

2011

**Universidad
del Valle -
RDAI**



**Richard Andrés Ortiz Godoy
UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
LABORATORIO DE RECUBRIMIENTOS DUROS Y APLICACIONES
INDUSTRIALES**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO Al-Si-N OBTENIDO
A TRAVÉS DEL PROCESO DEL PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA
VARIANDO EL VOLTAJE BIAS DC.**

Richard Andrés Ortiz Godoy

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACTULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA DE MATERIALES
CALI
2011**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO Al-Si-N OBTENIDO
A TRAVÉS DEL PROCESO DEL PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA
VARIANDO EL VOLTAJE BIAS DC.**

OPTANTE POR EL TÍTULO DE INGENIERO DE MATERIALES:
Richard Andrés Ortiz Godoy

Proyecto de Grado

DIRECTOR:
Ph.D Federico Sequeda Osorio

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA DE MATERIALES
CALI
2011**

Nota de aceptación:

Presidente del Jurado
Federico Sequeda Osorio Ph.D

Jurado
Héctor Sánchez Sthepa
Dr. Ciencias Física

Jurado
Julio Cesar Caicedo Angulo
Dr. Ingeniería de Materiales

Santiago de Cali, 25 de agosto del 2011

“Dedicada a mi abuela Catalina Godoy
y a mis tías Diana y Carmen Godoy”

AGRADECIMIENTOS

A toda mi familia en general, en especial a mi abuela y mis dos tías que me criaron, por todo el apoyo que me han brindado durante toda mi vida y en especial en este pasó.

Agradezco al profesor Doctor Federico Sequeda Osorio por darme la oportunidad de pertenecer al Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales para la realización de mi proyecto de grado

A mis amigos y compañeros de trabajo los estudiantes de doctorado Alexander Ruden, Juan Manuel Gonzales, Michel Cano, Christian Barbosa, Jhonathan de la Roche, Martha Isabel serna, Paola Jurado, Darío Zambrano, Carolina Portilla, Álvaro Gómez, Edison Berrio, José Luis Guerra y muy especialmente a Diana Alexandra Gómez.

A mis amigos Diego Perlaza, José David Patiño, Ana María Ríos, Valeria Veltran, María del Mar, José Ernesto Payan, Patricia Campaz, Mariela Murillo, Patricia Aragón, Alba Mary, y demas, por su apoyo incondicional.

Al Dr Adam López de la Universidad de Merida en Venezuela por su apoyo en la realización de las pruebas de caracterización óptica.

A todos los docentes de la Escuela de Ingeniería de Materiales y laboratoritos, por mi formación y las facilidades prestadas durante mi paso por la carrera.

TABLA DE CONTENIDO		Pg.
LISTADO DE FIGURAS		9
LISTADO DE GRAFICAS		9
LISTADO DE IMÁGENES		
LISTADO DE TABLAS		
RESUMEN		12
INTRODUCCION		13
OBJETIVOS		16
JUSTIFICACIÓN		17
1. MARCO TEÓRICO		20
1.1. RECUBRIMIENTOS DUROS		20
1.2. PULVERIZACIÓN CATÓDICA ('SPUTTERING')		20
1.2.1. Fundamento de la técnica		20
1.2.2. Pulverización catódica asistida por campos magnéticos		22
1.2.3. Pulverización Reactiva		22
1.2.4. Voltaje de Polarización (o Bias)		23
REFERENCIA MARCO TEORICO		24
2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN		26
2.1. NANOINDENTACIÓN		26
2.1.1. Contacto <i>Elástico</i>		26
2.1.2. Contacto <i>Plástico</i>		26
2.1.3. Contacto <i>elastoplástico</i>		26
2.2. RUGOSIDAD		28
2.2.1. CONCEPTO		28
2.2.1.1. Parámetros de Rugosidad		29
2.2.1.2. Técnicas para Medir Rugosidad y Topografía		30
2.2.1.2.1. Perfilometria		30
2.2.1.2.2. Microscopia de Fuerza Atómica		31
2.2.1.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido		31
2.3. TRIBOLOGÍA		33
2.3.1. Concepto		33
2.3.2. Fricción		33
2.4. CORROSION		35
2.4.1. Concepto		35
2.4.2. <i>Corrosión Por Picado o Rendija</i>		35
2.4.3. Potenciostato - Galvanostato		36
2.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER FTIR		37
2.5.1. Espectroscopia en Recubrimientos Duros		39
2.6. ESPECTROSCOPIA ULT RAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)		43

2.6.1. EL ESPECTROFOTÓMETRO	44
2.7. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSA DE RAYOS X	45
REFERENCIAS	46
 3. ESTADO DEL ARTE	49
3.1. NITRURO DE ALUMINIO	49
3.2. NITRURO DE SILICIO	51
3.3. NANOCOMPUESTO Al-Si-N	53
REFERENCIAS ESTADO DEL ARTE	
 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	59
4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	59
4.2. SISTEMA DE DEPOSICIÓN	59
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA	62
4.3.1. Microscopia electrónica de barrido SEM - Espectroscopia De	62
Energía Dispersa De Rayos EDS	
4.3.2. Perfilometria	63
4.3.3. Microscopia de fuerza atómica	64
4.3.4. Nanoindentación	64
4.3.5. Desarrollo de la Fricción con el Tiempo	66
4.3.5.1. Ensayo Tribologico	68
4.3.6. Potenciostato – Galvanostato	69
4.3.6.1. Pendiente Tafel	70
4.3.7. Espectrofotómetro UV Carry 17D	72
REFERENCIA PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	72
 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	74
5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS EDX	
5.2. RUGOSIDAD Y TAMAÑO DE GRANO	75
5.3. ESPESOR (sustrato de acero)	78
5.4. NANOINDENTACIÓN: DUREZA Y MODULO DE ELASTICIDAD	79
(sustrato de acero)	
5.5. ENSAYO TRIBOLÓGICO	81
5.6. CORROSIÓN	82
5.7. MEDIDAS DE REFLECTANCIA Y TRANSMITANCIA	83
5.8. MEDIDAS ÓPTICAS DE LA PELÍCULA DE ALSIN SOBRE	84
ZAFIRO	
REFERENCIAS	88
 CONCLUSIONES	90
 ANEXOS	92

LISTADO DE FIGURAS	Pg.
Figura 1.1 (a) Esquema del sistema y (b) asistido por campos magnéticos	21
Figura 1.2 Zonas de Messier	23
Figura 2.1 Material elástico: a) carga-descarga y b) Efectos de la carga; y Material plástico: b) carga-descarga y c) Efectos de la carga	27
Figura 2.2 Indentación de un material elastoplástico: a) carga- descarga y b) efectos de la carga; y c) Mecanismos de deformación durante la indentación.	28
Figura 2.3 Cuatro primeros órdenes de defectos topográficos en una superficie con curvatura y ondulación.	29
Figura 2.4. Principio de operación y componentes de un Perfilometro.	30
Figura 2.5. Imágenes AFM tomadas a una película AlN depositadas sobre un sustrato de silicio <100>	31
Figura 2.6 Principio del sistema AFM.	31
Figura 2.7 Esquema del microscopio electrónico de barrido	32
Figura 2.8 Características de la superficie.	33
Figura 2.9 Corrosión en recubrimientos duros (↑, ánodo; cátodo, ↓)	36
Figura 2.10 Espectroscopia de absorción óptica de un solo haz y de doble haz.	39
Figura 2.11 Reflexion y refracción de un rayo de luz	40
Figura 2.11 Diagrama de un espectrofotómetro UV-Vis	45
Figura 2.12. Esquema del sistema EDS	46
Figura 4.1 Diagrama del proceso de deposición	61
Figura 4.2 Proceso de la indentación en el momento de la carga y descarga.	65
Figura 4.3 Esquema de la técnica “pin-on-disk”	67
Figura 4.4 Esquema de la celda de corrosión utilizada en la prueba	69
Figura 5.1 Imágenes por AFM: a) 50V, b) 100V, c) 150V y d) 200V	77

LISTADO DE GRAFICAS	Pg.
Grafica 2.1 Coeficiente de absorción medido para silicio y arseniuro de galio intrínsecos y con distribución debido a portadores libres.	42
Grafica 2.2 Espectro de absorción infrarroja de una capa de óxido de silicón depositado sobre un sustrato de silicio.	43
Grafica 3.1 XRD a películas de AlN depositadas sobre silicio <111>	40
Grafica 3.2 Espectro de absorbencia infrarroja de películas Si_3N_4 preparadas con diferentes gases de pulverización.	52
Grafica 3.3 Curvas de dureza de una película (Al,Si)N	54
Grafica 4.1 Curva típica para un ensayo de fricción	67
Grafica 4.2 Pendientes Tafel	71
Grafica 5.1 EDX del recubrimiento duro del AlSiN	75

Grafica 5.2 Correlación entre la rugosidad y el tamaño de grano a diferentes voltajes de polarización.	77
Grafica 5.3 Relación de Espesor promedio respecto al Voltaje de Polarización	78
Grafica 5.4 Nanoindentación (Carga y descarga) a potenciales de polarización negativos	79
Grafica 5.5 Correlación entre la dureza y el módulo de elasticidad a diferentes voltajes de polarización.	80
Grafica 5.6 Ensayo “Ball on Disk” para el recubrimiento AlSiN	81
Grafica 5.7 Curvas de polarización Tafel de las muestras de AlSiN	83
Grafica 5.8 FTIR a Recubrimientos depositado a -200V sobre sustratos de zafiro.	84
Grafica 5.9 a) Espectro de transmitancia de la película de AlSiN sobre sustrato de zafiro. b) Medidas del efecto de las bajas temperaturas de la muestra sobre la transmitancia en el borde de absorción registradas con un monocromador UV-VIS de 0.5m SPEX-CD2A.	85
Grafica 5.10 a) Coeficiente de Absorción de la Película de AlSiN sobre Zafiro. b) Efecto de las bajas temperaturas y corrimiento energético en el borde de absorción.	86
Grafica 5.11 Variación de la brecha del AlSiN en función de la Temperatura.	87
Grafica 5.13 Espectro de Reflectancia de la Película de AlSiN sobre Sustrato de Zafiro registrado con el CARY 17D.	88

LISTADO DE IMAGENES	Pg.
Imagen 4.1. Sistema Magnetron Sputtering – RDAI	60
Imagen 4.2 Equipo SEM-EDS - Universidad del Valle	62
Imagen 4.3 Equipo XP Stylus Profiler.	63
Imagen 4.4 Equipo de Microscopia de Fuerza Atómica.	64
Imagen 4.5 Equipo de Nanoindentación Microfotonics Nanovea.	65
Imagen 4.6 Tribómetro CSEM Instruments	68
Imagen 4.7 Potenciostato Galvanostato	70
Imagen 4.8 Espectrómetro Cary 17D	72
Imagen 5.1 a) Características morfológicas del Al ₂ O ₃ . b) de la Película de AlSiN sobre el sustrato de Zafiro.	74
Imagen 5.2 Micrografías 5X de la pista de desgaste de las películas a: a) - 50V, b) -100V, c) -150V y d) -200V	82

LISTADO DE TABLAS	Pg.
Tabla 4.1 Características del blanco.	62
Tabla 4.2 Condiciones del proceso.	62
Tabla 4.3 Variables del ensayo de perfilometría	63

Tabla 4.4 Variables en el proceso tribológico	69
Tabla 4.5 Variables del ensayo de corrosión	71
Tabla 5.1 Elementos presentes en la Película.	75
Tabla 5.2 Relación Estequiometría de la Película.	75
Tabla 5.3 Rugosidad y Tamaño de grano por AFM	76
Tabla 5.4 Datos de espesor por Perfilometría	79
Tabla 5.5 Propiedades mecánicas de la película AlSiN	80
Tabla 5.6 Efecto de las bajas temperaturas de la muestra sobre la transmitancia y la brecha en la región cercana al borde de absorción.	86

ANEXOS	Pg.
Tabla 1. Especificaciones del equipo de Microscopia de Fuerza Atómica	62
Tabla 2. Especificaciones del equipo SEM-EDS Univalle	62
Tabla 3. Especificaciones del equipo de Perfilometría XP 2	63

RESUMEN

Se sintetizó y caracterizó una película delgada de AlSiN a través de la técnica de Pulverización Catódica Reactiva asistida por Campos Magnéticos; utilizando como blanco del sistema una oblea de AlSi (30:70at%) y como sustratos acero inoxidable 316L (caracterización mecánica, tribológica y de resistencia a la corrosión), dynasil (medidas de espesor) y zafiro (caracterización óptica). Las películas se crecieron en una atmosfera reactiva de nitrógeno y argón bajo flujos de 0.15sccm y 10sccm respectivamente. Se estudió el efecto del voltaje de polarización sobre las propiedades superficiales, mecánicas, tribológicas, ópticas y de resistencia a la corrosión del recubrimiento al trabajar con potenciales de -50V, -100V, -150V y -200V. Los resultados obtenidos demostraron que a medida que aumenta el voltaje de polarización la morfología de las películas tienden a ser más homogéneas y densas, además se presenta disminución de la rugosidad y del tamaño de grano. En cuanto a las propiedades mecánicas el recubrimiento presentó valores medios de dureza hasta los 17.21 GPa con módulos de 247.96GPa y además sus coeficientes de fricción tomaron valores similares al del acero. Respecto al estudio de las propiedades ópticas se obtuvieron modos vibraciones de la aleación AlSiN a una transmisión apreciable (41–68 %) en las regiones: cercana infrarroja y visible con una caída o disminución de la transmisión por debajo de 783 nm y un espectro principal de reflectancia de 562 nm.

Palabras Claves: Deposición, Aleación, AlSiN, caracterización, propiedades.

INTRODUCCION

El uso de los materiales ha estado presente durante toda la historia de la humanidad a través de simples herramientas rudimentarias, gracias a la naturaleza que ha brindado ciertos materiales (cerámicos, metales, elementos nobles, etc.) a partir de los cuales se han fabricado piezas para fines ingenieriles. Sin embargo, una vez lograda la transformación dichos materiales, se obtuvo una gama que se extiende cada vez más a medida que transcurre la investigación y desarrollo de nuevos materiales y sus métodos de procesamiento [Holmberget *al.* 09], lo cual ha permitido la optimización de herramientas y dispositivos que hoy por hoy hacen parte de una nueva era de tecnología avanzada. A mediados del siglo XIX se realizaron las primeras aleaciones metálicas con propiedades mecánicas superiores a la de los elementos que las conforman. Aunque con el desarrollo de los metales aleados se logró combatir ciertos problemas ingenieriles y tecnológicos, el creciente progreso del sector industrial y la necesidad de llevar a cabo procesos más complejos con mayor eficiencia, trajeron consigo nuevas demandas, que a su vez exigían la solución a problemáticas que impedían la fácil adaptación y reproducción de las tecnologías nacientes. De allí surgió la idea de aislar las piezas del contacto directo con diversos medios que provocan desgaste y deterioro (fricción, fatiga, corrosión), de este modo se desarrollaron recubrimientos sobre piezas y herramientas con materiales de distinta naturaleza, mejorando las propiedades superficiales de los materiales base. Los recubrimientos que presentan espesores entre 10^{-3} a 10^2 μm [Albella 03] se consideran como materiales de especial interés, catalogados como capas delgadas, con resistencia a la fatiga, desgaste, y corrosión, disminuyen el coeficiente de fricción, introducen propiedades ópticas especiales y sobre todo su característica más explotada es la dureza, ya que se han conseguido valores de dureza superiores a 40 GPa [Veprek 03]. A este tipo de recubrimientos se los conoce como recubrimientos duros, cuyo desarrollo se le atribuye a Nahrwold (1887), el cual al evaporar el material contenido en un crisol a través del aporte de calor dentro de una cámara en condiciones de alto vacío logró que parte de las especies evaporadas se depositen y condensen sobre la pieza a recubrir [Mattox 03]. Si bien, los principios de deposición han sido conocidos desde inicios de los años 70, los requerimientos para aplicarlos a escala comercial han sido satisfechos solo durante las últimas décadas, ya que en un principio se presentaron dificultades con las tecnologías que involucran alta corriente y voltaje; control de proceso y electrónicas relacionadas; física y química del plasma y la tecnología de vacío [Botero 05]. Los mecanismos de deposición se pueden dividir en función del estado en el cual se encuentre la materia a depositar, bien sea sólido, líquido o gaseoso. Quizás las que han tenido mayor auge en los últimos 30

años han sido las basadas en la fase gaseosa, utilizadas en una gran variedad de procesos tecnológicos hasta tal punto que han empezado a sustituir paulatinamente a otras más tradicionales, como la inmersión en caliente, soldadura de esmaltes y cerámicas y demás tratamientos superficiales [González 08]. Dentro de los procesos en fase vapor, los principales sub-grupos son los métodos de Deposición Física y Química popularmente conocidos por su anglicismo “Chemical Vapor Deposition - CVD” y “Physical Vapor Deposition - PVD” que se basan en principios estudiados por Nahrwold. Hoy en día estos procesos se llevan a cabo a través de alto vacío y en atmósferas controladas [Pickering 79]. La técnica CVD utiliza gases reactivos como la fuente de especies para el recubrimiento además ha usado en mayor medida para la fabricación de las películas delgadas, gracias a sus altas tasas de deposición y uniformidad en la deposición de piezas de geometría compleja. En las técnicas PVD, las especies para formar el recubrimiento son evaporadas o atomizadas desde un sólido dentro de un reactor, el cual trabaja a bajas temperaturas y es de más fácil aplicación industrial. Sin embargo, en algunas situaciones el PVD requiere de algún medio para aumentar la energía de las especies que forman el recubrimiento, lo que dio lugar al desarrollo plasmas asistidos por campos magnéticos capaces de afectar la trayectoria de las partículas cargadas produciendo giros alrededor de sus líneas de campo [Albella 03].

En el presente trabajo, se sintetizaron recubrimientos en forma de capa delgada de la aleación cerámica de AlSiN sintetizada por pulverización catódica reactiva asistida por campos magnéticos, sobre diferentes sustratos, variando el voltaje de polarización con el fin de estudiar sus propiedades superficiales, mecánicas, de corrosión y ópticas. Esta aleación, gracias a su composición, podría tener diversas aplicaciones prácticas en el campo de los materiales semiconductores (Diodos, LEDs, Transistores y Termistores).

REFERENCIAS INTRODUCCION

Albella J. M. Láminas Delgadas Y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. 2003

Gómez Botero M. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. Barcelona, 2005, p. 1-61. Tesis Doctoral (Física). Universidad de Barcelona. Departamento de óptica aplicada.

González J. M., Galeano D. S., Vargas S., Otálora D. M., A. Devia y P. J. Arango. Tecnologías de recubrimientos por plasma, avances y mejoramientos respecto a técnicas tradicionales. Manizales: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 2008.

Holmberg K. y Matthews A. Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering. Segunda Edición. 2009, p 7-33.

Mattox D. M. The Foundations of Vacuum Coating Technology. New Mexico: Noyes Publications. 2003.

Pickering F. B. The Metallurgical Evolution of Stainless Steels. Londres: ASM/Met. 1979).

Veprek S., Mukhrjee S., Männling H. y Jianli He. Materials Science And Engineering. En: On the reliability of the measurements of mechanical properties of superhard coatings. (2003), p. 292-297.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Síntesis de capas delgadas de AlSiN por pulverización catódica reactiva asistida por campos magnéticos variando el voltaje de polarización “bias” y el análisis de propiedades superficiales, mecánicas, de resistencia a la corrosión y ópticas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar recubrimientos de AlSiN usando la técnica pulverización catódica reactiva asistida por campos magnéticos, variando el voltaje de polarización, depositados sobre diferentes sustratos (acero AISI 316L, silicio y zafiro).
- Estudiar las propiedades superficiales, mecánicas y de resistencia a la corrosión de los sistemas AlSiN depositado a los diferentes voltajes de polarización (sustratos de acero AISI 316L).
- Caracterizar estructuralmente la película utilizando Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier FTIR.
- Caracterizar las propiedades ópticas (Reflectancia y Transmitancia) del material AlSiN depositada sobre sustratos de zafiro.

JUSTIFICACIÓN

Hoy en día, las aplicaciones de los recubrimientos duros en capa fina resultan imprescindibles en una gran cantidad de áreas tecnológicas y científicas, dentro de las cuales las más significativas están enfocadas en la fabricación de: herramientas de corte de alta velocidad, recubrimientos anti-reflectantes y decorativos, capas magnéticas para discos duros, implantes médicos. De igual forma, el abanico de materiales en capa delgada utilizados para cubrir estas necesidades es también muy variado y va desde elementos simples como el Ti, Si, Al, C, hasta compuestos binarios y ternarios de diferente naturaleza, tales como los nitruros, carburos y siliciuros, cada uno de ellos con su particular estructura y propiedad [Stephen 90]. Frecuentemente estos materiales se pueden presentar como monocapas de un mismo material, bicapas o multicapas alternadas de materiales disimiles o como nanocompuestos conformados por una fase nanocrystalina y otra fase amorfa. Dentro de este grupo de materiales se encuentra el recubrimiento Al-Si-N [Musilet al/ 08], aunque no ha sido motivo de mucha investigación, ya que la tendencia actual se ha enfocado en el estudio de los grupos Ti-Si-Al-N [Carvalho 01], Ti-Al-V-Si-N [Martin 05], Ti-Cr-Al-Si-N [Yamamoto 05] debido a que estos, según algunos investigadores, poseen atractivas propiedades mecánicas (como elevada dureza) [Veprek 06], estabilidad térmica (cuando se dopan con Al para formar Al-Si amorfo) [Münz 86] y resistencia a la oxidación (aun por encima de los 1000°K) [Musil 05], lo cual es de gran impacto tecnológico en este campo de investigación. Se espera que las películas delgadas de Al-Si-N presenten propiedades similares, las cuales hasta ahora solo han sido investigadas para aplicación potencial en el campo de mecanismos de emisión [Taniyasu 01], emisores de luz ultravioleta [Hermann 05], recubrimientos antioxidantes [Mazel 97] y recubrimientos ópticas con índices refractivos ajustables [Bendavid 02]. Sin embargo esta aleación, además de ser un material relativamente nuevo en el ambiente científico, es polimorfa lo que quiere decir que presenta diferentes fases como lo son los compuestos AlN, SiNx, el nanocompuesto AlN/ α -SiN y la fase ternaria AlSiN la cual es el objeto de estudio en esta investigación. La formación de una monofase es un proceso complejo por tal razón es importante el estudio de los parámetro de deposición con los cuales se podría estandarizar un proceso de deposición a través del cual se obtendrían películas hechas a base de la monofase del compuesto ternario AlSiN con muy buenas propiedades mecánicas, tribológicas, superficiales, ópticas y de resistencia a la corrosión. Conociendo estas marcadas tendencias en el desarrollo de este tipo de material, el presente trabajo de investigación pretender abordar la temática partiendo de la fabricación de una aleación de AlSiN a través de pulverización catódica reactiva asistida por campos magnéticos, utilizando un cátodo de Al-Si en una atmosfera de Ar/N a temperatura de sustrato en ambiente, variando el voltaje

de polarización, ya que esta variable afecta el crecimiento (composición y morfología) de los recubrimientos y sus propiedades mecánicas y electroquímicas finales. Para tal fin el Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI) de la Universidad del Valle contó con los medios y los recursos tanto físicos como tecnológicos para llevar a cabo este trabajo de investigación, además de contar con la infraestructura de otros laboratorios de investigación nacionales como el Laboratorio de Física del Plasma (LAFIP) de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y el apoyo con los ensayos de caracterización óptica del Dr Adam Lopez de la Universidad de Merida en Venezuela.

REFERENCIA JUSTIFICACIÓN

Bendavid A., Martin P. J., y Takikawa H. Thin Solid Films 420-421 (2002) 83.

Carvalho S., Rebouta L., Cavaleiro A., Rocha L. A., Gomez J. T., y Aleves E. Thin Solid Films. 2001, p. 398-399.

Hermann M., Furtmayr F., Bergmaier A., Dollinger G., Stutzmann M. y Elckhoff M. Appl. Phys. Lett. 86, 192108 (2005) 1.

Martin P. J., Bendavid A., Cairney J. M., y Hoffman M. Surface and Coating Technology. 2005, p. 2228.

Mazel A., Marti P., Henry F., Armas B., Bonnet R., Loubradou M. Thin Solid Films. 304 (1997) 256.

Musil J., Daniel R., Zeman P. y Takai O. Thin Solid Films. (478). 2005, p. 238.

Musil J., Šašek M., Zeman P., Čerstvý R., Heřman D., Han J. G. y Šatava V. Surface and Coating Technology. En: Properties of magnetron sputtered Al-Si-N thin films with a low and high Si content. 2008, p. 3485-3493.

Münz W. D., y Vac J. Sci. Technol. A4 (1986) 2717.

Stephen M. Rossnagel, J. J. Cuomo, William Dickson Westwood. Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions. 1990, p. 370-374.

Taniyasu Y., Kusa M. y Kobayashi N. Appl. Phys. Lett. (79). 2001, p. 451.

Yamamoto K., Kujime S., Takahara K. Surf. Coat. Technol. 2005, p. 1383.

Veprek S., Maennling H. D., Karvankova P., y Prochazka J. Surf. Coat. Technol. (200) 2006, p. 3876.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. RECUBRIMIENTOS DUROS

Los recubrimientos de películas delgadas son utilizados con la finalidad de modificar las propiedades (mecánicas, eléctricas, electroquímicas, ópticas, físicas, tribológicas, magnéticas, etc.) superficiales de un material base o del conjunto capa-substrato. Con la aplicación de un recubrimiento se obtiene un material “compuesto” en el que el material base o sustrato aporta unas características básicas (soporte mecánico) o bien brinda algunas propiedades específicas, mientras que la capa delgada ofrece propiedades (superficiales) distintas y a menudo superiores al sustrato [Albella 03]. El desarrollo de estas tecnologías ha contribuido en gran parte al avance de los dispositivos y circuitos integrados de microelectrónica y óptica, además, esta tecnología se ha ido trasladando a otros sectores importantes de la industria (automovilismo, metal-mecánica, construcción, electromecánica, juguetería, saneamiento, alimentación, construcción, entre otros), en donde los materiales envueltos en procesos industriales deben cumplir con ciertas características esenciales para el buen desempeño de un determinado sistema; en la mayoría de los casos se observan fallas y pérdidas energéticas debido al pobre desempeño de los materiales, especialmente cuando éstos están sometidos a esfuerzos superficiales, impactos y cambios de temperatura tal como en herramientas de corte, engranajes, hornos, prótesis biocompatibles y dispositivos electrónicos [Wagner 10]. Así, la ingeniería de superficies se ha encargado de resolver estos problemas por medio de la modificación de las propiedades de la superficie (brindando en estas aplicaciones una mayor durabilidad y mejor desempeño).

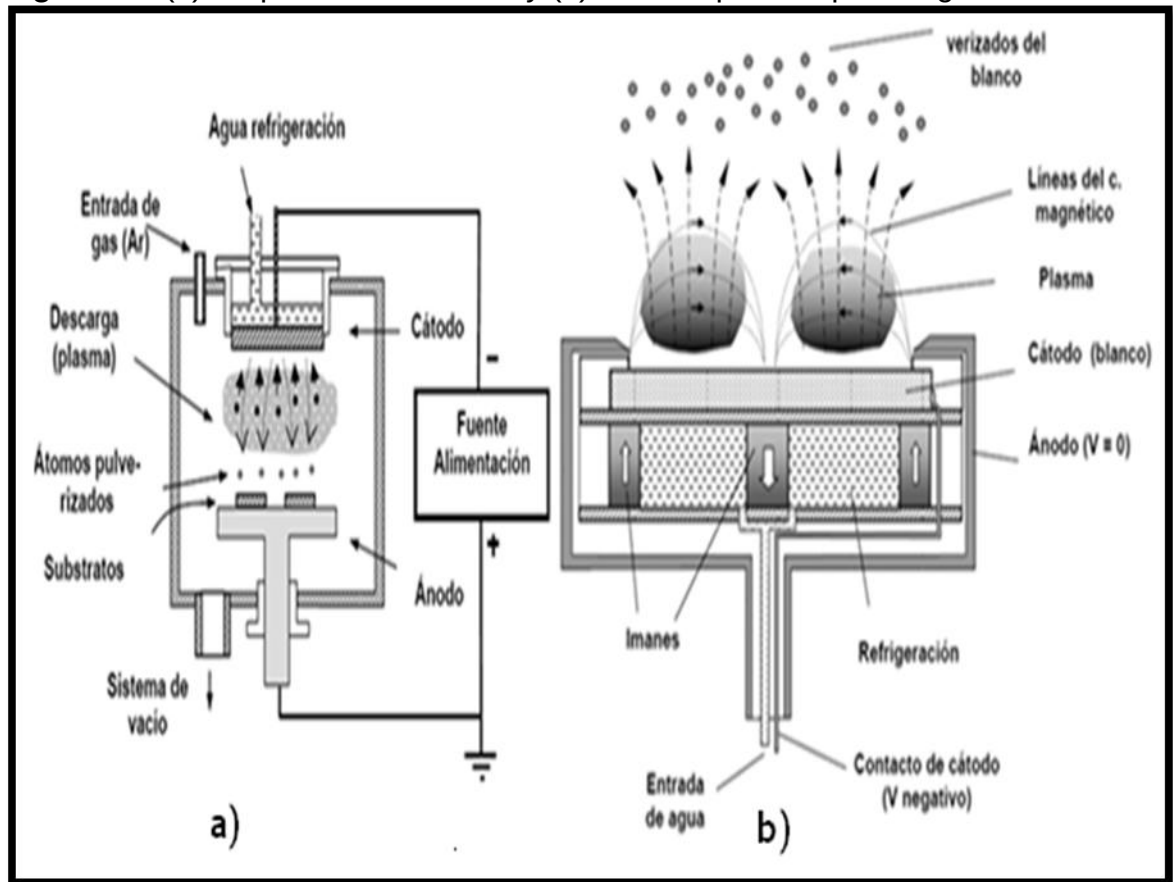
1.2. PULVERIZACIÓN CATÓDICA ('SPUTTERING')

1.2.1. Fundamento de la técnica

La técnica se basa en el bombardeo intenso de un material con los iones producidos por una descarga eléctrica en forma de plasma entre dos electrodos en presencia de un gas inerte, reactivo o una mezcla de ambos (*ver Fig. 1.1-a.*). El electrodo conectado al terminal negativo de la fuente de alimentación actúa como cátodo de la descarga eléctrica (material a evaporarse), mientras que el material a recubrir (sustrato) se ubica sobre el ánodo, aunque pueden situarse sobre un soporte auxiliar (formado por un material conductor generalmente acero

inoxidable) frente al cátodo que suele estar conectado a un potencial a tierra junto con la campana de vacío por razones de seguridad.

Figura 1.1 (a) Esquema del sistema y (b) asistido por campos magnéticos



Fuente: [Albella 03]

Por otro lado, en cuanto a lo concerniente al fenómeno, cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del material (a través del intercambio del momento) hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para luego pasar a la fase vapor (el material se sublima desde la fase sólida) [Wagner 10][Albella 06]. Una vez en el plasma, los electrones tienen energía suficiente para producir nuevos iones mediante procesos de ionización en cascada, compensado así la pérdida de carga producida por colisiones de las especies cargadas con las paredes de la cámara de vacío y los electrodos, es decir la descarga es “auto mantenida”. El gas de la descarga suele ser inerte y de masa elevada, con objeto de aumentar la transferencia del momento con los átomos del blanco; por razones económicas en la mayoría de las aplicaciones el gas utilizado es Argón, con masa atómica = 40 g/mol [Chatterjee 96].

1.2.2. Pulverización Catódica Asistida por Campos Magnéticos

La presencia de un campo magnético afecta la trayectoria de las partículas cargadas produciendo un giro de ellas alrededor de las líneas del campo (ver Fig. 1.2-b). El campo magnético aplicado es relativamente débil (unos cientos de gauss), afecta más a los electrones que a los iones de la descarga haciéndolos describir trayectorias helicoidales alrededor del campo magnético, incrementando de este modo la longitud de su trayectoria hacia el ánodo, y con ello el número de colisiones con los iones positivos de la descarga. Con esto se logra un aumento de la eficiencia de ionización y una mayor corriente de descarga del plasma, posibilitando la obtención de velocidades de deposición más altas y alcanzar los espesores de recubrimientos requeridos en las aplicaciones tecnológicas ($\approx$ micras) en tiempos de proceso razonables (alrededor de una hora). También se logra trabajar a presiones más bajas (≈ 1 mTorr), por lo cual la trayectoria de los átomos pulverizados es más direccional, lo que permite que se alcance la superficie del sustrato con mayor energía. Una ventaja adicional es la posibilidad de confinamiento del plasma en la región próxima al cátodo separando del sustrato y aumentando la densidad del plasma, con lo que se reducen los efectos de la radiación del plasma sobre los sustratos [González *et al.* 08].

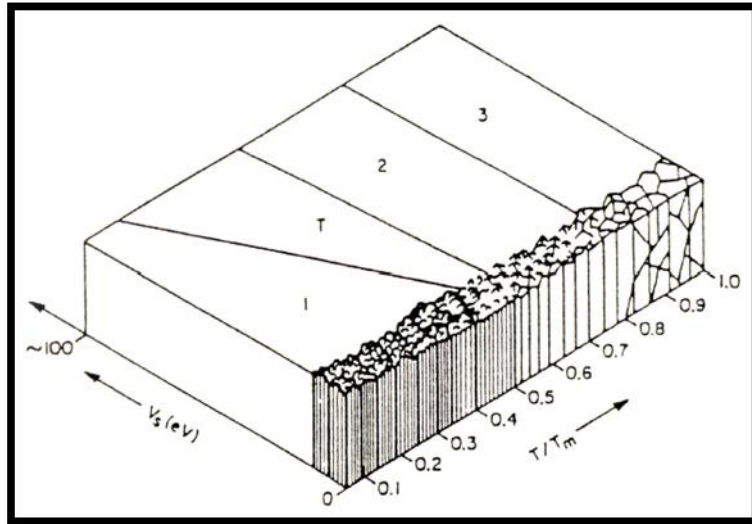
1.2.3. Pulverización Catódica Reactiva

La utilización de RF para pulverizar compuestos (óxidos, nitruros, etc.) de carácter aislante o poco conductor, plantea serias dificultades para alcanzar la estequiometría deseada. Se utiliza como alternativa la posibilidad de pulverizar el metal en corriente continua en presencia de un gas reactivo. Sin embargo, la atmósfera de un gas reactivo cambia las condiciones de la descarga, ya que el gas interactúa no solo con el material pulverizado que se condensa sobre los sustratos sino también con la superficie del blanco (la reacción en la fase gas es un evento de muy baja probabilidad). Los átomos metálicos que alcanzan la superficie del sustrato constituyen un sumidero para los átomos del gas reactivo por efecto de captura (“*gettering*”) de estos átomos por los del metal. La velocidad de captura tiene un comportamiento complejo ya que depende de la velocidad de crecimiento de la capa (número de átomos metálicos que alcanzan la superficie), y también de su composición, estructura y, así mismo, de la temperatura del proceso [8]. Aun cuando el control del proceso puede ser complejo, la técnica ha sido empleada en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, sobre todo en la preparación de una gran variedad de compuestos (óxidos, nitruros y carburos) a partir del elemento metálico [Rosnagel *et al.* 02].

1.2.4. Voltaje de Polarización (Bias)

Con el fin de incrementar el bombardeo de los iones del gas de Ar sobre el sustrato, se aplica un voltaje de polarización negativo “bias” (ya sea DC o RF) al sustrato con respecto al ánodo y se aísla eléctricamente de este, con lo cual se logra desviar una fracción de los iones positivos de la descarga ($<1\text{mAcm}^{-2}$) hacia el sustrato produciendo un aumento de la corriente iónica hasta un factor 5 comparado con los casos cuando se trabaja sin polarización [Albella 06]. La aplicación de este voltaje produce una modificación de los campos eléctricos cerca del sustrato lo que genera la variación del flujo y la energía de las especies cargadas incidentes.

Figura 1.2 Zonas de Messier.



Fuente: [Chopra 83]

Al aplicar este voltaje se logra alterar un amplio rango de las propiedades de las películas depositadas, por ejemplo: la dureza y las tensiones residuales [9]. Normalmente se obtiene una mejora en la adhesión gracias al bombardeo iónico del sustrato durante las etapas iniciales de la formación de las películas. Por otro lado, también se adquiere un incremento en la densidad de las películas, lo cual induce a que haya una baja porosidad y a su vez una mayor resistencia a la corrosión. Con este sistema, durante el bombardeo estacionario con partículas energéticas antes y durante la formación de la película, junto con el crecimiento de la misma, se promueven numerosos cambios y procesos a nivel microscópico, tales como: la remoción de contaminantes (gases adsorbidos u óxidos que puede haber en la superficie, lo que puede perjudicar la adherencia de la película), alteración química de la superficie, incremento de la nucleación y re-nucleación (ocasionados por la aparición de nuevos sitio de nucleación a través de defectos,

implantación y recombinación de especies), alta movilidad superficial de átomos adsorbidos y elevada temperatura de la película en crecimiento bajo una controlada aceleración de reacciones atómicas y tasas de interdifusión [Brühl 01] [Lanza 06] [Albella 06]. En la figura 1.2 se puede analizar que un bombardeo iónico durante el proceso de condensación de la película resulta en microestructuras más densas a medida que el valor de la polarización aumenta. Las mejoras tanto físicas o químicas que se pueden obtener son [Brühl 01]: Reducción del tamaño de grano, aumento en la concentración de tensiones residuales de compresión de la película; cambio en la orientación preferencial de crecimiento, aumento de densidad de la película, contracción de la estructura cristalina, incremento de la difusión superficial y/o volumétrica, aumento de la tasa de nucleación, disminución de la rugosidad superficial. En resumen, se puede decir que las propiedades de la película se modifican por medio de la manipulación de la rugosidad de la superficie, eliminando de sitios vacíos y porosidad sub-superficial, creación de morfología de granos más finas e isotrópicas, eliminando los granos columnares y además se puede remover material preferencial acorde con el rendimiento del sistema de posición [Muñoz 07].

REFERENCIA MARCO TEORICO

Albella J. M. Láminas Delgadas Y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. Colección Biblioteca De Ciencias. 2006, p. 148-168.

Brühl S. Recubrimiento por plasma PVD. 2001.

Chatterjee S. Key Engineering Materials. En: Deposition Methods, Properties and metal cutting applications of ceramic films. Switzerland: Trans Tech Publications, Vol. 114 (1996), p. 67-104.

Chopra K.L. y Kaur L. Thin Film Device Applications. PlenumPress. 1983.

González J. M., Galeano D. S., Vargas S., Otálora D. M., Devia A. y Arango P. J. Tecnologías de recubrimientos por plasma, avances y mejoramientos respecto a técnicas tradicionales. Manizales: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 2008.

Jädernäs D. The Thin Film Physics Course: "PVD: Thin film growth by magnetron sputtering and basic plasma characterization". Linköping University, IFM, April 2007.

Lanza G., Bemporad E., Carassiti F., Frigo A., Minarello A., Padamsee H., Palmieri V. y Sebastiani M. Bias Magnetron Sputtering For Niobium Thin Films. 2006.

Muñoz Acosta M. A. Efecto de los Parámetros del Proceso en las Propiedades del Nitruro de Circonio Depositado por Magnetron Sputtering Reactivo. Cali. 2007, Trabajo de grado (Ingeniería de Materiales). Univerisidad del Valle. Escuela de Ingenieria de Materiales.

Rossnagel S. M., Cuomo J. J., y Westwood W. D. Handbook of Plasma Processing Technology - Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions. William Andrew Publishing/Noyes. 2002. Cap. 4.

Stock H. R., Jarms C., Seidel F. y Döring J. E. Surf. Coat. Technol. En: Fundamental and applied aspects of the plasma-assisted nitriding process for alluminium and its alloys. 1997, p. 247-254.

Wagner T. Thin Film Science. Max-Planck Institut für Metallforschung. 2010.

2.1. NANOINDENTACIÓN

La dureza no es una propiedad fundamental de un material, porque sus valores no son absolutos y no hay estándares universales de estos valores. En metalurgia, la dureza se expresa como la resistencia de un material a ser penetrado o deformado permanente, la cual además está íntimamente relacionada con las demás propiedades mecánicas del material. La dureza solo tiene un valor cuantitativo en términos de la deformación producida por un indentador de forma específica, con una carga aplicada, por un tiempo dado. Las pruebas de durezas son de simple aplicación y relativamente no destructivas [Gomez 05]. La técnica de nanoindentación [Oliver *et al* 92][Bykov *et al* 03], permite medir con mayor precisión la dureza de las películas y a su vez obtener el módulo elástico Y . Los materiales al ser indentados suelen presentar los siguientes comportamientos [Gomez 05]:

2.1.1. Contacto Elástico: Todos los materiales cambian su forma, volumen o ambas, bajo la influencia de un esfuerzo. En los materiales totalmente elásticos, la indentación forma una curva de carga que coincide con la curva de descarga (Ver Fig. 2.1–a y b).

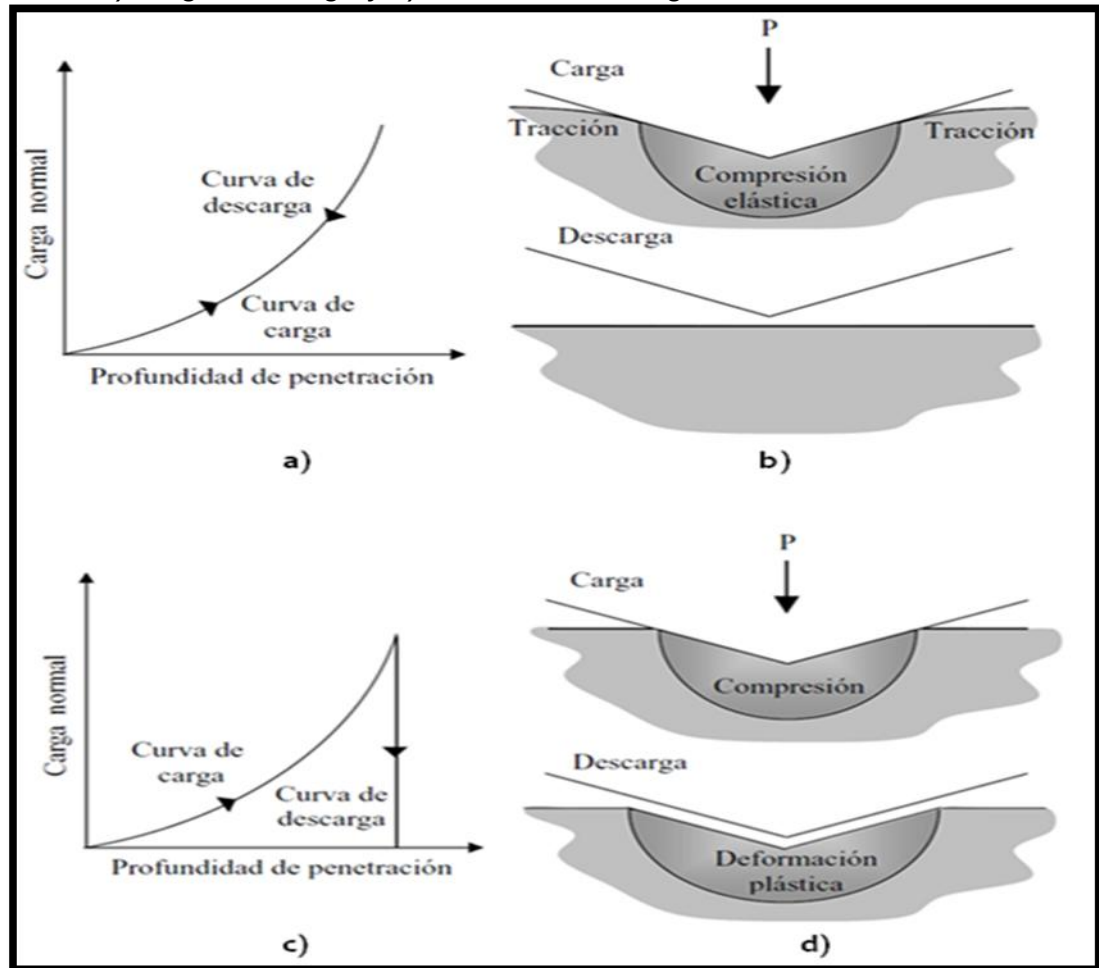
2.1.2. Contacto Plástico: Cuando se excede el límite elástico la deformación puede ser irreversible, la cual está formada por el incremento del número de dislocaciones y por su desplazamiento (Ver Fig 2.1–c y d).

2.1.3. Contacto elastoplástico: En un mismo volumen coexiste una deformación plástica y una elástica del material, por lo cual el volumen deformado plásticamente exhibe cierta recuperación elástica cuando se retiran los esfuerzos exteriores (Ver Fig 2.2–a y b).

La figura 2.2-c muestra la secuencia de eventos que contribuyen al comportamiento global de indentación del sistema recubrimiento-substrato en el

caso de las indentaciones en las que ocurre la deformación elastoplástica de forma predominante.

Figura 2.1 Material elástico: a) carga-descarga y b) Efectos de la carga; y Material plástico: b) carga-descarga y c) Efectos de la carga



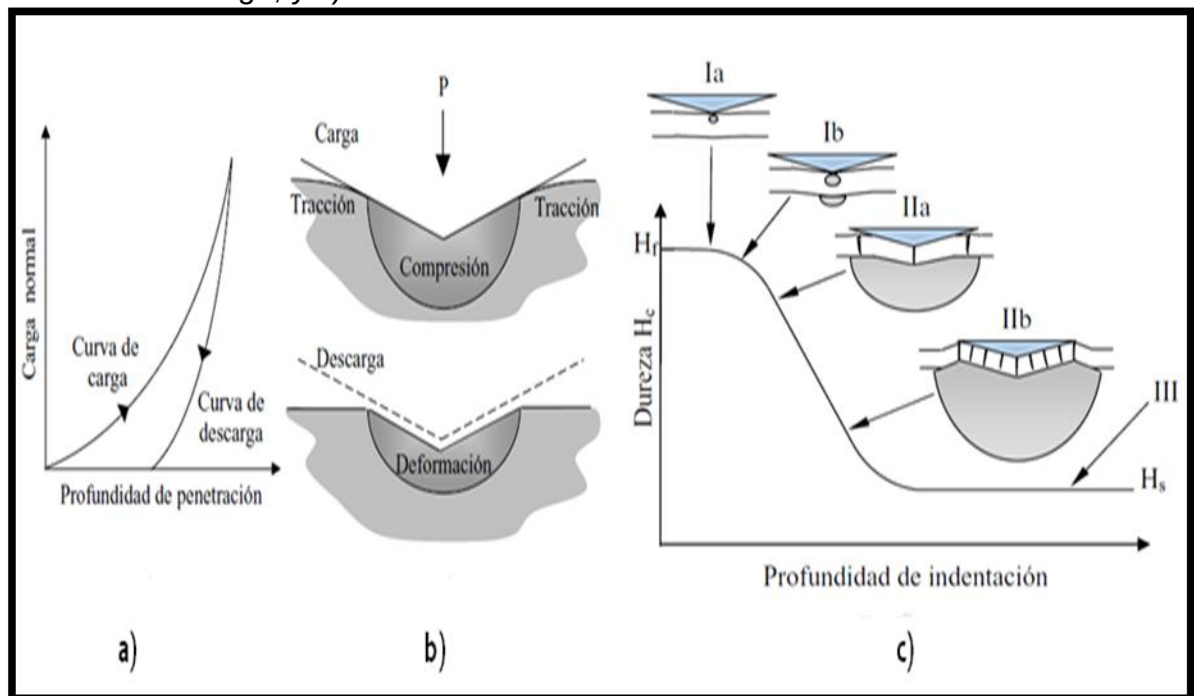
Fuente: [Gomez 05]

En la *figura 2.2-c*, H_c es la dureza del sistema recubrimiento-sustrato, H_f es la dureza del recubrimiento y H_s es la dureza del sustrato [Gomez 05]. Las principales etapas son: *Región I*: Deformación elastoplástica; *Región II*: transición mixta (a) de recubrimiento-sustrato con fractura del recubrimiento y (b) y dominada por el sustrato; y *Región III*: respuesta totalmente dominada por el sustrato.

Las medidas de dureza se realizan mediante indentación dinámica. El indentador Berkovich es el más utilizado en estudios de indentación a pequeña escala y tiene

la ventaja que el vértice de la pirámide es tallado más fácilmente, ya que posee solo tres caras, por lo tanto su intersección forma un único vértice. Estos indentadores por el hecho de presentar un vértice idealmente muy agudo, ejercen durante todo el proceso de indentación una presión enorme, al menos en el volumen de la muestra próximo al vértice del indentador. Esto provoca la deformación plástica en este volumen, incluso en las indentaciones de muy poca penetración. Debido a la extrema precisión y sensibilidad del equipo de nanoindentación, es necesario aislarlo convenientemente del medio mediante una mesa anti vibratoria y una cabina de aislamiento térmico/acústico [Gómez 05].

Figura 2.2 Indentación de un material elastoplástico: a) carga- descarga y b) efectos de la carga; y c) Mecanismos de deformación durante la indentación.



Fuente: [Gomez 05]

2.2. RUGOSIDAD

2.2.1. Concepto

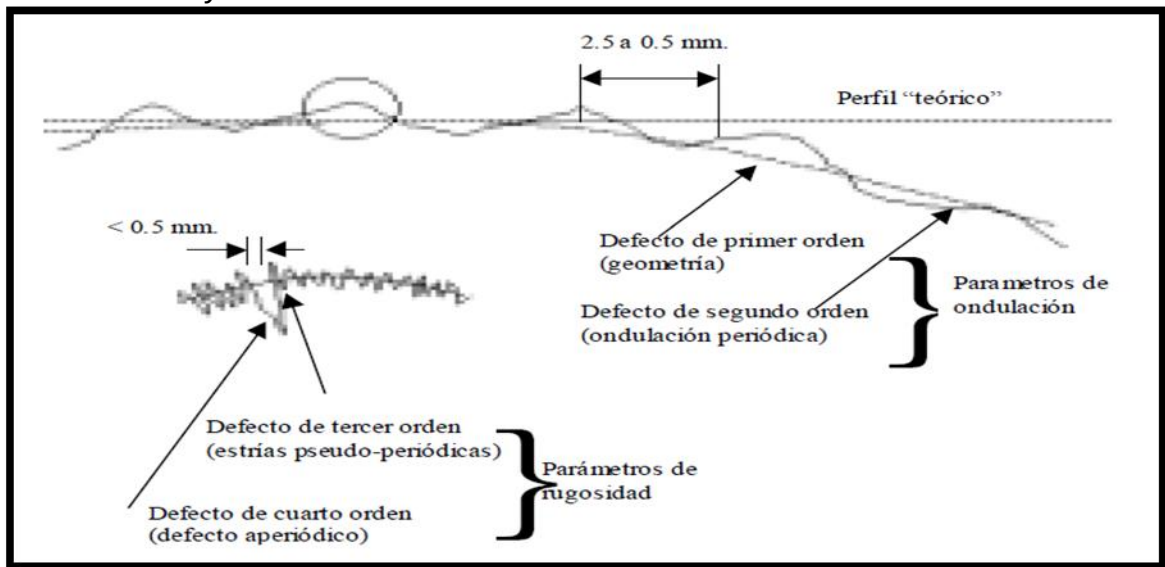
La superficie de los materiales son sistemas muy complejos que a menudo presentan una composición química y ordenamiento atómico muy diferente al de la composición interior. A pequeñas escalas las superficies consideradas “muy lisas” muestran una gran cantidad de irregularidades que se definen como rugosidad.

Topográficamente, las superficies que no tienen una dirección o patrón geométrico dominante como consecuencia de su fabricación se conocen como aleatorias o estocásticas. Sin embargo, cuando el patrón geométrico es distinguible se conocen como deterministas [Astakhov 10].

2.2.2. Parámetros de Rugosidad

Los parámetros utilizados para cuantificar la rugosidad pueden interpretarse como parámetros propios de la distribución estadística de alturas del perfil o superficie bajo análisis.

Figura 2.3 Cuatro primeros órdenes de defectos topográficos en una superficie con curvatura y ondulación.



Fuente: [Hinojosa et al 01]

Antes de discutir los parámetros de rugosidad es conveniente distinguir entre la rugosidad propiamente dicha y otros componentes de la textura o morfología como la ondulación, la curvatura y la inclinación o tendencia. En la *figura 2.3* se observa que una superficie puede poseer curvatura y/o ondulación periódica o aperiódica, estos componentes deben eliminarse o extraerse antes de cuantificar la rugosidad, del mismo modo se expone los cuatro órdenes de defectos topográficos [Hinojosa et al 01]: a) La desviación del perfil respecto a la forma esperada (como en las superficies que han sido maquinadas) se considera el defecto de primer orden. b) La ondulación periódica a nivel mesoscópico y macroscópico se considera defecto de segundo orden. c) Las estrías pseudoperiódicas pertenecen al tercer orden. d) En cuarto orden se tiene los defectos aperiódicos. Los

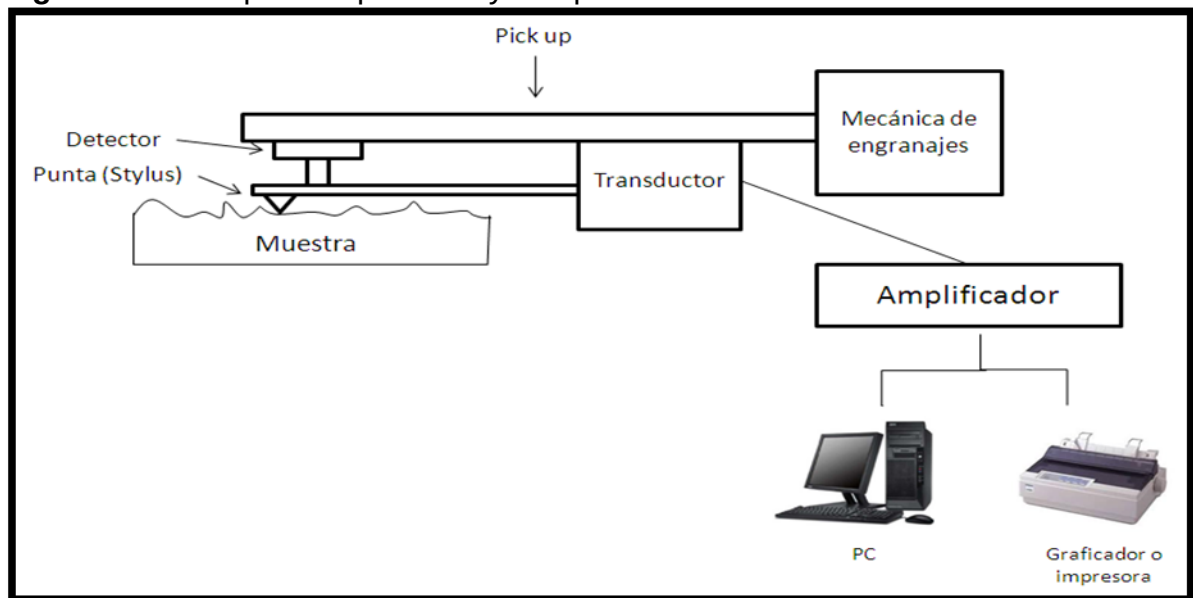
parámetros de rugosidad más usados en ingeniería son la rugosidad promedio, (R_a) y la rugosidad rms (R_q). R_a es el promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas $y(x)$ medidas a partir de la línea central [Amaral *et al* 09], y R_q representa el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media [Patzelt *et al* 06], es la desviación estándar de la distribución estadística de alturas. R_a y R_q no pueden considerarse como propiedades de una superficie [Amaral *et al* 02].

2.2.3. Técnicas para Medir Rugosidad y Topografía

2.2.3.1. Perfilometría

Se compone de una punta fina de diamante de 0.5 a 2μ radio, que ejerce una presión sobre la superficie de $\sim 500\text{Kp/cm}^2$ (ver Fig. 2.4).

Figura 2.4 Principio de operación y componentes de un Perfilometro.



Fuente: [De La Roche 10]

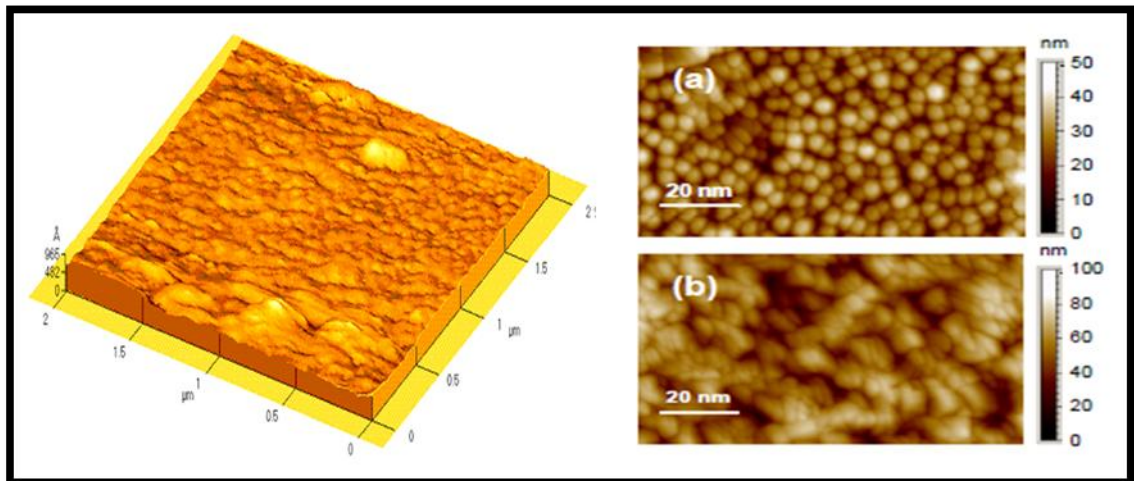
Cuando se hace un barrido la punta se somete a una variación en el eje vertical a causa de las irregularidades de la muestra, la cual es convertida en una señal eléctrica que a su vez es medida y almacenada. De esta manera se obtienen los perfiles de la superficie. También, se puede determinar el espesor de capa al igual que la rugosidad de la película depositada. La rugosidad que se reporta depende

fuertemente del tamaño de la muestra, en general se encuentra que a mayores longitudes de muestreo se detecta mayor rugosidad [Brundle *et al* 92].

2.2.3.2. Microscopia de Fuerza Atómica

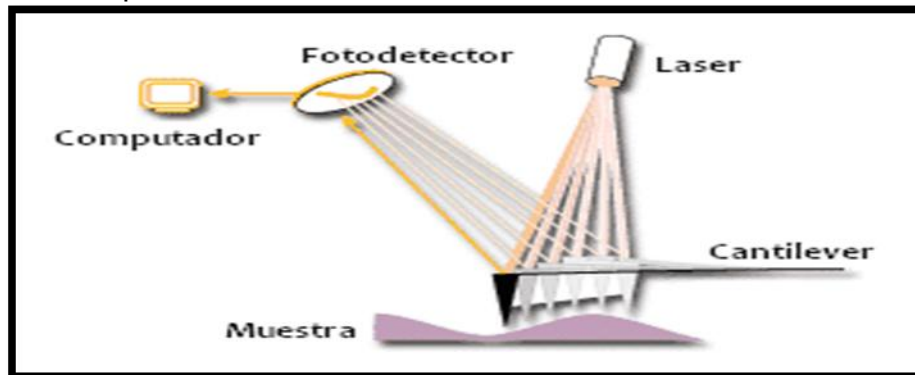
Esta técnica proporciona imágenes tridimensionales en tiempo real que permiten cuantificar la profundidad y morfología de las muestras. Un microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscope AFM), puede medir la fuerza entre la superficie de una muestra y una sonda de punta muy aguda con un radio de curvatura entre 20-60nm, montada sobre un brazo movedizo (Cantilever) el cual tiene una constante de resorte de alrededor de 0.1-1.0 N/m, lo que es una magnitud menor que la constante de resorte típica entre dos átomos [Blanchard 96] (Ver Fig. 2.6).

Figura 2.5. Imágenes AFM tomadas a una película AlN depositadas sobre un substrato de silicio <100>



Fuente: [Ponte-Roa 08].

Figura 2.6 Principio del sistema AFM.



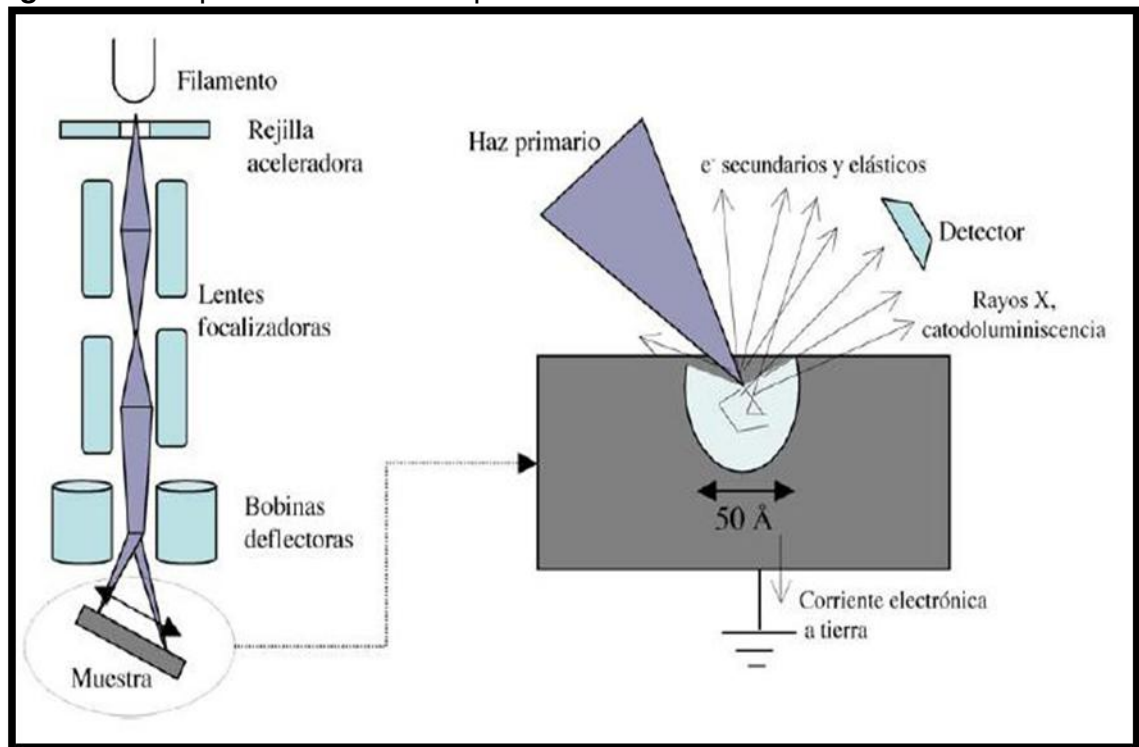
Fuente: <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3219/1/50983-1.pdf>

Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver, según la Ley de Hooke $F = -kx$ [Blanchard 96], simultáneamente un detector, a través de la reflexión de un láser por el cantiléver hacia un arreglo de fotodiodos, mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando de esta manera una micrografía de la superficie [Reséndiz *et al* 05]. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantiléver es la fuerza Van der Waals. El movimiento de barrido del cantiléver es controlado por tubos piezoeléctricos. Si la fuerza está determinada como función de la posición de las muestras, entonces se puede obtener la topografía de la superficie. Las resoluciones alcanzadas pueden ser de unos nm o escalas atómicas [Vilalta 08].

2.2.3.3. Microscopia Electronica de Barrido

Microscopio electrónico de barrido MEB (llamado SEM por sus siglas en inglés *scanning electron microscopy*), provee información sobre la morfología y características de la superficie.

Figura 2.7 Esquema del microscopio electrónico de barrido



Fuente: [Albella 03]

Esta técnica presenta grandes ventajas sobre los microscopios tradicionales, puesto que su campo de profundidad es muy amplio, lográndose a su vez analizar más de un espécimen al mismo tiempo. La técnica no solo provee información fotográfica de alta resolución y fácil magnificación, si no también información concerniente a la composición de la superficie del material. El sistema trabaja de la siguiente manera: un cañón de electrones produce un haz de electrones, el haz sigue una trayectoria vertical a través del microscopio dentro de una cámara de vacío. El haz viaja a través de campos electromagnéticos y lentes, los cuales enfocan el haz hacia la muestra y una vez el haz incide sobre la muestra, electrones y rayos X son eyectados de la muestra, el detector recibe estos rayos X, electrones retro dispersados y secundarios y los convierte en una señal que es enviada como imagen a un monitor [Albella 06].

2.3. TRIBOLOGÍA

2.3.1. Concepto

La tribología es la ciencia y tecnología que estudia la interacción entre superficies en movimiento relativo y los fenómenos relacionados con ellos, ya sea: lubricación, fricción, desgaste y adhesión, los cuales a su vez tienen una función fundamental en la vida de los elementos de las maquinas [Gomez 05].

2.3.2. Fricción

Resistencia al movimiento experimentada durante el deslizamiento, cuando un cuerpo se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto. La fuerza tangencial resistiva, que actúa en dirección opuesta a la dirección del movimiento, es llamada fuerza de fricción F , el valor de la fuerza tangencial requerida para iniciar el movimiento entre dos cuerpos en contacto, es la fuerza de fricción estática F_s .

Figura 2.8 Características de la superficie.



Fuente: [Holmberg 09]

La fuerza tangencial requerida para mantener el movimiento relativo se conoce como fuerza de fricción cinética o dinámica, F_k , donde $F_s \geq F_k$. La fricción no es una propiedad del material, es una respuesta del sistema [Gomez 05]. La descripción de las leyes de fricción se inicia con [Gómez 05]:

$$F = \mu W$$

Fricción

Ecu. 1

Donde F es la fuerza de fricción, W es la carga normal sobre el contacto y μ es una constante o coeficiente de fricción estáticos (μ_s) o cinético (μ_k) que es independiente de la carga normal. μ en general es una constante independiente de la velocidad de deslizamiento pero su valor depende ciertamente de las condiciones de operación (temperatura, humedad, presión ambiental). Si dos superficies sólidas están limpias y sin capas de óxidos pueden presentar una alta fricción en contacto, mientras que si estas se encuentran contaminadas el valor de la fricción en general es menor. La fricción es un proceso que además incluye mecanismos de disipación de energía. Para materiales dúctiles en deslizamiento, en los puntos de contacto individual (puntas de las asperezas) se generan altas presiones que causan soldaduras local, las cuales subsecuentemente son cortadas por el deslizamiento relativo de las superficies, a este fenómeno se le conoce como mecanismo de adhesión [Vivas 06]. La rotura se inicia en las regiones más débiles en cualquier parte de la interface o en uno de los cuerpos unidos. Debido a que la adhesión ocurre a partir de fuerzas moleculares entre las superficies, las fuerzas adhesivas son de la misma naturaleza e intensidad que las fuerzas que existen entre las moléculas del material en volumen. Sin embargo cuando ocurre un proceso de corte entre estos puntos de adhesión se pueden generar fragmentos de los materiales en contacto, los cuales contribuyen a aumentar la fricción entre las superficies. Cuando la fricción está dominada por la presencia de fragmentos sueltos entre las dos superficies, a este fenómeno se lo conoce como fricción por impurezas abrasivas. El mecanismo de fricción en deslizamiento por deformación se basa en la interacción micro y macroscópica que puede ocurrir durante el deslizamiento de una superficie respecto a otra, donde las asperezas del material más duro aran surcos en la superficie del más

blando causando deformación plástica, aumenta la fricción y crea partículas de desgaste que a su vez también aumentan la fricción y el desgaste [Mathew 08].

2.4. CORROSION

2.4.1. Concepto

Deterioro las propiedades de un material a causa de reaccionar con su medio ambiente. Fenómeno presente en todos los materiales [Fontana 67], aunque se manifiestan de manera diferente en cada uno de ellos, ya sea por degradación para el caso de los polímeros, desgaste o erosión en los cerámicos y deterioro para los metales [Denny 92]. Prácticamente todos los ambientes son en algún grado corrosivos a corto, mediano o largo plazo según su agresividad, aunque generalmente las sustancias inorgánicas son más corrosivos que las orgánicas [Fontana 67]. Este proceso está configurado de la siguiente manera [Korb 87]:

- **Zona anódica (reacción de oxidación):** Se llevan a cabo los cambios físicos del material por pérdida de masa y deterioro. Se entregan los e^- para la liberación de energía. Es el polo negativo en la celda de corrosión. Se presentan en el material donde hay defectos cristalinos, transformaciones de fase, altos esfuerzos, composiciones químicas no homogéneas, zonas soldadas, etc.
- **Zona catódica (reacción de reducción):** No hay deterioro del material y se reciben e^- . Polo positivo en la celda de corrosión. Los electrodos ánodo y el cátodo pueden estar constituidos por dos metales diferentes o dos zonas diferentes dentro del mismo material.
- **Electrolito:** Solución acuosa con un exceso de cargas iónicas capaz de conducir electricidad. Si en la solución hay presencia de excesos de cargas negativas de hidróxidos (OH^-) o positivas de hidrógeno (H^+), la solución tendrá un pH alcalino o ácido respectivamente [Uhlig 85].
- **Conductor:** Encargado de transportar electrones desde el ánodo hasta el cátodo, actúa como puente para el tránsito de corriente.

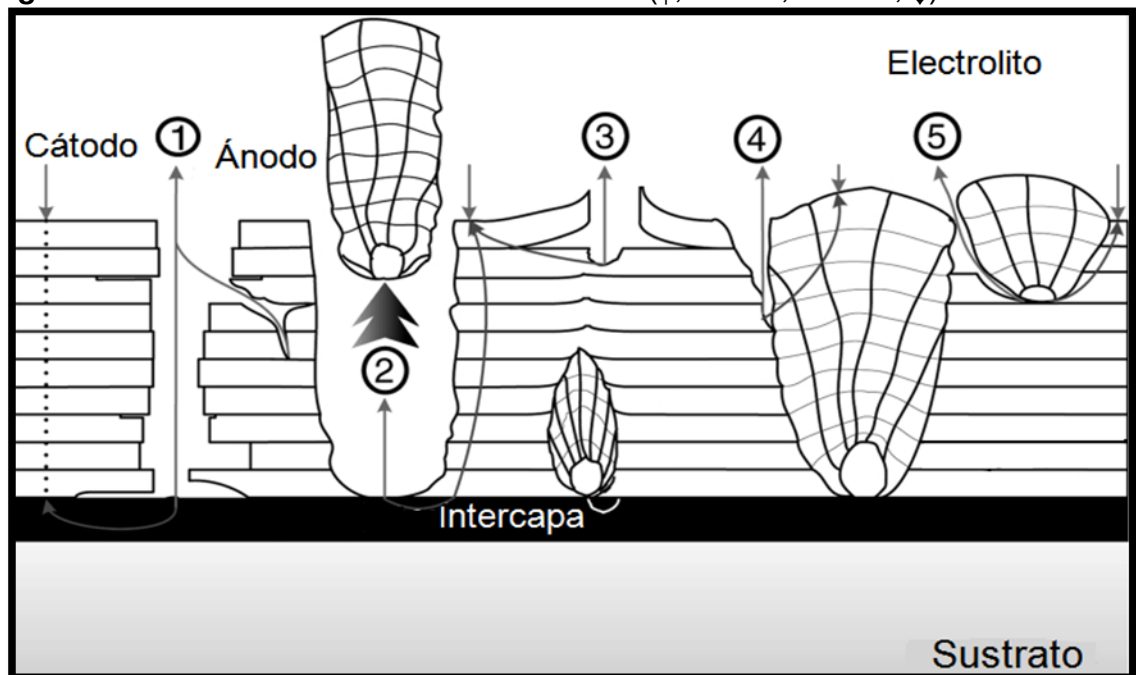
2.4.2. Corrosión Por picado o Rendija

Común en metales pasivados expuestos a agentes despasivantes (especies aniónicas agresivas o cloruros), provocando la ruptura de la película de óxido. A comparación con la corrosión uniforme, la pérdida de masa es menor pero aun así puede ser muy peligrosa. El proceso de corrosión es auto catalítico ya que una vez formada la perforación comienza su crecimiento y expansión de la misma disolviendo la película y el material metal base. Estas cavidades se presentan en sitio donde hay defectos superficiales para el caso del picado y mientras que la corrosión por rendija se presenta en juntas del material o cuando este presenta depósitos orgánicos o inorgánicos [Norm: ASTM 09].

2.4.3. Potenciostato-Galvanostato

En los recubrimientos duros la resistencia a la corrosión es determinada por los defectos en la película, la habilidad de pasivación del sustrato, la microestructura y la magnitud de la corriente catódica del recubrimiento. En la *figura 2.9* se ilustra los mecanismos presentes en la corrosión de recubrimientos duros. Etapas [Robert 03]:

Figura 2.9 Corrosión en recubrimientos duros (↑, ánodo; ↓, cátodo)



Fuente: [De La Roche 10]

- I. Los defectos locales, tales como picados son rutas directas entre el ambiente corrosivo y la intercapa/sustrato. La lámina subyacente/sustrato

será atacado por la corrosión galvánica inducida tan pronto como la capa de recubrimiento está perforado. Pero, una delgada intercapa desempeña un papel importante en la inhibición de un ataque corrosivo, ya que la lámina interrumpe el ataque directo del sustrato a través de los defectos de los recubrimientos. Además, las capas individuales han contribuido a una modificación del mecanismo de propagación de picados, es decir, la presencia de un gran número de interfaces entre las capas individuales de una estructura de múltiples capas como resultado una drástica inhibición de la hora de enfrentar la propagación [Robert 03].

- II. Parte del recubrimiento se desprende de la superficie de la película, causando un poro en el recubrimiento. Este defecto puede proporcionar la difusión directa que pasa por medio de la corrosión. Se establece corrosión galvánica y la corrosión localizada domina los procesos de corrosión.
- III. Una adherencia deficiente permite que el electrolito penetre fácilmente en los poros. Esto se debe al bajo grado de enlace químico, bajo contacto interfacial y altas tensiones residuales.
- IV. La corrosión galvánica es causada principalmente por las diferencias de energía de enlace y la composición química entre el recubrimiento de la matriz y las micro-gotas.
- V. Las micro-gotas dan lugar a efecto de sombra que limitan una difusión superficial de adátomos. La parte inferior de la micro-gota es poco densa mientras que la porción del recubrimiento crecido en la parte superior de esta se compone de una estructura densa. Esto da lugar a corrosión por *crevice* con la correspondiente disminución del pH, conduciendo a un ataque severo.

2.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER FTIR

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y en consecuencia sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos [Wilson 09] En la técnica FTIR (siglas tomadas del inglés Fourier Transform Infrared Spectroscopy), irradiación IR pasa a través de la muestra. Una parte de esta irradiación es absorbida por la muestra, mientras que la otra parte pasa a través de ella (transmitida). El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular, creando de este modo una huella dactilar de la muestra que corresponde a la frecuencia de vibración entre los enlaces de los átomos que

conforman el material, por lo tanto dos estructuras moleculares únicas no pueden producir el mismo espectro infrarrojo. Con la información que se logra extraer de esta técnica se puede identificar materiales desconocidos, determinar la calidad y consistencia de una muestra y la cantidad de componentes en una mezcla en función del tamaño de los picos en el espectro¹. A través de este ensayo es posible medir todas las frecuencias infrarrojas simultáneamente, en lugar de individualmente como se hacía anteriormente, empleando un dispositivo óptico simple llamado interferómetro, el cual produce un único tipo de señal la cual tiene todo las frecuencias infrarrojas codificadas en él. La señal puede ser medida rápidamente, en el orden de un segundo. La mayoría de los interferómetros emplean un divisor de haz el cual toma el haz infrarrojo entrante y lo divide en dos rayos ópticos. Un haz se refleja en un espejo plano el cual esta fijo en un lugar, el otro haz se refleja en un espejo plano el cual está montado sobre un mecanismo que le permite moverse a distancias muy cortas (típicamente unos pocos milímetros) del divisor de haz. Estos dos haz son luego recombinados en el divisor de haz. Como el recorrido de un haz es fijo y el del otro cambia constantemente según el movimiento del espejo, la señal que sale del interferómetro es el resultado de la interferencia de estos dos haz. La señal resultante es llamada interferograma el cual tiene la única propiedad que cada dato puntual (una función del movimiento) que forma la señal tiene información acerca de cada frecuencia infrarroja la cual proviene de la fuente. Sin embargo, para graficar la intensidad a cada frecuencia individual se debe decodificar individualmente cada frecuencia, esto puede ser logrado a través de la Transformada de Fourier, la cual es llevada a cabo por la computadora [Brundle 92][Caicedo 09]. A manera simple, el proceso instrumental de esta técnica se resume de la siguiente manera²:

- *La Fuente:* energía infrarroja es emitida desde un fuente radiante de cuerpo negro. Este haz pasa a través de una apertura la cual controla la cantidad de energía expuesta a la muestra (y por último lugar al detector).
- *El interferómetro:* el haz entra al interferómetro donde la codificación de los espectros toma lugar. La señal resultante en el interferómetro luego deja el interferómetro.
- *Muestra:* el haz entra al compartimiento donde se encuentra la muestra y es transmitido o reflectado de la superficie de la muestra, dependiendo del tipo de análisis que está siendo realizado.
- *Detector:* el haz finalmente pasa al detector para la medida final.
- *Computador:* la señal medida es digitalizada y enviada al computador donde la Transformada de Fourier toma lugar. El espectro final es luego presentado al usuario para la interpretación y manipulación.

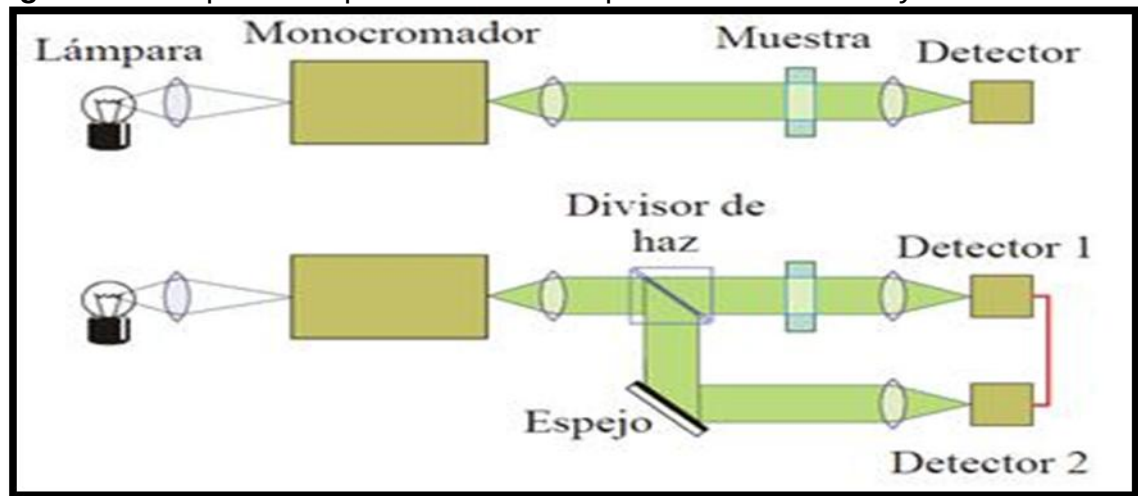
Esta técnica, es uno de los pocos métodos de caracterización de películas delgadas que no necesitan condición de vacío y es no-destructiva. La mayor parte

¹Manual Thermo Nicolet. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. Madison

²Manual Thermo Nicolet. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. Madison

del tiempo, se utiliza obleas de silicio como sustrato ya que es relativamente transparente al IR. Dependiendo de la muestra y su configuración experimental, IR puede ser usado como prueba de superficie o de volumen para películas delgadas. Como ensayo de superficie, FTIR trabaja mejor donde la meta es estudiar una capa delgada de material en un sustrato disimilar, ej.: Aceite lubricante sobre superficies metálicas y capas delgadas de óxidos sobre películas delgadas. Sin embargo, FTIR es más difícil de aplicar cuando la meta es examinar una superficie o película sobre un sustrato similar, un ejemplo sería el estudio de películas o "pieles" delgadas formadas durante los ciclos de curado usados para fotorresistencia u otras películas delgadas orgánicas depositadas desde la fase líquida. Las limitaciones para los ensayos de superficie a menudo son dictadas por el tipo de sustrato que está siendo usado [Brundle 92].

Figura 2.10 Espectroscopia de absorción óptica de un solo haz y de doble haz.



Fuente: [Albella 03]

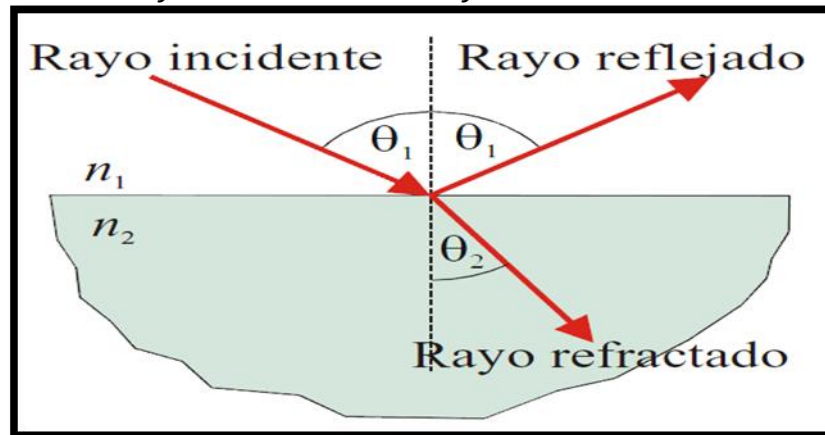
Los espectrofotómetros comerciales típicos cubren un rango de longitudes de onda de unos 190 a 900 nm (ultravioleta, visible e infrarrojo). El límite inferior viene impuesto por la absorción del aire y el límite superior lo determinan los detectores. En un espectrofotómetro de un solo haz (Fig. 2.10) se mide sólo la luz que se transmite por la muestra. Para corregir las variaciones espectrales de la fuente hay que medir después una muestra de referencia [Albella 06].

2.5.1. Espectroscopia en Recubrimientos Duros:

La luz, componente principal de esta técnica, es considerada como una forma de radiación electromagnética (onda) emitida por la oscilación de cargas eléctricas que se propagan mediante un movimiento ondulatorio de los campos electrónicos

y magnéticos. Por otro lado, La materia está formada por partículas con cargas eléctrica o dipolos las cuales pueden interaccionar con la onda electromagnética (fundamentalmente la luz interacciona con las vibraciones moleculares y los electrones menos ligados de los átomos responsables de la estructura química o de la conducción de carga eléctrica en los materiales); dicha onda puede ser absorbida por la materia cuando la frecuencia de la onda coincide (o está en resonancia) con las frecuencias propias de oscilación de las cargas o dipolos.

Figura 2.11 Reflexión y Refracción de un rayo de luz



Fuente: [Albella 03]

Uno de los principales efectos de dicha interacción es la reflexión y refracción, que representan un cambio de dirección de propagación de la onda que ocurre en las intercaras entre dos medios distintos, mientras que la longitud de onda de la luz no cambia. En un sistema formado por capas habrá tantas reflexiones y refracciones como intercaras (aire-capa, capa-capa, y capa-substrato). Generalmente, cuando un rayo de luz pasa entre dos medios con distinto índice de refracción una parte de la luz vuelve al primer medio (rayo reflejado), mientras que el resto pasa al segundo medio cambiando su dirección de propagación (rayo transmitido o refractado) [Albella 06].

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

Ley de Snell

Ecu. 1.1

Donde n depende de la longitud de onda (dispersión de la luz) por lo tanto la refracción se produce a distintos ángulos para distintas longitudes de onda. La intensidad de la luz reflejada (energía transportada por unidad de tiempo y de área normal a la dirección de propagación) I_R es proporcional a la intensidad de la luz incidente I_0 :

$$I_R = RI_0$$

Intensidad de la luz Reflejada

Ecu. 1.2

El coeficiente de proporcionalidad R es la reflectancia de la intercara que depende de la polarización de la luz, el ángulo de incidencia y los índices de refracción de los dos medios. Cuando $n_1 > n_2$ y el ángulo de incidencia es mayor que un ángulo limite se produce un fenómeno de reflexión interna total. En este caso no hay rayo transmitido y toda la luz es reflejada hacia el primer medio. Este fenómeno se aplica para confinar o propagar la luz dentro de las fibras ópticas o en las guías de onda. La intensidad de la luz transmitida al segundo medio I_T es proporcional a la luz incidente I_0 :

$$I_T = TI_0$$

Ecu. 1.3

Donde el coeficiente de proporcionalidad T se define como la Transmitancia. Como la luz que no es reflejada en la intercara es transmitida la transmitancia de la intercara:

$$T = 1 - R$$

Transmitancia

Ecu. 1.4

Por otra parte, la razón de intensidad I/I_0 se puede determinar como función de la frecuencia de la luz (w). El espectro infrarrojo es la representación gráfica de este razón versus la frecuencia, comúnmente este espectro es graficado en uno de tres formatos, ya sea transmitancia, reflectancia o absorbancia. Si se está midiendo la fracción de luz transmitida a través de la muestras, la razón está definida por [Albella 06]:

$$T_w = \left(\frac{I_t}{I_0} \right)_w$$

Fracción de luz Transmitida

Ec. 1.5

Donde T_w es la transmitancia de la muestra a la frecuencia w , y I_t es la intensidad de la luz transmitida. Similarmente, si se está midiendo la luz reflejada desde la superficie de la muestra, luego la relación es igualada a R_w o la reflectancia del espectro, con I_t siendo remplazado con la intensidad de la luz reflectada I_r . El tercer formato, absorbancia, está relacionado a la transmitancia por la ley de Beer-Lambert:

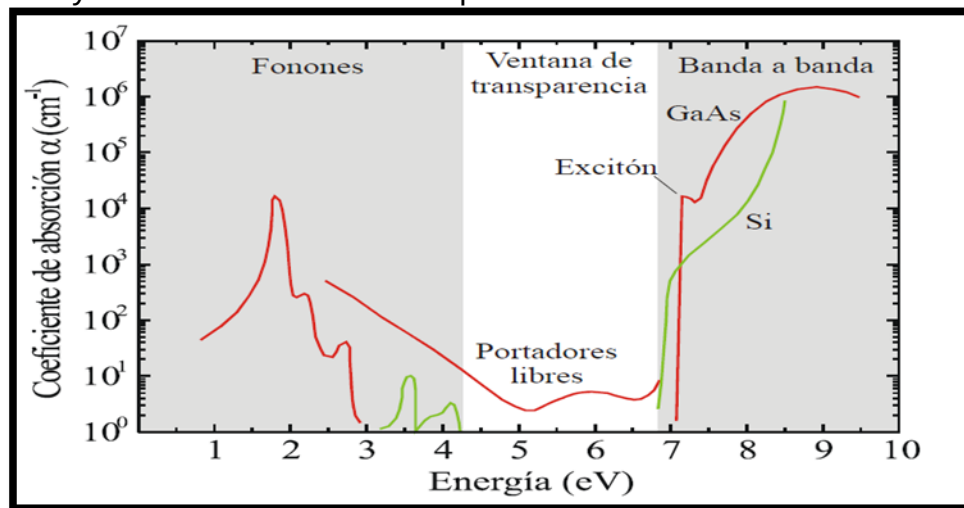
$$A_w = -\log T_w = (e_w)(bc) \text{ Ley de Beer-Lambert}$$

Ec. 1.2

Donde c es la contracción química de los enlaces químicos responsables de la radiación infrarroja, b es el espesor de la muestra, y e_w es la dependencia de la frecuencia de absorción, una proporcionalidad constante que puede ser experimentalmente determinada a cada w midiendo la absorbancia de las

muestras con valores conocidos de **bc**. Como una aproximación de primer orden la *ley Beer-Lambert* provee un fundamento simple para la cuantificación de espectros FTIR. Por esta razón es fácil obtener resultados cuantitativos si se colectan un espectro de absorbancia, contrario a un espectro de reflectancia. Anterior a la introducción de los espectrofotómetros FTIR, espectros infrarrojos fueron usualmente publicados en el formato de transmitancia, ya que la meta del experimento era obtener información cualitativa. Con el creciente uso de la tecnología FTIR, se buscan más a menudo resultados cuantitativos. Sin embargo el espectro de transmitancia provee mejor contraste entre intensidades de enlaces fuertes y débiles por que los rangos de transmitancia van desde 0 a 100%T. Mientras que los rangos de absorbencia van desde infinito hasta cero. El analista debe estar prevenido de que la misma muestras dará diferentes perfiles para el espectro IR, el cual es lineal en número de onda, y la gráfica IR, la cual es lineal a la longitud de onda. Aparecerá como si algún enlace IR ha sido contraído o expandido.

Grafica 2.1 Coeficiente de absorción medido para silicio y arseniuro de galio intrínsecos y con distribución debido a portadores libres.



Fuente: [Albella 03]

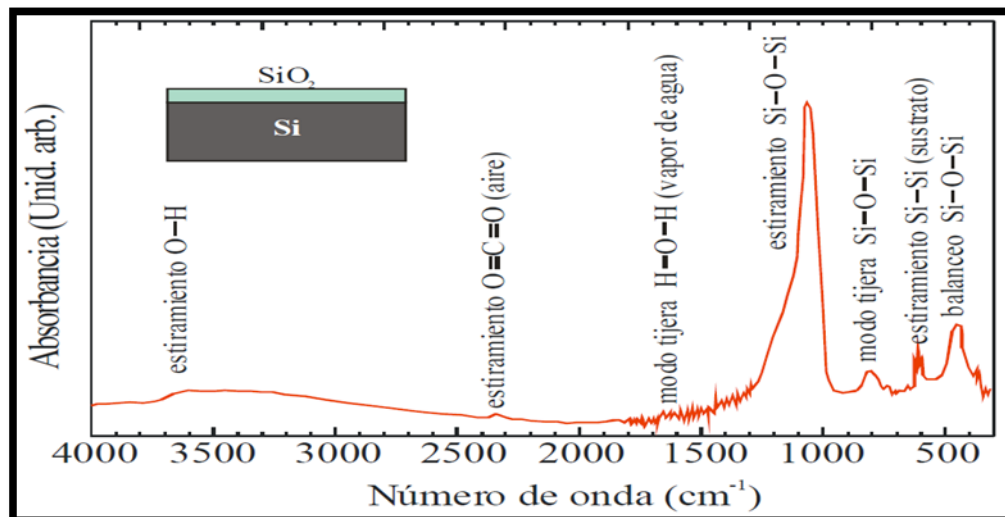
Por otra parte, un espectro de absorción es calculado mediante la razón algorítmica entre el espectro de la muestra y el espectro de fondo. La muestra mide la intensidad de la luz infrarroja que llega al detector con una muestra colocada en el camino de la luz infrarroja codificada. El espectro de fondo mide la intensidad de la luz IR que llega al detector sin ningún tipo de muestra el cual se utiliza como punto de referencia para determinar la absorción de una muestra dentro del compartimiento donde está posicionada la muestra. En películas delgadas este espectro de fondo puede ser el sustrato [33]. A demás, en un espectro de absorción o de reflectividad óptica se obtiene información sobre las

transiciones electrónicas y vibracionales (en infrarrojo), el borde de absorción o banda de energía prohibida de energía (gap) de materiales aislantes y semiconductores, y sobre los niveles electrónicos y la concentración de impurezas, dopantes o excitantes [Albella 06].

La grafica 2.1 se muestra el coeficiente de absorción de dos semiconductores intrínsecos: el silicio y el arseniuro de galio. Para energías de la luz en la zona infrarroja la absorción de un semiconductor intrínseco se debe fundamentalmente a las vibraciones de la red o fonones. Para energías por encima del borde de absorción la absorción se debe a la excitación de electrones ligados de la banda de valencia a la banda de conducción. Para energías intermedias no puede haber absorción y se tiene una ventana de transparencia. En un semiconductor dopado las excitaciones de los portadores libres producen absorción por debajo del borde de absorción, como se indica en la gráfica 2.1. En los semiconductores de banda de energía prohibida directa como el GaAs, el coeficiente de absorción sube rápidamente por encima del borde de absorción y presenta bandas de excitación, en contraste con la subida suave de los semiconductores indirectos como el Si [Albella 06].

En la gráfica 2.2 se muestra el espectro de absorción infrarroja de una capa de silicio depositada sobre un sustrato de silicio. Aparecen bandas debidas a las vibraciones silicio-silicio y silicio-oxígeno junto con bandas debidas a las moléculas o radicales presentes en el óxido [Albella 06].

Grafica 2.2 Espectro de absorción infrarroja de una capa de óxido de silicón depositado sobre un sustrato de silicio.



Fuente: [Albella 03]

2.6. ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético, cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800 nm (energía comprendida entre las 286 y 36 kcal mol⁻¹), y su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia. En algunos casos, los efectos y la detección pueden llegar al IR cercano (800-900 nm). En la espectroscopia UV-Vis, una especie química (en general una molécula, aunque puede tratarse de una especie monoatómica, un ion o un complejo) absorbe UV-Vis, y la energía adquirida por el sistema causa la transición de un electrón de un estado basal o fundamental (EF) a uno excitado (EE). En los espectros UV-Vis, se observa una señal debida a cada transición electrónica del EF al EE. Los átomos dan líneas agudas, mientras que las moléculas poliatómicas dan señales en forma de bandas puesto que la absorción de luz involucra también energía suficiente para causar cambios en energía vibracional y rotacional de cada uno de sus estados electrónicos en el EE, tal como ocurre cuando se irradia al EF con luz infrarroja. En este caso, se originan líneas de absorción de diferentes intensidades que no se resuelven, con la aparición de un continuo o banda. Para una sustancia determinada, la longitud de onda a la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se conoce como λ_{max} .

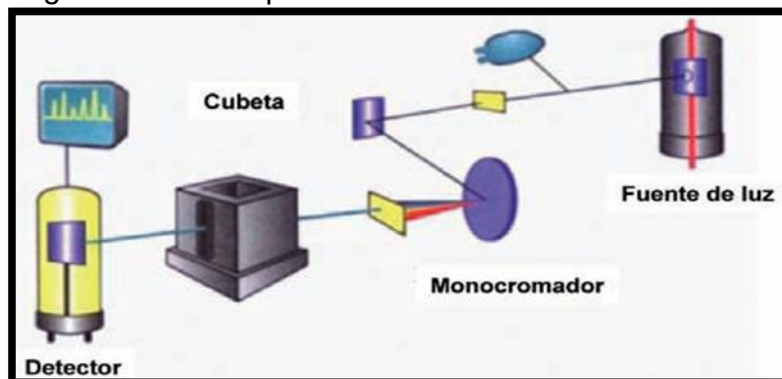
La señal espectral permite, por un lado, identificar algunos grupos funcionales presentes en las moléculas y, por el otro, estimar la concentración de una sustancia. La espectrometría es la técnica espectroscópica usada para evaluar la concentración de una especie y utiliza un instrumento llamado espectrómetro. En el caso de la espectrometría que utiliza fotones (UV-Vis, IR), se suele hablar de espectrofotometría. Para la medición de la intensidad de absorción se usan espectrofotómetros en los cuales se puede medir la absorbancia o la transmitancia, como veremos después [34].

2.6.1. EL ESPECTROFOTÓMETRO

El instrumento usado en la espectrofotometría ultravioleta-visible se denomina espectrofotómetro UV-Vis, y permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto con una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. Se mide la transmitancia de la muestra que se expresa habitualmente como porcentaje (%T), o bien la absorbancia (A). El equipo se compone generalmente de una fuente de luz (por lo general una lámpara incandescente (de tungsteno) para las longitudes de onda en el rango visible, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta, un soporte para la muestra, una red de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD (Siglas en inglés de charge-coupled device). Los fotodiodos

se usan con monocromadores que filtran la luz, de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Un espectrofotómetro puede ser de haz simple o de doble haz. En un instrumento de un solo haz toda la luz pasa a través de la celda de la muestra. La intensidad incidente I_0 se mide análogamente en ausencia de la muestra. En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se usa como referencia, y el otro pasa a través de la muestra. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores (fotodiodos) y se puede medir simultáneamente tanto el haz de referencia como el de la muestra. En otros instrumentos, los dos haces pasan a través de un bloqueador que impide el paso de uno de los haces. El detector alterna entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia. Las muestras se colocan en una celda transparente (cubeta), que suelen ser rectangulares con un ancho interior de 1 cm ($l = 1$ en la ecuación de la ley de Lambert – Beer). Las mejores cubetas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico. El cristal, el vidrio y la mayoría de los plásticos absorben en el UV, lo que limita su utilidad a las longitudes de onda en el visible [Litter 09].

Figura 2.11 Diagrama de un espectrofotómetro UV-Vis.



Fuente: [Litter 09]

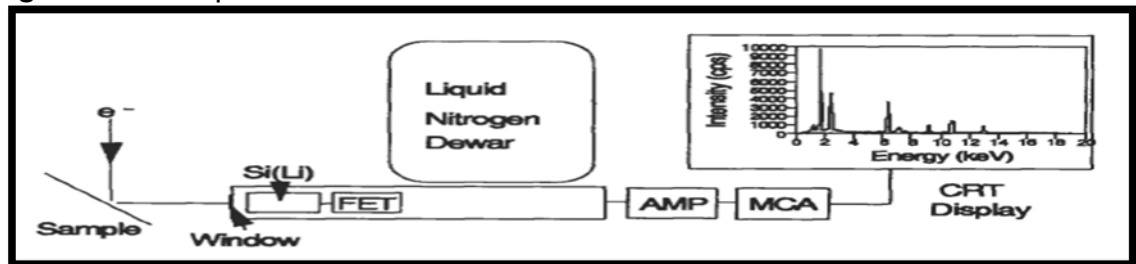
2.7. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSA DE RAYOS X

Conocida como EDS de las siglas en ingles de Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy. Con este sistema se puede detectar rayos x de todos los elementos en la tabla periódica por encima del Berilio (numero atómico 4) si están presentes en suficiente cantidad. Se basa en la detección de la radiación X emitida por el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. La energía de estos electrones es del orden de las decenas de keV que generan transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente $1\mu\text{m}^3$. Las transiciones involucran los niveles atómicos más internos y producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos

de cada tipo de átomo y en la mayoría de los casos permiten identificarlos inequívocamente.

Esta técnica ha sido ampliamente usada para el análisis y control de calidad de los productos de muchas industrias tales como computadores, semiconductores, metales, cemento, polímeros, en la medicina para el análisis de sangre, tejidos, órganos y huesos; en control de polución, la arqueología, la oceanografía y otros campos de ciencia aplicada [Gomez 05]

Figura 2.12 Esquema del sistema EDS



Fuente: Encyclopedia of Materials Characterization: Series surfaces, interfaces and thin films, p. 123.

REFERENCIAS

Ahn S.H., Lee J.H., Kim J.G. y Han J.G. Surface and Coatings Technology. En: Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects. 177 –178 (2004), p. 638–644.

Albella J. M. Láminas Delgadas Y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. Colección Biblioteca De Ciencias. Madrid: Editorial CSIC, Agosto 2006. Cap. 19, p. 502-506.

Amaral M. M., Raele M. P., Caly J. P., Samad R. E., Vieira J. R. y Freitas A. Z. Roughness Measurement Methodology according to DIN 4768 Using Optical Coherence Tomography (OCT).São Paulo. Junio, 2009.

Amaral R. y Ho Chong L. Surface Roughness. December 2, 2002.

Astakhov V. P. Surface Integrity – Definition and Importance in Functional Performance. Department of Mechanical Engineering, Michigan State University. Noviembre, 2010.

Bykov Yu. A., Karpukhin S. D., Panfilov Yu. V., Boichenko M. K., Cheptsov V. O. and Osipov A. V. Metal Science and Heat Treatment. En: Measurement of the Hardness of Thin Films. Volumen 45, Numeros 9-10. p.396-399.

Blanchard C. R. The Chemical Educator. En: Atomic Force Microscopy. Volumen 1, N° 5. Springer- Verlag New york, inc. Southwest Research Institute. San Antonio. 1996.

Brubaker G. y Beverley P. Corrosion Chemistry. ACS Symposium Series 89. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1979, p. 235-259; 321-349.

Brundle C. R., Evans C. A. y Wilson S. Encyclopedia of Materials Characterization: Series surfaces, interfaces and thin films. Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1992, p. 700-701.

Caicedo Angulo J. C. Multicapas Nanoestructuradas de $[\text{CrN}/\text{AlN}]_n$ Obtenidas Mediante la Técnica PVD Magnetron Sputtering Reactivo para Posible Aplicación en la Industria del Plástico. Univerisdad del Valle, 2009.

De La Roche YEPES, Jhonattan. Influencia del espesor de la intercapa en las propiedades del nitruro de titanio producido por magnetrons puttering DC, p. 24.

Denny A. J. Principles And Prevention Of Corrosion. Segunda Edición. New Jersey: Prentice Hall, 1992, p. 1-112.

Evans U. R. The Corrosion And Oxidation Of Metals: Scientific principles and practical applications. Londres: Edward Arnold (Publishers). 1960, p 12-58; 333-341

Fontana M. G. Corrosion Engineering. Boston: McGraw Hill, 1967, p. 1-11; 224-236.

Gómez Botero M. A. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. 2005, p. 1-61. Tesis Doctoral (Física). Universidad de Barcelona. Departamento de óptica aplicada.

Hinojosa M Rivera. y Reyes Melo M. E. Ingeniería. En: La rugosidad de las superficies: Topometría. Vol. IV, No. 11. México. Abril-Junio 2001, p. 27-33.

Holmberg Kenneth y Matthews Allan. Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering. Segundo Edición. Amsterdam: Elsevier B.V. 2009.

Korb L. J., Olson D. L. y Rockwell International. ASM Handbook Corrosion. Third Volume. Colorado: ASM International Handbook Committee, 1987.

Litter M.I., Armienta M.A., Farías S.S. IBEROARSEN. En: Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. Argentina, Octubre 2009.

Mathew Mate C. Mesoscopic Physics And Nanotechnology. Tribology on the small scale: A bottom up approach to friction, lubrication, and wear. Oxford University. 2008.

Norm: ASTM F-746-81:1999. Standard Test Method For Pitting Or Crevice Corrosion Of Metallic Surgical Implant Materials. West Conshohocken: Copyright ASTM International. 2009, p. 1-4.

Oliver W.C. y Pharr G.M..Journal Of Materials Research. En: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Volumen 7, numero 6. Junio 1992, p. 1564-1580.

Patzelt S., Horn F. y Goch G. XVIII IMEKO WORLD CONGRESS: Metrology for a Sustainable Development. En: Fast integral optical roughness measurement of specular reflecting surfaces in the nanometer range. September, 17 – 22, 2006, Rio de Janeiro, Brazil.

Reséndiz González M. C. y J. Castrellón-Urbe. Microscopio de Fuerza Atómica. Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica. Zacatecas, Marzo 17-18, 2005.

Robert G., Scully J. R., Shoesmith D. W. y Buchheit R. G. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. New York: Marcel Dekker Inc., 2003, p. 125-149.

Sherman Hsu C.P. Separation Sciences Research and Product Development Mallinckrodt. En: Infrared Spectroscopy. Mallinckrodt, Inc. Mallinckrodt Baker Division. Capitulo 15, p. 274-283.

Uhlig H. H. y Revie Winston R. Corrosion And Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering. 1985, p.1-24; 297-305.

A. Vilalta-Clemente. Guia: Principles of Atomic principles Force Microscopy (AFM). Basada en las lecturas de Nikos Frangis. Aristotle University. 2008.

Zulima Vivas Ribero. Estudio de las propiedades al desgaste de películas delgadas de Ti. Cali, 2006. Trabajo de grado (Ingeniería de Mecánica). Universidad Auntonman de Occidente. Departamento de Energetica y Mecanica.

Wilson Steven R. Scientia et Technica Ano XV, No 43. En: Películas delgadas de Nitruro de Boro. Diciembre 2009, p. 216-221.

3. ESTADO DEL ARTE

3.1. NITRURO DE ALUMINIO

Por sus propiedades físicas y químicas, el nitruro de aluminio (AlN), es un material muy versátil utilizado en una gran variedad de aplicaciones, básicamente en el área de la electrónica y optoelectrónica. Estructuralmente cristaliza en el sistema hexagonal con una estructura de tipo wurtzita caracterizada por sus constantes de red $a=3.11\text{\AA}$ y $c=4.97\text{\AA}$ en planos (100), (002), (101) y (102) que además es estable a temperatura y presión ambiente [Ansart *et al* 95]. Sin embargo, también se puede presentar en estructuras cúbicas de tipo zinc-blenda con un parámetro de red de $a=4.09\text{\AA}$ en los planos (111) y (200) [Edgar 95]. Sus enlaces son de tipo covalentes [Ponte-Roa 08]. Es considerado como un semiconductor del grupo III-V [Vurghaftman *et al* 01] con la energía de banda más ancha [Riascosel *al* 09] ($E_g = 6.2$ eV a temperatura ambiente) entre todos los semiconductores, lo que le confiere propiedades luminiscentes. Esta luminiscencia se caracteriza por exhibir un espectro de emisión con una banda dominante centrada aproximadamente a 400nm, dicha emisión es atribuida a una recombinación de procesos relacionados con los dominios de oxígeno en la red de AlN, ya que esta propiedad se pueden modificar con la presencia de impurezas de oxígeno [Gudovskikh *et al* 04]. Además, la sensibilidad espectral del AlN dopado con oxígeno es muy similar a la de la piel humana, por tal motivo este material se puede utilizar exitosamente como dosímetro en el rango UV [Gudovskikh *et al* 04].

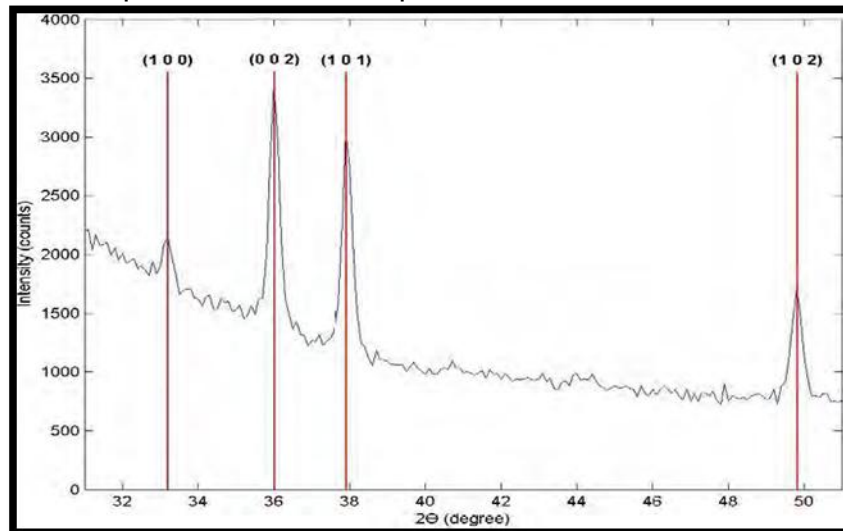
Por otra parte, este tipo de material presenta una dureza elevada (19.6 GP), una razón de Poisson de 0.24, un módulo de Young de 330GPa, su densidad es de unos 3260kg/m^3 , la temperatura de fusión es muy alta (2400°C), al igual que su velocidad acústica (5760 m/s) [Chaudhur *et al* 06][Jang *et al* 06]. De igual forma, presenta una alta conductividad térmica (260W/(m.K)), elevado voltaje de interrupción (15 kV/mm), alta resistividad ($1014\Omega\cdot\text{cm}$), y un buen coeficiente de expansión térmica [Ponte-Roa 08]. Este material es estable a muy altas temperaturas en atmosferas inertes, pero en aire, la oxidación superficial ocurre por encima de 700°C , a temperaturas mayores, una capa de óxido de aluminio protege el material hasta una temperatura de 1370°C , en la cual la oxidación del

material ocurriría [Ponte-Roa 08]. Igualmente, este material mantiene sus propiedades a temperaturas superiores a 1000°C [Prinz et al 06]. Como película policristalina orientada en el eje c, el AlN se puede implementar como componente en sensores ópticos en el rango de ultra violeta (UV), así como en dispositivos óptico-acústicos [Chaudhur et al 06][Spina et al 05]. Estas interesantes y reproducibles propiedades convierten al AlN en un producto comercialmente viable.

Las investigaciones realizadas por Spina y colaboradores [Spina et al 05], sugieren que el AlN es candidato para ser usado como un esparcidor de calor en procesos de integración de Si debido a sus buenas propiedades dieléctricas y térmicas. Dos años más tarde, la aplicación de películas de AlN como esparcidores de calor fue examinada en NPN-BJT (Transistores Bipolares) en una variedad de configuraciones por el mismo grupo de investigación mencionado anteriormente.

El nitruro de aluminio AlN es un material que presenta muy buenas propiedades mecánicas y piezoeléctricas. Es ampliamente usado en resonadores de micro-maquinados RF MEMS (Sistemas Micro Electromecánicos) y dispositivos de filtro debido a su alta resistividad y coeficiente de piezoelectricidad, el cual es el más amplio entre los materiales nitrados y también pueden ser modelados usando técnicas fotolitográficas convencionales. Ya que el comportamiento del resonador depende grandemente de la estructura del material, el rendimiento del resonador AlN ha sido potencialmente aplicado en filtros sintonizables basados en MEMS y osciladores para aplicaciones inalámbricas [Sepulveda et al 06].

Grafica 3.1 XRD a películas de AlN depositadas sobre silicio <111>



Fuente: [Ponte-Roa 08]

S. A Aponte-Roa [Ponte-Roa 08] en la caracterización estructural de este tipo de material recubrimiento depositado sobre silicio, zafiro (c-cut) y vidrio, se concluyó que las películas de AlN pueden crecer en diferentes tipos de sustratos, sin embargo los recubrimientos no presentaron orientación preferencial en lo que corresponde al análisis estructural de las muestras, lo cual, de algún modo dificulta el análisis de este tipo de material debido a que el comportamiento en cada dirección, es muy diferente. En la gráfica 3.1 se observa las características cristalinas obtenidas a través de difracción de rayos x (XRD según sus siglas al inglés) bajo haz rasante, donde las reflexiones en $2\theta = 33.2^\circ$, 36° , 37.8° y 49.8° corresponden a los planos (100), (002), (101) y (102), tal difractograma pertenece a una estructura hexagonal tipo wurzita [Mendez et al 08]. Por otro lado, según H. Riascos y su equipo de trabajo [Riascos et al 09], el fenómeno de la orientación no preferente se puede atribuir a la presencia de oxígeno pues esta puede inducir un crecimiento amorfo de la película delgada al formarse capas de óxido de aluminio y se pretendería cambiar las concentraciones de Nitrógeno como ambiente de crecimiento y la temperatura del sustrato, pues el oxígeno compite con el nitrógeno en términos energéticos para enlazarse al aluminio durante el proceso de depósito.

L. La Spina y sus colaboradores [Spina et al], determinaron que al caracterizar estructuralmente (mediante difracción de rayos X) el Al-N depositado a través del proceso PVD bajo determinadas condiciones, se presentan dos clases de granos, uno con los ejes-c perpendiculares a la superficie del sustrato y otra con ejes-c *tilted* y además se concluyó que la calidad del recubrimiento dependen de la clase de sustrato a trabajar, se espera una mejor calidad cuando se trabajó con Si desnudo que con Si oxidado.

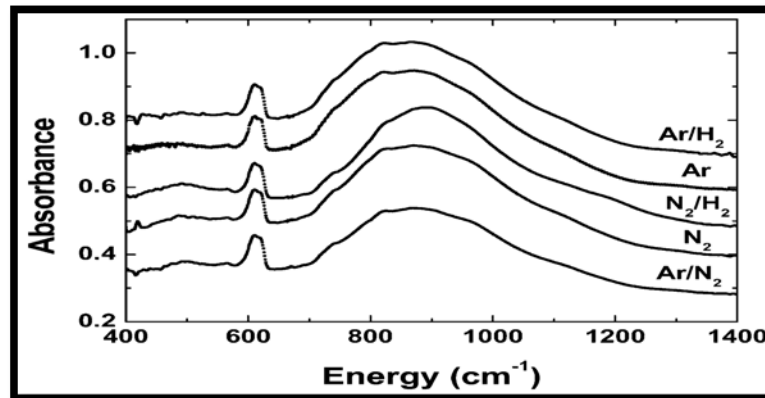
3.2. NITRURO DE SILICIO

Es un excelente recubrimiento a causa de su transparencia superior a la región UV, sus propiedades dieléctricas y su alta dureza estimada a través del cálculo usando dinámica molecular dando como resultado 50.3 GPa para películas cristalinas $\alpha - Si_3N_4$ y 31.5 GPa para películas amorfas $\alpha - Si_3N_4$ [Walsh et al 03], gracias a esto, han sido objeto de extenso estudio [Lucovsky et al 99][Lombardo et al 04] debido a su aplicación en la microelectrónica como portales dieléctricos en transistores de películas delgadas [Yin et al 91] o en circuitos integrados metal-óxido-semiconductor [Vila et al 02]. Generalmente estas películas se preparan por técnicas CVD y contiene una alta cantidad de Hidrógeno, la cual puede ocasionar la degradación de las películas en los pasos subsecuentes que involucran elevadas temperaturas [Vila et al 04]. Por lo tanto la Pulverización Catódica es una técnica interesante de fabricación de estas películas para todas las aplicaciones de los nitruros de silicio donde se esperan procesos de bajas temperaturas, se

requieren bajos contenidos de Hidrogeno, o donde la estequiometria de las películas debería ser controlada [Vössen et al 78].

Los análisis FTIR este material realizado por M. Vila y su equipo [Vila et al 02], con el objetivo de estudiar la presencia o ausencia de dióxido de silicio en las películas y la cantidad de enlaces Si-N presentes en la muestra. La grafica 3.2 muestra los IR de absorción de cinco muestras de Si_3N_4 depositadas por pulverización catódica reactiva r.f asistida con campos magnéticos, donde los picos 600cm^{-1} corresponden al substrato Si, y no presentan un característica de absorción de banda a 1040cm^{-1} lo que provoca que no haya suficiente cantidad de dióxido de silicio, adicionalmente la forma de la banda que aparece en la región $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ es característica de una estructura amorfa de Si_3N_4 .

Grafica 3.2 Espectro de absorbencia infrarroja de películas Si_3N_4 preparadas con diferentes gases de pulverización.



Fuente: [Vila et al 02]

Por otra parte, estudios realizados por M., Vila y su equipo a cerca de las propiedades mecánicas de películas de S-N pulverizas a través de pulverización catódica asistida por campos magnéticos, demostraron que a la temperatura de cuarto y usando un blanco de Si bajo pulverización reactiva, las películas crecen con una estequiometria muy cerca a Si_3N_4 con pequeñas cantidades de oxígeno provenientes de los residuos dejados durante el proceso de vacío, sin embargo la dureza y el módulo de Young exhiben una relación inversa con el contenido de oxígeno en la composición de la capa, ya que esta se incrementa cuando decrece el contenido de oxígeno. El módulo de Young se encontró en el rango 118-200GPa. Además, la dureza y el módulo de elasticidad de la película depositada se podrían predecir sobre la base de un modelo que asume una serie de acoplamientos de los componentes elásticos que corresponde a los enlaces de Si-O y enlaces Si-N presentes en la muestra. Este modelo dispone de dos límites para la dureza y el módulo de Young correspondiente al óxido de silicio puro y al nitruro de silicio amorfo. La validez de este modelo fue demostrado por el

comportamiento lineal observado de los cumplimientos elásticos y la dureza inversa con respecto al contenido de oxígeno en las muestras. Esto también permite una predicción de la dureza y los valores de módulo de Young de las películas de nitruro de silicio amorfo libres de oxígeno por extrapolación lineal.

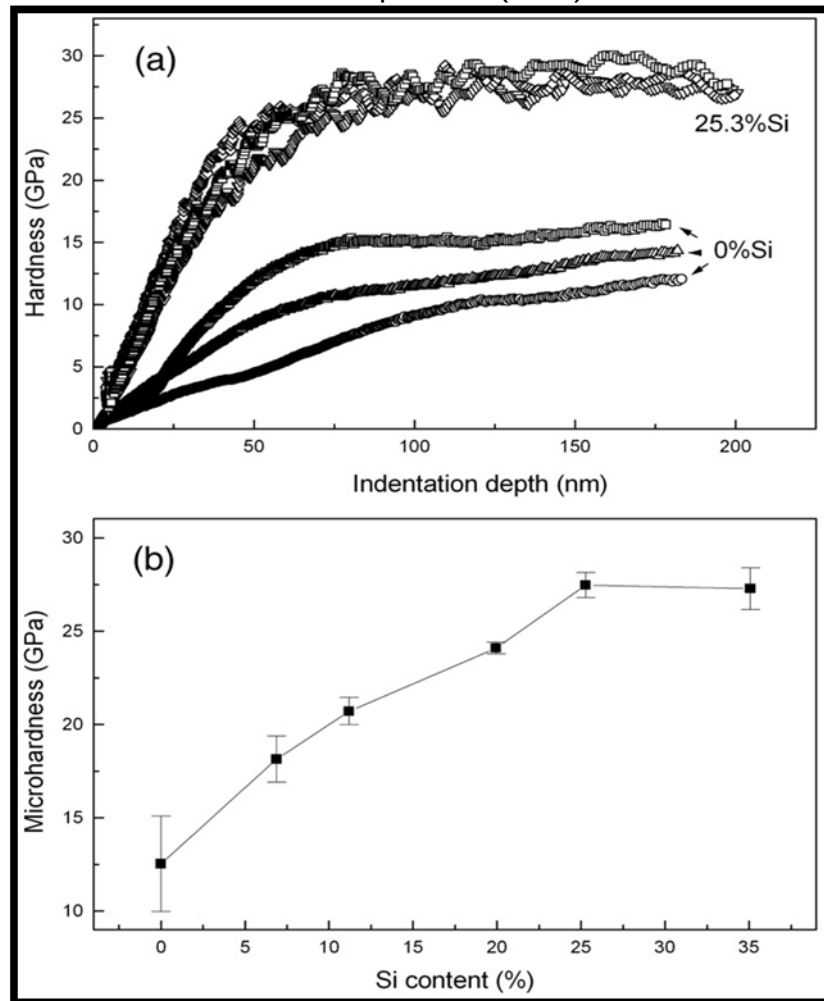
3.3. NANOCOMPUESTO Al-Si-N

El diseño general principal para la preparación de los compuestos Al-Si-N está basado en la formación de un nano compuesto debido a su auto-organización en la fase de segregación en sistemas cuasi-binarios fuertemente inmiscibles, tales como los nitruros metálicos de transición “duros” en combinación con un Nitruro covalente, tal como Si_3N_4 o BN los cual ha sido exitosamente estudiados [Sheng 10]. Como todos estos nanocompuestos son metálicos, es de interés elucidar la posibilidad de la formación de nanocompuestos duros o superduros que consisten de dos nitruros covalentes inmiscibles.

El AlN y el Si_3N_4 tiene una estructura cristalina hexagonal estable y un módulo de Young similar [Holleck et al 86]. Debido a que ambos son aislantes con espacio de banda relativamente grande ($\leq 5.5 \text{ eV}$ para el Si_3N_4 [Bekalda et al 00]), los nanocompuestos que consisten de estos nitruros deberían ser también transparentes lo cual los haría candidatos para aplicaciones en dispositivos ópticos y opto electrónicos. Las películas delgadas de SiN_x y AlN fueron investigadas como recubrimientos ópticos por muchos investigadores (ej. [Federica et al 08] y [Dimitrova et al 98] respectivamente). También la deposición de películas delgadas del sistema ternario ha sido estudiada por varios grupos, sin embargo, los resultados han mostrado cierta discrepancia, algunos autores reportaron la formación de $\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ en solución sólida [Pélisson et al 10][Musil et al 08][Liu et al 09][Kasu et al 01], mientras que otros autores obtuvieron una mezcla de AlN y Si_3N_4 [Zirinsky et al 78][Mazel et al 97]. Pelisson y su equipo [Pélisson et al 10], determinaron que la incorporación de Si es sustitucional en la estructura cristalina del AlN hasta una solubilidad límite, más allá de la cual las películas nanocompuestas se formarían con una dureza máxima de alrededor de 30 GPa cuando estos dos componentes son apropiadamente inter-estructurados, se pueden obtener películas que poseen al mismo tiempo elevada dureza y transparencia óptica, además, encontraron que las películas son cristalinas con el AlN de estructura hexagonal de 12-16 at.% de Si. El cambio observado de los picos de difracción de rayos X indica una incorporación sustitucional de Silicio en la red h-AlN hacia una solubilidad límite de 6 at. % del Si. Tras un nuevo aumento en el contenido de Si, se formaron nanocompuestos de nc- $\text{Al}_{0.44}\text{Si}_{0.06}\text{N}_{0.5}$ /a- SiN_x [Pélisson et al 10]. Musil y sus colaboradores, investigaron las propiedades de las películas pulverizadas con magnetrón $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)\text{N}$ [Musil et al 08], mostrándose que las películas con bajo contenido de Si ($\leq 10 \text{ at.}\%$) fueron poli cristalinas mientras que las que presentan un alto contenido de Si de $\geq 25 \text{ at.}\%$ fueron amorfas. Las

películas amorfas exhibieron una elevada dureza alrededor de 25GPa [Musil et al 08]. Hermann y sus colegas, estudiaron las películas AlN dopadas con Si crecidas a través de la técnica de haz epitaxial de moléculas asistidos por plasma (en ingles MBE) [Hermann et al 05]. Ellos reportaron el dopaje de Si en las películas de AlN crecidas bajo condiciones de N₂ enriquecido y la segregación de Si en la superficie bajo condiciones de crecimiento con Al enriquecido, el cual obviamente contradice el diagrama de equilibrio de fases para el sistema Al-Si-N [Rogl et al 92].

Grafica 3.3 Curvas de dureza de una película (Al,Si)N



Fuente: [Rogl et al 92]

Puesto que las condiciones de crecimiento no se especifican en el artículo, y en vista de que el hecho de que el haz molecular epitaxial opera muy lejos del equilibrio químico, estos resultados no pueden ser considerados como

representativos para el comportamiento del sistema Al-Si-N. Reciente, Liu y su grupo de trabajo [Rogl et al 92] prepararon películas nanocompuestas de Al-Si-N por medio de RF magnetron Sputtering balanceado encontrando un diferente desarrollo microestructural para las películas depositadas por magnetron Sputtering balanceado comparadas con las preparadas por magnetron Sputtering no balanceado. Una dureza máxima $\geq 25\text{GPa}$ ha sido obtenida con la transición del estado nanocristalino al amorfo, donde el contenido de Si se incrementó hasta 25at.%. Los átomos de Si sustituyeron al Al en AlN para un contenido de Si ≤ 8 at.% [Liu et al 09]. En estudios similares, Kasu y colaboradores [Rogl et al 92], encontraron que la formación de $\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ en solución sólida en un rango de composición de 0-12 at% [Kasu et al 01]. Sin embargo, muchos de los resultados de algunos artículos contradicen el diagrama de fase en equilibrio, porque la deposición fue realizada bajo condiciones no muy bien especificadas, pero en la mayoría de los casos se distancia del equilibrio. Por lo cual la interpretación de los resultados es un tanto difícil.

En el trabajo de Weitzer y colaboradores [Weitzer et al 90] y Hillert y Jonsson [Hillert et al 92], realizados bajo condiciones específicas, asegurando la estequiometría del Nitrógeno y las bajas impurezas, se obtuvo solo una mezcla de AlN de Si_3N_4 , pero no se encontró en el sistema ni una componente ternaria o solución sólida. Esto va de acuerdo con los primeros trabajos de Zirinsky y Irene en 1978 [Pélisson et al 10], quienes depositaron una mezcla de películas de AlN y Si_3N_4 por CVD térmico usando como gases precursores AlCl_3 y SiH_4 a una temperatura entre 600°C y 1100°C . También Mazel y sus investigadores [Musil et al 08], quienes depositaron películas delgadas por medio de bajas presiones de CVD de una mezcla de AlCl_3 , SiCl_3 y NH_3 diluidos por N_2 con el transportador del gas a una temperatura entre 1000 y 1320°C , se hayo que solo una mezcla de AlN cristalino y Si_3N_4 [Musil et al 08].

Para resumir brevemente, se puede llegar a la conclusión de que la solución sólida no existe en el sistema Al-Si-N si ha sido realizado bajo condiciones de suficiente presión de Nitrógeno y temperatura que asegura la formación de AlN y Si_3N_4 estequiométrico, los cuales son inmiscibles. El posible rol de las impurezas dejan un tema abierto gracias a la carencia de información suministrada en los artículos. Sin embargo, se debe tener presente que el Al y el Si tienen muy alta afinidad con el oxígeno. Por lo tanto, pocas impurezas de Oxígeno juegan un rol muy importante en estos sistemas. Los estudios teóricos del sistema Al-Si-N son muy limitados [Vila et al 02].

REFERENCIAS ESTADO DEL ARTE

Ansart F., Ganda H., Saporte R. y Traverse J. P. Thin Solid Films. En: Study of the oxidation of aluminium nitride coatings at high temperature. Volumen 260, numero 1. Mayo 1995, p. 38-46.

Bekalda R., Shibayanagi T., Naka M., y Amer J. Ceram. Soc. 83 (2000) 2449.

Chaudhuri J., Nyakiti L., Lee R.G., Gu Z., Edgar J. H. y Wen J.G. Mater Charac 58. 2006, p. 672-679.

Dimitrova V., Manova D., Paskova T., UzunovTz., Ivanov N. yDechev D. Vacuum 51 (1998) 161.

Edgar J. H. Crystal Research and Technology. En: Properties of Group III Nitrides. Volumen 30, numero 7.1995, p. 910.

Federica M. P., F. Francesco Rosa Di Mundoy Agnese M. Surface and Coatings Technology. Volumen 202, Tema 9.En: Silicon nitride and oxynitride films deposited from organosilicon plasmas: ToF–SIMS characterization with multivariate analysis. Febrero 2008, p. 1606-1614.

Gudovskikh A. S., Alvarez J., Kleider J. P., Afannashev V. P., Luchinin V. V.,Sazanov A. P. y Terukov E. I. Sensors Actuators A-Phys 113. 2004, p. 355-359.

Hermann M., Furtmayr F., Bergmaier A., Dollinger G., M. y Stutzmann M. Eickhoff. Applied Physics Letters 86.Highly Si-doped AlN grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. (2005).

Hillert M. y Johansson S., Calphad 16 (1992) 199.

Holleck H., J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 2661.

Jang K., Lee K., Kim J., Hwang S., Lee J., Dhungel S.K., Jung S. y Yi J. Mat SciSemiconProc 9. 2006, p. 1137-1141.

Kasu M., Taniyasu Y., and Kobayashi N. J. Appl. Phys. Lett. 40. En: Formation of solid solution of Al_{1-x}Si_xN (0<x<12%) ternary alloy. 2001.

Liu H., Tang W., Hui D., He L., y Lu F. Lu. Thin Solid Films. En: Characterization of (Al, Si)N films deposited by balanced magnetron sputtering. Beijing. 2009, p. 5988-5993.

Lombardo S., De Salvo B., Gerardi C. y Baron T. Microelectronic Engineering 72 (1-4). En: Silicon Nanocrystal Memories. Oxford. 2004, p. 388-394.

Lucovsky G., Wu Y., Niimi H., Misra V. y J. C. Phillips. American Vacuum Society. En: Bonding constraint-induced defect formation at Si-dielectric interfaces and internal interfaces in dual-layer gate dielectrics. Marzo 1999.

Mazel and Marti P., Henry F., Armas B., Bonnet R., y Loubradou M. Thin Solid Films, Volumen 304, Numero 1. En: Nanostructure and local chemical composition of AlN-Si₃N₄ layers grown by LPCVD. Julio 1997, p. 256-266.

Mendez M. G., Rodriguez S. M., de la Cruz Hernandez W. y Ramirez Vidaurri L. E. Ciencia UANL. Volumen IX, No 3. En: Caracterización de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) fabricadas por la técnica de erosión iónica. Septiembre 2008.

Musil J., Šašek M., Zeman P., Čerstvý R., Heřman D., Han J. y Šatava V. Surface and Coating Technology. En: Properties of magnetron sputtered Al-Si-N thin films with a low and high Si content. Czech Republic. 2008, p. 3485-3493.

Pélisson Schecker A., Hug H. J. y Patscheider J. Journal of Applied Physics. Volumen 108, Tema 2. En: Complex phase compositions in nanostructured coatings as evidenced by photoelectron spectroscopy: The case of Al-Si-N hard coatings. Febrero 2010.

Prinz G.M., Ladenburger A., Feneberg M., Schirra M., Thapa S.B., Bickermann M., Epelbaum B.M., Scholz F., Thonke K. y Sauer R. Super lattices Microst 40. 2006, p. 513-518

Ponte-Roa D. A. Characterization of aluminum nitride thin films for micro and nanomechanical resonators. Mayaguez, Puerto Rico, 2008. Tesis de Maestría (Ingeniería Eléctrica). Universidad de Puerto Rico.

Riascos H., Pérez J.A., Ospina R. y Tirado-Mejía L. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. En: Películas delgadas nanoestructuradas de nitruro de aluminio depositadas por ablación láser. 2009, p. 1065-1069.

Rogl P. y Schuster J.C., Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems, ASM International, Materials Park, OH, 1992, pp. 131-132.

Sepulveda N., Aslam D. y Sullivan J. Polycrystalline Diamond RF MEMS resonators with the highest quality factors. In 19th IEEE International conference on MEMS, 2006.

Shuhong Sheng. Investigations into Superhard Nitride- and Oxide-based Nanocomposites by Means of Combined ab initio DFT and Thermodynamic Calculations. 2010.

Spina L., Schellevis H., Nenadovic N., Milosavljevic S., Wien W., van Herwaarden A. y Nanver L. PVD aluminium nitride as heat-spreader in IC technology. In STW/SAFE, Veldhoven, 2005.

La Spina L., Nanver L. K., Schellevis H., Iborra E., Clement M. y Olivares J. Characterization of PVD Aluminum Nitride for Heat Spreading in RF IC's. Laboratory of Electronic Components, Technology & Materials (ECTM).

Vila M., Prieto C., Miranzo P., Osendi M. I. y Ramírez R. Surface and Coatings Technology. En: Characterization of Si_3N_4 Thin Films Prepared by r.f. Magnetron Sputtering. España. 2002, p. 67-71.

Vila M., Prieto C. y Ramirez R. Thin Solid Films. Volumen 459, Temas 1-2. En: Electrical behavior of silicon nitride sputtered thin films. Julio 2004, p. 195-199.

Vila M., Prieto C. y Ramirez R. Journal of Applied Physics. Volumen 94, numero 12. En: Mechanical properties of sputtered silicon nitride thin films. Diciembre 2003, p. 7868-7873.

Vössen J. L. y Kern W. Thin film processes. Academic, London. 1978.

Vurghaftman I., Meyer J. R. y Ram-Mohan L. R. J. Appl. Physics 89. 2001, p.5815-5875.

Walsh P., Omeltchenko A., Kalia R. K., Nakano A., Vashishta P. y Saini S. Applied Physics Letters. Volumen 82. Numero 1. En: Nanoindentation of silicon nitride: A multimillion-atom molecular dynamics study. Los Angeles. 2003, p. 118-120.

Weitzer F., Remschnig K., Schuster J. C. and Rogl P., J. Mater. Res. 5 (1990).

Yin Z. y Smith F. W. Journal of Non-Crystalline Solids. Volumen 137-138, Parte 2. En: Studies of the deposition of high quality N-rich amorphous silicon nitride films. New York. 1991, p. 879-882.

Zirinsky S. y Irene E. A.J. Electrochem. Soc., 125. En: Selective Studies of Chemical Vapor Deposited Aluminum Nitride Silicon Nitride Mixture Films. (1978).

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

En esta investigación se utilizó discos de $\frac{1}{2}$ " de diámetro y 0.196" de espesor de acero inoxidable como sustrato, pulidos mecánicamente con lijas de carburo de silicio (SiC) con tamaños de grano de 100 hasta 1200. Con el fin de obtener superficies especulares óptimas para el proceso de deposición, se dio paso al pulido con paños impregnados de pasta de alúmina con granulometría de 1μ . El proceso de limpieza (eliminar impurezas y grasas que provocan fallas en los procesos de adhesión) se llevó a cabo mediante ultrasonido, introduciendo la probeta en un *beaker* con acetona, que a su vez se encuentra sumergido en agua dentro del equipo durante 15 min, y por último se secaron manualmente para eliminar las impurezas y grasas superficiales.

4.2. SISTEMA DE DEPOSICIÓN

El proceso de deposición de las películas se llevó a cabo mediante la técnica de pulverización Magnetron Sputtering Reactivo DC con un equipo marca AJA ATC 1500 (*Imagen 4.1*) el cual pertenece al Laboratorio de Recubrimientos Duros Y Aplicaciones Industriales (RDAI) de la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Valle. El equipo cuenta con:

- Un sistema de vacío compuesto por una bomba mecánica marca Alcatel (RGA Vacuum) y dos bombas turbo molecular marca Varían, una bomba principal Turbo-V 250 (la cual durante el proceso de deposición trabaja a 37milKRPM) y otra Turbo-V 70 que sirve de apoyo para la RGA. Con estas bombas se logra obtener presiones hasta de 10^{-7} Torr.
- 3 cañones para blancos de 2 pulgadas de diámetro.
- 3 fuentes de potencia ADVANCED ENERGY MDX 500, dos DC y una RF (RF-5S RFPP), con valores máximos de hasta 400W.

- Fluxómetros con 4 canales con un rango de 0.1 a 100sccm marca MKS Instruments type 247.
- Tres magnetrones circulares de 5 centímetros de diámetro.
- Equipo de Voltaje Bias con un máximo voltaje de 1KW marca RfMi 100/300.
- Dos monitores un sistema de cronometraje y un medidor de la rata de espesor marca Sycon Instruments STM – 100/MF.
- Un controlador de presión marca VAT Adaptive Pressure Controller.
- Un censor de ultra alto vacio *Ion Gage* (en Torr) marca GP 301 Vacuum Gauge Controller Granville – Phillips.

Imagen 4.1. Sistema Magnetron Sputtering – RDAI



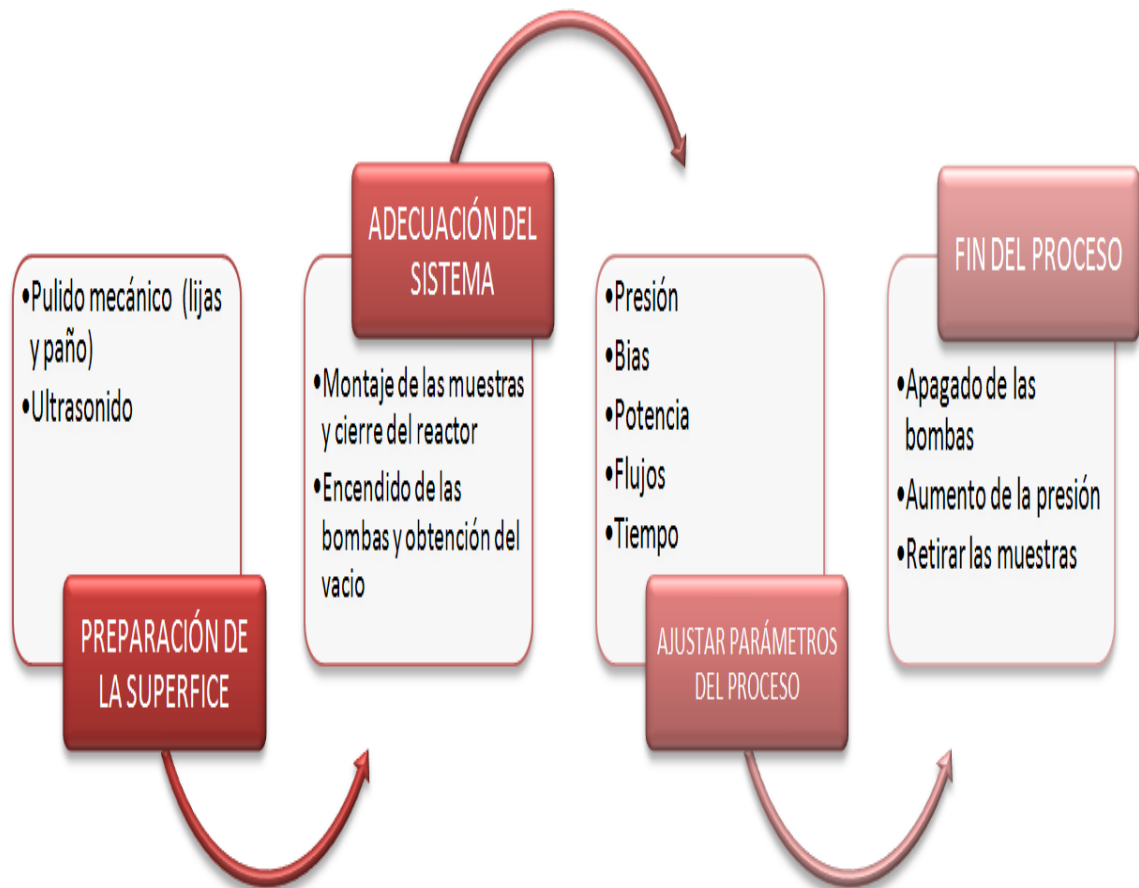
Antes de llevar a cabo el proceso de deposición se realizó una limpieza *in situ* pre-sputtering sobre las muestras para eliminar la capa de óxido pasivante aplicando un voltaje de polarización (Voltaje Bias) en relación con la potencia del blanco, lo que provoca que los iones positivos choquen contra el sustrato y de este modo

se remueve la capa de óxido que no fue eliminada o se produce posterior a la limpieza química, además, también se realiza la limpieza del blanco. Una vez termina el proceso de limpieza, se retiran los gases ya contaminados del sistema y se procede ajustar los parámetros del proceso de deposición que se ejecutó en dos etapas (ver tabla 4.2):

I Etapa: Se creció una película *intercapa* (*buffer layer* o *capa semilla*) de Al-Si, la cual se utiliza con el objetivo de tener una mejor adhesión substrato-recubrimiento, el proceso se llevó a cabo en una atmosfera sin N₂.

II Etapa: Posteriormente, se procedió a depositar la película delgada de Al-Si-N variando el voltaje de polarización “*Bias*” a -50V, -100V, -150V y -200V.

Figura 4.1 Diagrama del proceso



La figura 4.1 muestra un esquema de cómo se lleva a cabo el proceso en general y los parámetros utilizados para la limpieza, el crecimiento de la intercapa y del recubrimiento a caracterizar, están descritos en la tabla 4.2.

Tabla 4.1 Características del blanco.

Características Físicas				Características Químicas [%en peso] ± 0.00001				
Blanco	Tamaño	Peso [g]	Densidad [g/cm ³]	Ca	Cr	Cu	Fe	Na
Al-Si (30:70atm%)	2"Φ*1/8"t	15.16	98.5	0,002	0,004	0,004	0,009	0,003

Fuente: High Purity Chemicals Co., LTD. 1-28, Chiyoda 5-chome, Sakado, Saitama, 350-02 Japan.

Tabla 4.2 Condiciones del proceso.

		Limpieza <i>In Situ</i>	Capa semilla	Condiciones de Deposición
Potencia	<i>Blanco</i>	80 Watts	80 Watts	80 Watts
	<i>Substrato</i>	-100 V	-100 V	-100 V
Tiempo [min]		15	15	90
Flujo del gas [sccm]	<i>N₂</i>	--	0.15	0.15
	<i>Ar</i>	10	10	10
Presión [Torr]	<i>Base</i>	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
	<i>Trabajo</i>	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Corriente	<i>DC</i>	x	x	x
	<i>RF</i>			

Fuente: Bitácora del equipo Magnetron Sputtering. Laboratorio RDAI

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA

4.3.1. Microscopia electrónica de barrido SEM - Espectroscopia De Energía Dispersa De Rayos EDS

Imagen 4.2 Equipo SEM-EDS - Universidad del Valle



Fuente: [De La Roche 10]

Utilizando la técnica de Microscopia Óptica de Barrido se realizó la caracterización química y morfológica del recubrimiento. Los datos fueron tomados con un equipo SEM-EDS marca JEOL modelo JSM 6490 LV ubicado en la escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle. Las especificaciones del equipo se muestran en el Anexo 1.

4.3.2. Perfilometría

Las medidas de espesor y rugosidad se tomaron con un perfilómetro Ambios Technology, Inc. XP Stylus, que cuenta con sistema computarizado el cual brinda un perfil superficial de alta sensibilidad en medidas de rugosidad y áreas³. En la tabla 4.3 se expresan las variables tomadas en el proceso de medición. Las especificaciones de este equipo, que pertenece Laboratorio de Recubrimientos Duros Y Aplicaciones Industriales, se hallan en el anexo 1.

Imagen 4.3 Equipo XP StylusProfiler.

³Ambios Technology, Inc. XP Stylus User Manual



Tabla 4.3 Variables del ensayo de perfilometría

PRUEBA	Distancia [mm]	Velocidad [mm/seg]	Rango [μ]	Número de puntos
Rugosidad	0.4	0.05	10	30.000
Esfuerzos	0.2	0.05	10	30.000
Desgaste	0.4	0.05	10/100	30.000

Fuente: Bitácora del equipo XP Stylus Profiler. Laboratorio RDAI

4.3.3. Microscopia de fuerza atómica

Se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) con la finalidad de lograr determinar las características morfológicas del tamaño de grano y además como soporte a las medidas de rugosidad, pero esta vez a escala nanométrica. El área analizada por AFM fue de $3 \times 3 \mu\text{m}$ y $5 \times 5 \mu\text{m}$ en modo no-contacto. El tamaño del grano y la rugosidad se calculó mediante el software estadístico para imágenes SPIP®.

Imagen 4.4 Equipo de Microscopia de Fuerza Atomica.



Fuente: <http://www.asylumresearch.com/Products/Mfp3DSA/Mfp3DSA.shtml>

4.3.4. Nanoindentación

Por medio del equipo de Nanoindentación (Imagen 4.5) se llevó a cabo el análisis mecánico de dureza y el módulo de Young utilizando un indentador Berkovich de punta de diamante acoplado a una cabeza de Nanoindentación IBIS™ de Fischer–Cripps Labs y un marco de control de desplazamientos NANOVEA SERIES con una complianza de $0.00035 \mu\text{m}/\text{mN}$, se usó IBIS SOFTWARE para control de indentación; corrección y análisis de resultados, utilizando el método de Oliver y Pharr con indentaciones por debajo del 10% del espesor de recubrimiento⁴. El proceso de nanoindentación se lleva a cabo mediante dos etapas:

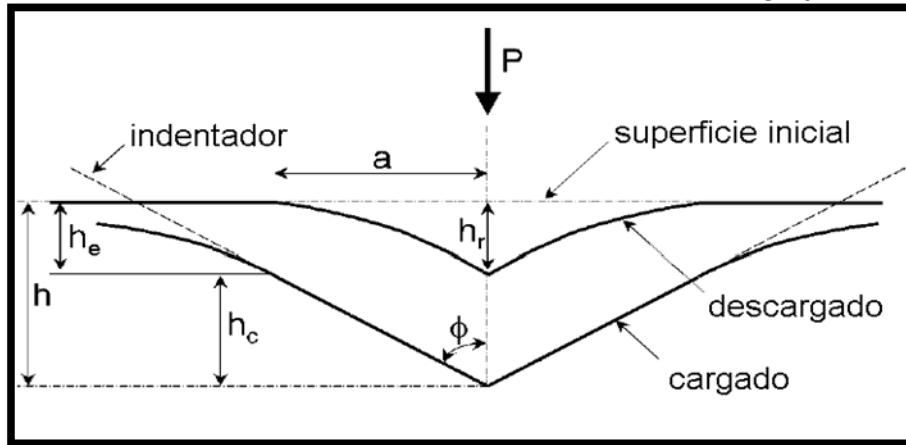
Proceso de carga: Al indentador se le programa para incrementar su carga P desde una carga inicial $P_{\text{inicial}} = 0 \text{ mN}$, en el punto de contacto con la superficie inicial, hasta una carga máxima, P_{max} , esto provoca un desplazamiento h del vértice de la indentación hasta h_{max} , Fig 4.2. Se produce además deformaciones fuera del área de contacto entre indentador-superficie de la muestra, donde el desplazamiento de la superficie en el perímetro de contacto es denotado por h_s [Figuerola 03].

Imagen 4.5 Equipo de Nanoindentación Microfotonics Nanovea.

⁴ A.C. Fischer-Cripps, The IBIS handbook of Nanoindentation.



Figura 4.2 Proceso de la indentación en el momento de la carga y descarga.



Fuente: <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/6726/1/Nanoindentacion%20en%20capas%20finas%20de%20ZrW.pdf>

Proceso de descarga: Cuando se llega al valor máximo P_{max} de la carga, preestablecido, el movimiento es revertido y el indentador se mueve hacia fuera. De los procesos anteriormente señalados es importante resaltar lo siguiente: **i)** El diámetro de la impresión de contacto de la superficie formada por indentadores no se recupera durante la descarga; solo se recupera la profundidad; **ii)** La indentación debe ser cargada y descargada en poco tiempo antes que el comportamiento del desplazamiento-carga llegue a ser perfectamente reversible; por decir una cantidad limitada de plasticidad algunas veces ocurre en cada una de las primeras cargas y descargas; **iii)** Los efectos de indentadores no rígidos sobre el comportamiento carga-desplazamiento pueden ser efectivamente considerados por la definición de un módulo reducido. Finalmente, Luego de adquirir los datos de la carga P y el desplazamiento h , tanto en la carga y en la descarga, analizamos la curvatura correspondiente a la descarga de P vs h , (ver Fig. 4.2). Este análisis proporciona un procedimiento físicamente justificable para

determinar la profundidad h_c que deberá ser usado de acuerdo con la forma del indentador para establecer el área proyectada de contacto A en P_{max} [Figuroa 03]. La teoría desarrollada para el cálculo de dureza mediante ensayos de nanoindentación supone que el material es idealmente elastoplástico y que se deforma alrededor del indentador [Jönsson 84].

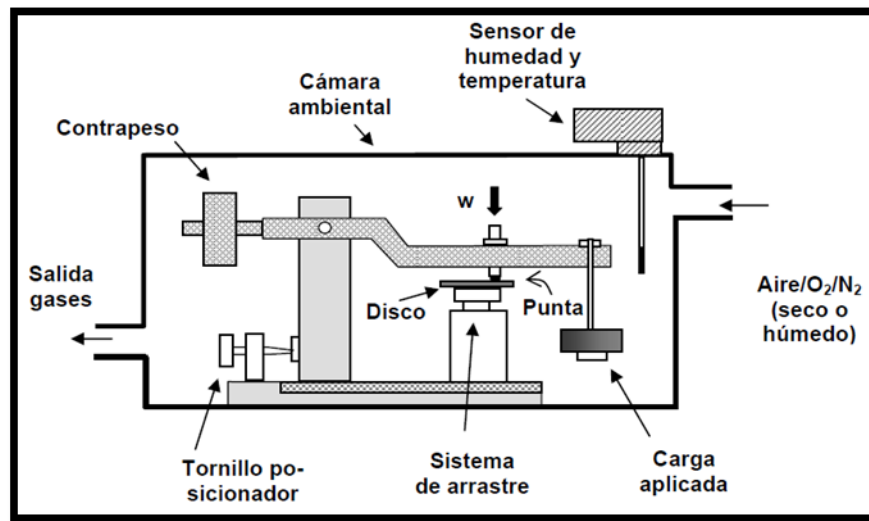
El laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales - RDAI cuenta con el equipo de nanoindentación marca Nanovea Technologies el cual tiene cuenta con las especificaciones nombradas en el Anexo 1.

4.3.5. Desarrollo de la Fricción con el Tiempo

Esta técnica se usa para determinar las propiedades tribológicas, la cual está basada en producir el deslizamiento a lo largo de una pista, aplicar una carga normal y medir la fuerza tangencial de fricción. En este equipo la muestra es plana y está sujeta a un porta-muestras que gira a velocidad constante. El contra-cuerpo o pin se sitúa dentro del porta pines perpendicularmente a la probeta de estudio. El ensayo, llamado “pin-on-disk”, tiene lugar sobre una pista de deslizamiento de forma circular, donde el pin permanece estacionario durante el ensayo mientras el plato porta-muestras gira; como consecuencia se forma una huella de desgaste sobre la muestra. Este pin puede presentar diámetros en un rango de 2 a 10mm. Durante el ensayo, la carga normal y la velocidad se mantienen constantes, mientras que la fuerza tangencial de fricción se mide constantemente con un sensor y se registra a lo largo del tiempo y de las múltiples vueltas [5]. En este sistema se registra la fuerza de fricción y, conocida la fuerza normal, se representa el coeficiente de fricción en función del tiempo. Así se muestra la evolución del coeficiente de fricción a lo largo de todo el ensayo. Durante el deslizamiento sin lubricación ocurren transiciones en los mecanismos de fricción y cambios en las condiciones de acoplamiento de las superficies.

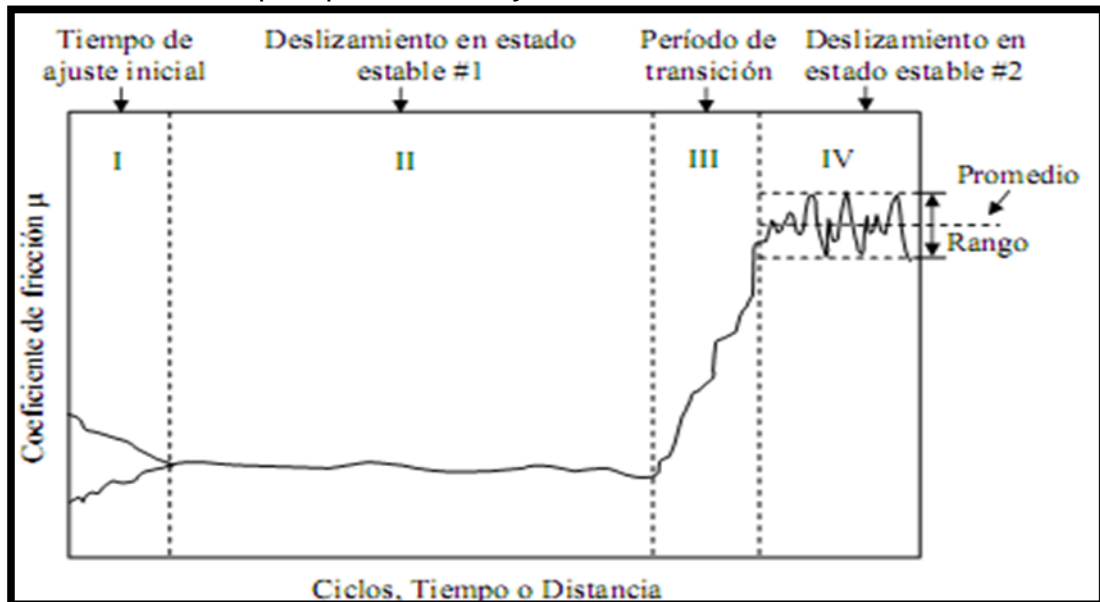
La grafica 4.1 muestra una curva típica obtenida en un ensayo de fricción. Durante un primer período llamado tiempo de ajuste inicial (I) el coeficiente de fricción puede variar ampliamente bien sea creciendo o bien disminuyendo. En este período pueden ocurrir distintos fenómenos como: las asperezas pueden ser deformadas o bien desgastadas por lo que las superficies se pueden acoplar mejor, las películas superficiales iniciales se desgasten (óxidos, contaminantes, etc.) o que se formen nuevas películas estables.

Figura 4.3 Esquema de la técnica “pin-on-disk”



Fuente: [Albella 03]

Grafica 4.1 Curva típica para un ensayo de fricción



Fuente: [Gomez 05]

Después del tiempo de ajuste inicial, generalmente breve, la fuerza de fricción se estabiliza (II). El valor medio de la fricción medida durante el período estable (II) se considera como el coeficiente de fricción del par ensayado. Dado que se trata de un ensayo de fricción de múltiples pasadas, el estado de la pista de deslizamiento en la muestra se puede degenerar y después de un largo período estable puede ocurrir un aumento abrupto de la fricción, en general catastrófico (III). Después de este cambio abrupto el coeficiente de fricción se puede volver a estabilizar (IV),

presentando fluctuaciones debido a las partículas de desgaste presentes en el par tribológico. El tiempo de ajuste inicial es crítico para una vida larga del par de fricción, un período de ajuste inicial incorrecto puede resultar en serios daños y fallo prematuro [Óliver 08].

Imagen 4.6 Tribómetro CSEM Instruments



4.3.5.1. Ensayo Tribológico

Para el ensayo de tribología se utilizó un tribómetro marca CSEM Instruments (Imagen 4.6), cuyas variables se describen en la tabla 4.4. Como primer paso se realiza la limpieza química de la muestra y de la bola de fricción utilizando el equipo de ultrasonido de la misma manera como se limpiaron las muestras antes del proceso de deposición. Después de la limpieza, la bola es montada en el porta-bolas dentro de un juego de roscas ajustadas de forma tal que no permiten su rotación el porta-bolas, sin embargo cada vez que se lleva a cabo una prueba se debe limpiar nuevamente la bola, ya que esta presentaran productos de desgaste al final de cada prueba que pueden contaminar y afectar la prueba posterior.

Tabla 4.4 Variables en el proceso tribológico

Radio [mm]	3.04
Velocidad Lineal [cm/s]	10.00
Carga [N]	1.00

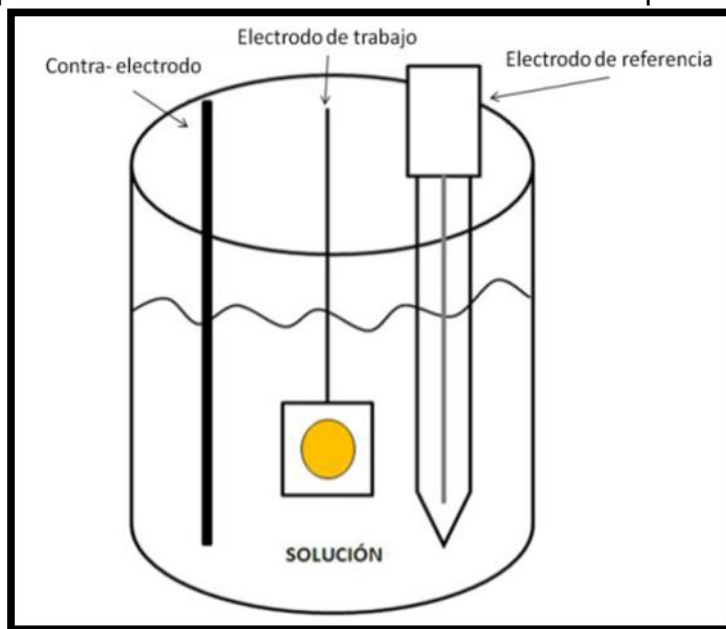
Tasa de Adquisición [Hz]	0.1
Bola	Acero
Limpieza	Ultrasonido: Alcohol Isopropílico
Temperatura [°C]	18.30
Atmosfera	Aire
Humedad [%]	60.00
Rango de trabajo [m]	100

Fuente: Bitácora del Tribómetro CSEM Instruments. Laboratorio RDAI

El laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales-RDAI cuenta con el tribómetro marca CSEM, en el Anexo1 se observan las especificaciones del sistema.

4.3.6. Potenciostato – Galvanostato

Figura 4.4 Esquema de la celda de corrosión utilizada en la prueba



Fuente: [De La Roche 10]

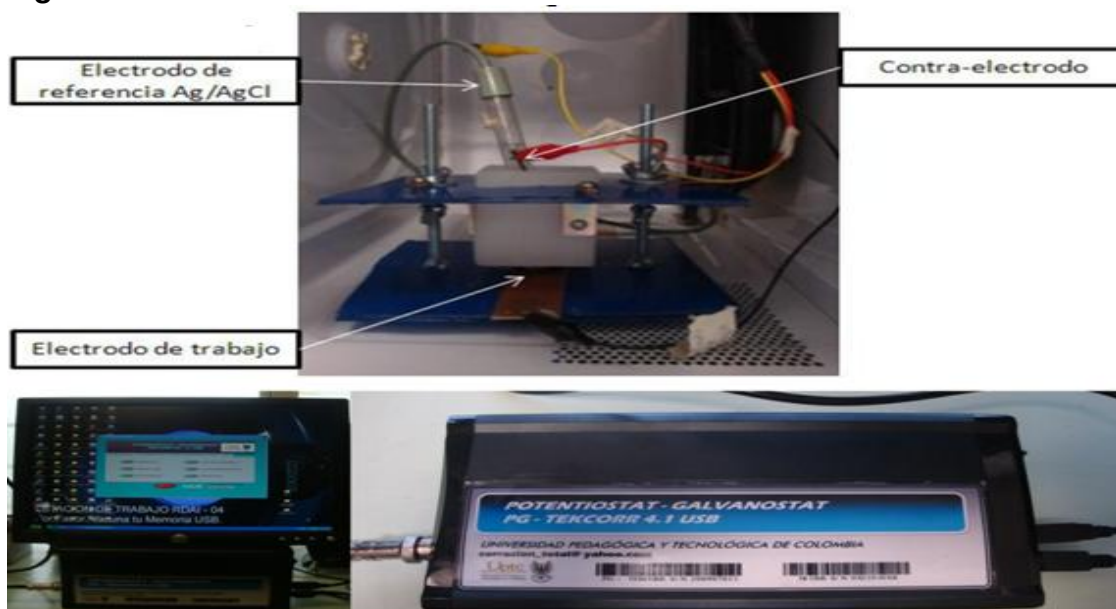
Para establecer un esquema de polarización (ver figura 4.4), los electrodos habituales que se emplean son los electrodos en estudio (el electrodo de “trabajo”, en este caso los recubrimientos a analizar), electrodos de referencia y el contra electrodo que se suele ser de platino. Experimentalmente se establece un esquema de polarización, en donde primero se obtiene el potencial de corrosión, cuando la corriente aplicada es cero. El electrodo de trabajo se polariza, ya sea

anódicamente o catódicamente para establecer una de las líneas en la gráfica 5.2, también conocidas como Pendientes Tafel.

4.3.7. Pendiente Tafel

Establecen que el flujo neto de corriente varía linealmente con la magnitud de desviación que tiene el potencial de equilibrio cuando se efectúa una perturbación. Esta técnica da información rápida de la velocidad de corrosión basándose en la determinación de la corriente de corrosión i_{corr} a potencial de circuito abierto o de media celda E_{corr} . Se aplica al espécimen un barrido de potencial que inicia en él E_{corr} y continúa 250mV en la dirección catódica y anódica ($E_{corr}-250$ a $E_{corr}+250$) a una velocidad de barrido de 0,6V/h (0,166mV/s). La intersección de las gráficas lineales de reducción y oxidación (causada por el desequilibrio del flujo de cargas), gráfica 4.2, es el valor de Rp [Uhlig 85].

Imagen 4.7 Potenciostato Galvanostato



Los estudios electroquímicos de velocidad de corrosión se llevaron a cabo utilizando un Potenciostato Galvanostato PG-TEKCORR 4.1 USB (Imagen 4.6), en donde por medio de las curvas Tafel se halló la velocidad de corrosión en MPY (milésimas de pulgada por año)⁵. En la tabla 6 se describen las variables:

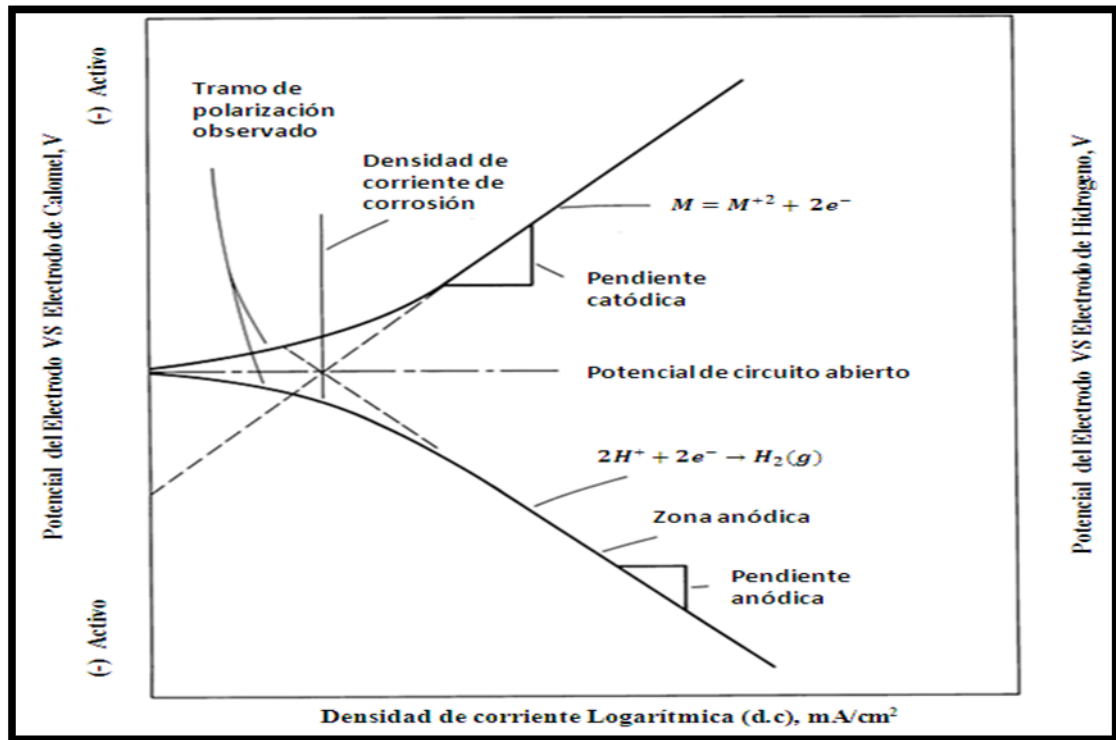
⁵Sistema Potenciostático PG - TEKCORR 4.1USB, manual de usuario.

Tabla 4.5 Variables del ensayo de corrosión

Solución	Salmuera (H ₂ O + NaCl 3.5%)
Electrodo de referencia	Ag/AgCl
Contra Electrodo	Grafito
Temperatura	Ambiente
Ph	7
Área	1 cm ²
Velocidad	1 mV/seg
Dirección	Catódica
Barrido de voltaje	±250mV

Fuente: Bitácora delPotenciostato - Galvanostato. Laboratorio RDAI

Grafica 4.2 Pendientes Tafel



Fuente: ASM Handbook Corrosion. Third Volume, p. 478.

4.3.8. Espectrofotómetro UV Carry 17D

Para el presente trabajo de investigación, se utilizó un espectrómetro UV marca Varian modelo Cary 17D. Este modelo incorpora un módulo Perkin Elmer que adapta al Cary 17D como dispositivo especial para medir reflectancia especular con incidencia normal. El índice máximo de escaneo es de 24000 por minuto, lo

que significa que puede barrer todo el espectro entre 190-1120nm en menos de 3 segundos. Para cada rango espectral se utilizaron filtros calibradores Oriel como referencia: Filtro UV 3550, para el Vis el Filtro 5200, y en el IR se utilizó el Filtro 7000 y el 2260. Por otra parte la reflectancia se midió tomando como referencia un espejo con recubrimiento de Aluminio. El espectro de Transmisión (grafica 3.6. a y b) de la película del AlSiN depositada sobre un sustrato de zafiro se registró en la región de longitudes de onda de 200 a 2300 nm con ayuda del espectrofotómetro de doble haz CARY 17D, luego desde 5000 a 10500Å variando la temperatura en el rango de 50-250 K con un espectrómetro UV-Vis de 0.5m SPEX-CD2A utilizando una lámpara de W regulada con autotransformador a 30V, usando sensores de Si y de InGaAs.

Imagen 4.8 Espectrómetro Cary 17D



Fuente: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lmnf/de_d_ac/capitulo3.pdf

REFERENCIA

Albella J. M. Láminas Delgadas Y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. Colección Biblioteca De Ciencias. Madrid: Editorial CSIC, Agosto 2006. Cap. 19, p. 502-506.

De La Roche YEPES, Jhonattan. Influencia del espesor de la intercapa en las propiedades del nitruro de titanio producido por magnetron sputtering DC, p. 24.

Figueroa Robinson, Chirinos Fernando y Talledo Arturo. Revista de la facultad de ciencias. En: Estudios de nanoindentación en recubrimientos de TiVN y TiN sobre acero AISI-316 y HSS. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería, 2003.

Gómez Botero M. A. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. 2005, p. 1-61. Tesis Doctoral (Física). Universidad de Barcelona. Departamento de óptica aplicada.

Jönsson, B. y HOGMARK, S.; Thin Solid Films. En: Hardness Measurements of Thin Films.114 (1984), 257-269.

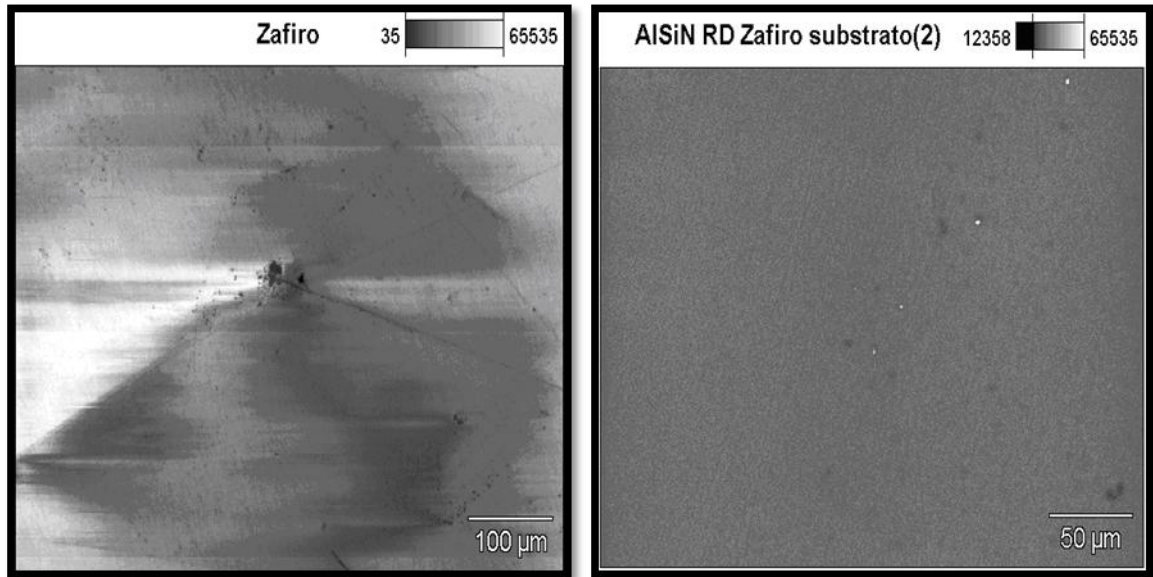
Óliver Luengo, López. Estudio tribológico de fricción y desgaste de capas de aleación de NiP. Barcelona, 2008, p. 11-31. Trabajo de Grado (Ingeniería de Materiales). Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona. Ingeniería de Materiales.

Uhlig, Herbert H. y REVIE, R. Winston. Corrosion And Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering. Tercera Edición. New York: John Wiley & Sons, 1985, p.1-24; 297-305.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS EDX.

Imagen 5.1 a) Características morfológicas del Al_2O_3 . b) de la Película de AlSiN sobre el sustrato de Zafiro.



En la imagen 5.1-a se muestra la topografía de la superficie de un sustrato de Al_2O_3 y en la imagen 5.1-b la de la película del AlSiN crecida sobre el zafiro, claramente se aprecian algunos poros pequeños debidos a imperfecciones del sustrato, mientras que la película crecida es homogénea. Por otro lado, por métodos de espectroscopia de dispersión de energía EDX se examinaron las especies características de las muestras a -50V y a -200V, y se obtuvo la información acerca de la composición química y el incremento en %at de los elementos presentes en las películas. Se llevó a cabo el respectivo análisis cualitativo y cuantitativo graficas 5.1 y 5.2.

Las gráficas 5.1 y 5.2 junto con las tablas 5.1 y 5.2 muestran los análisis EDX de la película estudiada y sus concentraciones respectivas, donde se aprecian los datos obtenidos de las concentraciones en las que se encuentran los átomos de Al, Si, y N en la película delgada estudiada.

Grafica 5.1 EDX del recubrimiento duro del AlSiN

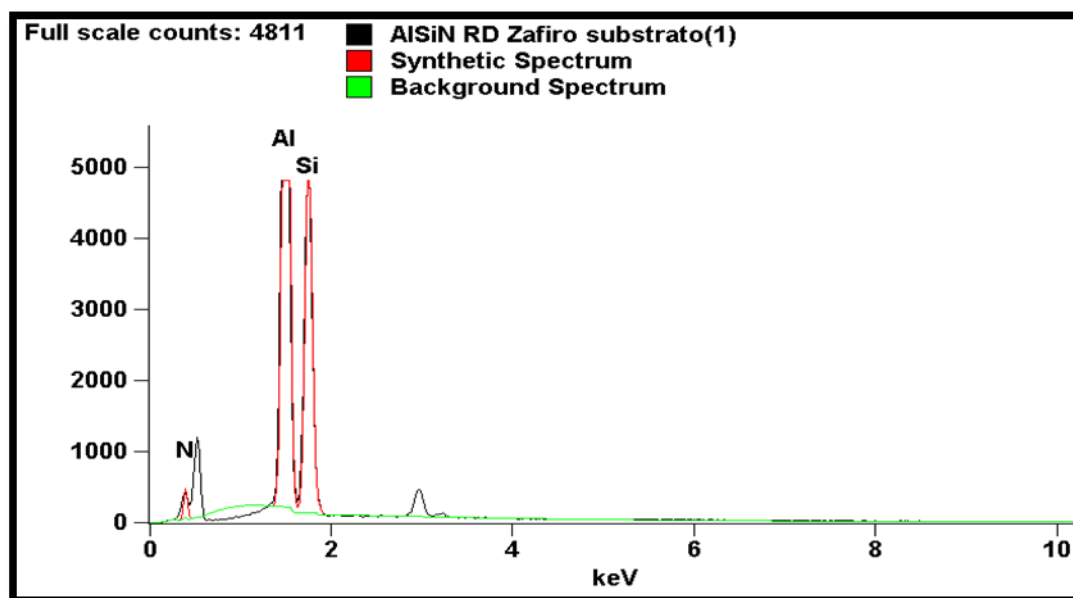


Tabla 5.1 Elementos presentes en la Película.

Elemento	Concentración Peso %	Error Peso %	Concentración Atómica %	Error Átomo %
N	10.39	+/-0.23	17.45	+/-0.39
O	14.72	+/-0.19	21.66	+/-0.29
Al	40.84	+/-0.19	35.63	+/-0.16
Si	28.75	+/-0.16	24.10	+/-0.14
Ag	5.30	+/-0.11	1.16	+/-0.02

Tabla 5.2 Composición elemental de la Película.

Elemento	Concentración Peso %	Error Peso %	Concentración Atómica %	Error Átomo %
N	13.42	+/-0.32	23.30	+/-0.55
Al	48.51	+/-0.22	43.73	+/-0.20
Si	38.07	+/-0.21	32.97	+/-0.19

5.2. RUGOSIDAD Y TAMAÑO DE GRANO (sustrato de acero):

El ensayo AFM se llevó a cabo con el fin de estudiar cuantitativamente la morfología de la superficie de las muestras en relación con el aumento en el voltaje Bias. La figura 5.1 muestra las imágenes morfológicas obtenidas, con una distribución estadística del tamaño de grano. La correlación entre la rugosidad y el tamaño de grano, con los cambios de voltaje de polarización se muestran en la gráfica 5.2.

Tabla 5.3 Rugosidad y Tamaño de grano por AFM

BIAS [V]	-50		-100		-150		-200	
	R	TG	R	TG	R	TG	R	TG
3x3	3,2	141,2	2,6	249,7	2,0	204	2,3	123
	4,1		3,5	277,8	2,6		1,2	144
	3,0		3,0		1,9		2,0	180
	--		--		2,7		1,1	--
Promedio	3,4		3,0	263,8	2,3		1,6	149,0
5x5	3,7	357,0	3,5	180,7	2,4	220	2,9	180
	3,0		3,0	217,3	2,2		1,7	170
	3,6		2,6		2,7		1,5	140
	--		--		2,7		1,6	60
Promedio	3,4		3,0	199,0	2,5		1,9	137,5
Final	3,4	249,1	3,0	231,4	2,4	212,0	1,8	143,3

R: Rugosidad [nm] y TG: Tamaño de Grano [nm]

De los datos anteriores, se puede observar como a medida que aumenta el voltaje de polarización disminuye tanto la rugosidad como el tamaño de grano en forma lineal. La disminución del tamaño de grano se atribuye a que el bombardeo de los iones sobre el substrato estimula la formación de un gran número de sitios de nucleación con la aparición de defectos, implantaciones y recombinación de especies [Lanza 05][Brühl 05][Albella 06], generando transformaciones en la estructura del recubrimiento. Además según H. Lui el incremento en el contenido de silicio no solo cambia la morfología sino que también decrece el tamaño de grano el cual presenta valores alrededor de 100-200nm para 0-31.5at% Si. Con el aumento del voltaje de polarización provoca que un mayor porcentaje de Si se deposita sobre la película lo que anteriormente se confirmó a través de la técnica EDS.

La representación en 3-D brinda una modelación topográfica espacial muy clara del estado de la superficie del recubrimiento, como se muestra en la figura 5.1. Todos los cortes profundos que atraviesan las muestras son deformaciones mecánicas generadas sobre los substratos durante los procesos de pulido mecánico, lo cual se logra apreciar en las figuras 5.1.a,b,c,d., donde no se presenta remoción del recubrimiento en los contornos de las crestas y los valles de las deformaciones presentes.

Grafica 5.2 Correlación entre la rugosidad y el tamaño de grano a diferentes voltajes de polarización.

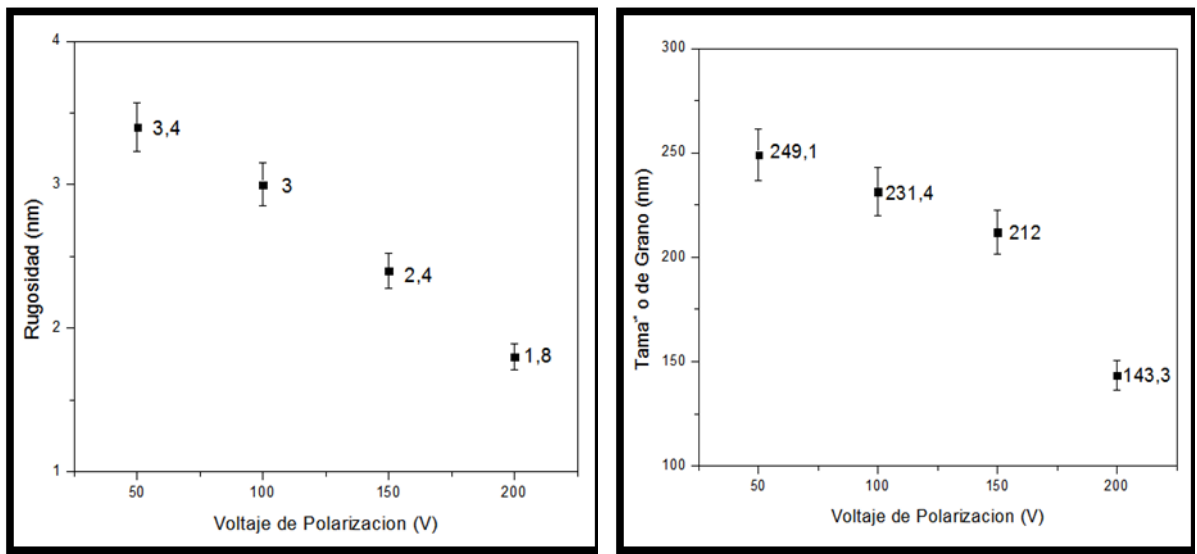
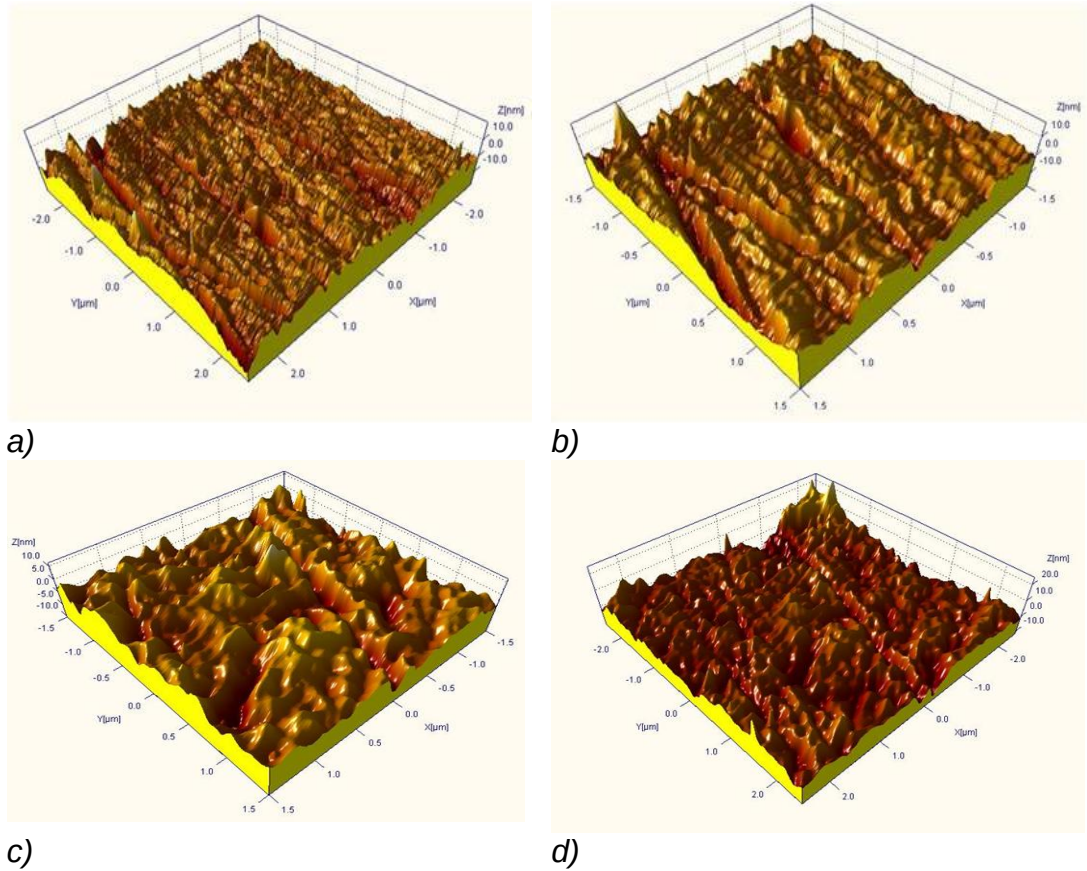


Figura 5.1 Imágenes por AFM: a) 50V, b) 100V, c) 150V y d) 200V



5.3. ESPESOR (sustrato de acero)

Como se observa en la tabla 5.4 y la gráfica 5.3 las medidas de espesor para los recubrimientos depositados sobre dinasyl muestran valores de espesor con bajas desviaciones, alrededor de $890.750\text{nm} \pm 15.350$, debido a la menor rugosidad que suele presentarse en los sistemas pre-pulidos como es el caso específico de este tipo de material sustrato por esta razón se usaron los sustratos de dinasyl; además, el bombardeo de los iones para este sistema provoca que hayan fenómenos de re-sputtering y densificación [Lanza 05][Brühl 05][Albella 06]. Teniendo en cuenta que los tiempos de deposición en cada proceso fueron constantes, conforme aumenta el voltaje bias, los datos de espesor decrecen con una tendencia marcada, de igual forma como disminuye la rugosidad y el tamaño de grano. Lo anterior es confirmado por la teoría expuesta en las Zonas de Messier [Korb 87] de donde se puede analizar que el bombardeo iónico durante el proceso de condensación de la película produce microestructuras más densas a medida que el valor de la polarización aumenta, generando de este modo mejoras físicas y/o químicas como es el caso de la reducción del tamaño de grano y de la rugosidad (de igual modo, anteriormente confirmado a partir de AFM) además se espera obtener un aumento en la concentración de tensiones residuales de compresión en la película, cambio en la orientación preferencial de crecimiento, Aumento de densidad de la película, contracción de la estructura cristalina, Incremento de la difusión superficial y/o volumétrica, aumento de la tasa de nucleación, Disminución de la rugosidad superficial [Albella 06].

Gráfica 5.3 Relación de Espesor promedio respecto al Voltaje de Polarización

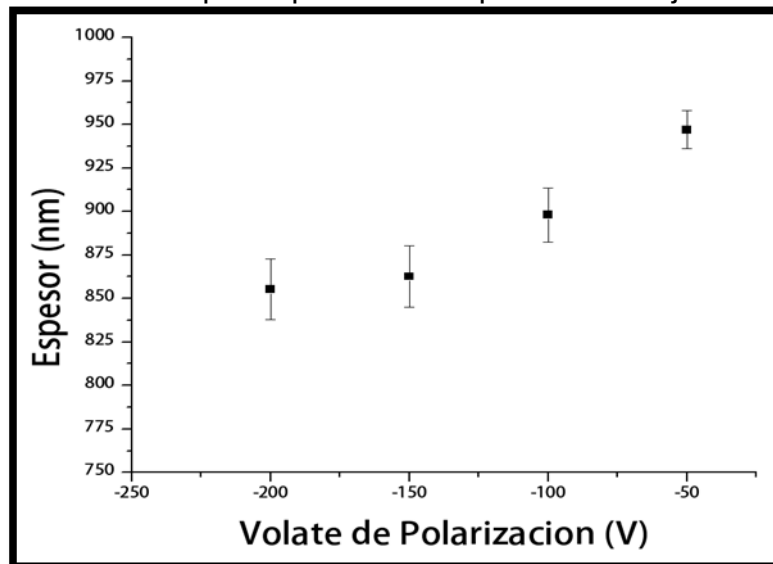


Tabla 5.4 Datos de espesor por Perfilometría

V_b (v)	Muestra	Espesor (nm)	Desviación	Espesor
-----------	---------	--------------	------------	---------

					estándar	promedio (nm)
-50	1	944	938	959	10.817	947
-100	2	883	914	897	15.524	898
-150	3	604	588	590	24.583	862
-200	4	830	839	885	29.501	851

5.4. NANOINDENTACIÓN: DUREZA Y MODULO DE ELASTICIDAD (sustrato de acero)

En la gráfica 5.4 se muestran las curvas elasto-plásticas de carga-descarga medidas por nanoindentación para los recubrimientos AlSiN depositados a voltajes de polarización -50V, -100V, -150V, -200V. La dureza del material aumenta conforme al tamaño de grano disminuye [Gomez 05] y la profundidad de las indentaciones disminuye a medida que el voltaje de polarización negativo aumenta. Sin embargo, la influencia del potencial de ionización no es muy evidente en la gráfica, esto puede deberse a que las diferencias del potencial aplicado no son suficientes para que los cambios en las durezas medidas sean mayores.

Grafica 5.4 Nanoindentación (Carga y descarga) a potenciales de polarización negativos

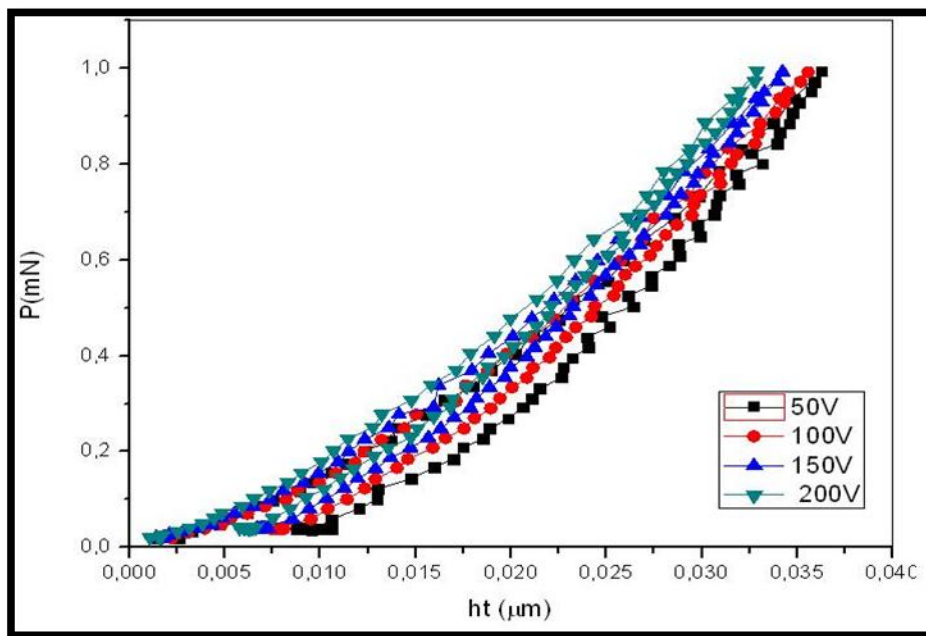
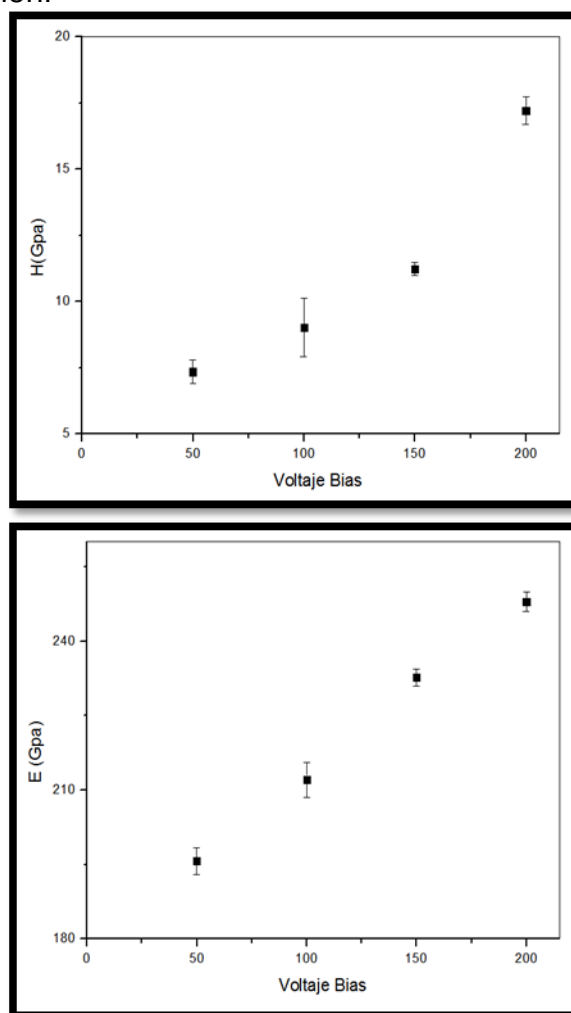


Tabla 5.5 Propiedades mecánicas de la película AlSiN

Propiedades Mecánicas	Voltaje de Polarización (V)
-----------------------	-----------------------------

	-50	-100	-150	-200
Dureza (GPa) ± 0.05 GPa	7.35	9.02	11.23	17.21
Módulo de elasticidad (GPa) ± 0.05 GPa	195.72	212.11	232.68	247.96

Grafica 5.5 Correlación entre la dureza y el módulo de elasticidad a diferentes voltajes de polarización.

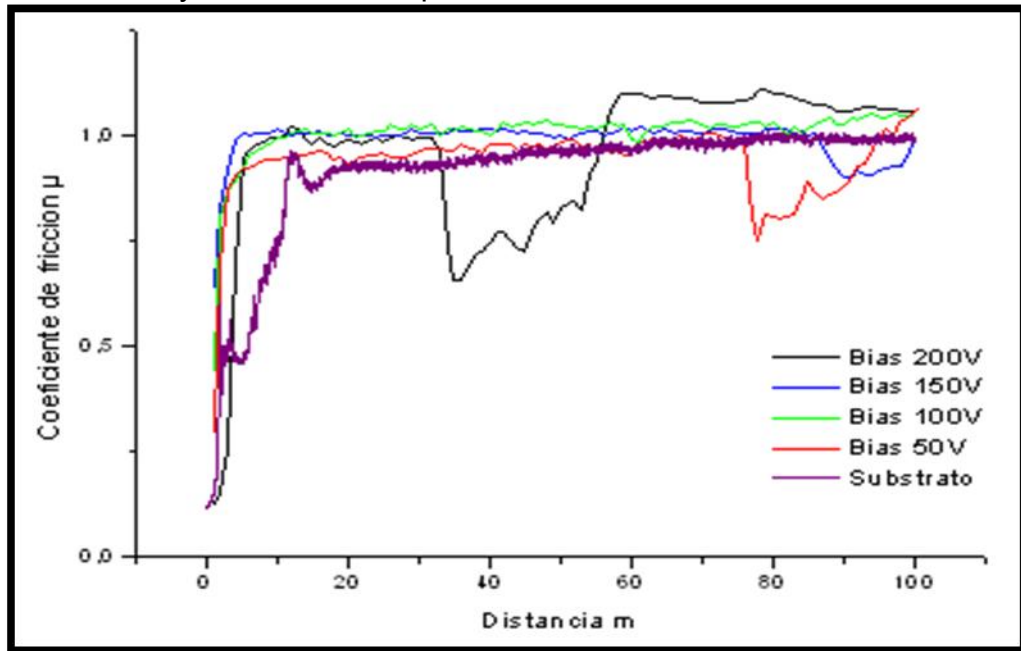


Los valores obtenidos de dureza y módulo de elasticidad para las películas AlSiN son expuestos en la tabla 5.5, los cuales junto a la gráfica 5.5 de dureza vs penetración muestran un aumento en los valores de estas propiedades. El incremento en la dureza se atribuye a la deformación de la red cristalina, generadas durante el bombardeo iónico sobre el sustrato. Por otro lado, esta dureza está determinada en gran parte por el %at silicio en la película, según H. Lui [Lui 09] a medida que aumenta la incorporación de Si en los sistemas AlSiN la dureza se incrementa hasta llegar un valor aproximado de 27GPa [Musil 08].Según

J. Musil y su equipo, películas AlSiN depositadas sobre silicio (100) con bajo porcentaje de Si (~10%at, poli cristalinas c-(Al-Si-N)) exhiben bajas durezas ($\leq 15\text{GPa}$) mientras que las amorfas (~40%at) presentan valores mayores de dureza a relativamente bajos módulos de elasticidad, lo que induce a una mayor resistencia a la deformación plástica, además exponen que la dureza aumenta con el incremento del módulo de elasticidad y que a su vez los valores de dureza no dependen del sustrato pero los valores de módulo de elasticidad si muestran una fuerte dependencia al sustrato [Musil 08]. Los resultados de nanoindentación obtenidos en esta investigación muestran cierta concordancia con lo expuesto por J. Musil y su equipo, puesto que aunque las durezas son bajas no se aproximan a los valores de dureza del acero inoxidable 316L (83HRB) mientras que los datos de módulo de elasticidad se presentan o parten del rango de valores de módulos de elasticidad de este acero (190-200 GPa) [Musil 08]. Sin embargo, aunque en esta investigación no se varió el contenido de Si, el aumento del voltaje de polarización provoca que un mayor porcentaje de las especies presentes en el plasma se depositen sobre la película.

5.5. ENSAYO TRIBOLÓGICO

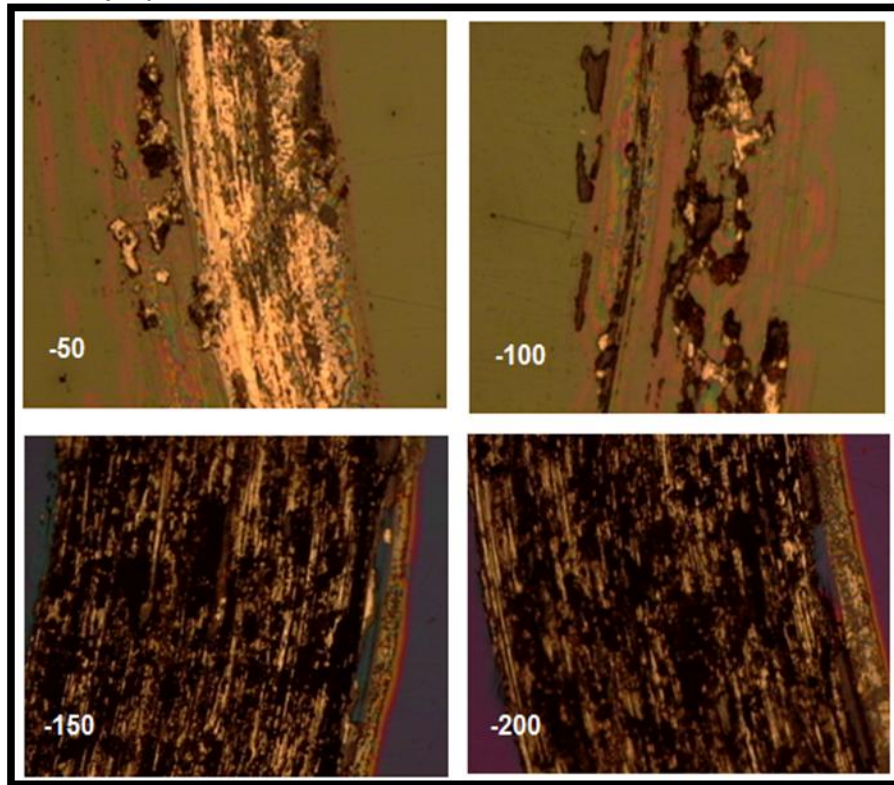
Grafica 5.6 Ensayo “Ball on Disk” para el recubrimiento AlSiN



La grafica 5.6 muestra el comportamiento tribologico de las películas AlSiN a diferentes voltajes bias y del sustrato de acero inoxidable 316L el cual presento un coeficiente de fricción de 0.954. Como se logra apreciar en dicha grafica las

películas fallan casi de inmediato exhibiendo coeficientes de fricción promedio de: 0.937 para -50V, 1 para -100V, 0.983 para -150V y finalmente 0.95 para -200V. Los valores de coeficiente de fricción son muy cercanos y comparables con el del acero, por lo tal razón este recubrimiento se consideraría vulnerable al desgaste. Sin embargo en las películas depositadas a -200V,-50V y en menor medida la de -150 presentan una drástica caída en el coeficiente de fricción alrededor de los, 30m, 70m y 80m respectivamente, esto debido a que (como se muestra en las micrografías de la imagen 5.2) se presenta falla por delaminación sectorial lo cual genera que a determinada distancia se remueva parte de la película por desgaste adhesivo la cual actuará como tercer cuerpo dentro del par tribológico disminuyendo de este modo el coeficiente de fricción. Luego estas partículas son retiradas del par, dejando nuevamente al descubierto el acero, el coeficiente de fricción incrementa hasta tomar valores cercanos al del acero. En la imagen 5.2 se aprecia físicamente este fenómeno de desgaste sobre las pistas, donde se evidencia que las películas depositadas a -200V y -150V son las que presentan mayor desgaste, esto se atribuye a su bajo espesor y fragilidad causada por sus durezas.

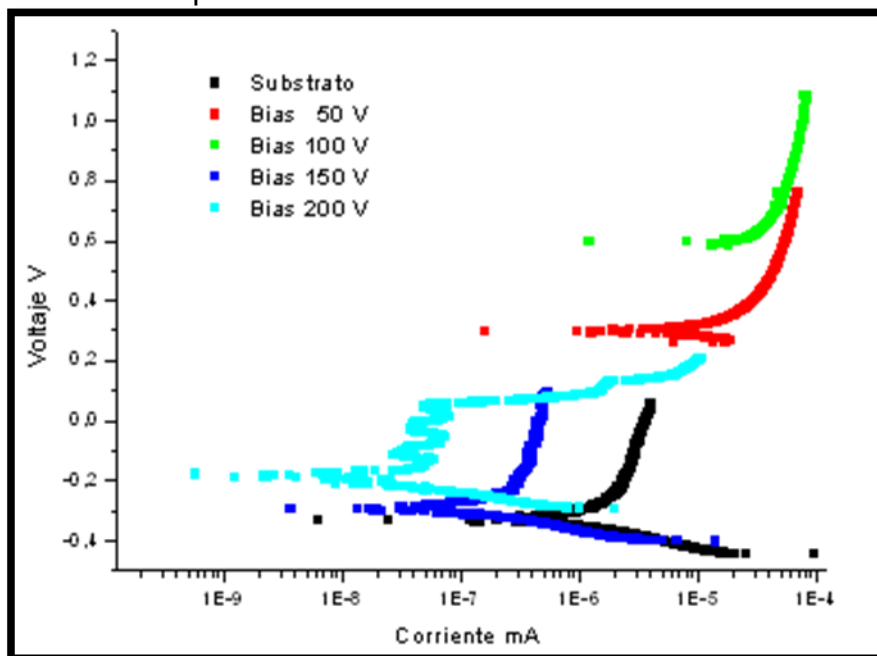
Imagen 5.2 Micrografías 5X de la pista de desgaste de las películas a: a) -50V, b) -100V, c) -150V y d) -200V



5.6. CORROSIÓN (sustrato de acero)

Las curvas Tafel del acero sin recubrimiento y recubierto con la aleación AISiN se presenta en la gráfica 5.7. Estas curvas permiten encontrar los valores de las pendientes anódicas y catódicas a partir de las cuales se puede analizar el comportamiento frente a la corrosión de la película. Como se logra apreciar en la gráfica, las muestras ensayadas presentan un desplazamiento hacia arriba con potenciales de corrosión más electro positivos con respecto al acero, lo que (en teoría) indica que se ha generado un potencial de corrosión más protector que el sustrato [Korb 87]. Sin embargo las muestras depositadas a -50 y -100V presentan una corriente de corrosión mayor y por ende una mayor susceptibilidad a la corrosión en la solución analizada con una posible mayor pérdida de masa. Por otro lado, los recubrimientos depositados a -150 y -200v presentan una corriente de corrosión menor, principalmente a -200V, esto se debe a que frente a estos voltajes el aumento de corriente iónica es tal, que se genera un aumento en el flujo y la energía de las especies cargadas que inciden sobre la superficie [Nieto 09], provocando de este modo que una fracción, “más uniforme y densa”, de iones incidan sobre la superficie y en lugar de provocar deformaciones (valles, crestas y porosidades) se lleve a cabo la eliminación o aplanamientos de los picos, por ende se genera una superficie con menor índice de rugosidad, más compacta y adherida que inhibe el ataque directo del sustrato a través de los defectos de los recubrimientos.

Grafica 5.7 Curvas de polarización Tafel de las muestras de AISiN

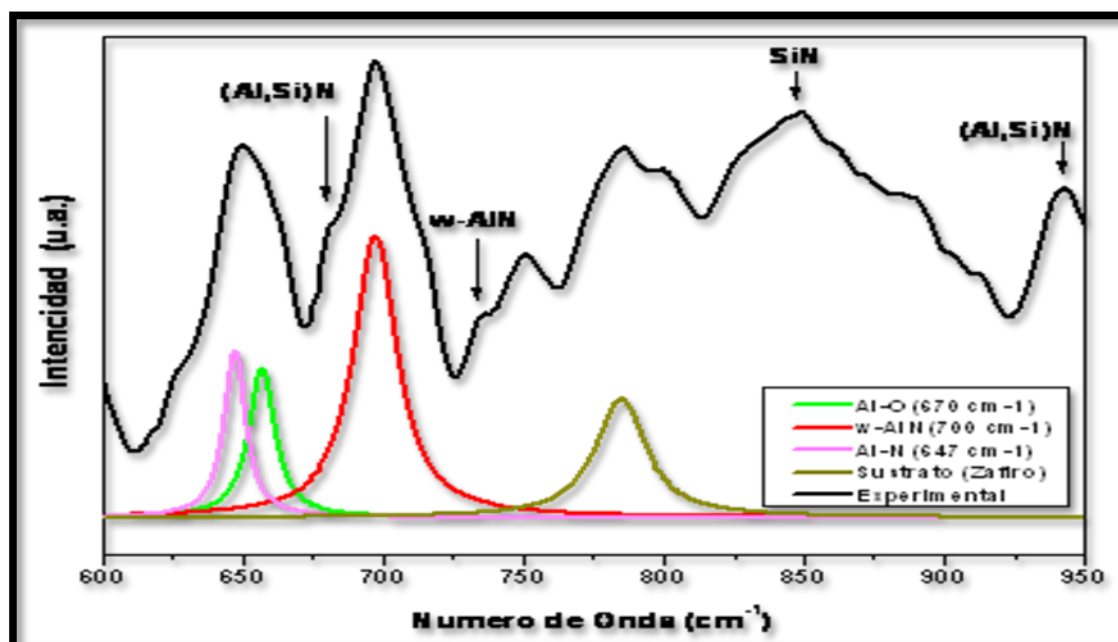


5.7. MEDIDAS DE REFLECTANCIA Y TRANSMITANCIA

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las medidas de Reflectancia y Transmitancia de la muestra estudiada (AlSiN sobre Sustrato de Zafiro). Las medidas de transmitancia y reflectancia fueron tomadas con ayuda de un espectrofotómetro CARY 17D, en las medidas de reflectancia fue necesario añadir un módulo Perkin Elmer que adapta al Cary 17D como dispositivo especial para medir reflectancia especular con incidencia normal. Los espectros de transmitancia y reflectancia a temperatura ambiente (293K) se registraron con el Cary 17D en los rangos de longitudes de onda que van de 200 a 2300nm.

Los recubrimientos AlSiN que presentaron mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión fueron aquellos depositados a -200v sobre el sustrato de acero. Por tal razón, se depositaron estos recubrimientos sobre sustratos de zafiro, con el fin de estudiar sus propiedades vibracionales y ópticas. En la gráfica 5.8 se observa los espectros típicos de transmitancia representativas de una película AlSiN [Lui 09] donde se observan que la presencia del material AlSiN a longitudes de onda de 680cm^{-1} y 920cm^{-1} , lo cual es confirmado en diversos estudios y en la literatura [Lui 09][Vila 02] Se presentaron además amplios picos aprox a 670cm^{-1} el cual corresponde al w-AlN [Lui 09] y a 870cm^{-1} [Lui 09][Vila 02] correspondiente al enlace SiN [Lui 09]. Sin embargo no se observa picos a 900 por lo tanto se podría descartar la presencia de Si₃N₄ amorfo [Vila 02]. En general se encuentra en la literatura, que el voltaje bias tiene una fuerte influencia sobre los modos activos de vibración asociados a los enlaces presentes en las películas, debido a los cambios producidos por el bombardeo iónico [Musil 08].

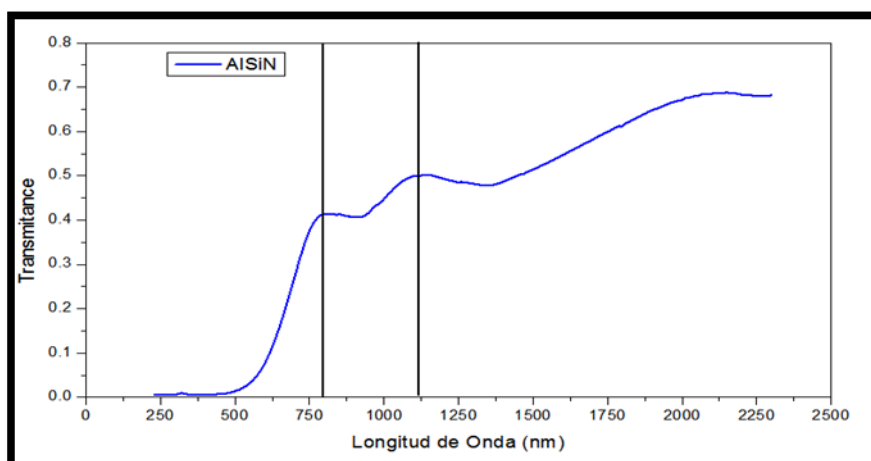
Grafica 5.8 FTIR a Recubrimientos depositado a -200V sobre sustratos de zafiro.



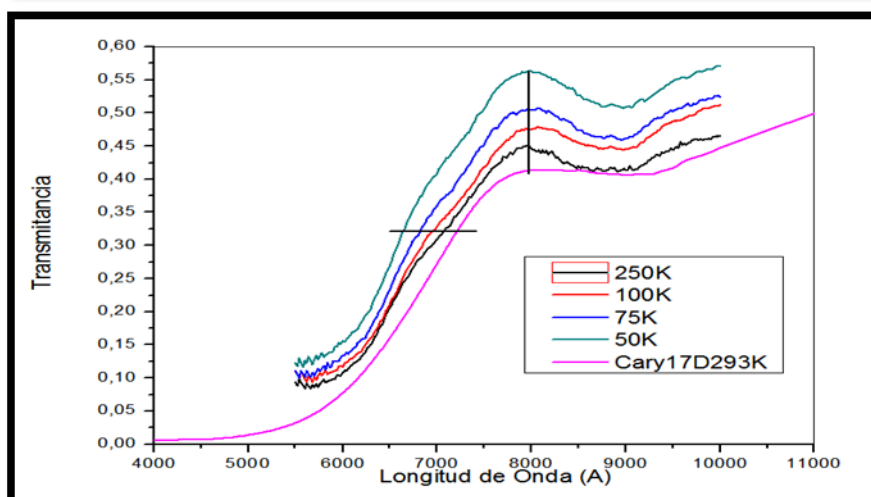
5.8. MEDIDAS ÓPTICAS DE LA PELÍCULA DE ALSIN SOBRE ZAFIRO

Las propiedades ópticas se investigaron con medidas de espectrofotometría. La película tiene una transmisión apreciable (41–68 %) en las regiones: cercana infrarroja y visible, presentando una fuerte caída o disminución de la transmisión por debajo de 783 nm. El aspecto del espectro de transmisión muestra unas ondulaciones de interferencia debidas al carácter del recubrimiento de capa de la película delgada.

Grafica 5.9 a) Espectro de transmitancia de la película de AlSiN sobre sustrato de zafiro. b) Medidas del efecto de las bajas temperaturas de la muestra sobre la transmitancia en el borde de absorción registradas con un monocromador UV-VIS de 0.5m SPEX-CD2A.



a)



b)

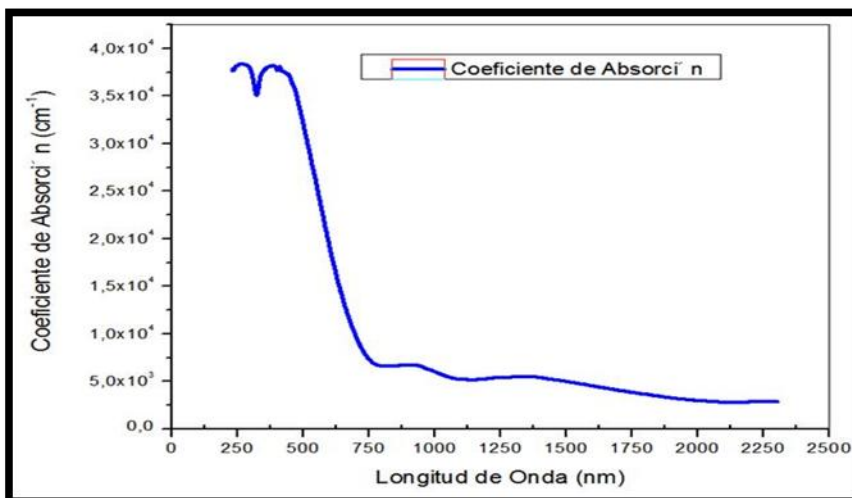
La grafica 5.9-b hace patente los efectos de las bajas temperaturas de la muestra cerca del borde de absorción en el espectro de transmitancia; registrados con el monocromador UV-VIS de 0.5 mSPEX-CD2A. Allí, claramente se aprecia el corrimiento hacia el violeta en el borde de la caída abrupta de la transmisión y el incremento en el porcentaje de transmisibilidad al decrementar la temperatura con una dependencia aproximadamente cuadrática en ambos casos (ver datos en tabla 5.6); lo que afecta a los portadores de carga y la vez a la conductividad y reflectividad de la película. Los datos de la transmisión han sido empleados para determinar el coeficiente de absorción y el corrimiento energético por efecto de las bajas temperaturas en la región cercana del borde de absorción de la película AlSiN (ver las grafica 5.9 (a) y (b), grafica 5.10 y la tabla 5.6.). La dependencia obtenida de la brecha en función de la temperatura y su ajuste según el modelo de la expresión empírica de Varshni se muestran en la gráfica 6.11. Allí, la brecha de energía del AlSiN tiende a decrecer con el incremento de la temperatura, debido a que la amplitud de las vibraciones atómicas de la red aumentan, permitiendo

espaciamientos interatómicos más grandes. Las interacciones entre los fonones de la red y los electrones libres y los huecos también afectan los valores del gap.

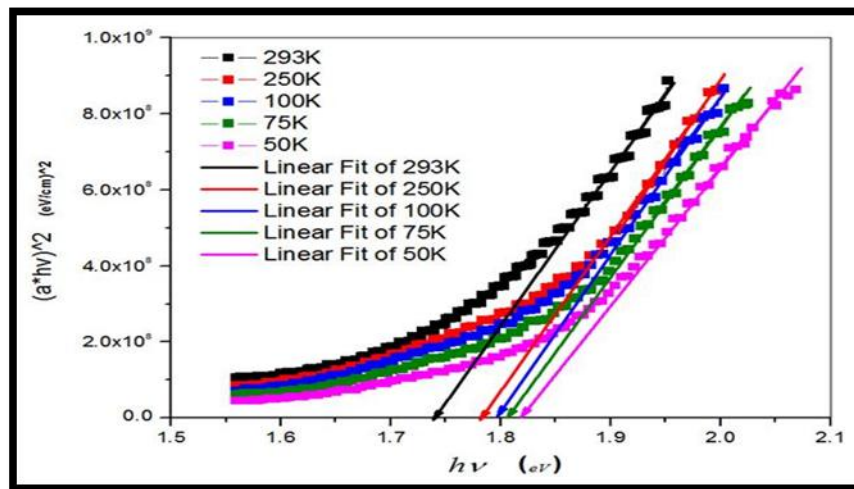
Tabla 5.6 Efecto de las bajas temperaturas de la muestra sobre la transmitancia y la brecha en la región cercana al borde de absorción.

Temperatura (K)	Transmisión (%) a 7957.3 Å	Longitud de onda (Å) a T=32,3%	$\Delta\lambda$ (Å) a T=32,3%	ΔT (%)	ΔT° (K)	Brecha (eV)	Corrimiento de energía (eV)
293	41.3	7217.1	0	0	0	1,7411	0
250	45	7083.9	-133.2	+3.7	43	1,7832	0,0421
100	47.6	6971.7	-245.4	+6.3	193	1,7978	0,0567
75	50.4	6828.7	-388.4	+9.1	218	1,8069	0,0658
50	56.4	6654.5	-562.6	+15.1	243	1,8197	0,0786

Grafica 5.10 a) Coeficiente de Absorción de la Película de AlSiN sobre Zafiro. b) Efecto de las bajas temperaturas y corrimiento energético en el borde de absorción.



a)



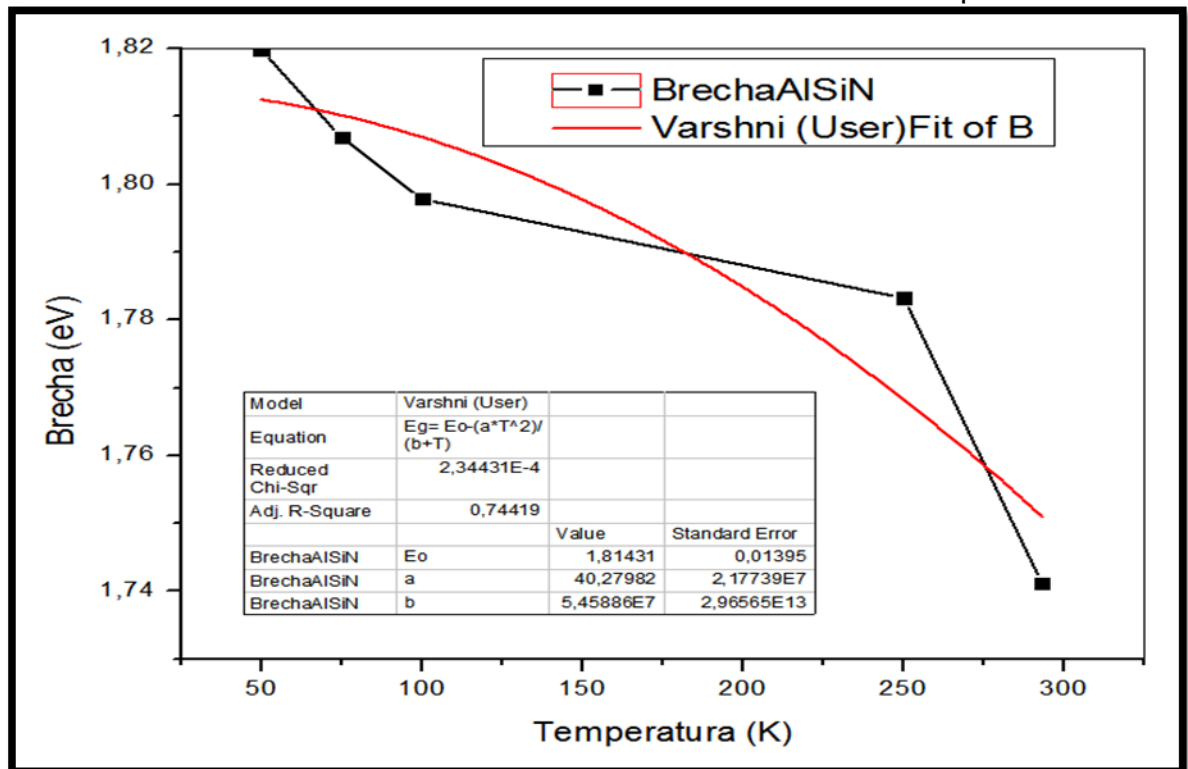
b)

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

Ecuacion Varshni

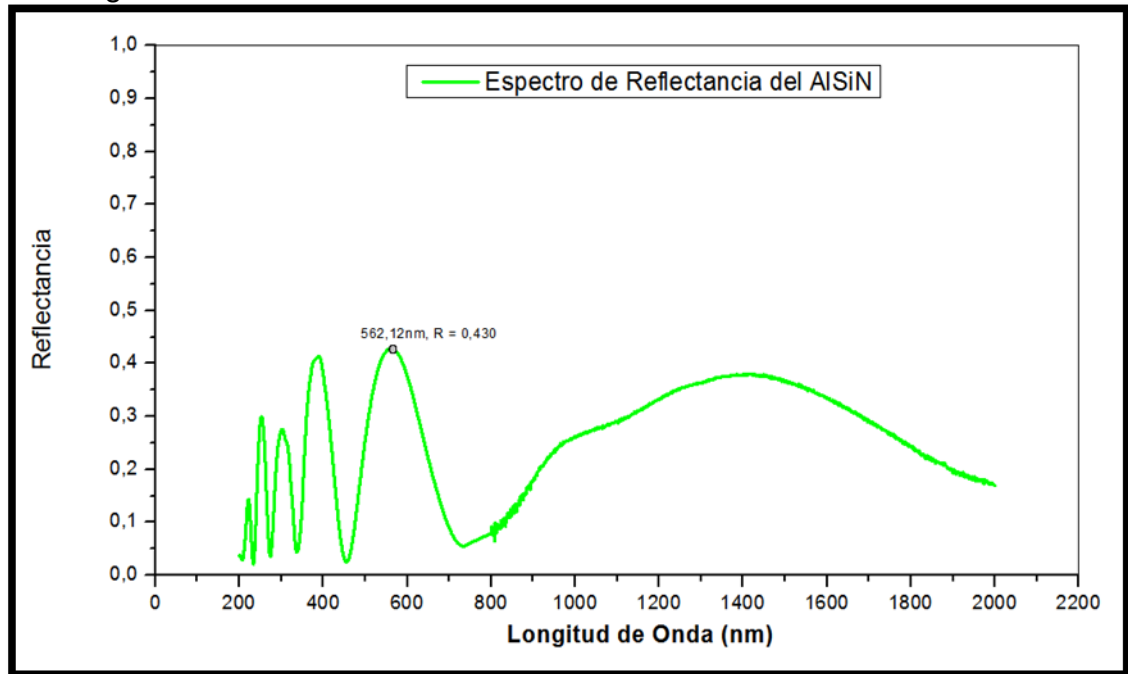
Ecu.

Grafica 5.11 Variación de la brecha del AlSiN en función de la Temperatura.



Esta optima transparencia óptica obtenida de la película puede tener diversas aplicaciones, desde filtros pasa altas a filtros selectivos por reflexión, según se aprecia en el espectro de reflectancia hay zonas que podrían permitir reyectar hasta en un 43 % la radiación electromagnética como se puede observar en la gráfica 5.13 del espectro de reflectancia de la película de AlSiN a 562 nm, de ahí se desprende el color bronce de la porción de luz visible que refleja la muestra a simple vista. Otras aplicaciones pueden encontrarse en la fabricación de dispositivos ópticos y optoelectrónicos en materiales para ventanas de radiación IR, en recubrimientos duros.

Grafica 5.13 Espectro de Reflectancia de la Película de AlSiN sobre Sustrato de Zafiro registrado con el CARY 17D.



REFERENCIAS

Albella, José M. Láminas Delgadas Y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. Colección Biblioteca De Ciencias. Madrid: Editorial CSIC, Agosto 2006, Cap. 5; p. 148-168.

Brühl. Sonia P. Recubrimiento por plasma PVD. Uruguay.

K.L. Chopra y L. Kaur. Thin Film Device Applications. Plenum Press. NY 1983.

Gomez BOTERO, Maryory Astrid. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. Barcelona, 2005, p. 1-61. Tesis Doctoral (Física). Universidad de Barcelona. Departamento de óptica aplicada.

Korb, Lawrence J.; OLSON, David L. y Rockwell International. ASM Handbook Corrosion. Third Volume. Colorado: ASM International Handbook Committee, 1987.

G. Lanza, E. Bemporad, F. Carassiti, A. Frigo, A. Minarello, H. Padamsee, V. Palmieri y M. Sebastiani. Bias Magnetron Sputtering For Niobium Thin Films. 2005.

H. Liu, W. Tang, D. Hui, L. Hei, y F. Lu. Thin Solid Films. En: Characterization of (Al, Si)N films deposited by balanced magnetron sputtering. Beijing. 2009, p. 5988-5993.

J. Musil, M. Šašek, P. Zeman, R. Čerstvý, D. Heřman, J. Han, y V. Šatava. Surface and Coating Technology. En: Properties of magnetron sputtered Al–Si–N thin films with a low and high Si content. Czech Republic. 2008, p. 3485-3493.

J. Nieto, J. C. Caicedo, C. Amaya, W. Aperador, H. Moreno, J.A. Peñafiel, L. Tirado-Mejía. Revista Colombiana de Física, vol. 41, No. 1. En: Efecto del Voltaje de Polarización Sobre la Resistencia a la Corrosión de Películas de Nitruro de Niobio (NbN). Enero 2009, p. 44-46.

M. Vila, C. Prieto, P. Miranzo, M. I. Osendi y R. Ramírez. Surface and Coatings Technology. En: Characterization of Si₃N₄ Thin Films Prepared by r.f. Magnetron Sputtering. España. 2002, p. 67-71.

CONCLUSIONES

- Los resultados experimentales obtenidos demostraron que bajo las condiciones de deposición la película AlSiN puede ser obtenida usando un sistema de Pulverización Catódica Reactiva Asistida por Campos Magnéticos sobre acero austenítico Inoxidable 316L y zafiro usando como blanco una oblea de Al-Si (30:70at%) con un 99.9% de pureza y como gases Argón (inerte) y Nitrógeno (reactivo), variando el voltaje de polarización aplicado al ánodo en -50V, -100V, -150V y -200V. Sin embargo no se logró segregar completamente la monofase ternaria AlSiN ya que hubo presencia de AlN y SiN.
- La caracterización de las especies atómicas y su cuantificación en los recubrimientos investigados a través de la técnica EDX, mostro que los elementos Al, Si, N se encuentran presente en la composición del recubrimiento.
- Se observó que al variar el voltaje de polarización la morfología y la calidad superficial de las películas, determinadas a través de la técnica AFM, cambia considerablemente, obteniéndose películas con superficies más planas y homogéneas con una reducción considerable en las imperfecciones superficiales a medida que se incrementa el voltaje de polarización. De la misma, se presentó una reducción en el tamaño de grano de las películas a medida que aumentaba el voltaje de polarización. Este hecho fue atribuido al efecto del bombardeo iónico que en el recubrimiento estimula que haya un mayor número de sitios de nucleación con eliminación y aplanamiento de picos.
- Conforme aumenta el voltaje bias, los datos de espesor decrecen, lo que es confirma en el modelo de las Zonas de Messier la cual expone que el bombardeo iónico durante el proceso de condensación de la película produce microestructuras más densas a medida que el valor de la polarización aumenta, generando de este modo mejoras físicas como es el caso de la reducción del tamaño de grano y de la rugosidad (de igual modo, anteriormente confirmado a partir de AFM).
- Conformen disminuye el tamaño de grano y la rugosidad de las películas, la dureza y el módulo de elasticidad del material aumenta por tanto, el recubrimiento depositado a -200V, presento mejores propiedades superficiales y mecánicas. Este efecto fue atribuido a la disminución del tamaño de grano y a la deformación de la red cristalina durante el bombardeo iónico sobre el sustrato.

- La resistencia a la corrosión mejoro básicamente a altos voltajes bias de deposición ya que se incrementó la densificación de la película, evitando el rápido ataque de la solución.
- Los estudios tribológicos demostraron que estas películas presentan propiedades tribológicas con coeficientes de fricción constante muy cercanos al del acero inoxidable 316L (material substrato). Las películas fallan rápidamente y la generación de partículas abrasivas se incrementa en las películas depositadas a bias más negativos, -150V y -200V, debido a que, aunque estas películas presentan menor espesor. En general este efecto es característico cuando se trabaja con materiales blandos. Se espera que el comportamiento mejore al segregar la fase ternaria AlSiN.
- En cuanto al estudio de las propiedades ópticas realizadas sobre la película se obtuvieron los modos vibraciones de la aleación AlSiN a una transmisión apreciable (41–68 %) en las regiones: cercana infrarroja y visible con una caída o disminución de la transmisión por debajo de 783 nm y un espectro de reflectancia a 562 nm, de ahí se desprende el color bronce de la porción de luz visible que refleja la muestra a simple vista.
- La optima transparencia óptica obtenida de la película puede tener diversas aplicaciones, desde filtros pasa altas a filtros selectivos por reflexión, según se aprecia en el espectro de reflectancia hay zonas que podrían permitir o reyectar hasta en un 43 % la radiación electromagnética. Otras aplicaciones pueden encontrarse en la fabricación de dispositivos ópticos y optoelectrónicas en materiales para ventanas de radiación IR.

ANEXO 1

ESPECIFICACIONES DE LOS EQUIPOS

Tabla 1. Especificaciones del equipo de Microscopia de Fuerza Atómica

	DESCRIPCIÓN
Adquisición de datos	El tamaño de los datos está limitado por la memoria del computador
Ejes de escaneo	X & Y: 90µm de viajes en circuito cerrado.
	Z: viajes monitoreados con > 15µm en circuito cerrado.
	Altura Z: Ruido <0.06nm Adev, 0.1Hz-1kHz BW
Cantiléver Óptico	Ruido: <0.03nm Adev en un 0.1Hz a 1kHz BW
Controles Electrónicos	ADC: Una operación de entrada de 16bits a 5MHz con siete ganancias y un desplazamiento de 16bits.
	Sintetizador de frecuencia:
	Frecuencia: DC a 2.0MHz en incrementos de 2MHz
	Amplitud: 0 a 20V (p-p) en incrementos de 0.6mV.
	DAC: Seis de alta resolución, de muy bajo ruido, canales rápidos de actualización de 24 bits a 100kHz
	Controlador De ordenador al Controlador de la Comunicación-: Universal Serial Bus (USB).
	Control Digital Q: para cantiléver de 2kHz a 2MHz,
	X, Y, Z y salidas de alto voltaje: -10 a 150V
Modos de Operación	Computador de alto rendimiento
	Modo de contacto, AC y AC dual, Modo de fuerza, Fuerza lateral, Microangulo, EFM, Potencial Superficial, AFM Conductiva (CAFM) con ORCA (opcional) y Microscopia de Fuerza Magnética.

Fuente: <http://www.asylumresearch.com/Products/Mfp3DSA/Mfp3DSA.shtml>

Tabla 2. Especificaciones del equipo SEM-EDS Univalle

	Descripción
Resolución	Modo alto vacio: 3nm (30kV)
Voltajeacelerado	0,3 a 30 kV
Magnificacion	X5 a 300000
Filamento	Filamento de W con horquilla pre centrada (con bias auto continuo)
Lentesobjetivos	Super lentesconicos
Aperturas de lente	Tipo parada click (3 pasos variables); Control

objetivo	fino de posición en direcciones X/Y
Tamaño máximo de muestra	8" cobertura, 12" del modelo que se puede cargar
Estado del espécimen	5 eje controlados por goniómetro eucentrico: X=125mm, Y=100mm, Z=5 a 8 mm and T=-10 a 90°, R=360° (sin fin)
Modo vacío	Automático (interface controlada por PC)

Fuente: JEOL, ANEXO 12.1 Especificaciones Técnicas suministradas por el solicitante. Licitación pública internacional 01-2006 Universidad del Valle.

Tabla 3. Especificaciones del equipo de perfilometría XP 2

	DESCRIPCIÓN
Diámetro de la muestra	200mm
Espesor de muestra	300mm máximo
Longitud de escaneo	50mm máximo
Estado de transición X-Y	150mm X 178mm
Posicionamiento	Motorizado y programable
Rango Vertical	400µm máximo
Resolución vertical	1Å en 10µm, 15Å en 100µm, 62Å a 400 µm
Datos máximos por prueba	60.000
Magnificación	40-160X zoom motorizado
Visión de la muestra	Camara
Campo de visión	1-4mm
Radio de la punta del Stylus	2.0 micras
Rango de fuerza del Stylus	0.05-10mg (programable)
Sistema de computación	Microprocesador Intel con Windows XP
Exploración de Filtros	De paso bajo, paso alto, paso banda y filtro ajustable.
Software de estrés	Estándar
Vacío	Estándar
Paso Repetitividad Altura	10Å o 0.1% de paso nominal

Fuente: <http://rdai.univalle.edu.co/equiposdelaboratorio.html>.

Tabla 4. Especificaciones del equipo Nanovea Technologies

	Descripción
Máxima profundidad de indentación	4µm y 25µm cálculo del rango automático
Resolución de profundidad (Teórica)	0.003nm
Resolución de profundidad (noise floor)	0.05 nm
Carga máxima	50mN y 500mN cálculo del rango automático
Resolución de carga (noise floor)	1µN

Frecuencias	0.1 a 20Hz (opcional altas frecuencias)
X-Y Rango	150mm
X-Y Resolucion Lateral	0.01 μ m
X-Y Precision Lateral	0.05 μ m
Z Motorizado	50mm
Z El espacio libre máximo	140mm
Dimensiones base	52 x 56 x 86 cm
Lentes	Estandar: 10x, 50x, 100x

Fuente: [http:// rdai.univalle.edu.co/ equiposdelaboratorio.html](http://rdai.univalle.edu.co/equiposdelaboratorio.html).