiometría en la película resultante, al aplicar un flujo de oxígeno $q(O_2)$ o nitrógeno $q(N_2)$, dicho flujo es variable, por lo que la presión total deseada se mantiene constante al regular el flujo de argón $q(Ar)$.

La temperatura del sustrato puede tener un fuerte impacto en el crecimiento de la película con respecto a cristalinidad o densidad de las muestras. Este parámetro puede ser ajustado entre temperatura ambiente y 500 °C. Aún sin aplicar calor al sustrato durante la deposición, esta puede incrementarse considerablemente, especialmente durante largos tiempos de deposición [33].

Otro parámetro que puede variarse en el sustrato es la aplicación de una diferencia de potencial de $\pm 100V$ (bias), el cual tiene un efecto en la aceleración en los electrones o iones dirigidos al sustrato o simplemente mantenerlos alejados, esto puede influir en el crecimiento de la capa como se reporta en la literatura [34]. Normalmente la superficie del blanco y el sustrato son paralelos. Pero también se puede manejar un *ángulo de*

incidencia en el sustrato al inclinar la muestra. Por lo que se pueden crecer películas con una dirección preferencial y películas isotrópicas.

II.3.3. Nucleación y crecimiento convencional de películas delgadas.

En la evaporación de películas delgadas, los átomos evaporados golpean la superficie del sustrato y ya sea que se enlace químicamente o que difundan a lo largo de la superficie hasta que: (a) se reevaporen, (b) formen un núcleo de tamaño crítico, (c) son capturados por un cluster existente, (d) son atrapados en un sitio activo, como se muestra en la figura II.3.3.1. [35], [36].

Los sitios activos son defectos, los cuales son capaces de modificar la energía de enlace de un átomo o pequeños clusters y causar que el átomo llegue a ser fisisorbido o quimisorbido [37]. La fisisorción ocurre cuando átomos incidentes se acercan lo suficientemente al sustrato como para que las fuerzas de Van der Waals entre los átomos del sustrato y el átomo incidente es lo suficientemente fuerte para atraer al átomo externo al sustrato. El efecto es más pronunciado cuando el átomo o molécula incidente es polar (tal como vapor de agua). El átomo incidente continua bajando su energía potencial conforme este se acerque al núcleo del sustrato, hasta que este alcance cierto punto, en el cual dicho átomo incidente esta lo suficientemente cerca y entonces es repelido por los átomos del sustrato. El átomo incidente puede ser quimisorbido, cuando la energía potencial permite la formación de enlaces químicos con el sustrato.

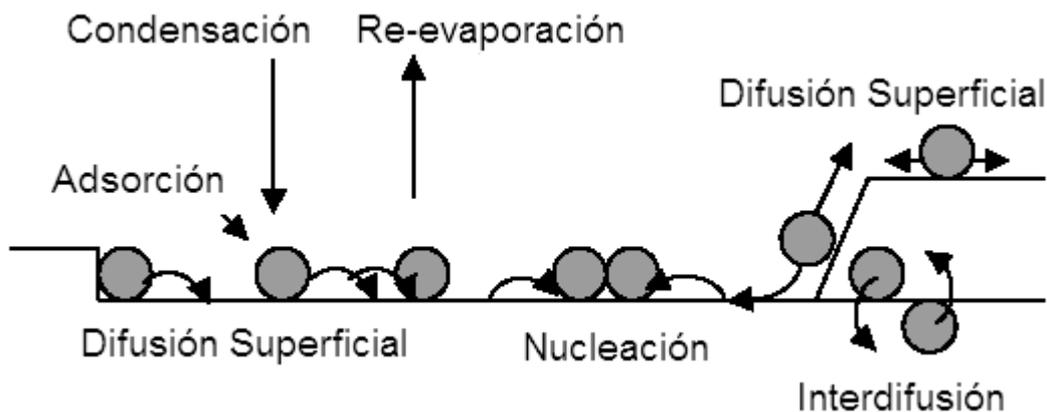


Figura II.3.3.1. Proceso de deposición (Smidt, 1990) [38].

Los átomos incidentes con mayor energía potencial (mayor que cero) puede ser quimisorbidos, sin pasar a través de un estado de fisisorción. [39].

La cinética de crecimiento de películas delgadas son normalmente determinadas por la densidad de defectos en el sustrato, donde a una mayor densidad de defectos mayor atracción de flujos de átomos [40]. Conforme un cristal estable crece y otros átomos adsorbidos migran a otros sitios, los granos empiezan a formarse, y los cristales cercanos forman áreas ínter granulares. Cuando los cristales coalescen, un nuevo cristal puede formarse, si este proceso es incompleto puede llevar a la formación de áreas ínter granulares con muchos defectos y grandes o pequeñas fronteras de grano [40]. Una vez que la nucleación se completa, y la superficie del sustrato es totalmente cubierta, la película continúa creciendo sobre esta capa inicial.

II.3.3.1. Modos de crecimiento de películas delgadas.

El crecimiento de las películas puede ocurrir por tres mecanismos, en la deposición de películas delgadas:

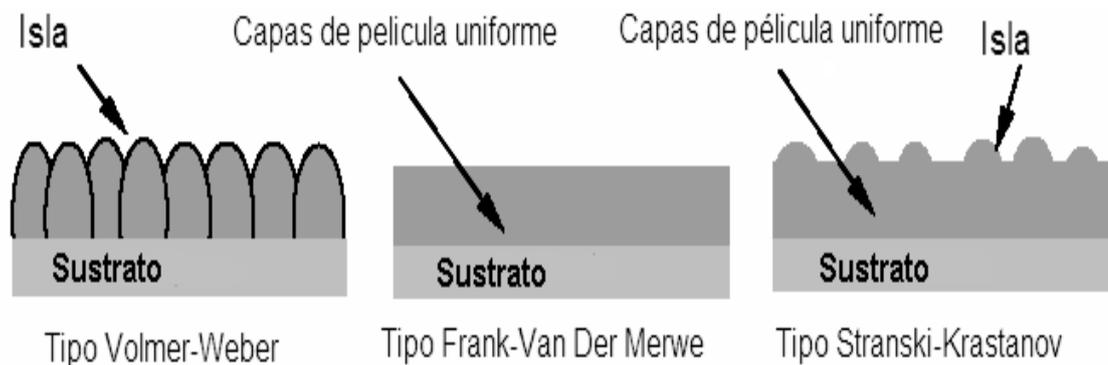


Figura II.3.3.1.1. Mecanismos de crecimiento [41]

- (a) crecimiento de islas en 3D (Volmer-Webwer)
- (b) Crecimiento en 2D (capa por capa o Frank Van der Merwe) o caso intermedio.
- (c) Crecimiento Stranski-Krastanov [41].

En el crecimiento Volmer-Weber resulta cuando los átomos incidentes son fuertemente atraídos entre sí, más que por los átomos del sustrato [41]. Los átomos adsorbidos difunden fácilmente a lo largo del sustrato e interactúan con otros átomos, formando islas, o se re-evaporan. Las islas crecen en ancho y espesor,

eventualmente coalescen con otras islas cercanas. Los huecos en las películas sirven como centros de nucleación secundarios, y son rellenados para formar una película continua [42]. Este tipo de crecimiento es característico en un sistema conductor (metal) sobre un aislante [42].

En la forma de crecimiento Frank- Van der Merwe, los átomos de la película son más fuertemente atraídos al sustrato que entre átomos incidentes [41, 42].

Este tipo de crecimiento ocurre cuando se tiene bajas densidades de defectos interfaciales. Existe un buen acoplamiento atómico en la interfase sustrato-película que con lleva a una fuerte afinidad entre los átomos de la película y el sustrato [40]. Este crecimiento se lleva a cabo en sistemas metal-metal o cuando la película crece sobre un sustrato limpio del mismo material [42].

La tercera forma ocurre como una combinación de los modos de crecimiento previamente mencionados [42]. En el modo Stranski-Krastanov, se forma una monocapa continua mediante crecimiento epitaxial que es precedida y seguida por islas. Una anomalía en la energía de la película y el sustrato, posiblemente debido a un aumento de esfuerzos, da como resultado un desajuste de las redes cristalinas. Se cree que es la causa que origina este tipo de crecimiento. El aumento de esfuerzos origina defectos al formarse la película, de tal modo que actúan como sitios de nucleación heterogénea al formar dichas islas. Esta manera de crecimiento es vista en sistema de metal-sobre-metal y metal-sobre-semiconductor.

Los mecanismos de crecimiento de la película afectan la morfología final de la película (microestructura). La morfología es importante debido a que esta relacionada a las propiedades físicas y químicas del material. La morfología y topografía superficial son afectadas por la rugosidad superficial del material, temperatura del sustrato, presión de deposición, y bombardeo energético. Los modelos de zonas estructurales propuestos por (a) Movchan y Demchisin [43], (b) Thornton [44] y (c) Messier [45]. Describen el potencial de las morfologías de las películas delgadas, ya sea convencional o asistida por iones.

II.3.3.2. Morfología de películas Delgadas.

En 1969, Movchan y Demchisin proponen el SZM (structural zone model) para el uso de las técnicas de evaporación térmicas [47], esta describe la morfología que se espera cuando se deposita metales sobre sustratos calientes. Incluyen tres zonas: zona 1, zona 2, zona 3 y define las fronteras de estas zonas usando la relación de temperatura del sustrato, T , y el punto de fusión del material a depositar T_m , (T/T_m) ambos en grados Kelvin ($^{\circ}\text{K}$) [47]. Este modelo no toma en cuenta el bombardeo

de iones y la química activa, de tal forma que los átomos adsorbidos son solo afectados por la energía térmica que es impartida al sustrato [48].

Thorton, 1974, añade otro eje al diagrama SZM (1977), el cual toma en cuenta los cambios en la presión del gas que ocurren al depositar mediante la técnica de erosión catódica, así como otra zona, conocida como zona T, esta ocurre entre la zona 1 y zona 2 [48]. Messier y colaboradores, corrigen el modelo de zona propuesto por Thorton al tomar en cuenta la energía cinética media de los átomos depositados y la evaluación del crecimiento de la morfología. También agregó otra zona y la llamó zona M.

Con el establecimiento de las zonas 1, M, T, 2, 3, se logra definir de manera exacta la topografía superficial que muestran las películas depositadas por técnicas de deposición física. Messier y Roy [Messier et al., 1984][49] demostraron que a pesar de que estas zonas representan visualmente distintas zonas, como se puede ver en la figura II.3.3.2.1, las zonas representan un continuo de morfologías con límites o fronteras distinguibles. Aunque la mayoría de los trabajos pioneros de SZM se han hecho con metales policristalinos, también es aplicable a películas amorfas semiconductoras y a películas cerámicas amorfas y cristalinas [49].

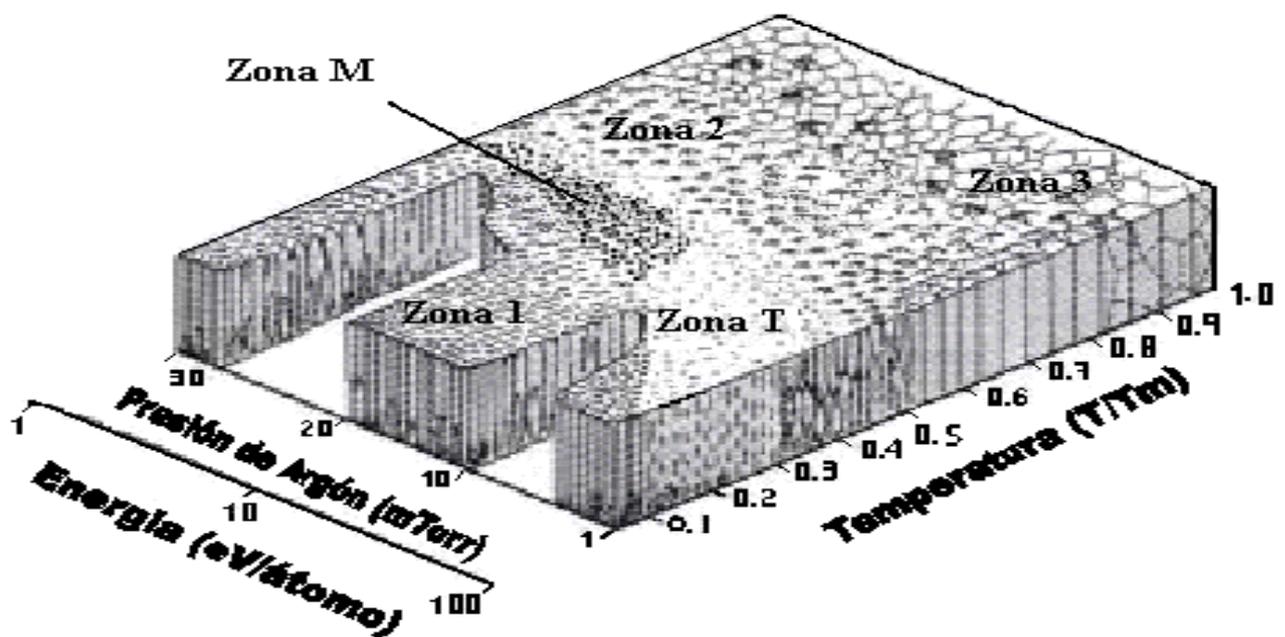


Figura II.3.3.2.1. Modelos de zonas [48].

- **Zona 1.**

Como se mencionó anteriormente la morfología de la zona 1 ocurre debido a la baja movilidad de átomos adsorbidos. La baja movilidad de átomos se origina cuando: (a) T/T_m es menos que 0.3, (b) cuando es nulo el bombardeo de iones

o es muy poco, y (c) las energías de bombardeo son bajas (menos de 5 a 25 eV), dependiendo del material a depositar y especie de bombardeo [51]. Otros factores que influyen en la formación de esta morfología son la rugosidad del sustrato, la nucleación ocurre preferentemente sobre imperfecciones [50]. Durante el estado inicial de crecimiento la baja movilidad da como resultado el agrupamiento de átomos (clusters) a escala nanométrica. Dichos clusters tiene un tamaño entre 1 y 3 nm; por lo tanto, la longitud de difusión no excede estos valores [51]. Las diferencias en el tamaño de estos clusters ocasionan variaciones en la captura de átomos depositados posteriormente [52]. Los clusters incrementan su tamaño conforme más átomos son capturados y clusters más grandes forman agregados al depositarse clusters de menor tamaño. Esto conduce a una competencia de crecimiento columnar. La expansión de las columnas dominantes se propician cuando los átomos de las orillas sobresalientes tiene un radio de captura que se extiende más allá de la frontera perimetral clusters-columna; por lo tanto las columnas más altas tienen más probabilidad de expandirse. Dando como resultado un ocultamiento de las columnas adyacentes impidiendo su crecimiento hasta cesarlo.

La película tiene una morfología superficial en forma de coliflor (columnas que disminuyen su radio paulatinamente de abajo hacia arriba y la punta en forma de cúpula) las cuales se caracterizan por granos columnares con fronteras abiertas [52]. Las películas son amorfas o nanocristalinas y granos pequeños e equiaxiales. Este tipo de morfología tiene pobres propiedades mecánicas debido a su fracción porosa (5-15 %) entre las fronteras columnares.

- **Zona M.**

Roy, en 1985, reportó esta morfología en forma de cerillo entre la zona 1 y la zona T. Determinando que esta morfología era diferente de las otras dos zonas [53]. En 1992 García-Ruiz et al [54] reportaron que esta forma de crecimiento resulta del cese de la competencia de crecimiento después de una micra de dicho crecimiento, creando columnas verticales en cada lado de ellas en el año 2001, Messier et al. Incluye este tipo de morfología al SZM y la nombra zona M. esta morfología ocurre bajo condiciones de bombardeo de iones moderados (10 a 30 eV/átomo) y altas presiones de gas (1.5 a 3.0×10^{-2} Torr) a una relación de T/T_m aproximadamente de 0.35 a 0.45 [Messier et al. 2001][55].

El crecimiento de esta morfología empieza en modo de competencia pero cambia a un modo no competitivo, sin cambiar los parámetros de deposición [55]. Inicialmente la superficie de la película es plana pero poco se hace rugosa al formarse clusters y ocurre el proceso de competición. Este cambio en la

rugosidad afectará el crecimiento de las columnas (self-shadowing) y la re-deposición de átomos [56]. Al ser la superficie más rugosa la deposición aumenta al concentrarse el ángulo de incidencia de los átomos entrantes en las orillas de las columnas. Sin embargo, los átomos en las orillas son preferentemente re depositados en el área que forman las fronteras de las columnas [57]. Debido a la baja energía y al cambio en el ángulo de incidencia durante la re deposición, las áreas de fronteras entre las columnas son menos densas. Este proceso produce un crecimiento constante de las columnas. La morfología final consiste en columnas paralelas con puntas en forma de domos [58], [56].

- **Zona T.**

Thornton, en 1977, describe la zona T como la morfología de transición entre las zonas 1 y 2 [59]. Esta se extiende en el régimen de Movchan y Demchisin de la baja movilidad inducida térmicamente a T/T_m ente 0.1 y 0.4 de SZM original, pero dentro del régimen de erosión catódica a bajas presiones de gas (1 a 15×10^{-5} Torr) a lo largo del segundo eje sobrepuesto por Thornton sobre el SZM original [58], [59]. Messier y colaboradores comprobaron el efecto que tenía la energía de iones normalizada respecto al arribo de un solo átomo en la formación de la zona T, encontraron que esta morfología generalmente ocurre con energías de bombardeo de iones más grandes que 20 a 25 eV, pero normalmente de 70 a 100 eV/átomo. Lo cual coincide con más bajas presiones de gas [58], [60].

Como el caso de la zona 1, el agrupamiento de átomos ocurre a una escala entre 1 a 3 nm, pero no ocurre una evolución de la película más allá de este agrupamiento. Análisis mediante MET, MEB y MIF muestran que el crecimiento de competición vistos en la zona 1 es inhibida por la movilidad inducida con bombardeo de iones [60]. Simulaciones de dinámica molecular de la movilidad inducida por bombardeo de iones promueve la erosión de los átomos sobresalientes, para disminuir la baja densidad en regiones huecas originadas a condiciones de baja movilidad [58].

La morfología de esta zona contiene granos más finos y más defectos que la zona 1 lo que le da una apariencia como de fibras [58], [61].

- **Zona 2.**

Para formar esta morfología se requiere valores de T/T_m de 0.3 a 0.6 [58] a diferencia de la zona 1, T y M, la presión de gas de erosión catódica tiene poco efecto sobre estas películas procesadas a altas temperaturas. Una alta difusión de átomos adsorbidos en la superficie elimina el efecto de ocultamiento vistos en la zona 1 y M, da como resultado que la zona 2 sea columnar, más suave, y grande que la de las zonas 1 y T [62].

Las columnas son totalmente densas, paralelas, con granos orientados y superficies facetadas, dichas columnas están separadas por fronteras de grano intersticiales [63] esta morfología tiene buena resistencia mecánica [62].

- **Zona 3.**

Este tipo de películas son dominadas por difusión de volumen, lo cual conduce a una baja densidad de defectos [64], [62]. La relación de T/T_m es más grande o igual 0.5, a temperaturas de sustrato altas. Como en las películas de la zona 2, la presión no tiene efecto sobre películas producidas a altas temperaturas. Los granos columnares recristalizan para formar granos equiaxiados [64], [62]. Esta morfología provee una excelente resistencia mecánica.

II.3.3.3. Crecimiento bajo bombardeo de iones.

Los efectos del bombardeo de iones sobre la evolución de crecimiento son variados y cambian con el tipo de material del sustrato, energía iónica y temperatura de sustrato [62]. Aunque el efecto del bombardeo de iones sobre la nucleación no ha sido modelado completamente y estudios han mostrado incrementos y decrementos de los sitios de nucleación y tamaño de islas mediante bombardeo de iones [64], [62]. Las diferencias en el crecimiento pueden atribuirse a las variaciones en la velocidad de producción de sitios de nucleación, la cual es función de la energía iónica, flujo de iones y especie iónica, así como la composición del sustrato y la pérdida de sitios de nucleación debido a tratamientos térmicos (recocido) [62].

La densificación de películas por otro lado, muestra un aumento al incrementarse la energía de iones incidentes [64]. Cálculos con simuladores Monte Carlo del transporte de materia con iones o dinámica molecular muestran que el arreglo atómico ocurre de tal forma que los huecos son llenados y los átomos son transportados a la superficie. El momento impartido a los átomos durante el crecimiento de la película ayuda a comprimir los huecos creados por átomos con difusividad superficial limitada. La modificación en la distribución y tamaño de huecos y dislocaciones, se cree que es un resultado en la deficiencia de migración

hacia dichas imperfecciones. Esto origina un incremento en la densidad de empaquetamiento, que se incrementa conforme crece la relación ion-átomo (I/a) y la energía iónica [64]. Este bombardeo simultáneo de iones y átomos se refiere a los términos de deposición de energía y efectos de la transferencia de momentos sobre el sustrato y crecimiento de la película. La energía de deposición (energía por átomo incidente E/a) considera solo la energía del ion incidente del haz iónico y la relación de transporte ion-átomo (I/a), despreciando los efectos de las colisiones de la fase gaseosa, que altera la energía de los átomos incidentes. La transferencia de momento (momento por átomo incidente p/a) solo considera la energía iónica y J/a , también tomo en cuenta la masa del ion incidente y la relación masa iónica y masa evaporada, que afecta la transferencia de energía máxima durante la colisión ion-átomo. La energía causa desplazamientos atómicos y produce incrementos en la movilidad de átomos adsorbidos, lo cual mejora la adhesión y cohesión, modifica los esfuerzos residuales y por lo tanto se obtiene películas de más alta densidad que los procesos convencionales PVD. Durante el bombardeo energético, el impacto de los iones, resulta en una reflexión con respecto a la superficie o penetrar dentro de la red cristalina. La energía de unos cientos de eV permite a un ion penetrar el sustrato a una profundidad de 1 a 2 nm.

La energía cinética del ion se deposita en un pequeño volumen del sustrato o película como se muestra en la figura II.3.3.3.1 y es transferida a través de colisiones elásticas e inelásticas. En las colisiones elásticas o nucleares, “tipo bola de billar”, resulta de interacciones coulombicas repulsivas entre el núcleo, el comparte y conserva la energía y momento, que origina que los átomos de red cristalina sean desplazados de sus sitios debido al intercambio de momentos [64]. En las colisiones inelásticas o electrónicas, “tipo viscosa” resulta de interacciones coulombicas entre los electrones de orbitales internos o externos, esto origina una ionización o excitación de los electrones resultando en una mayor pérdida en la energía cinética que las colisiones elásticas [64]. La magnitud en la pérdida de energía es del orden de mega electrón volts (MeV), mientras que los procesos nucleares son del orden de KeV [64]. En promedio, un átomo es desplazado al ser impactado por un ion incidente a 100 eV [Hofsäss, et al.][65]. Los átomos que son desplazados por colisiones elásticas pueden continuar impactando a otros átomos en la red cristalina, produciendo una colisión en cascada [64]. Este proceso continuara hasta que la energía baje a un nivel de energía mínima (25 eV) para desplazar un átomo. La energía residual es posteriormente disipada como calor a través de vibraciones en la red cristalina. [64].

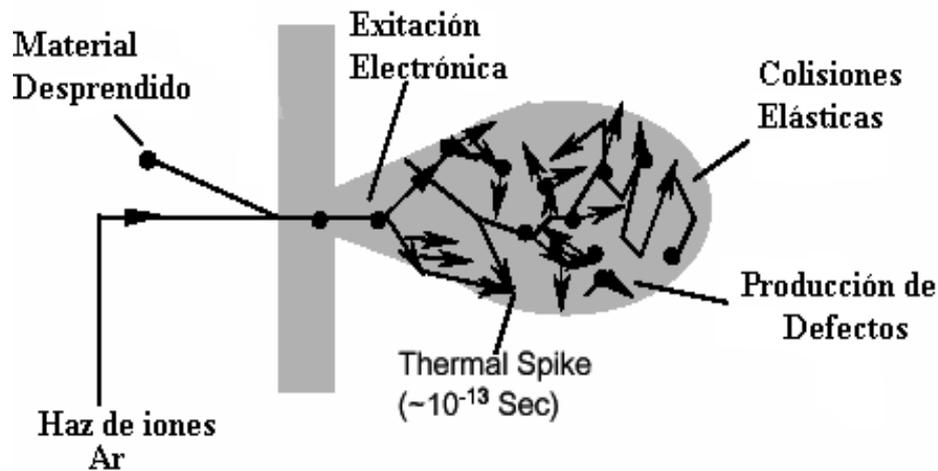


Figura II.3.3.3.1. Proceso de colisiones [64].

Las colisiones en cascada que ocurren cerca de la superficie pueden causar erosión. Las especies fisisorbidas pueden fácilmente desorbidas ya que solo tienen una energía de enlace aproximadamente de 0.05 eV [64]. Esto es importante para remover especies contaminantes tales como hidrocarburos y moléculas de agua. Sin embargo, como la energía y flujo de iones aumenta, la probabilidad de remover la película con erosión catódica se incrementa. El número de átomos desprendidos (erosión) por ion incidente es llamada rendimiento de erosión y es una función del ángulo de incidencia de los iones (con un máximo entre 65° y 75° con respecto a un ángulo de incidencia normal 90°) y la profundidad en la cual la energía es depositada [64].

El proceso de erosión se cree que puede llevar a un proceso de desorción térmica que resulta en aumentos de temperatura en puntos localizados (thermal spikes) en las regiones de impacto. |

Debe considerarse también la producción de vacancias durante las colisiones de cascada y la formación de sitios intersticiales debido al ion entrante, nitrógeno, que es más ligero que los átomos de la red cristalina de Ti [64].

III. Metodología Experimental

En este capítulo se describe la forma en que se diseñó la celda electrolítica para realizar las etapas de anodización, el proceso de anodización, los parámetros que se variaron para la deposición de películas de nitruro de aluminio y la caracterización de las membranas y las películas.

III.1. Diseño y Construcción de la celda de anodizado.

Para realizar la anodización de las placas de aluminio fue necesario diseñar y construir una celda electrolítica y a continuación se dan a conocer los detalles de elaboración de esta.

La celda electrolítica consta fundamentalmente de cuatro partes, figura III.1, el cuerpo de la celda, cátodo, el ánodo que es la muestra y su contenedor.

La celda posee un agitador mecánico que mantiene homogénea la solución y evita la concentración de iones y al mismo tiempo mantiene en movimiento el baño electrolítico, que permite el abastecimiento constante de las especies electroactivas evitando de esta manera el dominio de la evolución de hidrógeno.

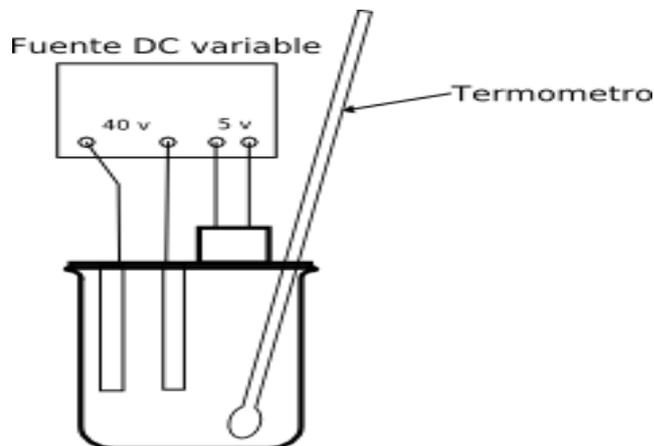


Figura III.1. Diagrama de la celda electrolítica y la fuente de poder.

La celda esta formada por un vaso de precipitado de 1000 ml, en el que se efectúa la reacción de oxidación, el ánodo, cátodo y agitador se encuentran sujetos a la tapa de la celda, el cátodo y ánodo están sujetos a su vez a un par de bases móviles que permiten variar la distancia entre estos y con ello poder llevar a cabo diferentes condiciones experimentales.

El cátodo esta formado por varillas de grafito unidas a una placa de acrílico y conectadas entre sí con una tira de cobre que las polariza al mismo tiempo y con ello evita la concentración de cargas, en el otro extremo del sujetador se encuentra el porta muestras que a su vez es el ánodo de la celda. El porta muestras posee una forma especial que permite que la resina termoplástica siliconada en que se embebe la muestra de aluminio junto con el electrodo, se acomode firmemente.

El agitador mecánico es propulsado por un motor de corriente directa de velocidad controlada cuya propela esta construida por una varilla de acero inoxidable en forma triangular.

Fuera del vaso de precipitado se encuentra el contenedor principal que mantiene la temperatura de la celda estable, este contenedor esta construido de poli-estireno expandido y en su interior se encuentra la base que sostiene el vaso de precipitado en el centro geométrico del contenedor para que este sea circundado por hielo con agua y es refrigerado por dos contenedores de refrigeración de aluminio que se llenan de CO₂ sólido y alcohol de 96% de pureza, con ello se garantiza que la temperatura se mantenga a cero grados centígrados por espacio de 24 horas.

La fuente de poder es una fuente de corriente directa variable que permite alcanzar 40 volts, la cual permite el flujo de electrones del ánodo al cátodo y alimentar el motor del agitador mecánico.

Las dimensiones de cada parte de la celda y su vista general se presentan en la Figura III.1.1, se puede observar como es cada una de las partes que componen el sistema de anodizado, así como es ensamblada la muestra y las dimensiones de la misma, la vista exterior e interior del contenedor principal de la celda y los contenedores de refrigeración se muestran en la Figura III.1.2 y la vista general de la celda ya terminada se presenta en al Figura III.1.3.

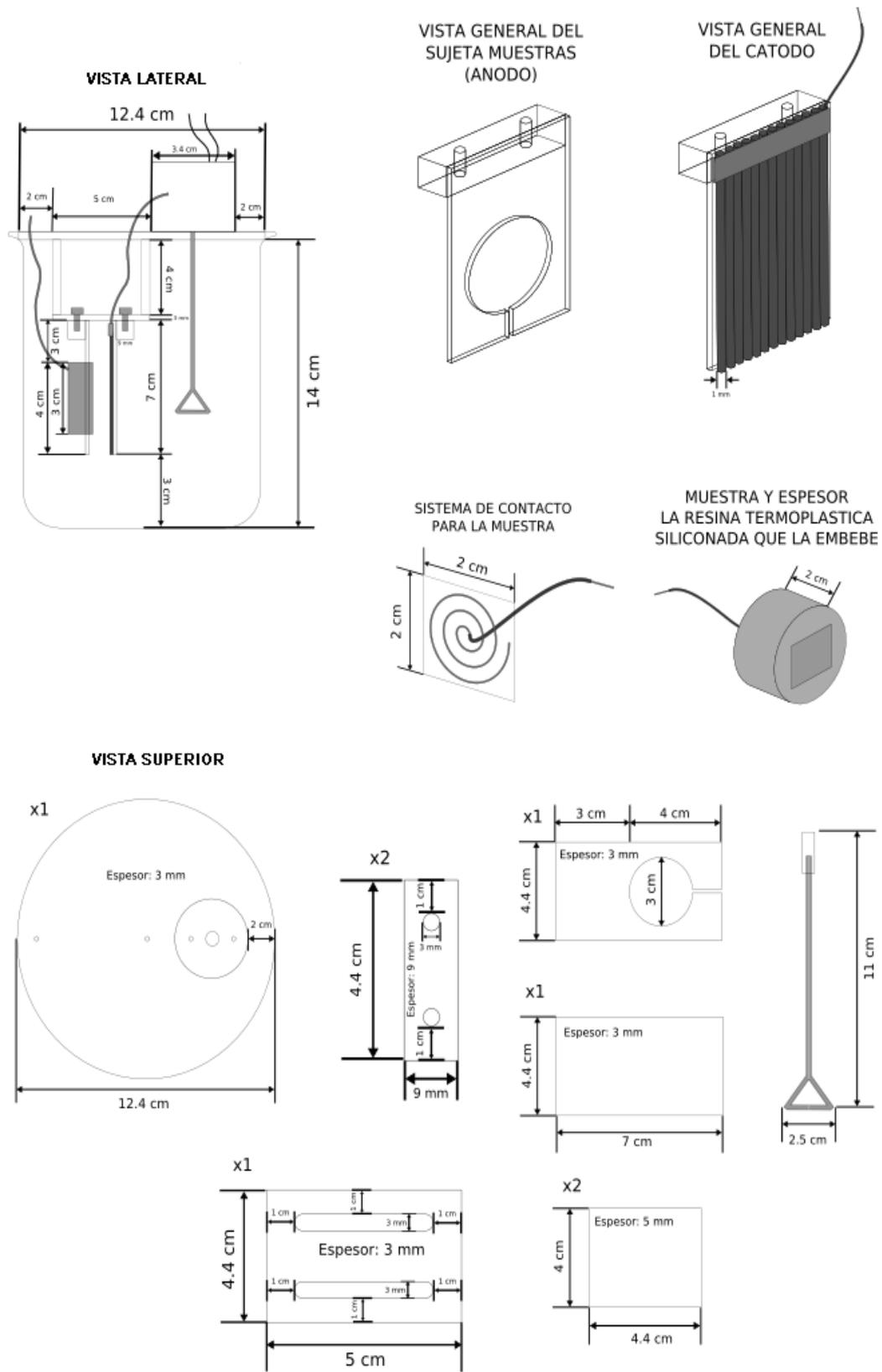


Figura III.1.1. Vista general de las partes de la celda.

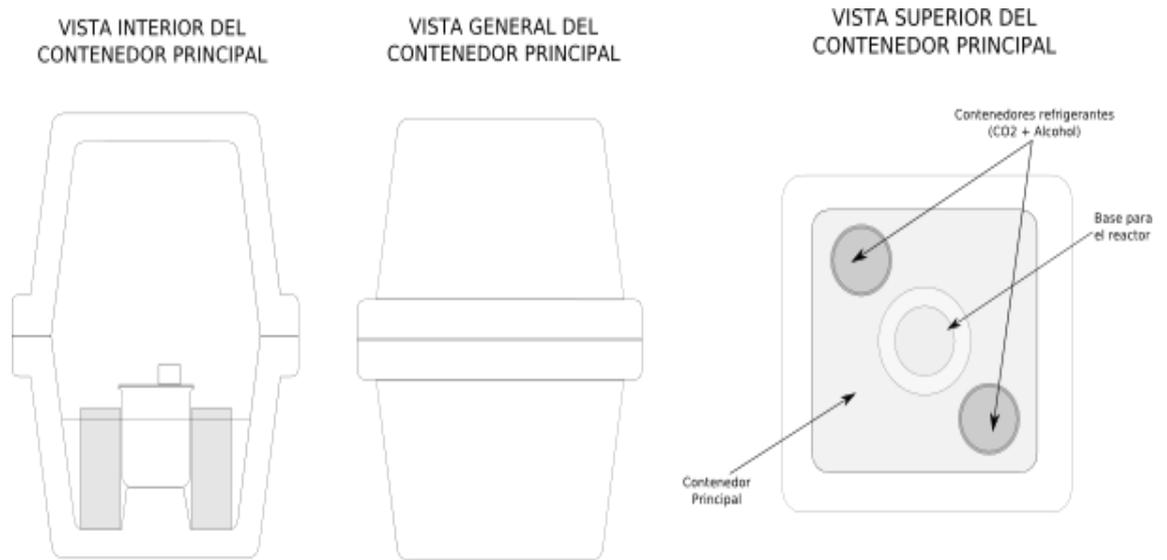


Figura III.1.2. Vista exterior e interior del contenedor principal y recipientes de enfriamiento

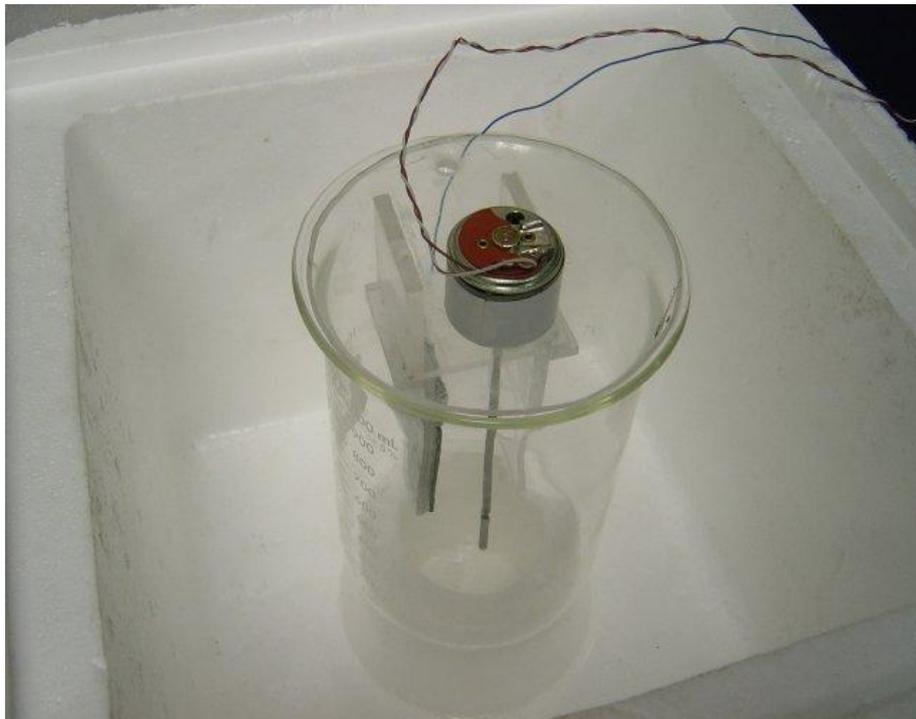


Figura III.1.3. Celda de anodizado colocado dentro del contenedor principal.

III.2. Preparación y anodizado de sustratos.

La preparación de sustratos consta de cuatro grandes etapas como se muestra en la figura III.2.1.

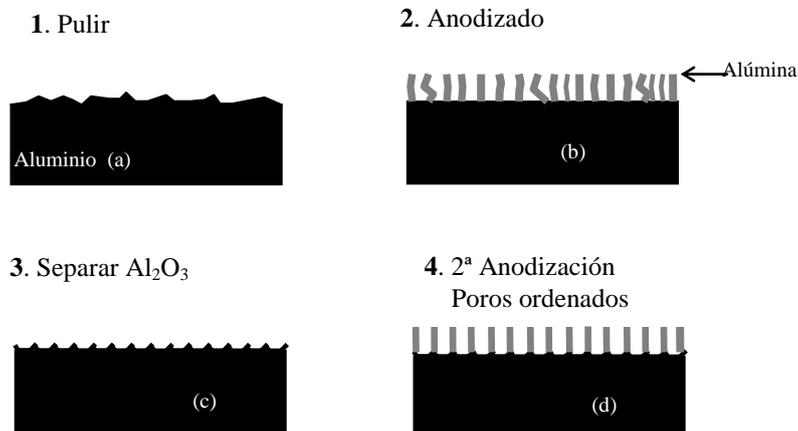


Figura III.2.1. Fabricación de membrana porosa: (a) Pulido mecánico y electroquímico de la lámina de Al, (b) 1^{er} anodizado en ácido oxálico, (c) Atacar la capa resultante para dejar las marcas del fondo de los poros en la superficie de Al. (d) 2^o anodizado para producir poros ordenados.

Para el proceso de preparación de sustratos se utilizó una lámina de aluminio de 1mm de espesor y con una pureza de 99.999% marca Alfa Aesar, puratronic y una lámina con 98% de Al y 2% de Mg, las cuales fueron montadas en un bloque de silicón, primero fueron pulidas mecánicamente en una tornamesa marca Buehler con lija 1000 hasta dejar la superficie plana. Posteriormente fueron pulidas con lija 1500, 2000, 4000 para remover las marcas de las etapas anteriores de pulido. En este punto las láminas de aluminio fueron pulidas con alúmina de 3, 1, 0.5 μm , con una duración de aproximadamente 15 minutos en cada etapa. Las láminas de aluminio es altamente reflectiva después de pulirse mecánicamente.

El siguiente paso es desprender las placas del bloque de silicón para posteriormente recocer, las condiciones de recocido son: velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta 450 $^{\circ}\text{C}$, una vez alcanzada esta temperatura, se sostiene por un tiempo de 4 hrs, cumplido este tiempo se baja la temperatura en 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente. Enseguida se electropule químicamente la muestra en una solución ácida de H_3PO_4 , H_2SO_4 y H_2O a una relación de 4:4:2 en peso, a 20V y 85 $^{\circ}\text{C}$. Para evitar un pulido excesivo y picar la superficie, la muestra se examinó cada 5 segundos, se sumerge

la muestra en alcohol etílico absoluto y se enjuagaba en agua destilada. Esta etapa se repite 4 veces sumando un tiempo total de 20 segundos. Después de esto, la lámina de Al muestra una capa pequeña de óxido, dicha capa es desprendida al sumergir la muestra en una solución de 3.5% volumen de H_3PO_4 /96.5% volumen de H_2O /45 g/L de ácido crómico por 2 minutos a 90 °C. El proceso de anodizado, ver figura II.2.1, se llevó a cabo en una solución de 0.3M de ácido oxálico a 40 V a 1°C. El primer anodizado se llevo a cabo por 4 horas, la capa formada es atacada con 0.2 M de H_2CrO_4 y 0.4 M de H_3PO_4 a 90 °C por 30 minutos, con el objeto de exponer este arreglo que servirá como semilla para el crecimiento perpendicular de los poros. Se lleva a cabo la segunda anodización para lograr un ordenamiento en los canales del sustrato de alúmina.

Para poder revelar los poros y facilitar su caracterización se lleva a cabo un proceso de ampliación de poros con una solución de 0.1 M de H_3PO_4 a 40 °C por 25 minutos.

En la figura III.2.2, se muestra el diagrama de flujo del proceso de preparación sustratos para la obtención de membranas porosas.

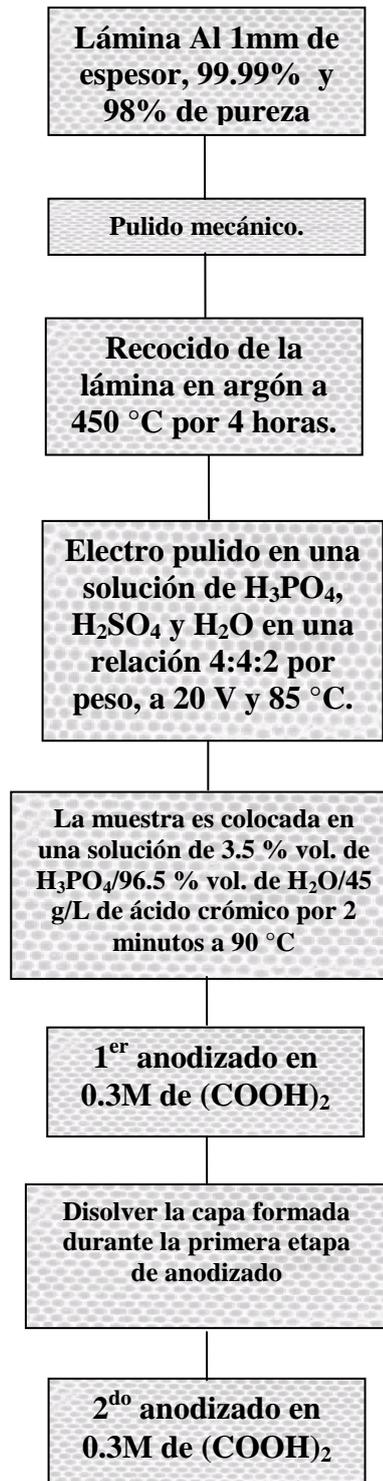


Figura III.2.2. Diagrama de flujo de preparación de sustratos.

III.3. Deposición de películas delgadas de TiN.

Para la deposición de películas de delgadas se utilizó un equipo de erosión catódica magnéticamente asistido (marca INTERCOVAMEX, modelo V3), la cámara de vacío es de acero inoxidable 304 pulida mecánicamente con bolas de vidrio, el diámetro interior de 36 cm. por 33 cm. de alto. El equipo cuenta con cuatro cañones de erosión de 1, 2 y 3 pulgadas de diámetro, colocados verticalmente en la parte inferior de la cámara. Además cuenta con un sistema de control de temperatura, controladores y medidores de presión, una fuente DC y una fuente DC pulsada (como sustitución del modo RF), medidor de espesor y el porta sustrato se encuentran en la parte superior.

La deposición de películas delgadas con esta técnica se lleva a cabo a presiones base desde 1×10^{-6} hasta 1×10^{-9} Torr. Para alcanzar estas presiones se utiliza un sistema con dos bombas de vacío, una bomba mecánica (Alcatel modelo 2005C1) la cual comienza a desplazar aire a un volumen de $6 \text{ m}^3/\text{h}$ hasta alcanzar una presión de 1×10^{-2} , a esta presión se acciona la segunda bomba del tipo turbo molecular (Alcatel) con capacidad de $150 \text{ cm}^3/\text{s}$ para lograr ultra alto vacío.

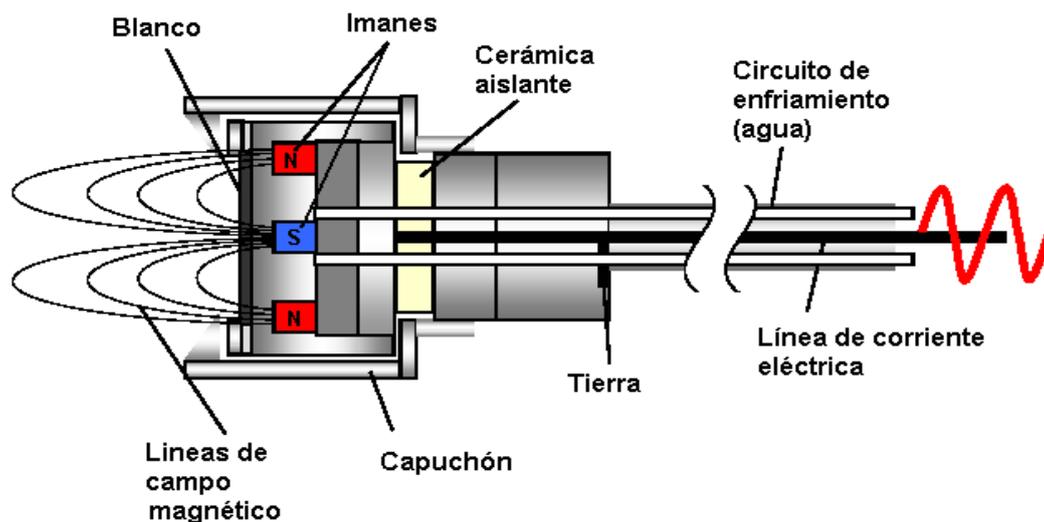


Figura III.3.1. Sección transversal de un cañón de erosión catódica utilizado para la deposición de películas de TiN.

Se utilizaron blancos de titanio de 3 pulgadas de diámetro y 99.999% de pureza (K.J. Lesker). Los gases precursores grado analítico (Praxair) son regulados e introducidos por controladores de flujo de másico (MKS). El cañón de erosión utilizado para la deposición es de 3" (marca K.J. Lesker modelo Torus), los cañones de erosión están diseñados para albergar líneas de agua y eléctricas. La figura III.3.1 muestra la sección transversal de un cañón de erosión catódica magnéticamente asistido y enfriado por agua.

III.3.1. Condiciones de deposición.

Antes de depositar las películas sobre los sustratos de alúmina anodizada, primero se depositaron las películas sobre porta muestras de vidrio corning. Cuando se encontraron las mejores condiciones para el crecimiento de nitruro de titanio se realizó el recubrimiento sobre los sustratos con membranas de alúmina.

Para la identificación de las condiciones óptimas de deposición se hicieron pruebas a diferentes flujos de argón, desde 1.5 hasta 20 cm³/min y flujos de nitrógeno desde 1 hasta 6.5 cm³/min. La potencia se varió a 80, 90 y 200W, manteniéndose la distancia del blanco al sustrato a 7 cm, las temperaturas que se variaron en el porta sustrato fueron 300°C y 400 °C Usando una presión base de 2.0x10⁻⁶ y la presión de trabajo de 2.0x10⁻³Torr. Durante el experimento no se aplicó voltaje al sustrato y se mantuvo fijo (sin girar).

En las tablas III.3.1.1 y 2 se muestran las pruebas corridas hasta llegar a las mejores condiciones de deposición de nitruro de titanio.

Condiciones/muestra	tin1	tin2	tin3	tin4	tin5	tin6	tin7	tin8	tin9	tin10	tin11
T sustrato °C	400	400	300	300	300	300	300	400	400	400	400
Presión base (Torr)	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-5}$
Flujo de Argón cm ³ /min	5	1.9	5	5	5	5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Fuente	DC										
Potencia W	90	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
corriente Amp	0.24	0.278	0.27	0.246	0.259	0.255	0.243	0.236	0.265	0.247	0.252
voltaje volts	329	286	293	323	306	310	326	335	300	321	314
Flujo de Nitrógeno cm ³ /min	15	15	2	5	2.5	2	5	5	5	5	5
Presión trabajo (Torr)	$2.40 \cdot 10^{-2}$	$2.20 \cdot 10^{-2}$	$7.50 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$8.20 \cdot 10^{-3}$	$7.10 \cdot 10^{-3}$	$8.10 \cdot 10^{-3}$	$8.40 \cdot 10^{-3}$	$1.90 \cdot 10^{-2}$	$9.50 \cdot 10^{-3}$	$9.50 \cdot 10^{-3}$
Espesor pel. A	40	32	36	14	39	41	189	136	84	78	135

Tabla III.3.1.1. Condiciones de deposición de películas de nitruro de titanio.

Condiciones/muestra	tin12	tin13	tin14	tin15	tin16	tin17	tin18	TiN 19	TiN 20	TiN 21	TiN 22
T sustrato °C	400	400	400	400	400	400	400	300	400	400	300
Presión base (Torr)	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$7.4 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$
Flujo de Argón cm ³ /min	1.5	1.5	1	1.5	2.7	2.7	2.7	5	7	7	16.1
Fuente	DC	DC									
Potencia W	80	80	80	80	80	80	80	200	200	200	200
corriente Amp	0.258	0.241	0.23	0.191	0.258	0.253	0.259	0.321	0.33	0.59	0.59
voltaje volts	308	328	344	414	307	312	306	320	326	336	338
Flujo de Nitrógeno cm ³ /min	5	2.25	2.25	2.25(sin argón)	1	1	1	5	3.3	3.3	1.7
Presión de trabajo (Torr)	$9.80 \cdot 10^{-3}$	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$3.60 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$				
Espesor pel. A	192	338	140	304	343	319	247	382	772	368	137

Tabla III.3.1.2. Condiciones de deposición de películas de nitruro de titanio.

III.4. Caracterización de películas delgadas.

Para la caracterización de las propiedades físicas, químicas y dureza de las membranas y películas depositadas, se hizo uso de las diferentes técnicas de caracterización que a continuación se mencionan.

III.4.1 Morfología

La morfología de las películas delgadas esta relacionada directamente con todas las propiedades macroscópicas de dicha película. El análisis morfológico de las membranas y las películas se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido MEB, marca JEOL, modelo JSM 5800 LV. Y mediante el acoplamiento de un sistema de energía dispersiva fue posible determinar la relación de nitrógeno y titanio depositado y de esta forma continuar las pruebas en el sistema de erosión.

El tratamiento que se le da al sustrato antes de depositar el material tiene un efecto en las propiedades finales de la película, en el presente trabajo el tratamiento superficial consiste en la oxidación inducida de una lámina de aluminio, la caracterización de las membrana se realizó con SEM y AFM para medir el diámetro de poro y distancia entre ellos.

Otra información importante en las muestras fue la rugosidad superficial [67], el cambio en la rugosidad a diferentes tiempos de anodizado se determinó mediante AFM (atomic force microscopy) en un microscopio marca digital Instruments, modelo Nano Scope IV.

III.4.2 Análisis fino de composición

Para corroborar la relación estequiométrica entre N y Ti, se utilizó espectroscopía de rayos x mediante fotoelectrones (XPS) el equipo utilizado fue un XPS marca Physical Instruments, modelo 660. Para atacar la película y eliminar la contaminación superficial de las mismas, se utilizó un cañón de iones (Physical electronics, 04-303), el gas utilizado para la erosión fue argón de ultra alta pureza, el área de erosión fue 500 μm x 500 μm a 1500 eV y una corriente de 0.1 mA/cm².

III.4.3. Determinación de dureza.

Las técnicas de indentación son de gran utilidad para la caracterización de recubrimientos o películas delgadas, al ser posible el cálculo de la dureza [68], por lo tanto, se determina el éxito de la fabricación de una película delgada dura. La técnica de nanoindentación permite al investigador indentaciones por debajo de un décimo del espesor total en películas delgadas, para de esta forma eliminar cualquier efecto del sustrato sobre la película depositada además de obtener una medición altamente precisa [68].

Debido a que se tiene islas en la película no fue posible realizar la nano indentación por lo que la dureza fue evaluada mediante un microdurómetro marca Futue-Tech, modelo FM-7.

IV. Resultados y Discusión.

En este capítulo se dan a conocer los resultados más relevantes de este trabajo y una discusión a cerca de los datos obtenidos y las mejores condiciones para obtener las membranas y las películas

IV.1. Preparación de sustrato y caracterización mediante MEB, AFM y XRD.

De la caracterización mediante MEB de la lámina de aluminio de 1mm de espesor tal y como la entrega el proveedor, las microfotografías a y b de la figura IV.1.1 muestran que se tiene una superficie altamente irregular cuya rugosidad es de 2 a 6 μm aproximadamente.

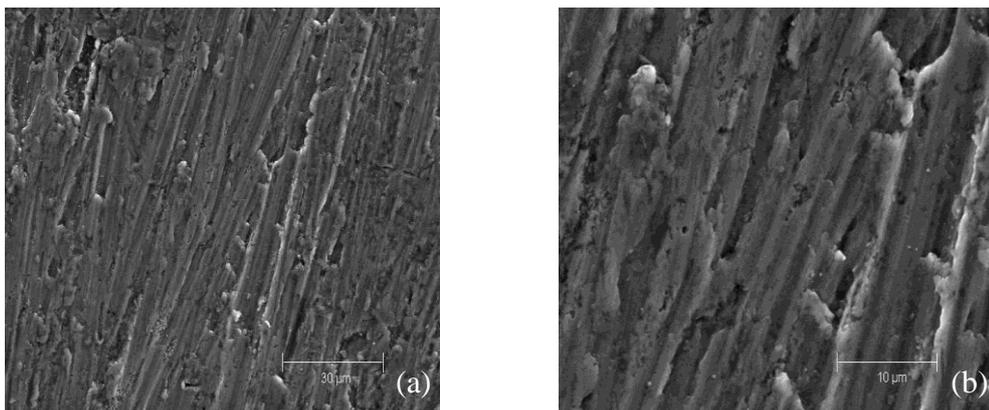


Figura IV.1.1. Micrográficas de superficie de aluminio tomadas a 1 KX (a) y 3 KX (b), respectivamente.

De acuerdo al diagrama experimental en el siguiente paso, que es pulir mecánicamente la superficie de las láminas con objetivo de disminuir gradualmente la rugosidad. En las micrográficas tomadas mediante MEB, figuras IV.1.2 a, b y c se muestra la disminución gradual de la rugosidad, tanto a 25 KX y 70KX, se tiene rayas finas, producto del desbaste mecánico. Después de que la lámina es recocida, con este tratamiento térmico se pretende pasivar los enlaces rotos de los átomos superficiales producidos con el pulido mecánico, con esto se evita atacar excesivamente la lámina durante el electro pulido. Además, se obtiene una mayor área para el crecimiento de poros al crecer los granos microestructurales.

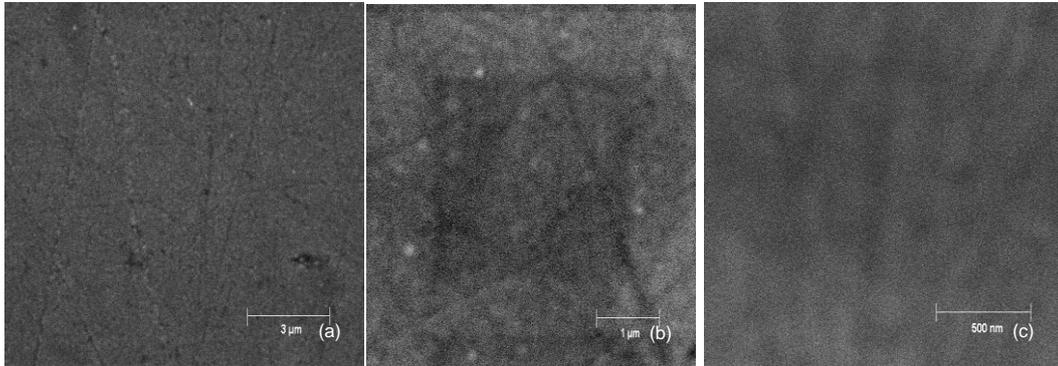


Figura IV.1.2. Superficie de aluminio pulido mecánicamente 10 KX (a) y 25 KX (b), lámina después de recoserse 70KX (C).

Después de electro pulirse la placa revela su microestructura, desaparecen los surcos generados en la etapa anterior, las micrográficas de la figura IV.1.3 muestran una variada distribución de tamaños granos de 50 μm con sus fronteras de grano claramente definidas, en la superficie dentro los granos se observan zonas altamente planas en las crestas que son interrumpidas por cavidades irregulares.

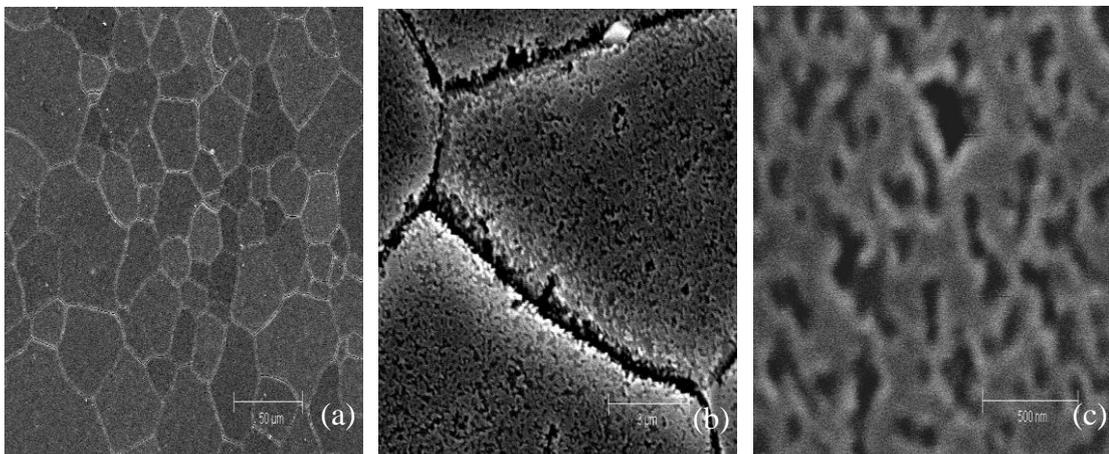


Figura IV.1.3. Superficie de aluminio electro pulida tomadas a 500X (a), 10 KX (b), y 70 KX.

En este punto la superficie esta lo suficientemente plana para realizar la primera anodización de la superficie de aluminio, la figura IV.1.4 muestra imágenes tomadas con un microscopio de fuerza atómica. Al crecer la capa no se muestra la

formación de poros, la capa crecida anodicamente presenta una superficie bastante irregular con aglomeraciones de unos cientos de nanómetros.

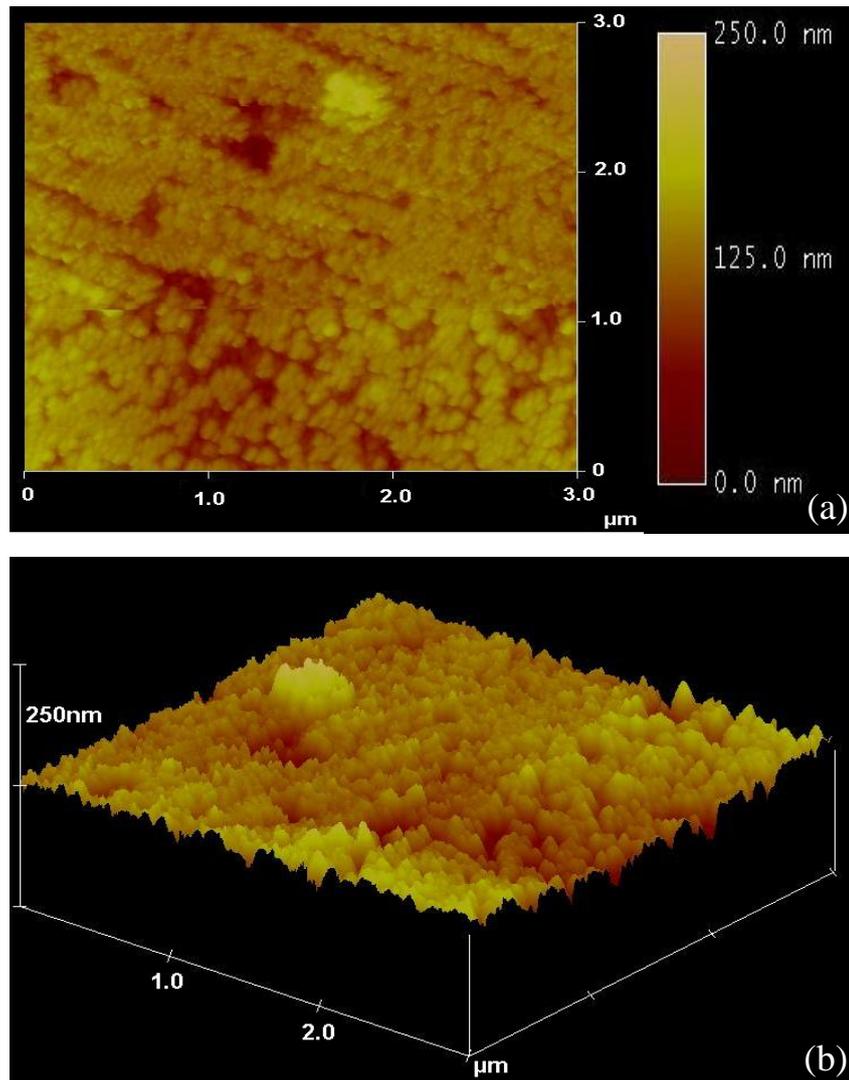


Figura IV.1.4. Imágenes tomadas con AFM, primera etapa de anodizado, (a) vista superior, (b) vista en tres dimensiones.

El siguiente paso a seguir es desprender la capa crecida durante el primer anodizado, esta es disuelta con una mezcla ácido fosfórico y crómico, además de aplicar temperatura para acelerar el proceso, el resultado de este tratamiento se muestra en la figura IV.1.5 (a) y (b). En dichas imágenes se muestra el cambio al ser disuelta la capa resultante del primer anodizado, lo que resulta en una superficie altamente plana, en otra zona de la misma muestra figura IV.1.5 (b), los defectos mostrados probablemente son resultado de imperfecciones de la lámina de aluminio utilizada en el experimento o un exceso en el ataque durante el desprendimiento de la capa de alúmina.

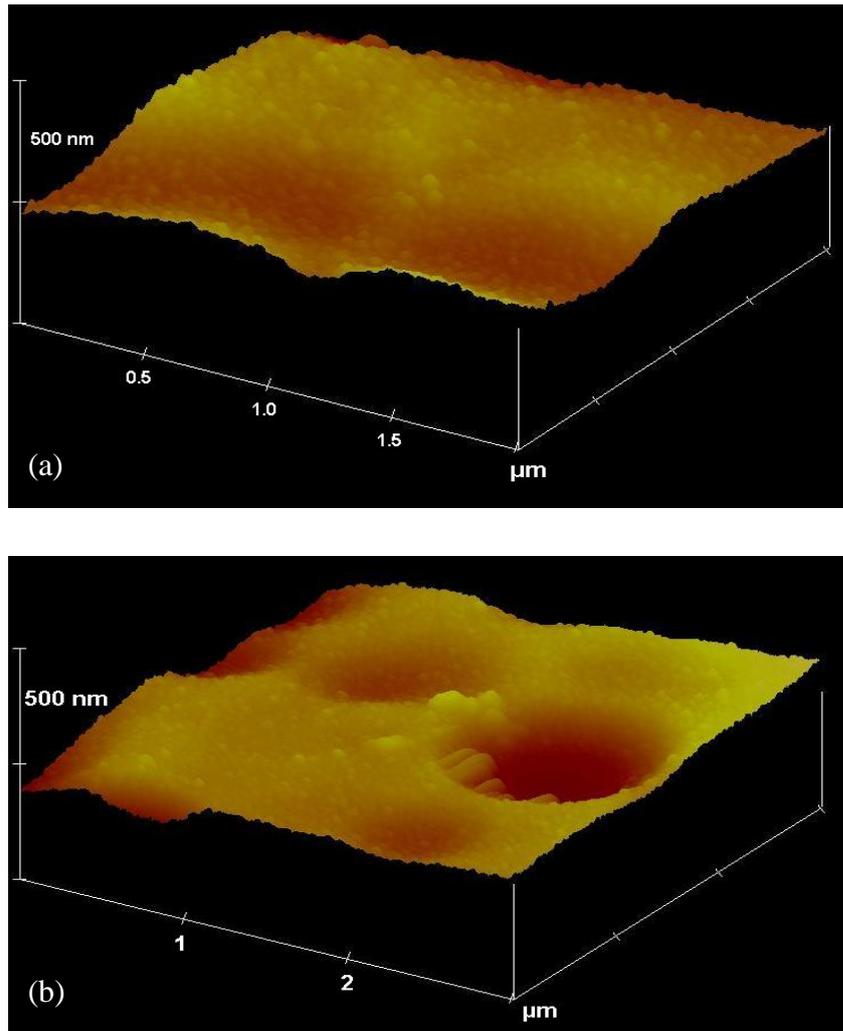
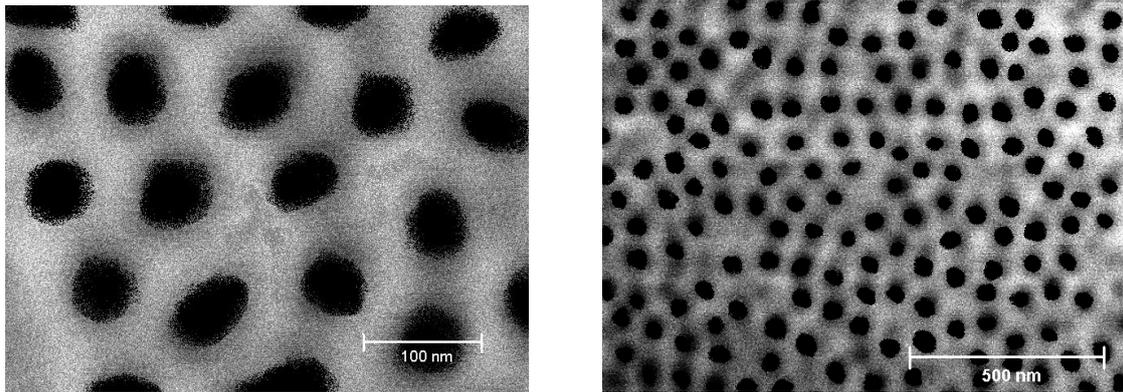


Figura IV.1.5. Imágenes tomadas de un AFM después de disolver la capa de alúmina

La segunda etapa de anodizado se lleva a cabo después del desprendimiento de la primera capa, en esta etapa del proceso las características del sustrato permite el crecimiento de poros ordenados sobre la superficie de aluminio como lo muestran las microfotografías de MEB figura IV.1.6.a y b y las figuras IV.1.7 y 8 que corresponden a imágenes de AFM. En la superficie a anodizar existen marcas o hendiduras producto del fondo de los poros al ser disueltos en la etapa anterior, alrededor de estas marcas crecerán las paredes de los poros totalmente perpendiculares al sustrato y con una tendencia a un arreglo hexagonal [69].



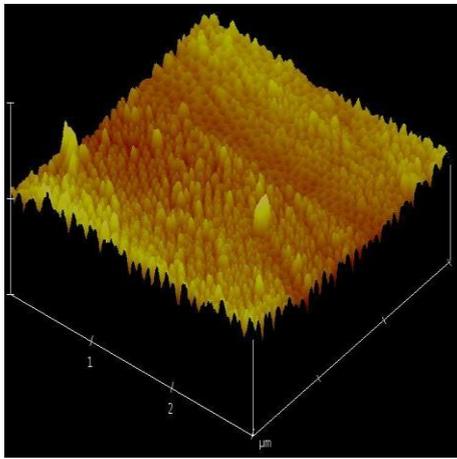
(a)

(b)

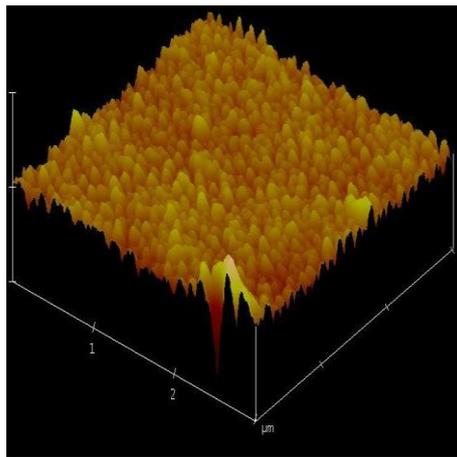
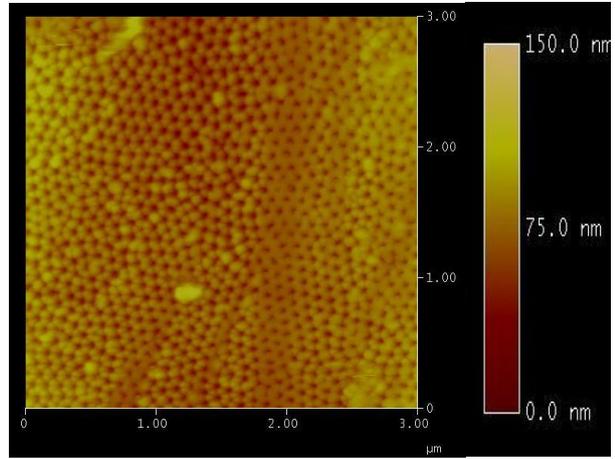
Figura IV.1.6. Sustrato de alúmina con diámetros de poros entre 45 a 90 nm, tomadas a: (a) 300 kX y (b) 90 kX.

Las fotos IV.1.7 y 3.1.8 ilustran la evolución en el crecimiento de la película de alúmina a diferentes tiempos de oxidación, en la fotos se observa un aumento en la rugosidad sobre la superficie anodizada, las paredes o columnas que circundan los poros producen este aumento debido a las diferencias en crecimiento o altura alcanzada donde a mayor tiempo de oxidación mayor crecimiento de las columnas y por lo tanto mayor rugosidad, esta aseveración es respaldada por el análisis de RMS hecho de las imágenes del microscopio de fuerza atómica figura IV.1.9 donde se grafica la tendencia ascendente de la rugosidad a mayor tiempo de anodizado.

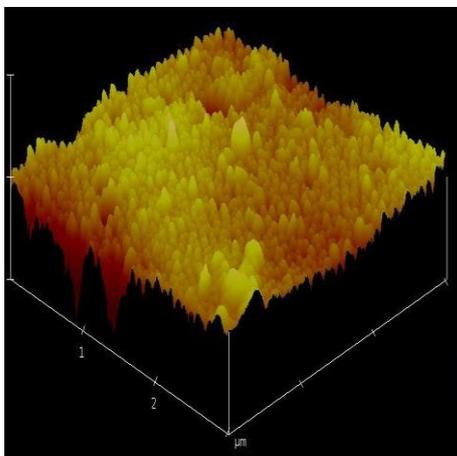
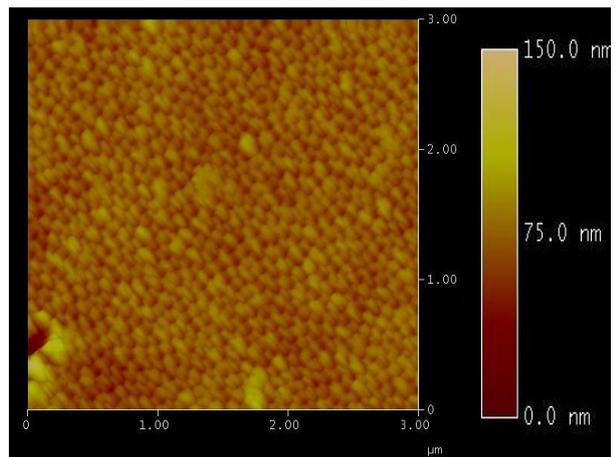
Las fotos muestran una amplia distribución en el diámetro de poros desde 30 a 90 nm y un rango en la distancia de entre poros de 40 a 70 nm, resultados similares a Jessenky et al, figura IV.1.10 [70] y Nielsch et al [71]. La figura IV.1.11 muestra que el sustrato de alúmina anodizada es totalmente amorfa, el pico que se encuentra en 65 grados corresponde al oxalato que no se descompone totalmente y se encuentra adsorbido en el material.



3D 4 hr.



3D 8 hr.



3D 12 hr.

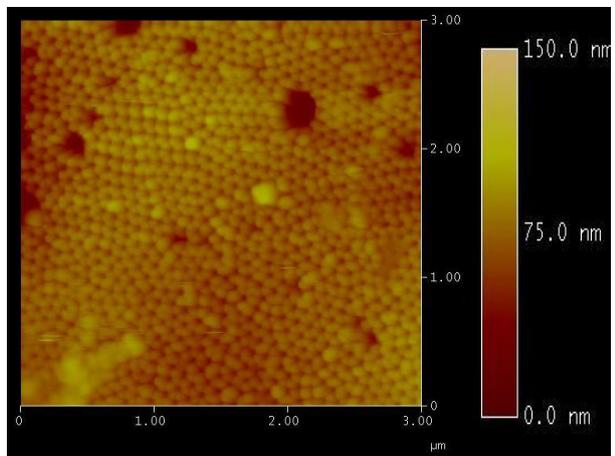
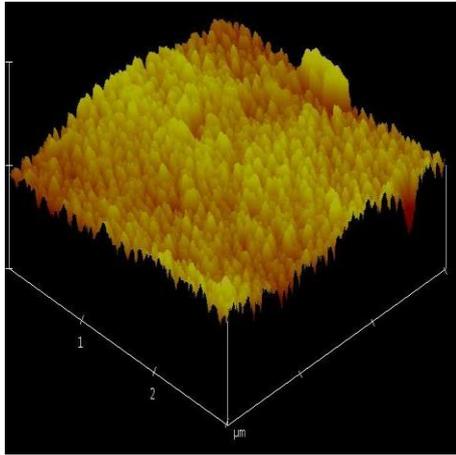
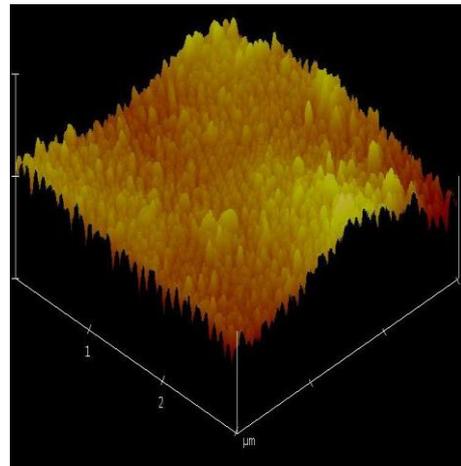
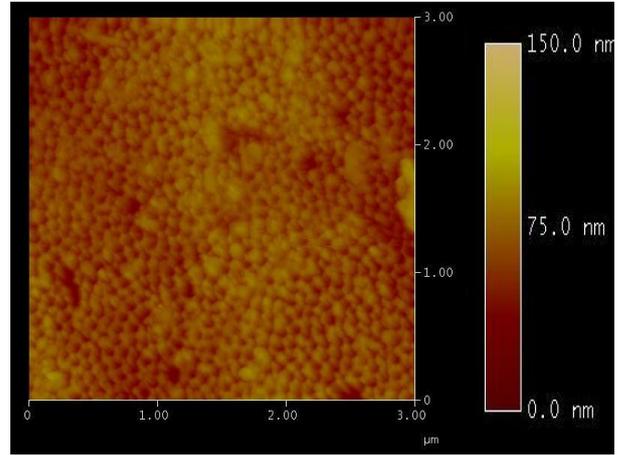


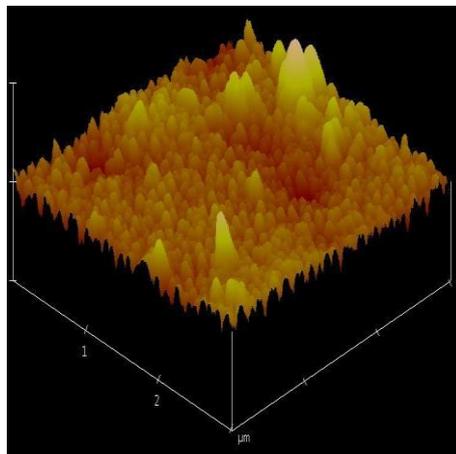
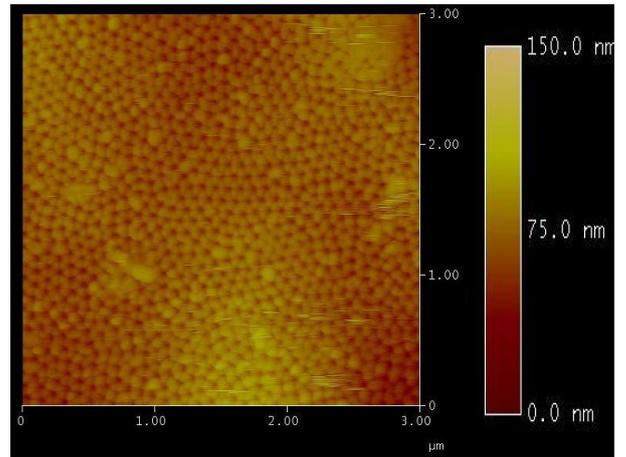
Figura IV.1.7. Segunda anodización a 4, 8, y 12 hrs.



3D 16 hr.



3D 20 hr.



3D 24 hr.

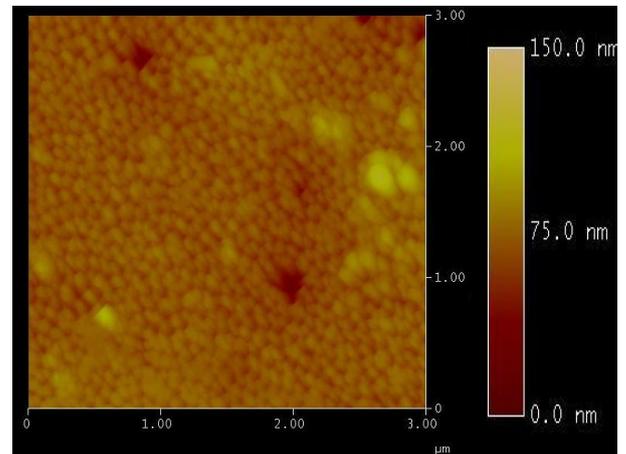


Figura IV.1.8. Segunda anodización a 16, 20 y 24hr.

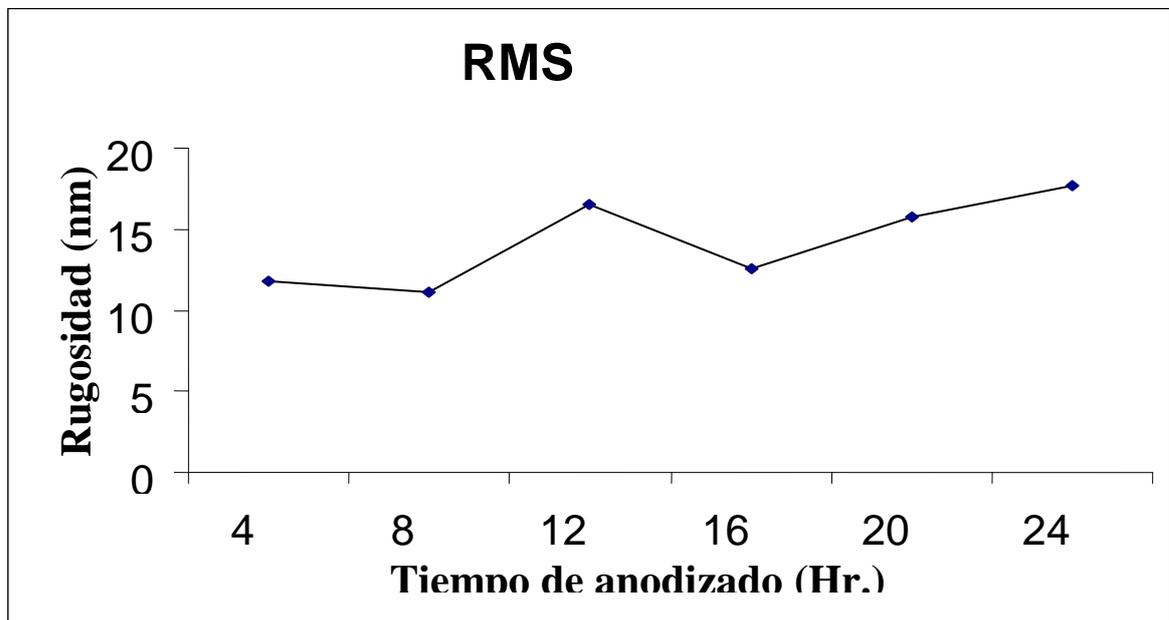


Figura IV.1.9. Tendencia de la rugosidad en la superficie de las películas anodizadas.

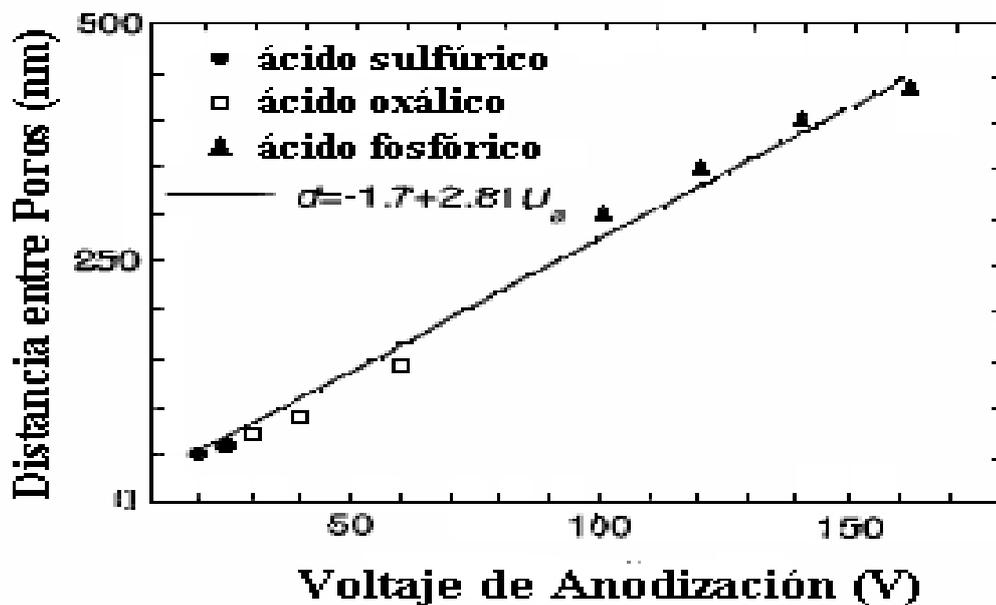


Figura IV.1.10. Variación del espacio entre poros como una función del voltaje de anodización [70].

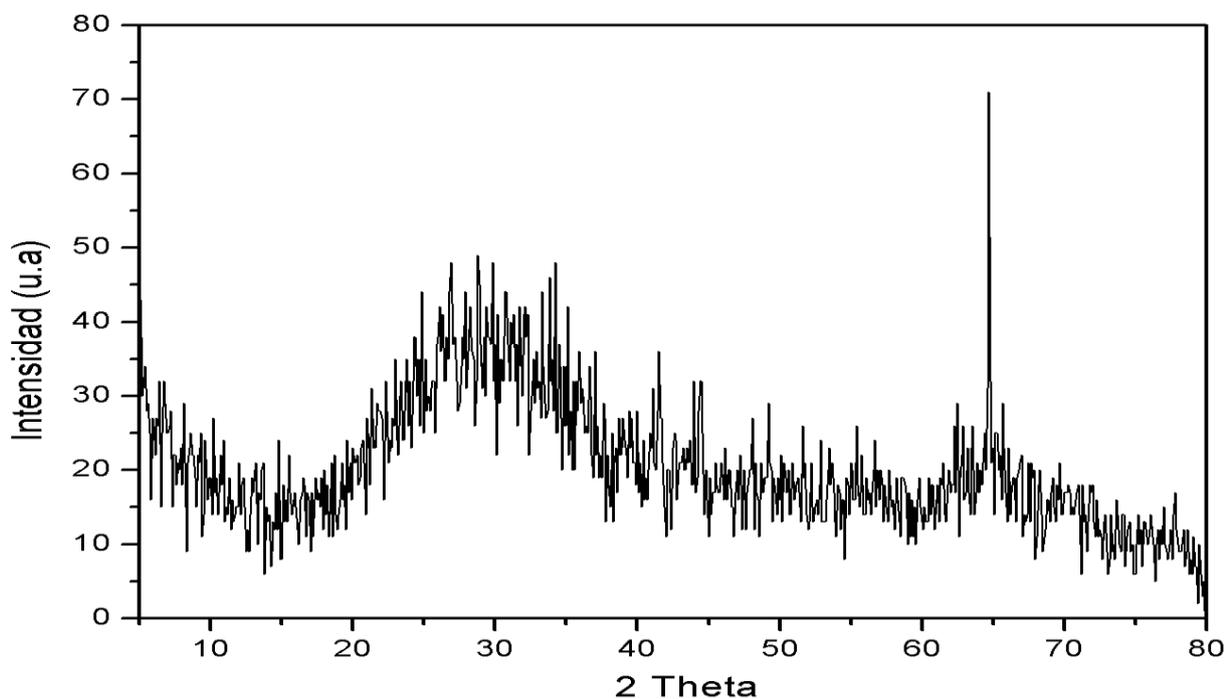


Figura IV.1.11. Patrón de difracción de rayos X de sustrato de alúmina anodizado a 24 horas.

IV.2. Preparación y caracterización de películas TiN mediante EDS y XRD.

De acuerdo a las pruebas realizadas las condiciones de deposición que mostraron una mejor relación Ti/N al analizar la película depositada sobre vidrio con EDS y difracción de rayos X, son las siguientes:

Presión de trabajo 2.6×10^{-3} Torr, flujo de argón $16 \text{ cm}^3/\text{min}$, flujo de nitrógeno $1.7 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura del sustrato $300 \text{ }^\circ\text{C}$, potencia del magnetrón 200 W .

En la figura IV.2.1 se observa el espectro obtenido mediante EDS y la tabla con la relación del porcentaje atómico encontrado en un área de aproximadamente 1.2 mm^2 , que fue $\text{Ti}_{1.6}\text{N}_1$.

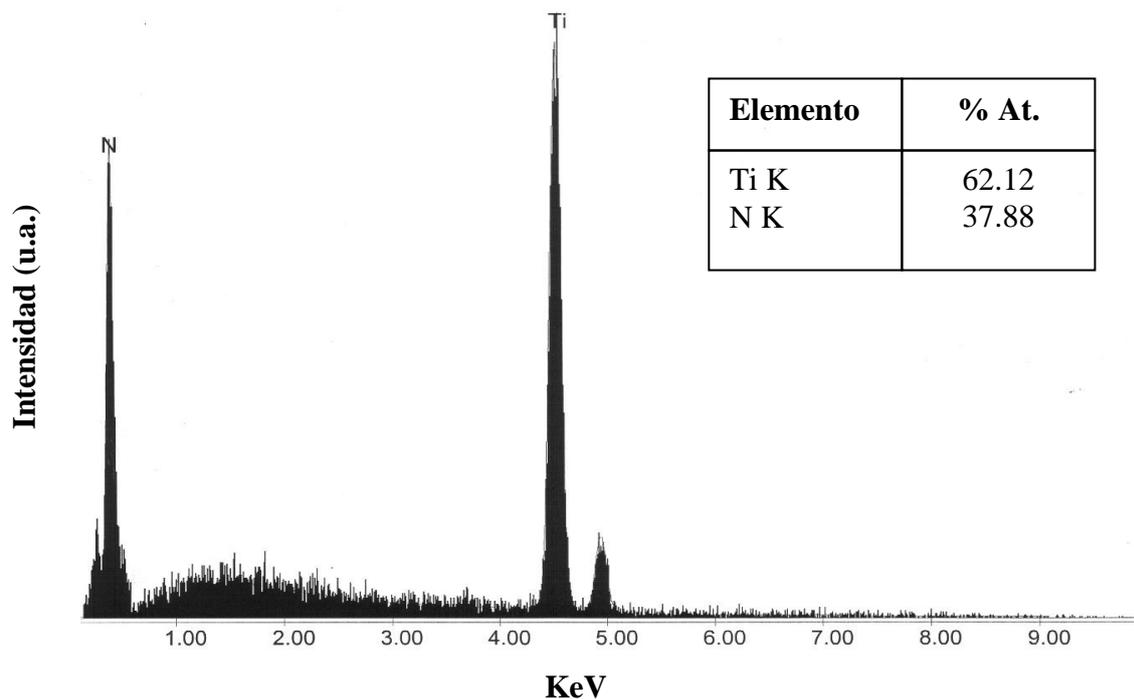


Figura IV.2.1. Análisis EDAX por energía dispersiva de recubrimiento de TiN.

El análisis con EDS muestra una sobresaliente nitruración del recubrimiento, con una relación de Ti/N subestiquimétrica, sin embargo, debe tomarse en consideración el error que tiene la técnica de EDS para detectar elementos ligeros en este caso el nitrógeno.

En la figura IV.2.2 se observan los patrones de difracción de rayos x para los diferentes tiempos de anodizado.

En general los patrones de difracción de rayos x, muestran una marcada orientación hacia el plano (111) a un ángulo de difracción 2θ de 36.806, esto nos indica una estructura cúbica centrada en las caras, perteneciente al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225), con parámetros reticulares de $a = 4.238 \text{ \AA}$, reafirmando la existencia de nitruro de titanio fase δ de acuerdo a los reportes de F. Vaz et al [72].

Se pueden obtener películas orientadas en el plano (111) las cuales son comunes para las películas depositadas mediante técnicas PVD y pero esta orientación depende fuertemente de las condiciones de deposición Oh et al [73]. La condición principal para este tipo de orientación es que el bombardeo de iones o partículas durante el crecimiento de la película se mantenga alto, esto se logra al aumentar el poder de deposición, para que las partículas de argón impriman un mayor impulso a los átomos erosionados y logren llegar al sustrato con una mayor energía cinética, además que se mejora la función de erosión (átomo incidente/átomo desprendido), el bombardeo de iones aumenta también al bajar la presión de trabajo, disminuyendo con esto el camino libre medio de las partículas desprendidas del blanco en su camino al sustrato, otro factor que influyen en la intensidad del bombardeo son la distancia blanco-sustrato.

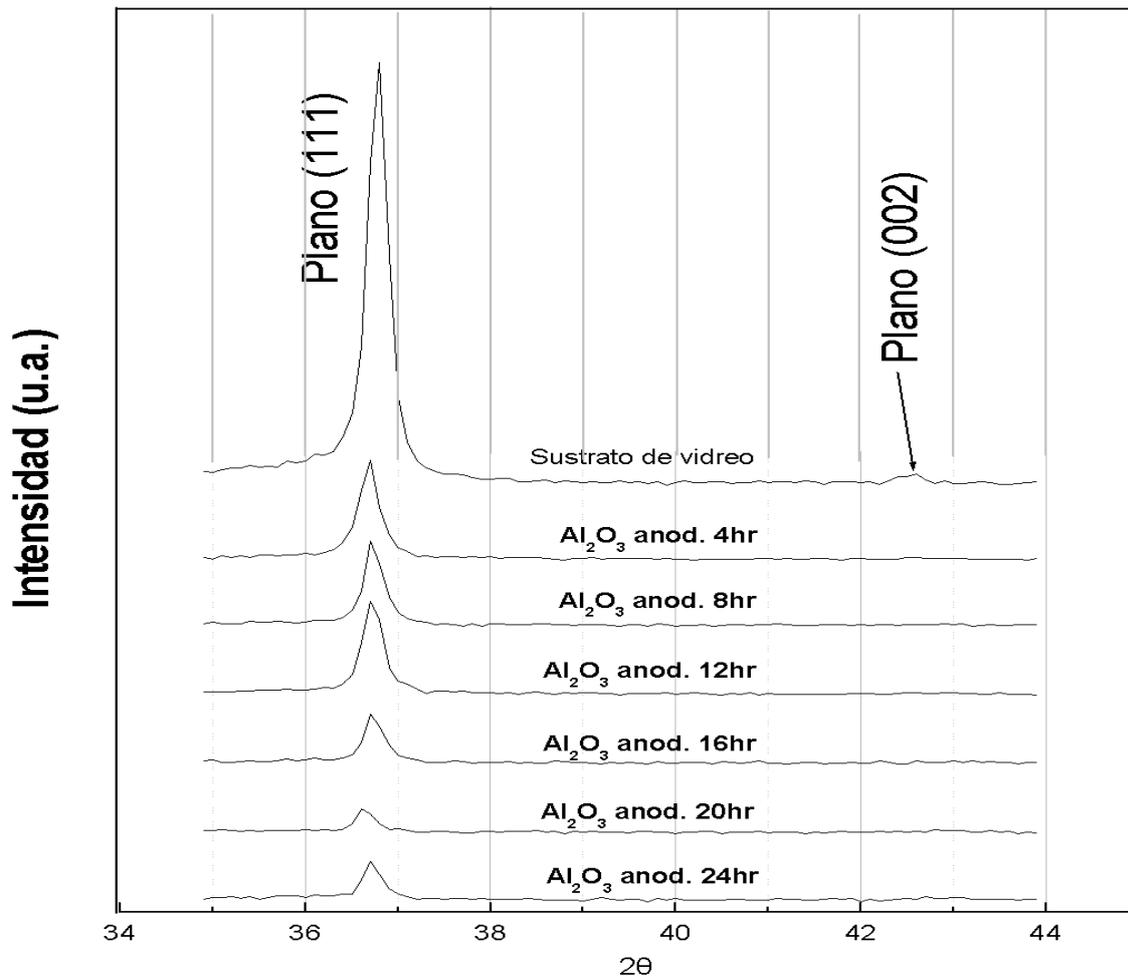


Figura IV.2.2. Espectro de difracción de rayos X de película de TiN depositada sobre vidrio y aluminio anodizado a diferentes tiempos.

En el caso de la deposición de nitruro de titanio con vidrio el espectro de rayos x muestra un pequeño pico a un ángulo de difracción 2θ de 42.6 correspondiente al plano (002), esto nos indica la existencia de energía superficial, la cual es mínima en el plano (002). Una explicación a esto, es el calculo teórico de la energía superficial dado por el calculo de sublimación y el número de enlaces rotos Pelleg et al [73], dado que los planos (002) tienen el mínimo numero de enlaces de Ti-N en contraste con los planos de la familia {111}.

La energía total durante el crecimiento de una película de TiN esta dada por la suma de energía de esfuerzos y la energía superficial Pelleg et al [73]. Cuando la energía de esfuerzos es dominante, la orientación preferencial es la (111). Por otro lado, cuando la energía superficial es dominante, la orientación preferencial será la (002) [73], [74]. Un aspecto importante para la síntesis de películas TiN mediante erosión catódica reactiva es que la reacción de Ti y N, que se lleva a cabo mediante

la absorción de iones de Ti y N en el sustrato, antes de reaccionar los átomos de titanio se acomoda en un arreglo hexagonal compacto formando familias de planos {111}. La formación de TiN ocurre al ordenarse intersticialmente los átomos de nitrógeno en el arreglo hexagonal de los átomos de titanio, formando capas alternadas de Ti y N formando la fase δ de TiN [74].

Las mismas condiciones de deposición fueron utilizadas para depositar las películas de TiN sobre sustratos de alúmina amorfa, los patrones de difracción de estas muestras indican una fuerte orientación hacia los planos (111) demostrando que la energía de esfuerzos es dominante, a diferencia de la película depositada sobre vidrio no muestran picos de difracción a 42.6, esto nos indica un dominio total de la energía de deformación y una disminución de la energía superficial (002).

Una explicación a esto es debido a que el logro de una energía superficial mínima durante el crecimiento en la película esta enormemente influenciado por la difusión de los átomos adsorbidos sobre el sustrato [74]. La poca disponibilidad de área para la difusión de los átomos adsorbidos en las membranas porosas, dada la morfología del sustrato, donde el área disponible para la difusión son las puntas de las paredes de los poros de algunos cientos de nm^2 , esto sugiere que los átomos se ven forzados apilarse unos sobre otros y considerando que por simple geometría el crecimiento de cristales en planos (111) es más fácil que en planos (002), por lo tanto, la energía de deformación es beneficiada, entonces la orientación de los cristales será en planos (111) como se muestra en los patrones de difracción de rayos x.

IV.3. Análisis de composición química con XPS y AES.

Mediante XPS se determinó la composición química de las películas de TiN, encontrándose picos característicos de Ti como nitruro, orbitales 2p a 454 eV además del nitrógeno, orbitales 1s a 396 eV, los espectros indican que las películas están contaminadas en su superficie con oxígeno y carbono producto del manejo y exposición al medio ambiente de las mismas, así como el equipo utilizado en la deposición, picos O 1s y C 1s a 530 eV y 284 eV respectivamente, los espectros de las muestras identificadas por el tiempo de anodizado del sustrato, muestran una misma composición química en todas las películas estudiadas, los primeros picos a altas energías de enlace aparecen las líneas auger para Ti (LMM) a 870 y 834.3 eV y oxígeno (KVV) a 745.3 eV, figura IV.3.1.

Espectro Completo Películas de TiN.

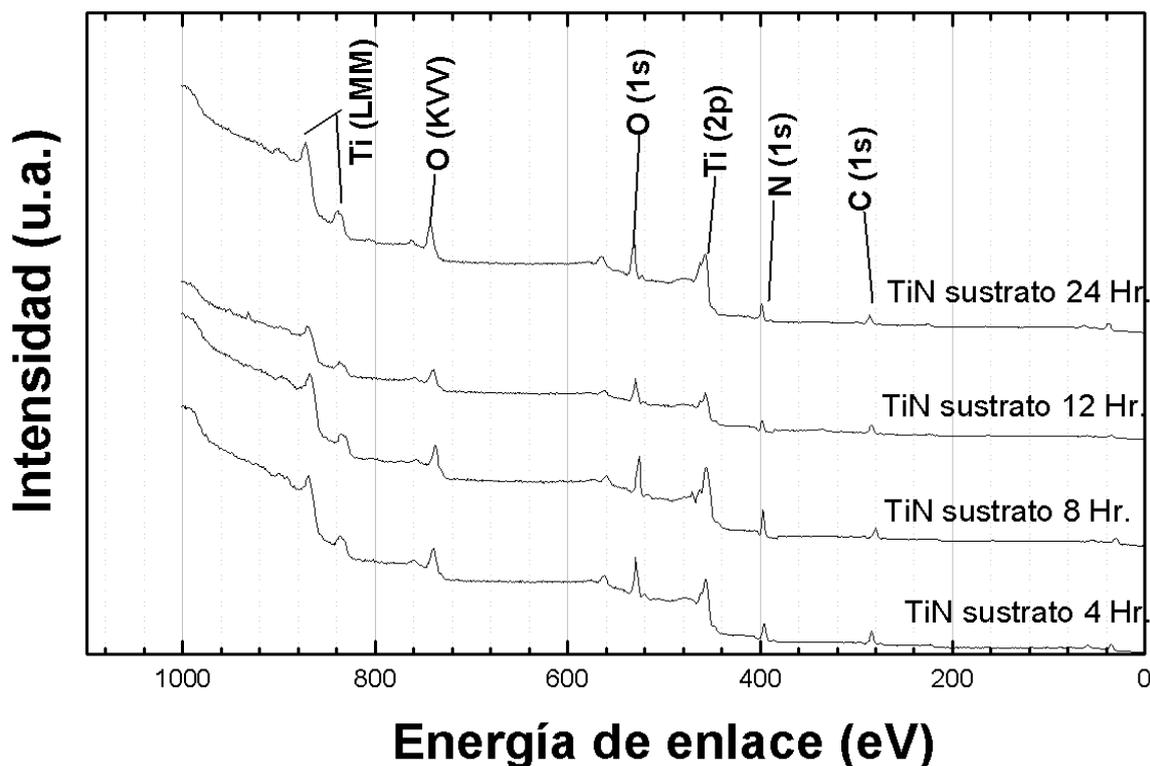


Figura IV.3.1. Espectro completo de análisis de composición química mediante XPS.

Las figuras IV.3.2, IV.3.3 y IV.3.4, muestran los espectros reducidos para orbitales de enlace de Ti 2p, N 1s, O 1s, los orbitales 2p $1/2$ y 2p $3/2$ del titanio se encuentran a 455 eV para el orbital 2p $3/2$ y 461 eV para el orbital 2p $1/2$, estas energías de enlace son características del nitruro de titanio [75]. La figura IV.3.3 correspondiente al sustrato de 24 hr de anodizado fue la película que presentó una mayor oxidación en su superficie, como lo muestra los orbitales Ti 2p desplazados hacia una mayor energía de enlace que los pertenecientes al Ti-N, esto es, 458.5 eV para el orbital 2p $3/2$ y 464.4, en el caso del orbital 2p $3/2$, representa la presencia de TiO_2 amorfo sobre la superficie de la película [75]. Conforme la película fue erosionada mediante el ataque con iones de argón la tendencia de los orbitales 2p es hacia menores energías de enlace, que representa mayor nitruración, después de atacar la película durante 7 horas, la ubicación de los orbitales 2p es de 455 eV para 2p $3/2$ y 461 para 2p $1/2$ indicando la presencia de TiN. El espectro de N 1s de la figura IV.3.3 cuando la superficie está sin atacar muestra gas de nitrógeno adsorbido en la superficie, pico a 399 eV, después de atacarse 7 hrs el hombro del pico cambia a 397.5 eV, esto se relaciona con titanio oxinitrurado [75]. En general puede considerarse que el contenido de oxígeno disminuye conforme la película fue erosionada y el contenido de nitrógeno aumenta al disminuir y aumentar las intensidades de estos elementos.

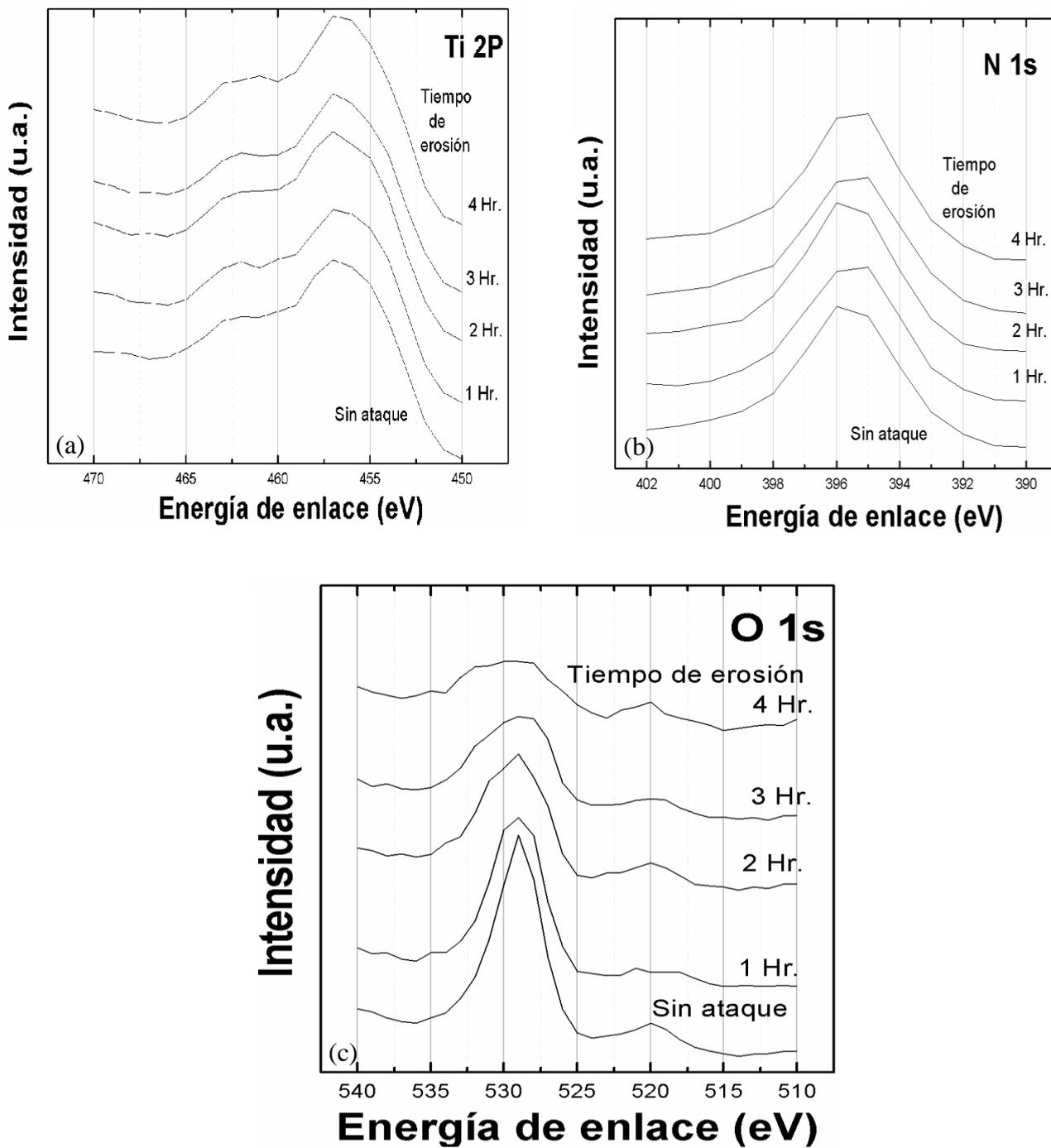


Figura IV.3.2. Espectros reducidos para orbitales Ti2p, N1s, O1s, de película de TiN sobre sustrato anodizado 4hr.

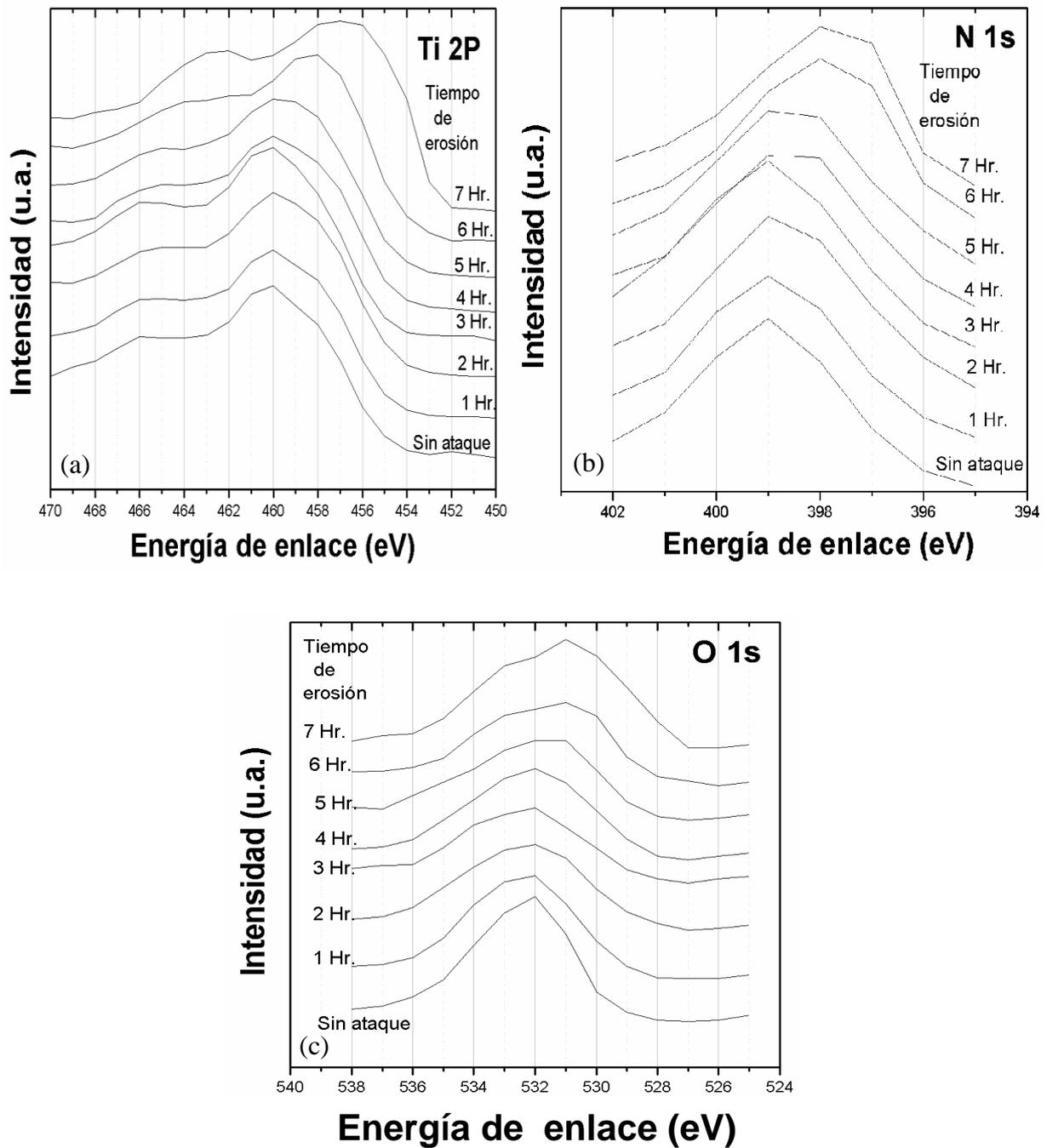


Figura IV.3.3. Espectros reducidos para orbitales Ti2p, N1s, O1s, de película de TiN sobre sustrato anodizado 24hr.

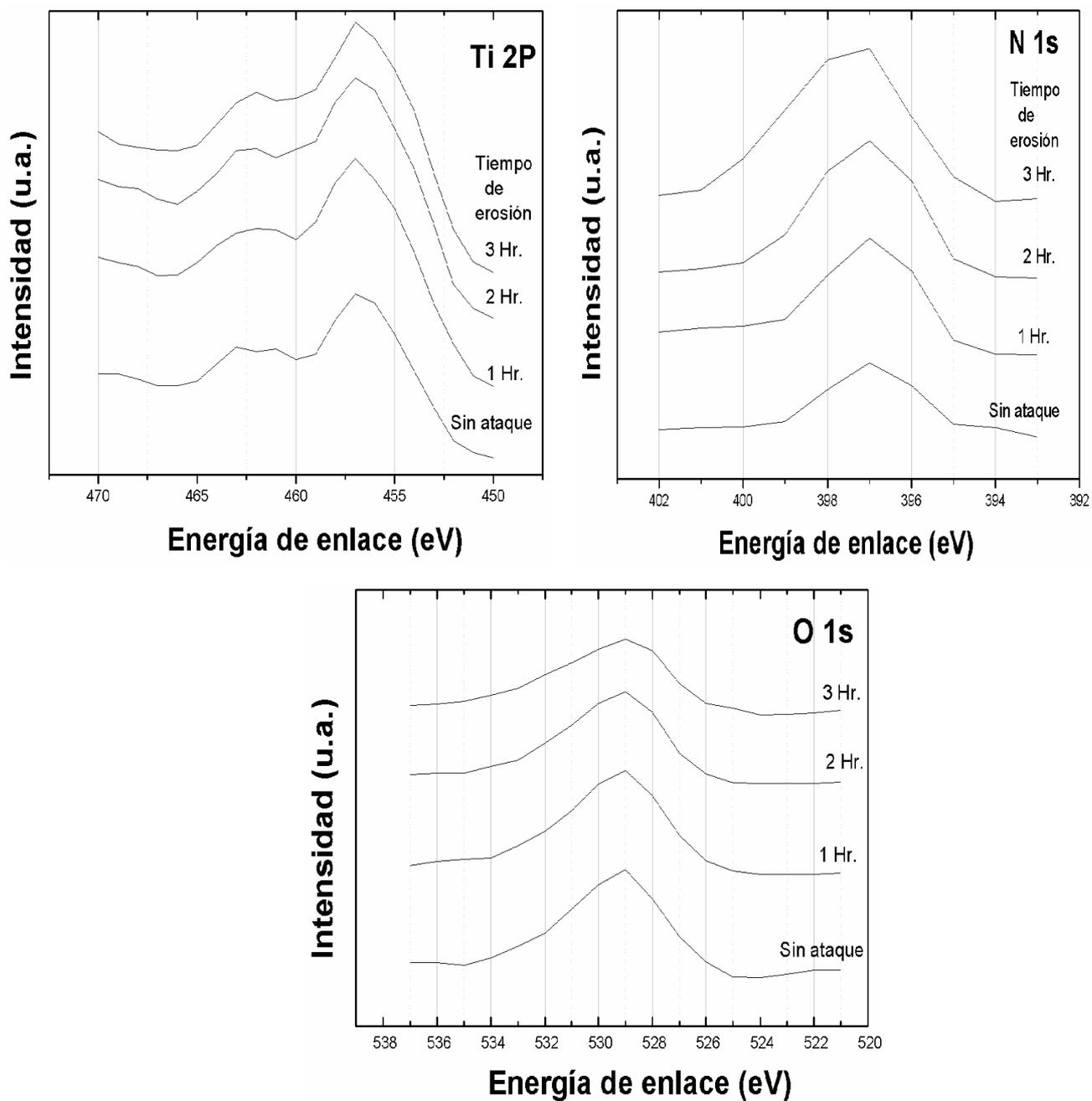


Figura IV.3.4. Espectros reducidos para orbitales Ti2p, N1s, O1s, de película de TiN sobre sustrato anodizado 12hr.

La composición química de las películas se muestra en la figura IV.3.5, en el histograma se puede observar que la relación Ti-N obtenida mediante el análisis de XPS es cercana a la estequiométrica (0.96 % at.), resultado diferente al obtenido mediante EDS, esta composición corresponde al de película de TiN sobre el sustrato anodizado por 24 horas, después de 7 horas de ataque, se considera el más exacto debido a que fue la que se analizó a más profundidad.

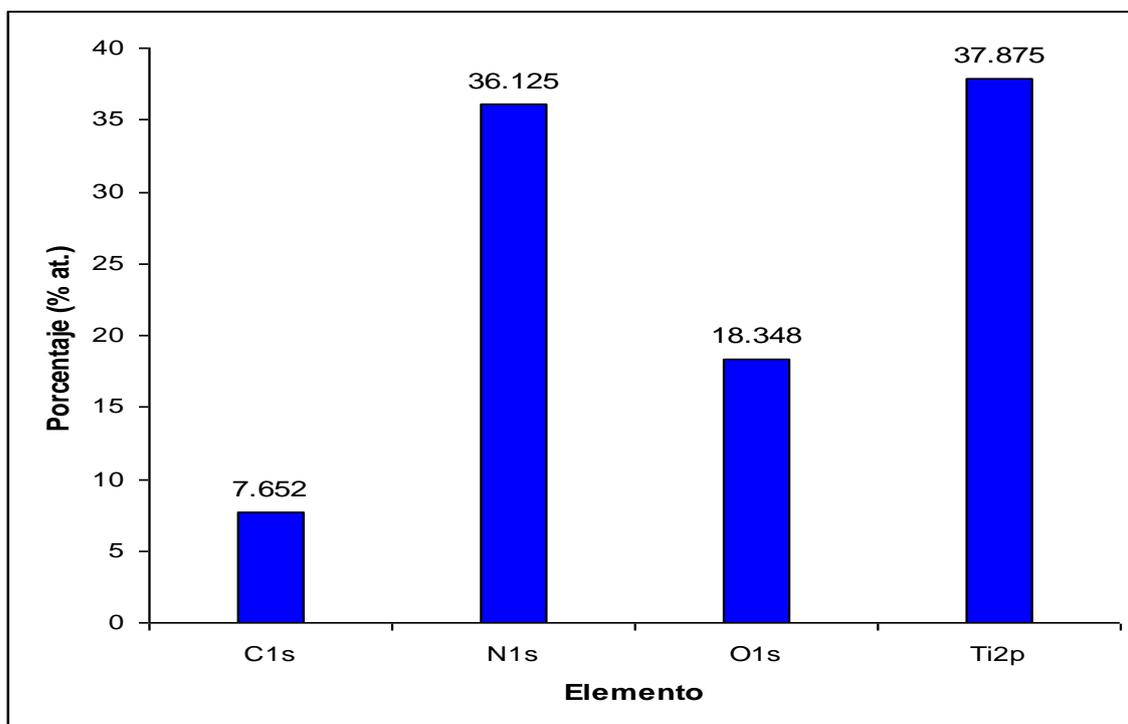


Figura IV.3.5. Composición química en porcentaje atómico de las películas de TiN.

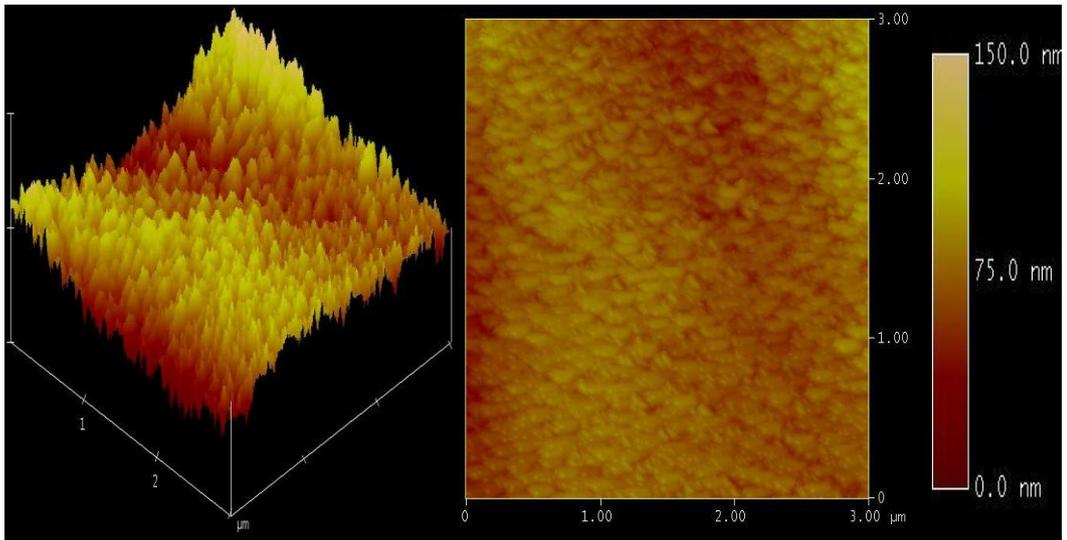


Figura IV.4.1. Película de TiN sobre sustrato de 4hr de anodizado.

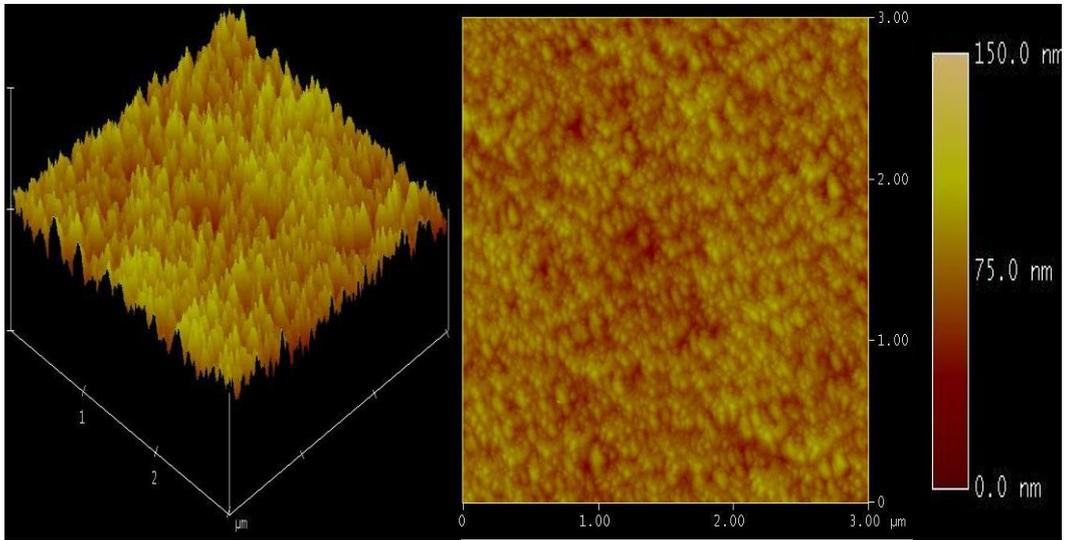


Figura IV.4.2. Película de TiN sobre sustrato de 8hr de anodizado.

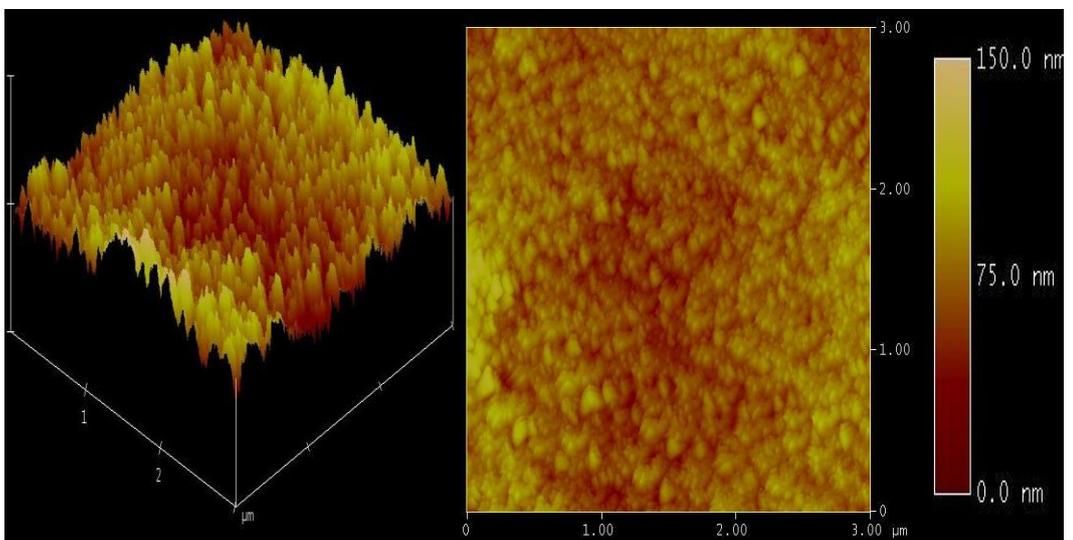


Figura IV.4.3. Película de TiN sobre sustrato de 16hr de anodizado.

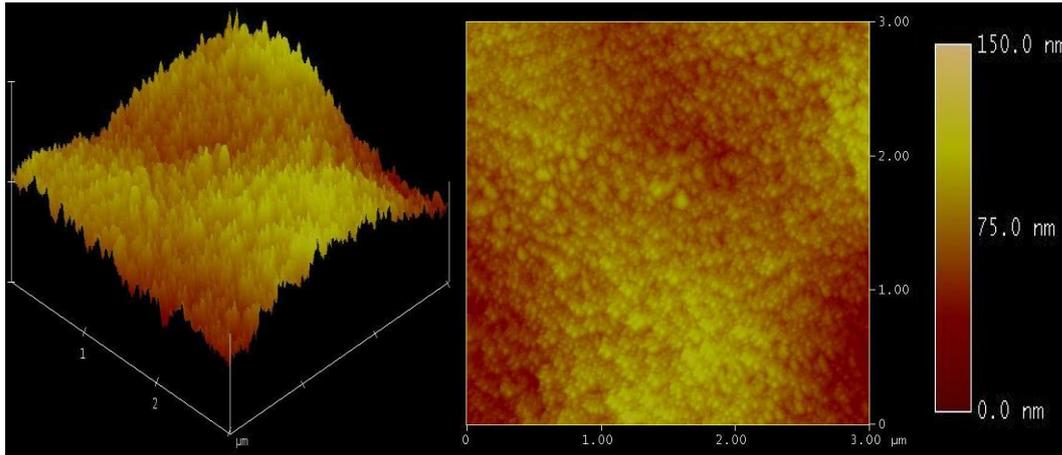


Figura IV.4.4. Película de TiN sobre sustrato de 20 hr de anodizado.

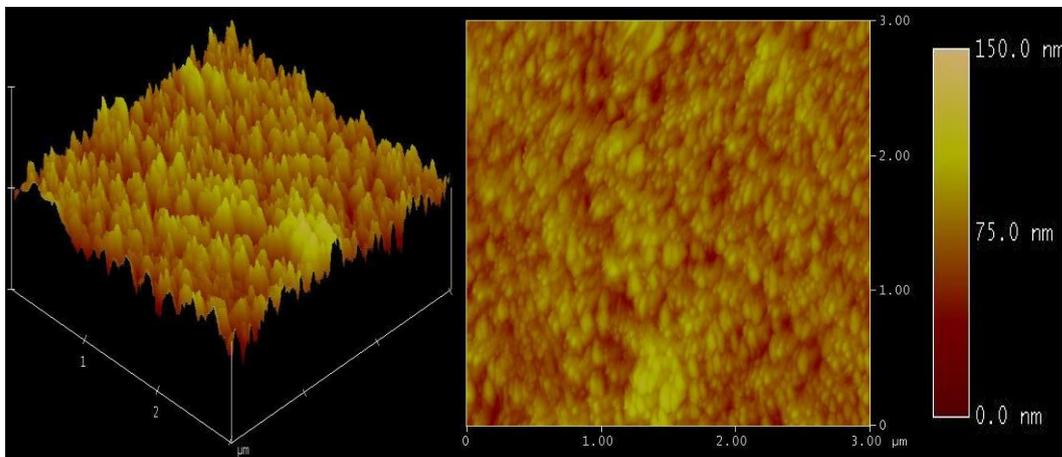


Figura IV.4.5. Película de TiN sobre sustrato de 24 hr de anodizado.

IV.4. Caracterización de películas de TiN con AFM.

Las imágenes obtenidas con el microscopio de fuerza atómica muestran un crecimiento del tipo Volver-Weber este tipo de morfología se caracteriza por granos columnares que crecen rápidamente normales a la película separadas por huecos (columnas de menor tamaño) que crecen a una menor velocidad en el plano de la película. El tamaño de grano es extremadamente fino de unos 40 nm aproximadamente, terminadas en punta cuyo tamaño es algunos nanómetros.

Para explicar este tipo de crecimiento un modelo de crecimiento competitivo ha sido propuesto para el crecimiento de películas de TiN orientadas hacia planos

(111). Este modelo sugiere que durante las etapas iniciales de crecimiento, una mezcla consistente en columnas orientadas en planos (111) y (002). Las columnas o granos (002) poseen una base más amplia que los granos orientados en planos (111). Esto sucede por la baja energía superficial de los planos (002) (un enlace roto por átomo), mientras que la difusión superficial en los planos (111) es más difícil (tres enlaces rotos por átomo). Sin embargo, la densidad de los átomos adsorbidos en los planos (002) es bajo originada por la rápida migración de los átomos hacia las orillas, las columnas delgadas de planos (111) empiezan a crecer rápidamente normal a la superficie de la película consumiendo un mayor flujo de átomos incidentes [75]. La porosidad observada entre las columnas (111) se atribuye a un efecto de ensombrecimiento atómico durante el proceso de evolución de la estructura por un proceso competitivo de crecimiento entre columnas de diferente orientación combinada por la distribución de los ángulos de las partículas incidentes [75].

IV.5. Determinación de dureza del sistema membrana-película.

Las figuras No. IV.5.1 y 2 muestran las gráficas de dureza obtenida para los diferentes tiempos de anodizado y las dos láminas utilizadas, se

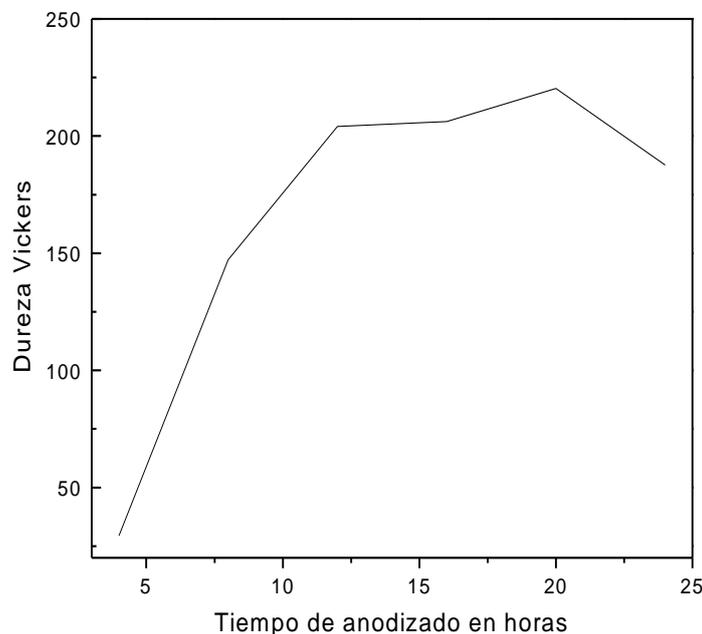


Figura IV.5.1 Gráfica de dureza para la lámina de 99.99% de pureza.

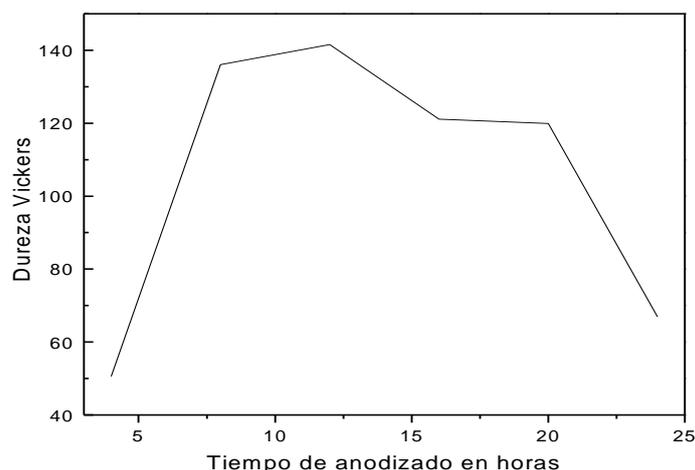


Figura IV.5.1 Gráfica de dureza para la lámina de 98% de pureza.

observa que hay un máximo de dureza en la lámina de 99 % de pureza, mientras que la de 98% tiene una caída drástica de dureza después de 20 horas, de acuerdo a estos resultados la lámina con 99% de dureza y 12 horas de anodizado representa las mejores condiciones para el uso en sistema que sufren desgaste.

IV.6. Determinación de espesor de la membrana.

Mediante microscopía electrónica de barrido se determinaron los espesores de las membranas, la membrana de 4 horas tiene un espesor aproximado de 7 micras figura No. IV.6.1, mientras que la membrana de 24 horas tuvo un espesor de aproximado de 68 micras, se tiene un crecimiento lineal de las películas a través del tiempo, figura IV.6.2.

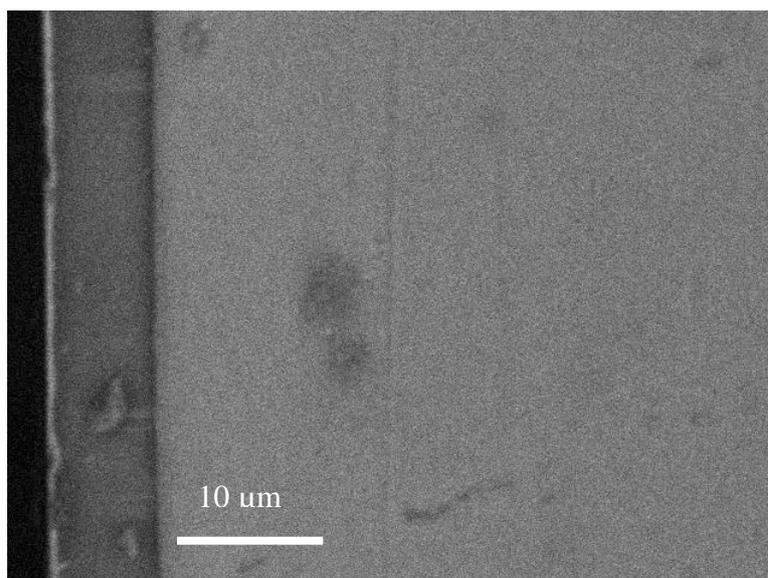


Figura IV.6.1 Corte transversal de la muestra anodizada 4 hrs. Tomada a 2500X, BEI y 15 Kv.

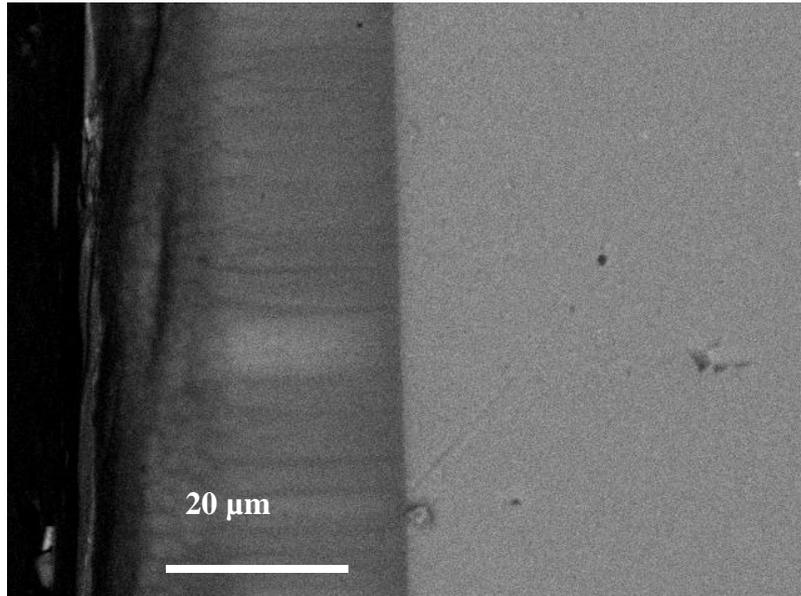


Figura IV.6.2 Corte transversal de la muestra anodizada 24 hrs. Tomada a 1500X, BEI y 15 Kv.

La figura IV.6.3. Corresponde a una imagen de electrones secundarios donde se puede observar la morfología de transversal de la membrana se aprecian canales del orden de 50 nanómetros como se mostró en la figura IV.1.6.

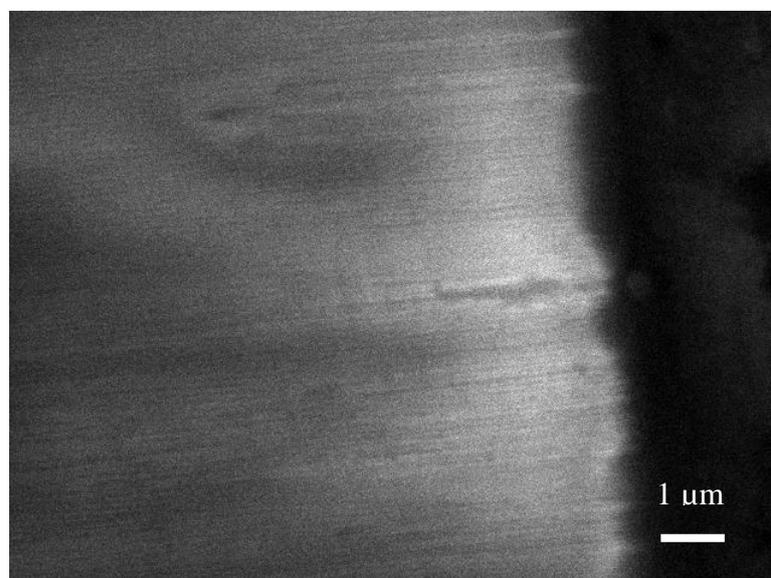


Figura IV.6.3 Corte transversal de la muestra anodizada 12 hrs. Tomada a 11,000X, SEI y 15 Kv.

V. CONCLUSIONES.

1. La técnica de anodizado en dos etapas se estableció como el mejor método para la obtención de membranas nanoporosas de alúmina, con una distribución de diámetro de poro entre 30 a 90 nm y la distancia entre poros de 40 a 70 nm. El espesor para una muestra anodizada durante 4 horas fue de aproximadamente 7 μm y para la de 24 horas de 70 μm .
2. Las mejores condiciones de deposición para las películas delgadas de TiN mediante erosión catódica reactiva modo d.c. cercana a la estequiométrica fueron: Presión de trabajo 2.6×10^{-3} Torr, flujo de argón $16 \text{ cm}^3/\text{min}$, flujo de nitrógeno $1.7 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura del sustrato $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y una potencia en el magnetrón de 200 W. De acuerdo a la morfología observada mediante microscopía de fuerza atómica se tuvo el patrón de crecimiento tipo Volver-Weber.
3. Los espectros de difracción de rayos X mostraron que las películas depositadas tienen una marcada orientación hacia el plano (111), este efecto está relacionado al alto bombardeo de iones y por lo tanto, al predominio de la energía de deformación durante su crecimiento.
- 4.- De acuerdo a los resultados de dureza, la mejor condición para utilizar las membranas con película en recubrimientos con alta dureza, es la muestra con 12 horas de anodizado y una composición de 99.999% de pureza.
5. En el caso de las películas depositadas en sustratos de vidrio, las cuales muestran un pequeño pico de difracción a un ángulo de 2θ de 42.6, este está relacionado con la energía superficial durante el crecimiento de la película. Ya que las películas de TiN sobre sustratos porosos de alúmina, no muestran este pico de difracción. Por lo que se asume, que hay un aumento en la energía de deformación durante el crecimiento debido a la poca área disponible para la difusión de átomos adsorbidos en su superficie.

VI. REFERENCIAS.

1. J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S. E. Karlsson, H. T. G. Hentzell, *Thin solid Films* 105, 367-384, 1983.
2. A.T. Santhanan, and D.T. Quito, "Surface engineering of carbide, cermet, and ceramic cutting tools," *Surface Engineering of Non-metallic Materials* (KennemetalInc.Information), pp. 900-908.
3. Harish C. Barshilia and K. S. Rajam, "Nanoindentation and atomic force microscopy measurements on reactively sputtered TiN coatings", *Bull. Mater Sci.* Vol. 27, No. 1, pp. 35-41.
4. Steve J. and David S. Rickerby, *Handbook of Hard Coatings*, Noyes publication, Westwood, NJ, 2001, pp. 181-182.
5. F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Mendez. J.A. Mendes, E. Alves, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, F. Ribeiro, I. Moutinho, K. Pischow, J. de Rijk, "Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films", *Surface & Coatings Technology*, vol. 191, pp. 317-323, 2005.
6. H. Zafer Durusoy, Özlem Duyar, Atilla Aydinli, Feridun Ay, "Influence of substrate temperature and bias voltaje on the optical transmittance of TiN films" *Vacuum*, vol. 70, pp. 21-28, 2003.
7. Ning Jiang, H.J. Zhang, S.N. Bao, Y.G. Shen, Z.F. Zhou, "XPS study for reactively sputtered titanium nitride thin films deposited under different substrate bias", *Physica B*, vol. 352, pp. 118-126, 2004.
8. H. Masuda and K. Fakuda, "ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina" *science*, vol. 268, pp. 1446-1468, 1995.
9. <http://electrocheh.cwru.edu./ed/encycl./art-a02-anodizing.html>.
10. P. B. Barna, "Impurity effects in the structural development of vacuum deposited thin films", *Proceedings of IX IVC-V ICSS*, Madrid, 1983, p. 382-396.

11. D. L. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*, McGraw-Hill, Inc., New York, NY, 1995, pp. 119-128.
12. H.O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, Noyes Publications, Westwood, NJ, 1996, p. 159-164.
13. W. Ensinger, "On the mechanism of crystal growth orientation of ion beam assisted deposited thin films," *Nucl. Instrum. Meth.*, B 106 (1995) 142-146.
14. L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides: A Series of Monographs*, Vol.7, Academic Press, New York, NY, 1971, pp. 1-9.
15. J.E. Sundgren, and L Hultman, "Growth, structure and properties of hard nitride based coatings and multilayers," in *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering* (ed. Y. Pauleau), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, (1995) p.453.
16. Steve J. and David S. Rickerby, *Handbook of Hard Coatings*, Noyes publication, Westwood, NJ, 2001, pp. 181-182.
17. *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, second edition, (R. Bunshah, Ed.) Noyes publications, Park Ridge, NJ (1993), Chap. 11, pp 181-192.
18. H. Matzke *Defect Diffusion Forum* (1992);83:111.
19. K. Shinozuka, M. Susa, T. Maruyama, K. Nagata, *Defect Diffusion Forum* 1997; 143, 7:1237.
20. L. Hultman, J-E Sundgren, L. C. Market, J. E. Greene, *Vac. Sci. Technol. A.*, (1989); 1187.
21. F. Wood, O.G. Paasche, *Thin Solids Films* 1997 ; 40 : 131.
22. H. J. Holleck, *Vac. Sci. Technol. A.*, 1986; 4: 2661.
23. John B. Wachtman, , and Richard A. Haber, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings - Science, Technology and Applications* (2nd Edition), Noyes publications, 1994, Norwrich, N.Y., p. 1-2.
24. S. Pellicori, (1997). "Wear Resistant, High Temperature Coatings." *Coating Materials News* 7(2).

25. S. R. Kurtz; Gordon, R. G. *Thin Solid Films* 1986, 140, 277.
26. J. A. Prybyla, C. Chiang, L. H. Dubois, *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, 2695.
27. M. Ohring, (1992). *The Materials Science of Thin Films*. New York, NY, Academic Press.
28. Oliver Kappertz, Robert Drese, and Matthias Wutting. Correlation between structure, stress and deposition parameters in DC-Sputtered zinc oxide films. *Submitted to: Journal of vacuum Science and Technology A*.
29. M. Ohring, (1992). *The Materials Science of Thin Films*. New York, NY, Academic Press.
30. J. W. Bradley, H. Bäcker, U. Aranda-Gonzalvo, P. J. Kelly and R. D. Arnell (2002). "The distribution of ion energies at the substrate in an asymmetric bi-polar pulsed DC magnetron discharge." *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**: 165-174.
31. Stollenwerk, Johannes. *Reaktives Sputtern von Oxidfilmen – Herstellung dielektrischer dünner Schichten für technische Anwendungen*. Dissertation, RWTH-Aachen, Aachen, 1993. ISBN 3-86073-089-4.
32. Oliver Kappertz, Robert Drese, and Matthias Wutting. Correlation between structure, stress and deposition parameters in DC-Sputtered zinc oxide films. *Submitted to: Journal of vacuum Science and Technology A*.
33. Salinga, Christian., Hansjörg Weis, and Matthias Wuttig. Gasochromic switching of tungsten oxide films: A correlation between film properties and coloration kinetics. *submitted to: Thin Solid Films*, 2002.
34. R. Wendt, and K. Ellmer. Desorption of Zn from a growing ZnO:Al-film deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 93(1): 27–31, 1997.
35. K. Wasa, and S. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology, and Applications*, Noyes Publications, Westwood, NJ, 1992, p.11.
36. R.F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology, and Applications*, 2nd Edition, Noyes Publications, Westwood, NJ, 1994, pp. 681 – 706.

37. P. B. Barna, "Impurity effects in the structural development of vacuum deposited thin films", Proceedings of IX IVC-V ICSS, Madrid, 1983, p. 382-396.
38. F.A. Smidt, "Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films," International Materials Review, 35, (2) (1990) 61-128.
39. D. L. Smith, Thin-Film Deposition: Principles and Practice, McGraw-Hill, Inc., New York, NY, 1995, pp. 119-128.
40. M.J. O'Keefe, and J.M. Rigsbee, "The science, technology, and materials applications of physical vapor deposition processes", in Materials and Processes for Surface and Interface Engineering (ed. Y. Pauleau), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1995, pp. 151-183.
41. K. Wasa, and S. Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology, and Applications, Noyes Publications, Westwood, NJ, 1992, p.12.
42. R. F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology, and Applications, 2nd Edition, Noyes Publications, Westwood, NJ, 1994, pp. 717-733.
43. B.A. Movchan and A.V. Demchisin, "Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide, and zirconium dioxide," Phys. Met. Metallogr., 28 (4) (1969) 83-90.
44. J.A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings," J. Vac. Sci. Technol., 11 (4) (1974) 666-670.
45. R. Messier, "Toward quantification of thin film morphology," J. Vac. Sci. Technol., A4 (3) (1986) 490-495.
46. R. F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology, and Applications, 2nd Edition, Noyes Publications, Westwood, NJ, 1994.

- 47.R. Messier, V.C. Venugopal, and P.D. Sunal, "Origin and evolution of sculptured thin films," *J. Vac. Sci. Technol.*, A 18 (4) (2000) 1538-1545.
- 48.R.Messier and S. Trolier-McKinstry, "Processing of ceramic thin films," *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Vol. 10, (eds. K.H.I. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilschner, E.J. Kramer, S. Mahajan), Pergamon/Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 2001, pp. 9306-9313.
- 49.R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure," *J. Vac. Sci. Technol.*, A 2 (1984) 500-503.
- 50.R. F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology, and Applications*, 2nd Edition, Noyes Publications, Westwood, NJ, 1994.
- 51.R. Messier, V.C. Venugopal, and P.D. Sunal, "Origin and evolution of sculptured thin films," *J. Vac. Sci. Technol.*, A 18 (4) (2000) 1538-1545.
- 52.R. Messier, P. Sunal, and V. Venugopal, "Evolution of sculptured thin films," *Proc. SPIE*, 3790 (1999) 133-141.
- 53.R.A. Roy, and R. Messier, "Preparation-physical structure relations in SiC sputtered films," *J. Vac. Sci. Technol.*, A 2 (1984) 312-315.
- 54.J.M. Garcia-Ruiz, A. Lakhtakia, and R. Messier, "Does competition between growth elements eventually eliminate self-affinity?" *Speculations in Science and Technology*, 17 (1992) 60-71.
- 55.R.Messier and S. Trolier-McKinstry, "Processing of ceramic thin films," *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Vol. 10, (eds. K.H.I. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilschner, E.J. Kramer, S. Mahajan), Pergamon/Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 2001, pp. 9306-9313.
- 56.R. Messier, P. Sunal, and V. Venugopal, "Evolution of sculptured thin films," *Proc. SPIE*, 3790 (1999) 133-141.
- 57.W. Eckstein, C. Garcíá-Rosales, J. Roth, and J. László, "Threshold energy for sputtering and its dependence on angle of incidence," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B 83 (1-2) (1993) 95-109.

- 58.R. Messier, V.C. Venugopal, and P.D. Sunal, "Origin and evolution of sculptured thin films," *J. Vac. Sci. Technol.*, A 18 (4) (2000) 1538-1545.
- 59.J.A. Thornton, "High rate thick film growth," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 7 (1977) 239-260.
- 60.R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure," *J. Vac. Sci. Technol.*, A 2 (1984) 500-503.
- 61.R. Messier, P. Sunal, and V. Venugopal, "Evolution of sculptured thin films," *Proc. SPIE*, 3790 (1999) 133-141.
62. R. F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology, and Applications*, 2nd Edition, Noyes Publications, Westwood, NJ, 1994.
- 63.R.Messier and S. Trolier-McKinstry, "Processing of ceramic thin films," *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Vol. 10, (eds. K.H.I. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilschner, E.J. Kramer, S. Mahajan), Pergamon/Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 2001, pp. 9306-9313.
- 64.F.A. Smidt, "Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films," *International Materials Review*, 35, (2) (1990) 61-128.
- 65.J.R. Shallenberger, D.A. Cole, and S.W. Novak (1999). "Characterization of silicon oxynitride thin films by x-ray photoelectron spectroscopy." *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(4): 1086-1090.
- 66.M. Nose, Y. Deguchi, T. Mae, E. Honbo, T. Nagae and K. Nogi (2003). "Influence of sputtering conditions on the structure and properties of Ti-Si-N thin films prepared by r.f.-reactive sputtering." *Surf. Coat. Technol.* 174-175: 261-265.
- 67.S.Zhang, , D. Sun, Y. Fu, H. Du and Q. Zhang (2004). "Effect of sputtering target power density on topography and residual stress during growth of nanocomposite nc- TiN/a-SiNx thin films." *Diamond Relat. Mater.* 13(10): 1777-1784.
- 68.H. C. Barshiilia, and K.S. Rajam (2004). "Nanoidentacion and atomic force microscopy measurements on reactively sputtered TiN coatings" *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 27, No. 1, pp. 35-41.

- 69.H. Masuda and K. Fakuda, "ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina" *science*, vol. 268, pp. 1446-1468, 1995.
- 70.Jessensky, O.; Müller, F.; Gösele, U. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1173.
- 71.Kornelius Nielsch, Jinsub Choi, Kathrin Schwirn, Ralf B. Wehrspohn, Ulrich Gösele, "Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule", *Nano Lett.*, Vol. 2, No. 7, **2002**.
- 72.F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Mendez. J.A. Mendes, E. Alves, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, F. Ribeiro, I. Moutinho, K. Pischow, J. de Rijk, "Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films", *Surface & Coatings Technology*, vol. 191, pp. 317-323, 2005.
- 73.U. C. Oh, Jung Ho Je, "Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films", *J. Appl. Phys.* **74** (3), 1993.
- 74.Rajarshi Banerjee, Ramesh Chandra, Pushan Ayyub, "Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films", *Thin solid Films*, vol. 405, pp. 64-72, 2002.
- 75.Fu-Hsing Lu, Hong-Ying Chen, "Characterization of titanium nitride films deposited by cathodic arc plasma technique on copper substrates", *Surface and Coatings Technology*, vol. 130, 290-296, 2000.