

**NANOCARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE  
RECUBRIMIENTOS DUROS DE TiN Y ZrN PRODUCIDOS POR DESCARGA  
DE ARCO PULSADO**

**MAURICIO ARROYAVE FRANCO**

**Trabajo presentado como requisito parcial para optar al título de  
MAGÍSTER EN CIENCIAS FÍSICAS**

**Director**

**Alfonso Devia Cubillos**

**Físico**

**Ph. D. En Ciencias Físicas**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA  
FACULTAD DE CIENCIAS Y ADMINISTRACIÓN  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
SEDE MANIZALES**

**2004**

**NANOCARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE  
RECUBRIMIENTOS DUROS DE TiN Y ZrN PRODUCIDOS POR DESCARGA  
DE ARCO PULSADO**

**MAURICIO ARROYAVE FRANCO**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA  
FACULTAD DE CIENCIAS Y ADMINISTRACIÓN  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
SEDE MANIZALES**

**2004**

Nota de aceptación

*Aprobado con calificación  
meritoria*

---

Pedro Prieto Pulido

Jurado

Juan Manuel Vélez Restrepo

Jurado

Elisabeth Restrepo Parra

Jurado

Manizales, septiembre de 2.004

*A Sandra mi esposa, a mi hijo  
Tomás, mis padres, hermanos,  
abuela, cuñados y demás familia,  
que son la luz que guía mi camino y  
el motor que impulsa mi vida.*

## **Agradecimientos**

Quiero expresar mis agradecimientos en primer lugar al profesor Alfonso Devia Cubillos por su voluntad y disposición para facilitar que este trabajo se haya podido culminar.

También quiero extender los agradecimientos a Pedro, Elisabeth, Diego, Gloria, Yulieth, Carolina, Aurora, Alejandra, Astrid, Luz Adriana, Vicente y demás profesores y compañeros, que hacen parte del grupo de Física del Plasma, por que con sus acciones, de una u otra forma también han contribuido al éxito de este trabajo.

También quiero agradecer a la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, por permitirme formarme profesional e investigativamente.

Finalmente extendiendo mi gratitud al ingeniero Juan Meza y los miembros del Laboratorio de Superficies de la Universidad de Sao Paulo por su gran colaboración en varias de las medidas de este trabajo.

## CONTENIDO

	<a href="#"><u>RESUMEN</u></a>	i
	<a href="#"><u>ABSTRACT</u></a>	iii
	<a href="#"><u>INTRODUCCIÓN</u></a>	iv
1.	<a href="#"><u>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</u></a>	1
1.1	<a href="#"><u>TRIBOLOGÍA</u></a>	1
1.2	<a href="#"><u>MICRO/NANOTRIBOLOGÍA</u></a>	2
1.3	<a href="#"><u>DEFORMACIÓN ELÁSTICA Y PLÁSTICA</u></a>	8
1.4	<a href="#"><u>MEDIDAS DE DUREZA</u></a>	13
1.5	<a href="#"><u>MECÁNICA A NANOESCALA</u></a>	22
1.6	<a href="#"><u>TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA MEDIR PROPIEDADES MECÁNICAS SUPERFICIALES A NANOESCALA</u></a>	28
1.7	<a href="#"><u>RECUBRIMIENTOS FUNCIONALES</u></a>	37
1.8	<a href="#"><u>MEDIDA DE ESFUERZOS RESIDUALES POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X</u></a>	41
1.9	<a href="#"><u>ANÁLISIS DEL MODO SPM DE MODULACIÓN DE FUERZA (FMM)</u></a>	46
1.10	<a href="#"><u>REFERENCIAS</u></a>	50
2.	<a href="#"><u>MODELOS Y EXPERIMENTOS</u></a>	55
2.1	<a href="#"><u>ESPECTROSCOPIA DE FUERZAS</u></a>	55
2.2	<a href="#"><u>CONFIGURACIÓN DEL INSTRUMENTO SPM PARA OBTENCIÓN DE CURVAS F VS. D</u></a>	63
2.3	<a href="#"><u>OBTENCIÓN DE CURVAS F VS. D SOBRE SUPERFICIES DE ALUMINIO Y SILICIO ORIENTADO</u></a>	69
2.4	<a href="#"><u>OBTENCIÓN DE CURVAS DE F VS. D Y CALCULO DE NANODUREZA PARA RECUBRIMIENTOS DE TIN Y ZRN</u></a>	73
2.5	<a href="#"><u>CÁLCULO DE NANODUREZA POR MÉTODOS DE IMAGEN</u></a>	77
2.6	<a href="#"><u>MEDIDA DE MÓDULO ELÁSTICO</u></a>	79
2.7	<a href="#"><u>MEDIDA DE DUREZA Y MÓDULO ELÁSTICO POR DSI</u></a>	79
2.8	<a href="#"><u>MEDIDA DE MACROESFUERZOS RESIDUALES EN LAS PELÍCULAS DE TiN Y ZrN</u></a>	82

2.9	<a href="#"><u>CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE TIN Y ZRN</u></a>	84
2.10	<a href="#"><u>REFERENCIAS</u></a>	86
3.	<a href="#"><u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u></a>	88
3.1	<a href="#"><u>RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR XPS</u></a>	88
3.2	<a href="#"><u>RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR XRD</u></a>	100
3.3	<a href="#"><u>RESULTADOS DE MEDIDAS DE DUREZA (H) EN SILICIO Y ALUMINIO</u></a>	109
3.4	<a href="#"><u>RESULTADOS DE MEDIDAS DE NANODUREZA (H) Y MÓDULO DE YOUNG (E) EN LOS RECUBRIMIENTOS DE TIN Y ZRN</u></a>	114
3.5	<a href="#"><u>REFERENCIAS</u></a>	129
	<a href="#"><u>CONCLUSIONES</u></a>	133

## RESUMEN

En el presente trabajo se muestran los fundamentos teóricos y los detalles experimentales de la implementación metodológica desarrollada para adecuar un sistema de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) a un experimento de nanoindentación para realizar medidas de propiedades mecánicas (dureza,  $H$  y módulo de Young,  $E$ ) en superficies tan rígidas como cerámicos tipo Nitruro de Titanio (TiN) y Nitruro de Zirconio (ZrN). Se ha realizado un procedimiento de calibración del instrumento AFM (escáner y sondas tipo ultralever) para obtener el valor de carga aplicada durante la prueba de indentación; las huellas de impresión han sido capturadas con el mismo sistema AFM, después del procedimiento de aplicación de carga, y el área proyectada de contacto se ha obtenido por técnicas de software. Las medidas de nanodureza se ha realizado por medio de la expresión clásica  $H = P_{\max} / A_c$ , y las medidas de módulo de Young con nanocargas se han realizado con base en el modelado de Sneddon. Con base en el método de Oliver & Pharr (O&P), se han obtenido curvas de carga – desplazamiento en las superficies de TiN y ZrN, con el sistema AFM, y se ha verificado que se obtienen datos muy dispersos por esta vía, en gran medida por las distintas fuentes de no linealidad en el comportamiento del sistema de piezobarrido (escáner). Con el fin de controlar los resultados de las medidas por AFM, se han realizado medidas de nanoindentación con un sistema comercial Fisher para determinar  $H$  y  $E$ , con base en el método O&P, no obstante los diferentes rangos en carga y desplazamiento que maneja.

Un trabajo adicional presentado aquí, tiene que ver con caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD), y química por Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) de las superficies de TiN y ZrN evaluadas en dureza y módulo; finalmente se han generado curvas de comparación entre las propiedades



estructurales y químicas y las propiedades nanomecánicas de los materiales evaluados.

## ABSTRACT

In this work is presented the theory and experimental details of the methodological implementation in order to able an Atomic Force Microscopy system (AFM) to experiments for nanoindentation and mechanical properties measurements (Hardness H, and Young modulus E) on stiffness surfaces such as Titanium Nitride (TiN) and Zirconium Nitride (ZrN). Has been realized a calibration procedure of AFM instrument (scanner and ultralever probes) for to obtain the applied load during the indentation test. Have been acquired AFM images of the print indentation after load application procedure, the projected area in the AFM images were measured with software techniques. The nanohardness values have been calculated across the classic expression  $H = P_{\max} / A_c$ , and the Young's modulus values were calculated based on Sneddon model. Based on Oliver & Pharr (O&P) method, have been obtained load – displacement curves on TiN and ZrN surfaces across AFM system, very high dispersion was observed. Non-linearities of the piezo scanner system are the principal sources of this dispersion. In order to realize comparisons of results between AFM and Depth Sensing Indentation (DSI) technique, have been realized measurements of H and E with a Fisherscope IV instrument and O&P method. However, this equipment had different load and displacement parameters.

Further, are presented the results of the structural characterization across X-Ray Diffraction (XRD) and the chemical characterization by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) of the TiN and ZrN samples evaluated in hardness and modulus. Finally, some comparison between structural and chemical properties with nanomechanical properties have been realized.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales, ha sido siempre la piedra angular del progreso económico, social y científico de la humanidad; mas aun en los últimos 100 años, en los que se han desarrollado teorías y se han realizado múltiples experimentos encaminados a conocer mejor o descubrir nuevas propiedades de la materia, a partir de las cuales es posible pensar en nuevas funcionalidades que finalmente se convierten en materiales que posibilitan el desarrollo de productos para mejorar las condiciones de subsistencia, a través de la solución de problemas cotidianos, o para brindar nuevas formas o estilos de vida.

El mundo científico esta a las puertas de una nueva era tecnológica con el desarrollo de nuevas técnicas de análisis y procesos en materiales en el rango de  $10^{-9}$  metros (nanómetros). La ciencia de lo pequeño ha migrado de lo micro a lo nano, con todas las posibilidades que ello ofrece por estar a tan solo un orden de magnitud de las dimensiones del átomo. El descubrimiento del Fullerenos, una tercera forma de ordenamiento atómico del Carbón, el desarrollo de procesos para producir nanotubos de Carbón, estructuras cilíndricas de Carbón mas resistentes que el diamante y de unos pocos nanómetros de diámetro, y el desarrollo del microscopio atómico, microscopía de tunelamiento cuántico y de fuerza atómica, han puesto en escena maravillosas aplicaciones en manipulación molecular de la materia. Ejércitos de nanorobots circulando por las venas haciendo reparación celular, nanocomputadoras mas veloces y de mayor capacidad que las actuales con tamaños menores a un reloj de pulso, materiales inteligentes que se comportan según las condiciones del medio, entre otras, son las aplicaciones que se avizoran hacia mediados del siglo que empieza, en campos tan variados como Química, Física, Bioquímica, Biología Molecular, Ingenierías Electrónica y de Materiales, etc. En el presente trabajo se ha intentado explorar ese mundo

nanoscopico, en el ámbito de las propiedades mecánicas de materiales duros en forma de capa delgada, como el Nitruro de Titanio y el Nitruro de Zirconio, a través de una implementación metodologica para medir tales propiedades con un sistema de Microscopia de Barrido por Sonda, que convencionalmente es usado para técnicas de imagen. Se han realizado medidas con bajos niveles de carga ( $\sim \mu\text{N}$ ) y se han medido deformaciones menores a 1 nm en los materiales evaluados; también se han comparado esas propiedades con las características estructurales y químicas de las películas estudiadas.

El trabajo se presenta en 3 capítulos, el primero contiene una revisión de teorías, métodos e instrumentos relacionados con la caracterización a nanoescala de propiedades mecánicas de materiales en bloque y en estructura de capas delgadas, los cuales ha servido para fundamentar todo el desarrollo experimental que se presenta en el capítulo 2, en el que además se hace un especial énfasis en procedimientos de calibración del instrumento SPM, con el que se realizaron gran parte de las medidas mecánicas; en el capítulo 3 se presentan los resultados mas relevantes de la caracterización planteada para los recubrimientos de TiN y ZrN e interpretaciones básicas de los resultados obtenidos.

## 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1 TRIBOLOGÍA

La palabra tribología se deriva de la raíz griega *tribos* que significa frotar, fue reportada por primera vez en los años 60 y se define como la ciencia y la tecnología de la interacción de superficies en movimiento. Una definición más profunda la describe como el arte de aplicar análisis operacional a problemas de gran relevancia económica, es decir, fiabilidad, mantenimiento, y desgaste de equipo técnico en campos que van desde la aviación, hasta las aplicaciones domésticas. Las interacciones entre superficies en una interfase tribológica son muy complejas y para su entendimiento se requiere del conocimiento de varias disciplinas como son física, química, matemáticas aplicadas, mecánica de sólidos, termodinámica, transferencia de calor, ciencia de materiales, reología, lubricación y diseño de máquinas [1].

La tribología es vital en la maquinaria moderna que utiliza deslizamiento y rodamiento de superficies; existe por ejemplo fricción productiva en los frenos, embragues, ruedas guía en los trenes y automóviles, etc.; y desgaste productivo en lápices, maquinado, pulido. De la misma forma existen procesos improductivos de fricción y desgaste como la combustión interna, los rodamientos, los sellos, etc. De acuerdo con algunas estimaciones las pérdidas por desconocimiento de los fenómenos tribológicos en las industrias, generan un impacto importante sobre el producto interno bruto de los países industrializados, pero también las buenas prácticas tribológicas ayudan a ahorrar grandes recursos sin grandes inversiones de capital. Uno de los principales propósitos de la investigación en tribología es entonces minimizar las pérdidas por desgaste y fricción en todos los niveles

tecnológicos, obteniendo al mismo tiempo beneficios ambientales en la reducción de demanda de materia prima [1].

## 1.2 MICRO/NANOTRIBOLOGÍA

En la mayoría de interfaces de importancia tecnológica ocurre contacto entre numerosas asperezas, no obstante el análisis fundamental de tribología y propiedades mecánicas debe darse a nivel de contacto con una sola aspereza; por tal razón en los últimos años han proliferado diversas técnicas basadas en sondas de aproximación como la Microscopía de Barrido por Sonda, y además se han desarrollado técnicas computacionales para simular interacciones entre una punta infinitesimal y una superficie, con las cuales se ha logrado desarrollar investigaciones sistemáticas, con alta resolución, en problemas de interfaces tribológicas. El término de micro/nanotribología ha sido introducido para representar sistemas tribológicos a pequeña escala y muy bajas cargas, en los cuales se da una fenomenología un poco diferente a la conocida en macro tribología, la cual se caracteriza por involucrar desgaste, altas cargas, grandes masas y en donde las propiedades del material en bloque dominan el desempeño tribológico. En micro/nanotribología por el contrario están involucradas pequeñas cargas y masas, el desgaste es insignificante y las propiedades de la superficie dominan el desempeño tribológico [1].

La micro-nanotribología se ocupa de las investigaciones teóricas y experimentales de procesos de interfase, en escalas desde lo atómico y molecular hasta la microescala, que ocurren durante la adhesión, fricción, rayado, desgaste, nanoindentación, y lubricación de películas delgadas en superficies deslizantes. Los estudios en micro/nanotribología son necesarios para entender los fenómenos a pequeña escala en interfases micro y nanoestructuras utilizadas en dispositivos de almacenamiento de datos, sistemas microelectromecánicos, y muchas otras aplicaciones industriales de hoy y del futuro. Para el entendimiento fundamental de

los procesos de adhesión, fricción, desgaste, e indentación, deben ser entendidos los mecanismos atomísticos y dinámicos de las interacciones entre dos materiales que están en contacto, separados, o deslizándose uno con respecto al otro. En la mayoría de las interfaces sólido-sólido de relevancia tecnológica, se da contacto en muchas asperezas, por lo que es muy importante estudiar las propiedades fundamentales de micromecánica y tribología de superficies e interfaces [2].

Recientemente han emergido técnicas microscópicas basadas en puntas, aparatos de fuerza superficial, técnicas computacionales para simulación de interacciones punta-superficie, las cuales han permitido realizar investigaciones sistemáticas de problemas de interfase a alta resolución, así como maneras de manipular y modificar estructuras a nanoescala. Después de los años 60's, fueron desarrollados distintos instrumentos tales como, microscopios de barrido túnel (STM), barrido de fuerza superficial (SFA), microscopios de fuerza atómica (AFM) y de fuerza lateral (LFM); todos estos utilizados para estudiar propiedades estáticas y dinámicas de películas funcionales. El microscopio STM permitió obtener imágenes de superficies eléctricamente conductoras con resolución atómica (1981), posteriormente con el AFM (1985) se dio la posibilidad de obtener imágenes de todo tipo de superficies de ingeniería, conductoras, aislantes, semiconductoras; modificaciones adicionales a AFM condujeron al desarrollo del microscopio LFM, el cual fue diseñado para medir fricción a microescala y escala atómica. Recientemente se ha empezado a utilizar el microscopio AFM para investigaciones de desgaste por rayado, indentación, detección de transferencia de material, lubricación de frontera, fabricación y maquinado [3]. Ha habido un gran progreso en el entendimiento de la naturaleza de enlaces e interacciones en los materiales, combinado con avanzado modelado y simulación que han permitido realizar estudios complejos de fenómenos interfaciales, lográndose penetrar en propiedades a escala atómica tales como energías, estructura, dinámica, termodinámica, aspectos de procesos tribológicos como transporte y reología. La naturaleza de las interacciones entre dos superficies que se acercan una a otra, y

el contacto cuando se alejan, han sido estudiados con aparatos de fuerza superficial, lo cual ha llevado a entender las fuerzas normales entre las superficies, y la manera en que estas se modifican por la presencia de una delgada gota de agua o de polímero [1].

**Procesos físicos en nanotribocontactos.** Cuando se discuten procesos físicos en nanotribocontactos, no solo se intentan discutir los fenómenos observados experimentalmente, también mientras sea posible se hace su interpretación teórica.

**Efecto “*Stick-Slip*”.** Este efecto es crucial para el contacto en un equipo de microscopia de barrido por sonda (SPM), que opera en modo AFM; fue el primero de los observados a nivel atómico, cuando se midieron fuerzas laterales que actuaban sobre una sonda de Tungsteno en el momento que esta se deslizaba sobre una superficie de HOPG (High-Oriented Pyrolytic Graphite). La periodicidad del deslizamiento de la sonda sobre la superficie, corresponde a la topografía de un relieve atómico, pero las posiciones de los máximos y los mínimos de las fuerzas normal y lateral están levemente desplazadas una con respecto a la otra. No se han presentado experimentos en los cuales la resolución lateral pueda ser observada sin el efecto “*Stick-Slip*”, sin embargo es frecuente observar que el contraste lateral es más alto que el contraste normal.

El efecto “*Stick-Slip*” también ha sido observado en aparatos de fuerza superficial, sin embargo se ha visto una transición a un deslizamiento continuo sin desgaste, cuando se tienen altas velocidades de barrido. Ahora la pregunta es si la periodicidad de este efecto significa que los átomos de la sonda forman una estructura conmensurable con la estructura atómica de la muestra? Aún en sondas con una estructura atómica desordenada, la periodicidad de las fuerzas laterales corresponden a la simetría traslacional de la muestra. En situaciones experimentales típicas se da generalmente deformación longitudinal y lateral del



cantilever, pero posteriormente puede ser también determinada por la fuerza normal; así mismo siempre hay una relación entre las señales correspondientes a los modos lateral y normal, si esta relación no se controla, los resultados de las medidas pueden distorsionarse totalmente. En los modelos más recientes, una sonda se considera como una partícula puntual de masa puntual sin grados de libertad internos [4]. Una descripción simplificada del efecto “Stick-Slip” se da a continuación.

Inicialmente la sonda es un punto de mínima energía potencial en el sistema sonda-superficie, la interacción entre la sonda y la superficie está definida por un potencial periódico que refleja la simetría traslacional de la estructura atómica de la superficie, es esencial para este modelo asumir que se cumplen todas las condiciones adiabáticas en cada paso del movimiento de la sonda; la carga lateral de contacto causada por el barrido del cantilever, resulta en almacenamiento de energía en forma de una energía elástica de contacto, del cantilever y de la muestra. El movimiento relativo de la sonda y de la superficie empieza en el instante cuando la energía almacenada es suficientemente grande para que la sonda pueda saltar de la brecha de potencial y se fije por sí sola en otro punto de la superficie; el sistema se relaja y el exceso de energía rápidamente se disipa desde el área de contacto vía subsistema electrón-fonón. El tiempo de disipación es muy pequeño, ya que las velocidades características de los electrones y fonones son muchos órdenes de magnitud mayores que las velocidades típicas de los sistemas de barrido de los AFM ( $10^{-7}$  -  $10^{-4}$  m s<sup>-1</sup>).

**Efectos de Adhesión.** Los efectos de adhesión son también esenciales en los problemas de fricción atómica, ya que ellos determinan el área de contacto y la interacción entre la sonda y la muestra; las fuerzas adhesivas pueden ser directamente medidas con la ayuda de un sistema AFM a través de las curvas de fuerza de carga o fuerza de fricción. En el evento que la mecánica de contacto sea usada para la interpretación de los datos, se pueden determinar parámetros como

el esfuerzo de cizalla o el trabajo adhesivo; el esfuerzo de cizalla es directamente proporcional a la fuerza lateral crítica que causa que la sonda se deslice en el modo “Stick-Slip”. El trabajo de adhesión es igual a la energía específica (por unidad de área de contacto) requerida para romper el contacto; por definición el trabajo de adhesión es igual a :

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_{12} \quad (1.1)$$

Donde  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , y  $\gamma_{12}$ , son las energías superficiales específicas de la sonda y de la muestra y la energía de la interfase de contacto respectivamente.

Los problemas básicos para resolver, tienen que ver con la dependencia de esas cantidades con la estructura atómica del contacto, la temperatura, la presión interna, la composición química, entre otras [3, 5].

**Fricción y Adhesión.** El mecanismo de fricción a microescala, puede ser explicado por la semejanza entre la pendiente de los mapas de rugosidad superficial, y los correspondientes mapas de fuerza de fricción; existen tres mecanismos dominantes de la fricción; adhesivo, rugoso y *arado*. Inicialmente se pueden asumir aditivos, pero solos no pueden explicar las variaciones locales de la fricción [4]. De acuerdo con Makinson (1948), se puede considerar una pequeña punta deslizando sobre una aspereza con un ángulo  $\theta$  (figura 1.1) con respecto al plano horizontal; la fuerza normal  $W$  (normal a la superficie general) aplicada por la punta a la superficie, es constante, la fuerza de fricción,  $F$ , sobre la muestra es constante ( $F = \mu_0 W$ ) para una superficie suave, si el mecanismo de fricción no cambia [1]. Para una superficie rugosa como la mostrada en la figura 1.1, mientras no cambie el mecanismo adhesivo durante el deslizamiento, el valor local del coeficiente de fricción se mantiene constante, y se puede expresar:

$$\mu_0 = S / N \quad (1.2)$$

Donde S es la fuerza de fricción local, y N es la fuerza normal local, medidos con respecto a la horizontal global y a los ejes normales.

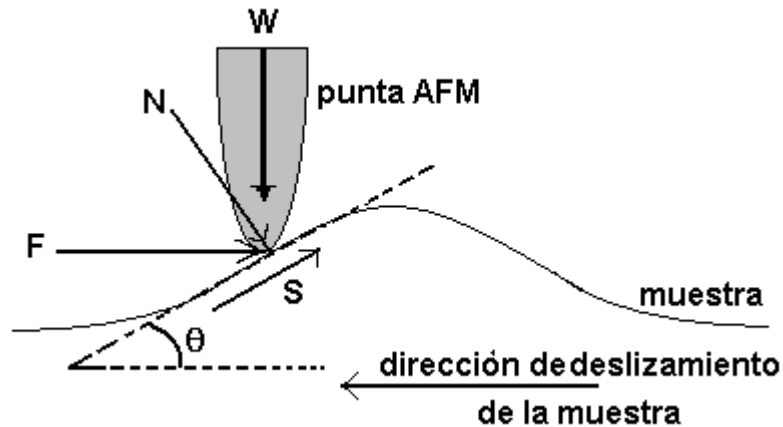


Figura 1.1 Esquema del efecto de fricción adhesiva entre una punta AFM y una aspereza de la superficie.

El coeficiente de fricción local medido es :

$$\mu_1 = F / W = (\mu_0 + \tan \theta) / (1 - \mu_0 + \tan \theta) \quad (1.3)$$

Debido a que  $\mu_0 + \tan \theta$  es pequeño en microescala, la ecuación anterior se convierte en:

$$\mu_1 \sim \mu_0 + \tan \theta \quad (1.4)$$

Lo cual indica que para la parte ascendente de la aspereza, se puede simplificar sumando la fuerza de fricción y la pendiente de la aspereza una a otra. Similarmente para la parte descendente de la aspereza:

$$\mu_2 = (\mu_0 - \tan \theta) / (1 - \mu_0 + \tan \theta) \quad (1.5)$$

$$\mu_2 \sim \mu_0 - \tan \theta \quad (1.6)$$

### 1.3 DEFORMACIÓN ELÁSTICA Y PLÁSTICA

La mayoría de los componentes de las máquinas están sujetos a esfuerzos durante su fabricación y durante su uso, en consecuencia sufren deformaciones que pueden ocasionar su fractura; tales deformaciones son de dos tipos: Elásticas o plásticas (inelásticas). Si se considera una fuerza normal que está siendo aplicada a una barra uniforme de sección transversal  $A_0$  y diámetro  $d_0$ , y se asume que el esfuerzo se distribuye uniformemente sobre el área de la sección transversal, el esfuerzo nominal,  $\sigma$ , se puede calcular dividiendo la carga entre el área de la sección transversal, así:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (1.7)$$

El esfuerzo real  $\sigma_t$ , se obtiene dividiendo la carga en cualquier etapa del proceso de carga entre el área transversal en esa etapa de carga. Similarmente la deformación nominal  $\varepsilon$  es el cambio en longitud ( $l_f - l_0$ ) dividido entre la longitud original ( $l_0$ ).

$$\varepsilon = \frac{l_f - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1.8a)$$

La deformación real  $\varepsilon_t$  es la suma de la elongación incremental dividida por la longitud actual.

$$\varepsilon_t = \int_{l_0}^{l_f} \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l_f}{l_0}\right) = \ln(1 + \varepsilon) \quad (1.8b)$$

Si no ocurren cambios de volumen durante la deformación ( $A_0 l_0 = A_f l_f$ ), entonces de la ecuación 1.8b se obtiene:

$$\varepsilon_t = \ln\left(\frac{A_0}{A_f}\right) \quad (1.8c)$$

Siendo:

$$\varepsilon_t = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (1.8d)$$

La diferencia entre los esfuerzos y tensiones reales y nominales es despreciable en todo el rango elástico del material, sin embargo, en el rango plástico las tensiones y los esfuerzos reales son más altos que los nominales; la deformación real tiene algunas ventajas, son aditivas, pero las nominales no. Si un material dúctil es probado en compresión, y en tensión, las curvas de esfuerzo real vs. deformación real son muy parecidas, mientras que son muy diferentes si se usan las curvas de esfuerzo nominal vs. deformación nominal.

**Deformación elástica.** Después de aplicar carga a un espécimen, este inicialmente presenta una deformación elástica, la deformación elástica independiente del tiempo es reversible, por ejemplo si se remueve la carga o el esfuerzo, resultando un retorno del material a sus dimensiones originales; en este tipo de deformación los átomos no son desplazados permanentemente, el trabajo hecho por las fuerzas externas es almacenado en el cuerpo como una distorsión mas o menos uniforme de los enlaces interatómicos, si la carga es removida a una tasa más baja que la frecuencia natural de vibración de la estructura, la energía del enlace es transferida hacia la fuente que aplico la fuerza externa. Inicialmente la relación entre esfuerzo y deformación es básicamente lineal (figura 1.2), esta relación lineal de la curva se extiende hasta el punto P, el cual se denomina limite proporcional; en este rango la pendiente de la curva esfuerzo vs. deformación es constante y se define como el módulo de elasticidad o módulo de Young del material,  $E$  [1].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.9)$$

Donde  $\sigma$  es el esfuerzo normal y  $\varepsilon$  es la deformación normal resultante en la dirección de la carga; la deformación reversible puede prevalecer hasta que el punto Y de la curva, llamado el límite elástico o punto de fluencia, sea alcanzado; en la mayoría de materiales hay una pequeña diferencia entre el límite proporcional y el límite elástico.

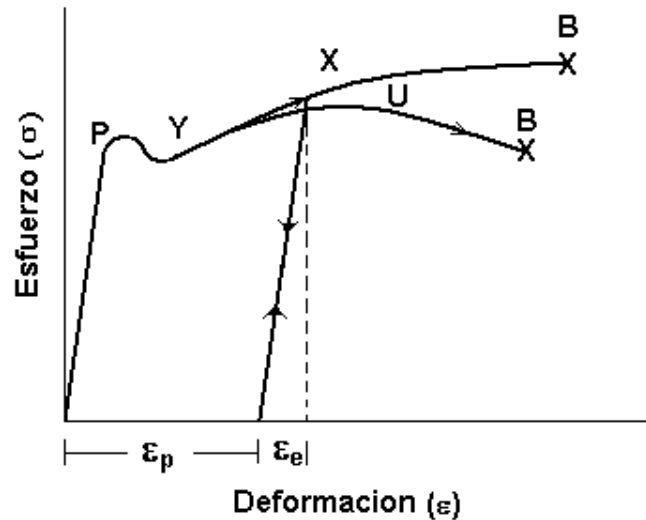


Figura 1.2 Curva típica de esfuerzo-deformación para un material dúctil

Cualquier alargamiento o acortamiento de la estructura cristalina debido a un esfuerzo uniaxial, resulta en un alargamiento o acortamiento en dirección ortogonal al eje de carga, respectivamente. La relación negativa entre la deformación lateral directa  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  y la deformación lateral directa  $\varepsilon_z$  en la dirección de la carga, es llamada la relación de Poisson,  $\nu$ .

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z} \quad (1.10)$$

La relación de Poisson esta normalmente en el rango entre 0.15 y 0.50. Si el material es cargado en corte, un esfuerzo de corte produce una desplazamiento angular o deformación de corte. La deformación de corte elástica,  $\gamma$ , es proporcional al esfuerzo de corte,  $\tau$ , y su relación define el modulo de corte o módulo de rigidez del material.

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1.11)$$

El módulo de Young y el módulo de corte se relacionan a través de la siguiente ecuación:

$$E = 2 G (1+\nu) \quad (1.12)$$

El tercer módulo elástico es el de bloque,  $K$ , el cual es reciproco al factor de compresibilidad del material, y se escribe como sigue.

$$K = -\frac{p_h V}{\Delta V} = \frac{1}{\beta} \quad (1.13)$$

El modulo de bloque se relaciona con el de Young por la siguiente ecuación.

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (1.14)$$

Para muchos sistemas poliméricos la relación de Poisson es muy cercana a 1/2, lo cual significa que  $K \gg E$ , y que el cambio de volumen es despreciable comparado con el cambio de forma, esos materiales son llamados incompresibles o sólidos elásticos livianos; también se tiene que el módulo de Young es mucho mayor para materiales de estructura densamente empaquetada, por ejemplo es mayor para

materiales de estructura fcc que para los materiales de estructura bcc. El módulo de Young puede cambiar con la dirección cristalográfica (anisotropía).

**Deformación Plástica.** Cuando el material es sometido a un esfuerzo en incremento, hacia el punto Y (en la figura 1.2), y se libera, este no retorna a su forma original y retiene una deformación plástica independiente del tiempo, la cual puede ser de tal magnitud, que se puede considerar que los enlaces entre los átomos más próximos se rompen, estableciéndose un nuevo grupo de enlaces que pueden ser tan estables como los originales, obteniéndose en consecuencia una deformación permanente; sin embargo puede darse que no se alcance la estabilidad y el material se rompa. Para algunos materiales el punto de Y está tan pobremente definido, que se toma como un valor fijo de la deformación permanente, usualmente el 0.2%, y se denomina fluencia,  $\sigma_y$ ; a medida que la carga aumenta hacia el límite elástico, la deformación aumenta a una velocidad mayor, el esfuerzo requerido para tener además un flujo plástico es llamado el esfuerzo de fluencia.

El máximo esfuerzo nominal que un material soporta ( punto U), antes de que falle, se denomina la última fuerza tensora; cuando este es alcanzado, un material dúctil por ejemplo, sufre una gran disminución de la sección transversal sobre una corta longitud; la elongación adicional es acompañada por un incremento en el esfuerzo actual, y también por una disminución de la carga total en la sección transversal y en el esfuerzo nominal hasta que el material se rompe (punto B), este punto se denomina la fuerza de ruptura ( $\sigma_b$ ) o fuerza de fractura ( $\sigma_f$ ).

En una curva real de esfuerzo - deformación, el esfuerzo puede seguir incrementándose y así mismo la deformación hasta que el espécimen se rompa; en cualquier punto hacia el límite elástico P, la deformación total se compone de dos partes, la componente elástica  $\epsilon_e$ , y la componente plástica  $\epsilon_p$ , la plástica se opone a la elástica y es mucho mayor. Si el espécimen se descarga, después de



haber sido cargado hasta  $P$ , solamente la deformación elástica es recuperada y la deformación plástica se hace permanente. Si se realiza una nueva carga, la línea de descarga es retrazada con pocas variaciones, sin embargo el flujo plástico no inicia hasta que el punto  $X$  no haya sido alcanzado; con carga adicional, la curva de esfuerzo - deformación continua a lo largo de  $XB$  como si no hubiera ocurrido descarga, de manera que el punto  $X$  puede ser considerado como un nuevo punto de fluencia del material, lo que hace que los materiales puedan llegar a ser más resistentes a la deformación cuando han sufrido deformación plástica, este proceso se denomina trabajo de endurecimiento o endurecimiento por deformación. Durante la recarga, como la región deformada plásticamente está esforzada, se da deslizamiento entre planos orientados favorablemente, produciendo dislocaciones y su movimiento, sin embargo como ocurre más y más deslizamiento, las dislocaciones interactúan entre ellas y con otros defectos, provocando apilamiento y campos de tensiones, los cuales limitan nuevos deslizamientos.

Una manera rápida de medir la resistencia a la penetración o a la deformación plástica, esta dada por las pruebas de dureza, a continuación se dará una discusión en torno a los diferentes tipos de prueba de dureza para evaluar materiales, centrándose en aquellos que facilitan la evaluación de materiales con estructura de capas delgadas [1].

#### **1.4 MEDIDAS DE DUREZA**

Se puede considerar que las pruebas de dureza se clasifican en 3 categorías: Dureza por indentación estática, Dureza dinámica y Dureza por rayado.

En la prueba de dureza por indentación estática, se forza un indentador duro en la superficie del material bajo prueba, la relación entre la carga total,  $P$ , y el área,  $A$ ,

o la profundidad de penetración, provee la medida de dureza. En la prueba de dureza dinámica o también llamada de rebote, un objeto de masa y dimensiones estándar se hace rebotar contra la superficie del material evaluado, la altura de rebote da la información de dureza. La prueba de rayado depende de la habilidad de un sólido para rayar o dejarse rayar por otro, pero es una prueba semicuantitativa.

Los métodos más ampliamente usados para determinar la dureza son los de indentación (cuasi) estática, en estos se utilizan indentadores de diversas formas como bolas de acero endurecido, puntas cónicas y piramidales de diamante; a partir del uso de estos indentadores se obtienen índices como el de Brinell, Rockwell, Vickers, Knoop y Berkovich. Para Brinell y Vickers la dureza está definida como la carga por unidad de área de contacto, para Knoop y Berkovich como la carga por unidad de área proyectada de indentación, y la dureza Rockwell como la profundidad de penetración a una carga dada; la relación entre los diferentes índices no es exacta, aunque se obtienen relaciones aproximadas [1].

**El significado de dureza por indentación.** En una definición más específica se entiende por dureza como la resistencia de un sólido a la deformación plástica; esto es cierto en la medida que la definición tradicional de dureza sea usada, como por ejemplo la dureza Brinell. Una consecuencia de esta definición es que la dureza de un material elástico ideal es infinito, ya que el área de la impronta es cero; no obstante si la dureza se calcula con la ecuación  $H = P_{\max} / A_c$ , siendo  $A_c$  el área proyectada de contacto, se elimina la restricción de la definición de Brinell para los materiales plásticos y se podría calcular la dureza inclusive de los materiales puramente elásticos. El área de contacto no tiene un significado claro con respecto a la clase de deformación involucrada en el análisis, dependiendo además de la relación  $E / \sigma_y$  del material estudiado. Los materiales con un valor alto de  $E / \sigma_y$ , tienen un comportamiento puramente plástico en el contacto entre la punta del indentador y la superficie analizada, en los materiales con un valor bajo

de  $E / \sigma_y$  el contacto es puramente elástico, y los materiales con valores intermedios de  $E / \sigma_y$  presentan un contacto de naturaleza elastoplástica [6].

El valor y el significado de la dureza para un material elastoplástico puede cambiar de acuerdo a la carga aplicada; supóngase que un indentador esférico se presiona contra una superficie, para pequeñas cargas aplicadas y por consiguiente pequeños esfuerzos resultan tensiones en la muestra, por lo tanto el contacto entre el indentador y la muestra se puede tomar como puramente elástico. Cuando la carga se incrementa hasta cierto valor, los esfuerzos inducidos por el indentador pueden exceder el esfuerzo de corte crítico del espécimen y una parte de la tensión es aliviada por la deformación plástica; es decir se alcanza un estado elastoplástico, en esta etapa el flujo plástico es restringido, por ejemplo la zona deformada plásticamente es rodeada por un material elástico que impone cierta restricción a la zona deformada plásticamente. Para expandir el límite plástico en el material deformado elásticamente, el esfuerzo aplicado debe mantenerse y la carga en el indentador debe ser incrementada; haciendo esto, la zona deformada plásticamente se incrementa y, eventualmente, se rompe fuera de la superficie libre, de manera que el indentador queda completamente en contacto con el material deformado plásticamente, formándose así un contacto plástico. Obviamente existe una transición entre un contacto puramente elástico y un contacto puramente plástico, por lo tanto la dureza obtenida con el área de contacto proyectada a máxima carga, caracteriza la resistencia local del material investigado a la deformación plástica o elástica.

La discusión anterior deja en claro que la dureza a la indentación no es una propiedad fundamental de un material, y que depende de la manera en que se obtenga; sin embargo la dureza es ampliamente usada como un parámetro para caracterizar las propiedades mecánicas de los materiales, en particular de metales, por varias razones, entre ellas porque las pruebas de dureza son

relativamente fáciles de realizar, y proveen una medida directa de la capacidad de carga aportante de un material dado.

**El volumen muestreado durante la prueba de dureza.** De la descripción de la expansión de una zona deformada plásticamente durante una indentación, es obvio que la dureza medida caracteriza las propiedades mecánicas de cierto volumen del material; el conocimiento de la magnitud de este volumen muestreado es importante para todos los experimentos de indentación. Por ejemplo la extensión lateral de la zona de influencia determina la mínima distancia entre dos indentaciones necesarias para evitar influencias entre una y otra; algunas veces la extensión de la zona de influencia debe ser ajustada a las medidas del problema.

El campo de esfuerzos que se desarrollan bajo el indentador es muy complejo y no es posible obtener una solución analítica para su modelado, sin embargo la evolución de la zona plástica durante la indentación, se puede hacer análoga a la expansión de una cavidad esférica debido a una presión interna en un sólido infinito elastoplástico, y este problema si tiene soluciones analíticas, basados en estas soluciones se han desarrollado varios modelos para estimar las dimensiones de la zona deformada plásticamente [7]. .

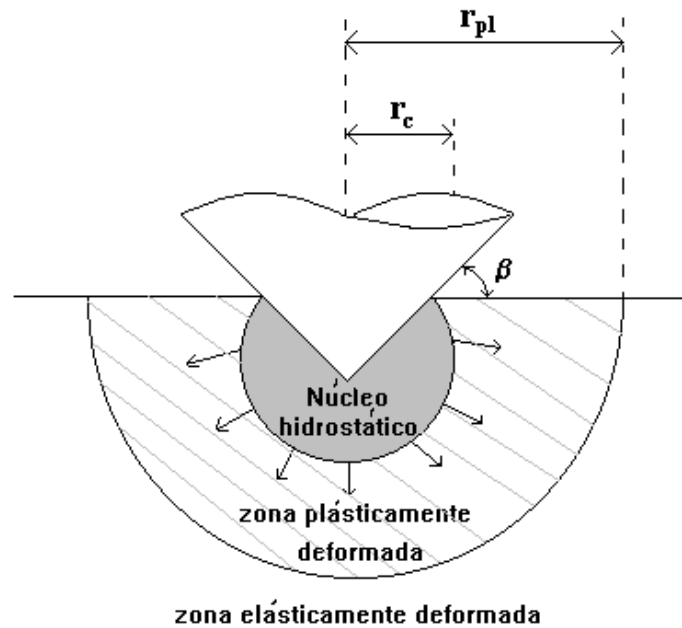


Figura 1.3 Modelo de cavidad de la indentación elastoplástica por un cono

En la figura 1.3 se puede apreciar un esquema del modelo propuesto por Jhonson [8], en el cual la cavidad esférica se reemplaza por un núcleo hemisférico que encaja en la superficie del indentador; se asume que en el núcleo la presión es hidrostática, y el esfuerzo y los desplazamientos fuera del núcleo tienen simetría radial, de forma que la relación entre el radio de la zona plástica y el radio de contacto es [8]:

$$\frac{r_{pl}}{r_c} = \left[ \frac{E \cdot \tan \beta}{6\sigma_y(1-\nu)} + \frac{2(1-2\nu)}{3(1-\nu)} \right]^{1/3} \quad (1.15)$$

Siendo  $\beta$  el ángulo entre la cara del indentador y la superficie. Este modelo no es muy apropiado para materiales con un valor pequeño de la relación  $E / \sigma_y$ , lo cual ha sido reportado por algunos autores. La limitación más importante de este modelo es que es incierta la forma de la presión en el núcleo, ya que si este fuera

realmente hidrostático, no podría haber deformación plástica en él, lo cual implicaría que las medidas de dureza podrían muestrear las capas superficiales más externas de un material.

Otra aproximación para el análisis de una indentación elastoplástica es la técnica de elementos finitos; realizando tal análisis Bolshakov [9] encontró diferencias tanto en la expansión lateral como la vertical de la zona deformada plásticamente, en materiales plásticos perfectamente elásticos y en materiales que están bajo trabajo de endurecimiento durante la indentación, para estos materiales la zona plástica no se extiende hacia el radio de contacto en la superficie ( $r_{pl} / r_c \leq 1$ ) si la relación  $E / \sigma_y \leq 100$ ; para los materiales plásticos perfectamente elásticos el radio de la zona plástica es mucho mayor que el radio de contacto ( $r_{pl} / r_c > 1$ ) si la relación  $E / \sigma_y \geq 30$ , para estos materiales al mismo tiempo la expansión de la zona vertical es mas pequeña que para los de trabajo endurecido en todos los valores investigados de la relación  $E / \sigma_y$ . Entonces se ve que la forma de la zona plástica para un material dado, depende de la historia de la muestra, por ejemplo si ha sido trabajada en frío o en estado de recocido, si ha sido cortada y pulida mecánicamente o si ha sido pulida electroquímicamente.

En otros estudios de elementos finitos [10] se ha investigado la influencia del estado de esfuerzos del material en la forma de la zona plástica; los resultados revelan un incremento de la profundidad de la zona plástica a medida que el estado de esfuerzos cambia desde el régimen de esfuerzo compresivo alto pasando por esfuerzo compresivo bajo hasta esfuerzo tensivo. El estado de esfuerzo afecta en particular la expansión vertical de la zona plástica y por ende la resolución de la profundidad en una prueba de indentación; esto es especialmente importante en pruebas sobre películas delgadas. Un entendimiento más profundo de la evolución de la zona plástica durante una prueba de indentación, exige el desarrollo de mejores modelos y de más investigación al respecto; no obstante un

camino promisorio podría ser la combinación de indentación con análisis posterior de las huellas con Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) [11,12].

**Pruebas de dureza en pequeñas dimensiones.** Se ha reportado que la homogeneidad en los valores de dureza de un material dependen de la profundidad de indentación, este efecto puede tener varias razones, algunas debidas a las dificultades experimentales asociadas a las pruebas de dureza a pequeñas profundidades de indentación, y otras originadas en los cambios de las características del material a diferentes escalas de longitud y que están relacionadas con las dimensiones de indentación, como por ejemplo el espesor de una capa de óxido natural o el espaciado entre dislocaciones.

**Forma de la punta del indentador.** Como se discutió anteriormente, en las pruebas de indentación se utilizan diversas formas de indentadores; en las pruebas de nanoindentación son comúnmente utilizados los indentadores piramidales de tres caras, ya que son fáciles de fabricar con puntas muy agudas. Las formas ideales son conos agudos o pirámides agudas, debido a que estas formas producen deformación plástica en las superficies, utilizando cargas muy pequeñas; adicionalmente para estas formas una vez comienza la indentación su forma no cambia durante toda la duración de la prueba; sin embargo observando las puntas de un indentador cónico o piramidal con muy alta resolución, se tiene que su terminación es redondeada; un radio típico o ápice para los indentadores utilizados en nanoindentación es de alrededor de 100 nm. Entonces si las indentaciones se realizan en un rango de pocos nanómetros, la forma real de la punta difiere considerablemente del caso ideal, y las consecuencias de esto se han tratado previamente; como se puede ver en la figura 1.4, suponer una forma ideal puede llevar a una subestimación del área de contacto proyectada y por consiguiente una sobreestimación de la dureza, por lo cual es muy conveniente realizar una cuidadosa calibración de la forma de la punta cuando los rangos de indentación son muy pequeños (pocas decenas de nanómetros).

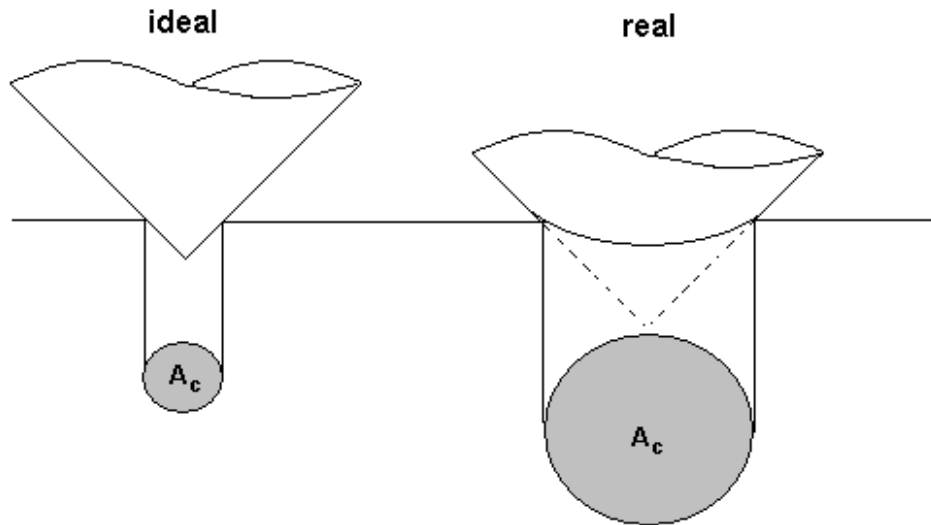


Figura 1.4 Representación esquemática de las diferencias en área proyectada para formas de punta ideal y real

**Rugosidad Superficial.** La mayoría de modelos de contacto se basan en interacciones con una sola aspereza, sin embargo el contacto real se sabe que se establece entre múltiples asperezas y esto depende de la rugosidad de la superficie analizada, una de las principales consecuencias es que el área proyectada se sobreestima y los valores obtenidos de dureza y modulo pueden ser muy bajos; para eliminar este problema, es necesario que la profundidad de indentación sea mayor que la rugosidad media de la superficie.

**Inhomogeneidades de la muestra.** La inhomogeneidad de una muestra es un concepto relativo, que depende de la escala de longitud investigada, por ejemplo si se evalúa la macrodureza de una aleación de dos fases con una impresión diagonal de varios milímetros y se sabe que el tamaño medio de grano es de algunos micrómetros, se puede considerar homogénea la muestra; pero la misma muestra para pruebas de nanoindentación es inhomogénea tanto en dirección vertical como en lateral. Las inhomogeneidades verticales de una muestra son



generalmente producidas por capas superficiales producto de la preparación de la muestra (pulido, daño superficial, segregación por recocido, recubrimiento) o por influencias atmosféricas; para atacar este problema es necesario utilizar profundidades de indentación mucho más grandes que el espesor de la capa; sin embargo muchas veces la capa misma es la fuente de investigación, y un ejemplo claro es la determinación de la dureza de películas aplicadas deliberadamente. Para medir solo las propiedades de la película, es necesario que la profundidad de indentación sea más pequeña que cierto valor crítico que se puede hallar de la profundidad del volumen muestreado, el cual depende de la combinación de las propiedades elásticas y plásticas del material de la película y del sustrato.

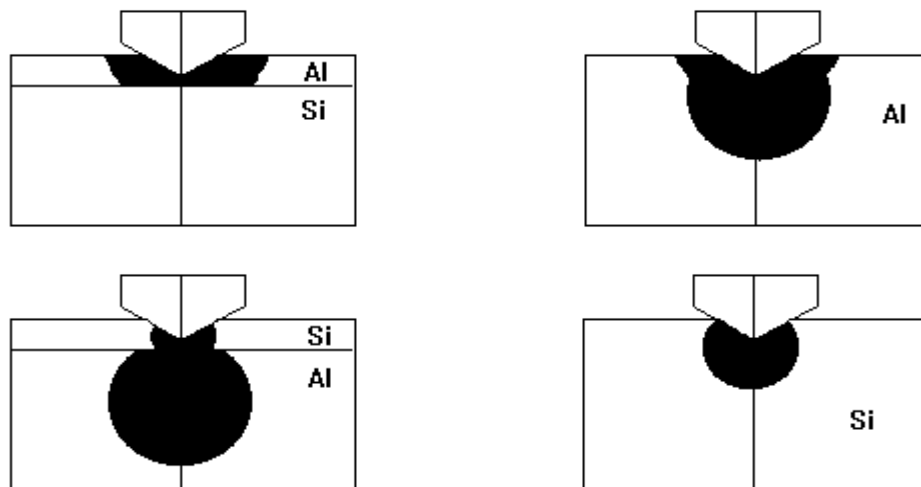


Figura 1.5 Zonas plásticamente deformadas computadas con la técnica de elementos finitos

En la figura 1.5, se ilustra el resultado de un análisis de elementos finitos del tamaño de la zona plástica para sistemas material blando sobre duro (Aluminio sobre Silicio), comparada con un sistema de material duro sobre blando (Silicio sobre Aluminio); también se puede ver el tamaño de la zona plástica para material en bloque de Aluminio y de Silicio, la cual esta de acuerdo con lo esperado, ya que la zona debe ser mas grande en materiales con una relación  $E / \sigma_y$  grande. En los sistemas material blando sobre duro se observa un confinamiento de la zona

plástica únicamente en la capa blanda, mientras el caso de un sistema duro sobre blando actúa como un transmisor de la carga que aplica el indentador, provocándose principalmente la deformación en el sustrato blando. De este análisis se puede concluir que las medidas de dureza en capas dependen fuertemente de las características del sustrato, y más aún cuando el sustrato es menos duro que la capa.

Una forma de verificar que las medidas de dureza hechas en algún tipo de capa corresponden efectivamente a sus propiedades y no a una respuesta combinada entre capa y sustrato, es la de realizar diferentes indentaciones a distintas profundidades de indentación para determinar la dureza y el módulo elástico y analizar la dispersión de los resultados, si estos son medidas homogéneas, se tendrá que realmente se están midiendo los parámetros plásticos y elásticos de la capa.

Las inhomogeneidades laterales pueden provenir de dislocaciones que emergen en la superficie de la muestra, la densidad de dislocaciones en un monocristal de un metal es del orden de  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ , lo que corresponde a un espaciado medio entre dislocaciones de aproximadamente  $3 \mu\text{m}$ ; si las indentaciones se hacen en el rango de nanómetros, el tamaño lateral de la indentación es mucho más pequeño que el espaciado medio entre dislocaciones, lo que perjudica la deformación plástica del material, y produce una discontinuidad en la curva de carga – desplazamiento [13].

## 1.5 MECÁNICA A NANOESCALA

Para desarrollar las relaciones entre las medidas de indentación y las propiedades mecánicas, se han usado diferentes modelos, los cuales describen el contacto entre dos materiales elásticos; uno de ellos es el modelo Hertziano, en donde dos esferas elásticas de radio  $R_1$  y  $R_2$  hacen contacto en un punto; si se hace tender a

$R_1$  hacia infinito y a  $R_2$  se le da un valor, entonces se obtiene una geometría de contacto de una esfera de radio  $R$  indentando una superficie plana. Si se aplica carga, la superficie se deforma y el radio de contacto,  $r$ , se incrementa con la profundidad de penetración,  $z$ , de acuerdo con la relación Hertziana,  $r = (R \cdot z)^{1/2}$ ; liberando la carga el área de contacto disminuye hacia el punto inicial de contacto. Este modelo fue mejorado con la teoría JKR (Johnson, Kendal, Roberts) [14], la cual tiene en cuenta las fuerzas atractivas de corto rango cercanas a la región de contacto, que pueden aumentar su área; y con la teoría DMT (Derjabin, Muller, Toporov) [15], que tiene en cuenta las fuerzas atractivas de largo rango, que actúan fuera de la región de contacto; en general estos dos tipos de atracción pueden ocurrir y ambos pueden incluirse en un modelo semi empírico. También existe una aproximación termodinámica, desarrollada por Maugis y Barquins [16], la cual tiene en cuenta la deformación viscoelástica del material indentado; estas teorías funcionan muy bien para bajas cargas de contacto, pero para altas cargas se retoma de nuevo el modelo Hertziano, el cual es el comportamiento del contacto cuando la fuerza de contacto es relativamente mas grande que las fuerzas superficiales. Entonces para los estudios de nanoindentación con muestras e indentadores rígidos, las fuerzas locales pueden ser despreciadas y la respuesta mecánica de la muestra puede ser modelada por la mecánica Hertziana [17, 18, 19].

No obstante, el modelo hertziano no tiene en cuenta otros efectos debidos a la geometría y a la deformación inelástica, que pueden ser importantes para los procesos de indentación, de hecho para la mayoría de análisis la teoría de Hertz es reemplazada por un análisis de la indentación de medio espacio elástico, tal como fue desarrollado por Sneddon [20], el cual encontró relaciones entre la profundidad de penetración,  $z$ , y la carga,  $P$ , para diferentes geometrías de indentador, obtenidas con la siguiente ecuación:

$$P = \frac{\xi E}{(1-\nu^2)} z^m \quad (1.16)$$

Donde  $\xi$  es una constante que depende de la geometría de contacto y  $m$  es un exponente de ley de potencias determinado del ajuste de la curva de  $P$  en función de  $z$ . Para el comportamiento característico de un cilindro plano,  $m=1$ , para un paraboloides de revolución  $m=1.5$ , y para un cono  $m=2$ ; es de anotar que la solución de Sneddon para un paraboloides de revolución, da un resultado idéntico al modelo de Hertz, cuando el parámetro  $2k$  se hace igual al radio de la esfera Hertziana [21].

La no linealidad de las curvas de descarga se debe a los cambios en el radio de contacto,  $r$ , con respecto a  $z$ .

**El método de Oliver y Pharr.** Los orígenes del análisis de Oliver y Pharr [22, 23], están en el trabajo de Sneddon [20], quien derivó una relación entre carga, desplazamiento y área de contacto para un contacto de medio espacio elástico isotrópico por indentadores rígidos de varias geometrías; la rigidez de contacto,  $S$ , está definida como un incremento en la carga dividido por el incremento resultante en el desplazamiento en ausencia de deformación plástica.

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{\text{elastico}} \quad (1.17)$$

La cual corresponde con la pendiente de la curva de descarga inicial y puede ser calculada por:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{E}{(1-\nu^2)} \sqrt{A_c} \quad (1.18)$$

Donde  $E$ , es el modulo de Young,  $A_c$ , el área de contacto.

Esta ecuación es válida solamente si se asume un indentador idealmente rígido; esta suposición no se mantiene, en particular si se investigan materiales muy rígidos, como cerámicos. Para tener en cuenta la deformación elástica finita en el indentador, es necesario un término adicional, asumiendo que el indentador y la muestra se comportan como dos resortes en serie, la deformación elástica de ambos puede ser caracterizada por un simple módulo reducido,  $E_r$ :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E} \quad (1.19)$$

$E_i$  y  $\nu_i$  son el módulo y la relación de Poisson para el indentador.

Usando la ecuación anterior, se puede modelar el contacto entre punta - muestra como el contacto entre un indentador rígido y medio espacio isotrópico con módulo  $E_r$ ; la rigidez puede ser calculada por la ecuación 1.20, la cual es llamada la ecuación canónica de rigidez de Sneddon [20], que junto con la ecuación 1.19 se puede usar para evaluar la propiedades elásticas de la muestra. La dureza está definida como  $H = P_{\max} / A_c$ , siendo  $P_{\max}$  la máxima carga aplicada [22].

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad (1.20)$$

**Rigidez de contacto.** Esta se determina en dos pasos:

1. Una fracción de la curva de descarga se ajusta con  $P = \alpha (h - h_f)^m$ , donde  $h_f$  es la profundidad de la huella residual y  $\alpha$  y  $m$  son parámetros de ajuste. A altas cargas los efectos de arrastre pueden influenciar la forma de la curva de descarga

y a bajas cargas los efectos de geometría (forma de la punta) pueden entrar en juego.

2. El ajuste de la curva de descarga es diferenciada analíticamente para determinar la pendiente en la máxima carga:  $S = (dP / dh)_{P=P_{max}}$ .

**Área de contacto proyectada.** El área proyectada de un contacto entre el indentador y la muestra a máxima carga, es determinada por la geometría del indentador y la profundidad de contacto,  $h_c$  (figura 1.6). El análisis de Sneddon [20] para el desplazamiento elástico de la superficie fuera del perímetro de contacto,  $h_{max} - h_c$ , da :

$$h_{max} - h_c = \varepsilon \cdot \frac{P_{max}}{S} \quad (1.21)$$

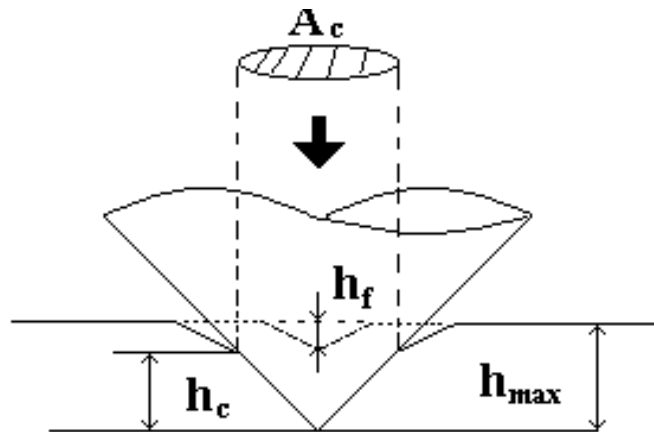


Figura 1.6 Esquema para la profundidad de indentación y el área de contacto

Donde la constante  $\varepsilon$ , depende de la geometría del indentador; rescribiendo la ecuación anterior,  $h_c = h_{max} - \varepsilon \cdot (h_{max} - h_i)$ ; siendo  $h_i$ , el intercepto de la pendiente de descarga inicial con el eje de desplazamiento, para el factor de geometría  $\varepsilon$ , Oliver y Pharr observaron que para un indentador Berkovich y un amplio rango de materiales, el valor 0.75 es apropiado [22,23, 24].

Ya se ha conocido la profundidad del contacto a máxima carga, pero es necesario conocer la correspondiente área proyectada; la relación entre estos valores es conocida como la función de área de forma de la punta  $A_c = f(h_c)$ . No obstante antes de determinar la función, es necesario tener en cuenta que el desplazamiento medido del indentador consiste de tres partes: la deformación elástica y/o plástica de la muestra, la deformación elástica del indentador, y la deformación elástica del marco de carga del aparato de medida. La primera parte ha sido tenida en cuenta con la introducción del módulo reducido,  $E_r$ ; para obtener respuesta de solo la muestra, es necesario substrair la deformación del marco de carga de los desplazamientos medidos, entonces se asume que el marco de carga y la muestra pueden ser modelados como dos resortes en serie; la conformidad total es entonces:

$$C_{tot} = C_f + C_s \quad (1.22)$$

siendo  $c_s$  la conformidad de la muestra, y  $c_f$  la del marco de carga; tomando a  $c_s = 1/S$  y la ecuación 1.4, la ecuación anterior puede escribirse como :

$$c_{tot} = c_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{E_r \cdot \sqrt{A_c}} \quad (1.23)$$

Si a partir de la ecuación 1.23 se traza un curva de  $c_{tot}$  vs.  $\frac{1}{\sqrt{A_c}}$ , se obtiene una línea recta, asumiendo que  $E_r$  no depende de la profundidad de penetración; la pendiente de esta recta es proporcional a  $1/E_r$ , y el intercepto de esta línea con la ordenada define la conformidad del marco de carga [24].

## 1.6 TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA MEDIR PROPIEDADES MECÁNICAS SUPERFICIALES A NANOESCALA

Las medidas de propiedades mecánicas superficiales a escalas submicroscópicas, no solo es importante para la caracterización de pequeños dispositivos mecánicos y electrónicos, sino también por el análisis de películas delgadas interfaciales para controlar la fricción y la adhesión. Hasta ahora se han desarrollado dos tipos de instrumentos para estudiar películas delgadas con alta resolución espacial: El nanoindentador *depth-sensing (DSI)* y el microscopio de fuerza atómica (AFM). Ambos instrumentos están capacitados para extender su uso a técnicas de modulación AC (Alternativa), habilitando la medida continua de rigidez de contacto, mejorando la capacidad de tomar imagen, y permitiendo el análisis de propiedades deslizantes y viscoelásticas de polímeros, por ejemplo. Así ambos instrumentos puedan ser usados para determinar propiedades a nanoescala, existen distintas ventajas y desventajas entre ellos [21,25].

**Nanoindentación basada en AFM.** Las propiedades mecánicas de los materiales también pueden ser obtenidas por el análisis de curvas fuerza-distancia generadas con equipos AFM, las medidas son de desplazamiento controlado, la muestra es desplazada contra el *cantilever* indentador a través de un actuador piezoeléctrico, y las fuerzas son inferidas de las medidas de deflexión del *cantilever* y su constante de resorte conocida. Diferentes configuraciones de *cantilever* y esquemas de detección de desplazamiento se han usado para estas medidas (figura 1.7). La configuración de viga simple mostrada esquemáticamente en la figura 1.7c, es la configuración del sistema que se dispone para realizar las medidas propuestas en este trabajo. Debido a que AFM utiliza la configuración de desplazamiento controlado, el modelo mecánico es simplemente de dos resortes en serie (figura 1.8).



Para indentación vía AFM, es necesario tener en cuenta:

- La rigidez del indentador debe corresponder a la rigidez del contacto para lograr medir la deformación de la muestra misma, más que la simple deflexión del *cantilever*.
- La profundidad de penetración (y área de contacto proyectada), para la gran mayoría de los materiales blandos, es difícil de medir, debido a los efectos de deslizado e histéresis del piezoeléctrico.

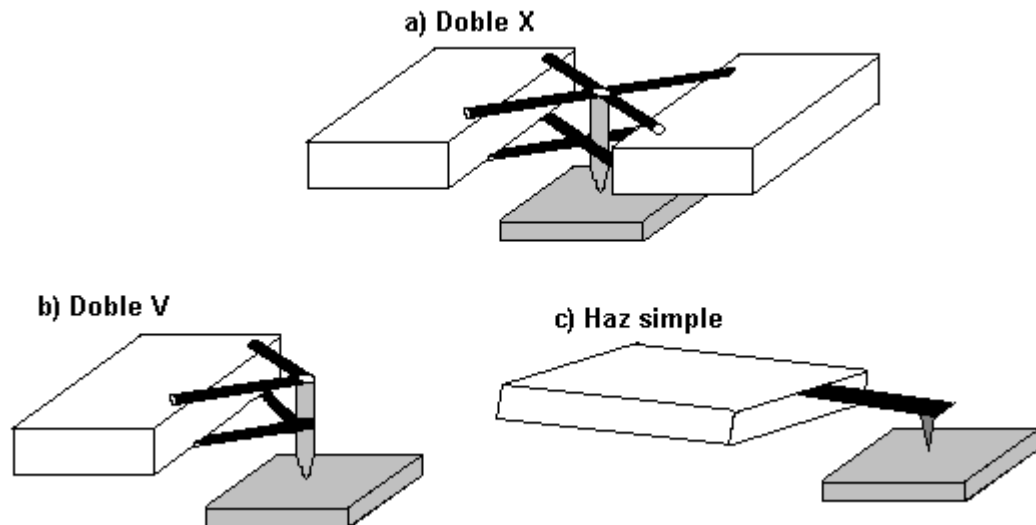


Figura 1.7 Distintas configuraciones de cantilever para indentación por AFM. a) Doble X. b) Doble V. c) Viga o haz simple

Las técnicas de modulación AC han sido recientemente incluidas en los sistemas AFM; por lo menos una de estas técnicas involucra modulación de desplazamiento, de la muestra o de la punta (dependiendo de la frecuencia de modulación), también llamada "Tapping-mode". Con estas técnicas se puede obtener análisis cualitativo de propiedades mecánicas, pero son complicadas debido a la modulación de desplazamiento y a la dificultad de conocer el área de contacto [25].

Con estos sistemas de microscopia es posible investigar superficies de interés científico e ingeniería a escala atómica; con AFM se miden fuerzas ultra pequeñas ( $<1\text{nN}$ ) entre una superficie en punta montada sobre una viga flexible a manera de grúa (*cantilever*) y la superficie de una muestra. La deflexión del *cantilever* puede ser medida con una precisión de  $0.02\text{ nm}$ , de manera que con un *cantilever* típico cuya constante de resorte es de aproximadamente  $10\text{N/m}$ , se puede medir hasta  $0.2\text{ nN}$  de fuerza.

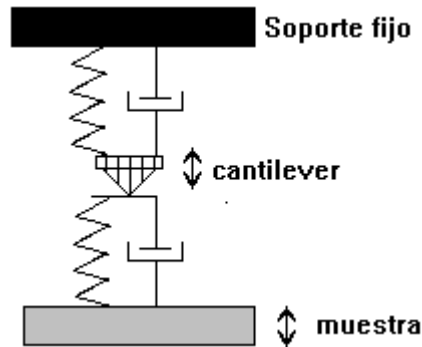


Figura 1.8 Modelo mecánico simple para AFM.

Las modificaciones posteriores a AFM, condujeron al desarrollo del microscopio de fricción o de fuerza lateral (LFM), diseñado para estudios de fricción y lubricación a microescalas y escalas atómicas; este instrumento mide las fuerza laterales o de fricción en el plano de la superficie de la muestra y en la dirección de deslizamiento. Si se ubica una punta de diamante sobre un *cantilever* rígido, también es posible realizar investigaciones de rayado, desgaste, indentación, fabricación y maquinado.

**Medidas de rugosidad superficial y fricción.** Las medidas de rugosidad y fuerza de fricción se pueden realizar simultáneamente en sistemas SPM; no obstante, existen algunos problemas con la alineación del láser de medida para el caso de LFM, que pueden ser corregidos si a la señal promedio de fricción obtenida en dos barridos opuestos, le sustraen el perfil de fricción de cada uno de los dos barridos. El coeficiente de fricción puede ser obtenido de la pendiente de

los datos de fuerza de fricción medidos en función de la carga normal, típicamente en el rango de 10 a 150 nN; esta aproximación elimina cualquier contribución debido a las fuerzas adhesivas. Las medidas topográficas en modo de contacto se hacen normalmente con puntas piramidales microfabricadas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con una rigidez del orden de 0.5 N/m, a una carga normal de alrededor de 10 nN y medidas de fricción en un rango de carga de 10 a 150 nN. Para estudiar el efecto del radio de una aspereza simple (punta) en la adhesión y la fricción, se pegan con epóxico microesferas de silica en la punta de la sonda, con radios de entre 4 y 15  $\mu\text{m}$ .

**Medidas de adhesión.** Las medidas de fuerza adhesiva se hacen en el llamado modo de calibración de fuerza; en este modo se obtienen curvas de fuerza-desplazamiento (figura 1.9). El eje horizontal muestra la distancia vertical que se mueve la muestra sobre el escáner, y el eje vertical muestra la deflexión del *cantilever*. Cuando el escáner se expande se aproxima hacia la punta, la cual está en un punto libre y por esto no muestra deflexión, esto lo indica la porción plana de la curva; cuando la punta se aproxima hacia la muestra a unos pocos nanómetros (punto A) existe una fuerza atractiva entre los átomos de la superficie de la punta y los átomos de la superficie de la muestra, de manera que la punta es empujada hacia la muestra y se da un contacto ( punto B ); desde este punto se da un contacto entre la punta y la muestra, ya que el escáner sigue extendiéndose la punta se deflecta, como se ve representado en la porción pendiente de la curva. Cuando el escáner se retrae, la punta vuelve a una posición sin deflexión debido a las fuerzas atractivas (van der Waals y fuerza de menisco de largo alcance) en el régimen adhesivo. En el punto C de la grafica, la punta se desprende libremente de las fuerzas adhesivas. La distancia horizontal entre los puntos B y C, a lo largo de la línea trazada, es la distancia de movimiento de la punta en régimen adhesivo; esta distancia multiplicada por la rigidez del *cantilever*, da la fuerza adhesiva. Incidentalmente, el corrimiento horizontal entre las curvas de carga y descarga, resultan de la histéresis en el escáner [17,21, 25, 26].

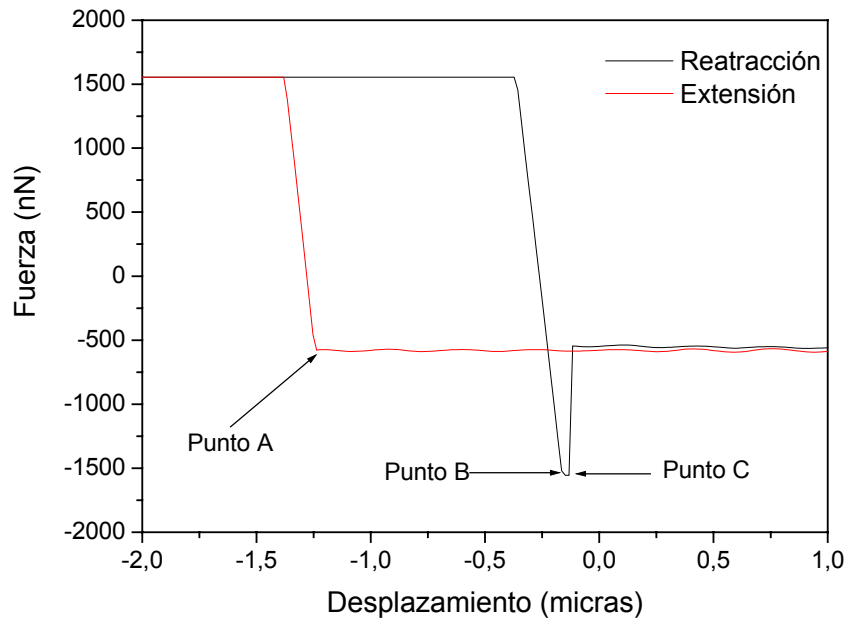


Figura 1.9. Curva típica de Fuerza-desplazamiento para espectroscopia de fuerzas en AFM

**Medidas de Nanoindentación.** Para realizar medidas de dureza con nanoindentación, la longitud de barrido se hace cero y se aplica una carga normal a la muestra con una punta dura de diamante, para realizar huellas de indentación; durante este proceso la punta es presionada continuamente contra la muestra por alrededor de 2 segundos en varios ciclos de carga. La muestra se barre antes y después de la indentación a baja fuerza, utilizando la misma punta de indentación; entonces la nanodureza se calcula dividiendo la carga de indentación entre el área residual proyectada en la indentación. Obtener imagen directa de la huella de indentación, permite cuantificar el apilamiento de material dúctil alrededor del indentador; no obstante es difícil identificar el límite de la marca de indentación con buena precisión, esto hace las medidas directas de área de contacto de alguna manera imprecisas.

**Efecto de las incertezas instrumentales en medidas de indentación con AFM.**

La exactitud y la precisión de las medidas cuantitativas hechas con diversos tipos de SPM, puede ser limitada por los errores instrumentales. Los escáner piezoeléctricos son la fuente de varios de esos errores, ya que su comportamiento involucra efectos tales como histéresis y “*creep*”. También existen no linealidades asociadas con los fotodiodos del sistema de detección de posición del cantilever, que pueden generar imprecisiones. A través de los cambios en deflexión del cantilever, se dan cambios en el voltaje del fotodiodo segmentado ( $\Delta V_t$ ), que puede ser monitoreado en función del desplazamiento vertical del piezoactuador ( $\Delta Z_p$ ). Las curvas de ( $\Delta V_t$ ) vs. ( $\Delta Z_p$ ), son otra representación de las curvas de fuerza vs. Distancia; la pendiente de estas curvas en la región repulsiva o de contacto se denomina la sensibilidad  $\Sigma$ , dada en voltios / nanómetro (V/nm) [27].

**Sistema de detección óptica para posición de cantilever.** Los sistemas ópticos de detección de posición de cantilever, tienen niveles de ruido sobre nivel subnanométrico, lo cual permite obtener una excelente resolución en profundidad para los sistemas SPM; mientras la precisión en las medidas de deflexión de las puntas están sobre los 0.1 nm, la exactitud de tales medidas pueden contener errores debido a las no-linealidades de los fotodiodos asociada con el tamaño finito del spot del láser. Si el cantilever es bastante deflectado, la porción central de spot atraviesa la división del fotodiodo, cuando el borde del spot también atraviesa esta división, se obtiene una disminución de la potencia para los movimientos del cantilever, y de esa manera menor sensibilidad, que cuando el centro del spot atraviesa la división. Para las medidas de indentación, tales no linealidades pueden conducir a errores, sin embargo pueden ser evitados en la medida que las profundidades de indentación sean bajas, y el voltaje en el fotodiodo sea un porcentaje bajo del voltaje amplificado sobre el rango del fotodiodo; en general el error puede ser disminuido si en la detección se utiliza principalmente la región central del fotodiodo [27].

**Alinealidades del Piezoescaner.** Como ya se ha mencionado, estos dispositivos son fuente de diversas no linealidades, que causan errores en las medidas hechas por sistemas SPM. Un tipo de comportamiento no lineal es referido a veces como no linealidad intrínseca; la relación entre el voltaje aplicado y el desplazamiento del escáner en cualquier dirección se aproxima con una recta sobre cierto rango de voltaje, cualquier desviación en la respuesta al desplazamiento sobre esa línea se toma como un comportamiento no lineal, y la desviación máxima ( $\Delta_{max}$ ) se usa para caracterizar este tipo de no linealidad (figura 1.10). Para la dirección de desplazamiento ( $z$ ) en sentido de la indentación, se define un coeficiente  $Z_s$ , que relaciona  $\Delta Z_p$  con el voltaje aplicado a este:  $Z_s = \Delta Z_p / 2V$ . El rango normal del coeficiente  $Z_s$  para los escáner utilizados en SPM varía entre el 2% y el 25%, las medidas de nanoindentación involucran desplazamientos del orden de 300 nm o menos, los cuales corresponden a rangos de voltaje menores a  $\pm 10V$ ; con un error del 20 %, y una variación típica para estos sistemas piezoeléctricos del  $\pm 0.05$  nm/V, se obtiene un error en posición de  $z$  de  $\pm 1$ nm, lo cual representa un error del 0.33% [27].

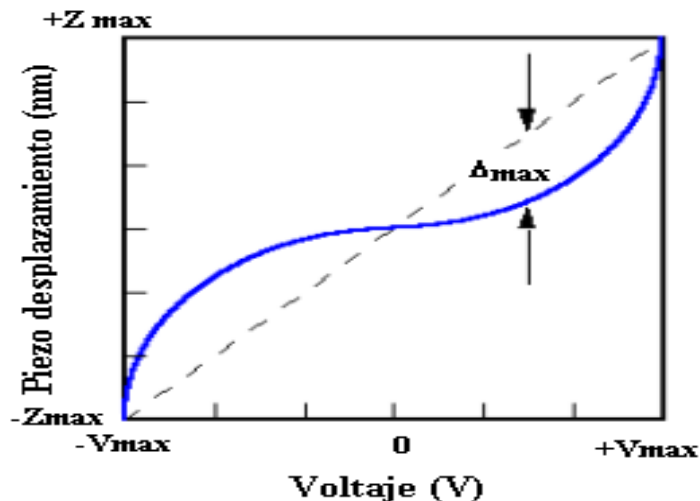


Figura 1.10. Respuesta no lineal de los escáner piezoeléctricos

**Efecto “Creep”.** Este efecto tiene que ver con un desplazamiento abrupto del escáner cuando se le aplica un voltaje, seguido de un movimiento lento

dependiente del tiempo, el cual dura entre 10 y 100 segundos; cuando se realizan indentaciones a diferentes velocidades de carga, los efectos “*Creep*”, son mucho más notorios. La caracterización de este efecto en un sistema piezoeléctrico se suele hacer utilizando una muestra infinitamente rígida (Diamante) y calculando la sensibilidad  $\Sigma$  para diferentes velocidades de carga, hasta encontrar desviaciones apreciables en  $\Sigma$ .

**Nanoindentación *Depth-sensing* (DSI).** La nanoindentación *depth-sensing* fue desarrollada para eliminar la necesidad de visualizar la huella de indentación, y la capacidad adicional de medir propiedades como módulo elástico y deslizamiento. En este tipo de nanoindentación, se aplica a la muestra una fuerza variable de forma controlada a través del indentador, midiéndose al mismo tiempo el desplazamiento resultante del indentador; los datos de carga vs. desplazamiento, junto con los de la geometría del indentador son utilizados para obtener la dureza y el módulo elástico, apoyados en modelos bien establecidos para el caso. La configuración general de un dispositivo DSI, es como la observada en la figura 1.10a, donde se tiene un plato paralelo sostenido por dos resortes, entre otros dos platos rígidos, y una punta de diamante sostenida perpendicularmente sobre el plato móvil. La fuerza para deformar el material se genera aplicando un voltaje entre el plato del medio y el plato inferior por actuación electrostática, y el desplazamiento resultante, se mide por cambios en la capacitancia entre el plato del medio y el plato superior; una de las principales ventajas de su operación con fuerza controlada, es que la indentación no está limitada al contacto con más baja rigidez que la constante de resorte del indentador. El modelo mecánico para esta configuración se muestra en la figura 1.10b; y en la figura 1.11, se muestra una curva típica de Carga-desplazamiento, la porción de carga en la curva es el resultado de la respuesta del contacto a la deformación plástica y elástica, mientras que la porción de descarga está relacionada con la recuperación elástica del contacto; si se conoce la geometría del indentador y las propiedades del

material que está hecho, se puede obtener el módulo elástico ajustando la curva de descarga a una determinada rigidez de contacto en una carga máxima.

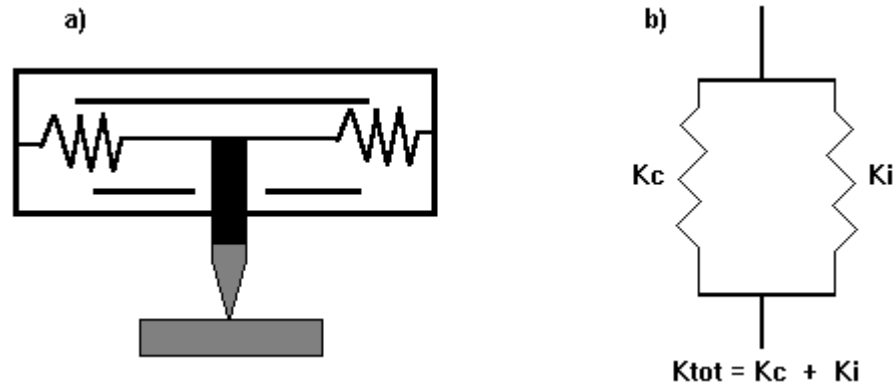


Figura 1.10 a) Modelo de indentación DSI y b) Modelo mecánico simple para DSI

En este caso:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2\sqrt{A}} \quad (1.24)$$

Donde  $E_r$ , es el módulo reducido, y  $A$  es el área de contacto proyectada, determinada de la geometría del indentador y de la profundidad de penetración y  $S$  es la rigidez de contacto que se obtiene directamente de la pendiente de la curva de descarga; por lo que la ecuación anterior puede tomar la siguiente forma [24]:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} E_r \quad (1.25)$$



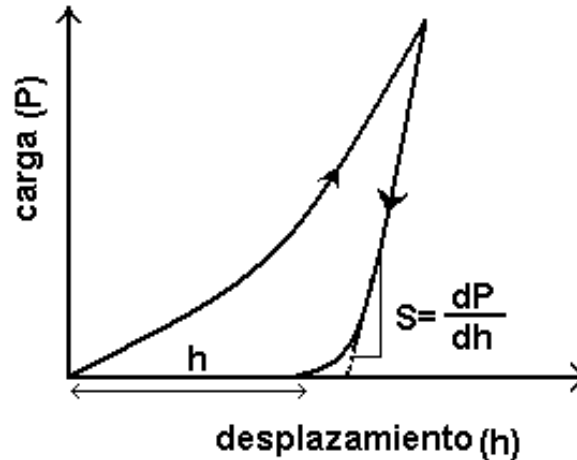


Figura 1.11 Curva típica de carga - desplazamiento obtenida con DSI

## 1.7 RECUBRIMIENTOS FUNCIONALES

La Ingeniería de Superficies abarca la ciencia y tecnología de los acabados superficiales asociados con los fenómenos causantes de las fallas de los materiales, con el fin de obtener un grado aceptable de apariencia, proteger el artículo contra el deterioro y lograr propiedades tecnológicas específicas en la superficie. La Ingeniería de Superficies combina técnicas de la ingeniería mecánica, ingeniería eléctrica, ingeniería química, física, y resistencia de materiales, entre otras; cuyo desarrollo ha logrado mejoras en el desempeño y comportamiento de los materiales frente a procesos productivos. La ingeniería de superficies es importante para cualquier tipo de industria, como la aeroespacial, automovilística, alimenticia, del envase y embalaje, el transporte, la construcción, la química, la ingeniería pesada y muchas otras, las ventajas económicas que pueden obtener estas industrias del recubrimiento de superficies, son enormes.

Los recubrimientos funcionales han significado un enorme avance en la ingeniería de superficies, ya que gracias a variados procesos, que en la mayoría de los

casos son asistidos por plasma, se logra obtener materiales compuestos que brindan diversas propiedades físicas y químicas al material sobre el cual están depositados, el cual por lo general tiene distintas propiedades en bloque; por ejemplo, los recubrimientos duros son un grupo de materiales que depositados en capas finas ( ~ centenas de nanómetros) brindan alta resistencia al desgaste y presentan bajos coeficientes de fricción. Estos recubrimientos se utilizan actualmente en una amplia gama de aplicaciones para reducir el desgaste en los procesos tribológicos que están involucrados herramientas de corte y conformado, moldes de extrusión, moldes de vaciado, piezas móviles en maquinas y motores, etc. Entre los materiales más comunes usados como recubrimientos se encuentran los Óxidos, Carburos, Nitruros, Boruros y compuestos de Silicio; en los que se ha reportado dureza Vickers entre 600 y 3500 Kg/mm<sup>2</sup> .

El mayor descubrimiento en recubrimiento de superficies ha sido el desarrollo de procesos de vacío por plasma, con los que se consigue una excelente adherencia de los revestimientos y una estructura más densa de los mismos. Los procesos de ingeniería de superficies en general se clasifican en tratamientos de superficies y técnicas de deposición:

**Tratamientos de superficies.** Cuando la composición o las propiedades mecánicas de la superficie se alteran, sea para hacerla más dura o para establecer una aleación más resistente al desgaste, caso en el cual se aumenta la dureza superficial.

**Técnicas de deposición.** Cuando se deposita un material diferente, como películas delgadas o recubrimientos, para crear una nueva capa.

Con la aplicación de los procesos de ingeniería de superficies se obtienen diversos tipos de recubrimientos, clasificados en dos grandes grupos, blandos y duros:

**Recubrimientos blandos o películas lubricantes sólidas.** Estos recubrimientos proporcionan protección, evitando la adhesión entre los sustratos. Como tienen una baja resistencia al corte, se cizallan en lugar del sustrato, proporcionan un bajo coeficiente de fricción y también fluyen para distribuir mejor el área de contacto, lo que permite cargas y temperaturas mayores.

**Recubrimientos duros.** Son capas protectoras de materiales, que presentan bajo desgaste y generalmente son capaces de soportar cargas pesadas y altas temperaturas por períodos largos sin sufrir algún deterioro, que afecte su funcionamiento.

El primer recubrimiento duro para herramientas de corte fue hecho de TiC y producido en 1969 sobre un sustrato de carburo de tungsteno por CVD (Chemical Vapor Deposition) térmico, luego siguieron recubrimientos de TiN a comienzos de la década de 1970 y posteriormente en la misma década de  $Al_2O_3$  producidos todos por CVD térmico, con el advenimiento de los procesos de recubrimientos por plasma, la producción comercial de recubrimientos duros para herramientas se orientó a esta tecnología, particularmente para el caso de herramientas de acero rápido que requieren procesos de recubrimiento por debajo de la temperatura de revenido ( $\sim 550^\circ C$ ) y, en particular, de la temperatura de transformación para la que comienza la aparición de martensita ( $\sim 720^\circ C$  para aceros al carbono), a fin de evitar la pérdida de sus propiedades mecánicas; no obstante el CVD térmico continúa en uso al momento para herramientas de WC [28]. Por muchos años, el TiN fue el material más utilizado para recubrimientos duros en herramientas además del ZrN, pero con el tiempo surgieron nuevos materiales con propiedades superiores, tales como el TiCN, TiAlN y TiAlVN; que evolucionaron el concepto de recubrimientos monocapa de Ti a recubrimientos multicapa .

Al momento, la mayor parte de los recubrimientos comerciales de alta calidad tiene estructura multicapa; este concepto implica el uso de varias capas de materiales mutuamente solubles a fin de promover el desarrollo de interfaces altamente adherentes entre ellos [28].

El material de la primera capa, en contacto con el substrato, tiene por función principal promover una buena adherencia (usualmente TiN o TiC), en tanto que los materiales de las capas siguientes se eligen de modo de promover capas de alta dureza y resistencia al desgaste (TiC o TiCN) y/o resistencia química ( $Al_2O_3$ ). La última capa se fabrica usualmente utilizando TiN, que tiene un bajo coeficiente de fricción y propiedades superiores en relación con el pegado y agregación de virutas durante el maquinado. No obstante los recubrimientos de TiN y ZrN aun son ampliamente usados para mejorar el desempeño tribológico de muchos de los materiales convencionales de ingeniería usados en la fabricación de herramientas y partes de maquinaria, estos elementos están sujetos a cargas mecánicas y térmicas las cuales causan abrasión, adhesión, tribooxidación, y fatiga superficial que limitan el tiempo de vida útil; una manera de evaluar su desempeño es a través de las pruebas de micro y nanoindentación, rayado, y desgaste [1].

En adición, en virtud de su color dorado distintivo, el uso de TiN y ZrN como última capa permite al operario visualizar fácilmente efectos de desgaste del recubrimiento. Al momento, se utiliza una combinación relativamente limitada de materiales en recubrimiento multicapa y es usual que cuenten con 2 - 8 capas alternadas – y a veces más - con un espesor total del orden de 3 - 15  $\mu m$ . El uso de recubrimientos multicapa permite extender la vida de la herramienta y aumentar su velocidad de corte y de avance con respecto a recubrimientos monocapa y aportan por tanto una ventaja económica importante en procesos de producción continua. El desarrollo de recubrimientos multicapa para herramientas de corte constituye una de las tendencias más importantes en este campo. En la tabla 1, se puede apreciar un lista comparativa de propiedades entre el TiN y el ZrN [29].

Tabla 1. Algunas propiedades físicas de TiN y ZrN

	<b>Nitruro de Titanio (TiN)</b>	<b>Nitruro de Zirconio (ZrN)</b>
Dureza	20 a 32 GPa	15 a 30 GPa
Modulo de Young	450 Gpa	690 Gpa
Relación de Poisson	0.25	0.25
Parámetro de red	4.244 Å	4.577 Å
Estructura cristalina	Cúbica de cara centrada	Cúbica de cara centrada

Otras áreas de investigación y desarrollo con importante actividad al momento están vinculadas al desarrollo de nuevos materiales duros para recubrimiento, tales como  $TiB_2$ , WC y materiales super duros tales como diamante, Carbón tipo diamante (a:C-H) (DLC: "diamond like carbon), nitruro de boro cúbico (c-BN), nitruro de carbono ( $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) y nuevos nitruros, entre otros [28].

### 1.8 MEDIDA DE ESFUERZOS RESIDUALES POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las medidas de esfuerzo residual por XRD, se basan en determinar las deformaciones de la red cristalina de un material para poder calcular los esfuerzos que producen tales deformaciones, asumiéndose que la red cristalina presenta una distorsión elástica lineal. Para determinar el estado de esfuerzos de un material, la deformación en la red cristalina se debe determinar por lo menos a partir de dos orientaciones cristalográficas bien conocidas y definidas, que además no presenten interferencia con picos cercanos.

**Esfuerzo macroscópico.** También conocido por el termino Macro estrés o macro esfuerzo, se presenta en un dominio de largo alcance sobre el material con relación a su tamaño de grano; es una cantidad tensorial la cual varía su magnitud con relación a la orientación del punto donde se analiza. Cuando el macro estrés

se determina en al menos tres orientaciones conocidas, y se asume una condición de esfuerzo de plano, los 3 valores de esfuerzo pueden ser combinados usando el círculo de Mohr's para determinar el esfuerzo residual máximo y mínimo, el máximo esfuerzo de cizalla, y su orientación relativa a una dirección de referencia. El macro estrés deforma muchos cristales en la superficie, y esta distorsión uniforme en la red cristalina, produce corrimientos en la posición angular de los picos de difracción seleccionados para evaluar el esfuerzo residual.

**Esfuerzo microscópico.** También denominado micro estrés, es una propiedad escalar de una muestra, tal como la dureza, no tiene dirección y proviene de las imperfecciones en la red cristalina. El micro estrés esta asociado a deformaciones en el cristal que alcanza distancias del orden o menores a las dimensiones del cristal. El micro estrés varía de un punto a otro en una misma red cristalina, alternado el espaciado y el ensanchamiento de los picos de difracción. Tanto el macro como el micro estrés pueden ser determinados por XRD, de la separación entre picos y su ensanchamiento [30].

**Principios de medidas de esfuerzo por XRD.** La figura 1, muestra la difracción de un haz monocromático de rayos X a alto ángulo de difracción  $2\theta$  en una superficie de una muestra estresada para dos orientaciones relativas de la muestra con respecto al haz. El ángulo  $\Psi$  define la orientación de la superficie de la muestra, que se define como el ángulo entre la normal a la superficie y el haz de rayos X incidente difractado, el cual también es el ángulo entre la normal y los planos de la red difractados en la superficie de la muestra. La difracción ocurre en un ángulo  $2\theta$  definido por la ley de Bragg :  $n\lambda = 2 d \sin \theta$ , donde  $n$  es un entero que denota el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es el espaciado entre planos de la red cristalina, y  $\theta$  es el ángulo de difracción. En la figura 1a, se tiene una orientación  $\Psi=0$  para la muestra. La presencia de estrés compresivo, trae como consecuencia una contracción en la relación de Poisson's,

reduciendo el espaciado  $d$ , e incrementando levemente el ángulo de difracción  $2\theta$  [31].

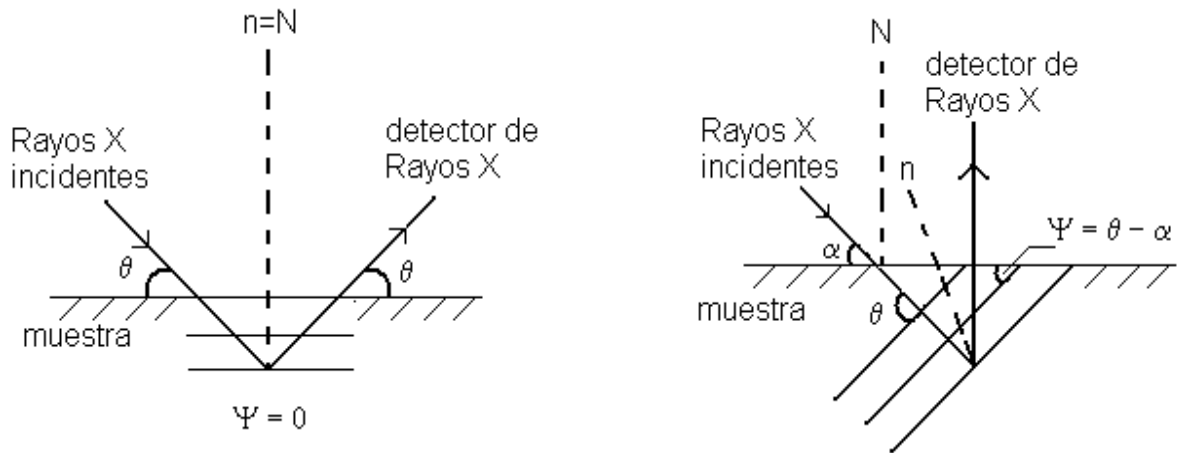


Figura 1.12 Difracción a alto ángulo para dos orientaciones relativas de la muestra

Si la muestra es rotada un ángulo  $\Psi$  conocido (figura 1b), el esfuerzo tensivo presente en la muestra incrementa el espaciado en la red cristalina sobre el estado libre de esfuerzo, y disminuye  $2\theta$ . Midiendo el cambio en la posición angular del pico de difracción para al menos dos orientaciones de la muestra definidos por el ángulo  $\Psi$ , se puede calcular el esfuerzo presente en la muestra. Para medir el esfuerzo en diferentes direcciones en el mismo punto, la muestra debe ser rotada en torno a la normal a la superficie para que coincida la dirección de interés con el plano de difracción. Cuando el límite elástico es excedido, la deformación adicional trae como consecuencia movimientos de dislocación, disrupción de la red cristalina y la formación de micro esfuerzos, aunque no aumenta la magnitud del macro estrés.

El macro esfuerzo residual es calculado cuantitativamente por la siguiente expresión:

$$\sigma = -\frac{E}{\nu} \left( \frac{d_n - d_o}{d_o} \right) \quad (1.26)$$

Donde  $E$  es el modulo de Young,  $\nu$  es la relación de Poisson,  $d_n$  el espaciado del plano de difracción paralelo a la superficie bajo esfuerzo,  $d_o$  el espaciado de la misma serie de planos de difracción en ausencia de esfuerzo [30, 31].

**Modelo de Plano-Esfuerzo elástico.** Debido a que la penetración de los rayos X en un material puede ser muy baja, típicamente  $< 10 \mu\text{m}$ , se puede asumir una condición plano – esfuerzo en la capa superficial difractante; de manera que la distribución de esfuerzos puede ser descrita como un esfuerzo principal  $\sigma_{11}$ , y  $\sigma_{22}$  en el plano de la superficie, y ningún esfuerzo actuando en la dirección perpendicular a la superficie libre.

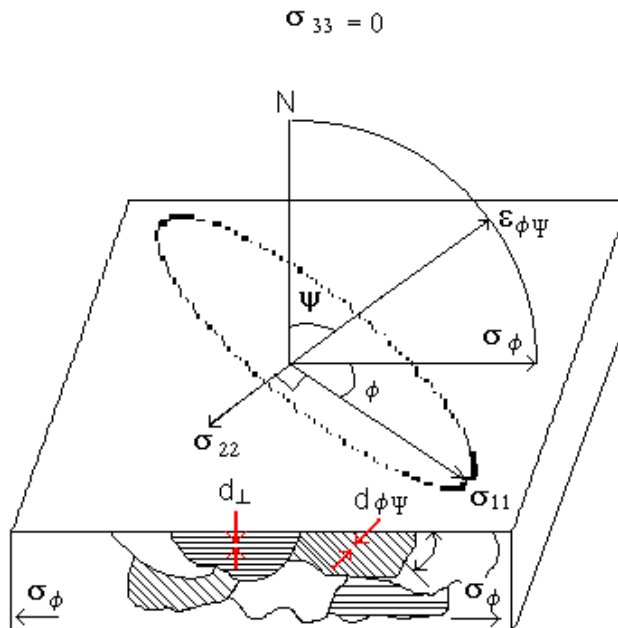


Figura 1.13 Plano de esfuerzos en una superficie libre



La deformación en la superficie de la muestra en un ángulo  $\phi$  desde el esfuerzo principal  $\sigma_{11}$  esta dado por [30]:

$$\varepsilon_{\phi\Psi} = \left( \frac{1+\nu}{E} \right) \sigma_{\phi} \text{sen}^2 \Psi - \left( \frac{\nu}{E} \right) (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (1.27)$$

La ecuación anterior relaciona el esfuerzo superficial  $\sigma_{\phi}$  en alguna dirección definida por el ángulo  $\phi$ , con la deformación,  $\varepsilon_{\phi\Psi}$ , en la dirección  $(\phi, \Psi)$  y el esfuerzo principal en la superficie. Si  $d_{\phi\Psi}$  es el espaciado entre los planos de la red medidos en la dirección definida por  $\phi$  y  $\Psi$ , la deformación puede ser expresada en términos de los cambios en el espaciado de la red cristalina, así:

$$\varepsilon_{\phi\Psi} = \left( \frac{\Delta d}{d_0} \right) = \frac{d_{\phi\Psi} - d_0}{d_0} \quad (1.28)$$

Donde  $d_0$  es el espaciado de la red libre de esfuerzo; substituyendo la anterior ecuación en la ecuación 1.27, y resolviendo para  $d_{\phi\Psi}$  se obtiene:

$$d_{\phi\Psi} = \left[ \left( \frac{1+\nu}{E} \right)_{(hkl)} \sigma_{\phi} d_0 \right] \text{sen}^2 \Psi - \left( \frac{\nu}{E} \right)_{(hkl)} d_0 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) + d_0 \quad (1.29)$$

En donde las constantes elásticas  $(1+\nu)/E_{(hkl)}$  y  $(\nu/E)_{(hkl)}$  están en la dirección cristalográfica normal a los planos  $h,k,l$  en los cuales la deformación se mide, no obstante se debe tener en cuenta la anisotropía elástica en el material, que puede significar hasta un error del 40% en los valores reportados para  $E$ . La ecuación 1.29 es la relación fundamental entre el espaciado en la red y el esfuerzo biaxial en la superficie de la muestra.

El espaciado  $d_{\phi\Psi}$  es una función lineal del  $\text{sen}^2\Psi$ , de manera que si lo graficamos, el intercepto de la curva en  $\text{sen}^2\Psi = 0$  sería:

$$d_{\phi 0} = d_0 - \left( \frac{\nu}{E} \right)_{(hkl)} d_0 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (1.30)$$

Y la pendiente la obtendríamos con la derivada, así:

$$\frac{\partial d_{\phi\Psi}}{\partial \text{sen}^2\Psi} = \left( \frac{1+\nu}{E} \right)_{(hkl)} \sigma_{\phi} d_0 \quad (1.31)$$

Entonces el esfuerzo principal se obtendría de:

$$\sigma_{\phi} = \left( \frac{E}{1+\nu} \right)_{(hkl)} \frac{1}{d_0} \left( \frac{\partial d_{\phi\Psi}}{\partial \text{sen}^2\Psi} \right) \quad (1.32)$$

Las constantes elásticas podrían ser determinadas empíricamente, en especial el modulo de elasticidad de Young, por ejemplo por el método propuesto en este trabajo, pero el espaciado en ausencia de esfuerzo, generalmente es desconocido.

No obstante debido a que  $E \gg (\sigma_{11} + \sigma_{22})$ , el valor de  $d_{\phi 0}$  de la ecuación 1.30, difiere de  $d_0$  por no más del 0.1%, entonces puede ser sustituido en la ecuación anterior [30].

## 1.9 ANÁLISIS DEL MODO SPM DE MODULACIÓN DE FUERZA (FMM)

En el modo FMM, la muestra y la punta se ponen en contacto a través de una fuerza interacción constante,  $F_0$ , y se adiciona una señal periódica, la cual es

modulada por el movimiento vertical del cantilever en contacto con la muestra; la señal modulada es capturada por un amplificador *Lock-in*; en la amplitud y desfase de la señal, se encuentra la respuesta viscoelástica de la superficie bajo prueba [25].

El sistema sonda – muestra puede ser modelado como un sistema mecánico con resortes y amortiguadores (figura 1.14),  $k_c$  es la rigidez del cantilever,  $k_t$  es la rigidez efectiva entre punta y muestra,  $\beta_c$  es la constante de amortiguación del cantilever,  $\beta_t$  es la constante de amortiguación efectiva del sistema punta muestra, y  $m$  es la masa efectiva.

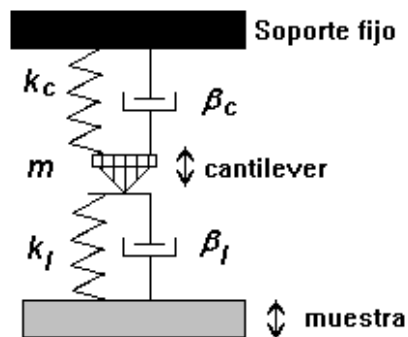


Figura 1.14 Representación del modelo mecánico para FMM

La posición de la muestra esta representada por la siguiente expresión:

$$z = z_0 + z_1 \cos(\omega t) \quad (1.33)$$

Y la posición de la sonda por la siguiente:

$$d = d_0 + d_1 \cos(\omega t - \varphi) \quad (1.34)$$

Donde  $z_0$  y  $d_0$  son las posiciones de equilibrio correspondientes a la fuerza de contacto estática,  $F$ ,  $z_1$  y  $d_1$  son las amplitudes del movimiento de la muestra y la respuesta de la punta respectivamente,  $\omega$  es la frecuencia de modulación, y  $\varphi$  es

el corrimiento de fase de la respuesta de la punta con respecto a la modulación de la muestra. Para resolver el modelo se debe asumir que la amplitud de modulación es suficientemente pequeña para considerar que  $k_i$  y  $\beta_i$  son constantes para una carga estática dada, y para prevenir deslizamiento de la punta, la cual se puede inducir por grandes amplitudes de modulación.

Cuando la frecuencia de modulación es mucho mas pequeña que la frecuencia de resonancia del cantilever,  $\omega_c$ , la solución puede ser de la siguiente forma:

$$\frac{d_1}{z_1} \cong \frac{k_i}{k_i + k_c} \quad (1.35)$$

La respuesta elástica, relación  $d_1/z_1$ , puede depender débilmente de  $k_i$ , cuando  $k_c/k_i \leq 1$ , por lo que se necesita de cantilever de alta rigidez, para tener buen contraste entre el material mas blando y el material mas duro. Si hacemos  $\omega \gg \omega_c$ , solución puede ser:

$$\frac{d_1}{z_1} \cong \frac{k_i}{m\omega^2} \quad (1.36)$$

La respuesta elástica en este caso seria fuertemente dependiente de  $k_i$  y caería dramáticamente con la frecuencia de modulación,  $\omega$ , lo que limitaría el estudio de muestras con distintos  $k_i$  y haría muy critico la escogencia de  $\omega$ . Aplicando la definición de rigidez de contacto ( $S = dP/dh$ ), haciendo  $P = F$ , y  $h = d_1 - z_1$ , se tendría una solución de la forma:

$$k_i = 2a \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (1.37)$$

Para una geometría de indentador de cilindro plano, donde  $a$  es el radio de curvatura mínimo de la punta del indentador [32].

**1.10 REFERENCIAS**

- [1] B. Bhushan. Principles and applications of tribology. Wiley-Interscience Publication. United States of America (1.999).
- [2] M. S. Bobij and S. K. Biswas. Estimation of hardness by nanoindentation of rough surfaces. Journal of Materials Research. Vol 13 (1998) 3227–3233.
- [3] E. Liu, B. Blanpain, J. P. Celis, J. R. Roos. Comparative study between macrotribology and nanotribology. Journal of applied physics. Vol 84 (1.998) 4859-4865.
- [4] G. v. Dedkov. Nanotribology: experimental facts and theoretical models. Uspekhi Fizicheskikh Nauk, Russian Academy of Sciences. Vol. 6 (2.000) 541-572.
- [5] N. A. Burnham, R. J. Colton. Nanomechanics. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Ed. Wiley-VCH David Bonnelli. U.S.A. 2001.
- [6] S. P. Baker. *The Analysis of Depth-Sensing Indentation Data*. In: *Thin Films:Stresses and Mechanical Properties IV*. Mat. Res. Soc. Symp.Proc. Vol. 308, Pittsburgh,PA (1993) pp. 209–219.
- [7] R. Hill. Theory of Plasticity. University Press, Oxford (1950).
- [8] K. L. Johnson. The correlation of indentation experiments. J. of Mech. And Phys. of Solids. Vol 18 (1970) 115–126.
- [9] A. Bolshakov. Finite Element Studies of Mechanical Property Testing by

- Nanoindentation Methods. Ph.D. thesis, Rice University, Houston, Texas (1996).
- [10] T. A. Laursen and J. C. Simo. *A study of the mechanics of microindentation using finite elements*. J. Mater. Res. Vol 7 (1992) 618–626.
- [11] M. Odén, H. Ljungcrantz, and L. Hultman. Characterization of the induced plastic zone in a single crystal TiN (001) film by nanoindentation and transmission electron microscopy. J. Mater. Res. Vol 12 (1997) 2134–2142.
- [12] D. F. Bahr, K. A. Nibur, K. R. Morasch. Nanoindentation and orientation imaging: Probing small volumes and thin films for mechanical properties. Journal of Electronics materials. Vol 31 (2.002) 66-70.
- [13] M. Kunert. Mechanical properties on nanometer scale and their relations to composition and microstructure. Tesis doctoral. Instituto Max Planck. Stuttgart-Alemania (2.000).
- [14] K. L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts. Surface Energy and the Contact of Elastic Solids. Proc. R. Soc. London, Ser. A. Vol A324 (1971) 301–313.
- [15] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Yu. P. Toporov. Effect of contact deformations on the adhesion of particles J. Colloid Interface Sci. Vol 53 (1975) 314.
- [16] M. BARQUINS et D. MAUGIS. Cinétique de propagation de fissure et adhérence des solides viscoélastiques  
C. R. Acad. Sc. Paris B. Vol 285 (1977) 125-128.
- [17] M. R. VanLandingham, S. H. McKnight, G. R. Palmese, X. Huang, T. A. Bogetti, R. F. Eduljee, and J. W. Gillespie, Jr. Nanoscale Indentation of

- Polymer Systems Using the Atomic Force Microscope. *Journal of Adhesion*. Vol. 64 (1997) 31-59.
- [19] N. A. Burnham, R. J. Colton. *Nanomechanics. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Ed. Wiley-VCH David Bonnelli. U.S.A. 2001.
- [20] I. N. Sneddon. The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. J. Eng. Sci.* Vol 3 (1965) 47–57.
- [21] H. M. Pollock. *Nanoindentation*. School of Physics and materials. Lancaster University. Inglaterra.
- [22] G. M. Pharr, W. C. Oliver, F. R. Brotzen. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. *Journal of materials research*. Vol 7 (1.992) 613-617.
- [23] J. C. Hay, A. Bolshakov, G. M. Pharr. A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data. *Journal of materials research*. Vol 14 (1.999) 2296-2305.
- [24] W. C. Oliver. Alternative technique for analyzing instrumented indentation data. *Journal of materials research*. Vol 16 (2.001) 3202-3206.
- [25] S.A. Syed, R. J. Colton, K. J. Wahl. *Nanoscale surface mechanical property measurements: Force modulation techniques applied to nanoindentation. Interfacial properties on the submicron scales*. J . Frommer and R. Overney editors. ACS Books (2.000).
- [26] C. Serre, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, P. Gorostiza, J. Esteve. Determination of micromechanical properties of thin films by beam bending measurements with an atomic force microscope. *Sensors and actuators*. Vol 74 (1.999) 134-138.
- [27] M. R. VanLandingham, "The Effect of Instrumental Uncertainties on AFM Indentation Measurements," *Microscopy Today*. Vol 97-10 (1997) 12-15.



- [28] A. Rodrigo. IV Curso latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma. Recubrimientos funcionales. Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires-Argentina (2.002) 80-90.
- [29] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, and M. Bochmann. Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, 1999.
- [30] P. S. Prevèy. X-Ray Diffraction Residual Stress Techniques. Lambda Research. American Society for Metals. 1986.
- [31] S. Zhang, H. Xie, X. Zeng, P. Hing. Residual Stress Characterization of Diamond-like Carbon Coatings by an X-Ray Diffraction Method. Surface & Coatings Technology. Vol 122 (1999) 219 – 224.
- [32] E. Tomasetti, R. Legras, B. Nysten. Quantitative approach towards the measurement of polypropylene/(ethylene-propylene) copolymer blends surface elastic properties by AFM. Nanotechnology. Vol 9 (1999) 305-315.

## 2. MODELOS Y EXPERIMENTOS

### 2.1 ESPECTROSCOPIA DE FUERZAS

Como se menciona en el capítulo 1, la espectroscopia de fuerzas habilitada en los sistemas AFM, brinda información cualitativa y cuantitativa de propiedades mecánicas superficiales de la muestra con las que se obtienen curvas de Fuerza-desplazamiento ( $F$  vs.  $d$ ) entre esta y la punta AFM. Un análisis detenido de la forma en que es obtenida una curva  $F$  vs.  $d$ , permite establecer una analogía entre un sistema de nanoindentación por *Depth sensing indentation (DSI)* y el microscopio AFM en modo de espectroscopia de fuerza, es decir en la obtención de tales curvas se puede diferenciar una etapa de acercamiento (carga) y una etapa de alejamiento (descarga) entre la punta y la muestra; en tal proceso entonces, se puede obtener una curva de carga (figura 2.1a) en la cual se manifiesta el régimen atractivo seguido del régimen repulsivo, y una curva de descarga (figura 2.1b) en la que se manifiesta el régimen repulsivo, seguido del régimen atractivo. A través de estas curvas se puede conocer ciertas propiedades superficiales de la muestra, teniéndole en cuenta en todo caso que se deben cumplir algunas condiciones que serán mencionados en el desarrollo de este capítulo.

La distancia máxima de movimiento vertical para la obtención de las dos curvas, depende del tipo de escáner (sistema de piezobarrido) utilizado, en el sistema SPM que se utilizó para realizar las medidas, se dispone de dos sistemas de piezo barrido, uno con una área de barrido máximo de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  el cual permite un desplazamiento vertical máximo de  $\pm 0.75 \mu\text{m}$  ( $1.5 \mu\text{m}$  distancia neta), y el otro con una área de barrido máximo de  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ , con un desplazamiento vertical máximo de  $\pm 3.9 \mu\text{m}$  ( $7.8 \mu\text{m}$  distancia neta).

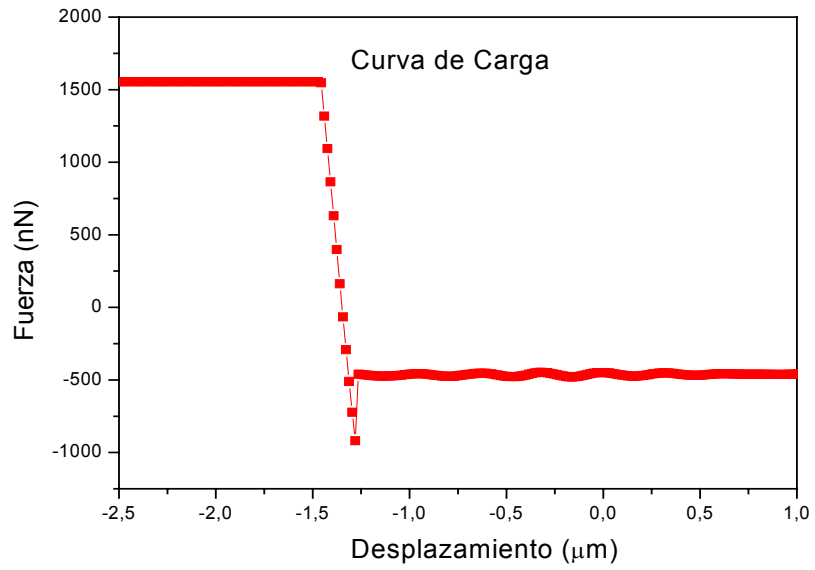


Figura 2.1a. Curva F vs. d (carga), tomada sobre un recubrimiento de ZrN con sonda de Silicio recubierta de Diamante

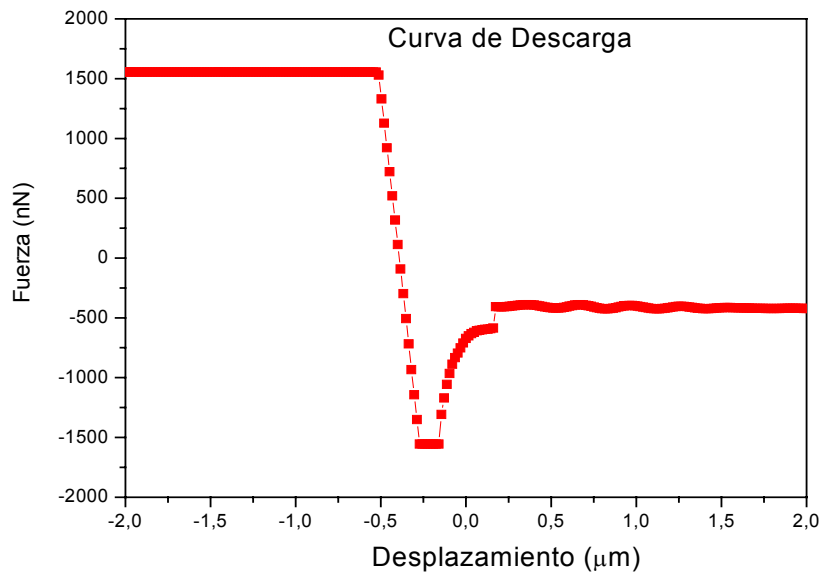


Figura 2.1b. Curva F vs. d (descarga), tomada sobre un recubrimiento de ZrN con sonda de Silicio recubierta de Diamante

Para la obtención de las curvas de fuerza en el desarrollo de este trabajo, se han utilizado 3 tipos distintos de cantilever, uno de baja rigidez (1 N/m), otro de media rigidez (14.14 N/m) y otro de alta rigidez (208.65 N/m); la rigidez del soporte del cantilever define el rango de fuerzas que es posible aplicar en la obtención de una curva F vs. d (ecuación 2.1), si la rigidez del contacto entre la superficie y la punta es mayor que la rigidez de la punta, entonces la viga será deformada hasta que se alcance el valor máximo de desplazamiento vertical del escáner; la curva F vs. d de esta manera tendrá el valor máximo de pendiente, la cual se conoce como factor de sensibilidad del cantilever,  $\Sigma$  [1].

$$F = K_c * \Delta z_t \quad (2.1)$$

Siendo  $\Delta z_t$  la deflexión del cantilever, y  $K_c$  la rigidez o constante de resorte de la viga del cantilever. Si por el contrario la rigidez del contacto es menor que la rigidez de la punta, se producirá una indentación en la muestra cuya profundidad puede ser hallada con la siguiente expresión:

$$\Delta z_i = \Delta z_p - \Delta z_t \cos (14.5^\circ) \quad (2.2)$$

Siendo  $\Delta z_i$ , la profundidad de la huella de indentación, y  $\Delta z_p$ , el desplazamiento vertical del escáner tomado en cualquier punto de la curva de carga, y  $14.5^\circ$  el ángulo de inclinación (medido para el sistema Auto Probe CP) que tiene la sonda en el soporte que la une al instrumento AFM.

**Determinación de la constante de resorte.** Si bien el valor nominal de la constante de resorte de los cantilever es un parámetro suministrado por el fabricante, se ha encontrado que es común que el error en dicha constante pueda alcanzar hasta un 50% [2], ya que tales especificaciones idealmente se mantienen

para sondas fabricadas sobre condiciones regulares; no obstante las procesos de fabricación y las dimensiones de las sondas traen como consecuencia que se pueda tener valores de  $K_c$  muy distintos para cantilever producidos bajo los mismos parámetros del proceso, por esta razón y dada la necesidad de conocer muy precisamente los niveles de fuerza aplicados en un experimento de obtención de curvas de fuerza, se debe determinar específicamente el  $K_c$  de la sonda utilizada.

Se han desarrollado diferentes métodos para medir  $K_c$ , entre los que se tienen métodos dinámicos que se basan en determinar la frecuencia de resonancia, métodos estáticos que aplican una carga conocida y miden la deflexión, y métodos que calculan  $K_c$  a partir de las dimensiones físicas de la viga, las cuales se obtienen con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM); los primeros dos métodos suelen ser complicados e implican riesgo de daño de los cantilever, por tal razón en el desarrollo de este trabajo se utilizó el método con SEM. La respuesta mecánica de un cantilever puede ser modelada mediante mecánica clásica que determina la torsión que puede tener una viga elástica delgada de sección rectangular [2] de acuerdo a la longitud del brazo pivotado,  $l$ , al ancho pivotado de la viga,  $w$ , y al espesor de la viga,  $t$ , en la figura 2.4 se tiene un esquema en el que se señalan cada una de estas dimensiones, las cuales, dadas las dimensiones reales de un cantilever, deben ser medidas con SEM;  $K_c$  puede entonces ser determinada con la siguiente ecuación [2]:

$$K_c = \frac{Ewt^3}{4l^3} \quad (2.3)$$

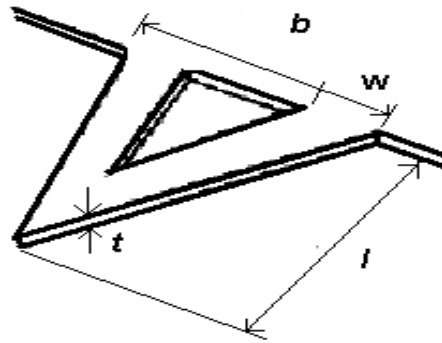


Figura 2.4 Esquema de las dimensiones características de un cantilever en forma de V.

Sin embargo esta determinación puede llegar a tener el 20% de error, principalmente por inexactitudes en la determinación del espesor, el cual se aumenta por la dependencia cúbica (ecuación 2.3). Se ha desarrollado un modelo mejorado, denominado aproximación para vigas paralelas, que permite hacer un cálculo con menor error, el cual tiene en cuenta además el ángulo ( $\theta$ ) que forman las vigas para los cantilever en forma de V, y el ancho total de la base entre ambas vigas paralelas,  $b$ . La aproximación de vigas paralelas se representa con la siguiente ecuación [2]:

$$K_c = \left[ \frac{Ewt^3}{4l^3} \right] \cos \theta \left[ 1 + \left( \frac{4w^3}{b^3} \right) (3 \cos \theta - 2) \right]^{-1} \quad (2.4)$$

Este análisis asume que la carga se aplica en el extremo libre de la viga; de lo contrario se puede corregir el resultado considerando la distancia  $\Delta l$  a la cual se encuentra ubicada la punta del extremo (ec. 2.5).

$$K_{cc} = K_c \left[ \frac{l}{l - \Delta l} \right]^3 \quad (2.5)$$

**Determinación de  $K_c$  con Microscopia Electrónica de Barrido.** Dos de los tres tipos de sondas utilizadas en el desarrollo de este trabajo fueron medidas en sus parámetros dimensionales con un equipo ESEM Philips XL 30 TMP de 30 keV de energía máxima del haz con fuente de electrones de Tungsteno. Debido a que las sondas estudiadas están fijadas a una pastilla cerámica con propiedades piezoeléctricas, se optó por operar el microscopio electrónico de barrido en modo ambiental, es decir, a alta presión de trabajo (3.7 Torr), (sin metalización); de esta manera no es necesario que las muestras exhiban un comportamiento eléctrico conductor, ya que el sistema ambiental de Microscopia Electrónica puede compensar el exceso de carga negativa que se acumula en la superficie de una muestra no conductora por la acción del permanente bombardeo con electrones [3].

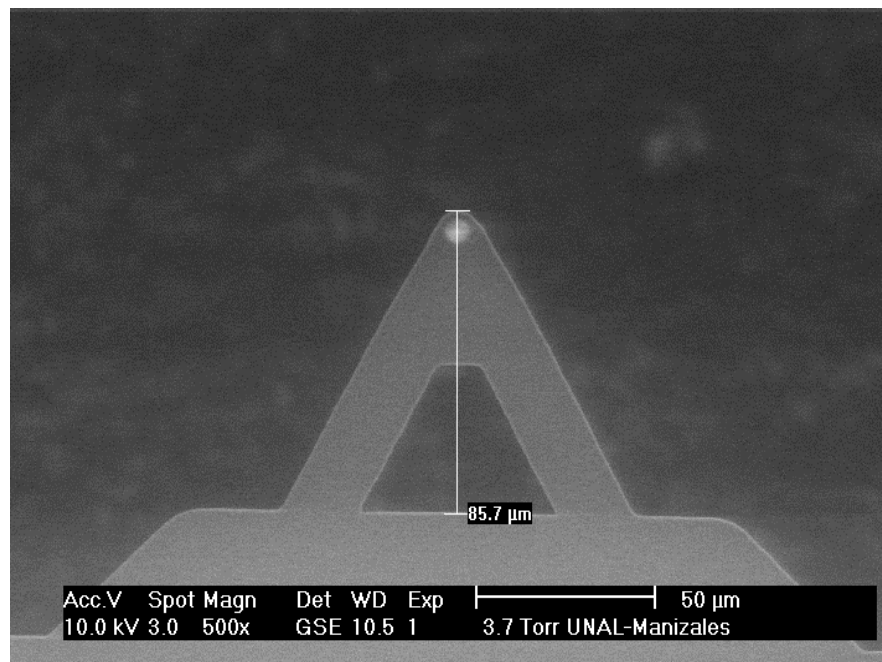


Figura 2.5 Micrografía ESEM de cantilever de Silicio recubierto con diamante ( $l = 87.5$  micras)

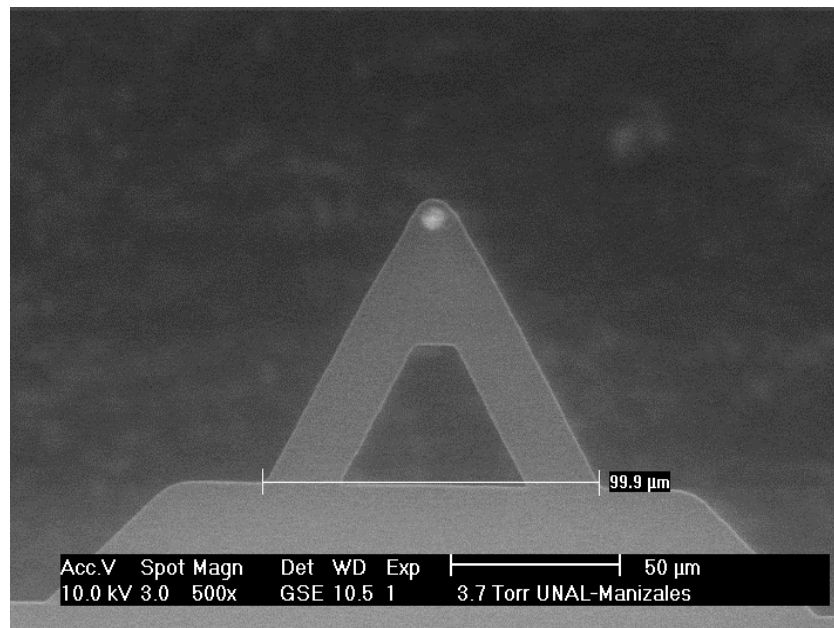


Figura 2.6 Micrografía ESEM de cantilever de Silicio recubierto con diamante ( $b = 99.9$  micras)

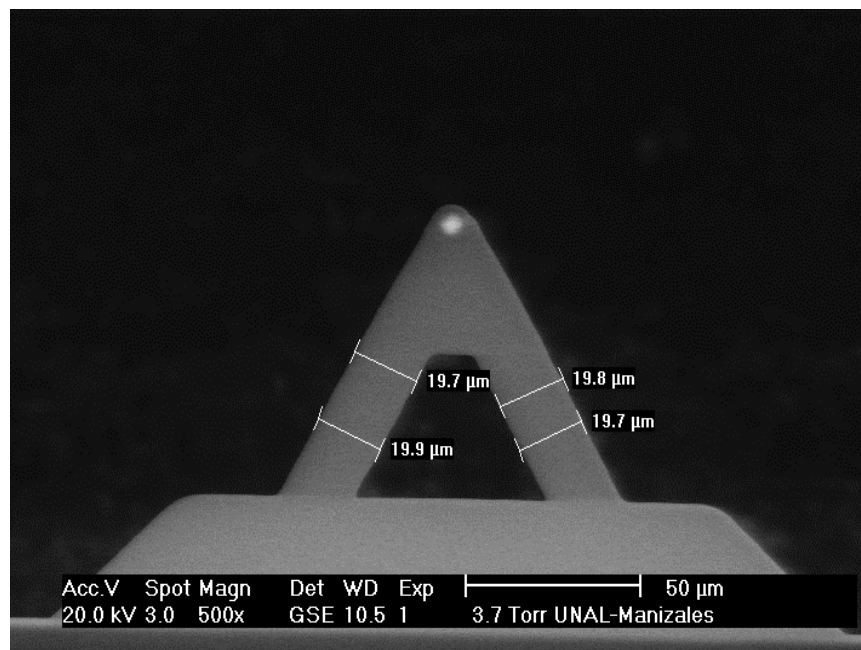


Figura 2.7 Micrografía ESEM de cantilever de Silicio recubierto con diamante ( $w = 19.8$  micras)



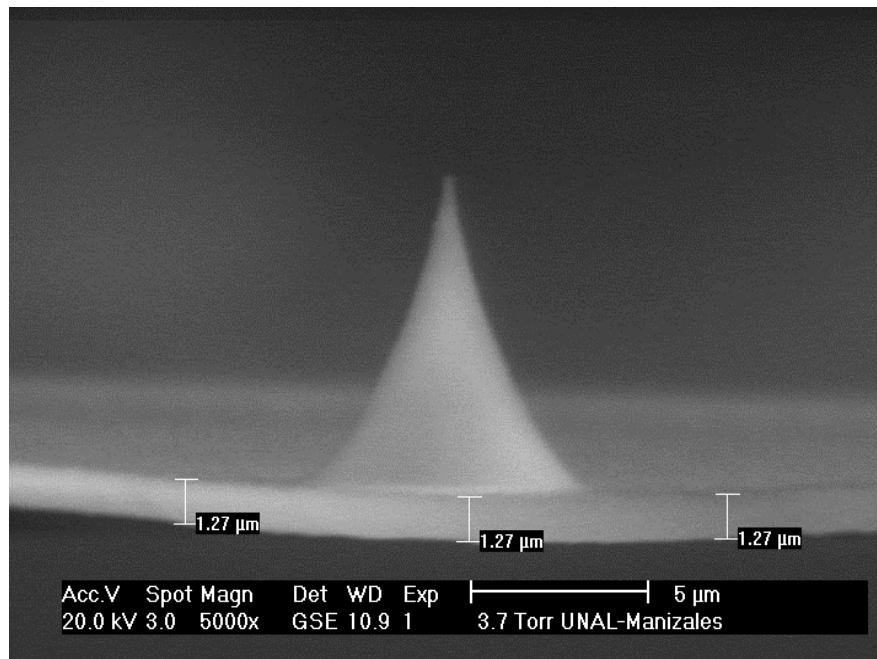


Figura 2.8 Micrografía ESEM de cantilever de Silicio recubierto con diamante ( $t = 1.27$  micras)

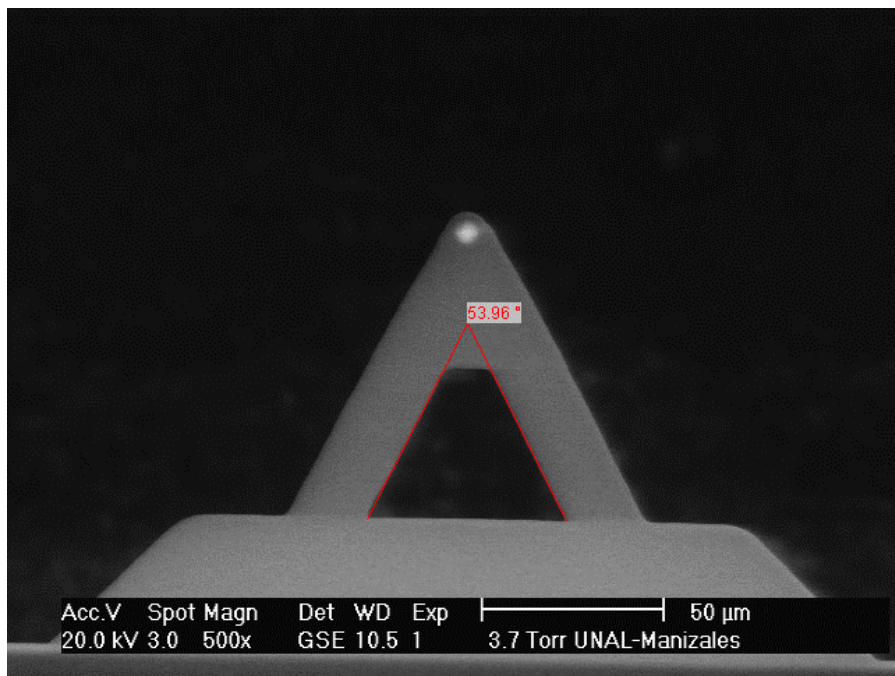


Figura 2.9 Micrografía ESEM de cantilever de Silicio recubierto con diamante ( $\theta = 53.96^\circ$ )

Una vez obtenidos los parámetros dimensionales del cantilever, se utiliza el modelo de vigas paralelas para calcular  $K_c$ , para el cantilever de Silicio recubierto con diamante, en forma de V y sección rectangular; no obstante se debe tener en cuenta que uno de los parámetros de entrada del modelo es el modulo de elasticidad del material de fabricación del cantilever, lo que obliga a realizar cálculos separados para dos materiales, Silicio y Diamante. Si asumimos que el recubrimiento de Diamante tiene la misma forma y dimensiones del cantilever, excepto su espesor, podemos decir que el sistema cantilever de Silicio y recubrimiento de Diamante se comportan como dos resortes en paralelo, cuya constante resultante  $K_{rc}$  es la suma de la constante calculada para Silicio,  $K_{cS}$ , y la constante calculada para Diamante  $K_{cD}$ ; de esta manera se obtiene que  $K_{rc} = 10 \pm 2$  N/m, con  $K_{cS} = 9$  N/m y  $K_{cD} = 1$  N/m. Los cálculos de rigidez de contacto para las sondas de Silicio recubiertas con diamante, han mostrado que bajo estas condiciones no es posible producir deformación plástica en superficies rígidas como Silicio, Aluminio o los recubrimientos cerámicos que en este trabajo se pretenden caracterizar mecánicamente; por lo que fue necesario trabajar con sondas de alta rigidez, especificadas para indentación de superficies duras, las cuales son suministradas con el valor medido (no el nominal) de la constante de resorte, determinada por métodos dinámicos, como los presentados en el primer capítulo.

## **2.2 CONFIGURACIÓN DEL INSTRUMENTO SPM PARA OBTENCIÓN DE CURVAS F VS. D**

Con base en el funcionamiento de un microscopio de barrido por sonda en modo AFM, se puede configurar un experimento de indentación de forma muy similar al que se tiene en un sistema *DSI*, sin embargo el experimento de indentación con AFM se caracteriza por ser de carga no controlada, ya que se realiza la fase de carga con el desplazamiento de la muestra en sentido vertical ascendente y el

indentador (punta del cantilever) sufre movimientos libres, por efecto de interacciones de tipo atómico (Van der Waals) e interacciones de tipo mecánico (adhesión y capilaridad), que producen una fuerza neta que presiona la muestra; y una fase de descarga con desplazamiento de la muestra en sentido vertical descendente (figura 2.10). Dicha fuerza puede ser cuantificada (ecuación 2.1) y de allí se obtiene el valor de carga máxima y carga mínima aplicada sobre la muestra bajo análisis [4].

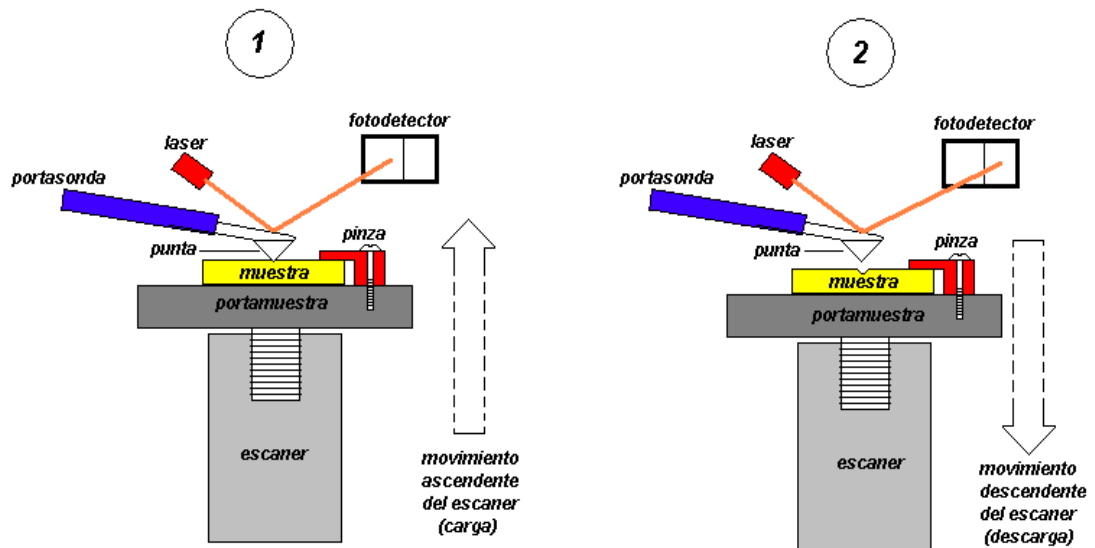


Figura 2.10 Esquema de funcionamiento del instrumento SPM para obtención de curvas  $F$  vs.  $D$

La configuración del instrumento SPM para obtener las curvas  $F$  vs.  $d$ , consiste en la selección de los componentes de hardware necesarios para el modo AFM y los componentes de software especificados para espectroscopia de fuerzas.

Básicamente se suspenden el barrido en área del escáner y la realimentación del sistema de fotodetección de la posición vertical de la sonda al escáner, para permitir el movimiento desacoplado entre ellos, y se establece un ciclo definido de extensión y contracción del escáner con control de parámetros como la frecuencia,

el rango de extensión (rango de carga), el rango de contracción (rango de descarga), y el número de puntos que se desea que tenga la curva F vs. d.

**Caracterización y Calibración del Instrumento SPM.** Como se ha argumentado en el aparte anterior, los sistemas SPM por su alta resolución en medición de fuerzas y desplazamientos, pueden ser utilizados como instrumentos para cuantificación de propiedades mecánicas a nanoescala; no obstante, dadas las características en la configuración del instrumento, se debe realizar un procedimiento de caracterización y calibración del mismo, que involucra el uso de muestras infinitamente rígidas (Zafiro, Diamante, etc.) para obtener los parámetros de sensibilidad de las sondas, análisis de estabilidad del escáner frente a cambios en parámetros de obtención de curvas F vs. d, y cuantificación de errores producidos por los distintos componentes de actuación y medida del instrumento SPM.

**Calculo de  $\Sigma$  para calibración de carga aplicada.** En el capítulo 1 se habló de las condiciones en la rigidez de contacto, S, para que se obtenga deformación plástica en la muestra analizada; ya que la carga aplicada está limitada por el valor de la constante de resorte de la sonda, y este a su vez limita el tipo de muestras que pueden ser indentadas, las sondas de alta  $K_c$  ( $>100$  N/m), deben ser calibradas con muestras infinitamente rígidas para el sistema de indentación, de forma que se garantice que no hay deformación plástica en la muestra, y todo el desplazamiento de la sonda se deba principalmente a la deflexión de esta, es decir  $\Delta z_p \cong \Delta z_t$ ; aunque se debe tener en cuenta que hay una componente de desplazamiento atribuible a la deformación del marco de carga ( $C_f$ ). Esta calibración permite obtener el valor exacto de la carga aplicada en la construcción de las curvas F vs. d, y se logra a partir del cálculo de la pendiente de las curvas de voltaje en el fotodiodo detector de posición vertical de la punta en función de la separación entre la punta y la muestra ( $V_t$  vs.  $Z_p$ ); la cual se denomina sensibilidad de la sonda  $\Sigma$ , y está dada en V/nm.

**Procedimiento de calibración de carga.** Se ha utilizado una Pieza de Diamante ornamental pulida; esta se ha ubicado en el porta muestra del equipo SPM con sujeción mecánica para reducir los posibles movimientos laterales de la muestra durante el proceso de indentación. Se realizaron 21 medidas sobre la superficie de Diamante, en las cuales se variaron básicamente los rangos de carga aplicada y el tiempo de aplicación de la carga, este ultimo parámetro para analizar la estabilidad en el tiempo de las medidas de desplazamiento vertical del escáner, ya que para el tipo de material piezoeléctrico del que esta construido el escáner, se ha reportado presencia de “*Creep*” con una dependencia temporal en la aplicación de la carga [5].

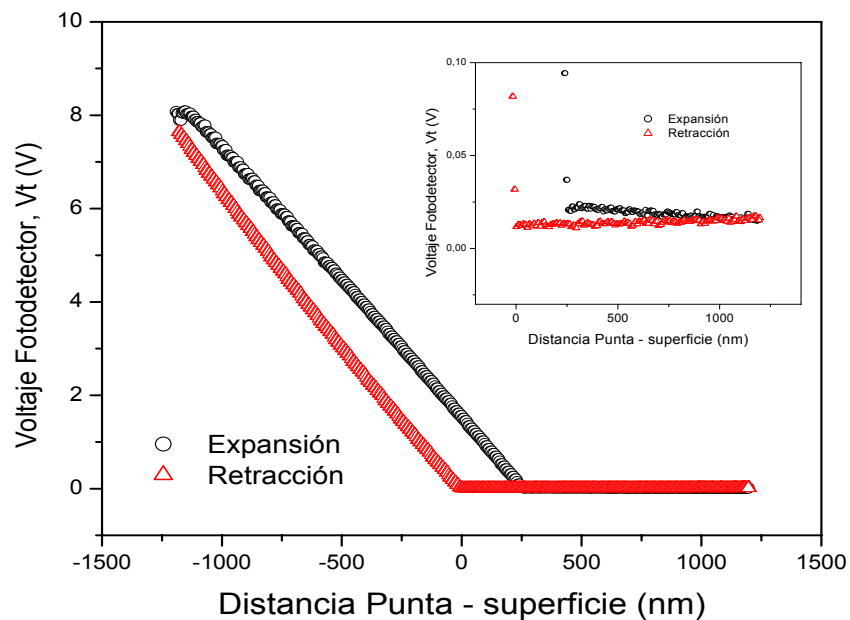


Figura 2.11 Curva  $V_t$  vs.  $Z_p$  adquirida sobre Diamante

En la figura 2.11, se observa una curva típica  $V_t$  vs.  $Z_p$  tomada sobre Diamante, de las diferentes obtenidas para calcular  $\Sigma$ ; el detalle de la curva muestra la componente adhesiva que se establece en la interacción Diamante – Diamante, no obstante en términos cuantitativos es casi despreciable. El cálculo de  $\Sigma$ , se ha hecho solamente con la porción de la curva  $V_t$  vs.  $Z_p$  que corresponde a régimen

repulsivo o de contacto. Durante las medidas, también se han adquirido algunas imágenes AFM, antes y después de la obtención de la curva de fuerza, con el fin de verificar que no se da deformación plástica en la superficie de Diamante (Figura 2.12).

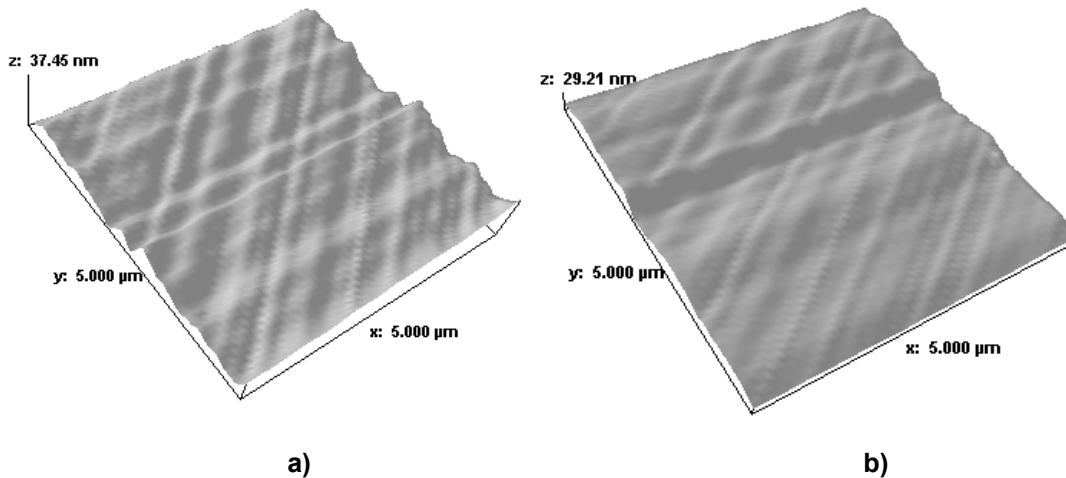


Figura 2.12 Imágenes AFM tomadas sobre una superficie de Diamante a) Antes de aplicar carga b) Después de aplicar carga.

Los valores obtenidos para  $\Sigma$  en las diferentes curvas, aparecen en la tabla A 3.1 del anexo 3; el valor aplicado para la calibración de fuerza corresponde al promedio de estos y fue de 0.00687 voltios / nanómetro  $\pm$  0.00009 v/nm.

**Análisis de Estabilidad temporal para el sistema de piezobarrido.** Los piezoeléctricos tipo “hard” como el PZT se caracterizan por tener respuesta alineal y además presentar efectos de envejecimiento y “creep”; por tal razón se ha realizado un análisis de estabilidad en el tiempo o la frecuencia de adquisición de las curvas F vs. d para el escáner de 100 x 100  $\mu\text{m}^2$ , que es el que se ha utilizado para los procesos de indentación en este trabajo. En la figura 2.13, se puede observar una gráfica de la sensibilidad  $\Sigma$  en función de la frecuencia de adquisición de las curvas F vs. d. Para valores de frecuencia por encima de 1 hz,

se observa una pequeña diferencia entre la sensibilidad calculada para la carga y la sensibilidad calculada para la descarga; para valores por debajo de 1 hz se aprecia el mismo efecto, solo que en mayor proporción. Para valores iguales a 1 hz o cercanos se ha obtenido aproximadamente los mismos valores de  $\Sigma^*$  para el ciclo de carga y el de descarga. Con esto se ha establecido que la frecuencia de adquisición más apropiada para evitar los efectos de “creep” en las medidas es de 1 hz, y este valor fue adoptado para la adquisición de las curvas sobre los diferentes recubrimientos de TiN y ZrN.

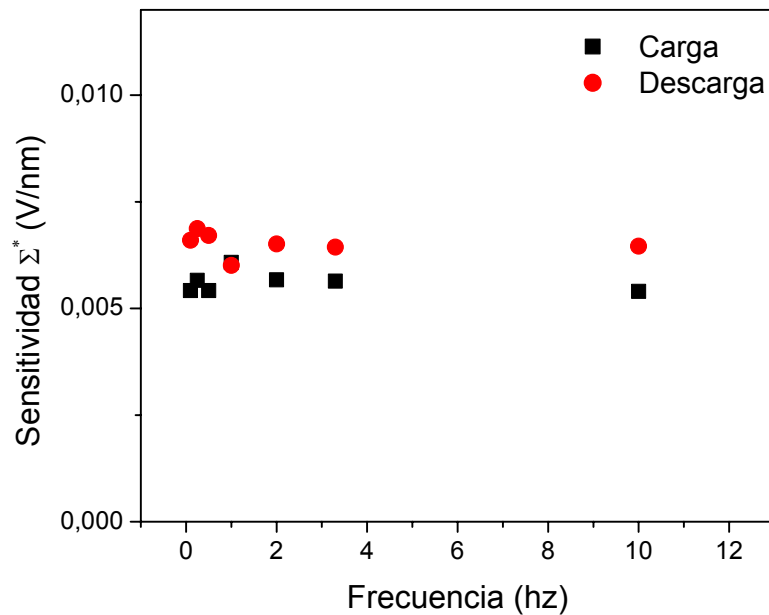


Figura 2.13. Gráfica de  $\Sigma^*$  en función de la frecuencia de adquisición de una curva F vs. d.

**Conversión de datos F vs. d a P vs.  $\delta$ .** Para un análisis más preciso del proceso de indentación logrado con la obtención de una curva F vs. d, se debe conocer permanentemente el cambio en posición vertical de la sonda AFM, a partir de tal posición se calcula la fuerza de interacción (carga) sobre la superficie bajo análisis (ecuación 2.1) como ya se menciona. No obstante la información de carga pueda ser extraída directamente de la curva F vs. d; esta carga está calculada con la constante de resorte entrada para el tipo de sonda específica, y la denominada

señal de error en los sistemas SPM, la cual se obtiene de la diferencia entre la posición vertical de la sonda y la posición vertical del escáner; lo cual puede llevar a una subestimación de la carga. Una correcta construcción de las curvas  $F$  vs.  $d$ , debe ser entonces a partir de la posición vertical de la sonda en el sistema de movimiento vertical ( $V_t$ ), es decir, el voltaje en el fotodiodo detector de posición vertical de la punta (señal A-B en el sistema SPM) (figura 2.11). En la figura 2.13 se tiene una curva  $V_t$  vs.  $Z_p$ , tomada sobre una superficie de Nitruro de Titanio.

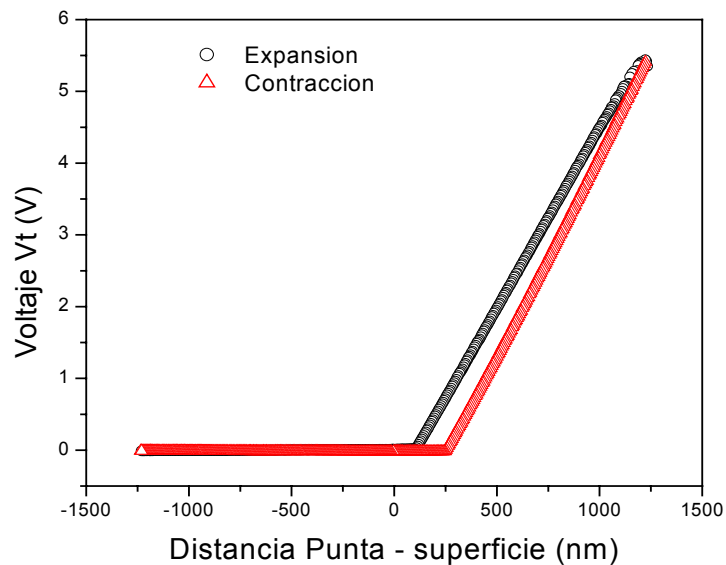


Figura 2.13 Curvas de voltaje en el fotodiodo detector de posición vertical de la punta en función de la separación entre la punta y la muestra ( $V_t$  vs.  $Z_p$ )

Después de realizar un tratamiento a la curva  $V_t$  vs.  $Z_p$ , a través de las ecuaciones 2.1 y 2.2, y eliminando el *offset* en la escala horizontal ocasionado por la histéresis del escáner, se puede obtener la curva  $P$  vs.  $\delta$  (Figura 2.14)

### 2.3 Obtención de curvas $F$ vs. $d$ sobre superficies de Aluminio y Silicio orientado

Ya que el comportamiento en deformación en un material normalmente es de tipo elastoplástico, es apropiado realizar calibraciones de los instrumentos para



análisis de propiedades mecánicas a micro y nanoescala con materiales que exhiba un comportamiento principalmente plástico o principalmente elástico; como por ejemplo el Aluminio y el Silicio respectivamente. Se obtuvieron curvas  $P$  vs.  $\delta$  a diferentes valores de carga para Aluminio y Silicio, el rango de cargas vario entre el 20% y el 70 % de la capacidad máxima de carga aplicada, la cual esta en función del desplazamiento máximo en  $Z$  del sistema de piezobarrido, como se había mencionado anteriormente. Una consideración adicional para tenerse en cuenta es que dado que el rango de desplazamiento del escáner se define por conveniencia práctica entre un valor máximo negativo y un valor máximo positivo con el fin de delimitar las zonas de repulsión y atracción en la interacción entre la punta del indentador y la superficie de la muestra, los datos que se han tenido en cuenta corresponden únicamente a los correspondientes al régimen repulsivo.

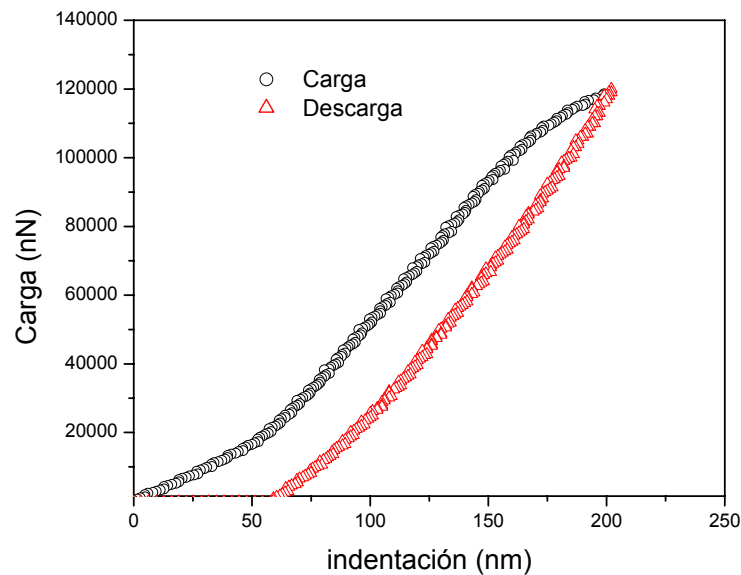


Figura 2.14. Curva  $C$  vs.  $I$  obtenida sobre Aluminio

Para todos los casos de obtención de las curvas  $P$  vs.  $\delta$  sobre aluminio, se obtuvieron imágenes de la huella de indentación, con las cuales también se realizó el cálculo de dureza a través de la definición fundamental presentada en el primer capítulo.

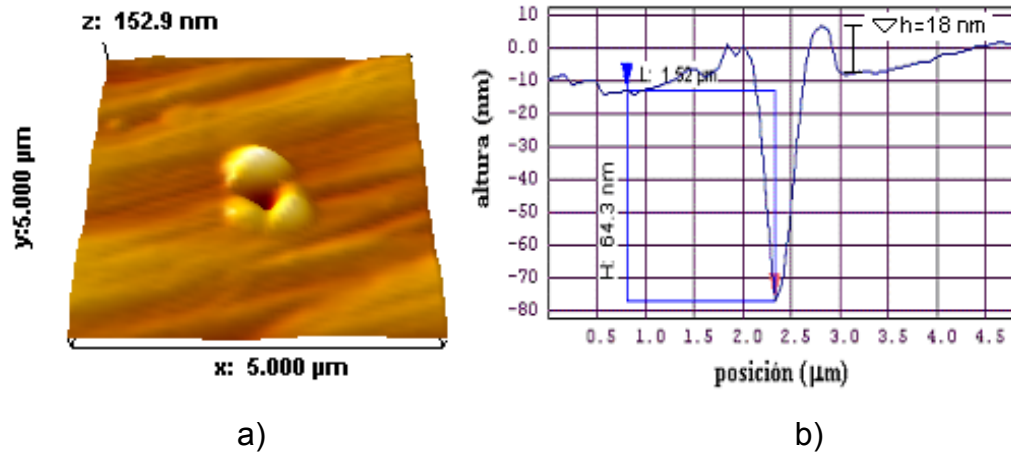


Figura 2.16 Nanoindentación sobre Aluminio a) Imagen AFM de la nanohuella. b) Perfil topográfico de la huella ( $h = 64.3$  nm)

En la figura 2.16, se observa una nanohuella de indentación en la superficie de Aluminio, las medidas de profundidad de la huella obtenidas en el perfil topográfico dan como resultado 64.3 nm; claramente se observa una cantidad importante de apilamiento. Utilizando un método combinado entre Oliver & Pharr y el método clásico para calcular dureza por medición de huella plástica, se ha calculado la dureza y el módulo elástico para los dos materiales de prueba escogidos (Aluminio y Silicio); esta metodología obedece a las características específicas de las medidas mecánicas que aquí se han hecho con el instrumento SPM, en las cuales se ha tenido acceso a imágenes AFM de las nanohuellas de indentación para medir parámetros dimensionales, y a las curvas de  $F$  vs.  $d$  análogas a las curvas de  $P$  vs.  $\delta$  típicas en los experimentos de O & Pharr [6, 7], con las cuales se han podido determinar los valores de carga aplicados y el área de contacto resultante. Las pruebas realizadas sobre las muestras de Silicio orientado, han mostrado la gran recuperación elástica del material, lo cual ha provocado que las impresiones plásticas sean de baja profundidad en comparación con el Aluminio.

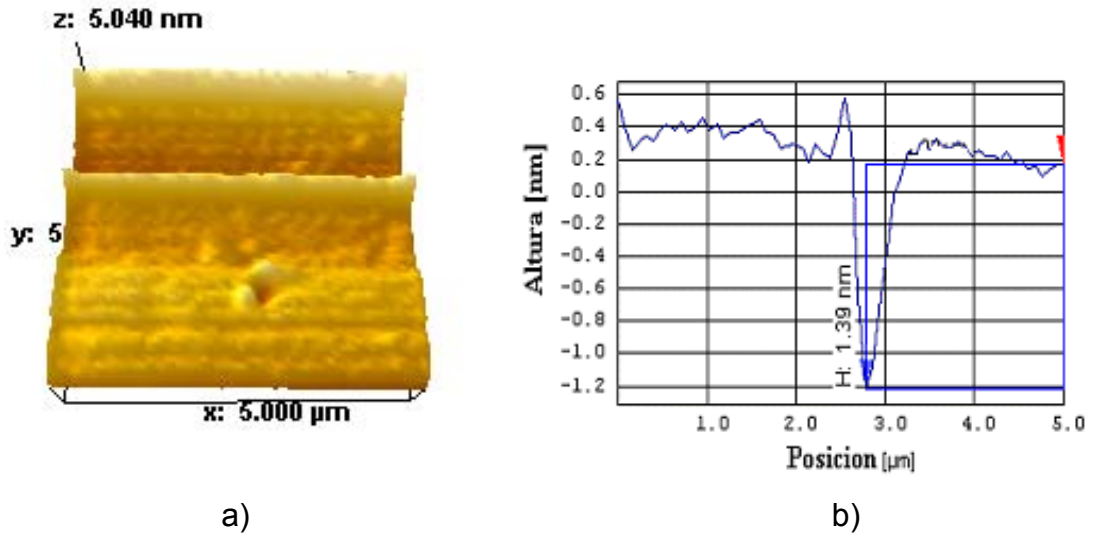


Figura 2.17 Nanoindentación sobre Silicio a) Imagen AFM de la nanohuella. b) Perfil topográfico de la huella (  $h = 1.39 \text{ nm}$  )

En la figura 2.17 se muestra la imagen AFM de una huella de nanoindentación sobre Silicio, así como un perfil topográfico donde se indica la profundidad de esta. El régimen de comportamiento plástico para ambos materiales también es mostrado a través de las curvas de descarga en la figura 2.18.

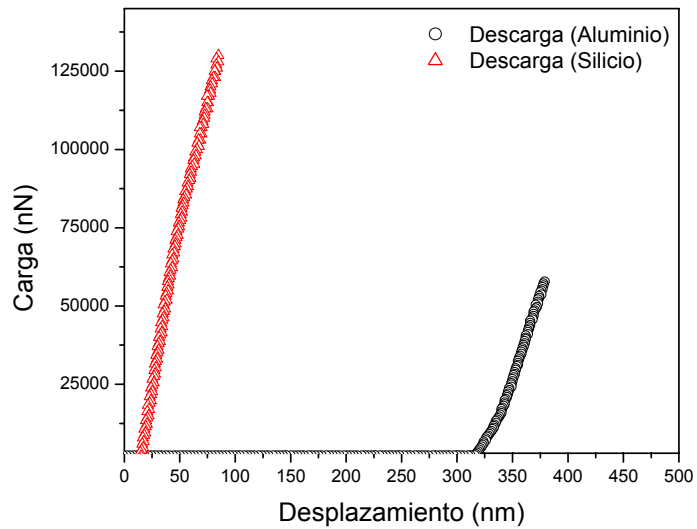


Figura 2.18 . Curvas de descarga obtenidas sobre Silicio y Aluminio

#### 2.4 Obtención de Curvas de F vs. d y calculo de nanodureza para recubrimientos de TiN y ZrN

El trabajo experimental realizado con los recubrimientos se baso en una serie de muestras de Nitruro de Titanio (TiN), Nitruro de Circonio (ZrN) y multicapas de Nitruro de Titanio / Nitruro de Circonio (TiN / ZrN) preparadas por deposición física de vapores asistida por plasma (PAPVD) sobre acero AISI 316, y otra serie de muestras de TiN y ZrN preparadas por la misma técnica sobre Silicio orientado, en un reactor no comercial desarrollado en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional sede Manizales (LAFIP), los detalles de las condiciones de preparación de estas muestras se presentan en el anexo 1 y 2.

El sistema portamuestras del equipo SPM solo admite una muestra a la vez, de manera que el montaje fue individual para cada una de las muestras recubiertas, las cuales son discos de acero inoxidable 304 de 12 mm de diámetro y 2 mm de espesor y piezas rectangulares de Silicio orientado de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> de área; el sistema de fijación de las muestras es una base de Aluminio, roscada en el escáner, con pequeños orificios roscados en donde es posible acoplar pinzas rígidas o flexibles para la sujeción de las muestras, no obstante el procedimiento de sujeción debe ser cuidadoso y en todo caso debe asegurarse una fijación rígida y lo mas estable posible al sistema de piezobarrido, ya que se debe tener en cuenta que la muestra va a estar sometida a un esfuerzo anormal, que no es aplicado normalmente en el modo de imagen AFM, pero si en el modo de espectroscopia de fuerzas. Las curvas F vs. d fueron tratadas de la misma forma que las obtenidas en Aluminio y Silicio, para convertirlas en curvas P vs.  $\delta$ , y posteriormente aplicar el procedimiento básico de Oliver & Pharr, teniendo en cuenta la profundidad plástica medida ( $h_f$ ) en las nano huellas de indentación capturadas en las imágenes AFM. El procedimiento se describe a continuación.

Inicialmente se toma una imagen AFM de una región particular de la muestra, en donde quiere ser evaluada la dureza y el modulo elástico, posteriormente se configura el instrumento SPM para adquirir una curva F vs. d con adquisición simultánea de las señales topográfica, fuerza y voltaje del fotodetector de posición vertical de la punta (señal A-B), en un punto de la región capturada en imagen, generalmente en el centro de tal región; los parámetros de adquisición de la curva se definieron a partir de la caracterización del instrumento SPM. Una vez tomada la curva, se reconfigura el instrumento y se toma una imagen AFM conservando los parámetros de imagen del inicio del experimento, esto para evitar desacomodaciones del sistema de piezobarrido que puedan variar la zona de barrido original. Una vez se captura en imagen la nanohuella de indentación. la curva F vs. d se convierte a una curva P vs.  $\delta$ , como se explico anteriormente. Esta curva es tratada en delante de la manera convencional con que se tratan los datos obtenidos en instrumentos *DSI*; se toma un porcentaje de los datos de la curva de descarga (entre el 30 y 40 %) y se realiza un ajuste con una función de la forma:

$$P = \alpha (h - h_f)^m \quad (2.6)$$

En la figura 2.19 se muestra una parte de la porción de descarga de una curva P vs.  $\delta$ , obtenida sobre un recubrimiento TiN, con el respectivo ajuste y los parámetros del ajuste; siendo  $A = \alpha$  y  $X = (h - h_f)$ .

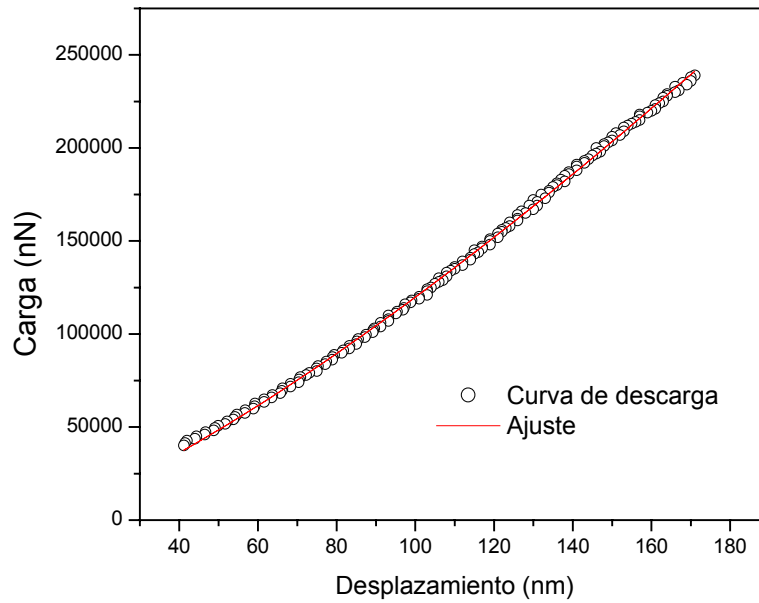


Figura 2.19 Porción de la curva de descarga y ajuste para TiN

Seguidamente se realizan los cálculos, basados en lo propuesto en la sección 1.4.4.1 del primer capítulo.

De la relación 2.6 se tiene que:

$$\left(\frac{P}{\alpha}\right)^{1/m} = h - h_f \tag{2.7}$$

Se puede calcular  $h_f$  con los datos del ajuste y la curva, obteniéndose un valor de 1.2921nm. Como se mostró en el primer capítulo  $S = dP / dh$ , entonces podemos hallar el diferencial aplicándolo en la ecuación 2.6, de lo cual resulta que:

$$S = \frac{dP}{dh} = m\alpha (h_{\max} - h_f)^{m-1} \tag{2.8}$$

Obteniéndose un valor para  $S = 1838.20$  nN/nm. De la relación 1.21 se puede hallar también el valor  $h_c = 73.49$  nm, para finalmente hallar el valor del área de contacto proyectada  $A_c$ , con una relación deducida a partir de la geometría del indentador, que en este caso es de tipo Berkovich, mostrada a continuación:

$$A_c = 24.56 h_c^2 \quad (2.9)$$

La anterior relación puede ser refinada por algún método iterativo para cálculo de función de área en el método O & P, sin embargo en este trabajo se adoptó la relación nominal, ya que las imágenes SEM de la punta del indentador, han mostrado una punta piramidal de 3 caras de alta calidad en su forma (Figura 2.20); el valor encontrado fue  $A_c = 1.33 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>. Finalmente con los datos de carga máxima aplicada en el experimento de indentación, se obtiene el valor de dureza a través de la definición fundamental:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (2.10)$$

El valor de nanodureza obtenido para este recubrimiento de TiN fue de 1.80 GPa.

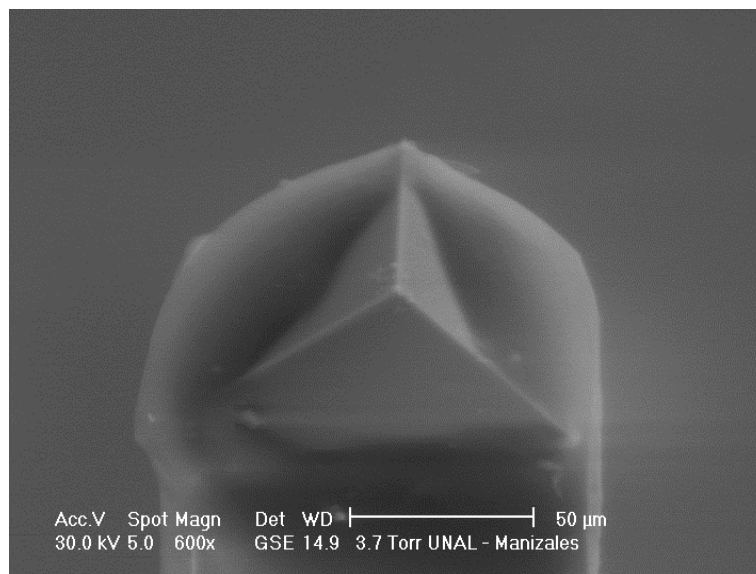


Figura 2.20 Micrografía ESEM de la punta del indentador Berkovich

## 2.5 CÁLCULO DE NANODUREZA POR MÉTODOS DE IMAGEN

Como se propuso inicialmente en el desarrollo de esta trabajo, la dureza también puede calcularse realizando el proceso de carga – descarga de forma convencional, y posteriormente tomándose una imagen de la huella de indentación, para que con la ayuda de software de procesamiento de imágenes se pueda hallar su área y de esa manera calcular la dureza con la definición fundamental. Esta sigue siendo una forma ampliamente usada para hallar la dureza, sobre todo a micro y macroescala, en donde la adquisición de una imagen de la huella, no significa un mayor esfuerzo tecnológico. Sin embargo los sistemas SPM, ha probado su capacidad principalmente en la obtención de imágenes de alta resolución espacial, por lo que en la mayoría de experimentos de adquisición de curvas  $F$  vs  $d$  desarrollados en este trabajo, siempre fue posible obtener una imagen de la nanohuella de indentación, no obstante los bajísimos niveles de carga aplicados, así como las pequeñas profundidades de indentación. El calculo de nanodureza por esta vía, puede convertirse en una herramienta de confirmación, claro que no siempre existe la posibilidad de localizar las huellas de indentación.

En la figura 2.20, se tiene una imagen AFM tomada sobre una área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , en donde previamente se realizo la obtención de una curva  $F$  vs.  $d$ , es posible identificar la huella de indentación, la cual esta encerrada en un circulo para mayor claridad; esta huella corresponde a una impresión plástica provocada por un indentador piramidal de 3 caras (Berkovich), como el que se utilizo en las presentes medidas.



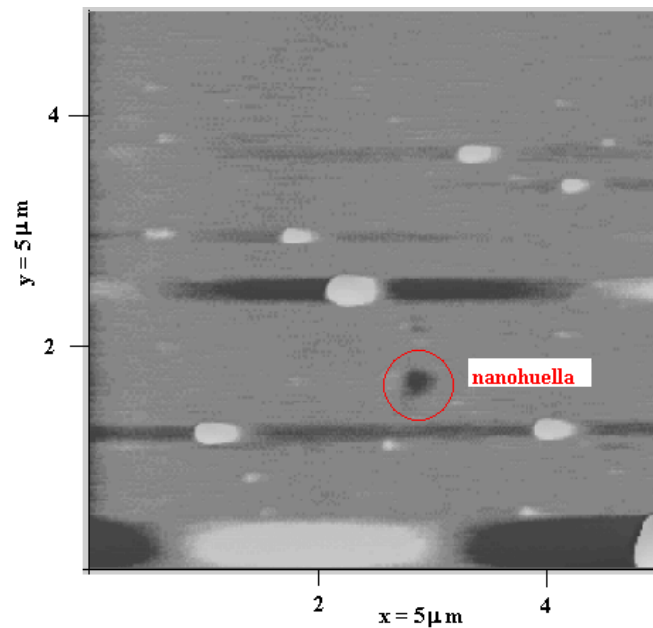


Figura 2.21 Imagen AFM de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  tomada en una superficie de TiN nanoindentada

Con ayuda del software PSI (ProScan Image Processing) desarrollado por la compañía Park Scientific Instruments, el cual viene incluido con el software de control del instrumento SPM, se han realizado las medidas de área ocupada por las huellas de impresión plástica provocadas por la punta de Diamante cuando es obtenida una curva F vs d (figura 2.21), sobre una superficie de menor rigidez que la punta.

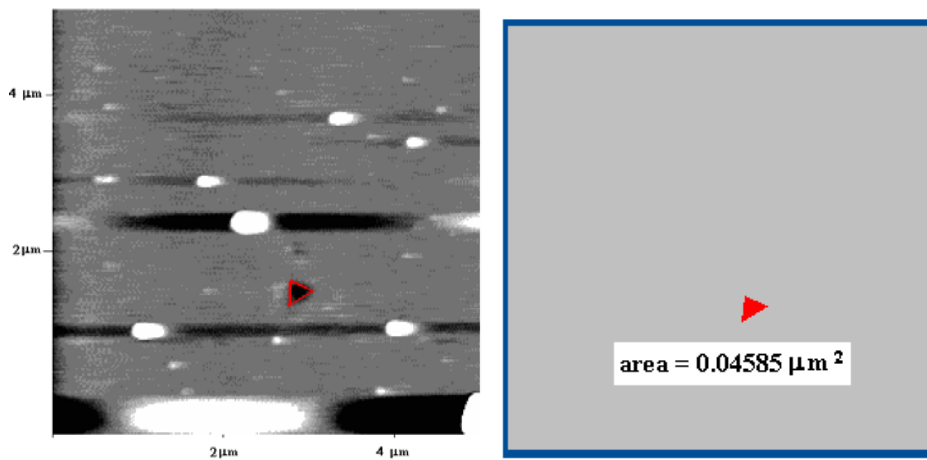


Figura 2.22 Área de la huella de nanoindentación calculada por software.

La carga máxima aplicada para realizar la huella de  $0.04585\mu\text{m}^2$ , que aparece en la figura anterior, fue de  $181\mu\text{N}$ , es decir que la dureza calculada con la ecuación 2.10, para este caso fue de 3.95 GPa.

## 2.6 MEDIDA DE MÓDULO ELÁSTICO

Las medidas de módulo de Young de los recubrimientos se realizaron con base en las curvas modificadas de  $P$  vs  $\delta$ , de las cuales se tomo el valor máximo de carga en la curva de descarga y el valor de desplazamiento,  $z$ , correspondiente a ese valor de carga; utilizando la relación fundamental de Sneddon (ecuación 1.16) con los datos obtenidos de las curvas  $P$  vs  $\delta$ , para Aluminio y Silicio de modulo de Young conocido, se obtuvo el parámetro geométrico de la punta,  $m$ , para las sondas de diamante. El valor promediado para ambos materiales fue de  $1.2475 \times 10^{-8} \text{ m} \pm 8\%$ .

## 2.7 MEDIDA DE DUREZA Y MÓDULO ELÁSTICO POR DSI

Con el fin de realizar comparaciones de resultados entre las técnicas de indentación basadas en AFM y las técnicas DSI, se realizaron medidas sobre el mismo grupo de muestras de ZrN y TiN sobre substratos de acero inoxidable, preparadas para las medidas por espectroscopia de fuerzas. Para esto se utilizo un equipo Fisherscope H100V con indentador Vickers, el cual permite aplicar cargas entre 5 mN (~98mgf) y 1000 mN (~98gf).

El equipo tuvo una fase previa de calibración para muestras de vidrio y Alumina. Posteriormente se obtuvieron curvas de  $P$  vs.  $\delta$  (figura 2.23) a 1000mN de carga máxima, principalmente para generar patrones de ubicación sobre la muestra

(figura 2.24), que sirvieran para evaluar aproximadamente las mismas zonas de las muestras con ambas técnicas de indentación.

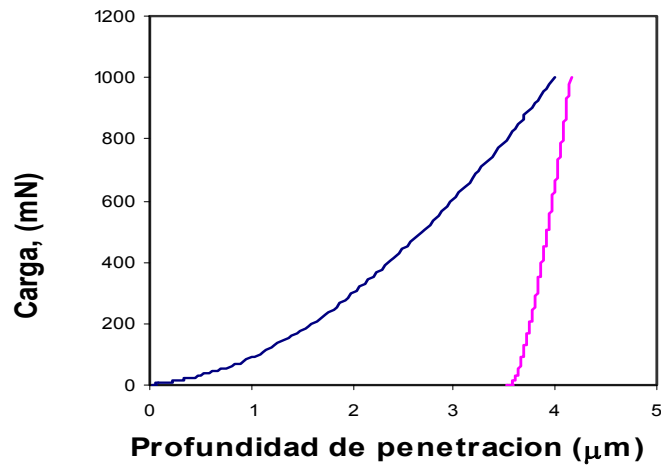


Figura 2.23 Curva de carga vs. desplazamiento obtenida en una bicapa de TiN / ZrN

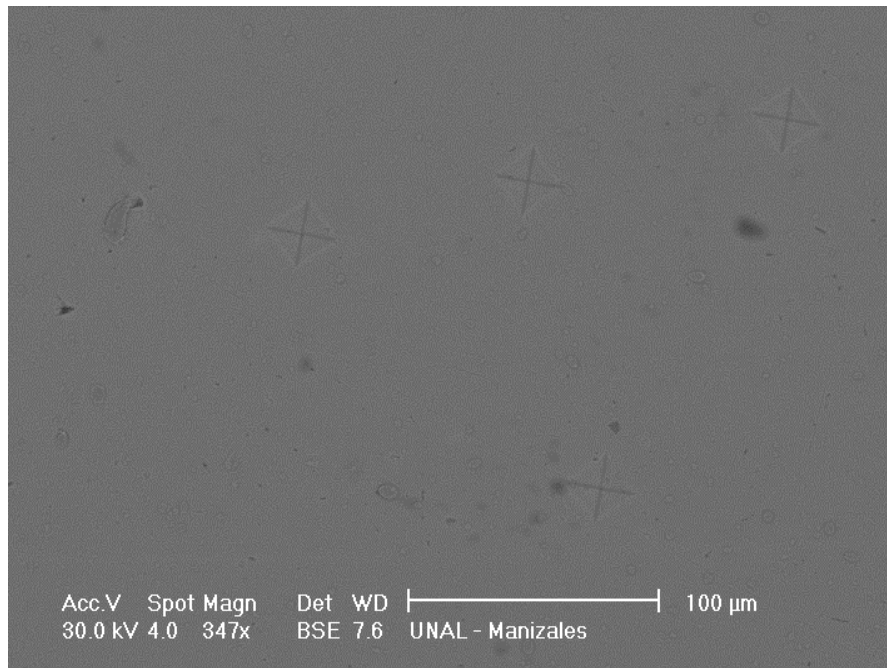


Figura 2.24 Micrografía ESEM de diferentes huellas de indentación sobre una bicapa de TiN / ZrN

Tales indentaciones son fácilmente rastreadas con ayuda de un microscopio óptico, de manera que las puntas de indentación de ambas técnicas puedan ser llevadas a zonas similares de las muestras, ya que este tipo de recubrimientos por las características físicas del proceso, suelen incluir microgotas metálicas que empobrecen localmente las propiedades mecánicas superficiales y generan zonas irregulares en la muestra [8]. Seguidamente se programo la obtención de nuevas curvas  $P$  vs.  $\delta$  en 10 puntos distintos para cada muestra de igual espaciado para dos valores de carga, 10 mN (figura 2.25) y 5mN (figura 2.26).

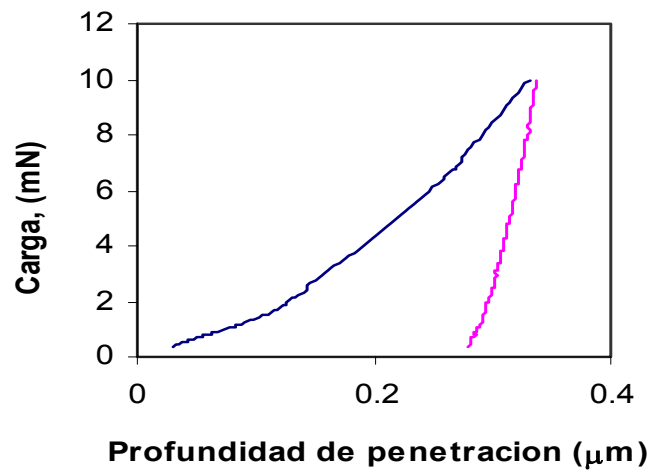


Figura 2.25 Curva de carga vs. desplazamiento obtenida en una bicapa de TiN / ZrN

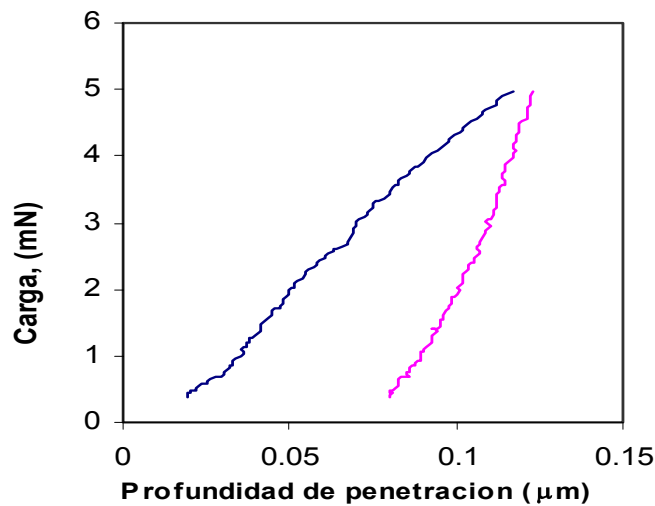


Figura 2.26 Curva de carga vs. desplazamiento obtenida en una bicapa de TiN / ZrN

Después de obtenidas las curvas  $P$  vs.  $\delta$ , se ha utilizado el mismo método O&P [6, 7], descrito en las medidas por AFM para obtener los valores de dureza y modulo elástico de las superficies bajo análisis. Adicionalmente se han tomado algunos datos de las huellas de indentación producidas con el equipo Fischer, para obtener el valor de dureza a través de la definición fundamental.

## 2.8 MEDIDA DE MACROESFUERZOS RESIDUALES EN LAS PELÍCULAS DE TiN Y ZrN

El estado de macro esfuerzos residuales, fue diagnosticado cuantitativamente para las películas delgadas de TiN y ZrN crecidas sobre los sustratos de Silicio, haciendo uso del valor de  $E$ , obtenido con las medidas de nanoindentación y utilizando el método de  $\sin^2\psi$  presentado en el capítulo 2. Ya que los recubrimientos obtenidos por técnicas PAPVD, y en especial por el sistema de arco que se utilizó, se caracterizan por presentar bajos espesores (100 a 1000 nm) [9], la caracterización estructural se realizó por la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) a bajo ángulo de incidencia o incidencia rasante,  $\alpha$ , con una geometría de haces paralelos implementada en un sistema Bruker AXS D8 Advance con radiación característica de  $\text{Cu K}\alpha=1.5406\text{Å}$ , en la cual se pudo modificar el ángulo  $\psi$ , por variaciones en el ángulo de incidencia del haz de rayos X; los ángulos escogidos para la incidencia y los intervalos de barrido en el ángulo  $2\theta$  se muestran en la tabla 2.1. Adicionalmente las muestras fueron analizadas con otro instrumento Bruker AXS D8 Advance, que tiene implementada la geometría de incidencia normal Bragg-Brentano, con el fin de obtener el valor de espaciado interplanar  $d_0$ , libre de esfuerzos.

Los espectros XRD obtenidos fueron procesados y ajustados para obtener los valores de espaciado entre planos atómicos, con la orientación cristalográfica más

representativa, de cada uno de los dos materiales analizados, y posteriormente se hallaron los valores de  $\psi$  correspondientes a cada ángulo  $\alpha$ , conocidos también los valores de  $\theta$ , a través de la relación  $\psi = \theta - \alpha$ ; para finalmente construir las curvas  $d$  vs  $\text{sen}^2\psi$  (figura 2.15) y obtener el valor de la pendiente, que es reemplazada en la ecuación 1.32, junto con el valor de  $E$  medido y los otros parámetros extraídos de las medidas XRD.

Tabla 2.1 Ángulos  $\alpha$  y  $2\theta$  utilizados en las medidas XRD

Angulo de incidencia $\alpha$	Rango $2\theta$ TiN	Rango $2\theta$ ZrN
2°	30° - 80°	30° - 41°
5°	30° - 80°	30° - 41°
10°	30° - 80°	30° - 41°
15°	30° - 80°	30° - 41°

En la figura 2.15 se muestra el ajuste lineal realizado para los datos de espaciado interplanar,  $d$ , en función del  $\text{sen}^2\psi$ , obtenidos para la muestra M48 de ZrN, asumiendo un valor para  $\nu = 0.18$ , para  $E = 450$  GPa y habiéndose obtenido un valor para  $d_0 = 2.663$  Å, se obtiene un valor de  $\sigma = -6.3 \pm 0.5$  GPa.

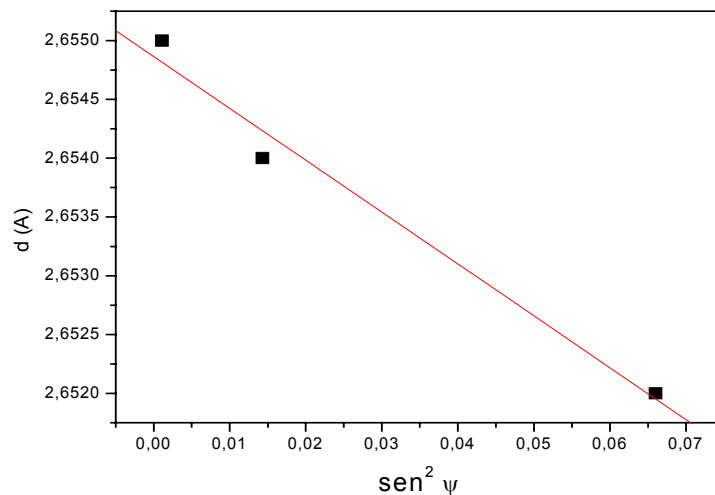


Figura 2.15 Gráfica  $d$  vs  $\sin^2 \psi$  para cálculo de esfuerzos intrínsecos en una película de ZrN

## 2.9 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE TIN Y ZRN

Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados químicamente por espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X (XPS), con un sistema ESCALAB 250 de Termo VG Scientific, el cual utiliza fuente de Rayos X monocromada de Aluminio  $K\alpha = 1486.6$  eV, que permite realizar análisis químico superficial con resolución en profundidad  $< 20$  nm y erosión de la muestra con iones de Argón<sup>+</sup>. Los experimentos XPS se hicieron con base en una metodología bien establecida para diagnóstico químico superficial por XPS, con remoción de la capa de contaminación superficial por ataque con iones no reactivos [10].

Inicialmente se tomaron espectros en el rango completo de análisis del espectrómetro (-10 a 1200 eV), para identificar las fuentes de contaminación y su contenido cualitativo en la superficie de la muestra, con el objeto de definir el tiempo de ataque con iones Ar<sup>+</sup>. En los experimentos XPS, las condiciones de ataque para las muestras de TiN fueron distintas a las de ZrN, puesto que la tasa de *sputtering*,  $S$ , para Ti es  $0.22 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  y la de Zr es  $0.815 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  para un haz de  $1\mu\text{A}\cdot\text{mm}^{-2}$  de densidad de corriente, y 3 keV de energía. Otra razón por la que se obtuvieron espectros amplios antes del ataque con iones, fue la verificación de estabilidad de carga superficial en la muestra por análisis del pico de Carbón 1s (284.8 eV) reportado para enlaces C-C característicos de Hidrocarburos contaminantes del ambiente, encontrándose un corrimiento constante de 0.25 eV que se mantuvo estable para todos los análisis, evitándose así la necesidad de realizar compensación de carga por bombardeo electrónico.

Después del ataque con iones, se tomaron nuevos espectros amplios y los correspondientes espectros a alta resolución energética (0.05 eV / paso)

(espectros angostos) necesarios para realizar la identificación de tipos de enlaces presentes en las muestras; en estos análisis se tomaron los espectros angostos de O 1s, N 1s, C 1s, Ti 2p (o Zr 3d según el tipo de recubrimiento analizado). Por último se realizaron los ajustes a los picos angostos experimentales por medio de una combinación de funciones Lorentzianas y Gaussianas con corrección de línea base no lineal tipo Shirley [11], para realizar los cálculos de concentración atómica de cada tipo de enlace y conocer la concentración molar en los compuestos investigados (TiN y ZrN); los factores de sensibilidad utilizados para la cuantificación, fueron extraídos de las tablas Scofield, las cuales han sido teóricamente derivadas de la probabilidad de fotoionización de cada elemento, para fuentes de Rayos X de Aluminio  $K\alpha$  [12].



**2.10 REFERENCIAS**

- [1] M. R. VanLandingham, S. H. McKnight, G.R. Palmese, J. R. Elings, X. Huang, T. A. Bogetti, R. F. Eduljee. Nanoscale Indentation of Polymer Systems Using the Atomic Force Microscope. *Journal of Adhesion*. Vol 64 (1997) 313 – 318.
- [2] J. D. Holbery. Experimental Determination of Scanning Probe Microscopy Cantilever Spring Constants Utilizing a Nanoindentation Apparatus. *Review of Scientific Instruments*. Vol 71 (2000). 1-7.
- [3] Philips Electron Optics. *Environmental Scanning Electron Microscopy : An Introduction to ESEM®*. 1996 2a Ed.
- [4] B. Bhushan. *Principles and applications of tribology*. Wiley-Interscience Publication. United States of America (1.999).
- [5] M. R. VanLandingham. The Effect of Instrumental Uncertainties on AFM Indentation Measurements. *Microscopy Today*. No. 97-10 (1997) 12 – 15.
- [6] G. M. Pharr, W. C. Oliver, F. R. Brotzen. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. *Journal of materials research*. Vol 7 (1.992) 613-617.
- [7] W. C. Oliver. Alternative technique for analyzing instrumented indentation data. *Journal of materials research*. Vol 16 (2.001) 3202-3206.

- [8] M. Arroyave, L. Alvarez, A. Devia. Droplets Presence in TiN Hard Coatings Produced by Arc Plasma with Varying Process Parameters. AIP Conference Proceedings. Vol 1 (2001) 84 – 89.
- [9] D. F. Arias Mateus. Producción y caracterización de multicapas TiN / ZrN / TiN/ ZrN. Tesis de maestría en física. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. [2003].
- [10] Termo VG Scientific. Manual de Operación Escalab 250. No. 1 (2002).
- [11] Termo VG Scientific. Avantage data spectrum processing. No. 1. (2001).
- [12] J.H. Scofield, J. Electron Spectroscopy. Related Phenomena. Vol 8 (1976) 129-137.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR XPS

Los análisis por XPS han mostrado en principio la presencia de las fases de Nitruro de Titanio (TiN) y Nitruro de Circonio (ZrN) en el grupo de muestras preparadas de cada fase. Además se han encontrado otras fases químicas que se han reportado como características en la producción de ambos materiales por técnicas PAPVD; estas fases tienen que ver fundamentalmente con la formación de óxidos de Titanio, Circonio y Oxinitruros, los cuales se pueden considerar como contaminación en el compuesto final deseado [1], que puede llegar a tener una fuerte influencia en las propiedades funcionales, en particular en las propiedades mecánicas y estructurales que en este trabajo se han estudiado. A continuación se presentan los resultados por separado para cada tipo de recubrimiento.

**Caracterización de TiN por XPS.** Tal como se menciona en el anterior capítulo, los experimentos XPS fueron realizados de acuerdo a una metodología bien establecida en esta técnica, para el análisis de superficies, en donde el efecto de acumulación de carga electrostática por el permanente bombardeo de la superficie con fotones de rayos X, es bajo y no exige de un medio externo para compensación de carga, como si sucede con los materiales de respuesta eléctrica aislante. En la figura 3.1 se presenta un espectro amplio típico de los obtenidos para las muestras de TiN sobre Silicio; en él, se puede observar la química general presente en la superficie, de la cual cabe destacar principalmente la presencia de picos de Titanio 2p (Ti2p), Nitrógeno 1s (N1s), Oxígeno 1s (O1s), y Carbón 1s (C1s), además de elementos de baja concentración como el Sodio 1s (Na1s) y la Plata 3d (Ag3d). Inicialmente la presencia de O1s y C1s, y Na1s puede deberse a que la superficie del recubrimiento presenta algún contenido de Agua absorbida, Dióxido y Monóxido de Carbón, Hidrocarburos, entre otros, por su

contacto con el medio ambiente a presiones atmosféricas, lo cual provoca la fisio-absorción, en la superficie, de varias decenas de capas atómicas de las especies mencionadas [2]. La presencia de plata puede ser atribuida a contaminación causada por la pintura de plata usada para fijar las muestras al porta muestras del XPS.

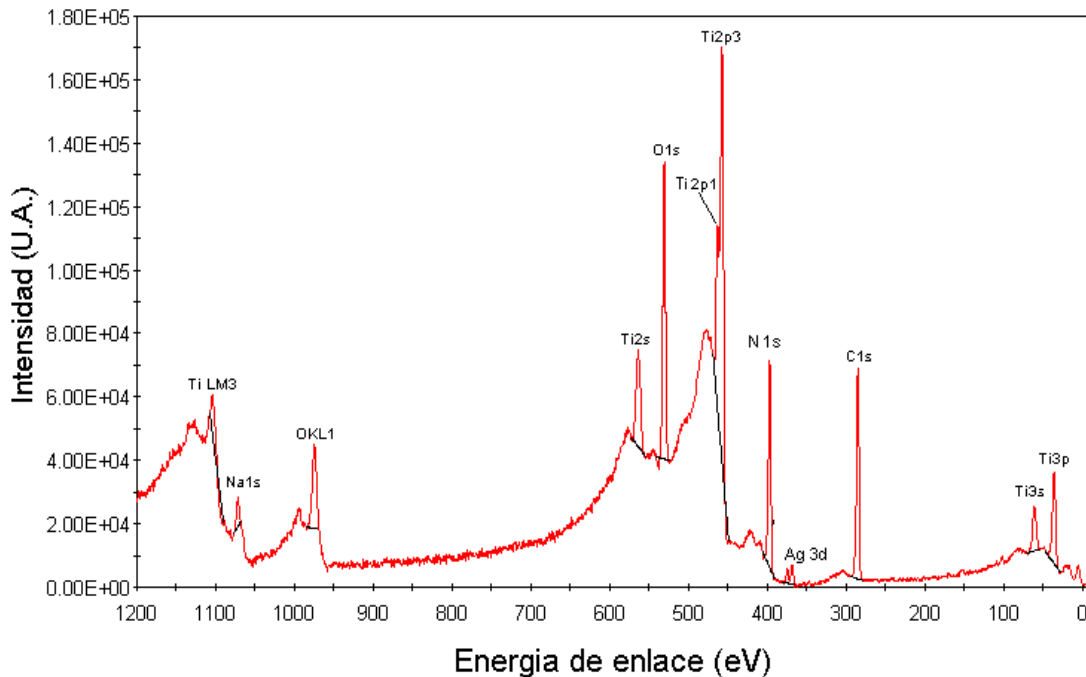


Figura 3.1 Espectro XPS amplio tomado sobre una monocapa de TiN sobre Silicio

En la figura 3.2 se presenta un espectro amplio tomado sobre una de las muestras de TiN después de un ataque iónico con el haz de iones  $\text{Ar}^+$  del sistema XPS; el decajado producido en la superficie de TiN fue de alrededor de 60 nanómetros, para las condiciones de ataque mencionadas en el capítulo 2. En este espectro se puede apreciar un considerable disminución de las intensidades para los picos C1s y O1s, así como la desaparición de los picos Na1s y Ag3d, lo cual confirma que la presencia de estos se debía principalmente a contaminación por efecto atmosférico. Sin embargo se debe tener en cuenta que los picos de O1s y C1s no han desaparecido completamente.

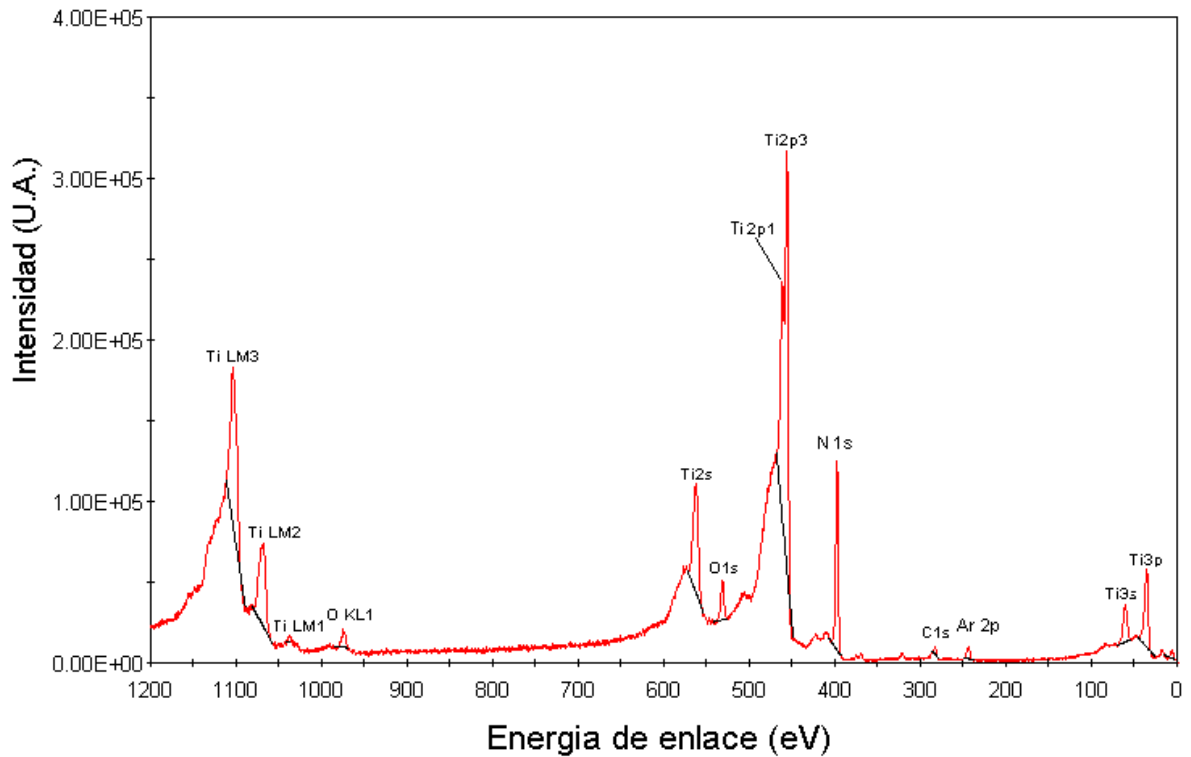


Figura 3.2 Espectro XPS amplio de la monocapa de TiN después de ataque iónico con Ar<sup>+</sup>

Los espectros angostos tomados para las regiones espectrales correspondientes a N1s, Ti2p, C1s y O1s, han confirmado la presencia de una fase de TiN para todas las muestras analizadas, sin embargo los cálculos estequiométricos han mostrado un desbalance estequiométrico en la fase TiN, tal como ha sido reportado por diversos autores [3]. Un espectro típico de los obtenidos en las muestras de TiN se puede ver en la figura 3.3, se presenta el pico Ti2p con las dos componentes espectrales características de este nivel atómico (Ti 2p 3/2 y Ti 2p 1/2) obtenido para tal muestra. El pico Ti2p3/2 ubicado en 455.0 eV y el pico Ti2p1/2 ubicado en 460.88 eV, se han considerado pertenecientes a la fase TiN por búsqueda e identificación en las bases de datos XPS [4]. No obstante, es necesario hacer notar una asimetría en el doblete Ti2p, la cual se ha podido ajustar por inclusión de dos picos adicionales (456.84 eV y 462.65 eV) que coinciden con lo reportado para la fase de Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>); la formación de tal fase puede darse por reactividad entre los iones metálicos de Titanio

presentes en el plasma y algún contenido de Oxígeno en la cámara de proceso, en forma de contaminación, que puede provenir del gas de proceso o moléculas absorbidas por las paredes de la cámara cuando esta es expuesta a condiciones de presión atmosférica [1].

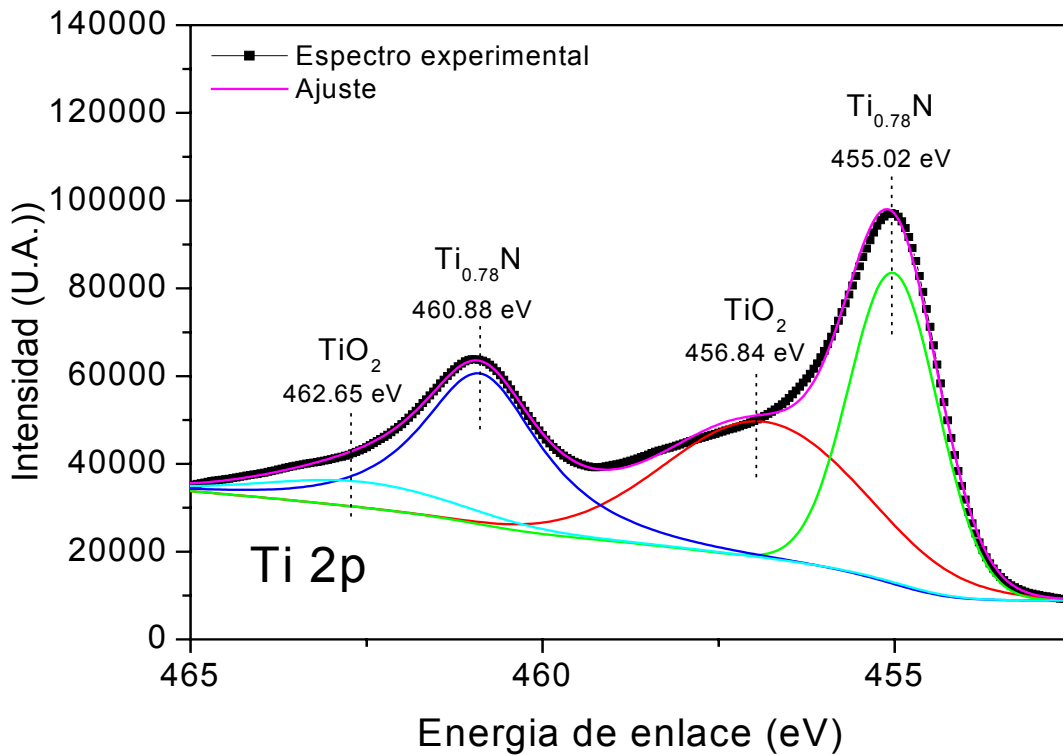


Figura 3.3 Espectro XPS angosto en el rango energético del nivel Ti2p para la monocapa de TiN sobre Silicio

La verificación de la presencia de la fase de TiN se ha realizado por el análisis del espectro angosto de N1s (figura 3.4) obtenido en las muestras preparadas; en este espectro se ha encontrado un pico N1s centrado en 397.18 eV, con una leve asimetría hacia la zona de baja energía cinética, este pico corresponde al reportado en las bases de datos para la fase TiN [4]. La asimetría se ha ajustado por inclusión de un pico centrado en 398.55 eV, el cual se encuentra reportado para enlaces TiNx-O<sub>y</sub> [5]; que pueden estar relacionados con radicales libres generados en el proceso de ionización del Nitrógeno. Con base en el ajuste

realizado por una combinación de funciones Lorentzianas y Gaussianas, se han obtenido las concentraciones atómicas de las fases químicas TiN encontradas en las muestras preparadas; en la tabla 3.1 se presentan los valores estequiométricos calculados después de realizar ajustes para los picos Ti2p y N1s obtenidos en todas las muestras de TiN.

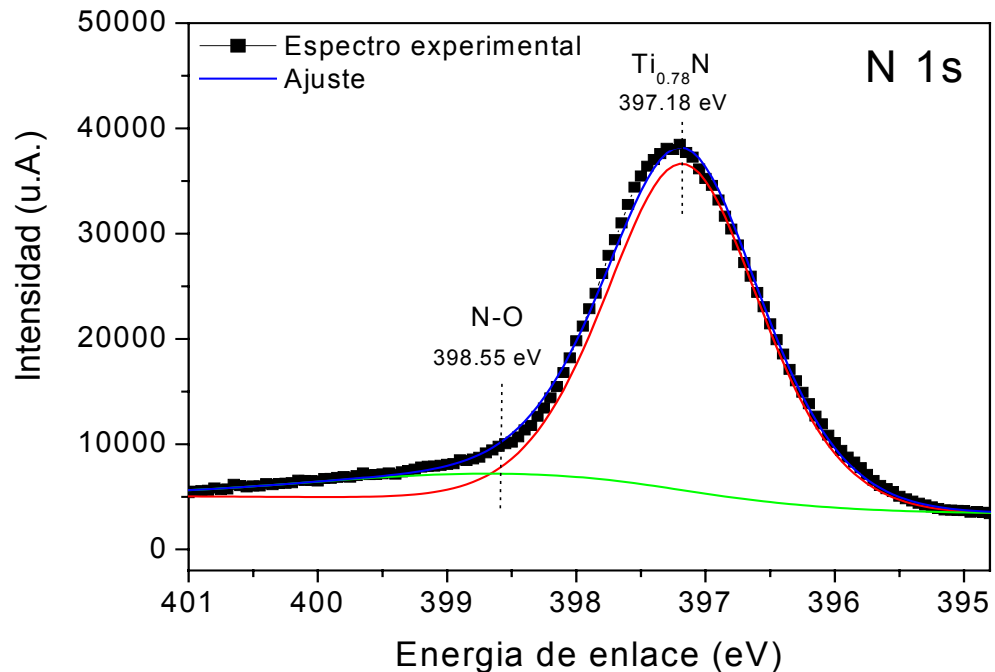


Figura 3.4 Espectro XPS angosto en el rango energético del nivel N1s para la monocapa de TiN

Las irregularidades encontradas en estas relaciones estequiométricas, afectan directamente las propiedades del material obtenido, lo cual ha sido ampliamente discutido en la literatura [1, 2, 4]; y se han atribuido a efectos de las condiciones del proceso como temperatura del substrato, relación Argón / Nitrógeno, y potencial Bias negativo.

Tabla 3.1 Relaciones estequiométricas calculadas por XPS para las monocapas de TiN sobre Silicio

Muestra	Estequiometria fase N
22	Ti <sub>0.5</sub> N
23	Ti <sub>0.5</sub> N
25	Ti <sub>0.4</sub> N
26	Ti N <sub>0.4</sub>
27	Ti <sub>0.4</sub> N

**Caracterización de ZrN por XPS.** Los análisis XPS de ZrN han sido realizados bajo la misma metodología que los análisis para TiN. En la figura 3.5 se tiene un espectro amplio característico tomado sobre un recubrimiento de TiN sobre Silicio.

El contenido químico general muestra la presencia de Zr, N, C y O; para los análisis se han tenido en cuenta los picos Zr3d, N1s, C1s y O1s. El contenido de C1s y O1s nuevamente se atribuye principalmente al estado de contaminación atmosférica de la superficie por contacto con el medio ambiente; en la figura 3.6 se presenta un espectro amplio de una superficie de ZrN después de ser atacada con iones Ar<sup>+</sup>, las condiciones del ataque permiten establecer un valor aproximado para la profundidad erosionada de 150 nanómetros, la diferencia con la profundidad atacada en el caso de TiN se debe fundamentalmente a que el Zirconio presenta una tasa de erosión mas alta en comparación con el Titanio, para las mismas condiciones de ataque.



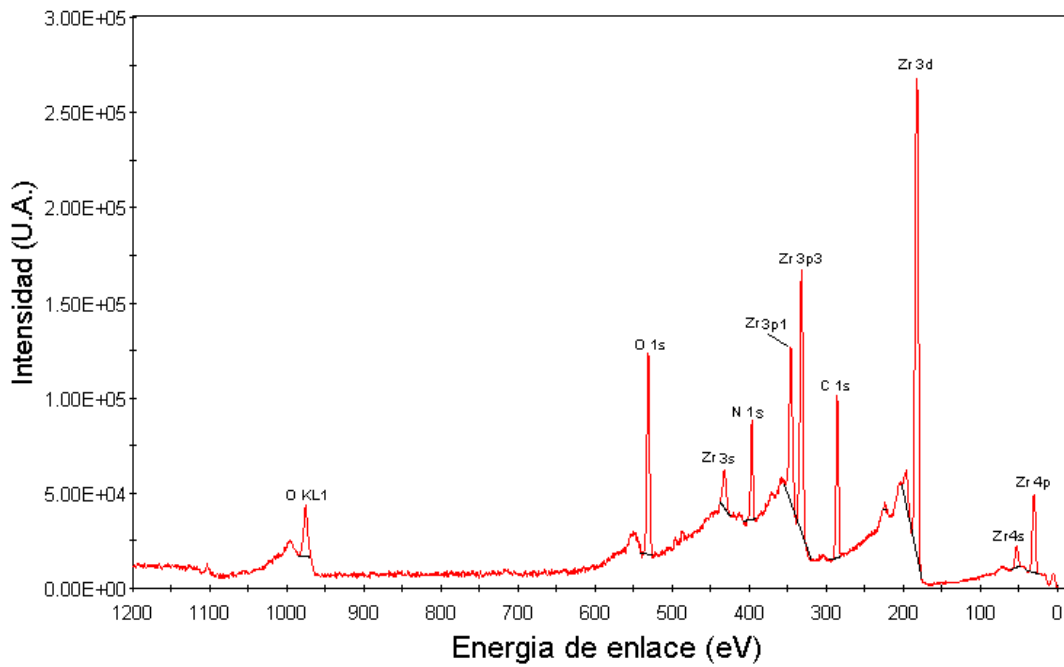


Figura 3.5 Espectro XPS amplio tomado sobre una monocapa de ZrN sobre Silicio

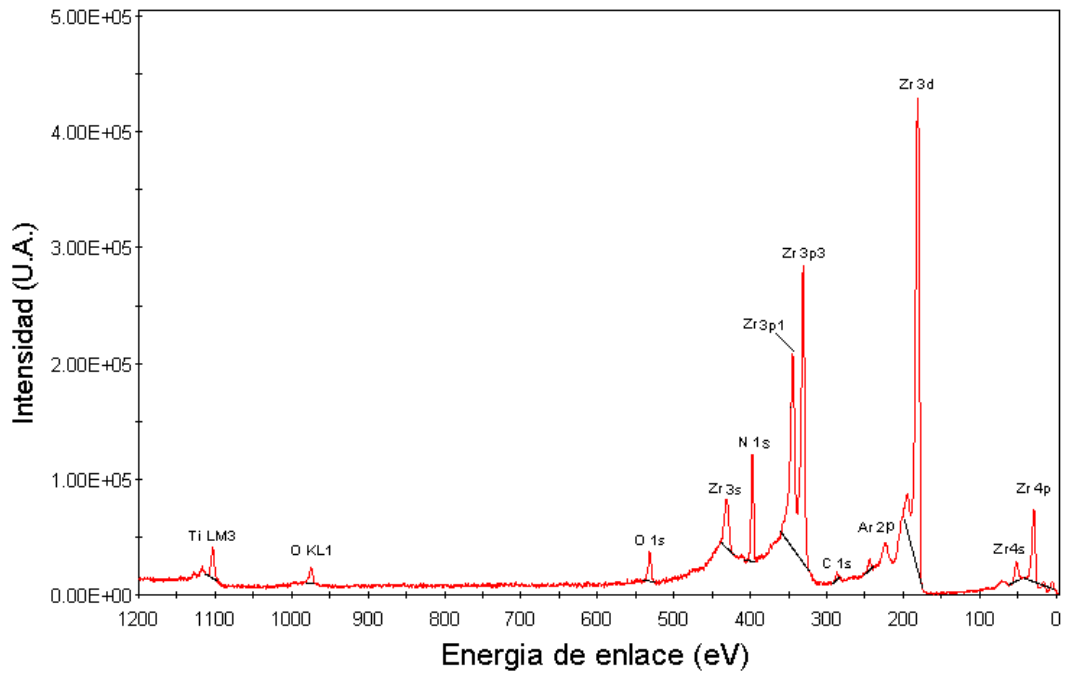


Figura 3.6 Espectro XPS amplio de la monocapa ZrN después de ataque iónico con  $Ar^+$

En el espectro amplio (figura 3.6) es evidente la disminución de las intensidades de los picos C1s y O1s, por efecto de la remoción de material, el análisis de alta

resolución energética de los picos Zr3d, N1s, C1s y O1s han permitido establecer el tipo de enlaces obtenidos en el crecimiento de ZrN.

Los espectros angostos Zr3d obtenidos para las distintas muestras han permitido identificar una fase química de ZrN [2], en la figura 3.7 se puede ver la existencia del doblete característico para el nivel Zr3d, los picos Zr3d 5/2 centrado en 179.83 eV y Zr3d 3/2 centrado en 182.21 eV, coinciden con los valores reportados en las bases de datos para la fase química ZrN [6]; y el pico Zr3d 3/2 centrado 185.24 eV, coincide con los valores reportados para la fase química Dióxido de Zirconio ( $ZrO_2$ ) [7].

La presencia de  $ZrO_2$ , al igual que la de  $TiO_2$  en los recubrimientos de TiN, esta relacionada con Oxígeno en forma de contaminación que interviene en el proceso de crecimiento de la película delgada. La cantidad de  $ZrO_2$  en las películas de ZrN esta comparativamente en mayor proporción que la cantidad de  $TiO_2$  en las películas de TiN, probablemente por presentarse una mayor afinidad entre el Zirconio y el Oxígeno, aunque también puede ser causada por mayor incorporación de Oxígeno en su micro estructura morfológica [3].

La presencia de la fase ZrN también fue verificada con el pico a alta resolución de N1s (figura 3.8); el cual tuvo un máximo centrado en 397.32 eV, que esta reportado para ZrN y presento una pequeña asimetría que pudo ser ajustada con un pico centrado en 396.66 eV, el cual esta reportado para N-O.

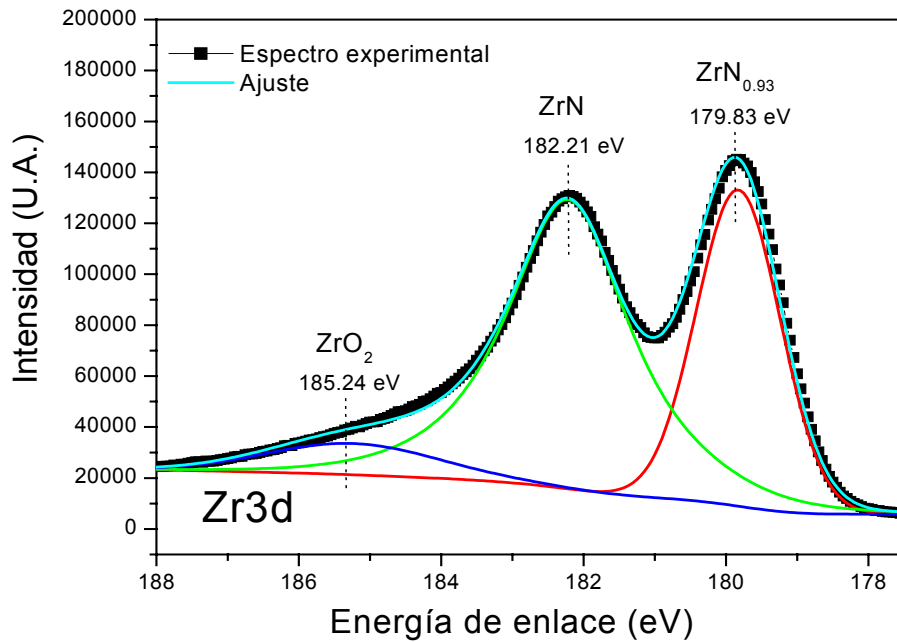


Figura 3.7 Espectro XPS angosto en el rango energético del nivel Zr3d para la monocapa de ZrN

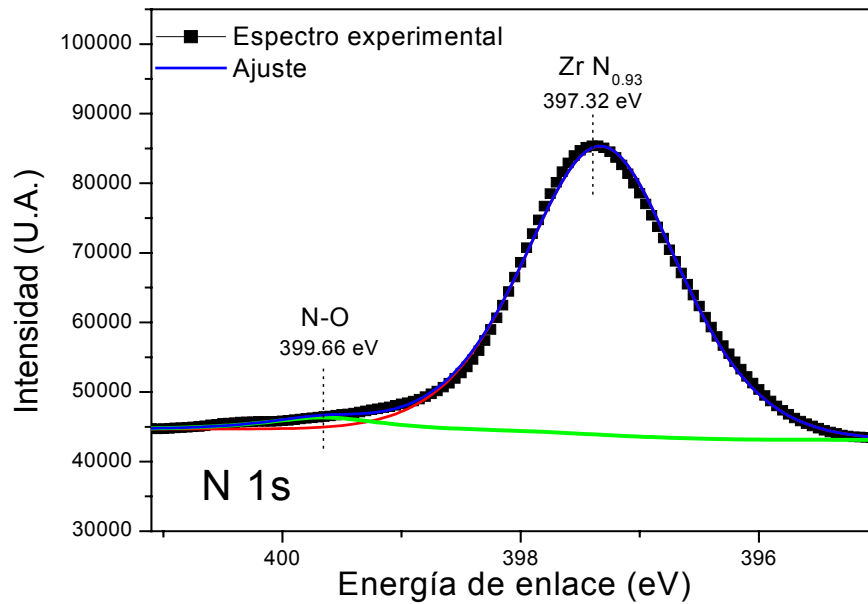


Figura 3.8 Espectro XPS angosto en el rango energético del nivel N 1s para la monocapa de ZrN

Los valores estequiométricos calculados para todas las muestras analizadas de ZrN, se muestran en la tabla 3.2; es notable el hecho de que los recubrimientos de

ZrN obtenidos, han presentado una relación estequiometrica más cercana a la fase ZrN esperada.

Tabla 3.2 Relaciones estequiometricas calculadas para las monocapas de ZrN sobre Silicio

<b>Muestra</b>	<b>Estequiometria fase ZrN</b>
43	Zr <sub>0.9</sub> N
45	Zr <sub>0.8</sub> N
46	Zr N <sub>0.9</sub>
47	Zr N <sub>0.8</sub>
48	Zr <sub>0.9</sub> N

Los resultados de los análisis de XPS para las muestras de TiN y ZrN, han sido regulares para todas las muestras analizadas, lo cual implica cierta invariabilidad química, a excepción de las relaciones estequiometricas, no obstante la sutil modificación en las variables del proceso; para mayor claridad se muestra a continuación la comparación entre los diferentes picos Ti2p, N1s y Zr3d obtenidos para todas las muestras analizadas.

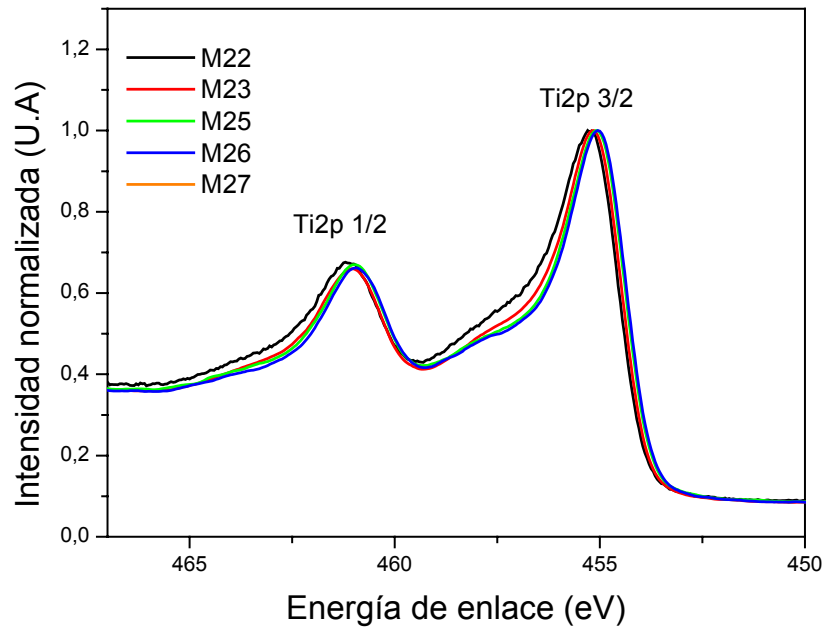


Figura 3.9 Comparación entre los picos Ti2p para todas las monocapas de TiN medidas

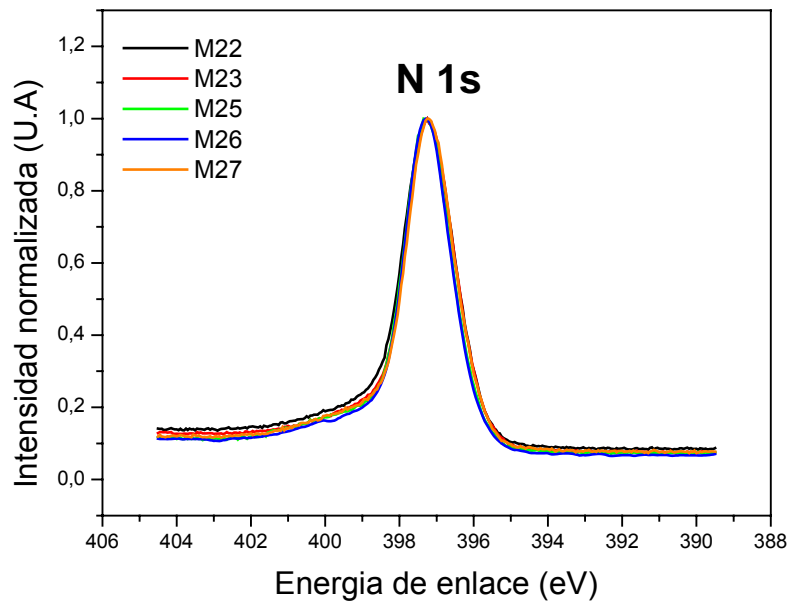


Figura 3.10 Comparación entre los picos N 1s para todas las monocapas de TiN analizadas

Todas las intensidades fueron normalizadas a 1, para realizar una comparación mas ajustada a la forma y posibles corrimientos en energía de enlace, más que a

los cambios en intensidad relativa. La comparación entre los picos Ti2p para TiN (figura 3.9) muestran un leve cambio en el pico Ti2p 3/2 (TiO<sub>2</sub>) de la muestra M22 con relación a las otra muestras analizadas; el pico N1s es casi perfectamente superpuesto para todas las muestras (figura 3.10).

La comparación entre los diferentes picos Zr3d (figura 3.11) para las muestras de ZrN, muestra diferencias significativas en intensidad, mas no en forma y desplazamiento, la identificación de especies químicas en las muestras ha sido la misma para todas; el pico N1s, si exhibe un ligero corrimiento teniéndose el máximo corrimiento para la muestra 48, tal como se puede apreciar en la figura 3.12; sin embargo estos corrimientos son inferiores a 1 eV (~0.38 eV), y están dentro del rango de energías de enlace reportadas para ZrN.

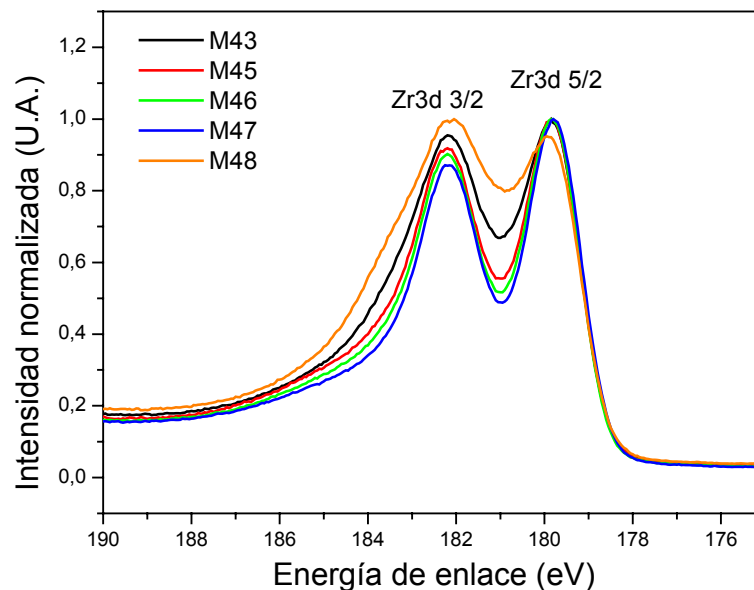


Figura 3.11 Comparación entre los picos Zr3d para todas las monocapas de ZrN analizadas

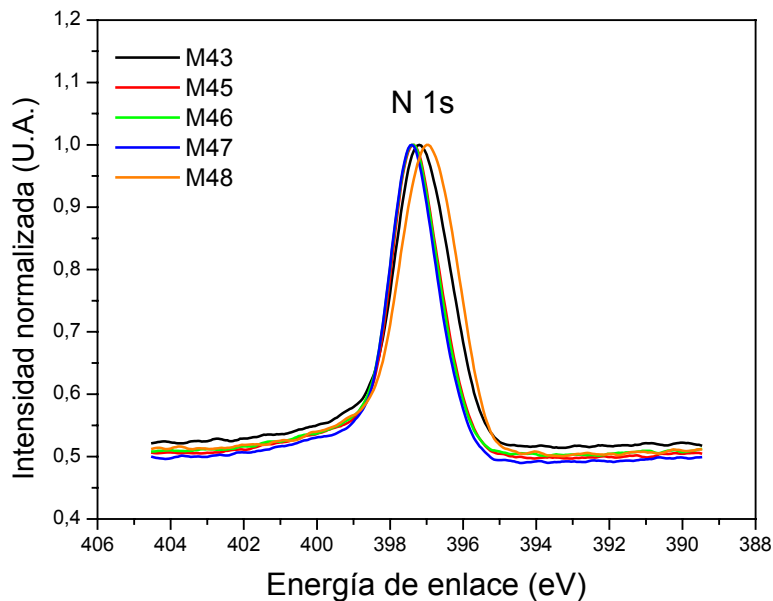


Figura 3.12 Comparación entre los picos N 1s para todas las muestras de ZrN analizadas

### 3.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR XRD

El diagnóstico estructural de los recubrimientos analizados, permitió la identificación de la fase  $\delta$ -TiN y ZrN con diversas orientaciones cristalográficas, la cuantificación del estado de macro esfuerzos residuales con base en las medidas de módulo de Young, y el cálculo del parámetro de red para ambos materiales; a continuación se presentan los análisis por separado para TiN y ZrN.

**Caracterización XRD de las películas de TiN.** En la figura 3.13, tenemos un espectro típico de los obtenidos para las películas de TiN a  $2^\circ$  de ángulo de incidencia, se puede apreciar la presencia de las orientaciones cristalográficas (200), (111) y (200), las cuales han sido ampliamente reportadas en producción de películas de TiN por procesos PAPVD [1, 8, 9, 11, 12]. La orientación preferencial exhibida por las películas de TiN ha sido la (200), debido en gran

medida a su bajo espesor, ya que en las películas de TiN la orientación preferencial es gobernada principalmente por las energías de superficie y de deformación [13]. En películas delgadas (espesores  $< 0.5 \mu\text{m}$ ) la energía de deformación es muy baja, de manera que la orientación es dominada por la energía de superficie, presentándose una orientación preferencial en la dirección (200), que es la que menor energía de superficie posee de las orientaciones encontradas [5].

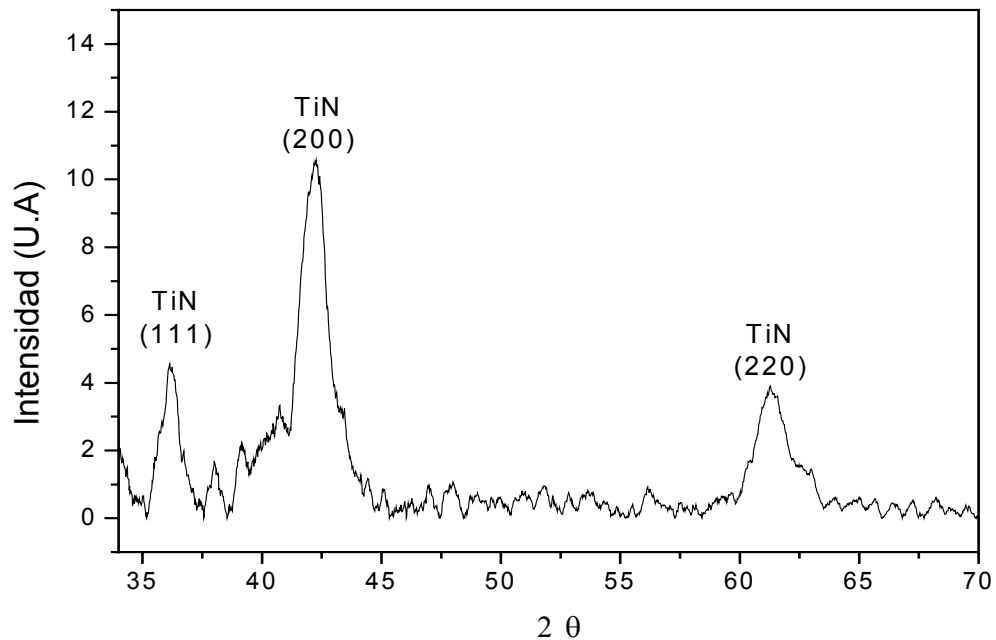


Figura 3.13 Espectro XRD de una monocapa de TiN sobre Silicio para una descarga pulsada

Otra particularidad observada en los patrones XRD para las muestras de TiN, fue el aparente ensanchamiento de los picos, como se menciona en el primer capítulo, este ensanchamiento está relacionado con microtensiones en la estructura cristalina del material, provenientes de imperfecciones en la red. Para el grupo de muestras de TiN preparadas sobre Silicio, solo se registraron patrones XRD aceptables de las muestras 25, 26 y 27, las que corresponden a la serie donde fue



modificado el número de descargas; en la figura 3.14 se muestran los patrones XRD superpuestos de tales muestras, adquiridos a  $2^\circ$  de ángulo de incidencia.

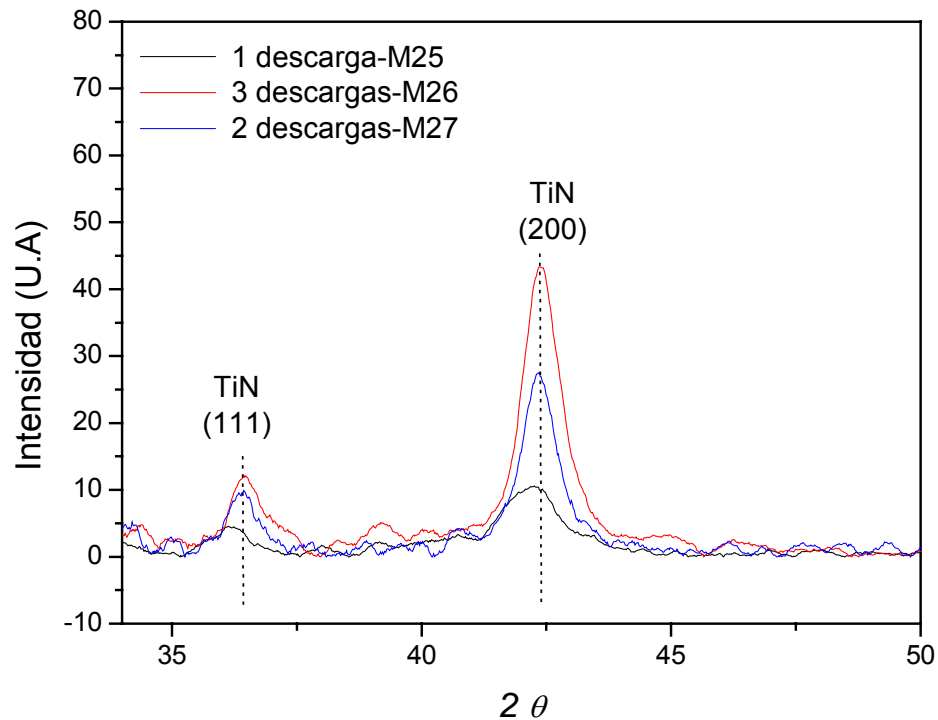


Figura 3.14 Espectros XRD de las monocapas de TiN para 1,2 y 3 descargas

Se puede ver como a medida que aumenta el espesor de las películas por incremento en el número de descargas, aumenta la intensidad relativa de los picos, y se mantiene la orientación (200) como la preferencial; además se puede notar un leve desplazamiento sobre el eje  $2\theta$ , hacia la derecha, lo cual da indicios sobre la evolución del macro esfuerzo residual presente en las películas que produce un efecto de deformación de los cristales en la superficie de la película, modificando el espaciado interplanar,  $d$ . La pendiente de las curvas  $d$  vs  $\sin^2 \psi$  para todos los casos fue negativa (figura 3.15), lo cual induce un cálculo de esfuerzo negativo que permite concluir que las películas de TiN se encuentran bajo macro esfuerzo compresivo [14]. Los resultados de la cuantificación del estrés residual (tabla 3.3) han mostrado una dependencia con el número de descargas (figura 3.16).

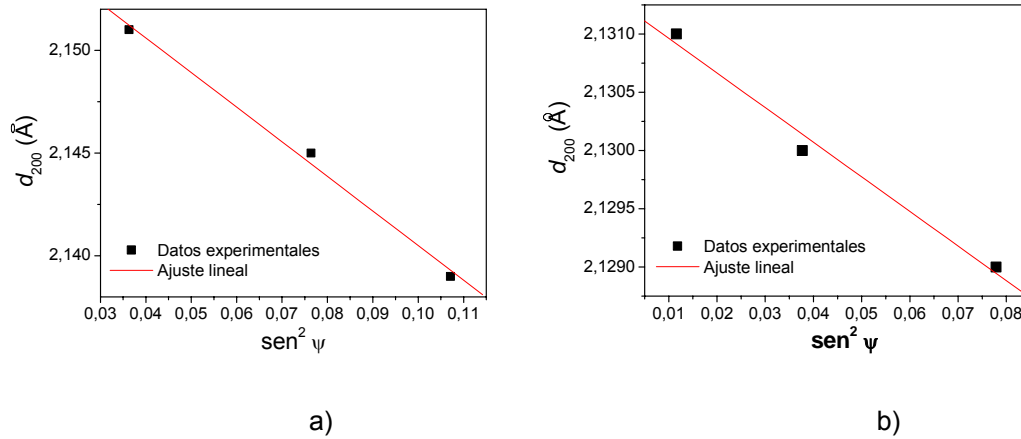


Figura 3.15 Gráficas  $d$  vs  $\text{sen}^2 \psi$  construidas a partir de los datos XRD para dos tipos de monocapa de TiN sobre Silicio con a) 1 descarga, b) 3 descargas

Tabla 3.3 Macro esfuerzo residual calculado con base en el E medido para las monocapas de TiN sobre Silicio

Muestra TiN	$d_0$ (Å)	$\partial d / \partial \text{sen}^2 \psi$ (Å)	$\sigma_\phi$ (GPa)
1 descarga - M25	2.137	$-0.169 \pm 0.009$	$-6.0 \pm 0.9$
3 descargas - M26	2.149	$-0.029 \pm 0.003$	$-3.7 \pm 0.6$
2 descargas - M27	2.138	$-0.065 \pm 0.009$	$-1.4 \pm 0.2$

Entre 1 y 2 descargas, cuando el espesor aumenta, se presenta una disminución del esfuerzo residual (figura 3.16), entendiéndose como una relajación del material por liberación de esfuerzo al pasar de una superficie cercana a la interfase substrato–recubrimiento, es decir diferencias importantes en parámetro de red, a una superficie mas lejana de esta interfase, pero mas cercana a una interfase recubrimiento-recubrimiento, es decir parámetros de red prácticamente iguales.

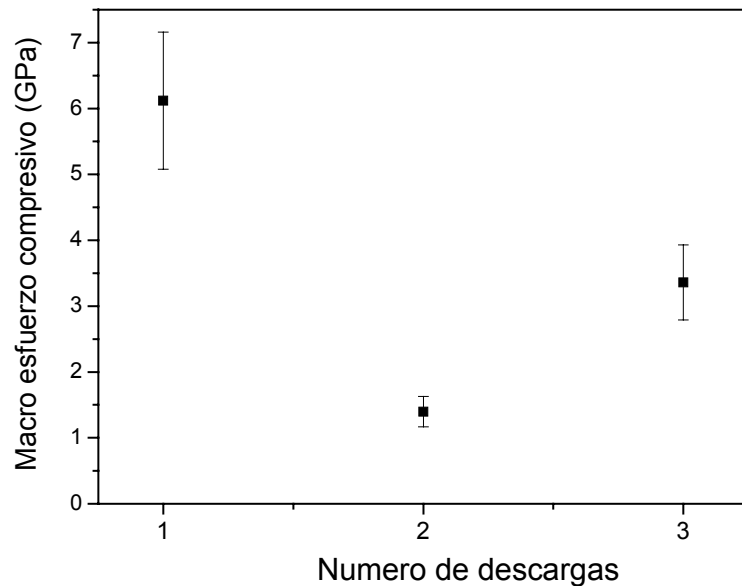


Figura 3.16. Dependencia del estado de macro esfuerzo con el número de descargas en las monocapas de TiN

Sin embargo se tiene un incremento de esfuerzo residual para el caso de 3 descargas, que podría explicarse como un aumento progresivo del esfuerzo por mayor exposición a impactos de iones altamente energéticos producidos en el arco. Realizando un ajuste de los patrones de difracción, a través del algoritmo Pawly, se han calculado los parámetros de red para cada una de las muestras analizadas por XRD; en la figura 3.17 se presenta una Gráfica del parámetro de red para las películas de TiN, en función del número de descargas, la línea punteada en rojo nos indica el valor del parámetro de red ( $4.225 \text{ \AA}$ ) para el TiN en bloque, estequiometrico [15].

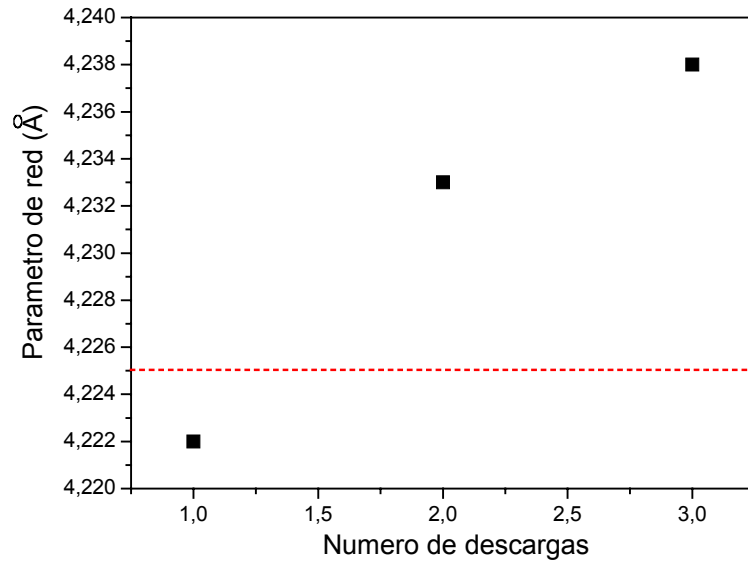


Figura 3.17 Dependencia del parámetro de red con el número de descargas en las monocapas de TiN

Se ve que a medida que el número de descargas aumenta, se incrementa el parámetro de red, estos cambios en parámetro se han asociado a las diferencias en composición química entre una muestra y otra, por presencia de vacancias de Nitrógeno en la estructura del material o presencia de Titanio intersticial; para 1 descarga se tiene un valor del parámetro inferior al reportado para el material estequiométrico, reflejando vacancias de N, y de 2 descargas en adelante se tiene un valor del parámetro por encima del reportado, lo cual reflejaría presencia de Ti intersticial [16].

**Caracterización XRD de las películas de ZrN.** Los resultados de la caracterización por XRD de las películas de ZrN, han mostrado la presencia de las mismas orientaciones que se presentaron para TiN, (111), (200) y (220), sin embargo para este caso se determinó una orientación preferencial en la dirección (111), es decir la de menor energía de deformación, y que ha sido reportada como la orientación preferencial intrínseca de los recubrimientos de ZrN por PAPVD [2].

En la figura 3.18 se tiene un patrón de difracción típico de los obtenidos para los recubrimientos de ZrN.

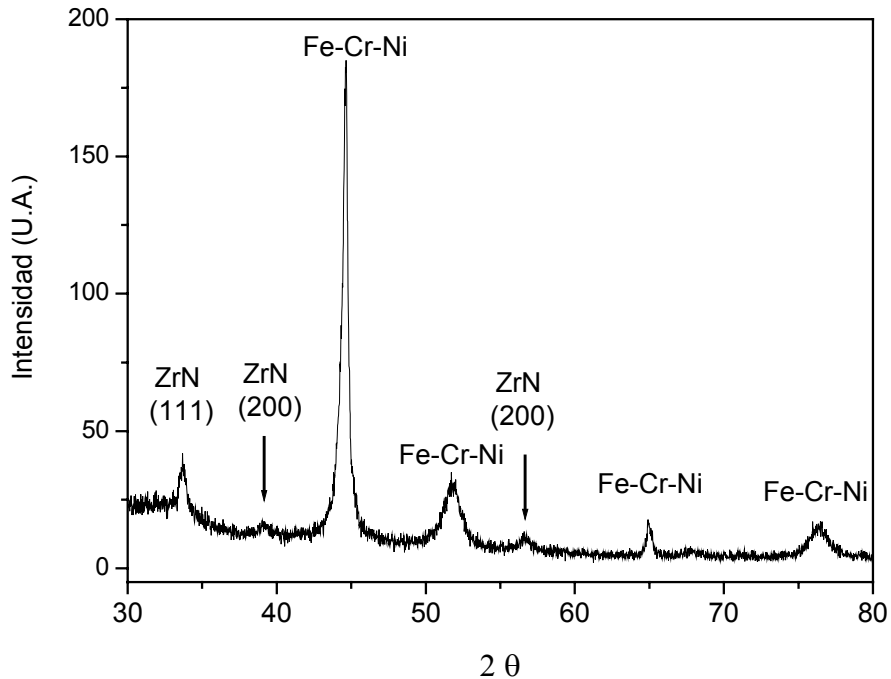


Figura 3.18 Espectro XRD de una monocapa de ZrN sobre Silicio

Los picos adicionales que aparecen en patrón XRD de la figura 3.18, corresponden al portamuestra utilizado para sostener las películas crecidas sobre silicio, que es de acero inoxidable.

La superposición de los diferentes patrones XRD (figura 3.19), para las muestras de ZrN con variación en el número de descargas, ha mostrado también un corrimiento en el eje  $2\theta$ , lo cual da idea de nuevo de la evolución del estado de macro esfuerzos residuales en el material; también para las películas de ZrN, se evaluó el estado de macro esfuerzos residuales, con base en el módulo de Young,  $E$ , medido; encontrándose que las películas de ZrN obtenidas se encuentran en estado de macro esfuerzo compresivo, al igual que las de TiN, lo que coincide con otros reportes de evaluación de macro esfuerzos en películas de TiN y ZrN [1, 11, 17].

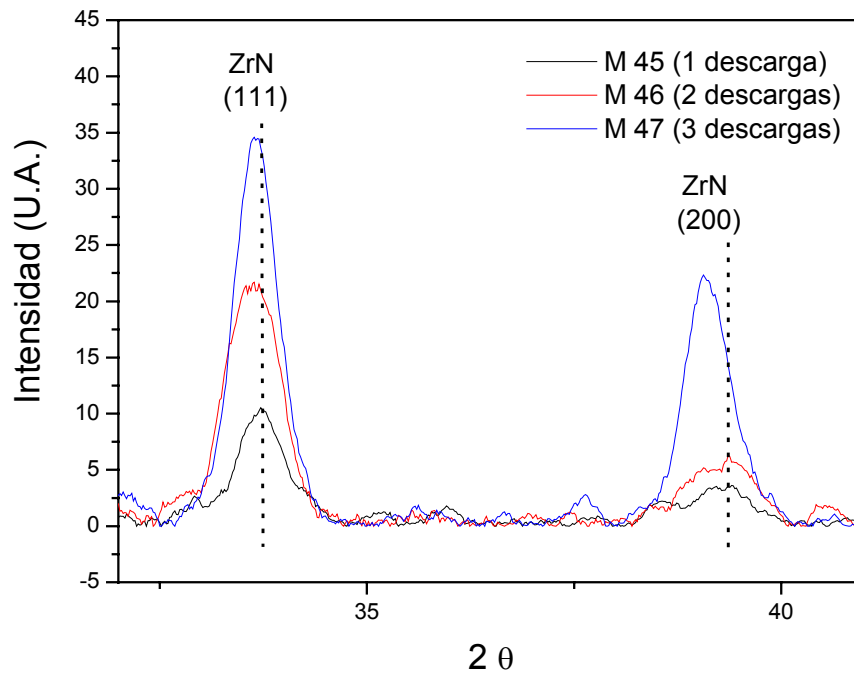


Figura 3.19 Espectros XRD de ZrN, con variación en número de descargas para 3 monocapas de ZrN

La superposición de los patrones de difracción para las muestras preparadas por cambios en presión (figura 3.20), muestran aparente invariabilidad en el estado de esfuerzos del material, pero es de destacarse el cambio en orientación preferencial de (111) en la muestra preparada a 1.7 milibares de presión parcial en la cámara de descargas, a una orientación aleatoria. Estos cambios en orientación preferencial, pueden ser explicados si se considera el efecto de la presión en la energía cinética de las partículas que bombardean la muestra; como el número de moléculas de gas aumenta con el incremento en la presión, la energía promedio de las partículas que bombardean es reducida, presentando bajo momentum, lo que implica menores macro esfuerzos intrínsecos en la película, los cuales están relacionados con la textura cristalográfica desarrollada [1, 11].

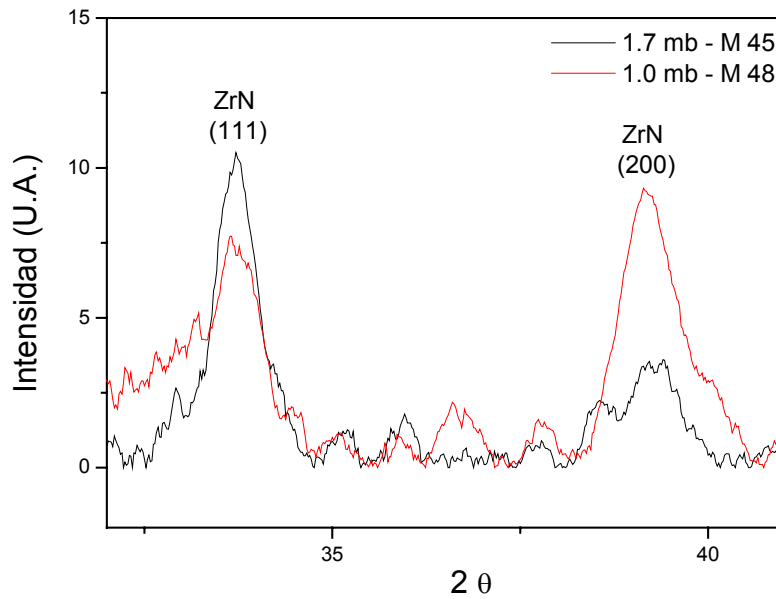


Figura 3.20 Espectros XRD de 2 monocapas de ZrN, con variación en la presión del proceso

La cuantificación del macro esfuerzo residual presente en las películas de ZrN (tabla 3.4), ha permitido ver una comportamiento similar del estado de esfuerzo residual al observado en las películas de TiN en función del número de descargas, en la figura 3.21 se puede apreciar una disminución entre 1 y 2 descargas, y de nuevo aumento para 3 descargas; lo que permite concluir que puede haberse interpretado bien el mecanismo de dependencia.

Tabla 3.4 Macro esfuerzo residual calculado con base en el E medido para las monocapas de ZrN

Muestra ZrN	$d_0$ (Å)	$\partial d/\partial \text{sen}^2\psi$ (Å)	$\sigma_0$ (GPa)
1 des, 1.7 mb – M45	2.664	$-0.104 \pm 0.004$	$-4.6 \pm 0.9$
2 des, 1.7 mb – M46	2.668	$-0.073 \pm 0.001$	$-4.2 \pm 0.8$
3 des, 1.7 mb – M47	2.665	$-0.058 \pm 0.009$	$-5.3 \pm 0.9$
1 des, 1.0 mb – M47	2.663	$-0.044 \pm 0.006$	$-1.9 \pm 0.4$

La dependencia del parámetro de red, con el número de descargas (figura 3.22), permite ver que para 2 descargas se presentan vacancias de Nitrógeno, ya que esta por debajo del parámetro de red estequiométrico, para 1 y 3 descargas se

tiene que los cambios en parámetro de red se deben a cambios en sitios intersticiales de átomos de Zirconio [16].

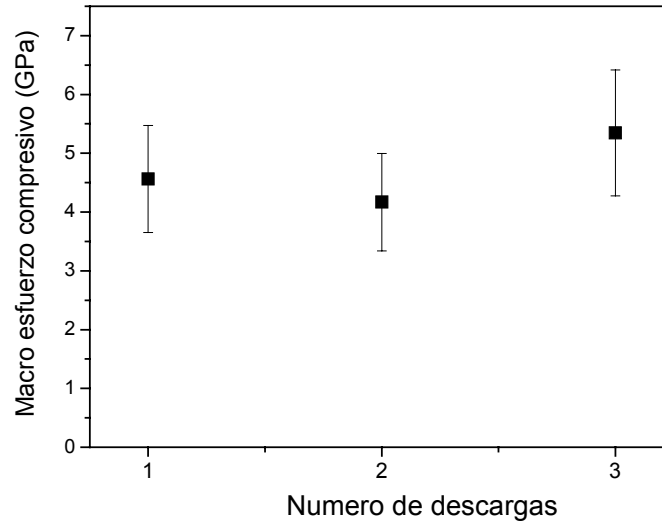


Figura 3.21. Dependencia del estado de macro esfuerzo con el número de descargas en las monocapas de ZrN sobre Silicio

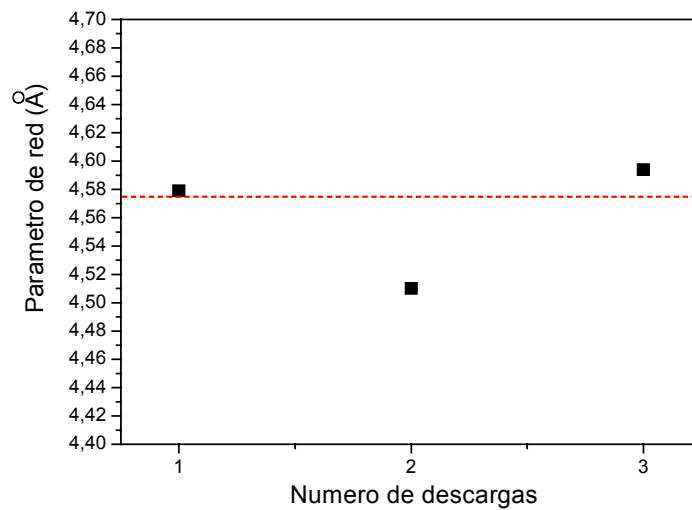


Figura 3.22 Dependencia del parámetro de red con el número de descargas en las monocapas de ZrN

### 3.3 RESULTADOS DE MEDIDAS DE DUREZA (H) EN SILICIO Y ALUMINIO

Con la implementación metodologica que se describió en el anterior capitulo, se han obtenido valores de nanodureza de las superficies de Aluminio y Silicio, los



cuales están en concordancia con los reportados por otros autores para medidas de nanoindentación [18, 19, 20]. Con algunas de las curvas  $P$  vs.  $\delta$  obtenidas en Silicio, se ha realizado el cálculo de dureza para distintas profundidades de indentación, cambiando el rango de desplazamiento del escáner para construir la curva de  $F$  vs.  $d$ . No obstante las determinaciones por el método de O&P [21, 22] han resultado erróneas en la mayoría de los casos, debido a que la curva  $P$  vs.  $\delta$  no ha podido ser construida correctamente, en gran medida por la baja linealidad en la respuesta al movimiento del sistema de piezobarrido en la dirección  $Z$ , lo cual vuelve irregular la curva  $P$  vs.  $\delta$  e imposibilita establecer el punto de referencia cero en la profundidad de indentación para la misma curva.

La dureza entonces fue calculada por medio del área de la huella de indentación; ya que, en todo caso, es posible conocer la carga aplicada a través del cambio en posición de la sonda AFM de Diamante, tal como se explicó anteriormente; en la figura 3.23 se presentan diferentes huellas de indentación logradas a diferentes valores de carga y para diferentes valores de profundidad, se ha logrado una aplicación de carga de tan baja magnitud que se obtuvieron huellas desde  $1.2 \pm 0.1$  nanómetros de profundidad. Para el Aluminio, también se han realizado los mismos cambios en rango de desplazamiento del escáner, con el fin de modificar la profundidad de la huella; en la figura 3.24, se pueden observar diferentes huellas, a diferente profundidad. Es notoria la mayor penetración que se logra a cargas similares para el Aluminio, lo cual se explica por su comportamiento plástico, o baja recuperación elástica, y su menor dureza [18]. Los valores promedio obtenidos para la dureza de Silicio y Aluminio, fueron  $2.72 \pm 0.27$  GPa y  $0.581 \pm 0.058$  GPa respectivamente, los cuales están en concordancia con lo reportado para estos materiales [18, 19, 20].

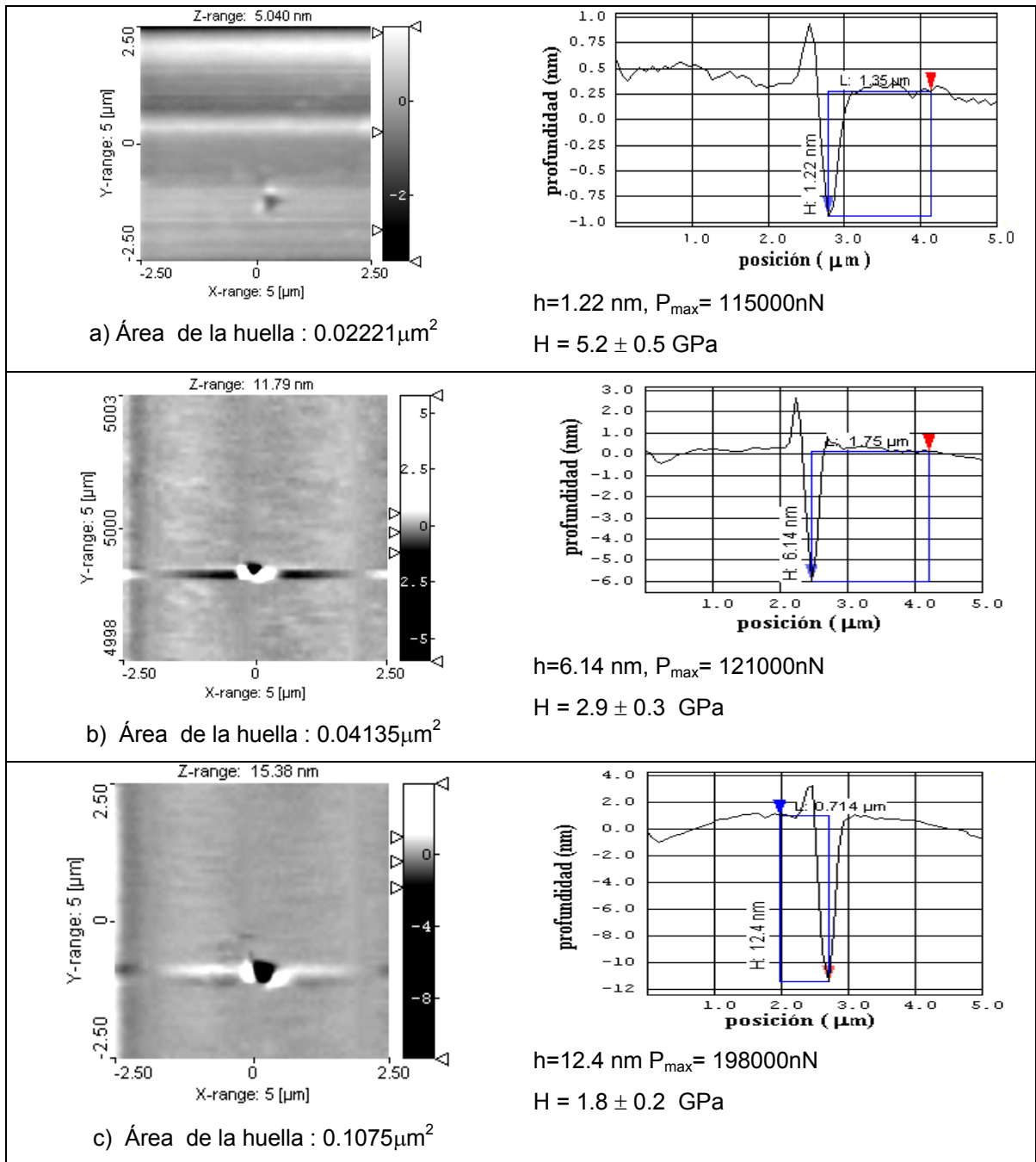


Figura 3.23 Diferentes profundidades de indentación, h, para Silicio a)  $h=1.22\text{ nm}$ ,  $P=115\mu\text{N}$ ,  $A_c=0.02221\mu\text{m}^2$ . b)  $h=6.14\text{ nm}$ ,  $P=121\mu\text{N}$ ,  $A_c=0.04135\mu\text{m}^2$ . c)  $h=12.4$ ,  $P=198\mu\text{N}$ ,  $A_c=0.1075\mu\text{m}^2$

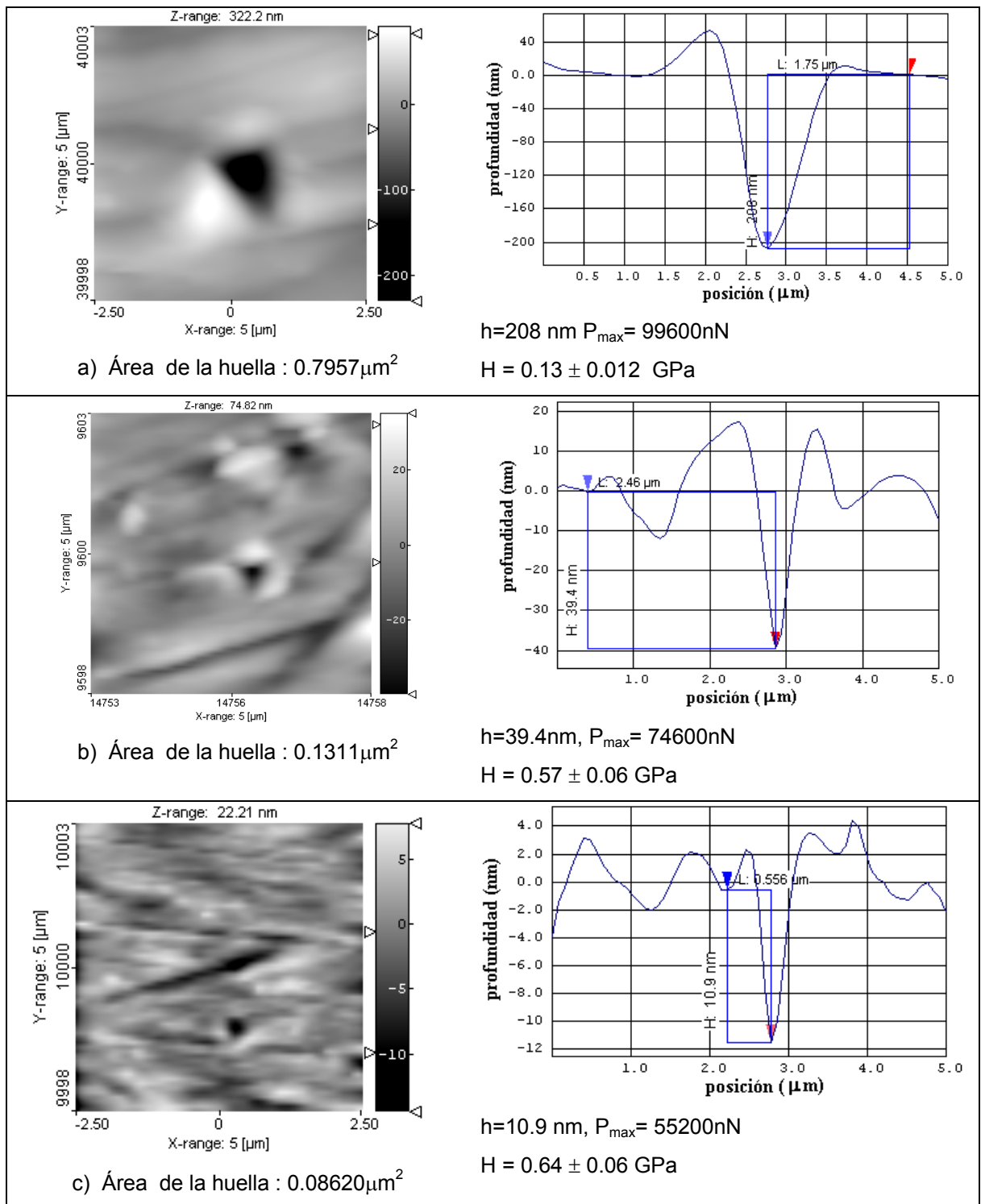


Figura 3.24 Diferentes profundidades de indentación, h, para Aluminio a)  $h=208 \text{ nm}$ ,  $P=99.6 \mu\text{N}$ ,  $A_c=0.7957 \mu\text{m}^2$ . b)  $h=39.4 \text{ nm}$ ,  $P=74.6 \mu\text{N}$ ,  $A_c=0.1311 \mu\text{m}^2$ . c)  $h=10.9 \text{ nm}$ ,  $P=55.2 \mu\text{N}$ ,  $A_c=0.08620 \mu\text{m}^2$

Tanto para el Silicio, como para el Aluminio, se ha podido apreciar una cantidad importante de apilamiento en las vecindades de la huella, que se manifiesta de manera proporcional al incremento de carga en el experimento de indentación, en la figura 3.23, se puede apreciar tal dependencia, teniéndose la precaución de verificar la escala para cada uno de los perfiles topográficos presentados. Este apilamiento es característico del comportamiento elastoplástico de ambos materiales [23].

Se ha realizado una comparación entre los valores de dureza calculados por el método O & P [21, 22], y por medida del área de la huella de indentación para diferentes valores de carga aplicada (figura 3.25) en la muestra de Silicio. Se observa una dependencia inversamente proporcional entre la dureza y la carga, es decir a menores valores de carga, se encuentran mayores valores de dureza y lo contrario, lo cual ha sido reportado por varios autores, para rangos de variación de carga mayores [20, 23]. Para el caso de Aluminio, también se ha observado el mismo comportamiento, aunque para este caso no fue posible calcular la dureza por el método O & P [21, 22], por las razones anteriormente expuestas.

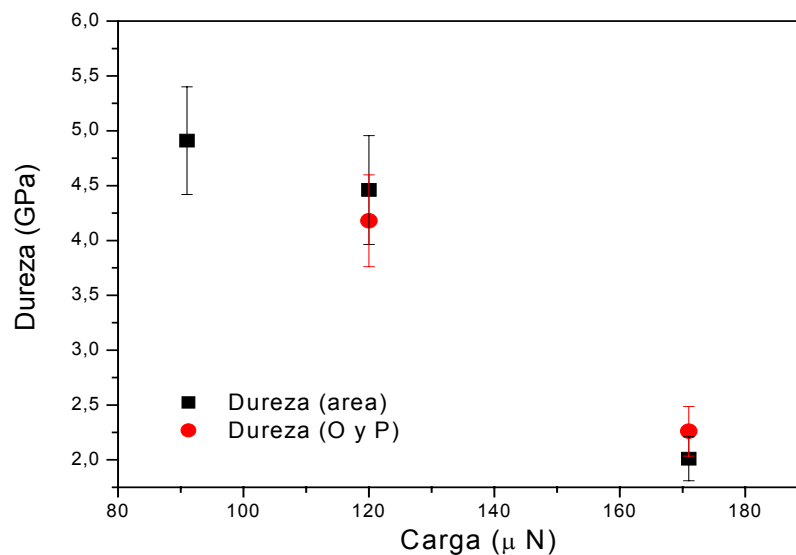


Figura 3.25 Variación de la dureza en función de la carga aplicada para Silicio

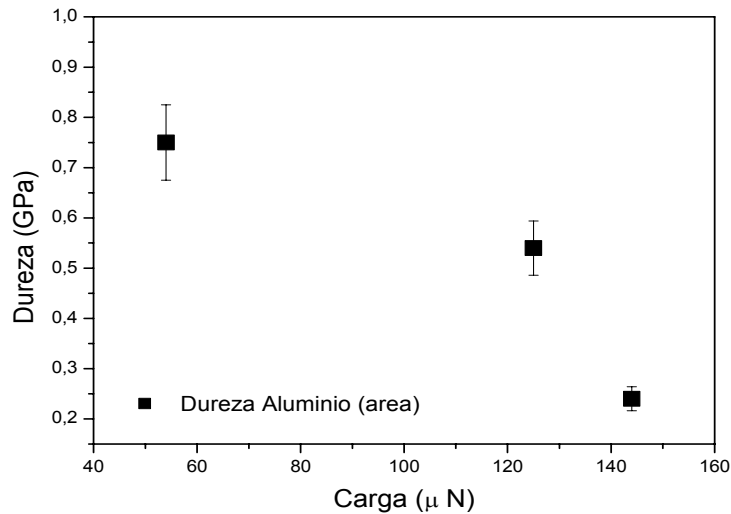


Figura 3.26 Variación de la dureza en función de la carga aplicada para Aluminio

### 3.4 Resultados de Medidas de Nanodureza (H) y Módulo de Young (E) en los recubrimientos de TiN y ZrN

Los resultados de las medidas de nanodureza y módulo de Young, por medio del sistema SPM, para las muestras de Nitruro de Titanio y Nitruro de Zirconio, se presentaran continuación. Debido a la poca confiabilidad encontrada para las medidas por el método O & P [21, 22], se presentaran los resultados de las determinaciones de dureza por medición de área de huella de indentación, y el calculo del módulo de Young se efectuó por la relación fundamental de Snedon [24] presentada en el primer capítulo. Se han determinado H y E de 5 muestras de TiN depositadas sobre Silicio, en el anexo 1 aparecen las condiciones de producción de tales muestras; se puede notar que se prepararon dos grupos de muestras: en un grupo se modifico la presión de trabajo y en el otro grupo el número de descargas pulsadas. En la figura 3.27 se puede ver una huella de indentación hecha sobre la muestra número 22, aparentemente no se aprecia apilamiento de material en las vecindades de la huella, lo cual puede deberse al bajo nivel de carga aplicada y por ende la baja deformación lograda en la película [25].

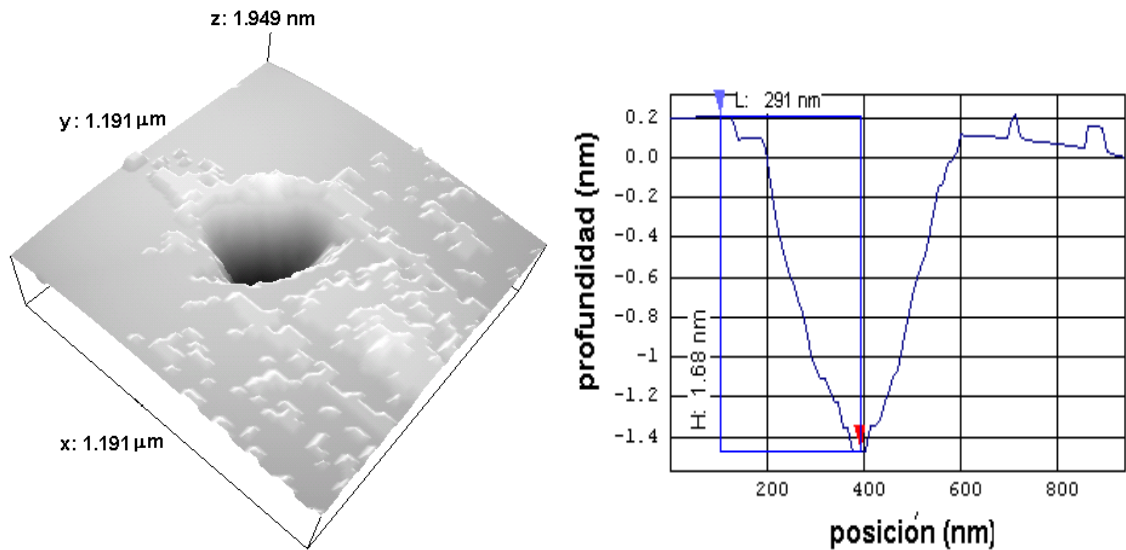


Figura 3.27 Nanohuella de indentación en una monocapa de TiN y medida de profundidad de la huella ( $h = 1.68\text{nm}$ )

Tampoco se puede apreciar signos de fractura en las vecindades de la huella, lo cual indica que el mecanismo de deformación predominante es plástico [25] como suele pasar en experimentos de indentación que involucran cargas mayores ( $\sim\text{mN}$ ) a las utilizadas en estos experimentos, sin embargo la dificultad de resolver el fondo de la huella por métodos de imagen, no permite una afirmación contundente sobre la ausencia de fractura, pues algunos autores han reportado fracturamiento sobre los bordes del indentador; mas adelante se presentaran los resultados del análisis de dureza por DSI, en donde si es apreciable el fracturamiento de la película delgada.

Los valores de nanodureza y módulo encontrados para las muestras de TiN se presentan en la tabla 3.5; el valor mas alto de dureza fue de  $9.0 \pm 1\text{ GPa}$ , para la muestra 26, no obstante esta por debajo de los valores reportados en la literatura para TiN ( $\sim 25\text{GPa}$ ) [6, 18, 27].

Tabla 3.5 Valores encontrados de Dureza (H) y módulo de elasticidad (E) para las monocapas de TiN sobre Silicio

Muestra	Dureza, H (GPa)	Módulo de Young, E(GPa)
22	$3.5 \pm 0.4$	$107 \pm 11$
23	$3.4 \pm 0.3$	$86 \pm 8$
25	$3.4 \pm 0.4$	$92 \pm 9$
26	$9.0 \pm 1.0$	$287 \pm 28$
27	$5.7 \pm 0.6$	$54 \pm 5$

Se ha encontrado que la dureza no tiene variaciones importantes para los cambios de presión hechos en el proceso de fabricación de los recubrimientos (figura 3.28), sin embargo se debe tener en cuenta que el barrido en presiones no cubrió un rango amplio, en parte debido a que las condiciones de preparación de las muestras ya han sido bien establecidas, y no admiten cambios significativos que podrían impedir resultados satisfactorios en la producción del recubrimiento [8].

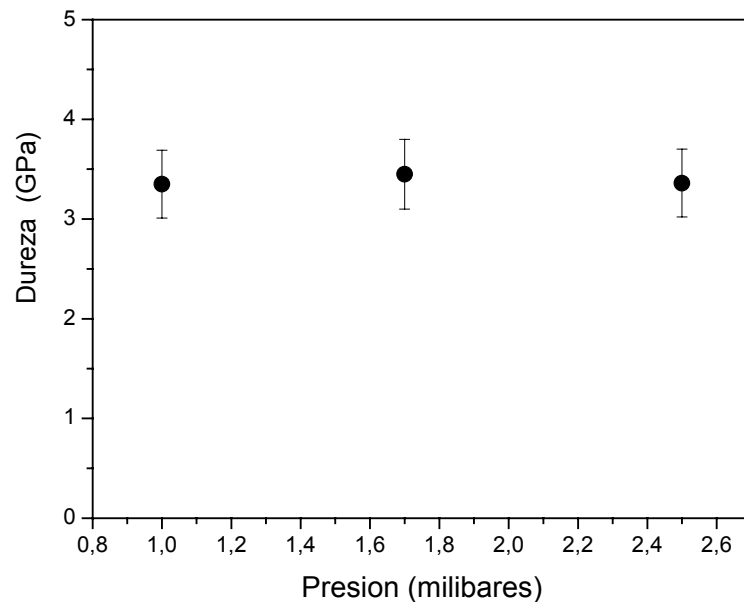


Figura 3.28 Gráfica de la dureza de las monocapas de TiN medidas en función de la presión de proceso

Con cambios significativos en la presión del proceso, se esperarían cambios en las proporciones atómicas de Titanio y Nitrógeno, puesto que el TiN se caracteriza por presentarse en una amplia gama de relaciones estequiométricas, cuyas propiedades mecánicas suelen ser afectadas [26] .

Se ha encontrado una dependencia directamente proporcional entre el número de descargas y la dureza de las películas de TiN (figura 3.29); este efecto parece estar influenciado por el estado de esfuerzos del material, y puede ser atribuido a un fenómeno de relajación de las películas a medida que crece su espesor, ya que las primeras capas atómicas del recubrimiento están bajo cierto esfuerzo térmico motivado por las diferencias de coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ) entre el substrato y el recubrimiento ( $\alpha_{\text{TiN}} = 5.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{Si}} = 4.68 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), que después va disminuyendo al generarse interfaces TiN – TiN en la zona próxima a la superficie de la película [27].

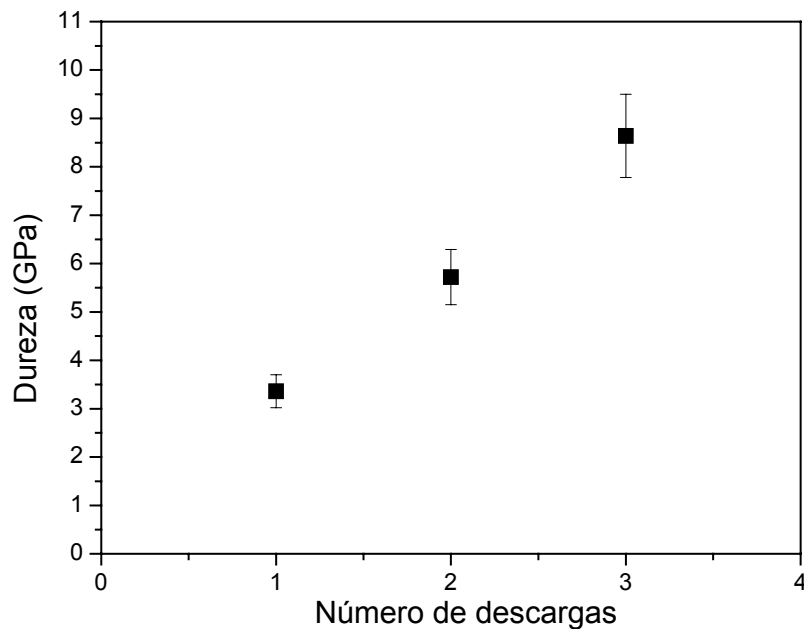


Figura 3.29 Gráfica de la dureza de las monocapas de TiN en función del número de descargas



La variación del módulo de Young en función de la presión también ha mostrado relativa estabilidad (figura 3.30), se hace énfasis nuevamente en que la variación de presión no fue en un rango amplio, sin embargo como ya se menciona, se esperarían variaciones de E en función de la estequiometría.

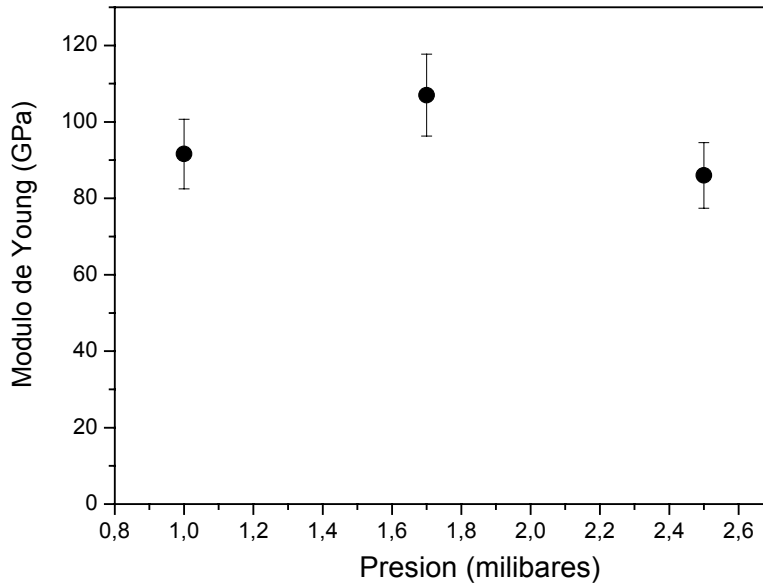


Figura 3.30 Gráfica del módulo de Young calculado para las monocapas de TiN en función de la presión del proceso

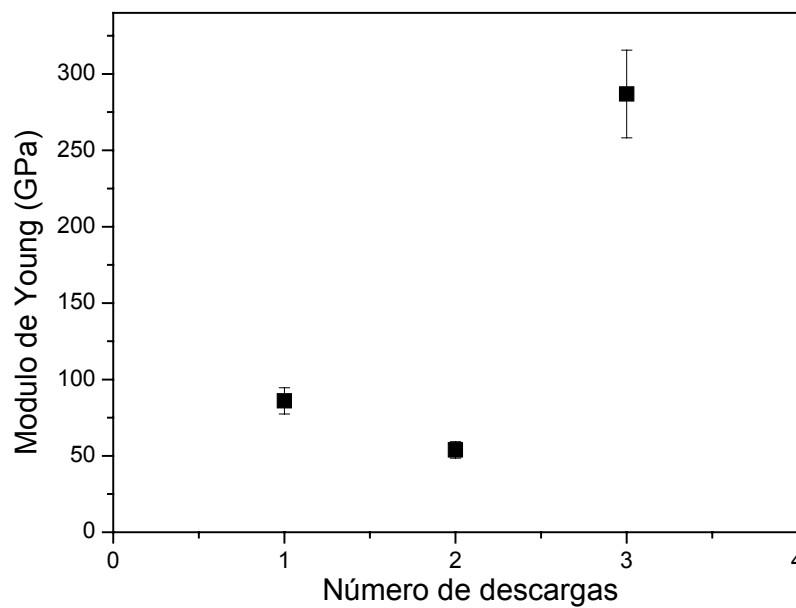


Figura 3.31 Gráfica del módulo de Young calculado para las monocapas de TiN en función del número de descargas

La dependencia del módulo de Young con respecto al número de descargas ha presentado un mínimo para 2 descargas pulsadas (figura 3.31), sin embargo se espera que tenga el mismo comportamiento que la dureza.

Los resultados de la caracterización mecánica de los recubrimientos de ZrN, han sido bastante similares a los de TiN, lo cual se espera por la similitud en propiedades de ambos materiales, las indentaciones realizadas en las muestras de ZrN han sido comparables con las obtenidas para TiN, para los mismos rangos de carga aplicada; en la figura 3.32 se muestra una huella típica de las obtenidas en ZrN, con la respectiva medida de profundidad plástica.

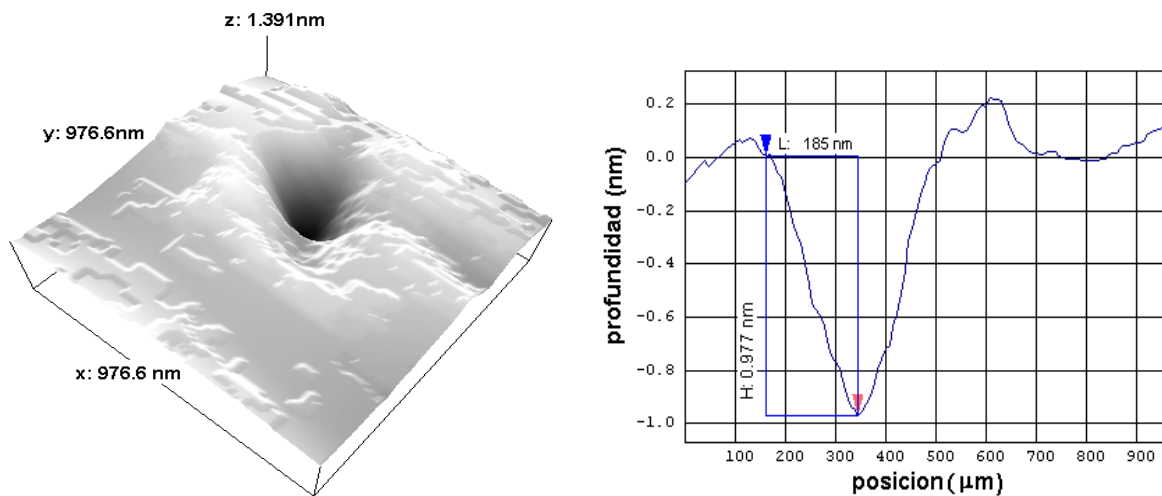


Figura 3.32 Nanohuella de indentación en ZrN y medida de profundidad de la huella ( $h = 0.977 \text{ nm}$ )

Los valores de dureza y módulo de Young encontrados para los recubrimientos de ZrN, se presentan en la siguiente tabla.

La variación de la dureza con relación al número de descargas ha cambiado de tendencia para las películas de ZrN (figura 3.33), presentando una disminución

para 2 descargas, esta disminución puede ser también influenciada por cambios en el estado de esfuerzos del material a medida que el espesor aumenta.

Tabla 3.6 Valores calculados de Dureza (H) y módulo de elasticidad (E) para las monocapas de ZrN sobre Silicio

Muestra	Dureza, H (GPa)	Módulo de Young, E (GPa)
43	$5.0 \pm 0.5$	$138 \pm 14$
45	$4.5 \pm 0.5$	$136 \pm 14$
46	$2.3 \pm 0.2$	$180 \pm 18$
47	$4.0 \pm 0.40$	$292 \pm 29$
48	$5.9 \pm 0.60$	$139 \pm 14$

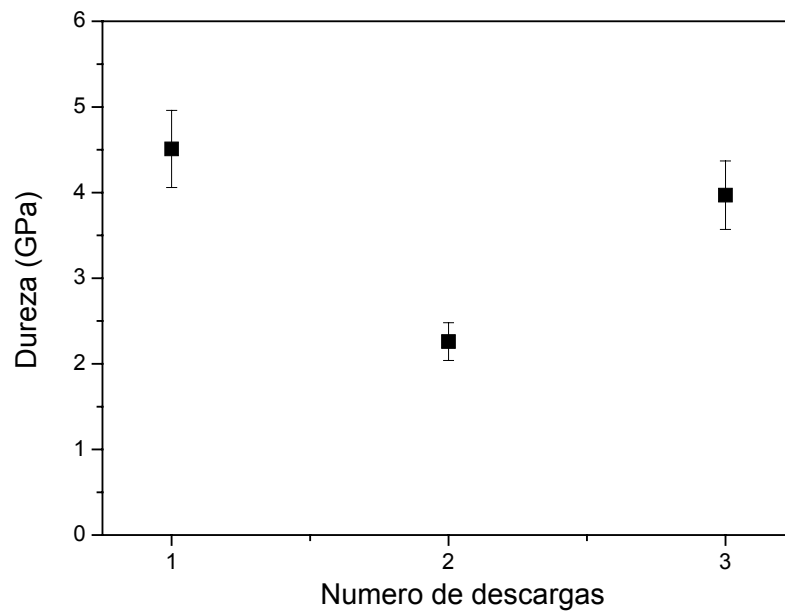


Figura 3.33 Gráfica de la dureza de las monocapas de ZrN sobre Silicio en función del número de descargas

La relación encontrada entre Módulo de Young y el número de descargas para las películas de ZrN, ha presentado una tendencia similar a la encontrada para las

películas de TiN, tal como se puede apreciar en la Gráfica 3.34, se puede ver una dependencia creciente con el número de descargas.

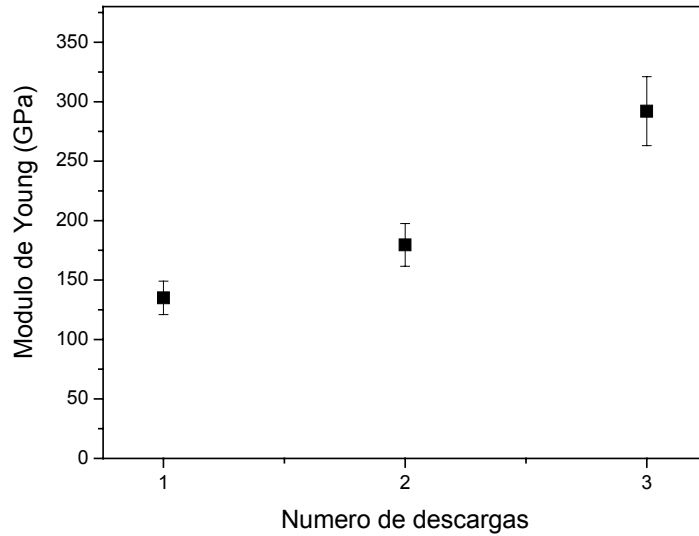


Figura 3.34 Gráfica del módulo de Young calculado para las monocapas de ZrN en función del número de descargas

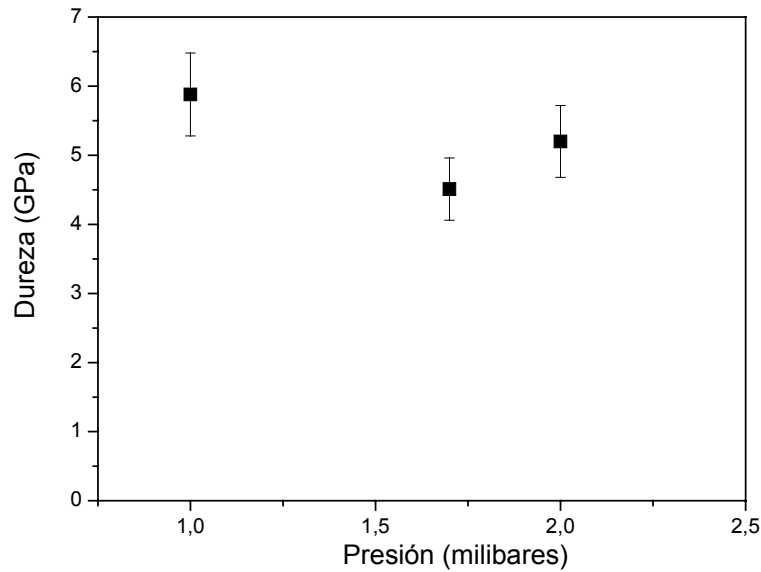


Figura 3.35 Gráfica de la dureza de las monocapas de ZrN en función de la presión de proceso

La variación de la dureza en función de la presión del proceso (figura 3.35), ha mostrado una leve disminución para 1.7 milibares, intermedia entre los valores

analizados, no obstante también puede esperarse cierta invariabilidad, tal como se planteo para el caso de TiN, ya que como se menciono para el caso de TiN, el rango de presiones observadas, puede ser muy pequeño para evaluar cambios apreciables.

Se ha encontrado un comportamiento relativamente estable del módulo de Young en función de la presión del proceso (figura 3.36), el cual no es muy diferente de la dependencia encontrada para TiN.

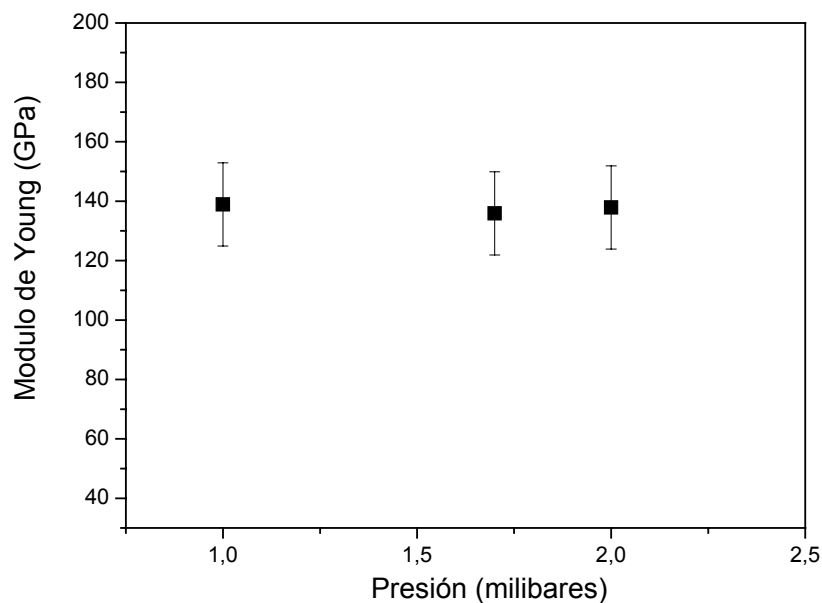


Figura 3.36 Gráfica del módulo de Young calculado para las monocapas de ZrN en función de la presión del proceso

Como se dijo en el capítulo 2, un grupo de muestras de TiN, ZrN y multicapas TiN/ZrN preparado sobre substratos de acero, fue caracterizado mecánicamente en un sistema DSI Fisherscope H100V en Brasil, en el anexo 2 se presentan los detalles de crecimiento de estas muestras; para estas muestras no fue posible realizar la caracterización con el sistema SPM aquí en Colombia, ya que se tuvieron dificultades para ubicar la huella de indentación producida por el sistema SPM, debido a la alta rugosidad media de tales recubrimientos (~20 nm), mayor a las profundidades de indentación alcanzadas para todas las medidas en las

muestras sobre Silicio (entre 0.9 y 3 nanómetros). Otra razón que origino problemas de comparación, fueron las cargas involucradas en ambos sistemas, mientras que los experimentos con DSI se realizaron a una carga mínima de 5 mN, los experimentos por SPM se realizaron a cargas máximas de 0.3 mN. En la siguiente tabla se presentan los resultados para la caracterización mecánica de las diferentes muestras obtenidas sobre sustratos de acero.

Tabla 3.7 Valores calculados de H y E por DSI para las monocapas de ZrN, TiN y multicapas TiN/ZrN depositadas sobre acero inoxidable 304

<b>Muestra</b>	<b>Dureza (Gpa) (P = 5 mN)</b>	<b>Módulo de Young (Gpa)</b>
M1 (TiN)	7.0 ± 3.0	142 ± 27
M4 (TiN/ZrN)	4.0 ± 0.4	190 ± 63
M5 (TiN/ZrN)	8.0 ± 2.0	170 ± 24
M6 (TiN/ZrN)	7.0 ± 2.0	162 ± 30
M2 (TiN)	4.0 ± 0.5	160 ± 30
M7 (TiN/ZrN)	7.0 ± 2.0	145 ± 24
M8 (TiN/ZrN)	3.0 ± 1.0	131 ± 35
M3 (ZrN)	7.0 ± 2.0	123 ± 35
Acero Inoxidable	3.0 ± 1.0	151 ± 42

Los resultados presentados en esta tabla tienen una alta dispersión para la mayoría de cálculos, que pueden provenir de diferentes fuentes, tanto instrumentales como del material mismo. Por un lado los recubrimientos producidos por técnicas de plasma, en particular por evaporación por arco, suelen presentar irregularidades en su estructura, entre ellas la presencia de microgotas metálicas, que influyen en las propiedades mecánicas localmente, lo que induce a grandes diferencias entre un punto de la muestra y otro. Por otra parte los

resultados de H y E para el sustrato de acero, también han presentado un comportamiento similar en la desviación estándar, lo cual hace pensar que también existe influencia instrumental en el error presentado, ya que el acero debería tener un comportamiento más regular en sus propiedades superficiales; posiblemente el hecho de que se esté trabajando con el límite inferior del equipo DSI para la carga aplicada, esté influenciando el alto error en los resultados. Más allá del análisis de error para estas medidas, se destaca el hecho de que también para estas muestras se han encontrado valores de dureza y módulo de Young por debajo de los esperados, tanto para el TiN como para el ZrN.

Como ya se menciona, estas medidas se hicieron con base en el método de O&P [21, 22], el cual ha sido ampliamente aplicado y estudiado en materiales de diverso comportamiento elastoplástico, encontrándose problemas de subestimación para el método de hasta el 60 % en materiales con relaciones  $h_f / h_{max} > 0.7$  [19], por lo que algunos autores han sugerido la utilización de sistemas AFM para indentación a cargas muy bajas [26].

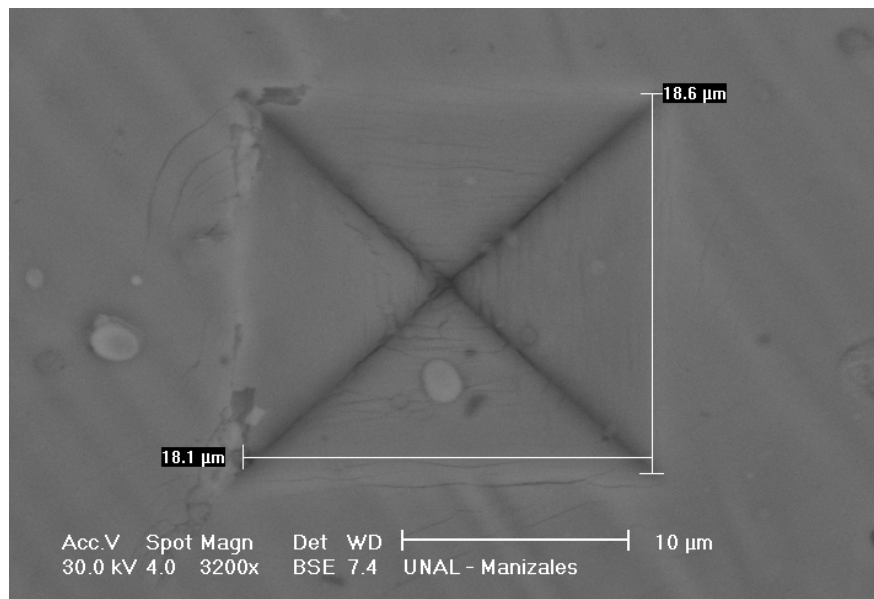


Figura 3.37 Micrografía ESEM de una huella de indentación sobre una multicapa TiN / ZrN a una carga máxima de 1000 mN

Se ha realizado el ejercicio de calcular la dureza, utilizando el sistema Fisher, a través de la medida del área de la huella de indentación, y se ha comparado con el valor estimado por el método O&P, la carga utilizada fue de 1000 mN, para localizar fácilmente la huella; en la figura 3.37 se muestra la imagen obtenida por Microscopia ESEM de la huella remanente, y sus parámetros dimensionales para calcular el área. Utilizando la definición fundamental se ha encontrado un valor de dureza de  $3 \pm 0.3$  Gpa, y el valor obtenido por O&P fue de  $4 \pm 2$  Gpa. Cabe anotar que es evidente la fractura provocada en el recubrimiento en el proceso de indentación, causada por la respuesta a la deformación bajo cargas altas del sistema substrato- recubrimiento; esta deformación en principio esta dominada por la respuesta plástica de la muestra, pero para cierto valor de carga critica, la deformación empieza a ser dominada por la respuesta plástica del substrato, la fractura del recubrimiento y la de laminación en la interface substrato-recubrimiento [27].

Con base en las concentraciones atómicas encontradas por XPS para las distintas muestras de TiN producidas sobre Silicio, se muestra en la figura 3.38, la dependencia entre la proporción de Titanio/Nitrógeno y la dureza medida.

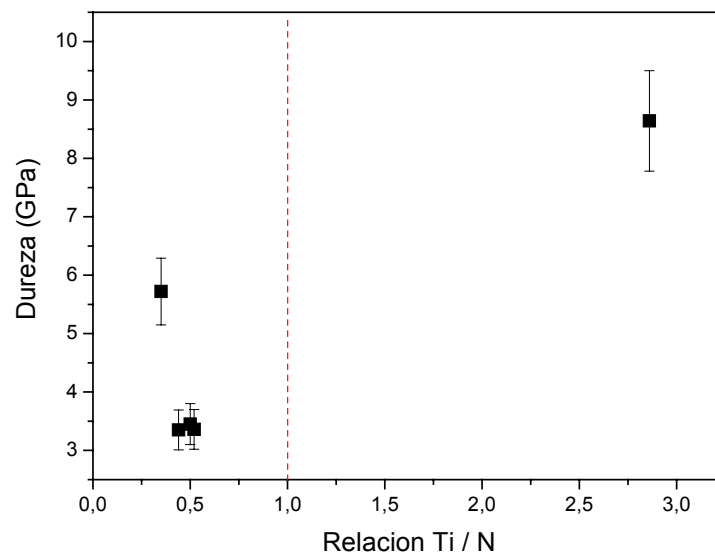


Figura 3.38 Gráfica de Dureza para las monocapas de TiN sobre Silicio en función de la estequiometria



Se nota un comportamiento decreciente de la dureza por debajo de una relación estequiometrica Ti/N de 0.5, sin embargo por encima de esta relación se establece un comportamiento creciente de dureza en función de la calidad estequiometrica del recubrimiento, lo cual ha sido reportado anteriormente [26, 28, 29]. Un comportamiento mas regular, se ha observado en el módulo de Young (figura 3.39), manifestándose una tendencia al aumento cuando se esta próximo a una relación Ti/N = 1, lo cual esta también en concordancia con otros reportes [26].

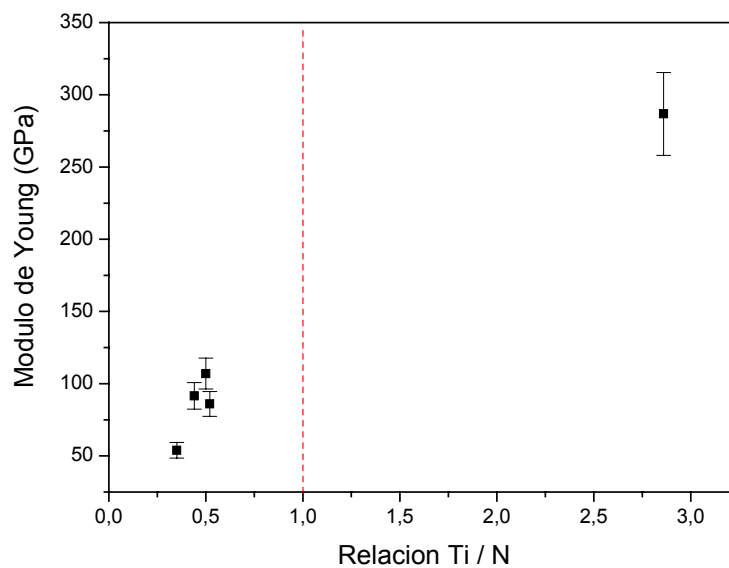


Figura 3.39 Gráfica de módulo de Young para las monocapas de TiN en función de la estequiometría

La dependencia de la dureza con la relación Zr/N, para el caso de los recubrimientos de ZrN, ha mostrado dos tipos de comportamiento con relación al ZrN estequiometrico (línea vertical punteada figura 3.40); por debajo de la relación Zr/N = 1, se ve un incremento de la dureza a medida que se acerca al valor estequiometrico, que es un comportamiento esperado; por encima de este valor se nota un descenso, lo cual se entiende, por la condición de irregularidad estequiometrica que genera la desviación del valor ideal, bien sea por debajo o por encima, sin embargo el siguiente valor de dureza vuelve y aumenta a pesar de

que la relación Zr/N es mayor a 1, parece ser que la dureza esta influenciada por la densidad de los átomos metálicos de Zr, pues sin importar que el valor ideal estequiométrico se desvíe, la dureza ha presentado aumento para los casos en que el Nitrógeno disminuye en la estructura del material.

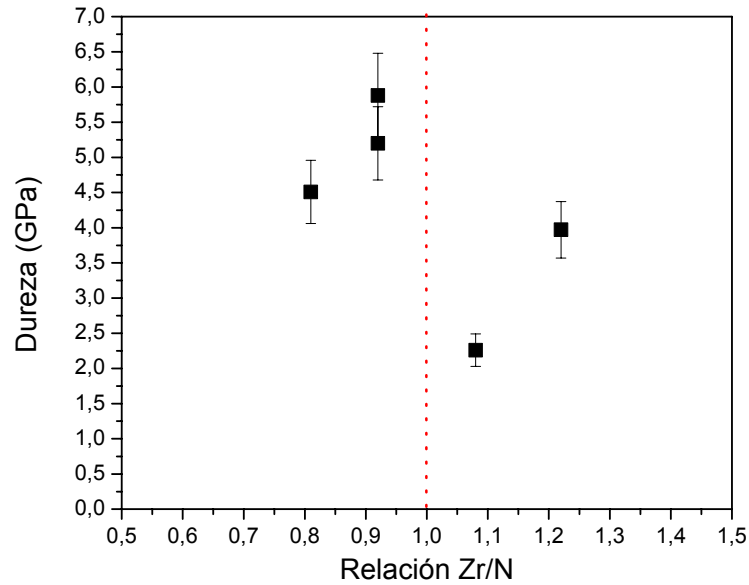


Figura 3.40 Gráfica de la dureza para las monocapas de ZrN sobre Silicio en función de la estequiometria

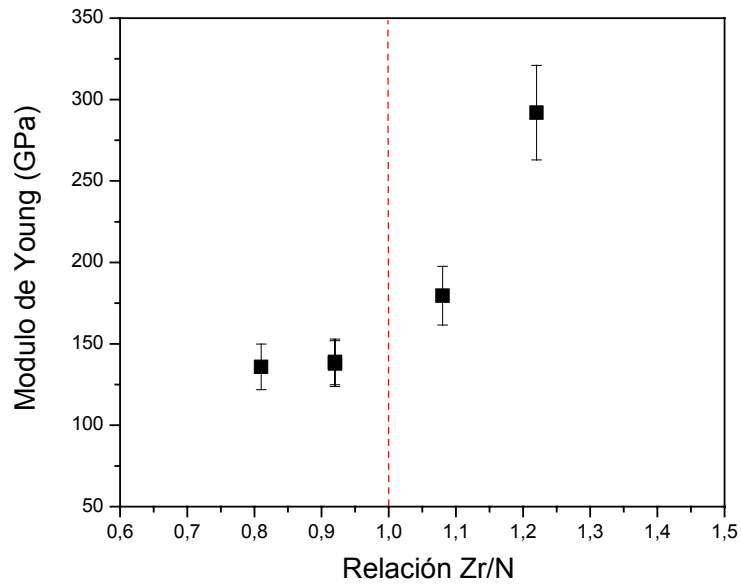


Figura 3.41 Gráfica del módulo de Young para las monocapas de ZrN en función de la estequiometria

El comportamiento del módulo de Young con relación a la composición de las películas de ZrN (figura 3.41), ha presentado una tendencia de incremento con el aumento de la relación Zr/N, inclusive para valores mayores a 1, el mismo comportamiento fue observado para las películas de TiN, y se encuentra dentro del comportamiento esperado .

La dependencia observada para la dureza y el módulo elástico con relación a la química de los dos materiales estudiados, esta muy relacionada con los cambios en el parámetro de red de la estructura cúbica que presentan ambos; debido a que los cambios estequiométricos generan expansión o contracción de la red que esfuerzan la estructura y modifican su dureza [1].

### 3.5 REFERENCIAS

- [1] B. K. Tay, X. Shi, H.S. Yang, H.S. Tan, D. Chua, S.Y. Teo. The effect of deposition conditions on the properties of TiN films prepared by filtered cathodic vacuum-arc technique. *Surface and coatings technology*. Vol 111 [1999] 229- 233.
- [2] C.H. Ma, J.H. Huang, H. Chen. A study of preferred orientation of vanadium nitride and zirconium nitride coatings on silicon prepared by ion beam assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*. Vol 133-134 (2003) 289-294.
- [3] W. Ensinger, K. Volz, M Kiuchi. Ion beam-assisted deposition of the 4<sup>th</sup> group of transition metals. *Surface and Coatings Technology*. Vol 128 -129 (2000) 81 - 84.
- [4] E. Adem. *VG Scientific XPS handbook*. (1991).
- [5] F. H. Lu, H.Y. Chen. Characterization of titanium nitride films deposited by cathodic arc plasma technique on copper substrates. *Surface and Coatings Technology*. Vol 130 (2000) 290-296.
- [6] S. Isobe, T.A. Sasaki, Y. Baba. *Applied Surface Sciences*. Vol 37 (1989), 25.
- [7] D. BRIGGS, M.P. SEAH. *Practical surface analysis*. John WILLEY & SONS. Vol. 1, Segunda edición (1993).

- [8] D. F. Arias Mateus. Producción y caracterización de multicapas TiN / ZrN / TiN/ ZrN. Tesis de maestría en física. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. [2003].
- [9] S.P. Pineda. Producción y caracterización de multicapas Zr / ZrN. Tesis de maestría en física. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. [2002].
- [11] O. Ceh, L. Garcia-Gonzalez, J. Morales-Hernandez, F.J. Esponzoa-Beltran, A. I. Oliva. Estudio de esfuerzos intrínsecos y dureza de recubrimientos de TiN / c-Si fabricado por la técnica de evaporación por arco eléctrico. Superficies y vacío. Vol 14 [2002] 15 – 20.
- [12] M. I. Jones, I.R. Mc Coll, D.M. Grant. Effect of substrate preparation and deposition conditions on the preferred orientation of TiN coatings deposited by RF reactive sputtering. Surface and Coatings Technology. Vol 132 (2000) 143 -151.
- [13] U.C. Oh, J.H. Je. Two critical thickness in the preferred orientation of TiN thin film. Journal of material research. Vol 13 (1998) 1225 – 1229.
- [14] I. Iordanova, V. Antonov, A. Schwenk, G. Nutsch, R. Mirchev. X-Ray investigation of substrates temperature influence on structure formation process in APS alumina coating on steel. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium. Technische Universität Ilmenau. 22-25 septiembre (2003).
- [15] PDF-2 Database . Internacional Centre for Diffraction Data. Issues (2001).

- [16] F. Levy, P. Hones, P.E. Schmid. Droplet on a flat substrate surface held at stress of arc-evaporated Cr–N coatings. *Surface and Coatings Technology*. Vol 120-121 (1999) 284-290.
- [17] C.J. Tavares, L. Rebouta, M. Andritschky, S. Ramos. Mechanical characterisation of TiN/ZrN multi-layered coatings. *Journal of Materials Processing Technology* . Vol 92 - 93 (1999) 177 – 183 .
- [18] W. C. Oliver, G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of material research*. Vol 7 No. 6 [1992] 1564 – 1583.
- [19] F. J. Adonias Ribeiro. Obtenção de revestimentos dúplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramenta AISI D2 e AISI H13. Tesis Doctoral. Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. Escuela Politécnica de la Universidad de Sao Paulo [2003].
- [20] J.B. Pethica, R. Hutchings, W. C. Oliver. Hardness measurements at penetration as small as 20 nm. *Philosophical Magazine*. Vol 48 No.4 [1983] 593 – 603.
- [21] G. M. Pharr, W. C. Oliver, F. R. Brotzen. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. *Journal of materials research*. Vol 7 (1.992) 613-617.
- [22] W. C. Oliver. Alternative technique for analyzing instrumented indentation data. *Journal of materials research*. Vol 16 (2.001) 3202-3206.

- [23] W. C. Oliver, R. Hutchings, J.B. Pethica. Measurements of hardness at indentation depths as low as 20 nanometres. *Microindentation techniques in material science and engineering*. [1986] 90 – 108.
- [24] I. N. Sneddon. The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. J. Eng. Sci.* Vol 3 (1965) 47–57.
- [25] A. M. Korsunsky, M.R. Mc Gurk, S.J. Bull, T.F. Page. On the hardness of coated systems. *Surface and coatings technology*. Vol 99 [1998] 171 - 183.
- [26] H.C. Barshilia, K.S. Rajam. Nanoindentation and atomic force microscopy measurements on reactively sputtered TiN coatings. *Bull. Mater. Sci.* Vol 27 [2004] 35 - 41.
- [27] R. Tuck, A. M. Korsunsky. The influence of coating cracking and debonding on the hardness of coated systems. *Surface and coatings technology*. Vol 63 [2001] 171 - 183.
- [28] E.S. Pucchi-Cabrera. *Surface and Coatings Technology*. Vol 160 (2002) 177 – 186.
- [29] M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, G. Pavelescu, A. Vladescu. Microchemical and microstructural properties of metallic nitride and carbide hard coatings deposited by arc-evaporation. *Romanian Reports in Physics*, Vol 55 (2003) 275 – 282.

## CONCLUSIONES

Se ha implementado una metodología para medir nanodureza y módulo de Young de superficies, utilizando un sistema de Microscopia de Barrido por sonda (SPM) en modo de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y en modo de Espectroscopia de Fuerzas (FS). En el análisis de las superficies, se han logrado aplicar cargas tan bajas como  $60 \mu\text{N}$ , y se han logrado medir profundidades de indentación tan pequeñas como  $1\text{nm}$ , lo cual implica tener la capacidad de medir propiedades a nanoescala en materiales, particularmente con estructura de películas delgadas. Las medidas de dureza se han realizado con base en la metodología clásica de medida en la que se aplica una carga conocida a un elemento punzante presionado contra la muestra y después se mide los parámetros de la huella remanente por métodos de imagen, calculándose la resistencia a la penetración con la definición fundamental de dureza de materiales ( $H=P_{\text{max}}/A$ ).

Se ha encontrado que los cálculos de dureza vía método O&P, a partir de las curvas de Fuerza – distancia, características de la espectroscopia FS, no son confiables y presentan mucho error, debido principalmente a la respuesta alineal, los problemas de envejecimiento y la necesidad de calibración permanente del sistema de piezobarrido o escáner; lo cual hace muy complejo establecer las referencias de carga y desplazamiento en las curvas de Carga – desplazamiento características de los instrumentos de indentación dinámica. El módulo de elasticidad de Young, ha sido evaluado a través del modelo de contacto elástico de Sneddon, para el cual se ha obtenido el parámetro de geometría de contacto, por calibración con materiales de modulo conocido. Los cálculos de dureza por el método clásico, no han impedido las determinaciones del modulo e Young, ya que siempre ha sido posible medir la profundidad plástica para establecer el máximo desplazamiento logrado con la carga máxima aplicada.



La rigidez del contacto entre la punta AFM (indentador) y la muestra, ha definido el rango de materiales que pueden ser evaluados con el tipo de sondas disponibles, teniéndose que con sondas de rango medio de constante de resorte ( $K_c \approx 10 \text{ N/m}$ ), pueden ser evaluados materiales tan rígidos como los polímeros o mezclas de ellos; y con sondas de alto rango de ( $K_c \geq 100 \text{ N/m}$ ) pueden ser evaluados tan materiales tan rígidos como metales o recubrimientos cerámicos. El rango de carga que puede ser aplicado en el experimento de indentación con AFM, esta limitado por el valor de la constante  $K_c$ , y también por el rango máximo de desplazamiento del sistema de piezobarrido, lo cual hace necesario la utilización de sistemas de piezobarrido de área grande. Los errores presentados en las medidas de dureza y modulo de Young, dependen en gran medida de la calibración de la sensibilidad de la sonda utilizada para indentación, sin embargo otras fuentes de error, como las alinealidades del sistema de fotodetección, las alinealidades del escáner, el tamaño finito del spot del láser que incide el fotodetector, y las imprecisiones al medir el área de las huellas; deben ser tenidas en cuenta.

Las medidas realizadas con un sistema *DSI*, para evaluar H y E, no han podido ser comparadas con las realizadas por AFM y FS; ya que los rangos de carga aplicados han sido diferentes en por lo menos un orden de magnitud, así como las indentaciones obtenidas. Las medidas de dureza, vía método Oliver & Pharr, han presentado mucha dispersión, lo cual ha sido asociado a errores instrumentales al trabajar con el rango mínimo de carga especificado para el instrumento, sin embargo se debe tener en cuenta que este método presenta errores hasta del 60 % de estimación en muestras de comportamiento elastoplastico complejo ( polímeros, etc.).

La nanodureza determinada vía AFM, es muy sensible a la rugosidad superficial (indentación  $\sim 1$  nm), por lo que las muestras analizadas deben tener una cuidadosa fase de pulido.

Se ha encontrado de manera general una dependencia del número de descargas aplicadas sobre el sustrato, con la dureza y el módulo de Young para ambos materiales evaluados, la cual está relacionada con el estado de macro tensiones de la película obtenida, sin embargo para la presión no se han observado cambios substanciales, en parte por el pequeño rango de observación elegido para esta variable.

La caracterización estructural ha mostrado que ambos materiales (TiN y ZrN), para las condiciones utilizadas, desarrollaron orientaciones preferenciales en su crecimiento, la orientación (200) para TiN y la orientación (111) para el ZrN, la primera con baja energía de superficie, y la segunda con baja energía de deformación. La cuantificación del estado de macro esfuerzos, se espera que sea más representativa de la muestra, pues el parámetro elástico,  $E$ , utilizado para los cálculos, fue el que se determinó de las medidas nanomecánicas; todas las películas obtenidas se caracterizaron por presentar esfuerzos compresivos, los cuales pueden ser benéficos para la dureza, aunque también pueden llegar a afectar la adherencia. Comparando los resultados de análisis químico con las determinaciones de dureza y módulo, se ha comprobado que la estequiometría de los materiales depositados, afecta sus propiedades mecánicas, pues se tiende a presentar los valores más altos de dureza, cuando se está más cerca al valor estequiométrico.

La dureza y el módulo de Young encontrados para todas las películas evaluadas, tanto por indentación con AFM, como por *DSI*, han presentado valores por debajo de los reportados para TiN y ZrN.

## ANEXO 1

### Tabla de condiciones de producción de las películas de Nitruro de Titanio y Nitruro de Zirconio sobre Silicio

Tabla A.1 Nitruro de Titanio

Muestra	Vacío fondo $1 \times 10^{-4}$ mb	Descarga Glow		Descarga arco		Presión trabajo (mb)
		Corriente (mA)	Tiempo (min)	Voltaje (V)	número	
22	4.6	50	10	300	1	1.7
23	2.4	50	10	300	1	2.5
24	2.5	50	10	300	1	1.0
25	2.0	50	10	300	1	1.0
26	2.0	50	10	300	3	2.5
27	2.0	50	10	300	2	2.5

Tabla A.2 Nitruro de Zirconio

Muestra	Vacío fondo $1 \times 10^{-4}$ mb	Descarga Glow		Descarga arco		Presión trabajo (mb)
		Corriente (mA)	Tiempo (min)	Voltaje (V)	número	
45	3.0	50	10	340	1	1.7
46	6.0	50	10	340	2	1.7
47	6.0	50	10	340	3	1.7
48	3.0	50	10	340	1	1.0
43	5.0	50	10	340	1	2.0

## ANEXO 2

### Tablas de condiciones de producción de las películas de Nitruro de Titanio, Nitruro de Zirconio, y multicapas TiN/ZrN sobre acero AISI 316

**Tabla A.2.1 Nitruro de Titanio**

Muestra	Descarga Glow		Descarga arco		Presión trabajo (mb)
	Corriente (mA)	Tiempo (min)	Voltaje (V)	número	
1	50	20	320	4	1.3
2	50	20	300	4	2.5

**Tabla A.2.2 Nitruro de Zirconio**

Muestra	Descarga Glow		Descarga arco		Presión trabajo (mb)
	Corriente (mA)	Tiempo (min)	Voltaje (V)	número	
3	50	20	340	1	1.7

**Tabla A.2.2 Multicapas Nitruro de Titanio / Nitruro de Zirconio**

Muestra	Blanco	Descarga Glow		Descarga arco		Presión trabajo (mb)
		Corriente (mA)	Tiempo (min)	Voltaje (V)	número	
4	Ti	50	20	320	2	1.3
	Zr	50	20	340	2	0.52
5	Ti	50	20	320	4	1.3
	Zr	50	20	340	4	0.52
6	Ti	50	20	300	2	2.5
	Zr	50	20	340	2	1.7
7	Ti	50	20	320	8	1.3
	Zr	50	20	340	4	0.52
8	Ti	50	20	320	1	1.3
	Zr	50	20	340	1	0.52
	Ti	50	20	320	1	1.3
	Zr	50	20	340	1	0.52

### ANEXO 3

Tabla A 3.1 Valores de sensibilidad de la punta de Diamante a distintas frecuencias

<b>Frecuencia (hz)</b>	<b>Sensitividad carga (v/nm)</b>	<b>sensitividad descarga (v/nm)</b>
1	0,0067	0,00543
1	0,00546	0,00658
0,5	0,00556	0,00667
0,5	0,00538	0,00668
0,5	0,00532	0,00677
0,25	0,00569	0,00686
0,25	0,00548	0,00687
0,25	0,00551	0,00687
<b>1</b>	<b>0,00690</b>	<b>0,00688</b>
<b>1</b>	<b>0,00685</b>	<b>0,00689</b>
<b>1</b>	<b>0,00687</b>	<b>0,00641</b>
2	0,00487	0,0067
2	0,00483	0,00669
2	0,00491	0,00689
2	0,0044	0,00671
2	0,00407	0,00622
2	0,00448	0,00646
2	0,00337	0,00546
2	0,00352	0,0057

Los datos resaltados corresponden a la frecuencia de barrido mas estable.