



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE Cu Y ALGUNAS DE SUS
ALEACIONES DEPOSITADOS POR MEDIO DE
SPUTTERING CON MAGNETRÓN
DESBALANCEADO**

Diana María Otálora Barrero

*Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá
Facultad de ingeniería
Bogotá, Colombia
2020*

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE Cu Y ALGUNAS DE SUS ALEACIONES DEPOSITADOS POR MEDIO DE SPUTTERING CON MAGNETRÓN DESBALANCEADO

Diana María Otálora Barrero

Ingeniera Física

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

MSc. Física

Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctora en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales

Director:

JHON JAIRO OLAYA FLOREZ, Ph.D

Profesor Asociado

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá

Codirector:

JOSÉ ALBERTO DUARTE MOLLER, Ph.D

Profesor Investigador Titular

Universidad de La Salle Bajío

Facultad de Ingeniería, Mecánica e Industrial

Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá

Facultad de ingeniería

Bogotá, Colombia

2020

A mi padre, Jesus Hernando

A mi madre, Maria Nelly

A mis hermanos Diego Hernando y Wilmar Alfonso

A Diego Andrés

Cuando consideramos el drama de la ciencia moderna que descubre sus límites racionales hasta en lo absoluto matemático; cuando vemos, en la física, que dos grandes doctrinas fundamentales plantean, una, un principio general de relatividad, otra, un principio "cuántico" de incertidumbre y de indeterminismo que limitaría para siempre la exactitud misma de las medidas físicas; cuando hemos oído que el más grande innovador científico de este siglo, iniciador de la cosmología moderna y garante de la más vasta síntesis intelectual en términos de ecuaciones, invocaba la intuición para que socorriese a lo racional y proclamaba que "la imaginación es el verdadero terreno de la germinación científica", y hasta reclamaba para el científico los beneficios de una verdadera "visión artística", ¿no tenemos derecho a considerar que el instrumento poético es tan legítimo como el instrumento lógico?

Saint John Perse. Discurso de aceptación del premio Nobel, 1960.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Nombre

Fecha 08/08/2020

Agradecimientos

Agradezco a mi familia por todo su apoyo incondicional, confianza, paciencia y consejos, principalmente a mis padres, hermanos, mi pareja Diego Villegas, mis tíos Alfonso y Teresita, y a Nercy Angel, que me motivaron a nunca rendirme.

A mis tutores, los doctores Jhon Jairo Olaya y José Alberto Duarte por su apoyo, orientación y paciencia.

A todos mis compañeros, docentes y técnicos de laboratorio que me colaboraron, enseñaron y me hicieron sentir bienvenida en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados – CIMAV, especialmente a la doctora Hilda, a Wilber, Karla, Claudia y Jorge.

A la fundación Mazda para el arte y la ciencia, y a Colfuturo – Colciencias, gracias a los cuales pude realizar mis estudios de posgrado.

Finalmente, a todos mis compañeros de doctorado, Giovanni, Ariel, Miriam, Claudia y todos aquellos que me ayudaron de alguna manera para sacar adelante mi doctorado.

RESUMEN

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE Cu Y ALGUNAS DE SUS ALEACIONES DEPOSITADOS POR MEDIO DE SPUTTERING CON MAGNETRÓN DESBALANCEADO

En esta investigación se desarrollaron tres tipos de películas delgadas: Cu – Al, Cu – Al – N y multicapas de Cu – Al – N, donde cada capa se depositó bajo las mismas condiciones. Las películas se depositaron por medio de co-sputtering o pulverización catódica con magnetrón desbalanceado sobre sustratos de bronce fosforado. Se utilizaron dos blancos: el de cobre se conectó a una fuente RF y el de aluminio a una fuente DC pulsada. En este último, se varió la potencia en cuatro valores distintos con el objetivo de modificar el contenido de aluminio en los recubrimientos. Para el crecimiento de las películas Cu – Al – N y multicapas, se utilizó una atmósfera de Ar – N₂, mientras que para las de Cu – Al se usó solo argón. Se evaluó la influencia de las condiciones de crecimiento, es decir, potencia de la fuente DC, atmósfera de trabajo y método de crecimiento (monocapa o multicapa) sobre la morfología, estructura, composición química, propiedades mecánicas, eléctricas, electroquímicas y tribológicas de los recubrimientos. La morfología y composición elemental se analizaron por medio de EDS – SEM, la estructura con difracción de rayos X y TEM, y XPS para identificar los enlaces entre elementos. Las propiedades tribológicas se evaluaron utilizando el método de *ball on disk*, las propiedades mecánicas con nanoindentación y con la técnica de las cuatro puntas o de Van der Pauw se analizó la resistividad de los recubrimientos. Finalmente, para la caracterización electroquímica se usaron las técnicas de polarización potenciodinámica y EIS. Las películas mostraron una morfología nodular, con un tamaño de grano que varía con la potencia de la fuente DC pulsada y el método de crecimiento. Las multicapas fueron las de menor tamaño de grano. La mayor dureza se presentó en las películas delgadas Cu – Al, al igual que la menor resistividad eléctrica, seguidas de los recubrimientos tipos Cu – Al – N. El mejor comportamiento electroquímico lo presentaron en general las multicapas, pero esto depende de las condiciones de deposición.

Palabras clave: sputtering, recubrimientos nanoestructurados, multicapas, corrosión, desgaste.

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF COATINGS OF Cu AND SOME OF ITS ALLOYS DEPOSITED BY UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING

In this research work three types of thin films were developed: Cu – Al, Cu – Al – N and multilayers of Cu – Al – N, in which each layer was deposited under the same conditions. The films were deposited by means of unbalanced magnetron cosputtering on substrates of phosphor bronze. Two targets were used: the copper target was connected to a RF source and the aluminum one to a DC pulsed source. In the last one, the power in four different values was varied in order to vary the content of aluminum in the coating. In the Cu – Al - N thin films and multilayers, an atmosphere of Ar – N₂ was used, while for the Cu – Al ones, it only used argon. The influence of growing conditions was assessed, that is to say, DC power source, atmosphere of work and growing method (monolayer or multilayer), about the morphology, structure, chemical composition, mechanical properties, electrical, electrochemical and tribological of the coatings. The morphology and elemental composition was analyzed by means of EDS – SEM, the structure with X ray diffraction and TEM, and XPS in order to identify the bonds between elements. The tribological properties were assessed using the ball on disk method, the mechanical properties by nanoindentation, and the resistivity of coatings was analyzed with the four point probe or Van der Pauw technique. Finally, for the electrochemical characterization, the potentiodynamic polarization and EIS techniques were used. The morphology of the coatings turned out to be nodular, so that the size of the grain varies with the DC pulsed power source and the growing method. The multilayers had the smaller grain size. The highest hardness was presented in the Cu – Al thin films, as well as the lowest electrical resistivity, followed by the Cu – Al – N coatings. The best electrochemical behavior were presented by the multilayers in general, but this depends on the deposition conditions.

Key words: sputtering, nanostructured coatings, multilayers, corrosion, wear.

Contenido

RESUMEN	IX
ABSTRACT	X
INTRODUCCIÓN	13
OBJETIVOS	15
Objetivo General	15
Objetivos Específicos	15
1 MARCO TEÓRICO	17
1.1 COBRE	17
1.1.1 COBRE Y SUS PROPIEDADES	17
1.1.2 ALEACIONES Y APLICACIONES	18
1.1.3 PELÍCULAS DELGADAS DE COBRE	20
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
2.1 Equipos y desarrollo experimental	29
2.1.1 Preparación de los sustratos	29
2.1.2 Preparación de la cámara de sputtering y limpieza de los blancos	29
2.1.3 Obtención de los parámetros de depósito de las películas delgadas tipo Cu – Al	30
2.1.4 Deposición de las películas delgadas	30
2.1.5 Caracterización estructural y morfológica	30
2.1.6 Caracterización de composición	31
2.1.7 Caracterización mecánica y tribológica de las películas delgadas	31
2.1.8 Caracterización eléctrica	31
2.1.9 Caracterización electroquímica	31
2.2 Diseño experimental	32
3 RESULTADOS Y CARACTERIZACIÓN	34
3.1 OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN	34
3.2 PELÍCULAS DE <i>Cu – Al</i>	37

3.2.1	CARACTERIZACIÓN MORFOLOGICA, ESTRUCTURAL Y DE COMPOSICIÓN QUÍMICA	37
3.2.2	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y TRIBOLÓGICA	51
3.2.3	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	69
3.2.4	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	72
3.3	PELÍCULAS DE $Cu - Al - N$	93
3.3.1	CARACTERIZACIÓN MORFOLOGICA, ESTRUCTURAL Y DE COMPOSICIÓN QUÍMICA	93
3.3.2	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y TRIBOLÓGICA.....	112
3.3.3	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....	130
3.3.4	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	134
3.4	MULTICAPAS DE $Cu - Al - N$	151
3.4.1	CARACTERIZACIÓN MORFOLOGICA, ESTRUCTURAL Y DE COMPOSICIÓN QUÍMICA	151
3.4.2	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y TRIBOLÓGICA.....	168
3.4.3	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....	182
3.4.4	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	184
4	CONCLUSIONES.....	194
5	REFERENCIAS	196

INTRODUCCIÓN

El estudio de los materiales ha permitido resaltar, modificar y optimizar sus propiedades y características, lo que ha contribuido al avance de la ciencia y la tecnología, que entre otras cosas se ve reflejado en mejoras de varios aspectos de la vida cotidiana así como en el desarrollo de computadoras con una gran capacidad de procesamiento, entre otros. Los materiales son muy valiosos tanto a nivel teórico como experimental, de modo que su investigación a varias escalas, como son la nanométrica y la micrométrica, dan lugar al descubrimiento de nuevas propiedades o a su mejora, lo que lleva a ampliar aún más su gama de aplicaciones. Se encontró que el comportamiento de los materiales cuando tienen alguna de sus dimensiones del orden de los nanómetros depende del tamaño, esto es lo que se conoce como *size effects* o efectos de tamaño, por lo tanto es de gran relevancia entender y estudiar las relaciones de las propiedades y fenómenos físicos con las dimensiones de un material. En este sentido, las películas delgadas nanoestructuradas son fundamentales tanto para el desarrollo de nuevas tecnologías como para el campo de la investigación científica, ya que los materiales en esta forma pueden poseer propiedades únicas debido a efectos de tamaño y de interfase. Estas películas pueden encontrar aplicaciones en campos como la electrónica, óptica, dispositivos magnéticos, protección, catálisis, almacenamiento de datos y sensores.

Por su parte, el cobre es un material con un amplio rango de aplicaciones que van desde lo doméstico hasta el campo industrial y de alta tecnología, debido a propiedades como su ductilidad, maleabilidad, conductividad eléctrica y térmica. Cuando se alea con otros materiales, puede adquirir nuevas características o mejorarlas, logrando obtener, por ejemplo, una excelente resistencia al desgaste o una buena resistencia mecánica. De este modo, por ser un material de gran importancia en muchos campos de aplicación y por la continua necesidad de mejorar sus propiedades, el estudio del cobre en forma de película delgada nanoestructurada es vital.

En este trabajo, se estudiaron las propiedades mecánicas (dureza y módulo de Young), tribológicas, eléctricas y electroquímicas de películas delgadas nanoestructuradas de cobre aleado con aluminio y nitrógeno depositado por medio de cosputtering con magnetron desbalanceado. Se trabajaron tres tipos de películas delgadas: Cu – Al, Cu – Al – N y multicapas de Cu – Al – N, variando la potencia de la fuente conectada al blanco de aluminio.

De este modo, para cada tipo de recubrimiento, se tienen cuatro porcentajes de aluminio, por ejemplo, películas Cu – 2%Al, Cu – 4%Al, Cu – 6%Al y Cu – 10%Al. Se relacionaron las propiedades medidas con la morfología, estructura y composición, que a su vez dependen de la potencia utilizada durante el crecimiento y de la película analizada. Se encontró efectivamente que las propiedades varían tanto dentro de cada grupo de recubrimiento, como entre los tipos de recubrimientos.

Este documento se ha organizado en cinco capítulos. En el primer capítulo se presenta una breve descripción de las propiedades del cobre, de sus aleaciones y de sus aplicaciones, así como un estado del arte de estudios recientes de películas delgadas de cobre. El segundo capítulo resume el procedimiento experimental, desde la preparación de los sustratos y del equipo de depósito hasta la caracterización de los recubrimientos y su respectivo análisis. En el tercer capítulo se describen los resultados de la caracterización de los diferentes tipos de recubrimientos así como el análisis y discusión de estos. Este capítulo se divide en cuatro secciones. En la primera sección se indica el procedimiento para la obtención de los parámetros de depósito. Las siguientes secciones muestran y analizan los resultados para los recubrimientos Cu – Al, Cu – Al – N y multicapas, en ese orden. Las conclusiones se presentan en el capítulo cuatro y, finalmente, las referencias en el capítulo 5.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar las condiciones de fabricación de recubrimientos de Cu – N, Cu – Al y Cu – Al – N usando un sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado (UBM, pos sus siglas en inglés) y estudiar sus propiedades mecánicas, eléctricas, anticorrosivas y tribológicas.

Objetivos Específicos

- Establecer las condiciones de depósito por sputtering con magnetrón desbalanceado de recubrimientos de Cu – N, Cu – Al y Cu – Al – N.
- Determinar la composición química y caracterizar morfológica y estructuralmente los recubrimientos producidos.
- Correlacionar el efecto de la estructura y composición química sobre la resistencia a la corrosión y al desgaste en los recubrimientos producidos.
- Determinar la influencia de la estructura y composición química en las propiedades mecánicas y eléctricas de los recubrimientos depositados.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 COBRE

1.1.1 COBRE Y SUS PROPIEDADES

El cobre es un metal que se obtiene a partir de minerales, es el más útil de los metales y probablemente uno de los primeros en ser utilizados por los humanos, por lo que se puede decir que ha tenido un efecto profundo en el progreso de la civilización y que aún continúa jugando un rol trascendental en el varios aspectos de la sociedad actual. Incluso es esencial en el desarrollo de todas las formas de vida, porque es uno de los oligoelementos esenciales para la vida sana de muchas plantas y animales. Las propiedades físicas y químicas del cobre lo convierten en un material con una amplia gama de aplicaciones que van desde lo doméstico e industrial hasta aplicaciones tecnológicas. Es abundante debido a que es fácil de separar de sus minerales y con frecuencia es un subproducto de la plata, el oro, el níquel y otras minerías. El cobre tiene una estructura cristalina FCC (CCC ó cúbica centrada en las caras), es un material dúctil, resistente a la corrosión, maleable y un excelente conductor eléctrico y térmico, de hecho es el mejor conductor de electricidad junto a la plata, ya que tiene una conductividad equivalente a un 97% de la plata. El estado de oxidación más común para el cobre es el conocido como cobre(II) ó Cu^{2+} (cúprico) y luego está el Cu^+ (cobre(I)) llamado cuproso. Sin embargo, por el número de compuestos formados, el cobre (II) es por mucho el estado de oxidación más estable tanto en solución como en estado sólido [1]. La estabilidad en soluciones acuosas dependen fuertemente de la naturaleza de los ligandos presentes [1]. Este material también presenta una débil afinidad con el oxígeno, por lo que no se corroe rápidamente cuando se expone al aire, y esta débil afinidad resulta ser una ventaja en los procesos de recuperación del metal por medio de métodos como lixiviación ácida, ya que las impurezas tienden a oxidarse más fácilmente.

El cobre puro se usa ampliamente para cables y alambres, contactos eléctricos y, en general, aplicaciones que impliquen una buena conductividad eléctrica. Cuando se alea con otros metales, puede adquirir nuevas características como una mayor resistencia mecánica, lo que permite ampliar aún más su vasta cantidad de aplicaciones. Así el cobre se puede usar para la conducción de calor y electricidad, para las comunicaciones, equipos eléctricos en

general, el transporte de agua y gas, para proteger plantas y cultivos, como suplemento alimenticio o como micronutriente, para el arte, etc. [2].

1.1.2 ALEACIONES Y APLICACIONES

Cuando se habla de cobre se hace referencia a materiales que son esencialmente 99,30 % o más de cobre, siendo el balance otros elementos que son residuos de la manufactura [3] [4]. Entre estos, se encuentra el cobre libre de oxígeno, cobre libre de oxígeno con plata, cobre que contienen oxígeno, cobre electrolítico resistente, entre otros [3]. El grado de pureza más alta se tiene para los cobres electrónicos libres de oxígeno, que tienen una pureza del 99,99% [3] y son los usados en electrónica. El otro grado principal de los cobres es el ingenieril, con una pureza de 99,90% [5]. El grado ingenieril es usado comúnmente para tuberías en entornos marinos. Por tanto, los cobres tienen un alto grado de pureza y una estructura monofásica, por lo que son maleables y dúctiles, con una conductividad térmica que es el doble que la del aluminio y tres veces mayor que la del acero inoxidable, por lo que su uso es esencial en aplicaciones que requieren una alta conductividad térmica. Debido a que retienen la estructura cúbica centrada en las caras característica del cobre, sus propiedades físicas son similares, de modo que la idea de alearlo es modificar o mejorar algunas propiedades como las mecánicas, mientras se retiene una suficiente conductividad eléctrica [6].

Las aleaciones de cobre son metales que tienen un contenido de Cu por debajo del 94%, pero no menor al 50%, sin tener otro elemento especificado en exceso del contenido de cobre. Actualmente, el cobre y sus aleaciones siguen estando dentro de los principales grupos de metales comerciales, que junto con el acero y el aluminio son los de mayor producción y consumo. Se usan ampliamente debido a su buena conductividad eléctrica y térmica, por su excelente resistencia a la corrosión, fácil fabricación y buena resistencia mecánica y a la fatiga [6] [7] [5]. El cobre se mezcla bien con muchos elementos, por lo que se pueden encontrar cientos de diferentes aleaciones, de las cuales varias son de importancia tecnológica [7]. Además, al alearse con otros elementos, sus propiedades tanto de resistencia a la corrosión como mecánicas pueden mejorarse. Los cobres y ciertos bronces, latones y cuproníquel se usan ampliamente para radiadores de automóviles, intercambiadores de calor, sistemas de calentamiento caseros, paneles solares y otras aplicaciones que requieran una rápida conducción de calor a través o a lo largo de una sección metálica [6]. Como se mencionó, tanto los cobres como algunas de sus aleaciones presentan un buen comportamiento corrosivo en atmósferas marinas y agua de mar con flujos moderados, gracias a esta buena resistencia a la corrosión, los cobres, latones, algunos bronces y cuproníqueles se usan para tuberías, válvulas y accesorios en sistemas que transportan agua potable, agua de proceso u otros fluidos acuosos, igualmente son

adecuados para servicio marino [6] [5]. Sin embargo, a pesar de que las aleaciones de cobre tienen una buena resistencia a la corrosión en agua de mar, estos se corroen bajo condiciones específicas como flujos rápidos o bajo la exposición a algunos contaminantes existentes en el agua, y también cuando no se cumplen los requisitos de una composición química adecuada [8].

Los elementos aleantes más comunes para el cobre son el aluminio, el níquel, el silicio, el estaño y el zinc. Igualmente, se agregan pequeñas cantidades de otros elementos y metales para mejorar cierta característica de alguna aleación [6]. Los principales grupos de cobre y sus aleaciones son las siguientes [6]:

- Cobre, con mínimo 99,3 % Cu.
- Aleaciones con alto contenido de cobre y hasta un 5% de otros elementos.
- Latones que son aleaciones de cobre – zinc con un contenido de hasta 40% Zn.
- Bronces fosforados que son aleaciones cobre – estaño, con un contenido de hasta un 10% de Sn y 0,2% P.
- Bronces de aluminio o aleaciones cobre – aluminio que tienen un contenido de hasta un 10% de Al.
- Bronces de silicio o aleaciones cobre – silicio con un contenido de hasta 3% de Si.
- Aleaciones cobre – zinc – níquel (con un contenido de hasta 27% Zn y 18% Ni).
- Aleaciones especiales que son las que contienen elementos aleantes para mejorar una propiedad específica.

El latón posee una resistencia a la tracción, dureza y resistencia al desgaste razonablemente altas, pero la adición de zinc disminuye la resistencia a la corrosión y conductividad eléctrica de aleaciones, comparadas con el cobre puro. El bronce fosforado es una aleación que tiene una gran resiliencia, resistencia a la fatiga, dureza y resistencia a la corrosión superior que posibilita su uso como resortes y diafragmas, entre sus muchas otras aplicaciones. El bronce y latones de aluminio son aleaciones resistentes a la corrosión, con una buena resistencia mecánica, dureza y resistencia al desgaste.

En esta clasificación de las aleaciones, los principales grupos que son adecuados para el servicio en ambientes marinos son los cobs, cuproníqueles, bronce, latones y aleaciones cobre – berilio, dentro de los cuales los cuproníqueles y los bronce de aluminio son los más preferidos, aunque las otras aleaciones son usadas en estos ambientes y tienen sus ventajas específicas. Las aplicaciones típicas para entornos marinos incluyen intercambiadores de calor, condensadores, tuberías de agua de mar, tuberías hidráulicas, componentes de bombas y válvulas, rodamientos, sujetadores, accesorios marinos, hélices, ejes, revestimientos marinos [5].

Los tipos de corrosión a los cuales las aleaciones de cobre son usualmente susceptibles son [8] [6]:

- Corrosión selectiva, por ejemplo, el descincado, desniquelado y desaluminización.
- Corrosión bajo tensión y fracturas por corrosión
- Ataque de impacto.
- Corrosión – erosión y erosión por cavitación
- Corrosión galvánica que se da cuando se entra en contacto con una aleación más noble.
- Corrosión localizada o por picaduras.

Los latones son los más susceptibles a la corrosión selectiva y al agrietamiento generado por la corrosión bajo tensión, por lo que la composición tiene un rol importante en prevenir o disminuir estos procesos. Por ejemplo, para disminuir el descincado se adiciona arsénico o estaño. Pero la adición de arsénico y de fósforo debe ser limitada porque se puede incrementar la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión bajo tensión. Igualmente, los daños por corrosión como ataque de impacto, erosión por corrosión y erosión por cavitación, tienen consecuencias serias generadas en las aleaciones de cobre, debida altos flujos en agua de mar. Los cuproníqueles tienen una mejor resistencia a la corrosión que los latones y no son susceptibles a la corrosión por tensión. Similarmente, la corrosión selectiva y la corrosión galvánica, siempre que no se entre en contacto con aleaciones de titanio no generan daños graves, al contrario de lo que sucede con los latones. Sin embargo, al mostrar una mejor pasivación en agua de mar, pueden sufrir una mayor corrosión por picaduras [8]. Cada tipo de aleación tiende a mejorar alguna propiedad, ya sea mecánica o electroquímica, pero bajo ciertas condiciones y afectando otras propiedades.

1.1.3 PELÍCULAS DELGADAS DE COBRE

Debido a su baja resistividad eléctrica, alta conductividad térmica, alta resistencia a la electromigración y buenas propiedades químicas y termodinámicas, el cobre es usado ampliamente en el área de la electrónica, por ejemplo en conexiones en circuitos integrados. Además, el rápido crecimiento de los dispositivos electrónicos, que fomenta el desarrollo de estructuras más pequeñas, más densamente empaquetadas y de mayor complejidad, ha exaltado el estudio, a escalas micro y nanométricas, de materiales metálicos. Es por esto que el estudio y optimización de las propiedades de películas delgadas nanocristalinas de cobre, así como de su cristalinidad y microestructura, es fundamental [9].

Por otro lado, el desarrollo de la industria de los circuitos integrados está determinado en gran medida por las propiedades mecánicas de los materiales y estructuras a escalas muy pequeñas. Un ejemplo son los sistemas microelectromecánicos (MEMS), cuyo objetivo es

integrar muchos tipos de dispositivos miniatura en un único chip. En varias de sus aplicaciones industriales están sujetos a un gran número de ciclos de fatiga durante su tiempo de vida de servicio, por lo que la fatiga es un factor limitante en lo que se refiere a los niveles de estrés permisibles y la vida útil [10].

Como la conductividad eléctrica es una propiedad importante para la aplicación de películas delgadas de cobre en el área de la electrónica, su amplia gama de aplicaciones industriales hace importante el estudio de otras propiedades [11]. Por ejemplo, la necesidad, a nivel industrial, de cobre con una alta dureza/ductilidad, ha llevado a la investigación del cobre nanocrystalino y del efecto del tamaño de cristalito sobre sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión [12].

La nanoestructura de las películas delgadas es fundamental en la determinación de las propiedades. Debido a efectos cuánticos de tamaño, las propiedades tanto físicas como químicas de las películas pueden ser muy diferentes a las de sus sistemas a granel. Esto se da, por ejemplo, en las propiedades mecánicas de las películas de cobre. A escala nano y micro, se inhibe el movimiento de dislocaciones, debido a que el tamaño de grano de las películas delgadas de cobre es pequeño [10]. Esto resulta en una disminución en la ductilidad y un incremento en el límite de fluencia. Igualmente, cuando se reduce el espesor o tamaño de grano de las películas, se aumenta la vida de fatiga bajo una deformación constante aplicada.

Lee et al. [13], encontraron que películas delgadas de cobre, con un espesor entre 35 μm y 15 μm , tienen un módulo elástico (92 y 72 GPa, respectivamente) mucho menor que el del cobre a granel (120 – 130 GPa). De acuerdo con Jakob Schiøtz Y Karsten W. Jacobsen [14], el límite de fluencia, la tensión de fluencia y la dureza de los metales y aleaciones por lo general incrementan cuando el tamaño de grano del material se reduce. Un menor tamaño de grano resulta en un mayor límite elástico, es decir, cumple con la relación de Hall – Petch. Según esta relación, el límite elástico se relaciona con el diámetro de grano, d [13]: $\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$, donde σ_0 y k son constantes.

Esta relación es válida desde la escala macro hasta la micro/nano. Por otro lado, la relación Hall – Petch inversa, es decir, menor tamaño de grano produce menores límites elásticos, se mantiene para materiales de unos cuantos nanómetros de espesor. Para un mismo material y espesor, el rango de coeficientes Hall – Petch reportados (k , σ_0) es muy amplio. Esto se debe a la formación de fronteras de maclas, que pueden incrementar el límite elástico de láminas de cobre. Es también posible que la estructura de crecimiento pueda tener alguna influencia sobre esta inconsistencia en los coeficientes de Hall – Petch [13]. Por otro lado, de acuerdo con Shiotz et al. [14] la dureza se mantiene cuando se llega a un tamaño de grano pequeño (nanométrico) e incluso, disminuye en algunos casos. Sin embargo, esta situación requiere más estudio.

En vista de que las películas delgadas de cobre tienen un gran rango de aplicaciones, el estudio de sus propiedades sigue siendo de interés científico y tecnológico. En el trabajo de Jakob Schiøtz Y Karsten W. Jacobsen [14] se simuló, por medio de simulaciones de dinámica molecular, la deformación plástica de cobre nanocristalino. Las simulaciones se realizaron con técnicas estándar de dinámica molecular, con las interacciones atómicas en el cobre tratadas por una teoría de potencial efectivo medio. Después de ajustar la estructura nanocristalina, se procedió a deformar uniaxialmente el material, de modo que durante la elongación se calculó la tensión y se obtuvieron las curvas estrés – deformación para varios tamaños de grano. En los sistemas con el tamaño de grano más pequeño, el deslizamiento en la frontera de grano se establece gradualmente a medida que se acumula la tensión, pero solo se observa una actividad de dislocación muy limitada en los granos. En los sistemas de granos más gruesos, el deslizamiento de fronteras de grano es menos importante y numerosas dislocaciones son nucleadas a una deformación de 2,5 a 3%.

Después de alrededor de 6 a 7% de deformación, se obtuvo una situación como de estado estable, donde la tensión es casi independiente de la deformación. Pero esta tensión de fluencia depende altamente del tamaño de grano. De modo que, con tamaños de grano por debajo de alrededor de los 10 nm, la tensión incrementa drásticamente con el tamaño de grano. Para granos mayores de 15 nm, la tensión de fluencia disminuye nuevamente. La deformación se localiza en las fronteras de grano cuando estos son pequeños, lo que indica que el principal mecanismo de deformación que opera es el de deslizamiento de fronteras de grano. Para tamaños mayores, la deformación se mantiene principalmente en el interior de los granos, aunque alguna deformación se ve todavía en las fronteras. Esto indica que la deformación ha ocurrido principalmente a través del movimiento de dislocaciones a través de los granos. Un cambio en el mecanismo de deformación ha ocurrido, pero esta transición no es marcada. En el caso de granos grandes, en el régimen de fluencia una gran variedad de procesos de dislocaciones se observaron. A lo largo de toda la simulación, nuevas dislocaciones fueron generadas en los límites de grano, se deslizan a través de los granos, y son absorbidos en otras fronteras. Las principales fuentes de nuevas dislocaciones son los límites de grano para esos tamaños. Las dislocaciones algunas veces intersectan o quedan atrapadas por fallas de apilamiento. Sin embargo, las interacciones no conducen a enredo de dislocación pero sí a una inmovilización más permanente de las dislocaciones. Esto está en concordancia con las curvas de esfuerzo – deformación, que no exhiben endurecimiento, es decir, la tensión de fluencia no incrementa con la deformación. Esto contribuye a la baja ductilidad a la tracción de los metales nanocristalinos. Algo muy notable en las simulaciones es la formación de apilamiento de dislocaciones: una serie de dislocaciones siendo empujadas hacia una frontera de grano por la tensión. Un apilamiento consiste en múltiples dislocaciones en fila sobre el mismo plano de deslizamiento, presionado hacia una frontera de grano por la tensión aplicada, pero mantenidas aparte por su repulsión mutua. A medida

que llegan nuevas dislocaciones en la parte posterior del apilamiento, su campo de tensión ayuda a presionar las dislocaciones más frontales hacia el límite del grano. La presencia de apilamientos arriba del máximo de dureza, da alguna credibilidad a la sugerencia inicial de que el efecto Hall – Petch está siendo causado principalmente por apilamientos: para granos pequeños, la extensión de un apilamiento es limitado y, por lo tanto, se reduce la acumulación local de estrés. Una mayor tensión aplicada se requeriría antes de que ocurra la fluencia plástica. Valores estimados para el tamaño de grano, donde se da el rompimiento del efecto Hall – Petch, están en el rango de 11 – 50 nm para el cobre, en concordancia con el rango de 10 – 15 nm encontrado para el máximo de dureza en las simulaciones.

En el trabajo de Edilson M. Pinto et al. [11], se estudiaron las propiedades electroquímicas de películas delgadas de cobre – nitrógeno, que se depositaron a diferentes presiones parciales de N_2 y Ar, por medio de magnetrón sputtering. Se usó una solución acuosa de 0,5 M NaCl como electrolito. Se relacionaron las corrientes de corrosión con el tamaño de grano y los defectos estructurales sobre las fronteras de grano. El objetivo fue depositar películas de cobre con un contenido de nitrógeno, pero sin permitir la formación de compuestos Cu – N. De esto se concluyó que la presencia de nitrógeno produce recubrimientos con buenas propiedades mecánicas y electroquímicas debido a la minimización del tamaño de grano, y a defectos estructurales en las fronteras. Igualmente, tanto la morfología como el tamaño de grano interfieren con el proceso de oxidación del cobre, y con la formación del producto de corrosión CuCl. Por otro lado, un menor tamaño de grano genera mayor densidad de corriente de corrosión, lo que se explica por el incremento del área superficial electroactiva debido al mayor número de granos por unidad de área.

En el trabajo de Zhang et al. [15] se estudiaron las propiedades de tracción y de fatiga cíclica de cuatro clases de películas de cobre usadas en placas de circuito laminadas: cobre laminado, cobre electrolítico, cobre chapado en corriente continua y cobre chapado en pulsos. Se encontró que todas las películas de cobre muestran un endurecimiento por deformación, así como elongaciones menores que el cobre a granel y un menor módulo de Young. Se encontró que las películas con una mayor tensión de fluencia tienen una mayor tensión de rotura, lo que sugiere que esta última también está relacionada con el tamaño de grano. La mayor tensión de fluencia se presentó en el cobre electrolítico, y la menor en el cobre laminado. El cobre chapado en pulso mostró la elongación más grande, y el material con la mayor resistencia al agrietamiento fue el cobre chapado. Sin embargo, no hubo mayor diferencia entre las resistencias de las otras películas de cobre.

Hu et al. [10] estudiaron las propiedades de fatiga cíclica de recubrimientos de cobre separados del sustrato, que fueron depositados usando la técnica de sputtering, con varios espesores. El experimento se hizo de forma que se mantuvo constante el estrés dentro de la película y se midió el número de ciclos para generar la falla. Se obtuvo la dependencia con la tasa de fluencia cíclica, y se observó un cambio en el mecanismo de falla. De esta

forma, se estudió el comportamiento de fatiga de las películas de cobre de diferentes espesores, y tamaño de grano pequeño (<65 nm). A medida que las películas eran más delgadas, necesitaron ya sea una mayor tensión media, o un mayor número de ciclos para que estas fallen. Hubo una disminución en el flujo plástico cíclico cuando incrementa la tensión media, y una tendencia a disminuir la plasticidad con un incremento en la carga media. En conclusión, los resultados de este trabajo mostraron que la escala de longitud tiene un efecto relevante sobre la vida de fatiga y la elongación por fatiga cíclica.

Además de esto, en otros trabajos ya se había demostrado que las películas de cobre con espesores menores a 1 micrómetro no presentan extrusiones, y que las grietas se inician en las fronteras y defectos. Por lo tanto, el espesor de las películas y el tamaño de grano tienen un papel importante en el incremento de la vida de fatiga. A diferencia de los materiales a granel, en las películas delgadas con espesores por debajo de $1\mu\text{m}$ no se forman venas, deslizamientos o celdas de dislocación durante un proceso de fatiga, es más, por debajo de los 200 nm hay una fuerte disminución en la extrusión. Esto indica que se dificulta la acumulación local de deformación plástica cíclica, cuando el espesor disminuye. El mecanismo que gobierna la influencia de la escala de longitud en la vida de fatiga, es el mismo que gobierna la influencia de la escala sobre la resistencia de las películas. Este mecanismo restringe la nucleación y movimiento de las dislocaciones, debido a las dimensiones pequeñas. Una disminución en el espesor y en el tamaño de grano inhibe la acumulación localizada de deformación plástica dentro de los granos, lo que genera la formación de grietas en las fronteras de maclas y de granos durante la fatiga. Es por esto que hay un incremento en la vida de fatiga. Igualmente, se observó que el mecanismo de falla pasó de formación de grietas a una plasticidad extendida, seguida de una disminución en la carga media o su amplitud.

Huan Ma et al. [16] estudiaron la microestructura, las propiedades mecánicas, y la estabilidad estructural de películas delgadas de cobre depositadas con la técnica de deposición asistida por haz de iones, y con sputtering. Los autores encontraron que las películas difieren en la textura: las depositadas por sputtering mostraron una textura débil, y las otras una textura (1 1 1). En general, se encontró que la microestructura es estable después del recocido para las muestras depositadas por IBAD (*Ion beam-assisted deposition*), específicamente por encima de un umbral de energía del haz de 0,2 keV. De modo que el tamaño de grano, la textura y los granos columnares se mantuvieron básicamente invariantes. Pero las muestras depositadas por sputtering sí tienen cambios bruscos, como un fuerte crecimiento del tamaño de grano. Al analizar el comportamiento de la resistividad de las películas con la energía del haz usada durante su crecimiento, y comparando el valor experimental con el teórico, se obtiene la densidad de sus defectos puntuales. Con esto se logró deducir que una diferencia relevante entre los dos tipos de técnicas, es que los recubrimientos resultan ser más densos con sputtering, es decir, están

virtualmente libre de defectos puntuales como vacancias. Además, con el recocido hay una disminución de estos defectos, lo que se evidencia con una disminución en la resistividad. La dureza de las películas IBAD incrementa con la energía de haz, y disminuye con el recocido, por lo que llega a ser incluso 1,4 GPa mayor que en las películas depositadas por sputtering. Esta mayor dureza la atribuyen tanto a la formación de nanomaclas, como a los defectos formados por la interacción con el haz de iones durante el crecimiento.

M. R. Rashidian Vaziri y F. Hajiesmaeilbaigi [17] sintetizaron películas delgadas de cobre usando la técnica de deposición por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés). Los autores analizaron sus propiedades estructurales y ópticas, y llegaron a las siguientes conclusiones. Con el aumento del tiempo de deposición, la morfología pasó de nanopartículas de un tamaño de unas decenas de nanómetros a islas separadas, alguna de ellas elongadas. Esto es evidencia de la coalescencia de nanopartículas más pequeñas hasta que finalmente se forma una estructura percolada por la agregación de pequeñas nanopartículas. Se encontró que, a mayor tiempo de deposición, mayor cubrimiento superficial, es decir, una topología más uniforme. Los resultados mostraron un corrimiento hacia el azul del pico de absorción de plasmon, al igual que la reducción de su ancho. Esto significa que al incrementar el tiempo de deposición y, por lo tanto, la fracción de volumen de nanopartículas de cobre, hay un corrimiento hacia el azul de la longitud de onda del plasmon y un angostamiento del ancho de la línea. Este comportamiento se atribuye a la posibilidad de formación de fases metaestables que se dan por el impacto de partículas energéticas sobre la superficie de la película en alto vacío y a una menor distancia sustrato – blanco.

En el trabajo de Zhang et al. [18], por medio de magnetron sputtering, se prepararon películas delgadas de cobre nanoestructurado con diferentes porcentajes de aluminio: 0, 1, 5 y 10 %at. El objetivo fue investigar el efecto de disminuir la energía de falla de apilamiento, por medio de la aleación con aluminio, sobre las propiedades microestructurales y mecánicas de las películas. Se encontró que la adición de aluminio promueve el crecimiento con textura (1 1 1), al suprimir la orientación (1 0 0). Esto indica que el crecimiento de los granos es más controlado por la energía superficial e interfacial. Los átomos de Al en la red de cobre cambiarán la diferencia relativa de energía superficial entre las orientaciones (1 1 1), (1 1 0) y (1 0 0). Otro efecto de la adición de aluminio, aparte de la reducción de la energía de falla de apilamiento, fue el refinamiento de los granos, debido a que los átomos de Al soluto tienen la capacidad de arrastrar o fijar los límites del grano y, por lo tanto, obstaculizar el crecimiento del grano durante la deposición. La reducción de la energía de falla de apilamiento (*SFE*, por sus siglas en inglés) lleva a la disminución del espaciamiento entre nanomaclas, y a un incremento en el porcentaje de granos que contienen nanomaclas. Igualmente, se encontró una mayor dureza con la adición de aluminio: entre mayor es el contenido de aluminio, mayor es la dureza. Esto se relaciona con lo ya mencionado sobre su microestructura. La mayor dureza se obtuvo para 10%at. Al, que fue

de 6,2 GPa. Con respecto a la ductilidad, a diferencia de lo ocurrido en cobre con nanomaclas, en las que hay una mejora tanto en la ductilidad como en la resistencia, en las muestras con aluminio con una mayor cantidad de estos defectos (nanomaclas), menor es la ductilidad. De igual manera, la ductilidad es menor que en películas delgadas de cobre puro. Esto se explica con el carácter de la textura, ya que se espera que los granos con orientación (1 0 0) tengan un menor límite elástico que los granos (1 1 1), porque los primeros cederán antes que los últimos.

B. Giroire et al. [9] compararon películas delgadas de cobre depositadas por dos métodos distintos: RF magnetron sputtering y SFCD (*supercritical fluid chemical deposition*). El sustrato usado fue AlN. Independientemente de la técnica utilizada, se observaron las mismas orientaciones en los patrones XRD, siendo (1 1 1) la preferencial. Todas las películas mostraron un tamaño de cristalito nanométrico, pero se obtuvo una mayor cristalinidad en las muestras crecidas por SFCD. Además, la cristalinidad se mejora con un recocido de las muestras, lo que a su vez puede llevar a una menor resistividad eléctrica sin cambios significantes de la microestructura para las muestras SFCD.

La resistividad incrementa debido a varios fenómenos, por ejemplo, dispersión por defectos como vacancias, dislocaciones o fronteras de grano, y por dispersión no especular desde la superficie, desde la interfase inferior y desde las interfaces que componen las “paredes” o “bordes” de las películas. También, el camino libre medio se reduce, lo que se traduce en un incremento en la resistividad. En el caso de recubrimientos policristalinos, el tamaño del cristalito juega un papel importante, ya que la concentración de defectos es proporcional al número de fronteras de cristalitos, y a los defectos asociados con cada frontera de cristalito que actúan como trampas. Cuando el espesor de la película disminuye, también lo hace el tamaño de cristalito y la movilidad de los portadores de carga. En el caso de películas delgadas de cobre, se ha mostrado que su resistividad es inversamente proporcional al espesor de las películas hasta unos 250 nm, después del cual permanece constante.

En el trabajo de Lee et al. [13], se estudiaron las propiedades mecánicas de láminas de cobre galvanizado a varias temperaturas, con espesores que van desde los 8 μm hasta los 24 μm y con diferentes estructuras de grano: unas láminas con granos columnares y otras equiaxiales. Los resultados mostraron que no hay una relación definida entre el tamaño de grano y el espesor. En el caso del módulo elástico, las muestras con granos equiaxiales presentaron un mayor valor que las columnares, y este módulo decrece con el incremento de la temperatura, siendo las columnares las más sensibles. Este comportamiento del módulo elástico con la estructura de grano se explica por su variación con la dirección, siendo mayor en la dirección (1 1 1). Por otro lado, el módulo elástico de la estructura columnar (2 2 0) es mayor que la de los equiaxiales (2 0 0). Teóricamente, el módulo elástico efectivo de la estructura columnar es menor que el equiaxial, debido a defectos que pueden reducir fuertemente la resistencia mecánica de una estructura columnar. En resumen, el

módulo elástico de una película de cobre no depende de la estructura de grano, sino que se ve muy afectado por la cantidad o intensidad de la orientación (1 1 1) en la muestra. En lo referente a la resistencia mecánica de las películas delgadas de cobre, el tamaño de grano en la dirección horizontal es el factor que la define. Finalmente, en este trabajo los autores proponen que el límite elástico de las películas de cobre o de otro metal FCC, se puede estimar usando una relación Hall – Petch modificada que incorpora un factor estructural, pero solo a temperatura ambiente.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, se describe resumidamente el procedimiento experimental seguido para la producción y caracterización de las películas delgadas analizadas en esta investigación, las cuales se depositaron por medio de la técnica de “sputtering” con magnetrón desbalanceado. Cabe aclarar que en este documento cuando se haga referencia a la técnica de deposición utilizada se usará su nombre principal en inglés, es así que se hablará de sputtering y no de pulverización catódica. Igualmente, en lo referente a las técnicas de caracterización, se prefiere usar sus siglas en inglés, por ejemplo, cuando se haga referencia a difracción de rayos X se utilizará **XRD** por *X Ray Diffraction*, lo mismo aplica para las demás técnicas utilizadas.

En resumen, los pasos del desarrollo experimental son los que siguen:

1. Corte de las varillas de bronce fosforado con un grosor de $\approx 0,4$ cm para ser usadas como sustrato.
2. Pulir ambos lados de los sustratos a usar con una lija grano 100 hasta que ambos lados queden paralelos. Continuar con el proceso de pulido de solo uno de los lados del sustrato hasta llegar a la lija grano 1500. Este es el lado en donde se depositará la película delgada.
3. Llevar hasta brillo tipo espejo la superficie lijada usando paño y alúmina.
4. Limpieza de los sustratos.
5. Limpieza de la cámara de sputtering en la cual se depositarán los recubrimientos.
6. Limpieza de los blancos en la cámara de sputtering usando un ambiente de argón para cada uno de estos.
7. Obtención de los parámetros de deposición de las películas delgadas de Cu – Al de modo que se aseguren cuatro porcentajes atómicos de aluminio en estas: 2%, 4%, 6% y 10%.
8. Deposición de las películas tipo Cu – Al.
9. Deposición de las películas tipo Cu – Al – N.

10. Deposición de las películas tipo multicapas de Cu – Al – N. Cada capa se deposita bajo las mismas condiciones de modo que las multicapas son de tipo Cu – Al – N/ Cu – Al – N.
11. Caracterización microestructural por medio de XRD.
12. Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido – SEM y caracterización de composición elemental por medio de EDS.
13. Caracterización de composición por medio de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X de las películas “tal como se depositaron”, es decir, de la superficie limpia antes de cualquier ensayo sobre esta (*as deposited*).
14. Caracterización mecánica por medio de *scratch test* para la adherencia y nanoindentación para la dureza.
15. Caracterización tribológica mediante el método “*pin on disk*”.
16. Caracterización eléctrica usando la técnica de las cuatro puntas – FPP
17. Caracterización electroquímica por medio de las técnicas de polarización potenciodinámica (extrapolación Tafel) y espectroscopia de impedancia electroquímica – EIS. Las superficies corroídas se caracterizaron también por medio de XPS.
18. Análisis de resultados y redacción del documento.

2.1 Equipos y desarrollo experimental

2.1.1 Preparación de los sustratos

Las varillas de bronce fosforado fueron cortadas con discos de corte asegurando un espesor de aproximadamente 0,4 cm en cada sustrato. Luego de esto, se pulieron con una lija de grano grueso para emparejar las caras dejándolas paralelas. Posteriormente, la cara seleccionada para ser recubierta se pulió hasta obtener brillo espejo usando cada vez una lija de grano más fino hasta llegar a la #1500 y, finalmente, se usó paño con alúmina. Una vez preparada la superficie a recubrir, se limpiaron con ultrasonido los sustratos antes de cada depósito.

2.1.2 Preparación de la cámara de sputtering y limpieza de los blancos

Una vez preparados los sustratos, se procedió a la limpieza de la cámara de sputtering para cerciorarse de que no haya residuos de otros depósitos o elementos que puedan interferir o quedar como contaminantes. Luego de esto, se continuó con la limpieza de los blancos a usar de modo que se realizó una “descarga” en la cámara de sputtering en una atmósfera de argón para que se descontamine la superficie de estos.

2.1.3 Obtención de los parámetros de depósito de las películas delgadas tipo Cu – Al.

Como el objetivo es usar para todos los tipos de recubrimientos las mismas condiciones de depósito, a excepción de la composición de la atmósfera, se procedió a determinar a qué potencias del blanco de aluminio se logran contenidos de 2%, 4%, 6% y 10 % en las películas Cu – Al usadas como referencia. Luego de esto, se determinó el flujo de nitrógeno adecuado para la obtención de un recubrimiento de nitruro de cobre. Este flujo fue usado para el crecimiento de las películas tipo Cu – Al – N y multicapas.

2.1.4 Deposición de las películas delgadas.

Una vez determinadas las condiciones de crecimiento de las películas delgadas, se procede a su deposición. Primero, se depositaron las películas tipo Cu – Al, seguidas de Cu – Al – N y finalmente las multicapas. En el caso de estas últimas, se procede a interrumpir el depósito entre capa y capa, interponiendo por un tiempo el shutter entre los sustratos y el plasma.



1. Cámara de sputtering
2. Motor rotación sustratos
3. Control de fuentes de potencia
4. Blancos
5. Control bombas de vacío
6. Control Flujo de gases
7. Control temperatura

Figura 2.1.1. Equipo de sputtering usado para el crecimiento de las películas delgadas.

2.1.5 Caracterización estructural y morfológica.

La caracterización estructural se realizó por medio de un difractómetro de rayos-X Panalytical Empeyan. Para la morfología y composición elemental, se usó un microscopio de Barrido de Emisión de Campo JSM7401F, ambos ubicados en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) de la ciudad de Chihuahua - México. Igualmente, se tomaron micrografías usando el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2200FS+CS del CIMAV Chihuahua.

2.1.6 Caracterización de composición

Para la obtención de la composición de las películas delgadas, se realizaron ensayos de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (*XPS*, por sus siglas en inglés) tanto en la superficie limpia de los recubrimientos como después de los ensayos de polarización potenciodinámica. Esto se hizo con el objetivo de identificar la composición de los recubrimientos y de los productos de corrosión. Se usó el equipo XPS Escalab 250Xi (Thermofisher) que utiliza una fuente de rayos X de aluminio monocromado (1486.68 eV, WF: 4.2eV) ubicado en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) de la ciudad de Monterrey - México.

2.1.7 Caracterización mecánica y tribológica de las películas delgadas.

Para caracterización mecánica se midió la adherencia, la dureza y la resistencia al desgaste. Para la adherencia se usó el equipo CSM Revetest Xpress Scratch tester RC con un indentador de radio de 200 μm en la punta. La dureza se evaluó con el equipo Hysitron TI 750 UBI para nanodureza de películas delgadas. La caracterización tribológica se realizó con el equipo CETR UMT – 2 (MULTI – Specimen test system).

2.1.8 Caracterización eléctrica

La resistividad eléctrica, a temperatura ambiente, de las películas se midió con el método de las cuatro puntas o FPP (*Four Point Probe*) en configuración lineal. Se utilizó un rango de corriente de -100 a 100 microAmperios. El equipo cuenta con una sonda del fabricante Lucas Signatone con puntas de carburo de tungsteno de radio de 0,0012 pulgadas y un espaciamiento entre puntas de 0,04 pulgadas. Para las mediciones, se tuvo en cuenta que el espaciamiento entre sondas no se varía, que la presión de contacto de las sondas con la superficie de la muestra sea uniforme, que el borde esté al menos a diez veces el espaciamiento entre las sondas y que el espesor de la película sea menor que cuatro veces el espaciamiento entre las puntas.

2.1.9 Caracterización electroquímica

Esta caracterización se hizo por dos métodos: polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Para la realización de estas pruebas se necesita una celda de corrosión (Figura 2.1.2) que se compone de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo. El electrodo de trabajo es la muestra a evaluar, el de referencia es un electrodo saturado de calomel y el contraelectrodo es de platino. La prueba se realiza en una solución acuosa de NaCl al 3,5%.

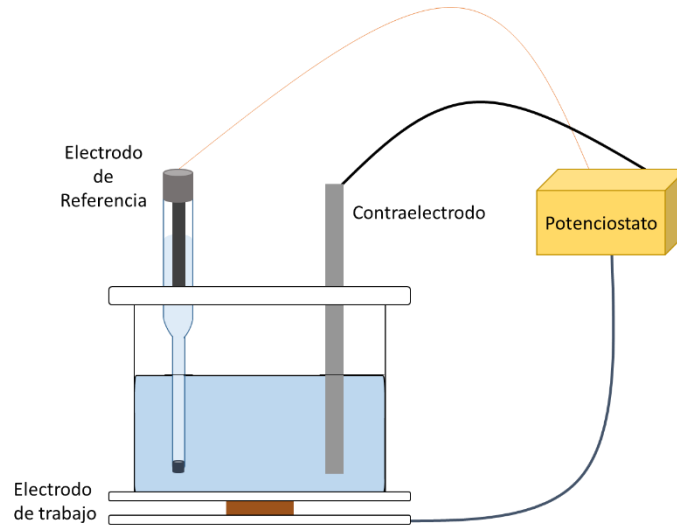


Figura 2.1.2. Esquema de la celda electroquímica en la cual se hicieron los ensayos de corrosión.

2.2 Diseño experimental

El diseño experimental utilizado es uno de tres factores con varios niveles por factor. Cada factor representa un parámetro, cuya influencia sobre las propiedades de las películas delgadas se desea estudiar. El primer factor es la potencia de la fuente DC pulsada, lo que se traduce en el contenido de aluminio (%Al). Se trabajan cuatro niveles, es decir, cuatro potencias: 15 W, 18 W, 21 W y 26 W. Como se mencionó, estos niveles se seleccionaron de manera que se obtengan porcentajes de aluminio de 2%, 4%, 6% y 10%, respectivamente, en las muestras Cu – Al. Debido a esto, a lo largo del documento las muestras se etiquetan con este porcentaje. Por ejemplo, la etiqueta Cu – 10%Al – N caracteriza a las muestras depositadas en un ambiente de Ar – N₂ y con una potencia de 26 W en la fuente relacionada con el blanco de aluminio. El segundo factor representa la modalidad de crecimiento de la película, y tiene dos niveles: monocapa y multicapa. Todas las multicapas tienen 10 capas, es decir, no se varió el número de capas. El tercer factor, es la atmósfera de trabajo. Se trabajó con dos atmósferas: Ar y Ar – N₂. En todas las películas delgadas depositadas en un ambiente que contiene nitrógeno, se utilizó la misma relación de flujo de gases, es decir, no varió el flujo de nitrógeno. En la Tabla 2.2.1 se resumen los factores y sus niveles.

Tabla 2.2.1. Factores y niveles considerados en el diseño experimental.

Factor	Nivel I	Nivel II	Nivel III	Nivel IV
Potencia (W)	15	18	21	26
Modalidad	Monocapa	Multicapa		
Atmósfera	Ar	Ar - N		

Con tres factores, uno de cuatro niveles y los otros de dos, el número total de posibles tratamientos es 16. Estos consisten en todas las combinaciones de los niveles: (1) cada potencia en monocapa y atmósfera Ar, (2) cada potencia en monocapa y atmósfera Ar – N, (3) cada potencia en multicapa y atmósfera Ar y (4) cada potencia en multicapa y atmósfera Ar – N. Sin embargo, no se depositaron multicapas en ambiente de Ar. Por lo tanto, solo se consideraron los tratamientos listados en la Tabla 2.2.2.

Tabla 2.2.2. Tratamientos utilizados para el depósito de las películas delgadas.

Tratamiento	Factor			Etiqueta muestra
	Modalidad	Potencia (W)	Atmósfera	
1	Monocapa	15	Ar	Cu – 2%Al
2	Monocapa	18	Ar	Cu – 4%Al
3	Monocapa	21	Ar	Cu – 6%Al
4	Monocapa	26	Ar	Cu – 10%Al
5	Monocapa	15	Ar - N	Cu – 2%Al – N
6	Monocapa	18	Ar - N	Cu – 4%Al – N
7	Monocapa	21	Ar - N	Cu – 6%Al – N
8	Monocapa	26	Ar - N	Cu – 10%Al – N
9	Multicapa	15	Ar - N	Multicapa 2%
10	Multicapa	18	Ar - N	Multicapa 4%
11	Multicapa	21	Ar - N	Multicapa 6%
12	Multicapa	26	Ar - N	Multicapa 10%

3 RESULTADOS Y CARACTERIZACIÓN

3.1 OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN

El primer paso para el depósito de los recubrimientos es establecer las condiciones de crecimiento, es decir, determinar los parámetros experimentales, como presión y potencia, que llevarán a la obtención de las películas delgadas con el %Al deseado.

Para su determinación, se usaron los recubrimientos de Cu – Al como estándar, es decir, los parámetros obtenidos para su crecimiento fueron los mismos que se usaron para los demás tipos de películas delgadas analizadas en este trabajo. Debido a limitaciones técnicas del equipo de *sputtering* utilizado en este trabajo la variable de tiempo es limitada. Por lo tanto, esta variable se mantuvo igual a 30 minutos, y el espesor no fue un parámetro regulado. Tan solo se aseguró un tiempo de depósito adecuado para que el espesor fuera cercano al objetivo, que fue de mínimo 100 nm. De acuerdo con esto, se prosiguió a la variación de flujo de argón, de la potencia de la fuente RF y de la potencia de la fuente DC pulsada.

En el caso de la potencia de la fuente RF, que es la conectada al blanco de cobre, se concluyó que la potencia de trabajo es de 50 W, teniendo en cuenta la estabilidad de esta fuente y trabajos realizados con anterioridad en el equipo. La temperatura de sustrato se mantuvo constante e igual a la ambiente, dado que no se observó aluminio en los recubrimientos cuando esta era mayor que la temperatura ambiente. De este modo, se continuó con la determinación de la potencia adecuada de la fuente DC pulsada para obtener los diferentes porcentajes de Al y un espesor mínimo requerido.

En la Tabla 3.1.1 se muestran los porcentajes obtenidos para cada condición de depósito. Como puede observarse, hay una relación directamente proporcional entre la potencia de la fuente DC pulsada y el contenido de aluminio observado en las muestras. Además, en esta misma tabla se nota claramente que es de esperarse que el espesor de las películas se encuentre entre los 100 nm y los 200 nm. En la Figura 3.1.1, se muestran las imágenes SEM de la sección transversal para las medidas de espesor.

Tabla 3.1.1. Datos para la obtención de las condiciones de depósito.

# Experimento	Potencia RF(W)	Potencia DC pulsada(W)	Atmósfera	Tiempo (minutos)	%Al	Espesor (nm)
1	50	40	Ar	30	21,42	224,5
2	50	30	Ar	30	14,4	222,03
3	50	20	Ar	30	8,0	186,5
4	50	15	Ar	30	2,04	152,46

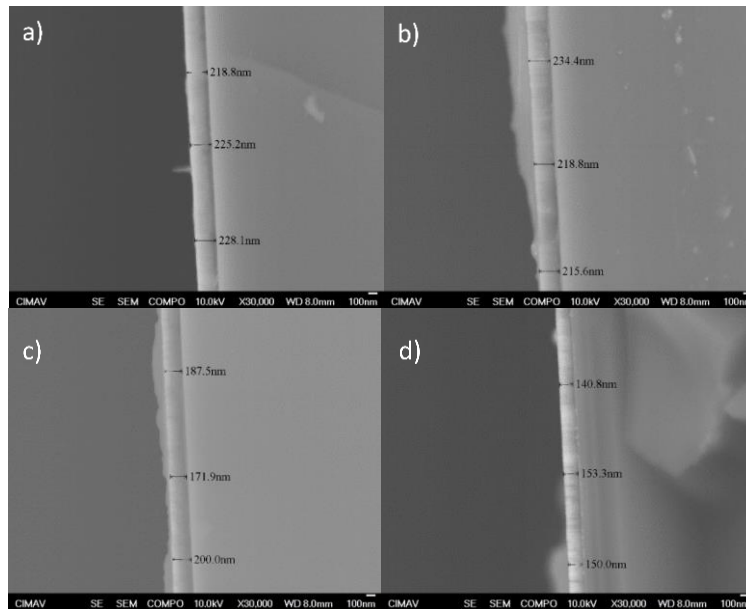


Figura 3.1.1. Secciones transversales SEM de las muestras depositadas a a) 40 W, b) 30W, c) 20W y d) 15 W.

La Figura 3.1.2 muestra la gráfica de porcentaje de Aluminio en función de la potencia de la fuente DC pulsada. Al hacer un ajuste lineal, se obtienen los valores adecuados de potencia para lograr porcentajes de aluminio de 2, 4, 6 y 10%, como se muestran en la Tabla 3.1.2.

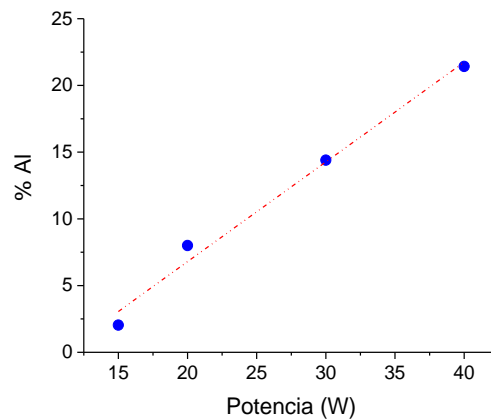


Figura 3.1.2. Porcentaje de Aluminio en función de la potencia DC pulsada.

Tabla 3.1.2. Potencias óptimas para obtener los porcentajes de Al requeridos.

Potencia	% Al
15	2
18	4
21	6
26	10

Como se mencionó anteriormente, estos mismos parámetros se usarán para el crecimiento de las películas delgadas de Cu – Al – N, tanto en monocapa como en multicapas, con la diferencia de que la atmósfera de trabajo para estas estará compuesta de Ar – N. En la Tabla 3.1.3 se resumen las condiciones usadas para cada tipo de recubrimiento.

En resumen, los recubrimientos fueron depositados por pulverización catódica con magnetron desbalanceado (unbalanced magnetron sputtering) en el modo co- sputtering, es decir, usando dos blancos; uno de cobre con una pureza del 99.9% y uno de aluminio con 99.99 %Al. De manera que esta técnica pasa a ser reactiva cuando se adiciona nitrógeno al ambiente de crecimiento. Con el objeto de variar el porcentaje de aluminio (%Al) en las películas, se varió la potencia en el blanco de Al. Las mediciones de espesor para todos los tipos de películas delgadas mostró estar en el rango de 100 nm – 150 nm, dependiendo de la potencia de la fuente DC pulsada y de la atmósfera en la cámara de sputtering durante el proceso de deposición. Se produjo una disminución en la tasa de depósito con la introducción de N₂. En el caso de las multicapas, el objetivo es que cada capa sea depositada bajo las mismas condiciones, es decir, todas las capas van a tener la misma composición. Para lograr esto, se procedió a bloquear la llegada de iones o del plasma al sustrato interponiendo un shutter entre estos en el depósito de cada capa. En otras palabras, una vez se deposita una capa, se tapa el sustrato con el shutter, y luego de un minuto, se retira el shutter para permitir la deposición de la siguiente capa. El número de capas depositadas fue de 10.

Tabla 3.1.3. Condiciones de depósito de las películas de Cu – x%Al.

Blanco 1	99.9% Cu	
Blanco 2	99.99% Al	
Potencia Blanco 1 (W)	50 W	
Potencia Blanco 2 (W)	15	2%Al
	18	4%Al
	21	6%Al
	26	10%Al
Sustrato	Bronce fosforado	
Película	Cu + Al	
Gas Ambiente	Ar (6 sccm)	
Película	Cu – Al – N y Multicapas	
Gas Ambiente	Ar (5 sccm) + N ₂ (2,5 sccm)	
Temperatura sustrato	Temperatura ambiente	

3.2 PELÍCULAS DE *Cu - Al*

3.2.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLOGICA, ESTRUCTURAL Y DE COMPOSICIÓN QUÍMICA

3.2.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y EDS

La caracterización morfológica de la superficie de los recubrimientos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, tomando imágenes representativas de esta a dos diferentes aumentos: 10.000X y 30.000X.

Como puede observarse en la Figura 3.2.1 donde se muestran las micrografías en *plain-view*, los recubrimientos son, en general, homogéneos, con la presencia de *droplets* o gotas de material en ciertas áreas. El tamaño y distribución de estas depende de la muestra, siendo más grandes a medida que incrementa el porcentaje de Al. Las rugosidades o líneas observadas en la superficie son efectos del proceso de pulido en el material sustrato, ya que al ser este blando, es susceptible a la presencia de estas formaciones.

La presencia de estas gotas de material sobre la superficie de los recubrimientos se explica por una disminución en la energía de los iones de los átomos que impactan sobre la superficie en crecimiento. Esta disminución se produce por un descenso, ya sea en el voltaje bias o en la presión de los gases de trabajo. Por lo tanto, se reduce la efectividad de los iones al suprimir la formación de gotas por redistribución del material durante el crecimiento [19].

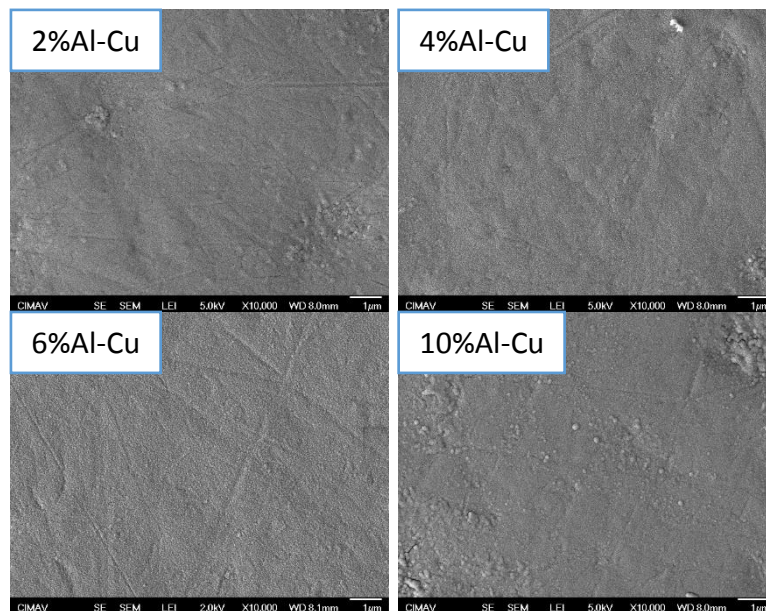


Figura 3.2.1. Micrografías SEM a 10000X para a)2%, b)4%, c)6% y d)10% de Al

A mayor aumento, en la Figura 3.2.2 se observa con más detalle que la superficie parece compuesta por una aglomeración de partículas, cuyo tamaño disminuye a medida que aumenta el porcentaje de aluminio en las muestras, es decir, las películas muestran una

morfología superficial nodular. Como es sabido la microestructura de las películas delgadas depende de las condiciones de crecimiento que van desde el método de deposición, parámetros de depósito y sustrato, hasta los tratamientos posteriores, como los térmicos. En el caso de sputtering, la microestructura se controla por medio de parámetros como la temperatura de deposición, tasa de crecimiento, nivel de vacío y el tipo de sustrato. Si los parámetros no permiten la difusión de los adátomos sobre la superficie, estos no pueden encontrar un sitio termodinámicamente estable produciéndose entonces granos muy finos o un material amorfo. Adicionalmente, esta forma nodular se genera debido a un crecimiento por islas ya sea Volmer-Weber (VW) o Stranski-Krastanov (SK), de forma que cuando los adátomos llegan a la superficie y encuentran un sitio energéticamente estable para no ser reevaporados, comienza el crecimiento de la estructura cristalina por medio de la llegada de más adátomos que se unirán entre sí y con el sustrato. La cantidad de sitios estables depende de las condiciones de crecimiento. Por esto, si la energía de enlace entre adátomos es mayor, estos comienzan a nuclear y crecer en forma de aglomerados de material sobre el sustrato, hasta encontrarse con otros y formar así una película continua sobre el sustrato [20] [21].

La diferencia morfológica superficial entre los recubrimientos es básicamente debido al tamaño de los nódulos y el tamaño y distribución de las gotas en la superficie. Igualmente, se nota la presencia de grietas en las muestra de 2%Al lo cual se debe a la tensión superficial residual del proceso de formación de la película: la energía libre en la superficie permite la generación de esfuerzos que producen microtensiones al momento de reconstruirse la superficie. La ausencia de estas grietas en la superficie de los recubrimientos con mayores %Al sugiere que la presencia de este ayuda a relajar las tensiones de crecimiento.

En conclusión, la superficie de las muestras tiene una morfología nodular, con la particularidad de que los recubrimientos con un 2% de aluminio se caracterizan por la presencia de un agrietamiento, el cual no se observa al incrementar a un 4% la cantidad de aluminio ni en la superficie a 6%, con la diferencia que el tamaño de nódulo es ligeramente menor en esta última. Finalmente, con un 10% de aluminio el tamaño de los nódulos disminuye lo suficiente como para que la superficie se vea homogénea. Con respecto al tamaño de las gotas de material, este aumenta con el porcentaje de aluminio.

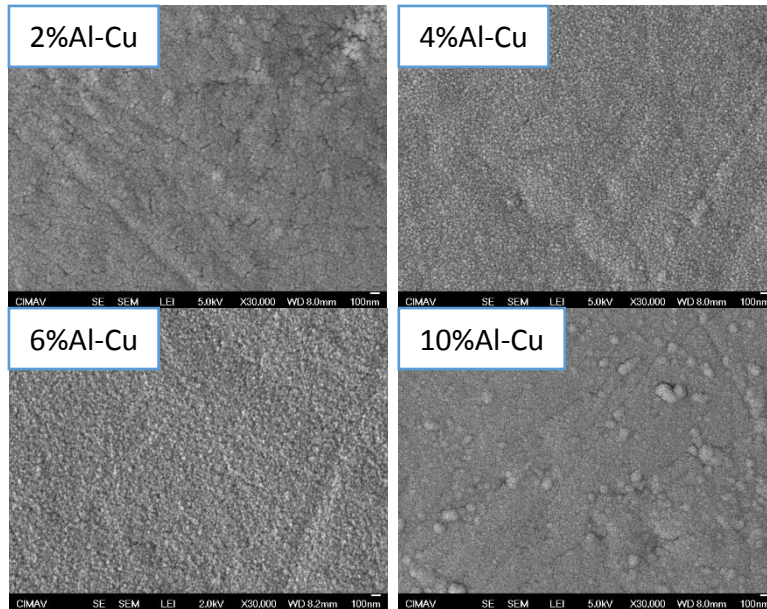


Figura 3.2.2. Micrografías SEM para las muestras de Cu - Al a 30000X para diferentes %Al

Los resultados de composición elemental por EDS confirman la composición de estas muestras. Para el caso de la muestra Cu – 2%Al, los resultados de EDS se muestran en la Figura 3.2.3 y en la Tabla 3.2.1.

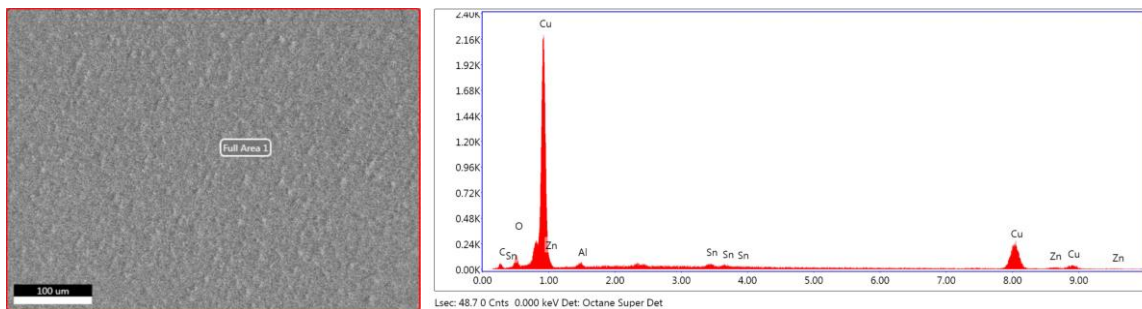


Figura 3.2.3. Área de escaneo para composición por EDS.

Tabla 3.2.1. Composición elemental para la muestra depositada en condiciones de 2%Al

Elemento	%Peso	%Atómico
C K	4,46	18,27
O K	3,35	10,29
AlK	1,01	1,84
SnL	2,52	1,04
CuK	82,64	64,01
ZnK	6,03	4,54

Como se observa en la Tabla 3.2.1 hay líneas características de los elementos asociados al sustrato, como Sn y Zn, de modo que el porcentaje de cobre se compone del aporte tanto del recubrimiento como del sustrato, ya que este último tiene como principal elemento el Cu. La aparición de los elementos del sustrato es muy común para este tipo de sistemas (sustrato – recubrimiento), ya que la película depositada no es lo suficientemente gruesa como para evitar la penetración del haz de electrones hasta el sustrato. En consecuencia, el haz de electrones excita los átomos del sustrato de modo que emiten rayos X característicos que son medidos, juntos con los del recubrimiento, por el detector de EDS.

3.2.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para la caracterización por difracción de rayos X, se debe tener en cuenta, el pequeño espesor de la película depositada. Además, otro factor es el hecho de que el sustrato no es un material amorfo sino cristalino, por lo que los intensos picos de este pueden apantallar los picos de interés, es decir, los del recubrimiento. Por lo tanto, para este tipo de sistema, en el que el sustrato no es amorfo, la configuración adecuada es la de difracción de rayos X con haz rasante.

En la Figura 3.2.4, se muestra el patrón de difracción del sustrato, en el que se observa que las reflexiones son producto del Cu que contiene el bronce fosforado y que representa más de un 85% de su composición elemental. Este es un material policristalino y las posiciones de sus picos y los planos de difracción correspondientes se muestran en la Tabla 3.2.2. La ficha PDF (powder diffraction file) de referencia que se utilizó fue 00 – 004 – 0836.

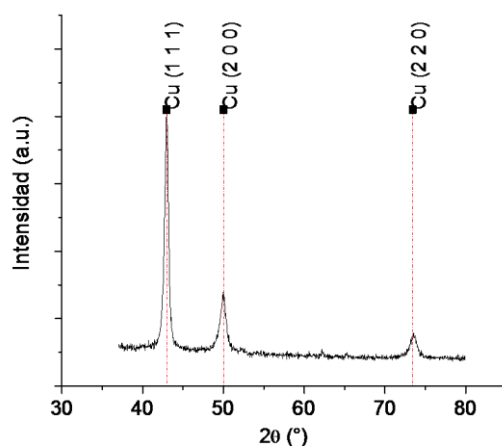


Figura 3.2.4. Patrón de difracción de rayos X del sustrato (bronce fosforado).

Tabla 3.2.2. Planos y reflexiones del sustrato.

(hkl)	2θ Experimental	2θ Referencia
1 1 1	42,96 ± 0,02	42,95
2 0 0	49,98 ± 0,02	50,02
2 2 0	73,55 ± 0,02	73,44

Con esta caracterización microestructural, se confirmó que el material depositado en forma de película delgada compuesta de Cu y Al, bajo las condiciones antes mencionadas, creció de forma policristalina. Se analizó el cambio en fase del material con el incremento en el porcentaje de aluminio, es decir, con la variación en la potencia de la fuente DC pulsada conectada al blanco correspondiente.

La Figura 3.2.5 muestra el patrón de difracción para la muestra depositada a una potencia de 15 W, lo que corresponde a un contenido de Al de 2%. Se observa que la orientación preferencial es la (1 1 1) de la fase principal formada por $\text{Cu}_{0,01}\text{Al}_{0,99}$, que es la etiquetada en el patrón de difracción. Este es un compuesto con un sistema cristalino *cúbico*, según el pdf de referencia 98 – 009 – 7218. Sin embargo, la reflexión que se presenta para un valor del ángulo $2\theta \approx 43,52$ también tiene aporte del cobre metálico que está en la película, el cual tiene un pico en aproximadamente 43,29, como lo indica el pdf de referencia (00 – 004 – 0836). Otra posible fase es la Cu_3Al , con un sistema cristalino *cúbico*, que tiene reflexiones en 43,969 y 63,932 (según pdf 98 – 010 – 1641).

En resumen, en la muestra con un contenido de 2%Al se observan tres reflexiones que corresponden a tres posibles fases presentes: $\text{Cu}_{0,01}\text{Al}_{0,99}$, Cu y Cu_3Al . Todas estas fases tienen una estructura cristalina *cúbica*. Las posiciones y planos correspondientes a los picos de esta muestra se resumen en la Tabla 3.2.3.

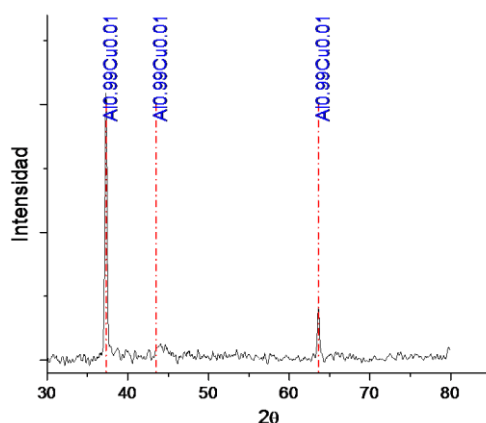


Figura 3.2.5. Patrón de difracción para la muestra de Cu - 2%Al.

Tabla 3.2.3. Planos y posición de los picos de difracción para la muestra con un 2%Al.

2θ Experimental	2θ Referencia	Fase	(hkl)
$37,31 \pm 0,02$	38,587	$\text{Al}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}$	1 1 1
	44,856	$\text{Al}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}$	0 0 2
$43,52 \pm 0,02$	43,969	AlCu_3	0 2 2
	43,29.	Cu	1 1 1
$63,62 \pm 0,02$	65,307	$\text{Al}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}$	0 2 2

Al incrementar el porcentaje de aluminio a un 4% (Figura 3.2.6) las fases cambian, de modo que la reflexión principal se da a $2\theta \approx 43,969^\circ$, que corresponde a los sistemas *cúbicos* AlCu_3 (pdf 98 – 010 – 1641), cuyo plano de reflexión referente a ese ángulo es el (0 2 2), y Cu(1 1

1). El Cu_3Al crece con una orientación preferencial (0 2 2) y el cobre con la (1 1 1). Ya no se perciben las reflexiones correspondientes a $\text{Al}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}$, como se evidencia al notar que la orientación que se da a $2\theta \approx 37,31^\circ$ en la muestra con un 2% de aluminio, y que representa el pico con mayor intensidad, desaparece por completo al incrementar a un 4% el contenido de aluminio. La reflexión a $63,96^\circ$ también corresponde a la fase AlCu_3 . Otra fase presente en esta película se identifica con el segundo pico y corresponde al sistema *tetragonal* Al_2Cu (pdf 98 – 004 – 8177) con el plano (2 0 2). En la Tabla 3.2.4 se resumen los planos de reflexión.

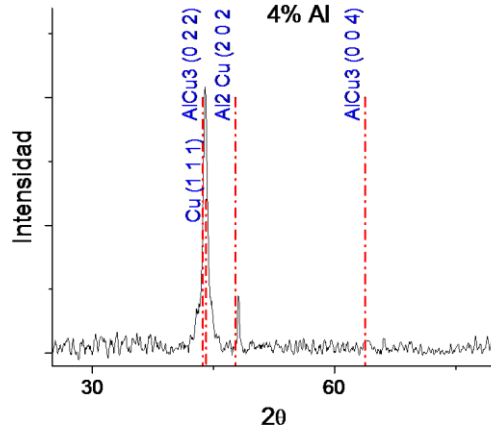


Figura 3.2.6. Patrón de difracción para el recubrimiento de Cu - 4%Al

Tabla 3.2.4. Planos y posiciones de los picos para la muestra de 4%Al.

2θ Experimental	2θ Referencia	Compuesto	(hkl)
43,93 ± 0,02	43,969	AlCu_3	0 2 2
	43,29	Cu	1 1 1
48,09 ± 0,02	47,808	Al_2Cu	2 0 2
63,96 ± 0,02	63,932	AlCu_3	0 0 4

Un posterior incremento en la potencia de la fuente DC conectada al blanco de aluminio da como resultado muestras con un 6%Al, generando otro cambio en el patrón de difracción de rayos X de los recubrimientos. En otras palabras, se presenta nuevamente una variación en las fases. En este caso, a diferencia de las muestras con 4%Al, no se observan picos referentes a la fase tetragonal, sino que todas las fases son *cúbicas*. La orientación preferencial, (0 2 2), que se da en $2\theta \approx 43,93 \pm 0,02$ (Figura 3.2.7) y que corresponde a la fase principal AlCu_3 también tiene posibles aportes del Cu y Al contenido en las películas. La reflexión que se encuentra a menor ángulo está relacionada al plano (1 1 1) del Al (pdf 00 – 004 – 0787) y al AlCu_3 . La Tabla 3.2.5 resume los planos de reflexión.

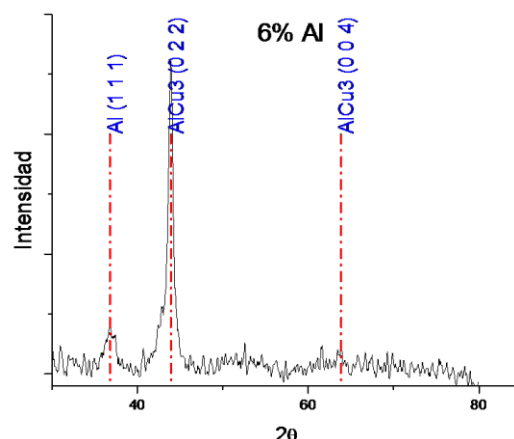


Figura 3.2.7. Patrón de difracción para un porcentaje de 6%Al.

Tabla 3.2.5. Planos y posiciones de los picos para la muestra con 6%Al.

2θ Experimental	2θ Referencia	Compuesto	(hkl)
36,78 ± 0,02	38,473	<i>Al</i>	1 1 1
	43,166	<i>Cu</i>	1 1 1
43,93 ± 0,02	43,969	<i>AlCu₃</i>	0 2 2
	44,740	<i>Al</i>	2 0 0
63,84 ± 0,02	63,932	<i>AlCu₃</i>	0 0 4
	65,13	<i>Al</i>	2 2 0

Finalmente, en recubrimientos con un 10% de aluminio no se observan reflexiones en el patrón de difracción (Figura 3.2.8). Esto puede indicar que la muestra pasó de policristalina a ya sea amorfa o nanocristalina. La Tabla 3.2.6 muestra los valores experimentales del tamaño de cristalito obtenido usando la ecuación de Scherrer, el espaciamiento entre planos, los parámetros de red y el porcentaje de deformación calculado usando los datos de los principales picos de los difractogramas de cada una de las películas Cu – Al. Un %deformación negativo indica que la muestra tiene un parámetro de red mayor que el reportado en el pdf de referencia. En esta tabla se observa claramente que hay una alta tensión, expresada por deformaciones de hasta un 3,3% en el caso de recubrimientos con un 2%Al, lo que explica las grietas observadas en las micrografías. Es importante notar que efectivamente hay una relajación en las tensiones al incrementar el contenido de Al (una menor deformación), y que a mayor potencia de depósito hay una reducción en el tamaño de cristalito, de modo que a 6% ya se tienen algunos nanocristales. Debido a estos cambios en el tamaño de cristalito a medida que se incrementaba la cantidad de aluminio, es de esperarse que la muestra Cu – 10%Al, que no presentó picos XRD, sea nanocristalina. Esto se corroboró con un análisis posterior que se explicará más adelante.

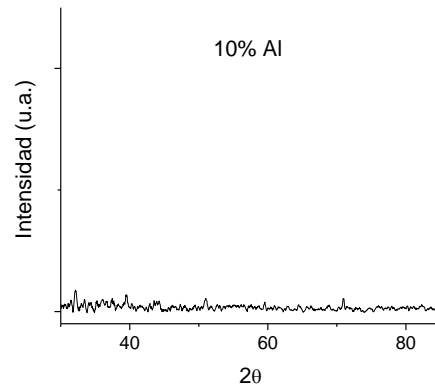


Figura 3.2.8. Patrón de difracción para las muestras Cu - 10%Al.

Tabla 3.2.6. Parámetros cristalográficos para las muestras tipo Cu - Al con distintos porcentajes de aluminio.

Parámetros cristalográficos muestras de Cu - Al					
%Aluminio	2%	4%		6%	
Fase	$Al_{0,99}Cu_{0,01}$	$AlCu_3$	Cu	$AlCu_3$	Cu
Orientación	(1 1 1)	(0 2 2)	(1 1 1)	(0 2 2)	(1 1 1)
Espaciamiento d (nm)	$0,241 \pm 0,007$	$0,206 \pm 0,005$	$0,209 \pm 0,005$	$0,206 \pm 0,005$	$0,209 \pm 0,005$
Tamaño cristalito (nm)	$27,28 \pm 0,001$	$12,826 \pm 0,001$	$17,05 \pm 0,001$	$12,46 \pm 0,001$	$4,852 \pm 0,001$
Parametro red (Å)	$4,171 \pm 0,12$	$5,818 \pm 0,14$	$3,616 \pm 0,09$	$5,818 \pm 0,14$	$3,626 \pm 0,09$
%Deformación	-3,302	0,032	0,022	0,040	-0,252

La Figura 3.2.9 muestran las celdas para las diferentes fases del compuesto Cu_xAl_y observadas en los recubrimientos.

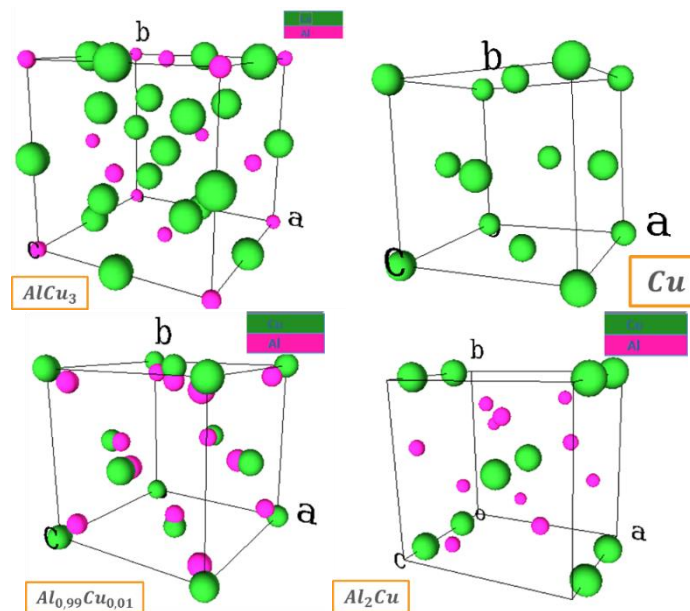


Figura 3.2.9. Ilustraciones de las celdas unitarias según los resultados de difracción de rayos x.

3.2.1.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X

Como complemento a la caracterización de composición elemental, y debido a la presencia de algunas fases, ya sean nanocristalinas o amorfas, que no producen reflexiones en los espectros de difracción de rayos X, se realizaron ensayos de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. Con estos se busca aclarar la composición de las muestras, ya que con esta técnica de caracterización se puede determinar los enlaces entre elementos. La Figura 3.2.10 muestra el espectro completo XPS para una película delgada de tipo Cu – 2%Al. Es importante mencionar que, aunque no se etiquetan los picos correspondientes a la señal Al2p estos están presentes, pero se traslapan con la señal 3p del cobre. Igualmente, la reflexión Cu3s interfiere con la resolución de la Al2s. Esto requiere un ajuste cuidadoso de los picos relativos al cobre y el aluminio metálico, así como de los de los óxidos de cobre y aluminio. Para resolver los picos del aluminio, se hizo un escaneo de alta resolución en la región cercana a donde se generan estas señales para identificar cuál señal corresponde al cobre y cuál al aluminio.

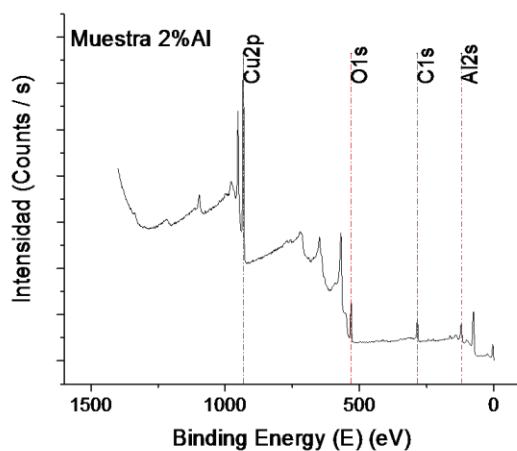


Figura 3.2.10. Espectro de fotoemisiones de rayos X para la muestra de Cu- 2% Al.

La Figura 3.2.11 muestra el espectro XPS de alta resolución alrededor de la región Cu2p. Se puede observar que se presentan dos reflexiones, Cu2p_{3/2} y Cu2p_{1/2}, lo que implica la presencia de estados de oxidación mixtos [20] [21]. De este modo, se procede a hacer la deconvolución de cada uno de estos picos para así determinar la procedencia de los aportes a la señal de Cu2p. En la Figura 3.2.12, se muestra el tratamiento de la señal Cu2p_{3/2}, de la que se concluye que hay dos contribuciones, de modo que la de menor energía corresponde al cobre metálico y al enlace entre el cobre y el aluminio, y la de mayor energía de ligadura al enlace entre el oxígeno y el cobre, Cu – O [22] [20] [23]. Estos resultados se listan en la Tabla 3.2.7 junto con los de las demás señales. En lo referente a la interacción Cu – Al, se sabe que el enlace entre estos elementos genera un corrimiento a mayores energías de la señal de Cu2p, el cual se hace mayor al incrementar la concentración del aluminio en la aleación y depende del tipo de compuesto Cu_xAl_y [24] [25].

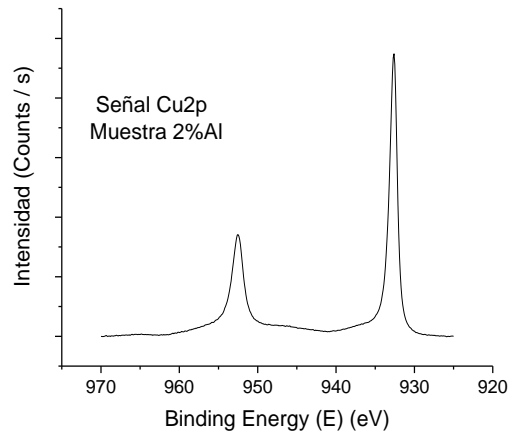


Figura 3.2.11. Espectro de XPS alrededor de la región de Cu2p.

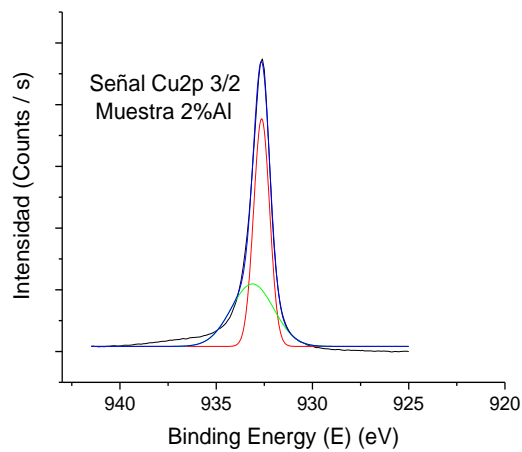


Figura 3.2.12. Deconvolución del pico Cu2p_{3/2} para la muestra de Al2% Cu.

En el caso del aluminio, como se mencionó anteriormente, para poder diferenciar su señal se debe tener en cuenta que este se traslapa con el cobre. El espectro mostrado en la Figura 3.2.13 es el correspondiente a las señales Al2s y Cu3s, donde se observa que hay tres contribuciones atribuidas al cobre metálico, Al₂O₃ y al aluminio metálico, cuyas energías de ligadura se muestran en la Tabla 3.2.7.

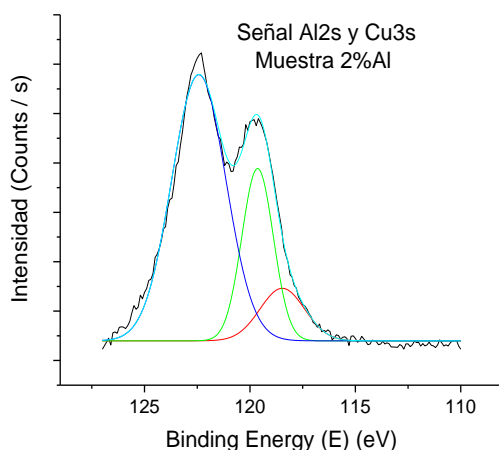


Figura 3.2.13. Deconvolución de la señal de aluminio para la muestra con 2%Al.

Tabla 3.2.7. Energía de enlace experimental, obtenida por XPS, y de referencia para la muestra con un 2%Al.

2%Al		
Señal	Posición	Asignación
Cu2p_{3/2}	932,6	Cu – Al y Cu
	933,1	Cu – O
Cu2p_{1/2}	952,5	Cu – Al y Cu
	953,1	Cu – O
Cu3s	122,4	Cu
Al2s	119,6	Al ₂ O ₃
	118,5	Al
Cu3p_{1/2}	77,5	Cu
Al2p	75,6	Al ₂ O ₃
Cu3p_{3/2}	75,0	Cu y Al – O hidróxido
O1s	531,6	CuAl ₂ O ₄ y CuO
	532,0	Al ₂ O ₃
	533,6	O ₂ y O – H

La presencia de óxidos en la superficie de la película indica que este se genera una vez entra en contacto con el aire al salir de la cámara de sputtering. Estos son comunes en las superficies de estos metales (cobre y aluminio), siendo el óxido de aluminio el más estable ya que es impermeable [26] [27] [6] [28] [29] [30]. Igualmente, se confirmaron los resultados obtenidos por difracción de rayos X para esta muestra, en los que se notó la formación de una fase Al_{0,99}Cu_{0,01}, que implica la interacción entre el cobre y el aluminio, y de Cu en su estado metálico, es decir, sin alearse. Con las demás señales (Tabla 3.2.7), se confirma la presencia de óxidos y se suma a la lista de posibles óxidos presentes el CuAl₂O₄,

que se ha reportado en trabajos con aleaciones que contienen Cu – Al [20] [23]. Además se observa la presencia de contaminantes superficiales como las especies O – H ó hidóxidos. La Figura 3.2.14 muestra los resultados de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X de alta resolución para la película delgada con un 4%Al en las regiones de alrededor de Cu2p, Al2s y Al2p. Se observa nuevamente que hay dos contribuciones en la señal del cobre Cu2p_{3/2} (Tabla 3.2.8) que corresponden al cobre puro, a la interacción cobre – aluminio y al enlace oxígeno y cobre, Cu – O. Nuevamente, no se logra resolver la diferencia de contribución entre Cu y Cu – Al debido a la cercanía de estas señales, sin embargo, se observa un ligero corrimiento a mayores energías de las señales del cobre, lo que puede estar implicando un cambio en la fase Cu – Al. Esto se comprueba al revisar los resultados obtenidos por XRD, en los que se muestra que se pasa de Al_{0,99}Cu_{0,01} a AlCu₃ al incrementar la potencia del blanco Al para obtener un porcentaje de este elemento cercano al 4%. Este cambio concuerda con lo ya mencionado: un movimiento a mayores energías de la señal de cobre a medida que la cantidad de aluminio en la aleación Cu – Al es mayor.

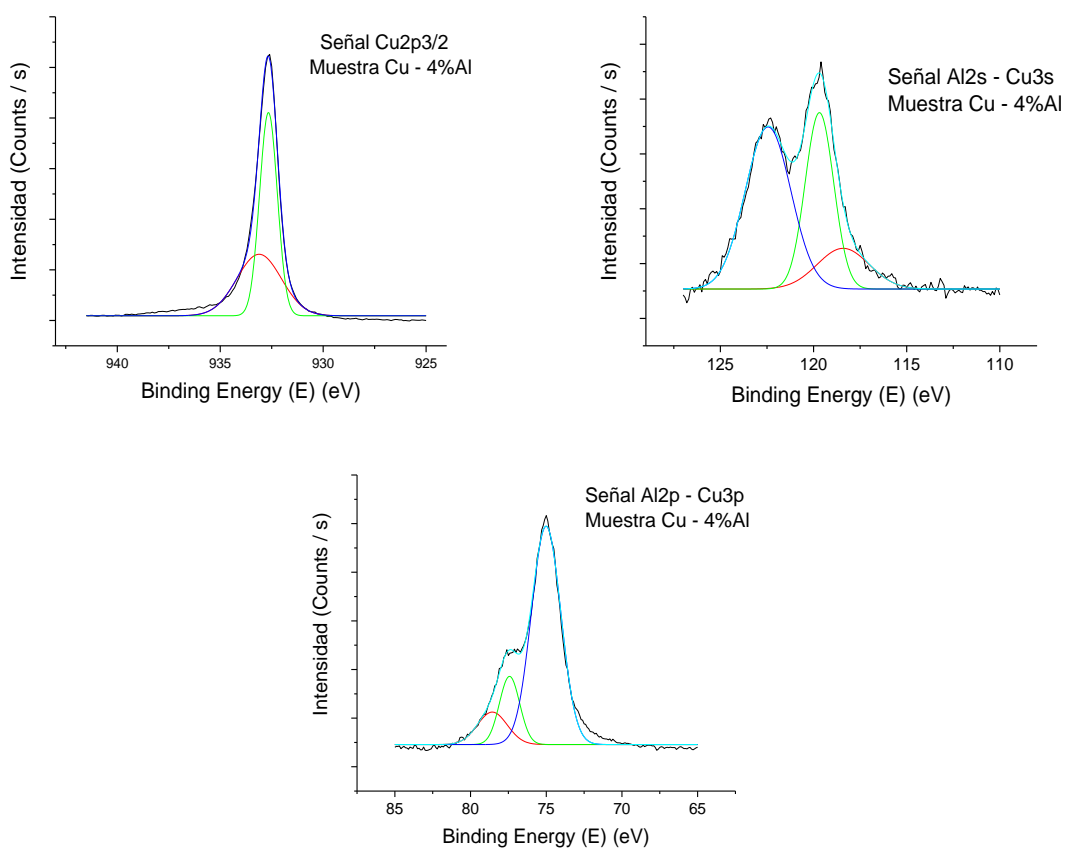


Figura 3.2.14. Espectros XPS para la muestra de Cu - 4%Al: (a) espectro para resolver el Cu2p_{3/2}, deconvolución para resolver la señal de aluminio (b)Al2s y (c)Al2p.

Las señales de aluminio nuevamente muestran dos aportes: uno proveniente del aluminio puro o en estado metálico y el otro del óxido de aluminio (Al₂O₃). Se siguen presentando los mismos tipos de óxidos y los contaminantes superficiales que se presentaron en el caso de

2%Al. Aparte del cambio en la fase Cu – Al que se soporta con los resultados de caracterización estructural, no se observan cambios significativos en las demás señales.

Tabla 3.2.8. Energía de enlace según los resultados XPS para la muestra con 4%Al.

4%Al		
Señal	Posición	Asignación
Cu2p _{3/2}	932,7	Cu – Al y Cu
	933,2	Cu – O
Cu2p _{1/2}	952,6	Cu – Al y Cu
	953,1	Cu – O
Cu3s	122,4	Cu
Al2s	119,7	Al ₂ O ₃
	118,4	Al
Cu3p _{1/2}	78,6	Cu
Al2p	77,4	Al ₂ O ₃
Cu3p _{3/2}	75,0	Cu y Al – O hidróxido
O1s	531,6	CuAl ₂ O ₄ y CuO
	531,9	Al ₂ O ₃
	533,3	O ₂ y O – H

Para la película Cu – 6%Al los resultados XPS se muestran en la Figura 3.2.15. En la caracterización a alta resolución del pico del cobre, se muestra la contribución de la interacción entre el cobre y el aluminio, del cobre metálico y del enlace Cu – O. No se presentó un corrimiento en el pico relacionado con la fase Cu – Al a pesar del mayor porcentaje de aluminio, lo que se explica con los resultados de XRD que muestran que en este caso se genera la fase AlCu₃ que es la principal en el caso 4%Al. Con respecto a las demás señales, no hay cambios significativos en las fases presentes. En la Tabla 3.2.9 se resumen los resultados.

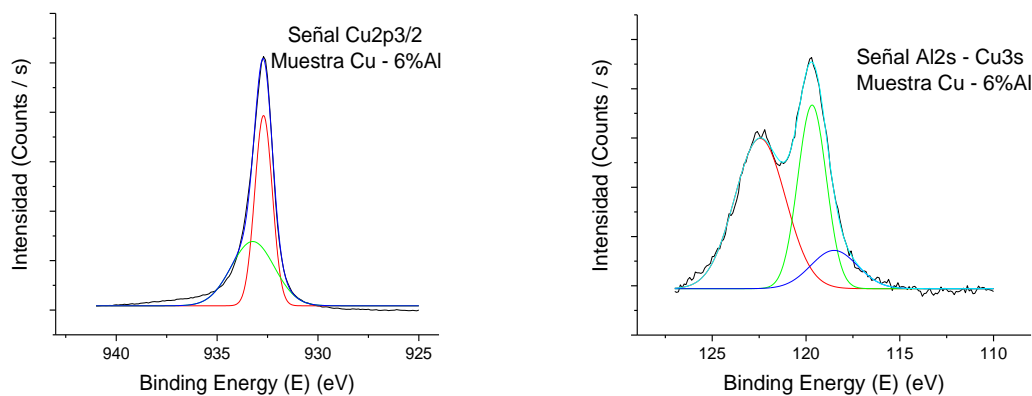


Figura 3.2.15. Espectro de fotoelectrones de rayos X para la muestra con un 6% de Al: a) espectro amplio y b) escaneo cobre.

Tabla 3.2.9. Energía de enlace para las muestras con 6% y 10% de aluminio.

Señal	Posición		Asignación
	6%Al	10%Al	
Cu2p _{3/2}	932,7	932,7	Cu ₃ Al y Cu
	933,2	933,3	CuO
Cu2p _{1/2}	952,6	952,6	Cu ₃ Al y Cu
	953,3	953,2	CuO
Cu3s	122,4	122,1	Cu
Al2s	119,7	120,0	Al ₂ O ₃
	118,8	119,0	Al
Cu3p _{1/2}	78,4	78,3	Cu
Al2p	77,3	77,4	Al ₂ O ₃
Cu3p _{3/2}	75,0	75,2	Cu y Al – O hidróxido
O1s	531,6	531,4	CuAl ₂ O ₄
	532,0	531,9	Al ₂ O ₃
	533,1	533,8	O ₂ y O – H

Finalmente, en el caso del 10% de aluminio, cuyos resultados se resumen en la Tabla 3.2.9, se observa la interacción Cu – Al en el mismo valor de energía de ligadura. Esto puede implicar que se mantiene la misma fase que para el caso 6%, es decir, Cu₃Al. Este resultado es de vital importancia, teniendo en cuenta que para esta muestra no se obtuvieron señales por difracción de rayos X ni imágenes, por microscopía electrónica de transmisión, de difracción de electrones.

Es importante mencionar que se han asignado algunas señales a un enlace Cu – O, como en el caso de las señales de mayor energía para Cu2p_{3/2} y Cu2p_{1/2}, debido a que estas reflexiones se presentan a energías de ligadura que son muy cercanas a las del óxido de cobre CuO. Cabe resaltar que este presenta una característica relevante cuando se analiza por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, que es la presencia de picos satélites a energías de aproximadamente 943 eV. Dado que estos picos no se presentaron en las muestras analizadas se puede concluir que no se presenta óxido de cobre (CuO) en el caso de las películas delgadas de Cu – Al a los distintos porcentajes. La asignación hecha para la señal dada a aproximadamente 933,2 eV puede representar ya sea la presencia del Cu₂O o el CuAl₂O₄, siendo el primero el más opcionado debido a que su energía de ligadura es de alrededor de 933 eV [31].

Finalmente, los resultados de composición obtenidos por XPS se muestran en la Tabla 3.2.10. Es importante notar que, debido a problemas de manipulación de las películas, la señal de C1s era muy grande y apantallaba las demás. Por lo tanto, no se tiene en cuenta esta señal para el cálculo de la composición. Los datos muestran un claro aumento del contenido de aluminio con la potencia de la fuente DC pulsada.

Tabla 3.2.10. Composición elemental, obtenida por XPS, de las muestras Cu - Al.

Elemento	2%Al	4%Al	6%Al	10%Al
	% Atómico			
Al2s	18,05	22,99	25,60	32,67
Cu3s	27,47	20,12	18,73	8,93
O1s	25,78	33,81	34,42	46,26
Cu2p	28,70	23,08	21,25	12,14

3.2.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y TRIBOLÓGICA

3.2.2.1 ADHERENCIA (SCRACHT TEST)

En los ensayos de adherencia, que se realizaron por medio del método *scracht test*, se identificaron los tipos de fallas y las cargas críticas correspondientes a estas. Las fallas se han clasificado y analizado según el sistema de clasificación de Bull y el atlas de *Scracht* [32]. Se identificaron cuatro cargas críticas correspondientes a fallas tipo espalación de recuperación, dos tipos de agrietamiento, y espalación de pandeo. La carga crítica en la cual aparece cada una de estas fallas depende del porcentaje de aluminio en la muestra.

En la Figura 3.2.16 y Figura 3.2.17, se muestran las imágenes a 200X de aumento, tomadas por microscopía óptica, de las superficies de las películas delgadas a las que se les realizó el ensayo. Las fallas se observan desde muy temprano, es decir, a una distancia menor a los 100 μm desde el inicio de la huella.

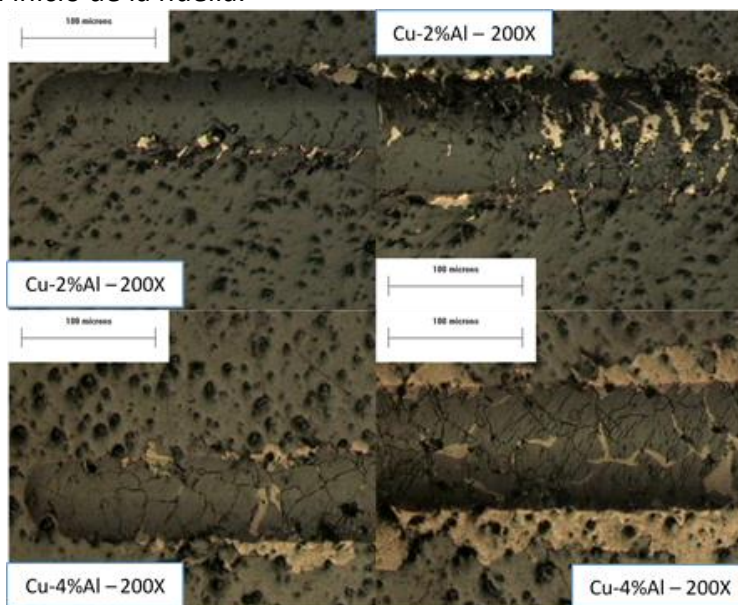


Figura 3.2.16. Micrografías ópticas de la superficie de las muestras con 2 y 4% de Al a las que se les realizó *scracht test*.

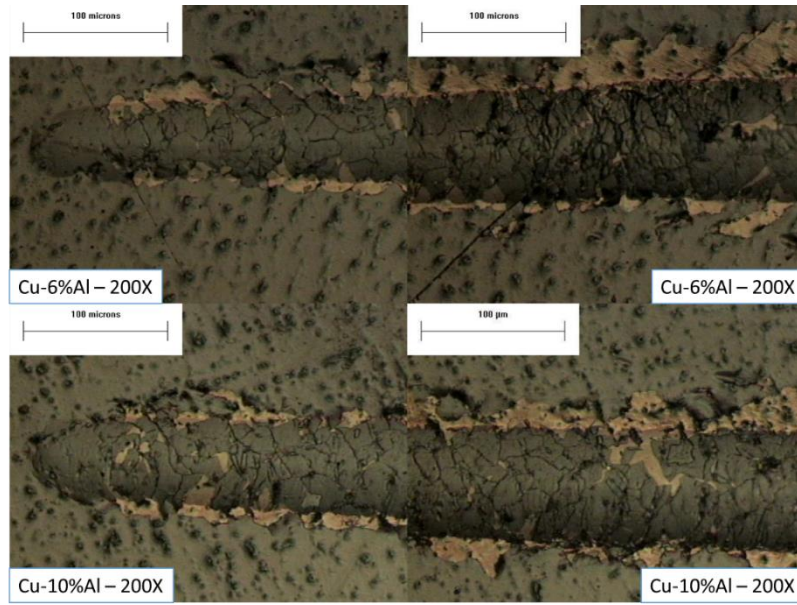


Figura 3.2.17. Micrografía óptica de la superficie de las muestras con 6 y 10% de aluminio a las que se les realizó el scratch test.

En el caso de la muestra de 2% Al, la primera falla observada es la denominada *espalación de recuperación* (Figura 3.2.18), que se caracteriza por el desprendimiento del recubrimiento en ciertas regiones de los bordes de la huella. Este tipo de falla se presenta debido a la recuperación elástica y depende de la deformación plástica del sustrato y del agrietamiento cohesivo de la película delgada [32]. Para los otros recubrimientos depositados a potencias de la fuente de DC mayores a 15 W, se observa, junto con la espalación de recuperación, que inicia un agrietamiento del material, que continúa a lo largo de la huella. Se notan regiones en las cuales las grietas son más fuertes, como se observa en la segunda micrografía de la película con un contenido de aluminio del 6% (Figura 3.2.17).

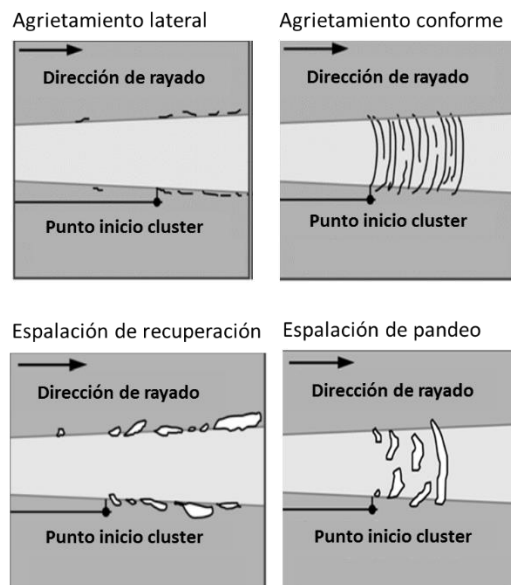


Figura 3.2.18. Imágenes ilustrativas de las fallas presentadas en las muestras [32].

La siguiente falla observada, además de las grietas, es la espalación de pandeo (Figura 3.2.18) que se destaca por la separación del recubrimiento a lo largo de la huella de rayado. Esta se ha considerado en este caso como el inicio de la falla completa del sistema sustrato – película delgada, que se caracteriza por una fuerte espalación.

La Figura 3.2.19 es una gráfica comparativa del comportamiento de la adherencia entre las muestras con distintos porcentajes de aluminio. Se muestran las tres fallas en común presentes en las muestras, a saber, espalación de recuperación, espalación de pandeo y falla final, junto con la carga crítica respectiva. En general, se observa que las cargas críticas iniciales y finales son similares para todas las muestras, excepto para la de 2% de aluminio que presenta la primera falla a una carga mayor que las otras muestras y una carga crítica final menor. Esto indica que a pesar de que su carga crítica inicial es mayor, su estabilidad es menor, lo cual puede deberse a la tensión residual de la película que se demostró por las grietas observadas en las micrografías SEM y por el alto porcentaje de deformación según el análisis XRD.

En el caso de las otras películas delgadas, se concluye que el incremento en el porcentaje de aluminio ayuda a que se mejore su estabilidad frente al inicio, propagación y generación de fallas, a medida que aumenta la carga aplicada.

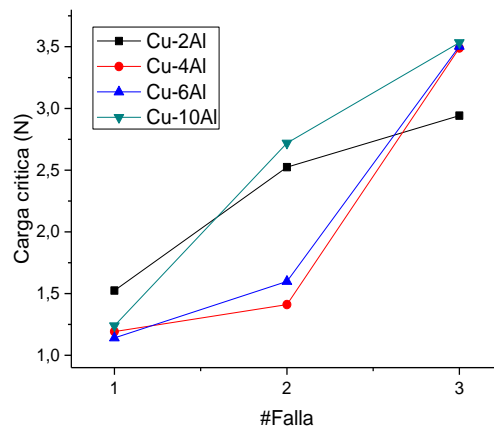


Figura 3.2.19. Gráfica comparativa de las cargas críticas para las diferentes fallas en las muestras.

3.2.2.2 NANOIDENTACIÓN

Otra propiedad importante para evaluar el comportamiento mecánico de las películas delgadas es su dureza, junto con el módulo de Young y su dependencia del porcentaje de aluminio presente en los recubrimientos. Como ya se mencionó, estas propiedades se evaluaron por medio de la técnica de nano – indentación.

Tabla 3.2.11. Dureza para las muestras de Cu - Al según el porcentaje de Al.

Muestra Cu - Al (%Al)	Dureza (Gpa)	Error estandar
Al 2%	3,8	0,5
Al 4%	4,3	0,3
Al 6%	4,7	0,2
Al 10%	6,2	0,9
Cu-N	3,52	0,15
Sustrato	3,47	0,21

En la Tabla 3.2.11, se encuentran los valores medios de la dureza para cada porcentaje de aluminio con el error respectivo. Como referencia, se tiene la dureza del sustrato, que es bronce fosforado, y la de una película de cobre depositada en un ambiente de nitrógeno en el mismo equipo de pulverización catódica en el que se crecieron los recubrimientos aquí estudiados. Esta referencia se denominará Cu – N de aquí en adelante. Es importante inicialmente notar la comparación de la dureza de estos dos materiales tomados como referencia: la dureza medida para los recubrimientos de nitruro de cobre es igual a la del bronce fosforado.

Para ilustrar más claramente cómo varía la dureza según el contenido de aluminio de los recubrimientos y en comparación con las referencias, la gráfica se muestra en la Figura 3.2.20. Como puede notarse, la dureza de los recubrimientos es mayor que la del sustrato y la de Cu – N. Además, esta tiene una tendencia creciente con el contenido de aluminio, pero debido al solapamiento de los errores, la diferencia entre las durezas, para los primeros tres porcentajes, no estadísticamente significativa. Cuando el porcentaje de aluminio o la potencia de la fuente se ajusta para un 10% Al, se da un salto abrupto en la nanodureza medida llegando a ser casi 1,5 veces mayor que la de las referencias.

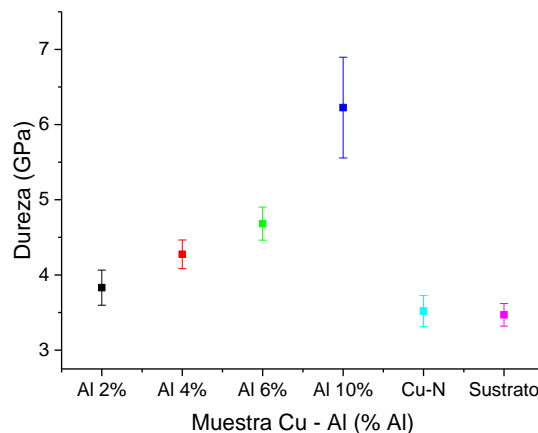


Figura 3.2.20. Dureza vs. % aluminio para las muestras de Cu - Al. Como referencia, están el sustrato y Cu - N.

De este modo, se infiere que por debajo de un 6% de Al la dureza tiene un crecimiento lento, y por encima de este valor, aumenta, llegando a ser hasta 1,5 veces mayor que para los recubrimientos depositados a menores potencias o con un menor porcentaje de

aluminio. Los resultados estructurales y de composición, mostrados en la sección 3.2.1.1, evidenciaron una variación de las fases según la potencia de la fuente DC conectada al blanco Al utilizada para su deposición: al incrementar esta potencia, se comienza a estabilizar la fase Cu_3Al como el único compuesto intermetálico presente en las películas. Además, el tamaño de grano y de cristalito disminuye a mayor contenido de aluminio (secciones 3.2.1.2 y 3.2.1.1). De manera que, se infiere que la dureza depende de la potencia del blanco de Al, ya que este afecta la composición de fases, y el tamaño de grano. Por otro lado, en el caso de la menor potencia se obtuvo una alta tensión residual determinada por la alta deformación calculada.

Los materiales nanocristalinos y los de grano ultrafino se caracterizan por tener una alta cantidad de fronteras de grano que influyen fuertemente en su comportamiento mecánico [33] [16]. Es así que hay un incremento en la dureza con el refinamiento del grano debido a que hay una mayor densidad de fronteras y son estas las que dificultan el movimiento de las dislocaciones. En resumen, con un menor tamaño de grano se reduce el apilamiento de dislocaciones en las fronteras, lo que se traduce en que se necesita una mayor tensión para mover una dislocación a través de un límite de grano [33]. Sin embargo, hay un valor crítico para el tamaño de grano por debajo del cual la dureza disminuye fuertemente; en el caso del cobre, este valor crítico es de $\approx 10 \text{ nm}$ [33] [14] [34].

En metales como el cobre, el movimiento de las dislocaciones no solo se ve bloqueado por los límites de grano. La presencia de nanomaclas (“nanotwins”) es otro factor que influye fuertemente en el comportamiento mecánico de este. Así como el tamaño de grano, el espaciamiento entre las fronteras de maclas (“twins boundaries”) tiene un tamaño crítico que determina las propiedades mecánicas de modo que estas pueden ser igualmente efectivas en el endurecimiento del material [18]. Esto se debe a que el exceso de energía de las fronteras de maclas llega a ser un orden de magnitud menor que las de grano, por lo que son más estables y son una fuerte barrera para el movimiento de dislocaciones.

Como ya se mencionó, la dureza para las muestras depositadas con un contenido de aluminio de 2%, 4% y 6%, aunque tiene una tendencia creciente, su diferencia no es estadísticamente significativa y se encuentra entre 3,8 GPa y 4,7 GPa, aproximadamente. Estos valores son mayores que los del sustrato, el recubrimiento Cu – N y que las películas de cobre, que tienen una dureza entre 1 GPa y 3,5 GPa [33] [18], lo que para el caso de la película de 2%Al se puede explicar por su alta tensión residual, mientras que para los casos de 4% y 6% se debe a efectos del tamaño de grano, pues recordemos que junto con el tamaño de cristalito, disminuyen al incrementar el %Al. En otras palabras, el tamaño de grano, que es de aproximadamente $90,2 \pm 1,1 \text{ nm}$, $43,8 \pm 0,9 \text{ nm}$, $43,5 \pm 0,5$ y $< 25 \text{ nm}$, para las muestras con 2%Al, 4%Al, 6%Al y 10%Al, respectivamente, y que ubica a estos recubrimientos en el rango de nanoestructurados ($< 100 \text{ nm}$), es el responsable de dificultar el movimiento de las dislocaciones por medio de sus fronteras de grano, lo que implica una mayor dureza principalmente para los casos 4% y 6%.

Sin embargo, el abrupto salto en la dureza observado en la máxima potencia de depósito implica que hay otros factores que afectan el comportamiento mecánico. De trabajos anteriores [33] [18] se sabe que la energía de falla de apilamiento en metales FCC (cúbicos centrado en las caras) se disminuye al alearlos con otro elemento, lo cual es una manera efectiva de generar nanomaclas con un reducido espaciamiento entre ellas. En el caso del

cobre, esto ocurre al mezclarlo con aluminio. Así, se asume que al llegar a un contenido de aluminio tan alto como 10%, hay una disminución de la energía de la falla de apilamiento suficiente para que se genere una buena cantidad de nanomaclas, las cuales al ser energéticamente más estables son muy eficientes para bloquear el movimiento de las dislocaciones. En resumen, para el mayor contenido de aluminio hay un efecto combinado de tamaño de grano y nanomaclas que produce una mejora en la dureza de la película delgada.

Tabla 3.2.12. Módulo de Young para las muestras de Cu – Al con distintos valores de porcentaje de aluminio.

Muestra Cu - Al (%Al)	Modulo (Gpa)	Error estandar
Al 2%	142,11	6,52
Al 4%	122,76	7,76
Al 6%	101,38	2,79
Al 10%	110,82	13,27
Cu-N	125,45	4,23
Sustrato	164,73	15,14

El módulo de Young para los distintos recubrimientos se tabula en la Tabla 3.2.12 y para su mejor comparación se grafican en la Figura 3.2.21. De esta gráfica se concluye que el módulo de Young inicialmente tiende a disminuir hasta llegar a su valor a 6%Al, luego del cual aumenta nuevamente. Sin embargo, en general, el módulo de Young de las muestras es menor que el del sustrato, a excepción de la película Cu – 2%Al – N, y solo el de Al6% es menor que el de la referencia Cu – N.

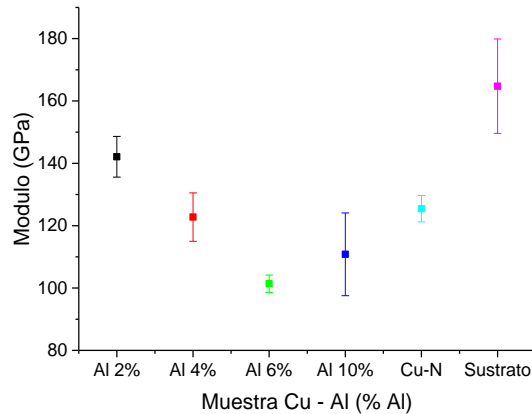


Figura 3.2.21. Módulo de Young en función del porcentaje de aluminio para las muestras Cu - Al. Como referencia se tienen los valores para el sustrato y Cu - N.

El comportamiento del módulo de Young con respecto a la estructura y composición depende del contenido de aluminio, así como de la combinación de fases. De este modo, el módulo va disminuyendo a medida que incrementa el porcentaje de aluminio presente en las muestras y se va estableciendo la fase Cu_3Al . Una vez esto ha ocurrido, un posterior aumento en el %Al produce que el módulo crezca nuevamente. Según lo reportado en [33],

[35] y [36], la disminución en el módulo de Young puede deberse a una cohesión incompleta o microagrietado de las fronteras de grano. Esta imperfección en los límites se da porque la relajación de la estructura límite por difusión (superficie y límite) durante la deposición no está completa [36]. De este modo, la causa de la reducción en el módulo de Young es una deformación anelástica en las fronteras de grano que puede ocurrir en las películas delgadas con tamaños de grano muy pequeños, lo que genera una deformación adicional que en materiales a granel (“bulk”) es insignificante y que no se presenta en monocristales [33] [35] [36]. La ductilidad también se ve disminuida porque se limita la distancia de deslizamiento por los granos finos y por el pequeño espesor de la película que a su vez inhibe el funcionamiento de las fuentes de dislocación [33]. Para la muestra Cu – 10%Al – N es posible que la mayor cantidad de nanomaclas sea la causa del aumento del módulo de Young.

Es importante tener en cuenta que, la dureza medida por indentación se define como la resistencia que un material opone a una indentación plástica [37], y el módulo elástico determina la resistencia del material a una deformación elástica [37]. Sin embargo, no hay una relación simple entre estos [38] [37], debido a que los módulos elásticos se definen para la tensión infinitesimal alrededor de la posición de equilibrio [37]. En otras palabras, un material con un alto módulo no necesariamente se define como un material con una dureza alta, ya que los valores de módulo elástico se definen en el equilibrio (cero presión, cero deformación), mientras que la deformación plástica a nivel atómico ocurre a una deformación finita y relativamente grande [37]. Del comportamiento de la dureza y del módulo de Young con el contenido de aluminio en las películas, se observa que hay una relación inversa entre estos: a medida que la dureza aumenta, el módulo disminuye. Esto implica, que los recubrimientos mejoran su dureza mientras baja su resistencia a la deformación elástica uniaxial o su rigidez, al incrementar el contenido de aluminio en estos.

3.2.2.3 DESGASTE (BALL ON DISC)

Como se mencionó anteriormente, la resistencia al desgaste de los recubrimientos se caracterizó por medio del ensayo de *ball on disc* o bola sobre disco, a tres velocidades diferentes: 1, 10 y 50 mm/s, y con la carga mínima que permite el equipo, es decir, 100 g o 1 N.

La Figura 3.2.22 muestra la gráfica del coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida por la bola sobre la superficie de un recubrimiento de 2% de aluminio, a diferentes velocidades. La huella de desgaste generada es de forma circular. La curva (c) (negra) de la Figura 3.2.22 hace referencia a la velocidad de 1 mm/s, donde se nota que el coeficiente de fricción (COF) es, en general, estable durante todo el ensayo. Las fluctuaciones observadas son comunes en este tipo de ensayos, y se producen debido al fenómeno denominado *stick – slip* [39] [40] [41]. Este es un efecto producido entre dos materiales que se friccionan entre sí a una velocidad dada, cuando la fuerza de fricción estática es más grande en algunos instantes que la fuerza aplicada. De este modo, al vencerse la fuerza de fricción estática, comienza el movimiento y decrece rápidamente la fuerza de fricción. La adhesión entre los materiales, seguida del deslizamiento, puede producir un avance irregular y una vibración en todo el sistema [39] [40] [41]. La baja velocidad y la topografía de la muestra también

aportan a este comportamiento. Para las velocidades de 1 mm/s y 10 mm/s (Figura 3.2.22(c) y Figura 3.2.22(b)), se observa que el coeficiente de fricción se estabiliza, es decir, su tendencia es mantenerse constante. En ambos casos, se tiene la presencia de las fluctuaciones típicas asociadas a estos ensayos. Finalmente, para una velocidad de 50 mm/s (Figura 3.2.22(a)) se observa que los datos se estabilizan, es decir, el COF tiende a seguir aumentando. Esto indica que el tiempo de ensayo no fue el suficiente para llegar al punto de estabilización. Además, a esta velocidad, el fenómeno de stick – slip es mayor en comparación con 10 mm/s. En la sección 3.2.1.1, se observó que las películas delgadas Cu - Al presentaban microgrietas a un 2% Al, por lo que parte de este comportamiento se puede asociar al desprendimiento de partes de recubrimiento, sumado a la morfología nodular y rugosidad que genera variaciones de alta frecuencia en la fricción [40].

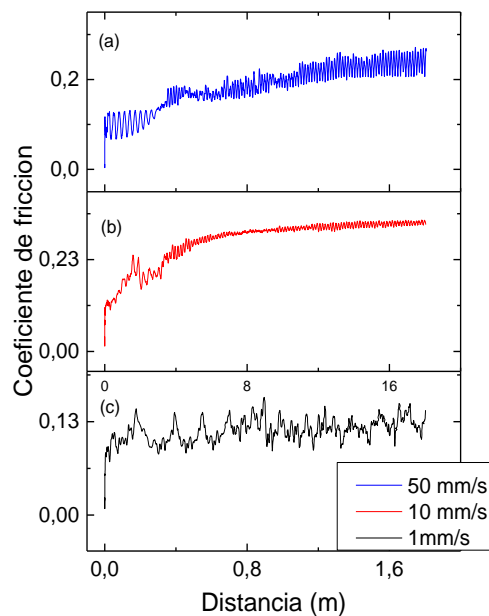


Figura 3.2.22. Coeficiente de fricción vs. distancia para la muestra con 2% de Aluminio.

Es importante observar que el coeficiente de fricción para todas las velocidades se mantiene dentro del mismo orden de magnitud 10^{-1} , con un aumento que depende de la velocidad de deslizamiento. Así, para las muestras depositadas bajo condiciones de 2%Al se tiene que el coeficiente de fricción es mayor con una velocidad de 10 mm/s y menor a 1 mm/s ($COF_{10mm/s} > COF_{50mm/s} > COF_{1mm/s}$), como se observa en la Figura 3.2.22 y Figura 3.2.24. Es importante tener en cuenta en esta comparación que no se alcanzó la estabilización en los ensayos a una velocidad de 50 mm/s.

El comportamiento del coeficiente de fricción para las películas con un 4% de aluminio es similar al de un 2% Al, es decir, se presenta el fenómeno de stick – slip y el coeficiente varía con la velocidad de deslizamiento (El orden creciente del COF es 10 mm/s > 50 mm/s > 1 mm/s). Nuevamente, el menor valor para el coeficiente de fricción se da a la menor velocidad de deslizamiento. Por otro lado, a diferencia de las películas con un contenido de 2%, en este caso el coeficiente de fricción se estabiliza en todas las condiciones de ensayo. En el caso de las muestras con 6% de aluminio, cuyas gráficas del coeficiente de fricción en

función de la distancia a las distintas velocidades se muestran en la Figura 3.2.23, se observa que a las velocidades de 1 mm/s y 10 mm/s el fenómeno de stick – slip es más notable, a lo que se suma el efecto de los droplets. Como se mencionó en el análisis topográfico de estas muestras, la superficie de los recubrimientos contiene gotas de material cuya cantidad disminuye, pero su tamaño incrementa con el contenido de aluminio. El coeficiente de fricción para las muestras Cu – 6%Al tiene valores similares a 50 mm/s y 10 mm/s, y es menor a 1 mm/s. El comportamiento del coeficiente de fricción de las muestras de 10% Al es similar al de las muestras de 6% Al. Debido a la similitud entre las gráficas COF vs. distancia, solo se muestran las pertenecientes a los recubrimientos Cu – 2%Al y Cu – 6%Al.

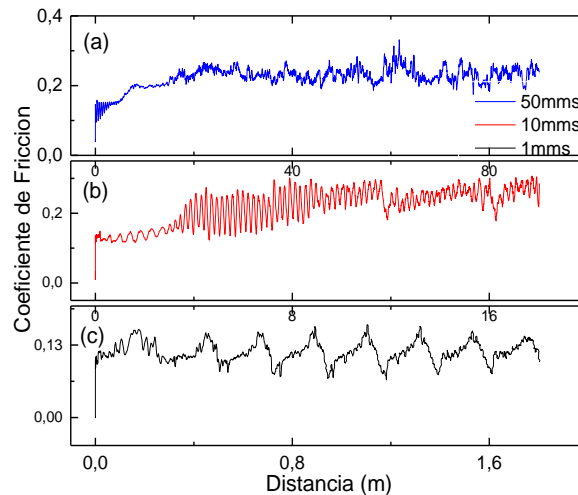


Figura 3.2.23. Coeficiente de fricción vs. distancia para el recubrimiento con 6% Aluminio.

De los resultados del coeficiente de fricción, se concluye que para todos los porcentajes de aluminio, el menor COF se presentó a la menor velocidad de deslizamiento, 1 mm/s. Además, para las muestras de 2%Al y 4%Al la mayor fricción se da a 10 mm/s, mientras que el valor a 50 mm/s quedó en el punto medio. Para mayores contenidos de aluminio, no hay variación del coeficiente de fricción al pasar de una velocidad de 10 mm/s a 50 mm/s.

El coeficiente de fricción se ve afectado por varios factores como la rugosidad superficial, la topografía, la estructura cristalina, la dureza, el endurecimiento por deformación, el módulo de Young, el módulo de cizallamiento, el tamaño de grano, la energía superficial, la carga normal, la velocidad de deslizamiento y la temperatura [39] [40] [41]. En lo referente a la velocidad de deslizamiento, no es fácil predecir el efecto que esta tendrá sobre la fricción [39] [40] [41], ya que puede producir tanto un incremento como una disminución en el coeficiente. El primer caso se puede dar debido al ablandamiento de la superficie del metal, que conlleva el arado del material más suave y así un incremento en la fricción. El segundo caso se puede dar por la formación de una capa delgada de metal fundido en las asperidades de contacto, debido al calentamiento producido por las altas velocidades de deslizamiento. Esto reduce la resistencia al cizallamiento en los contactos, lo que reduce el coeficiente de fricción. La baja fricción también puede darse por la formación de capas de óxidos sobre las superficies metálicas, debido a las altas temperaturas que son inducidas por la velocidad de deslizamiento [39] [40] [41]. Teniendo en cuenta el efecto que tiene este factor sobre la

fricción, el hecho de que la menor fricción se presente a la menor velocidad de deslizamiento puede explicarse por la presencia de una capa de óxido que separa las superficies, lo que evita el contacto entre estas y resulta en un bajo coeficiente de fricción. Igualmente, el debris formado por la remoción de las irregularidades superficiales puede separar las superficies deslizantes, lo que reduce el COF. A mayores velocidades es posible que la capa de óxido se deteriore o sufra daños por fatiga, o que no haya debris presente en la interfase, de modo que se da el contacto directo entre las superficies deslizantes. Además, se puede generar el ablandamiento de la superficie del recubrimiento, lo que contribuye al incremento del coeficiente de fricción a las mayores velocidades. Por otro lado, para las muestras Cu – 2%Al y Cu – 4%Al, el mayor coeficiente se presentó a 10 mm/s, por lo que se puede asumir que a esta velocidad se genera la falla de la capa de óxido, lo cual permite el contacto directo. No obstante, al aumentar la velocidad de deslizamiento a 50 mm/s, la disminución en la fricción puede deberse al incremento de la temperatura generada por el rozamiento de las superficies, es decir, se puede dar la formación de otra capa de óxido o de una capa de metal fundido.

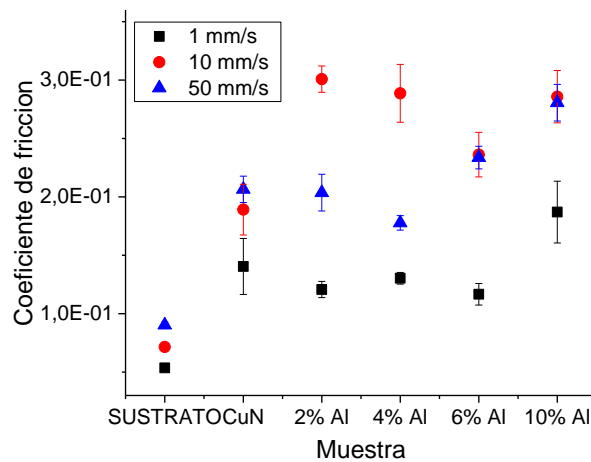


Figura 3.2.24. Coeficiente de fricción medio para las muestras de Cobre - Aluminio a diferentes porcentajes de Al y velocidades de revolución de la bola sobre la superficie. Como referencia se tienen los valores para el sustrato y la muestra etiquetada por CuN.

La Figura 3.2.24 muestra el coeficiente de fricción en función del porcentaje de aluminio y de la velocidad de revolución. Se concluye, primero, que todos los recubrimientos presentan un coeficiente de fricción que es mayor que el del sustrato en un orden de magnitud. Segundo, el coeficiente de fricción no presenta incrementos fuertes con la variación de la potencia del blanco de aluminio usada en el crecimiento de las películas, con las mismas condiciones de ensayo. Tercero, no hay una relación clara del coeficiente de fricción con la velocidad de deslizamiento. Cuarto, para las muestra de 6% Al y 10%Al, el coeficiente de fricción no cambia al pasar de 10 mm/s a 50 mm/s. Finalmente, dentro de los recubrimientos el de mayor coeficiente de fricción en todas las velocidades es el que contiene un 10% de aluminio.

Como se mencionó, el hecho de que no haya una relación directa entre la velocidad de deslizamiento y el coeficiente de fricción, también puede ser explicado por la presencia de

óxidos superficiales, que crecen en las superficies debido a que el deslizamiento continuo produce el calentamiento de las regiones de contacto o rugosidades de las superficies, lo que permite alcanzar la temperatura de formación de óxidos. Además, como se sabe, esta relación velocidad de deslizamiento – fricción no tiene un comportamiento claro, más bien parece aleatorio y su influencia está dada por el tipo y cantidad de óxido que se forma. Este óxido a su vez afecta el desgaste adhesivo, ya que este depende del estado de las superficies en contacto. También es importante notar que las variaciones en la fricción dependen tanto del mecanismo de formación de partículas de desgaste como de la tasa de formación de estas sobre las superficies, tal como lo muestran los resultados más adelante.

El módulo de Young de los materiales también afecta el coeficiente de fricción. La relación entre estos es inversa, es decir, un mayor módulo elástico se relaciona con una menor fricción. Esto se debe a que un mayor módulo implica una menor área real de contacto y menor adhesión [39]. Por otro lado, se tiene que en general el coeficiente de fricción es una función inversa de la dureza de un metal. Los metales duros tienden a tener una baja deformación plástica y menor adhesión, lo que se relaciona con una menor fricción. Sin embargo, es muy importante tener en cuenta que el coeficiente de fricción no es necesariamente menor para materiales duros. La dureza sola no es un criterio para predecir el coeficiente de fricción [39]. Los resultados graficados en la Figura 3.2.24 también muestran la variación del COF con el contenido de aluminio. Se observa que a todas las velocidades de deslizamiento los coeficientes de fricción no presentan variación al aumentar el %Al de 2% a 4% y que para mayores porcentajes tiende a aumentar. En general, el mayor COF lo presentan las muestras Cu – 10%Al en cada una de las velocidades. Por otro lado, los resultados de caracterización mecánica mostraron que el módulo elástico disminuye gradualmente al pasar de 2% Al a 6%Al y vuelve a incrementarse para 10%Al. La dureza mostró una tendencia creciente con la potencia de aluminio, de modo que la variación fue ligera en los primeros tres porcentajes de Al y fuerte al pasar de 6% a 10%. Así, para las primeras tres potencias, el comportamiento del módulo de Young indica una tendencia de aumento en la fricción a mayores porcentajes de aluminio y el ligero incremento de la dureza tiende a disminuir el COF. De esta manera, se tienen dos efectos contrarios sobre la fricción, lo que puede contribuir a la poca variación del COF para contenidos de 2%Al a 4%Al. En el caso de la mayor potencia, es decir, para 10% de aluminio, los cambios tanto del módulo como de la dureza, aparte de ser relativamente intensos, muestran una tendencia a un menor coeficiente de fricción en comparación con las otras películas Cu – Al. Esto es contrario a lo observado en la Figura 3.2.24, ya que los recubrimientos con un contenido de aluminio de 10% son los que tienden a mostrar un mayor COF. Esto implica que otros factores tienen una mayor influencia sobre el comportamiento tribológico, por ejemplo, el tipo de óxido superficial. Como se mostrará más adelante, los mecanismos de desgaste observados a las distintas velocidades y porcentajes de aluminio también influyen en la fricción.

Los resultados de la tasa de desgaste se muestran en la Tabla 3.2.13 y Figura 3.2.25. Se puede observar que los valores son muy cercanos entre sí y se encuentran dentro de los mismos órdenes de magnitud para todas las muestras, es decir, entre 10^{-5} y 10^{-4} .

Tabla 3.2.13. Tasa de desgaste a diferentes velocidades para las muestras tipo Cu – Al.

%Al	Tasa desgaste [mm ³ /(N*m)]					
	1mm/s	Error (±)	10mm/s	Error (±)	50mm/s	Error (±)
2	3,76E-04	5,06E-06	2,55E-05	3,64E-07	4,71E-05	6,15E-07
4	3,69E-04	4,98E-06	5,15E-05	6,65E-07	1,43E-04	1,55E-06
6	7,63E-05	1,48E-06	6,93E-05	8,96E-07	7,86E-05	8,76E-07
10	1,58E-04	2,45E-06	5,09E-05	6,58E-07	2,11E-05	2,58E-07

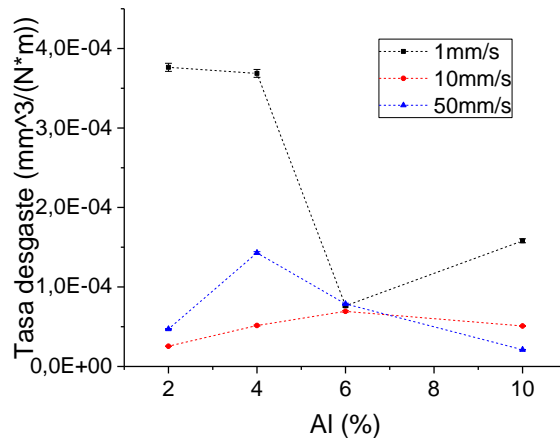


Figura 3.2.25. Gráficas de tasa de desgaste en función del porcentaje de aluminio y velocidad.

Al igual que el coeficiente de fricción, la tasa de desgaste se ve afectada por varios factores, como la carga normal, la velocidad de deslizamiento, la temperatura, la atmósfera, la dureza y el módulo elástico de los materiales, la tenacidad a la fractura, la estructura cristalina y la difusividad térmica [39]. La dependencia de la tasa de desgaste con la velocidad de deslizamiento no es directa, pero hay una tendencia de menor desgaste a mayor velocidad. No obstante, esta relación depende de la temperatura que se genera durante el ensayo debido al deslizamiento. En el caso de un deslizamiento en seco o no lubricado, se puede producir la oxidación y formación de una película de óxido, la cual sirve como lubricante y, por lo tanto, reduce la tasa de desgaste de los metales. Sin embargo, si la temperatura se eleva hasta alcanzar el punto de fusión de un metal, la dureza de los metales disminuye profundamente, lo que produce un desgaste severo [39]. De este modo, al analizar los resultados de desgaste (Figura 3.2.25) en función de la velocidad de deslizamiento, se nota que el mayor desgaste se da bajo la menor velocidad de deslizamiento, con la cual se presentó el menor COF. Esto puede ocurrir debido a la interacción de las irregularidades superficiales, como las gotas de material, que al ser removidas deterioran la superficie, lo que genera un aumento en el desgaste. Por otro lado, es posible que el incremento de la temperatura en los contactos contribuya a un mayor desgaste, al disminuir su dureza y aumentar la adherencia. En los recubrimientos Cu – 2%Al y Cu – 4%Al, la menor tasa de desgaste se presentó a 10 mm/s, pero también el mayor coeficiente de fricción, como se mencionó anteriormente. Al igual que en el caso de 1 mm/s, este comportamiento se puede explicar por los mecanismos de desgaste presentes. Sin embargo, la temperatura generada

por el deslizamiento puede favorecer la formación de una capa de óxido que reduce el desgaste, pero su posterior falla produce una mayor fricción. Finalmente, a una velocidad de 50 mm/s, en las muestras con 2% y 4% de aluminio el óxido formado es más estable, lo que reduce la tasa de desgaste en comparación con la presentada a 10 mm/s. En los recubrimientos tipo Cu – 10%Al, la tasa de desgaste disminuye con el aumento de la velocidad de deslizamiento. En este caso, con la mayor velocidad se reduce el desgaste por la formación de una capa de óxido debido a la temperatura alcanzada. Es importante recordar que no hay una relación directa entre la velocidad de deslizamiento y la tasa de desgaste o la fricción, ya que hay muchos factores que afectan este comportamiento. Aparte de los ya mencionados, las propiedades mecánicas y los tipos de mecanismos de desgaste que se presentan son otros factores que también influyen, los cuales se consideran más adelante.

En conclusión, la Figura 3.2.25 muestra que a baja velocidad, la menor tasa de desgaste aparece en las muestras de 6 y 10%, lo cual es coherente con su morfología. En el análisis topográfico, se observó que las muestras con un 2% y 4% de aluminio presentan una mayor cantidad de gotas, a pesar de que su tamaño es menor que para las otras muestras. Sin embargo, esto genera una mayor tasa de desgaste. Debido a la velocidad de deslizamiento, estas asperezas son movidas, deformadas y removidas, lo que ayuda a la formación de debris, al arado y a la acumulación de deformación plástica. A 10 mm/s, en general, todas las muestras presentan una tasa de desgaste similar. A 50 mm/s, la menor tasa de desgaste se presenta en 10% Al que es la película con mayor homogeneidad de la superficie. Es importante notar que la muestra con un 6% de aluminio exhibe una tasa de desgaste aparentemente constante con la velocidad, es decir, es la muestra más estable al no presentar variaciones y tener un valor de desgaste relativamente bajo.

La relación entre la dureza y la tasa de desgaste es inversa, es decir, los materiales más duros, al tener una mayor resistencia al corte y a la penetración, son más resistentes al desgaste. Por otro lado, los materiales con un alto módulo elástico tienen una menor área real de contacto, lo que conlleva una baja adhesión y, por lo tanto, una baja tasa de desgaste. En la sección 3.2.2.2, se observó que la dureza tiene una tendencia creciente con el contenido de aluminio y que el módulo de Young disminuye de manera continua hasta la muestra de 6% Al, y luego vuelve a aumentar. En las muestras Cu – 2%Al, Cu – 4%Al y Cu – 6%Al, la disminución del módulo implica un aumento del desgaste, mientras que la mayor dureza produce una reducción. En general, la tasa de desgaste tiende a disminuir al pasar de 2%Al a 6%Al, en todas las velocidades. Para un porcentaje de aluminio de 10%, el aumento del módulo de Young y la mayor dureza indican una tendencia a una mayor resistencia al desgaste. A pesar de que hay una tendencia a mostrar una menor tasa de desgaste con el aumento del contenido de aluminio, este comportamiento no se mantiene con todas las velocidades. Por lo tanto, es claro que otros factores, como los mecanismos de desgaste, también afectan tanto la fricción como el desgaste.

La huella de desgaste para la muestra Cu – 2%Al (Figura 3.2.26) tomada por microscopia confocal exhibe un arado, lo que indica que el mecanismo dominante es abrasivo. Las micrografías mostradas en la Figura 3.2.27 son del trayecto que dejó el pin al deslizarse sobre la superficie de la muestra a las diferentes velocidades. Por el tipo de ensayo usado

para medir la resistencia al desgaste, se sabe que el desgaste es por deslizamiento, que viene de una clasificación según el movimiento relativo de los materiales. En este tipo de desgaste, pueden estar presentes mecanismos como la adhesión, la abrasión, la formación de óxidos superficiales y la formación y propagación de grietas por fatiga. La aparición de estos mecanismos, así como del modo de desgaste (moderado o severo), depende, entre otros factores, de las condiciones del ensayo y de propiedades de los materiales utilizados. Dado que la carga se mantuvo constante y se usó un mismo par tribológico, uno de los factores importantes es la velocidad de deslizamiento. En las micrografías (Figura 3.2.27), se observa que la abrasión es el mecanismo de desgaste más notable y común a todas las velocidades de deslizamiento, pero el grado de daño superficial varía según las condiciones de ensayo, es decir, hay una variación en el coeficiente de fricción y en la tasa de desgaste. Con una velocidad de 10 mm/s se observan zonas relativamente grandes de material arrancado o transferido, lo que implica una fatiga de contacto y adhesión por delaminación. La abrasión es más fuerte a 50 mm/s debido a surcos más profundos y partículas o residuos de desgaste grandes y de geometría casi esférica. Finalmente, con 1 mm/s se observan residuos esféricos de un tamaño menor que para la mayor velocidad de deslizamiento junto con residuos laminares, lo que sugiere la presencia del mecanismo adhesivo de desgaste que se da por medio de “elementos de transferencia” y por delaminación. Como la superficie que está siendo desgastada es metálica, otro mecanismo probable es el que conduce a la formación de óxidos superficiales, que se dan por el calentamiento de las regiones de contacto debido al deslizamiento. Este mecanismo es muy común en este tipo de ensayo que implica el movimiento relativo de los materiales. Sin embargo, la presencia de esta capa de óxido no se comprobó, ya que no se realizaron análisis de composición sobre las superficies desgastadas.

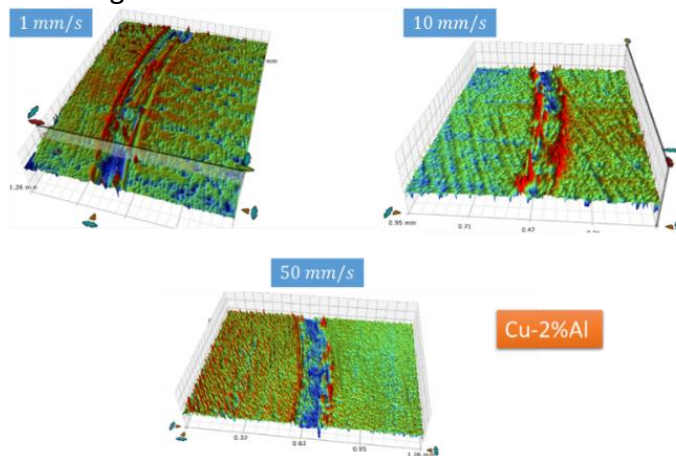


Figura 3.2.26. Imagen del recorrido de desgaste tomada con microscopia láser confocal para la muestra de 2% de Aluminio.

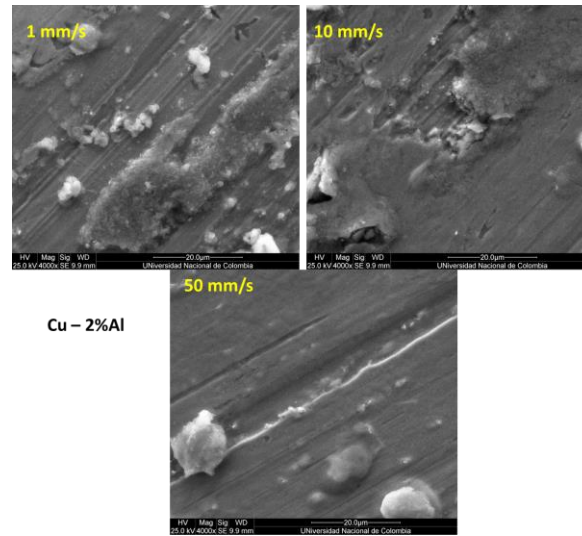


Figura 3.2.27. Micrografías SEM de los trayectos de desgaste para la muestra Cu - 2%Al con diferentes velocidades de deslizamiento.

En resumen, como el desgaste es por deslizamiento, el calentamiento puede generar una capa de óxido sobre la superficie del metal, cuyas propiedades dependen de las condiciones de ensayo. Con una velocidad de deslizamiento de 1 mm/s se obtienen dos tipos de residuos: los esféricos de tamaño relativamente pequeño y los laminares generados por la delaminación o por elementos de transferencia. Por lo tanto, los mecanismos de desgaste son abrasión y adhesión. El daño de la superficie se presenta a 10 mm/s debido a una mayor fatiga de contacto, que genera la propagación de grietas justo debajo de la superficie por acumulación de deformación plástica, lo que a su vez lleva a la formación de estas zonas de ruptura. Con 50 mm/s, el mecanismo dominante es la abrasión por grandes residuos esféricos de desgaste que se generan por la formación y unión de elementos de transferencia y que producen surcos más grandes y profundos.

Del comportamiento del coeficiente de fricción con la velocidad en las películas tipo Cu - 2%Al (Figura 3.2.24 y Figura 3.2.22), el hecho de que el mayor coeficiente de fricción se presente a una velocidad de deslizamiento de 10 mm/s, se puede explicar tanto por el tipo de óxido como por el mecanismo de desgaste que se presenta en esas condiciones. Como ya se mencionó, el tipo de desgaste es adhesivo, posiblemente por delaminación producida por la propagación de grietas bajo grandes áreas de la capa de óxido, lo que lleva a su ruptura y, por lo tanto, a la formación de debris o partículas de desgaste. De este modo, los óxidos superficiales permiten la fácil formación y propagación de grietas justo debajo de ellos, junto con la aparición de pequeñas partículas de desgaste que producen grietas y, por lo tanto, se generan grandes rupturas de material. La remoción de estas partículas por el deslizamiento continuo hace que la fricción aumente. Este incremento será mayor si se da la formación simultánea de varias partículas de desgaste. Por otro lado, la fuerza de fricción también depende de si el contacto es entre los materiales deslizantes directamente, o con la capa de óxido que separa las dos superficies. En el primer caso hay una mayor fricción que en el segundo, y con la rotura gradual de la capa de óxido se pasa a un contacto directo de las superficies. La disminución del coeficiente de fricción con las velocidades de 50 mm/s

y 1 mm /s, se puede explicar, ya sea por la formación de un distinto tipo de óxido o por el mecanismo de desgaste dominante. Con 50 mm/s hay un mayor tamaño de las partículas de desgaste y el mecanismo es por abrasión. El hecho de que el debris no sea completamente removido, sino que en algunos casos puede quedar incrustado por la ductilidad del material (Figura 3.2.27), hace que la fricción sea menor. En el caso de 1 mm/s, donde se presenta el menor coeficiente de fricción, se ha indicado un mecanismo adhesivo por “elementos de transferencia”, donde la compresión y cizallado de las partículas de desgaste producen residuos laminares. Esos pequeños fragmentos de material se generan por la interacción de las asperezas y con el continuo deslizamiento se siguen produciendo y creciendo. Por lo tanto, es probable que no sean removidos completamente de la interfase, por lo que la fricción disminuye. Por otro lado, a esta velocidad la oxidación de las superficies limpias puede ocurrir “más rápido”, por lo que no se da una interacción directa entre superficies. En resumen, en el caso de 10 mm/s la formación de varias partículas de desgaste y su posterior remoción, así como la fácil rotura de la capa de óxido, dejando el metal limpio en la superficie, hace que el coeficiente de fricción sea mayor.

Es muy importante notar la relación inversa que hay entre la tasa de desgaste (Figura 3.2.25 y Tabla 3.2.13) y el coeficiente de fricción, es decir, un mayor coeficiente de fricción produce un menor desgaste. El mayor desgaste apareció a 1 mm/s, que es la velocidad que presentó la menor fricción. En el caso donde el mecanismo dominante es la adhesión por elementos de transferencia (1mm/s), la continua formación de estos pequeños fragmentos de material es la causante de un mayor deterioro de la superficie. Por otro lado, cuando el desgaste se produce por fatiga de contacto y delaminación, es posible que una buena parte de la energía del proceso se gaste en la deformación plástica, necesaria para la formación y propagación de grietas, y en la posterior rotura de la capa superficial, que genera una menor tasa de desgaste. Finalmente, con una velocidad de 50 mm/s, el desgaste se puede dar tanto en la producción del debris como en el surcado por abrasión, por lo que la energía se divide en la formación, crecimiento y movimiento de los abrasivos, en la deformación plástica y en el desgaste del material.

La Figura 3.2.28 muestra la huella de desgaste observada por microscopía confocal en la muestra Cu – 4%Al. En todas las velocidades, se observa el arado del material causado por la interacción de las asperezas, gotas de material y residuos de desgaste. El COF no parece tener una relación directa con las condiciones del ensayo. Las micrografías SEM se muestran en la Figura 3.2.29. Al igual que en las muestras Cu – 2%Al, el tipo de desgaste es por deslizamiento y los mecanismos son el abrasivo y el adhesivo. Este último se da por medio de la formación de elementos de transferencia, pero los residuos laminares son de menor tamaño en este caso. En este recubrimiento, el desgaste está dominado por el tipo de óxido formado y por el nivel de endurecimiento de las partículas de debris. Con esto, se puede explicar la variación observada tanto del coeficiente de fricción como de la tasa de desgaste (Figura 3.2.24 y Figura 3.2.25). Como en el caso anterior, el comportamiento del desgaste es inverso al de la fricción ($COF_{10\text{ mm/s}} > COF_{50\text{ mm/s}} > COF_{1\text{ mm/s}}$). El menor valor del COF se da a 1 mm/s, probablemente gracias a que las partículas generadas por el contacto deslizante de las asperezas o rugosidades de las superficies no están siendo efectivamente removidas,

por lo que estas quedan separadas. De igual manera, los óxidos formados pueden no permitir el contacto directo metal – pin. La mayor tasa de desgaste bajo estas condiciones puede ser debido al mayor endurecimiento de las partículas de debris, lo que genera un mayor arado, que a su vez puede producir microcortes. Con 10 mm/s, se presentó el mayor COF y el menor desgaste, que se explica por la poca presencia de debris en la superficie después del ensayo, lo que implica que este está siendo removido y, por lo tanto, hay contacto entre superficies de metal limpio. La menor tasa de desgaste puede deberse a que la energía se está disipando más en el movimiento, remoción y deformación de estos residuos de desgaste que en el desgaste mismo. A 50 mm/s se obtiene un punto medio, donde aparece el arado, microcorte y formación de residuos laminares.

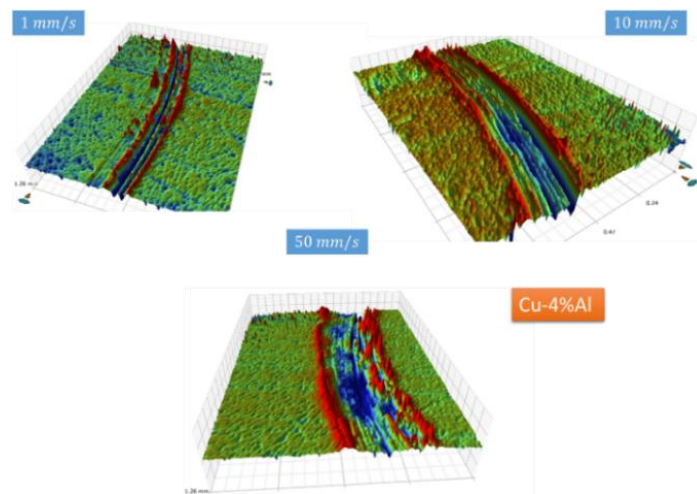


Figura 3.2.28. Imágenes confocales de las superficies desgastadas en la muestra con Al4%.

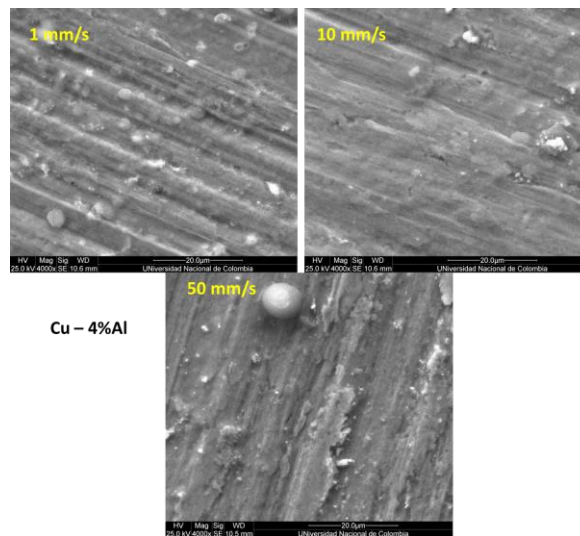


Figura 3.2.29. Micrografías del trayecto de desgaste a diferentes velocidades en las muestras Cu - 4%Al.

En las micrografías de las muestras Cu – 6%Al (Figura 3.2.30), se observa que los mecanismos de desgaste principales son la abrasión y la adhesión por elementos de transferencia, en todas las velocidades. El comportamiento del COF a 10 y 50 mm/s revela que este recubrimiento es más estable. Por otro lado, no se presentan fuertes

desprendimientos de material en la superficie, lo que explica la poca variación del desgaste y su relativamente bajo valor. A diferencia de los casos anteriores, la tasa de desgaste es independiente de la velocidad y el coeficiente de fricción no sufre cambios al pasar de 10 mm/s a 50 mm/s. Su valor más bajo se da a 1 mm/s (Figura 3.2.23, Figura 3.2.24, Figura 3.2.25). Posiblemente, la formación de una capa de óxido y la poca remoción del debris separe las superficies deslizantes, lo que implica la disminución del COF a 1mm/s.

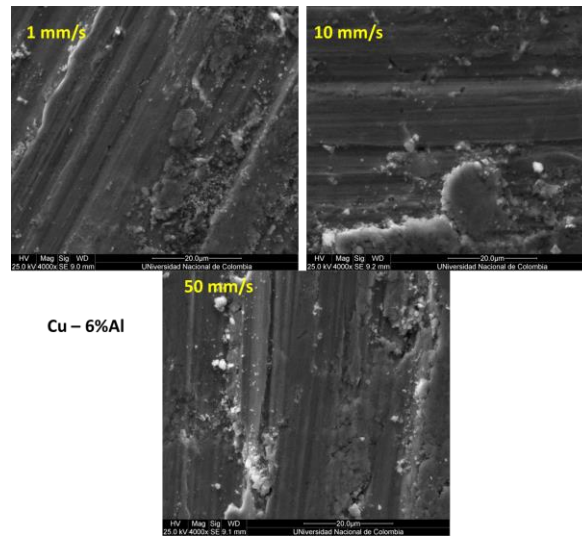


Figura 3.2.30. Micrografías SEM de los trayectos de desgaste con diferentes velocidades en las muestras Cu - 6%Al.

En la Figura 3.2.31, se muestran las micrografías de los recorridos de desgaste con diferentes velocidades en las muestras Cu – 10%Al. Al igual que en el caso de 6%Al, se observa que los mecanismos de desgaste en todas las velocidades de deslizamiento son por abrasión y adhesión por elementos de transferencia. El coeficiente de fricción (Figura 3.2.24) es mínimo con la menor velocidad (1 mm/s) y no sufre cambios al pasar de 10 mm/s a 50 mm/s. La explicación es la misma que en el caso anterior: la formación y no remoción de las partículas de desgaste, junto con la capa de óxido formada, generan la separación de las superficies. En las otras condiciones de ensayo, el mayor COF implica un mayor contacto superficie muestra – pin. Por otro lado, la tasa de desgaste disminuye con el incremento de la velocidad, lo que puede estar relacionado con una mayor abrasión y, por lo tanto, con el microcorte de la superficie.

Debido a que bajo ninguna de las condiciones de ensayo hay un cambio notable en la tasa de desgaste, no hay transiciones en los modos de desgaste, como de moderado a severo. En conclusión, la potencia del blanco de aluminio sí tiene un efecto sobre el comportamiento tribológico de las muestras, y el mejor comportamiento se presentó a 10 mm/s en todos los porcentajes.

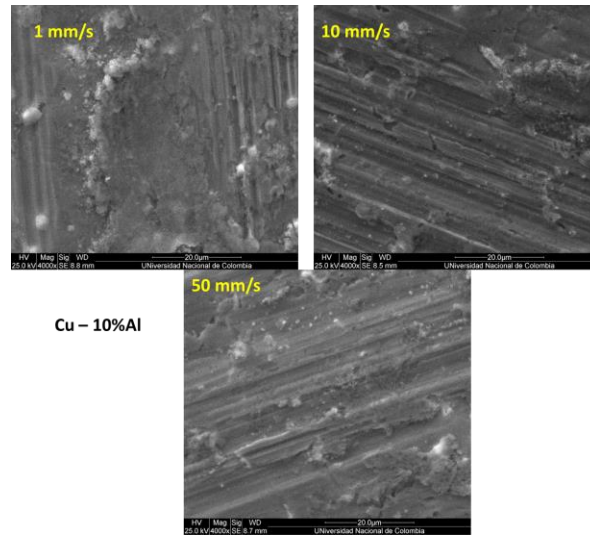


Figura 3.2.31. Micrografías de los trayectos de desgaste para las muestras Cu - 10%Al.

3.2.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica de los recubrimientos se hizo con la técnica de las cuatro puntas. El objetivo es medir los cambios de la resistividad de los recubrimientos con diferentes porcentaje de aluminio.

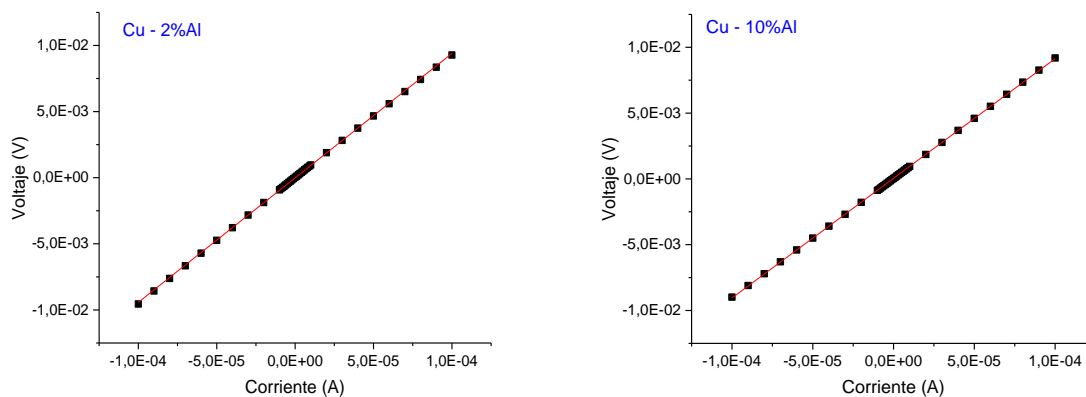


Figura 3.2.32. Gráficas corriente vs. voltaje obtenidas por FPP para las muestras de 2%Al (izquierda) y 10%Al (derecha).

La Figura 3.2.32 muestra las gráficas de voltaje en función de la corriente para las muestras depositadas bajo condiciones de 2%Al y 10%Al. Solo se presenta los resultados gráficos de estos dos casos, ya que todas las muestras Cu – Al mostraron un comportamiento similar. De estas gráficas, se concluye que el comportamiento es óhmico, es decir, la relación entre el voltaje y la corriente es directa y lineal. Así, la pendiente de esta línea corresponde a la resistencia del material. Este comportamiento es el esperado, ya que todos los recubrimientos se componen de metales, Cu y Al.

Para el cálculo de la resistividad se deben tener en cuenta los factores geométrico y de corrección, que se basan en la geometría tanto del sistema de medición como de la muestra.

Los valores del factor de corrección usados en el presente trabajo fueron 0,9313, 0,8846, 0,7744 y 0,7115, dependiendo de las dimensiones de la muestra. Los resultados del cálculo de la resistividad se tabulan en la Tabla 3.2.14 y su gráfica se muestra en la Figura 3.2.33.

Tabla 3.2.14. Resistividades para las muestras tipo Cu - Al.

Muestra	Resistividad (Ωm)	Error (\pm)
Cu	1,7E-8	Literatura
2%	3,97E-5	8,74E-7
4%	1,48E-5	3,16E-7
6%	1,29E-5	2,79E-7
10%	3,84E-5	7,98E-7

La resistividad de las películas delgadas Cu – Al no varía notablemente con el porcentaje de aluminio, ya que todos los valores se encuentran dentro del mismo orden de magnitud. Como se menciona en la literatura, todos los aleantes que se le adicionen al cobre puro tienden a reducir su conductividad [6], dependiendo del elemento y de la cantidad de este. Por otro lado, la presencia de óxidos de cobre incrementa la resistividad del Cu de cinco a siete veces [9]. De los resultados, se infiere que la resistividad de estas películas delgadas es mucho mayor que el valor estándar del cobre (Tabla 3.2.14), más precisamente, en tres ordenes de magnitud. De este modo, si se expresa la conductividad de las películas en un porcentaje IACS (*International Annealed Copper Standard*, por sus siglas en inglés), como se muestra en algunos trabajos [42] [43], los valores serían 0,04%, 0,12%, 0,13% y 0,04% IACS para las muestras de 2%, 4%, 6% y 10% Al, respectivamente. Aunque es un valor alto comparado con el cobre en masa, las muestras se pueden clasificar aún como conductoras. La razón del incremento de la resistividad está tanto en su estructura como en su composición.

En otros trabajos [9] [44] [45] [46], también se ha reportado la evaluación de propiedades eléctricas de películas delgadas de cobre depositadas por magnetron sputtering. Según estos trabajos, la resistividad se encuentra entre los rangos de $1,87 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ – $38,4 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$, dependiendo de la cristalinidad, espesor, tamaño de grano, defectos, densidad y contaminantes presentes. De igual manera, se han estudiado películas delgadas de cobre depositadas por medio de otras técnicas [42] [47] [48] [49] [50], y de Cu a granel [43]. En estos casos, la conductividad es tan baja como 34%IACS (equivalente a una resistividad de aproximadamente $5,1 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$) y $7,5 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$, dependiendo del sustrato, de la temperatura de este y del tipo de técnica usada. Por otro lado, en el estudio hecho por Surinder Singh et al. [51] se obtuvieron recubrimientos de cobre sobre sustratos de acero 316L con una baja conductividad, del orden de 10^{-6} S/m . Otros trabajos investigan las propiedades eléctricas de recubrimientos o aleaciones Al – Cu, en los que el elemento mayoritario es el aluminio [52] [53] [54] [55]. En algunos estudios se realizan cálculos teóricos de la resistividad [56], donde se obtuvieron resistividades del orden de $10^{-8} \Omega\text{m}$ – $10^{-7} \Omega\text{m}$, que dependen tanto de la cantidad de cobre en las aleaciones como de la fase presente. De esta manera con una mayor cantidad de cobre, la conductividad disminuye y la resistividad de las fases, en orden ascendente, es $\text{Al}_4\text{Cu}_9 > \text{AlCu} > \text{Al}_2\text{Cu} > \text{Al} > \text{Cu}$.

En resumen, los valores de la resistividad obtenidos en el presente trabajo son mucho mayores a los reportados en la bibliografía. Esto puede explicarse, como se mencionó anteriormente, por la estructura, composición, contaminación, entre otros factores. En general, se puede decir que la dispersión de los electrones, debido a varias características microestructurales, es la causante de la resistencia eléctrica de un metal [56]. En este sentido, los fonones, fronteras de grano, dislocaciones, vacancias, defectos puntuales y partículas disminuyen el camino libre medio de los electrones al dispersarlos. En el análisis morfológico y estructural, se observó que la morfología de las películas es nodular, con un tamaño de nódulo que decrece con el incremento del porcentaje de aluminio. Igualmente, el ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X implica que disminuye el tamaño de los dominios que difractan coherentemente (cristalitos) [45] [57] [58]. Esto soporta la desaparición de los picos de difracción con 10%Al, que indica el paso a una muestra nanocristalina. Por otro lado, en los análisis de composición se logró identificar la formación de capas de óxidos sobre las superficies.

El espesor es el primer factor que afecta la conductividad de un material depositado en forma de película delgada. El bajo espesor (≈ 100 nm) de los recubrimientos Cu – Al puede generar dispersión no especular desde la parte superior y desde las interfaces superior y lateral de las películas, lo que reduce el camino libre medio de los electrones [45]. De igual manera, la morfología nodular y policristalinidad generan más eventos de dispersión de los electrones, ya que en películas policristalinas hay muchas fronteras de cristalitos en las que aparecen los defectos, cuya concentración es proporcional al número de cristalitos y de fronteras [45] [59]. La reducción del tamaño de cristalito con el aumento del porcentaje de aluminio produce más fronteras de cristalitos y, por lo tanto, más defectos que actúan como trampas, y pueden atrapar electrones en las fronteras. Esto puede generar un espacio de carga local, que impedirá el paso de electrones de un cristalito a otro. En otras palabras, se produce una barrera de potencial para los electrones que afecta su transporte. De esta manera un menor tamaño de cristalito hace que la altura de la barrera de potencial sea mayor [45]. En conclusión, si el tamaño de cristalito disminuye, también lo hace la conducción de electrones, ya que decrecen tanto la concentración de portadores de carga como la movilidad de estos. La conductividad también disminuye con la presencia de múltiples fases en los recubrimientos, cuyos límites generan más dispersión. Además, se identificaron las fases Al_2Cu y $AlCu_3$ que, según lo reportado en la literatura, tienen una mayor resistividad. Finalmente, la presencia de óxidos superficiales puede generar un abrupto incremento de la resistividad.

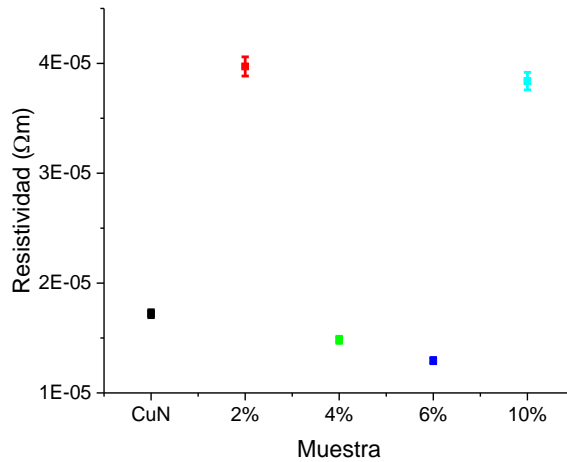


Figura 3.2.33. Variación de la resistividad con el porcentaje de aluminio para las muestras tipo Cu - Al.

En resumen, la presencia de varias fases, defectos, óxidos superficiales, más fronteras de grano y un menor tamaño de cristalito generan que la conductividad de las películas Cu – Al sea baja. Por otro lado, las muestras con mayor resistividad son las de 2% y 10% Al (Figura 3.2.33), mientras que las menores son las de 4% y 6% Al, cuyos valores son muy cercanos entre sí. En el caso de 2%Al, la alta resistividad se puede explicar por la discontinuidad de la película delgada, producida por la presencia de grietas que se observaron en las micrografías SEM (Sección 3.2.1.1). En la muestra de 10%Al, la mayor resistividad se explica por el pequeño tamaño de cristalito, ya que las muestras resultaron ser nanocristalinas.

3.2.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.2.4.1 TAFEL

La caracterización electroquímica realizada por medio de la técnica de polarización potenciodinámica permite la obtención de la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), que es un estimado de la tasa de corrosión.

Como se puede observar en la Figura 3.2.34, las curvas de polarización de las películas delgadas Cu – 2%Al y Cu – 4%Al tienen un comportamiento similar. Las corrientes de corrosión de estas dos muestras, que son directamente proporcionales a la tasa de corrosión, es muy cercana entre sí, siendo mayor la I_{corr} de la película con 4%Al. Igualmente, la parte anódica de estas curvas revela que estas dos películas sufren un ligero proceso de pasivación y corrosión localizada (picaduras).

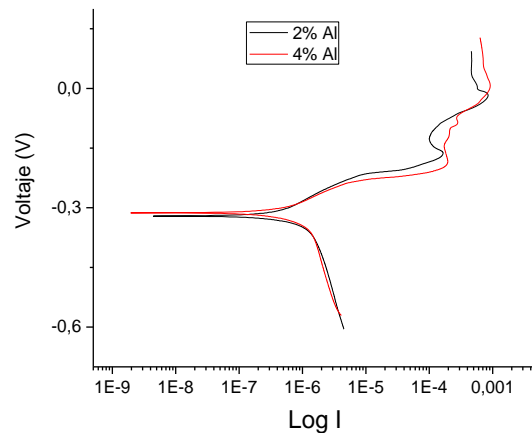


Figura 3.2.34. Curva de polarización potenciodinámica para la muestra con 2% y 4% de Al.

En las películas delgadas Cu – 6%Al y Cu – 10%Al, los resultados de polarización potenciodinámica se muestran en la Figura 3.2.35. Se observa que para un 10% de aluminio el comportamiento es similar al de los dos porcentajes anteriores, pero con un 6% la zona anódica tiene una zona de pasivación más pronunciada. Sin embargo, las muestras con 2%, 4% y 6% aluminio tienen corrientes de corrosión muy cercanas entre sí. La I_{corr} solo presenta un cambio significativo cuando se pasa de un 6% a un 10% Al. Las películas delgadas Cu – 10%Al tienen una corriente de corrosión menor, en comparación con las otras muestras, lo cual se ve más claramente en la Figura 3.2.36. En estas curvas de polarización potenciodinámica, es importante notar que el comportamiento en las regiones anódicas o de oxidación (parte superior de las gráficas) indica procesos de picadura en las películas delgadas con porcentajes de aluminio con 2, 4, y 10%, los cuales disminuyen con el incremento del %Al. Esto se confirma al analizar la superficie corroída, por medio de microscopía electrónica de barrido, como se muestra más adelante. En las muestras con un 6%Al, este proceso parece tener una menor intensidad que con un 10%Al, según el comportamiento de la curva anódica.

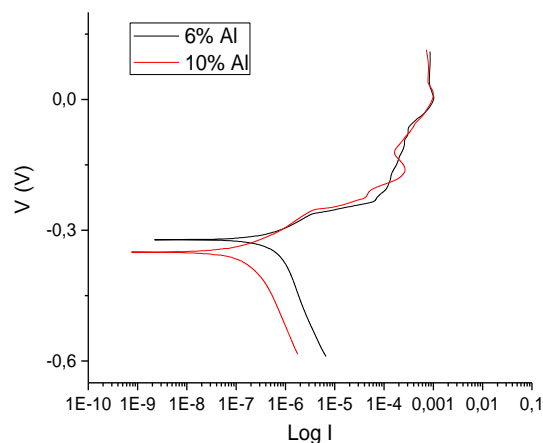


Figura 3.2.35. Curva de polarización potencio dinámica para muestras con un 6 y 10% de aluminio.

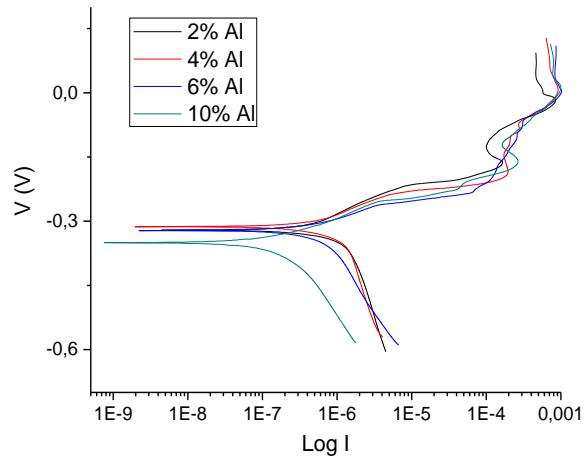


Figura 3.2.36. Curvas de polarización para todos los porcentajes de aluminio.

La Tabla 3.2.15 resume los valores de corriente y potencial de corrosión, obtenidos para cada uno de los porcentajes de aluminio, y la Figura 3.2.37 muestra gráficamente estos resultados. Esta variación de I_{corr} con el contenido de aluminio se puede explicar a partir de la morfología de las muestras. Los recubrimientos Cu – 2%Al se caracterizaron por presentar un agrietamiento, por tener nódulos de mayor tamaño y una mayor cantidad de gotas de material. Como se afirmó antes, tanto el tamaño de los nódulos como el número de droplets disminuye con el porcentaje de aluminio. Esta morfología aparece en la muestra con 2%Al y deja caminos directos de corrosión, lo que permite la aceleración del deterioro. En el caso de un 10%, los nódulos fueron de menor tamaño y la cantidad de gotas disminuyó, por lo que la superficie es más compacta y homogénea, y se dificulta la interacción del electrolito con el sustrato, al igual que el proceso de corrosión. También se observa que, según los resultados de difracción de rayos X y XPS, con 2%, 4% y 6%Al el tamaño de cristalito es mayor que con 10%, siendo las muestras Cu – 10%Al nanocristalinas. Por otro lado, con los primeros porcentajes las películas se componen de una combinación de fases Cu – Al, mientras que con 10% solo aparece la fase cúbica Cu_3Al . Además, según los resultados XPS, hay más Al_2O_3 en la muestra Cu – 10%Al, lo cual se evidencia por la mayor contribución a las reflexiones XPS del oxígeno provenientes del Al_2O_3 , con este contenido de aluminio. De esto se puede concluir que la estabilización de una sola fase, un mayor aporte del óxido de aluminio y una estructura nanocristalina disminuyen la tasa de corrosión. Es importante notar que, como lo muestra la Figura 3.2.37, todos los recubrimientos presentan una corriente de corrosión menor que el sustrato. Dado que esta se encuentra directamente relacionada con la tasa de corrosión, todos los recubrimientos tipo Cu – Al depositados en esta investigación tienen un mejor comportamiento corrosivo en un ambiente salino que el bronce fosforado.

Tabla 3.2.15. Densidades de corriente de corrosión y potenciales de corrosión obtenidos por polarización potenciodinámica.

%Al	i_{media} (A/cm ²)	Error \pm	E_{corr} (mV)
2	2,24E-06	9,21E-08	-346,5
4	2,24E-06	1,45E-07	-321
6	2,25E-06	1,64E-08	-304
10	1,37E-06	2,69E-07	-334,5

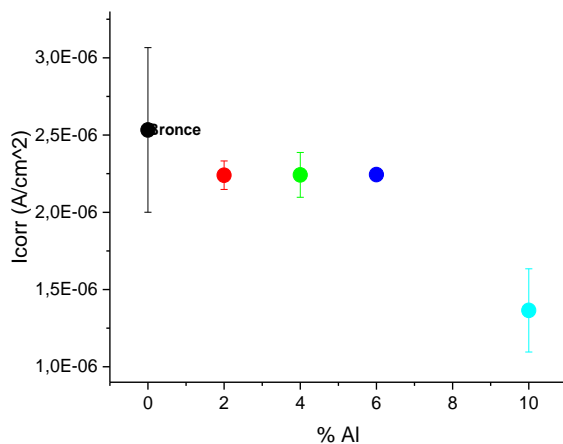


Figura 3.2.37. Densidades de corriente de corrosión para las muestras de cobre - aluminio junto con la referencia del sustrato.

El potencial de corrosión es una cantidad termodinámica y una propiedad del material que da una idea de su capacidad para liberar electrones, ya que implica un compromiso entre los diversos potenciales de equilibrio de todas las reacciones anódicas y catódicas involucradas [60]. Cuando un material tiene un potencial más positivo, se dice que es más noble y, por lo tanto, es más resistente a la oxidación. Sin embargo, es importante tener en cuenta que, al ser una cantidad termodinámica, el potencial no se puede usar para obtener las corrientes o velocidades de corrosión, debido a que los principios termodinámicos describen la corrosión en términos de estabilidad de especies químicas y de las reacciones asociadas con esta [60]. Pese a lo anterior, en los resultados se observa que el recubrimiento depositado con la mayor potencia del blanco de aluminio (Cu – 10%Al) es el segundo menos noble y, al mismo tiempo, es el que presenta una menor densidad de corriente de corrosión, lo que está asociado con la microestructura.

La Figura 3.2.38 y Figura 3.2.39 muestran micrografías con dos aumentos distintos (1000X y 10000X) de las superficies de algunos de los recubrimientos después del ensayo de caracterización electroquímica.

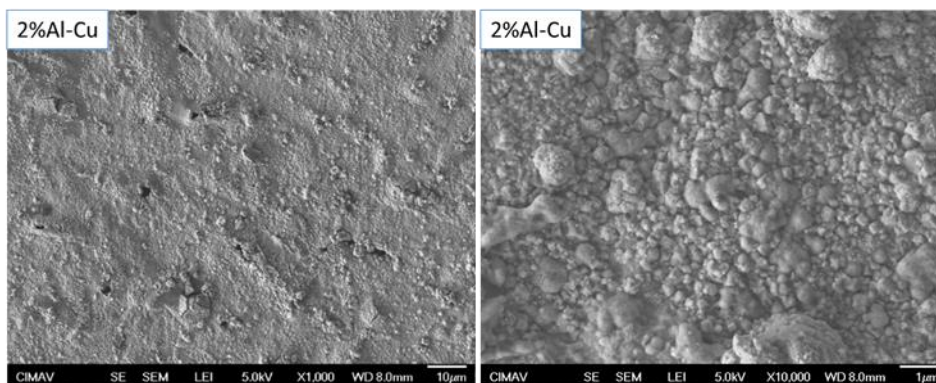


Figura 3.2.38. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie de la muestra 2% Al.

En estas micrografías, se pueden observar los residuos de corrosión, así como orificios formados en las zonas donde hubo corrosión localizada. Igualmente, se puede notar un mayor deterioro de la superficie con bajos porcentajes de aluminio. Los análisis de composición elemental de los residuos de corrosión por medio de EDS muestran que están formados por oxígeno, cobre y cloro, principalmente (Tabla 3.2.16).

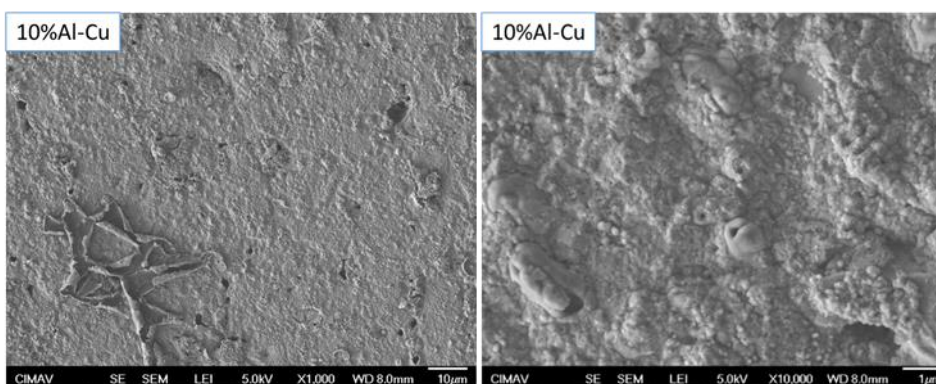


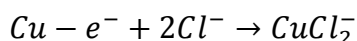
Figura 3.2.39. Imagen de la superficie de la muestra de 10% Al obtenida con microscopio electrónico de barrido.

Tabla 3.2.16. Composición elemental de los residuos de corrosión.

Elemento	%Peso	%Atómico
O	21,36	48,14
Cu	58,78	33,35
Pb	2,01	0,35
Cl	17,86	18,16

De manera comparativa, la Figura 3.2.40 muestra una micrografía SEM de la superficie del sustrato obtenida luego del ensayo de corrosión. Es importante recordar que el principal producto de corrosión del cobre y sus aleaciones, como bronce y latones, en soluciones

acuosas es el óxido cuproso o cuprita, cuya fórmula química es Cu_2O [4] [8]. Este óxido forma una capa sobre la superficie y tiene como característica que la difusión a través de este es relativamente fácil, debido a vacancias en la red. En un ambiente con iones de cloruro en agua, como un ambiente marino, uno que lo simule, o el usado en los ensayos de corrosión en este trabajo, el efecto es el incremento en la tasa de corrosión tanto inicialmente como después de la formación de esta capa de óxido cuproso. Su disolución en el medio acuoso es lenta pero constante en la interfase entre la superficie y la solución [4]. De este modo, hay formación inicial y continua de cuprita seguida por la formación de $CuCl$ [61]. Este proceso de corrosión se puede describir así [62]:



Este es el principal producto en ambientes marinos, ya que se pueden presentar otros complejos cuprosos [62]. El proceso de corrosión es por transporte de masa hacia adentro, en otras palabras, de aniones cargados negativamente. El transporte de $CuCl_2^-$ fuera de la superficie del electrodo da una dependencia sobre el transporte de masa [62] [61]. Cuando la concentración de estos iones alcanza el límite, de modo que hay una saturación, se precipita una capa de $CuCl$, la cual puede reaccionar para formar el óxido cuproso o este se puede precipitar directamente desde $CuCl_2^-$ [62]:

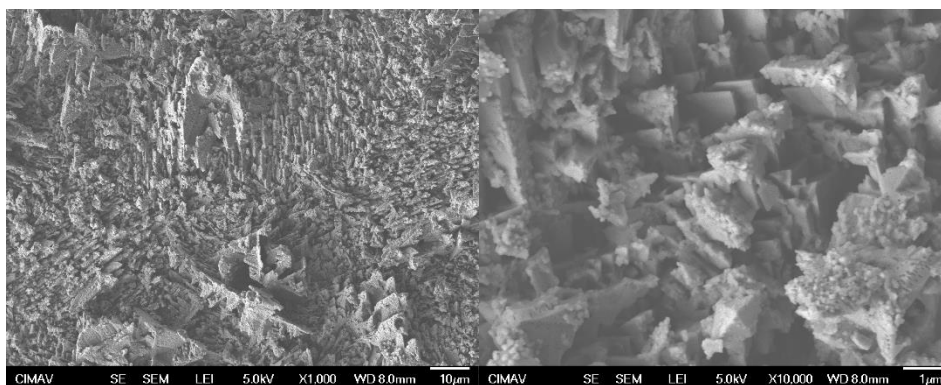
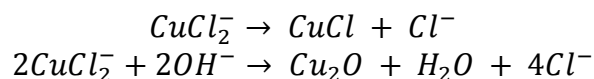


Figura 3.2.40. Micrografía SEM de la superficie del sustrato después del ensayo de corrosión de polarización potencia dinámica.

De este modo, los productos de corrosión observados en el sustrato y en las películas concuerdan con lo referenciado en la literatura. Como principal producto de corrosión, se obtiene el óxido cuproso (Cu_2O) junto con $CuCl_2^-$, que se confirma con la presencia de cobre, oxígeno y cloro en los resultados de EDS mostrados en la Tabla 3.2.16. Un punto importante es la ausencia de aluminio en los residuos de corrosión, lo cual implica que se disuelve preferencialmente, y queda muy poco en los productos de corrosión superficiales. Los resultados de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X antes de la prueba

electroquímica mostraron que sobre la superficie se había generado una capa de óxido de aluminio por el contacto con el aire. Por lo tanto, se puede concluir que esta capa es inestable en el ambiente del ensayo de corrosión, en el que se disuelve, para que luego se genere una capa de Cu_2O .

Para tener más precisión sobre la composición de los productos de corrosión, se realizaron mediciones XPS de las superficies corroídas de los recubrimientos. Con esto se pretende complementar el análisis composicional mostrado anteriormente. La Figura 3.2.41 muestra el espectro XPS de alta resolución de la señal $Cu2p_{3/2}$, para la película depositada a una potencia de 15 W en el blanco de aluminio (Cu – 2%Al). Al compararla con los resultados XPS de la superficie limpia o tal como se depositó (Figura 3.2.11), la característica más sobresaliente de esta señal es la presencia de los picos conocidos como señales satélites, representativos del óxido de cobre, que se dan generalmente en la región de 941 eV – 945 eV, aproximadamente. Como se observó en la sección 4.2.1.4, estos picos satélites no se presentaron en el análisis de la superficie limpia, lo que evidencia que no hay óxido de cobre o que su cantidad es muy baja. Sin embargo, en este caso, estas reflexiones implican la presencia de estos óxidos. También se nota claramente, por la deconvolución mostrada, que hay varios aportes a esta señal $Cu2p$, siendo uno de los cuales correspondiente al producto de corrosión $CuCl_2$.

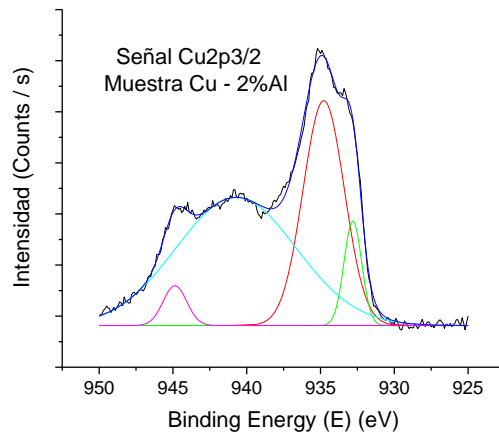


Figura 3.2.41. Señal $Cu2p_{3/2}$ para la muestra Cu - 2%Al luego del ensayo de corrosión.

En el caso del aluminio, aunque este no se detectó en el análisis de composición elemental EDS, los resultados XPS muestran que hay una ligera señal $Al2s$. De modo que este elemento sí está presente en las películas delgadas corroídas, pero en una cantidad muy baja. La Figura 3.2.42 muestra las señales $Al2s$ y $Cu3s$ para la película Cu – 2%Al, en las que se evidencia que estas señales son más débiles que en la superficie limpia. Además, a medida que el porcentaje de aluminio incrementa, la señal que prevalece es la $Al2s$, aunque tenue. La baja cantidad de aluminio luego del ensayo de polarización potenciodinámica es más evidente al comparar las composiciones obtenidas por XPS antes y después de este test (Tabla 3.2.17). Es importante notar que en las mediciones post corrosión no se tomó en cuenta la señal $Cu3s$. En esta comparación, se observa que el contenido de aluminio pasa

de 13,2% a 0,5%, lo que indica su disolución preferente. De estudios anteriores, se sabe que para el Al en una solución NaCl, la corrosión se da debido al agrietamiento de la capa de óxido superficial que se forma cuando se sumerge en la solución, según las siguientes reacciones [63] [64]:

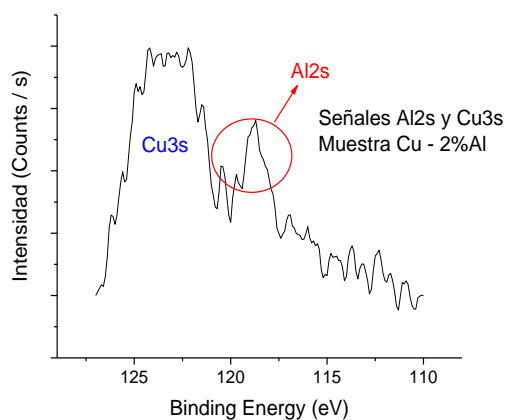
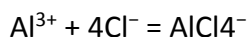
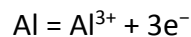
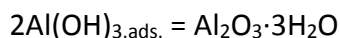
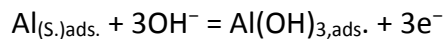


Figura 3.2.42. Señales XPS de Al2s y Cu3s para las muestras Cu - 2%Al después del ensayo de corrosión.

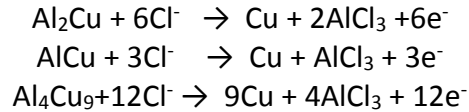
Tabla 3.2.17. Tabla comparativa de los porcentajes de composición obtenidos por XPS antes y después del ensayo de corrosión en la muestra con 2%Al.

2%Al		
Señal	Sin Corrosión %Atómico	Con Corrosión %Atómico
Al2s	13,25	0,53
Cu3s	20,16	
C1s	26,62	74,96
O1s	18,92	20,57
Cu2p	21,06	3,94

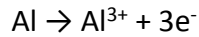
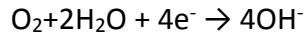
Igualmente, la formación de una capa de óxido de aluminio superficial se da por las reacciones que tienen lugar en la superficie del Al:



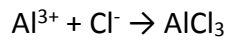
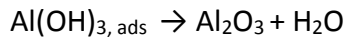
Así el ion Cl^{-} ataca las fallas de esta capa de óxido, lo que genera la corrosión. Además, se puede dar la reacción de estos iones con Al^{3+} para formar compuestos de oxiclورو o AlCl_3 . Por otro lado, en el caso de los compuestos intermetálicos (Cu – Al), algunas reacciones de corrosión se muestran a continuación [65] [66]:



En estas reacciones se observa que un producto de corrosión común es AlCl_3 . Las reacciones anódicas y catódicas para estos materiales son, respectivamente [65] [66]:



La reacción de los productos de corrosión es



En las reacciones mostradas arriba, se observa la disolución preferente del aluminio en los compuestos Cu – Al, lo que explica la notable disminución en la cantidad de aluminio luego del ensayo de corrosión en todos los recubrimientos analizados en esta sección. La Tabla 3.2.18 muestra los porcentajes atómicos, obtenidos por XPS, para las demás películas antes y después de la prueba de corrosión. Es muy importante notar que, para los tres primeros porcentajes, la cantidad de aluminio llegó a estar por debajo del 1%, pero para la muestra Cu – 10%Al la caída no fue tan fuerte, de modo que este valor se mantuvo cercano a $\approx 5\%$ luego del proceso de corrosión. Es importante recordar que esta muestra presentó la menor densidad de corriente de corrosión, lo que implica una mayor resistencia y se refleja en los resultados aquí mostrados (Tabla 3.2.18).

Tabla 3.2.18. Comparación de las composiciones en %atómico para las muestras de 4%, 6% y 10%Al antes y después del ensayo de polarización potencio-dinámica.

Señal	4%Al		6%Al		10%Al	
	Sin Corrosión	Con Corrosión	Sin Corrosión	Con Corrosión	Sin Corrosión	Con Corrosión
	%Atómico	%Atómico	%Atómico	%Atómico	%Atómico	%Atómico
Al2s	19,05	0,97	17,95	0,88	29,15	4,95
Cu3s	16,67		13,14		7,97	
C1s	17,15	69,00	29,88	76,54	10,76	61,42
O1s	28,01	25,39	24,13	19,14	41,28	30,32
Cu2p	19,12	4,63	14,90	3,44	10,83	3,31

Los resultados XPS poscorrosión para la muestra Cu – 2%Al comprobaron la formación de óxido de cobre gracias a la presencia de picos satélites en la señal Cu2p. Además, se obtuvieron señales débiles Cu3s y Al2s, que interfieren entre sí. En la Tabla 3.2.19 se resumen las señales y su asignación para esta película, los cuales muestran la existencia de productos de corrosión como CuCl₂, CuClO₄, CuCl, AlCl₃, hidróxido de aluminio Al(OH)₃, Al₂O₃ y óxidos de cobre, que son consecuencia de las reacciones mencionadas en la presente sección.

Los resultados XPS no varían mucho entre las muestras 2%, 4% y 6%Al. La única diferencia es la aparición de una señal en el oxígeno con una energía de ligadura entre 33,6 eV y 34 eV, para porcentajes de aluminio superiores a 2%, que corresponde a un grupo O – H. Por esta razón los resultados no se muestran para los recubrimientos 4% y 6%. En el caso de 10%Al, ya no se percibe una señal clara de Cu3s, y solamente se logra identificar únicamente una señal Al2s con una energía de ligadura de ≈ 119,3 eV, correspondiente al hidróxido de aluminio, como se muestra en la Tabla 3.2.20.

Tabla 3.2.19. Señales XPS y su respectiva asignación para la muestra Cu - 2%Al.

2%Al		
Señal	Posición	Asignación
Cu2p _{3/2}	932,8	Cu ₂ O y Cu
	934,8	CuCl ₂ y CuO
	940,7	CuO _{sat}
	944,9	CuO _{sat}
Cu3s	121,4	CuCl
	122,1	Cu ₂ O
	122,7	Cu
	124,1	CuO
	125,6	Cu(OH) ₂
Al2s	118,1	Al
	118,8	Al ₂ O ₃
	119,2	hidróxido de Al [Al(OH) ₃]
	119,7	AlCl ₃
	120,4	Al ₂ O ₃ /Al
O1s	531,6	Cu ₂ O
	532,3	CuClO ₄

Tabla 3.2.20. Señales XPS y asignaciones correspondientes para la muestra Cu - 10%Al.

10%Al		
Señal	Posición	Asignación
Cu2p _{3/2}	932,9	Cu ₂ O y Cu
	934,5	CuCl ₂ y CuO
	941,1	CuOsat
	944,7	CuOsat
Al2s	119,3	Al(OH) ₃ - Al hidróxido
O1s	531,5	Cu ₂ O
	532,4	CuClO ₄
	533,7	O - H

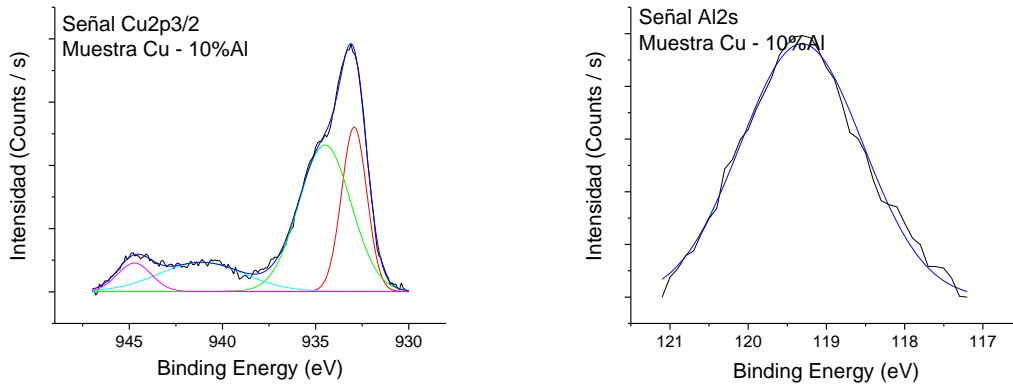


Figura 3.2.43. Resultados XPS para las muestras Cu - 10%Al después del ensayo de polarización potenciodinámica.

3.2.4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La técnica EIS ayuda a la caracterización eléctricoquímica de los materiales en los que su comportamiento se determina por un número de procesos muy acoplados, y que suceden a diferentes tasas. Esta técnica permite diferenciar las contribuciones de cada proceso, por ejemplo, pérdidas óhmicas, cinéticas y por transporte de carga [67] [68] [69].

En el presente caso, se hizo uso de una configuración de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo. Se realizaron mediciones en cuatro tiempos distintos: 2, 48, 72 y 168 horas, con el objeto de evaluar la evolución electroquímica de los recubrimientos en función del tiempo de inmersión en la solución.

Los resultados para las muestras con 2% de aluminio y distintos tiempos de inmersión se muestran en forma de diagramas de Bode en la Figura 3.2.44 y como diagramas de Nyquist en la Figura 3.2.45.

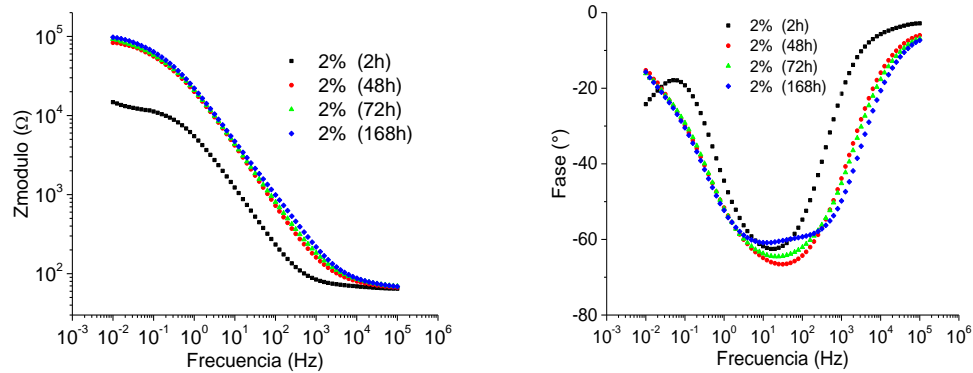


Figura 3.2.44. Gráficas Bode de módulo (a la izquierda) y fase (a la derecha) para las muestras de 2% de aluminio en distintos tiempos de inmersión.

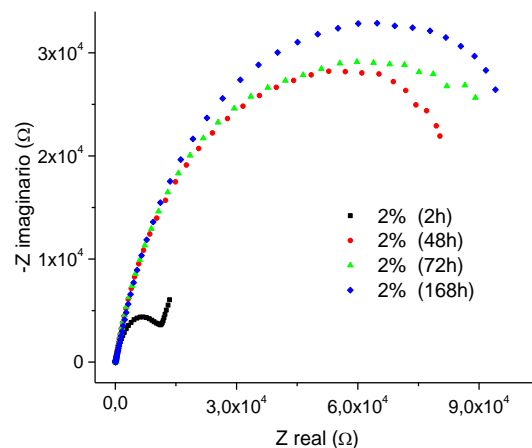


Figura 3.2.45. Gráfica Nyquist para las muestras de 2% de aluminio con diferentes tiempos de inmersión.

En estos diagramas, se observa que el módulo de la impedancia total del sistema, o del circuito equivalente (Figura 3.2.46), es mayor a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Por esto, tiene un cambio brusco entre las 2h y 48h, pero su incremento es mucho más lento después de esto. Una peculiaridad importante, que se puede notar en el diagrama de Bode de módulo, es que a bajas frecuencias el comportamiento no es completamente resistivo, ya que este no termina en una línea horizontal característica de una resistencia (ya que estos elementos son independientes de la frecuencia) si no que se curva hacia arriba con una pendiente diferente de cero, negativa, y menor que la presente a frecuencias intermedias. De esto se infiere la presencia de un elemento cuya mayor influencia se ve a bajas frecuencias, que en este caso es una impedancia tipo Warburg, la cual debe tener un valor lo suficientemente grande para que su efecto sea notable. En la gráfica de fase Bode, se observa un solo máximo negativo, excepto para 168h, lo que indica que los valores de las constantes de tiempo, representativas del circuito de la película delgada (τ_f) y del circuito del sustrato (τ_s), son cercanas $\left(\frac{\tau_s}{\tau_f} \leq 20\right)$. También puede ser que el valor de la resistencia de uno de los circuitos RC es mucho mayor que el del otro, de modo

que en el gráfico de módulo de Bode se observa una única pendiente, y en el de Nyquist no hay dos semicírculos separados, si no que estos se solapan (Figura 3.2.45). En el caso del diagrama de Nyquist a 2h, se observa que el efecto de la impedancia Warburg a bajas frecuencias es relativamente más fuerte que el efecto de los demás componentes, ya que se muestra la “cola” característica de esta, la cual no se nota a mayores tiempos. La fuerte influencia de la impedancia Warburg en el sistema a un tiempo de 2h también se puede notar en el gráfico de fase de Bode, en el que a bajas frecuencias se observa que el ángulo de fase se vuelve a alejar de cero a medida que la frecuencia sigue disminuyendo.

En el diagrama de fase de Bode para 168 h se observa una tendencia a la aparición de dos máximos cercanos entre sí, lo que implica que las constantes de tiempo y los valores de las resistencias son tales que logran diferenciarse ligeramente. A pesar de que no se note la presencia de más de un máximo en el diagrama de fase de los tiempos menores a 168 h, es muy probable que sí los haya, pero que se estén solapando. Esto sucede debido a que se tiene un sistema de sustrato – película que, por lo general, involucra mínimo dos constantes de tiempo: una para el sustrato y otra para el recubrimiento. Si hay una capa de óxido superficial, se puede presentar otra constante de tiempo asociada a esta [70] [71] [72]. El hecho de que en el diagrama de fase de Bode se observe una sola constante de tiempo implica que los procesos asociados a ellas están acoplados [70].

Del análisis anterior se puede inferir que se tienen mínimo dos constantes de tiempo asociadas al sistema recubrimiento – sustrato, lo que se traduce como dos elementos RC en el circuito equivalente con el que se modela este tipo de sistemas. Igualmente, el comportamiento a bajas frecuencias indica la presencia de un proceso difusivo, que se modela con la impedancia Warburg. Por último, se tienen las resistencias óhmicas al movimiento de cargas, que siempre se presentan en estos sistemas, ya que se están analizando procesos electroquímicos. En resumen, el circuito equivalente se debe componer de resistencias, capacitancias y una impedancia Warburg. Las capacitancias son, por lo general, reemplazadas por elementos de fase constante o CPE (por sus siglas en inglés, *Constant Phase Element*), debido a que estos procesos electroquímicos no presentan un comportamiento de elementos ideales de circuitos. Una de las diferencias entre las capacitancias y los elementos de fase constante es el ángulo de fase, de modo que este es de -90° y $-90^\circ * n$ (donde $0 < n < 1$), respectivamente [73] [74] [75] [76]. En otras palabras, un CPE presenta un ángulo de fase menor en valor absoluto al de la capacitancia. La desviación del comportamiento capacitivo ideal también se nota en el diagrama de Nyquist, que en el caso de un circuito RC en paralelo es un semicírculo con el centro en el eje de las Z reales. En contraste, en un circuito RCPE el centro del semicírculo no se encuentra sobre este eje, de modo que parece un semicírculo deprimido. De los resultados en forma de diagramas de Bode y de Nyquist, se nota que no hay capacitancias en el sistema sino CPEs.

Los circuitos equivalentes se basaron en trabajos anteriores sobre recubrimientos [70] [71] [72], y constan de un circuito $R - CPE$ por cada interfaz presente, que para los menores tiempos de inmersión resultaron ser tres: el sustrato, el recubrimiento y la capa de óxido que se encuentra presente en este tipo de metales [65] [63] [64] [77]. En tiempos mayores, solo hay dos interfases, correspondientes al sustrato y a la película delgada. Los circuitos se muestran en la Figura 3.2.46. Como ha sido reportado en otros trabajos [65] [63] [64] [77]

[78], los metales que conforman la película delgada tienden a formar una capa de óxido superficial que se genera una vez el material entra en contacto con la atmósfera. Este óxido interviene en el comportamiento electroquímico, y su influencia se ve claramente con menores tiempos de inmersión. Sin embargo, su resistencia óhmica es muy baja, siendo del mismo orden de magnitud que la de la solución o electrolito, y de dos a tres órdenes de magnitud menor que las otras resistencias presentes en el circuito equivalente.

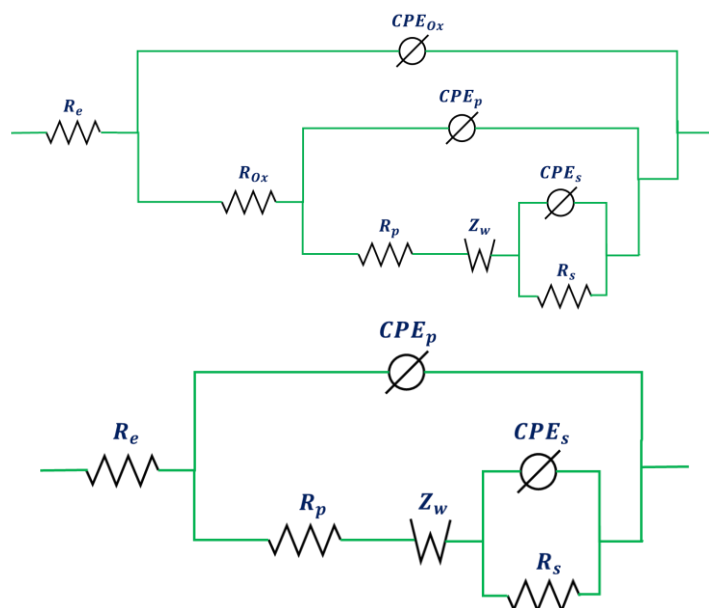


Figura 3.2.46. Circuitos equivalentes usados para modelar los resultados de EIS. Arriba: tiempos menores a 72h. Abajo: tiempos de 72h y 168 h.

Los resultados EIS para las muestras Cu – 4%Al se muestran en la Figura 3.2.48 y Figura 3.2.49, en forma de diagramas de Bode y de Nyquist, respectivamente. Estos resultados tienen características similares a las del caso anterior, como el comportamiento Warburg, que se nota en la disminución del ángulo de fase a bajas frecuencias, o en la pendiente diferente de cero que se observa en la gráfica de módulo de Bode en ese mismo rango. Sin embargo, hay otro rasgo que resalta en el caso de 2 horas a bajas frecuencias: el comportamiento inductivo representado por la curvatura hacia dentro o bucle, al final del semicírculo en el diagrama de Nyquist. Este bucle, conocido en la literatura como “bucle inductivo” (*Inductive loop*) o “gancho a bajas frecuencias” (*Low frequency hook*), se ha encontrado en varios campos de estudio que hacen uso del análisis de impedancia, como celdas de combustión, baterías de iones de litio, entre otros [67] [79] [80] [81] [82] [83] [84] [85]. El origen físico de este gancho sigue sin estar claro y se han propuesto varios modelos de circuito equivalente para modelarlo, dentro de los cuales se encuentran circuitos con inductancias y circuitos RC con parámetros negativos [85]. En esta parte del presente trabajo, se considerarán solo valores positivos, ya que algunos autores consideran que elementos de circuito negativos no tienen significado físico. No obstante, en el caso de solo valores positivos es igualmente posible que se generen fácilmente valores de la inductancia mayores a 100 H, lo cual tampoco tiene explicación física. Recordemos que este es un campo que aún se encuentra en investigación.

También es importante aclarar que estos fenómenos a bajas frecuencias se pueden generar por errores en el equipo o en el procedimiento de medición. Una forma de descartar esto es utilizando el método Kramer – Konig. Al aplicar este método, por medio del software del equipo (Gamry), se obtiene que estos puntos pasan el filtro, por lo tanto, sí son una característica de la medición y no un error. Otro modo de descartar que esto sea producto de fallas en la medición es verificar que este mismo “gancho” aparezca al repetir las mediciones, lo que efectivamente sucedió.

Como se menciona en la literatura [64] [85] [86] [67] [79] [87] [88], hay dos posibles explicaciones para la aparición de este gancho a bajas frecuencias en un diagrama de Nyquist de procesos electroquímicos, aparte de un posible error de medición o procedimiento. La primera consiste de un proceso dominado por una R y un ΔR , que se debe a que la acumulación de iones en la interfase produce un cambio en la estequiometría local de la película, lo cual a su vez afecta el transporte electrónico de carga y su respectiva resistencia característica [85] [86]. Por lo tanto, habrá una constante de tiempo asociada al transporte electrónico de carga, y otra a la migración de iones más el cambio en la estequiometría o estado de oxidación. La otra explicación hace referencia a una reacción de dos pasos que compiten por los sitios de reacción o absorción, lo que causará ese bucle a bajas frecuencias [85]. En cualquiera de las dos explicaciones, la respuesta en voltaje presentará un pico antes de estabilizarse (Figura 3.2.47), que representa una transición de una resistencia inicial R a una R' , después de un tiempo t_0 . De este modo, si esta transición de resistencias toma más tiempo que el proceso dinámico mismo, se producirá el gancho a bajas frecuencias. Por ejemplo, en las referencias [79] y [64] este comportamiento inductivo a bajas frecuencias lo relacionan con procesos de relajación, como la desorción o procesos de fuerte disolución del electrodo, es decir, picadura por corrosión.

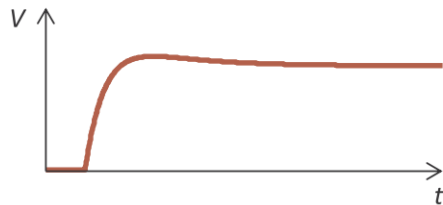


Figura 3.2.47. Pico de voltaje que representa la generación del bucle a bajas frecuencias en el diagrama de Nyquist en un circuito RC. Esta imagen es una reproducción de la mostrada en el trabajo de D. Klotz [21].

Este comportamiento inductivo también es evidente en el gráfico del módulo de Bode (Figura 3.2.48 izquierda), en el cual la magnitud de la impedancia alcanza un máximo o un pico a bajas frecuencias, y luego empieza a decaer nuevamente.

Como se mencionó antes, un bucle a bajas frecuencias se traduce en términos de un circuito equivalente como capacitancias negativas o inductancias y/o resistencias negativas, lo que puede generar constantes de tiempo negativas. En [87], los autores realizaron un análisis teórico con el que obtuvieron una expresión teórica para la impedancia de Faraday, teniendo en cuenta parámetros como el potencial y corriente alterna, el factor de cobertura de la especie adsorbida, las tasas de reacción, la concentración de especies adsorbidas, entre otros. Del análisis infirieron que cuando la frecuencia del potencial alterno es mayor que la de la constante de tiempo de adsorción, la condición de la superficie del electrodo no cambia, es decir, la impedancia de Faraday es igual a la resistencia de transferencia de

carga. Por otro lado, la condición de la superficie del electrodo cambia, debido al potencial de modulación, cuando la frecuencia del potencial alterno es menor que la de la constante de tiempo de adsorción. Esto indica que la impedancia de Faraday, en esa condición, es la resistencia de polarización. Cuando $0 < R_p < R_{ct}$, el espectro de impedancia describe el bucle inductivo en el rango de bajas frecuencias, por lo que la densidad de corriente del electrodo de cobre incrementa, debido a una distinta condición de la superficie. La resistencia negativa fue relacionada con el incremento en la cantidad de adsorción en el electrodo de cobre, indicando la supresión de la electrodeposición de cobre. Entonces, según lo reportado en trabajos anteriores [79] [87] [89], las resistencias negativas se pueden asociar con la pasivación de la superficie del electrodo, ya que esto disminuye su proceso de disolución con la formación de una capa de óxido [79], o con la cantidad de adsorción en el electrodo, lo que también genera la supresión de este proceso [87].

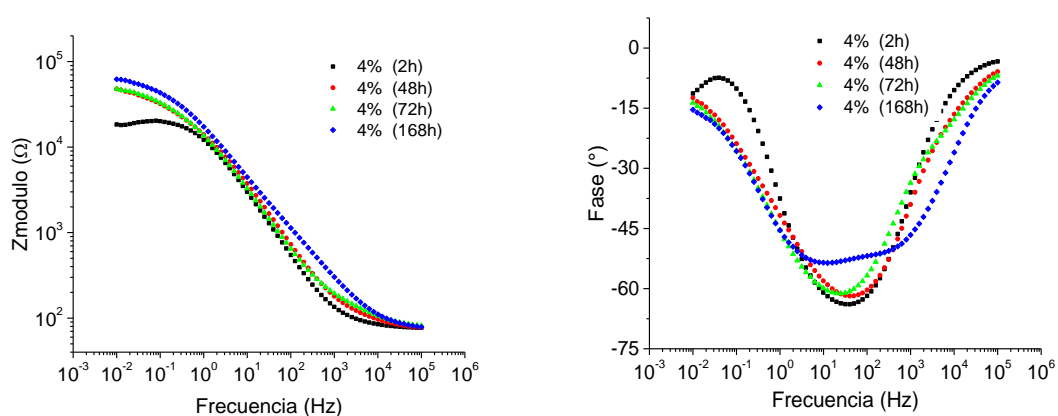


Figura 3.2.48. Gráficas Bode de módulo (izquierda) y fase (derecha) con diferentes tiempos de inmersión en la solución para las muestras de 4% Al.

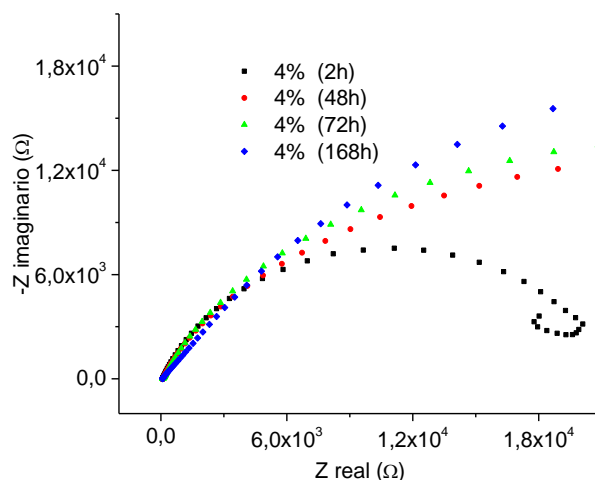


Figura 3.2.49. Gráfica Nyquist para las muestras de 4% Al a diferentes tiempos.

De este modo, en el caso donde aparece un gancho a bajas frecuencias, se requiere un circuito equivalente que tenga en cuenta este comportamiento. En la literatura se pueden

encontrar varios, pero con el objeto de seguir el modelo de circuito comúnmente usado en análisis EIS para películas delgadas, se ha tomado como referencia el propuesto por [79], que se muestra en la Figura 3.2.50. Nótese que en este también se tiene en cuenta la capa de óxido presente en la superficie.

Continuando con el análisis electroquímico de las muestras Cu – 4%Al, se observa que el comportamiento del módulo de la impedancia es similar al caso Cu – 2%Al, es decir, inicialmente hay un incremento entre las 2h y las 48h, luego del cual su aumento es más lento. Con tiempos superiores a las 2h y bajas frecuencias, se observa en el diagrama de módulo de Bode la influencia de un comportamiento difusivo asociado a una impedancia tipo Warburg. Finalmente, el diagrama de fase de Bode muestra, de nuevo, que el comportamiento no es el de una capacitancia ideal, sino el de un elemento de fase constante, además de una clara separación de las constantes de tiempo a 168h. En el diagrama de Nyquist, se observa que a diferencia del caso anterior, donde con tiempos de inmersión mayores a las 2h los semicírculos empezaban a cerrarse, aquí estos están abiertos, lo que puede implicar una mayor resistencia de transferencia de carga [79], ya que el diámetro del arco capacitivo se relaciona directamente con la resistencia a la corrosión [64] o el fenómeno difusivo es más influyente. Otra característica importante para tiempos de inmersión mayores a 2h es la desaparición del “gancho inductivo”, lo que puede deberse a la formación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie, lo que hace que procesos difusivos sean los dominantes [64].

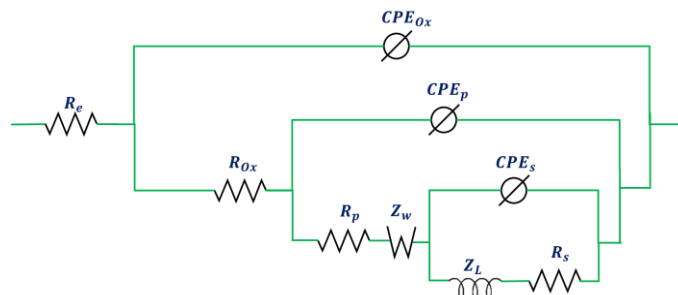


Figura 3.2.50. Circuito equivalente para el caso en el que se obtiene un comportamiento inductivo a bajas frecuencias.

Con respecto a la constante de tiempo característica de cada elemento tipo RC, que en este caso sería R – CPE, cabe mencionar que el usar elementos de fase constante, en lugar de capacitancias ideales, implica que no hay una constante de tiempo única, sino una distribución de estas, debido a las inhomogeneidades presentes en la superficie del electrodo [73] [74] [73]. Sin embargo, hay un valor de esta constante que se podría decir que es el más frecuente. Por definición, esta constante viene dada por el valor de la frecuencia (ω) para el cual la parte imaginaria de la impedancia del elemento R – C (ó R – CPE) presenta un máximo, y en el caso del elemento de fase constante está dada por [85]:

$$\tau_{CPE} = \alpha \sqrt{R \cdot Y_0}$$

De este modo, un cambio en la constante de tiempo característica puede representar qué tanto se está afectando el electrodo de trabajo con el tiempo de inmersión.

La Figura 3.2.51 y Figura 3.2.52 muestran los resultados para las muestras Cu – 6%Al, en forma de diagramas de Bode y Nyquist, con diferentes tiempos de inmersión. Finalmente, los resultados correspondientes a 10%, se presentan en la Figura 3.2.53 y Figura 3.2.54. Para un 6%, se concluye que hay un incremento gradual del módulo de la impedancia con el tiempo de inmersión, por lo que a las 168 h se presenta el mayor módulo. Con respecto a la fase, se tiene nuevamente un valor correspondiente a elementos CPE, y una sola constante de tiempo, lo que indica el acople de los procesos electroquímicos. A diferencia de los casos anteriores, en ningún tiempo se observa una clara separación de las constantes de tiempo, tan solo un ensanchamiento de la curva de fase. Finalmente, los resultados mostrados en el plano de Nyquist muestran que los procesos difusivos, que se representan con las “colas” al final de los semicírculos y con impedancias Warburg en el circuito equivalente, son muy relevantes en tiempos de 2h, 48h y 72h, pero en 168 h el proceso dominante cambia, de modo que el semicírculo comienza a cerrarse.

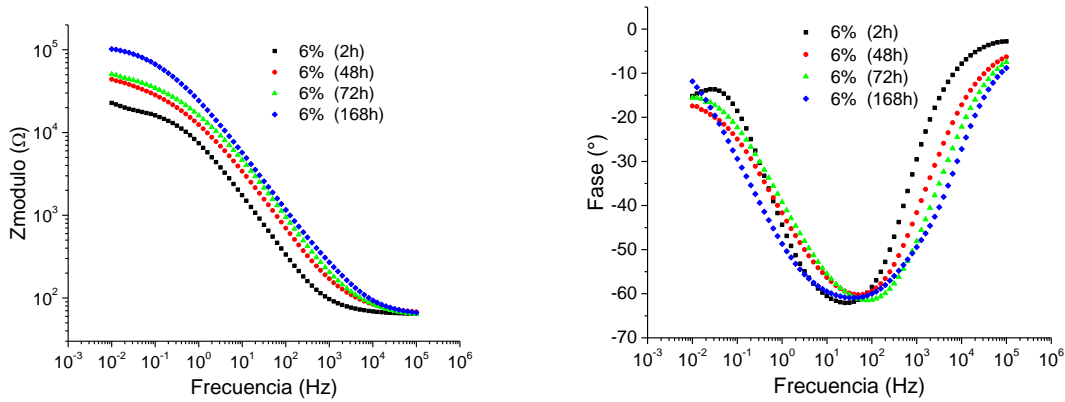


Figura 3.2.51. Diagramas de Bode a los distintos tiempos para las muestras de 6% de aluminio, módulo (izquierda) y fase (derecha).

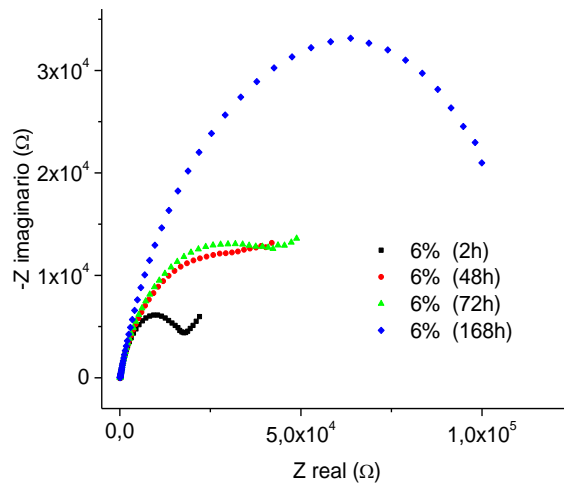


Figura 3.2.52. Diagrama de Nyquist para las muestras de 6% de aluminio a los distintos tiempos.

Para las películas Cu – 10%Al, el comportamiento es un poco distinto. Primero, el módulo no cambia significativamente hasta las 168 h. Segundo, el ángulo de fase muestra dos valles separados desde las 72 h, indicando que los procesos asociados a estas se desacoplan. Tercero, se observa un fuerte cambio a bajas frecuencias del ángulo de fase, ya que este comienza a alejarse nuevamente de cero. El gráfico de Nyquist muestra que a esta potencia también se observa un bucle inductivo o de capacitancia negativa y/o resistencia negativa para el tiempo inicial, pero para tiempos mayores los procesos difusivos comienzan a dominar.

Por lo tanto, los resultados para las muestras con 6% se modelaron con el circuito equivalente mostrado en la Figura 3.2.46. Para las muestras de 10% se usó el circuito de la Figura 3.2.50 para el tiempo de 2h, que presenta el comportamiento inductivo, y para tiempos mayores el de la Figura 3.2.46.

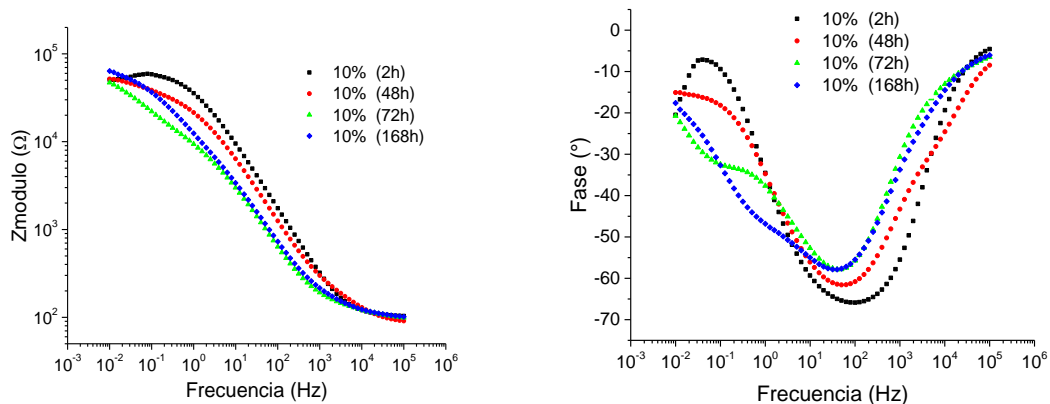


Figura 3.2.53. Diagrama de Bode de módulo (izquierda) y fase (derecha) a diferentes tiempos de inmersión para las muestras 10% Al.

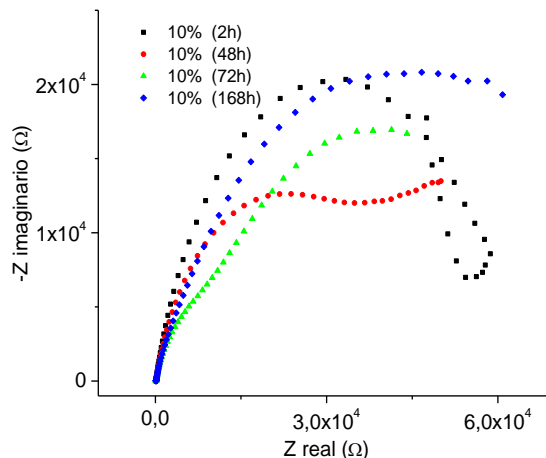


Figura 3.2.54. Gráfica de Nyquist para las muestras con 10% de aluminio a diferentes tiempos.

La Figura 3.2.55 y Figura 3.2.56 muestran los gráficos de la variación, con el tiempo de inmersión, de los elementos más relevantes del circuito equivalente, para las distintas

potencias de depósito. Cabe mencionar que los puntos se unieron con líneas solo para facilitar la visualización de la evolución de la medida correspondiente, ya que estos representan valores discretos, y no hay una continuidad.

En el análisis Tafel, se concluyó que la corriente de corrosión permanece prácticamente constante a las tres primeras potencias de depósito, es decir, las muestras con 2%, 4% y 6% Al tuvieron corrientes muy cercanas; mientras que en la muestra 10% Al se presentó el menor valor. La gráfica de la variación de la resistencia a la polarización con el tiempo de inmersión entre las distintas películas (Figura 3.2.55) muestra que con el menor tiempo (2 horas) los primeros tres porcentajes tienen resistencias cercanas entre sí, de modo que a 10% se observa la mayor resistencia inicial, lo que concuerda con los resultados Tafel. A las 48 horas, las películas con 2%, 4% y 6% Al presentan un incremento en la resistencia a la polarización, de forma que la de mayor $R_{\text{polarización}}$ es la de Cu – 2%Al, mientras que para Cu – 10%Al se mantiene casi constante. Esta resistencia para las películas Cu – 4%Al y Cu – 6%Al es aproximadamente igual entre sí hasta las 72 horas, tiempo en el cual la película a 10% presenta un valor cercano al de las primeras. En general, todas las películas presentan un crecimiento gradual de la resistencia a la polarización con el tiempo de inmersión, exceptuando la de Cu – 10%Al, ya que esta inicia con la resistencia más alta, pero su valor no aumenta sino que se mantiene constante hasta las 48 horas, luego del cual disminuye un poco para mantenerse en ese mismo valor. A las 168 horas, las muestras de 2 y 6% presentan valores cercanos, al igual que las de 4 y 10%. Con respecto a la resistencia a la polarización, hay que recordar que esta representa la suma de la resistencia de poro y la resistencia a la transferencia de carga, por lo que su comportamiento representa la resistencia total del sistema. El hecho de que esta sea inicialmente mayor para la muestra de 10%Al, es un indicativo de que la capa de óxido que se encuentra inicialmente sobre estos recubrimientos metálicos es más estable. De hecho, la $R_{\text{polarización}}$ se ve altamente influenciada por la resistencia de poro a tiempos de 2h y 48 h, por lo que en las etapas iniciales es muy importante la fuerza de oposición que tenga el recubrimiento para el movimiento de iones a través de sus imperfecciones. Con tiempos mayores, el rol de la resistencia de transferencia de carga, que es la que se opone a reacciones tales como $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, es mucho mayor. De modo que, una vez se comience a degradar el efecto protector de la capa de óxido o del recubrimiento, es decir, que los iones Cl^- logren atacar los defectos, la oposición a la transferencia de carga es la que define la resistencia a la polarización.

En el caso de la resistencia de poro (Figura 3.2.56 izquierda), que representa la oposición al movimiento de iones entre las imperfecciones del recubrimiento, se nota que al igual que la resistencia a la polarización, esta inicialmente (2h) tiene valores cercanos en los tres primeros porcentajes y en 10% es la más alta. A las 48 horas, solo la película Cu – 2%Al no presenta un incremento en este valor, sino que al contrario, decrece. Con este tiempo de inmersión, la resistencia aumenta con el porcentaje. A las 72 horas, hay una disminución fuerte de R_{poro} para 4 y 10%, mientras que para 6% sigue aumentando y se mantiene constante para 2%. A 168 horas, las películas de 2 y 4 % tienen una resistencia de poro muy cercana entre sí, mientras que las muestras 6 y 10% tienen el mayor valor de R_{poro} .

Finalmente, la resistencia de transferencia de carga (Figura 3.2.56 derecha), tiene valores iniciales muy cercanos entre sí para todas las muestras. Hasta las 72 horas, el comportamiento es de incremento para todos los porcentajes, manteniéndose el orden de

$R_{tc} (2\%) > R_{tc} (4\%) > R_{tc} (10\%) > R_{tc} (6\%)$. A las 168 horas, a pesar de que este valor aumenta para todas las películas, cambia el orden: $R_{tc} (2\%) > R_{tc} (6\%) > R_{tc} (4\%) > R_{tc} (10\%)$. El incremento continuo de este parámetro se puede relacionar con la formación continua de una capa de óxido o de productos de corrosión, debido a las reacciones ya mencionadas, de modo que una mayor área de la superficie está cubierta con esta capa.

De los resultados de análisis estructural y de composición, se observa que en estas muestras tiende a estabilizarse la fase cúbica $AlCu_3$, pero en cada porcentaje hay una combinación de fases distinta. Además, todas mostraron presencia de óxidos en la superficie. En el caso de 4% hay dos fases de $Cu - Al$, aparte de Cu y Al . Para 10% no se lograron identificar claramente las fases, pero la composición revela la presencia de enlaces $Cu - Al$ y de Cu , además del óxido. De este modo, el comportamiento inductivo puede deberse a que, con una combinación de fase específica, se puede generar ya sea la acumulación de iones que produce el cambio en la estequiometría, o los procesos de absorción que producen este comportamiento a bajas frecuencias. Igualmente, es de notar que, según las micrografías SEM, los recubrimientos presentan una morfología nodular, en la que el tamaño del nódulo disminuye con el aumento del porcentaje de aluminio. Además, según los resultados de espectroscopia electroquímica, la resistencia de poro incrementa junto con el %Al. Este comportamiento se mantuvo en casi todos los tiempos de inmersión, es decir, estos resultados están correlacionados.

Un punto importante que tienen en común todos los recubrimientos tipo $Cu - Al$ analizados en este trabajo es el hecho de que el máximo del ángulo de fase, que se muestra en el diagrama de fase de Bode, en general disminuye con el tiempo de inmersión. Esto implica que el comportamiento es menos capacitivo, lo que se produce por el ataque de los iones Cl^- a la capa de óxido, por lo que esta se vuelve menos protectora [64]. Igualmente, es notable que los cambios más bruscos se presentan para aquellas muestras que mostraron un bucle inductivo a bajas frecuencias, lo que puede implicar que estas muestras son más susceptibles a procesos dañinos para la capa de óxido protectora, y que el ataque de los iones de Cl^- es más degradante, posiblemente por corrosión localizada.

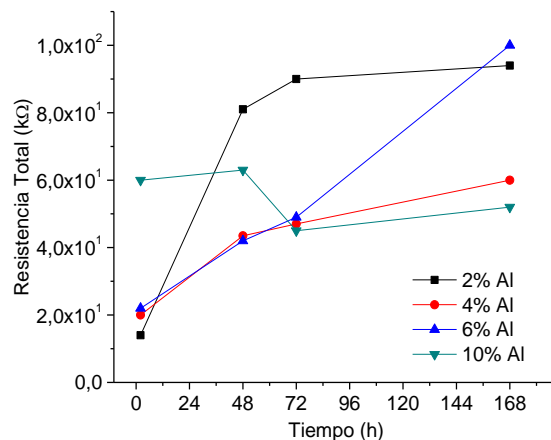


Figura 3.2.55. Evolución con el tiempo de la resistencia total del circuito equivalente (resistencia a la polarización) para los diferentes porcentajes de aluminio.

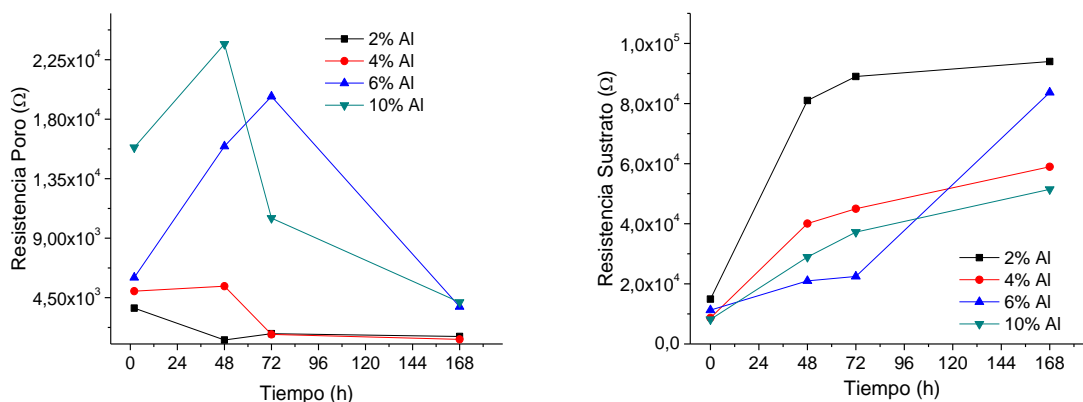


Figura 3.2.56. Resistencia de poro (izquierda) y resistencia sustrato (derecha) en función del tiempo de inmersión para las diferentes películas delgadas.

Con respecto a las constantes de tiempo asociadas a cada interfase, que indican qué tanto se ve afectado electrodo con el tiempo de inmersión, se observa que la relación entre la constante de tiempo R – CPE asociada a los recubrimientos y la asociada al sustrato (Figura 3.2.57) va aumentando con el tiempo de inmersión para los dos primeros porcentajes, pero se mantiene básicamente constante para 6 y 10%. Esto sugiere que con 2 y 4% la superficie se ve más afectada.

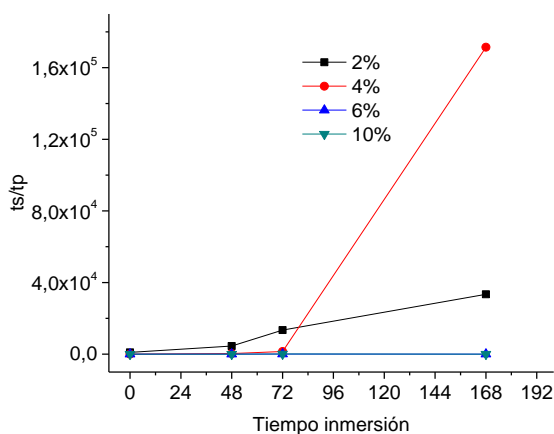


Figura 3.2.57. Relación entre la constante de tiempo de sustrato y de la película.

3.3 PELÍCULAS DE Cu – Al – N

3.3.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA, ESTRUCTURAL Y DE COMPOSICIÓN QUÍMICA

3.3.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y EDS

El siguiente tipo de película delgada que se depositó fue el Cu – Al – N. Los recubrimientos se identificaron nuevamente con 2, 4, 6 y 10% Al, pero solo con objeto de etiquetarlos. En

otras palabras, una película delgada depositada usando la misma potencia en el blanco de aluminio que para una tipo Cu – 2%Al (15 W), pero con un ambiente de argón – nitrógeno, se ha etiquetado como Cu – 2%Al – N. Esto no implica que el contenido de aluminio en esta sea o esté cercano a 2%.

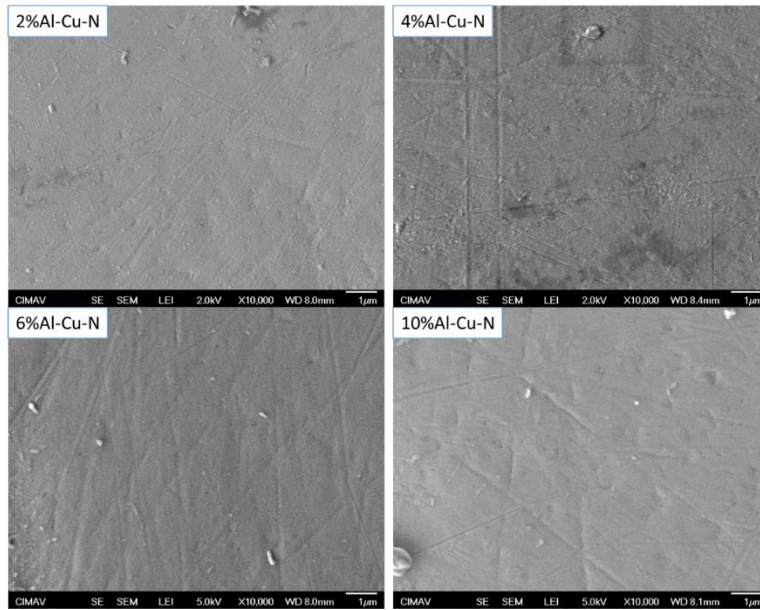


Figura 3.3.1. Micrografía de la superficie de las muestras de Cu-Al-N a diferentes porcentajes de Al, con un aumento de 1000X.

La Figura 3.3.1 muestra las micrografías de la superficie de las distintas películas Cu – Al – N, tomadas por microscopía electrónica de barrido a una magnificación de 1000X. Se observa que las superficies presentan una topografía plana, con gotas de material sobre estas. Con mayores aumentos (Figura 3.3.2), se observa que las superficies siguen siendo uniformes, sin presentar defectos como grietas, y con una morfología nodular que se evidencia claramente para 2%, 4% y 6%.

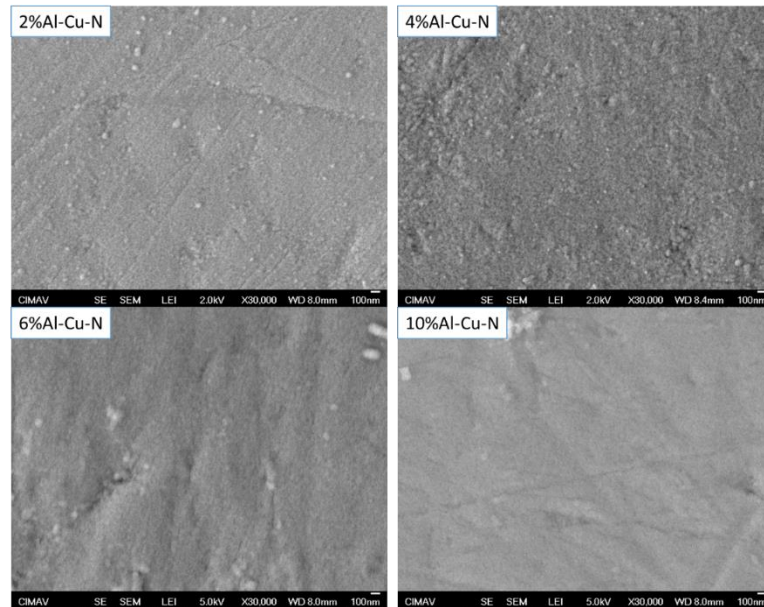


Figura 3.3.2. Micrografías SEM de la superficie de las muestras Cu - Al - N, con distinto contenido de aluminio, a 10000X.

Comparando la morfología superficial de las películas Cu - Al - N con las de Cu - Al, se observa el efecto de las condiciones de crecimiento. Para los recubrimientos tipo Cu - Al, el tamaño de los *droplets* aumentaba con la potencia del blanco Al, pero su cantidad disminuía. Este comportamiento se sigue presentando en los recubrimientos Cu - Al - N, de modo que el número de gotas de material sobre la superficie decrece ligeramente para los porcentajes 2, 4 y 6%, pero para un 10% la disminución es significativa. Además, su tamaño tiende a incrementar con la potencia. Para las películas Cu - Al - N la morfología sigue siendo nodular, con una tendencia decreciente del tamaño de nódulo con el %Al. Esta morfología es muy evidente para porcentajes de aluminio de 2 y 4%, pero para un 10% la superficie parece homogénea, es decir, con nódulos muy pequeños. Sin embargo, el tamaño de nódulo es mucho menor que en el caso Cu - Al. Es importante notar que para los recubrimientos de Cu - 2% Al se presentaron grietas en la superficie, las cuales ya no aparecen cuando se introduce nitrógeno al ambiente de crecimiento. En resumen, con el aumento de la potencia, las películas Cu - Al - N presentan una disminución en el tamaño de los nódulos y un incremento en el de las gotas de material.

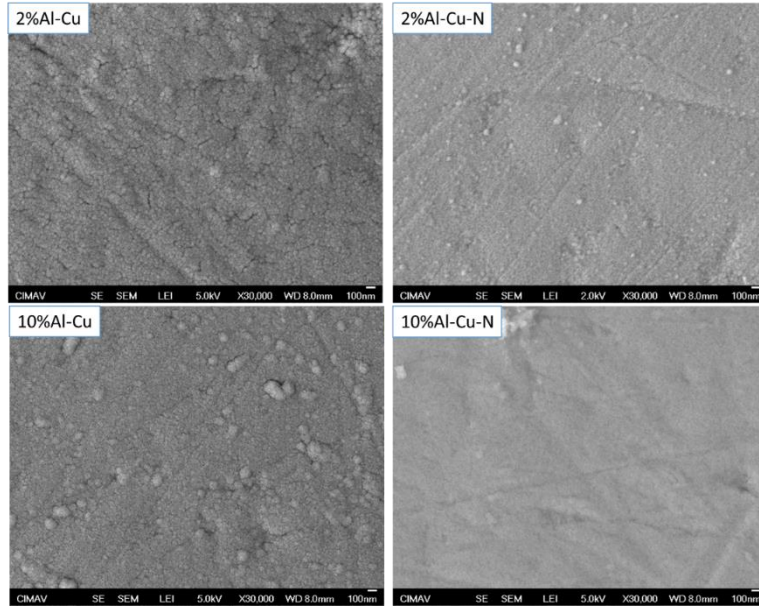


Figura 3.3.3. Comparación de las micrografías superficiales para un crecimiento sin y con nitrógeno.

La Figura 3.3.3 muestra la comparación de las superficies de las películas depositadas a 15W y 26W (2% y 10% Al), con y sin ambiente de nitrógeno. En estas se hace evidente lo anteriormente mencionado, lo que permite concluir que con N_2 en el ambiente, el tamaño de los nódulos y el de los droplets disminuye notablemente, de modo que la superficie es menos rugosa. El tamaño y cantidad de gotas de material presentan un comportamiento inverso: cuando la cantidad se reduce, el tamaño aumenta. Finalmente, no se presentan grietas, lo que implica una disminución en los esfuerzos residuales.

Para verificar la presencia de aluminio en los recubrimientos, y al mismo tiempo tener una medida de la cantidad de este elemento en las muestras, se realizó un análisis de composición elemental por EDS. La Figura 3.3.4 muestra el mapa de composición elemental del recubrimiento Cu – 2%Al – N, junto con los valores de porcentaje atómico de los elementos que lo componen. Con esto se comprueba la presencia de aluminio en las muestras. La señal de Zn, junto con parte de la señal de Cu, provienen del sustrato.

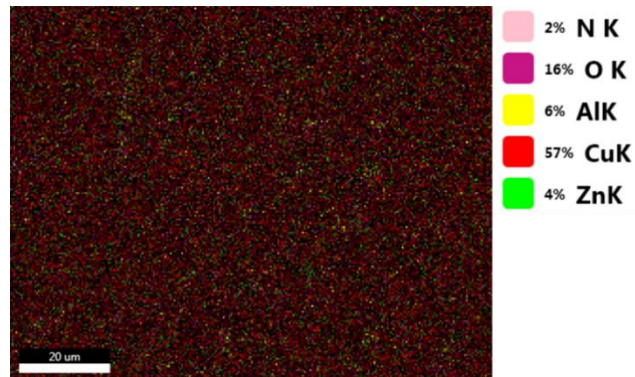


Figura 3.3.4. Mapa de composición elemental para la muestra de 2%Al. A la derecha se muestran los porcentajes atómicos de los elementos presentes.

De este mapeo se deduce que los recubrimientos son homogéneos, ya que no se observan puntos de fuerte concentración de elementos y estos se encuentran distribuidos uniformemente sobre la superficie (Figura 3.3.4). Solo el Al muestra unas pocas zonas de mayor concentración, lo que se ve más claramente en los mapeos por elemento (Figura 3.3.5). Finalmente, los resultados de composición elemental por EDS para la película Cu – 2%Al se resumen en la Tabla 3.3.1.

Tabla 3.3.1. Porcentajes en peso y atómico de composición elemental para la muestra 2%Al que corresponde al mapeo.

Elemento	%Peso	%Atómico
N	1,21	4,99
O	1,91	6,88
Al	0,33	0,70
Cu	94,14	85,32
Zn	2,40	2,12

El mapeo composicional (no mostrado) de los recubrimientos depositados con una potencia de 18W (Cu – 4%Al – N) mostró que, al igual que en el caso anterior, estos son homogéneos composicionalmente, aparte de las pocas zonas de concentración de Al. La Tabla 3.3.2 resume los resultados de EDS puntual para estos recubrimientos. En comparación con los recubrimientos depositados a 15W, se observa que hay un ligero incremento en los porcentajes de aluminio, debido a la mayor potencia. Sin embargo, este aumento no es tan fuerte como el presentado en las películas Cu – Al.

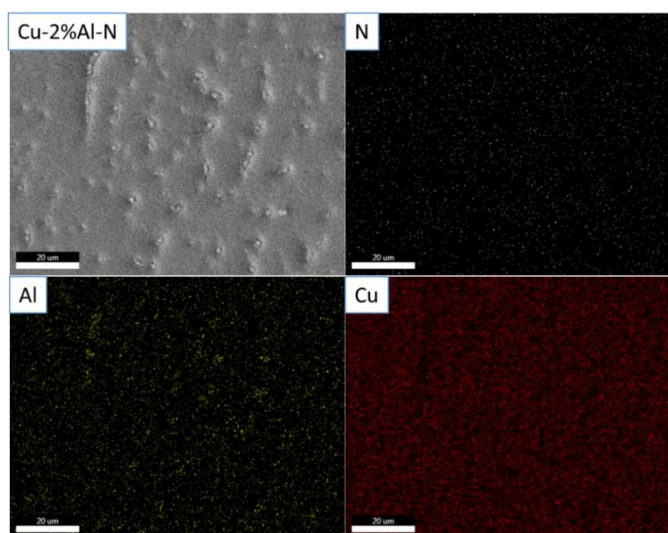


Figura 3.3.5. Mapa de composición por elemento para la muestra de 2% Al. Solo se muestran los elementos correspondientes al recubrimiento.

Finalmente, los resultados de composición elemental EDS para la película Cu – 6%Al – N se resumen en la Tabla 3.3.3. Aunque no se muestra el mapeo por EDS para todos los recubrimientos, todos tienen una distribución elemental similar. Los resultados mostrados en la Tabla 3.3.3 indican, nuevamente, un crecimiento del porcentaje de aluminio, debido

a la mayor potencia de la fuente DC pulsada. Sin embargo, este incremento sigue siendo menor que el presentado en las muestras tipo Cu – Al, en las cuales el %Al aumentaba aproximadamente un 2% en cada una de las tres primeras potencias (15W, 18W y 21 W).

Tabla 3.3.2. Composición elemental obtenida por EDS para la muestra Cu - 4%Al - N.

Elemento	%Peso	%Atómico
N	0,93	3,98
O	1,47	5,32
Al	0,35	0,76
Cu	95,93	88,75
Zn	1,32	1,19

De los resultados de composición elemental por EDS para las películas tipo Cu – Al – N, se concluye que la introducción de nitrógeno en el ambiente de crecimiento disminuye la cantidad de aluminio en las películas delgadas, de manera que este es menor a un 2% en todas las condiciones de depósito, que es el menor valor obtenido para las muestras Cu – Al a la menor potencia.

Tabla 3.3.3. Composición elemental obtenida por mapeo para la superficie de 6% Al.

Elemento	%Peso	%Atómico
N	3,14	11,37
O	4,65	14,71
Al	0,52	0,97
Cu	85,96	68,52
Zn	5,74	4,44

Con el objeto de corroborar que el contenido de aluminio medido en el mapeo no se viera afectado por señales provenientes del sustrato, se realizó un análisis de composición EDS. La Tabla 3.3.4 muestra la composición elemental del sustrato, en la que se observa que está compuesto de Cu, Sn y Zn, por lo que no influye en la medición del aluminio.

Tabla 3.3.4. Composición elemental del sustrato obtenida por EDS.

Elemento	%Peso	%Atómico
Sn	1.32	0.71
Cu	91.37	92.12
Zn	7.31	7.16

3.3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura 3.3.6 muestra el patrón de difracción de rayos X para la muestra de Cu – 2%Al – N. Se observan tres reflexiones que corresponden al compuesto $Al_{0,6}Cu_{3,4}$, donde la orientación preferencial es (1 1 1). Las posiciones de las reflexiones y los planos correspondientes se muestran en la Tabla 3.3.5. Aunque no se observaron señales

provenientes de nitruros, como se verá más adelante, estos sí están presentes en estas películas.

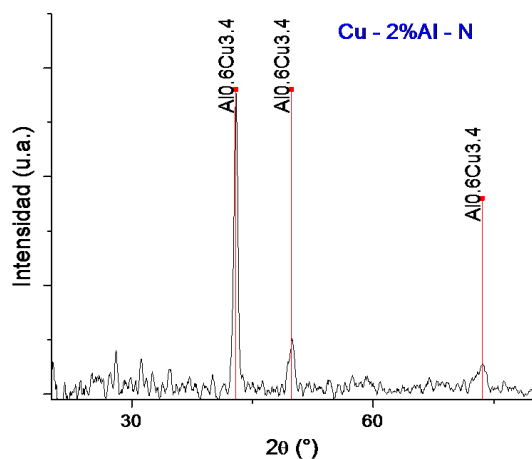


Figura 3.3.6. Patrón de difracción de rayos X para la muestra con 2% Al en ambiente de N.

Tabla 3.3.5. Planos de reflexión de difracción para la muestra de 2% Al en ambiente de N.

(hkl)	2θ Experimental	2θ Referencia	Fase
1 1 1	42,9207 ± 0.02	42,832	$Al_{0.6}Cu_{3.4}$
0 0 2	49,8306 ± 0.02	49,874	$Al_{0.6}Cu_{3.4}$
0 2 2	73,5261 ± 0.02	73,205	$Al_{0.6}Cu_{3.4}$

La fase $Al_{0.6}Cu_{3.4}$ es un compuesto con una estructura cristalina *cúbica*, cuya celda unitaria, según el patrón de referencia (PDF) 98-008-4272, se muestra en la Figura 3.3.7. Al comparar los resultados XRD de los recubrimientos Cu – 2%Al y Cu – 2%Al – N, se nota que ambos están formados por compuestos no estequiométricos, pero diferentes: $Al_{0.99}Cu_{0.01}$ y $Al_{0.6}Cu_{3.4}$ respectivamente. Como se sabe, esto es común en metales de transición, debido a que tienen la capacidad de existir en más de un estado de oxidación. Por lo tanto, este tipo de compuestos se pueden formar por la aparición de defectos no estequiométricos en su estructura cristalográfica, ya sea por sitios de vacancias dejadas por un tipo de ion y que son compensadas por sitios con otro ion con un estado de oxidación diferente, de manera que se mantenga la neutralidad eléctrica; por sustitución de un elemento de la red por otro, o por impurezas [90].

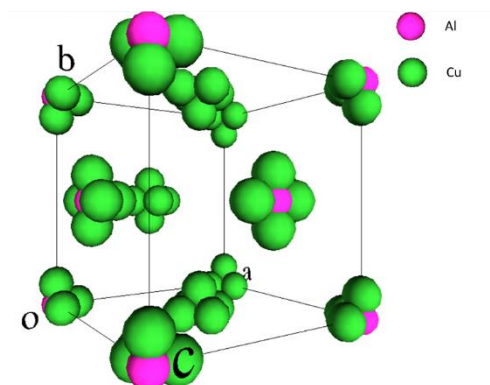


Figura 3.3.7. Estructura según los resultados de difracción de rayos X para 2% Al.

Para mayores contenidos de aluminio, es decir, películas depositadas a potencias de la fuente de 18W (Cu – 4%Al – N), 21W (Cu – 6%Al – N) y 26W (Cu – 10%Al – N), no se observaron reflexiones en los resultados XRD (Figura 3.3.8). Al igual que en el caso de la muestra de Cu – 10%Al, esto puede significar que la muestra es amorfa o nanocrystalina. Como se verá más adelante, se confirmó que estas son nanocrystalinas.

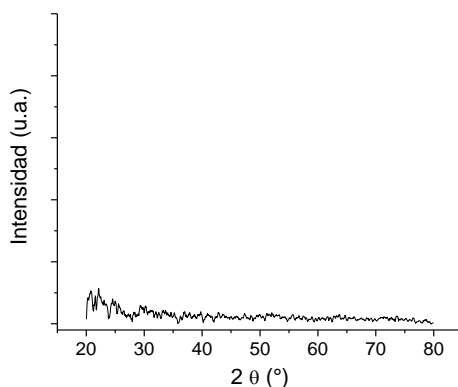


Figura 3.3.8. Patrón de difracción para la muestra con 4% Al en ambiente con N.

3.3.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Dado que para la mayoría de las película Cu – Al – N no se observaron señales XRD, se procedió al análisis por medio de microscopia electrónica de transmisión (TEM). Solo se tomaron imágenes de los porcentajes intermedios, debido a limitaciones que no se lograron superar. Cabe también mencionar que, lamentablemente, para el porcentaje de 6% se obtuvieron pocas imágenes por inconvenientes tanto de transporte y cantidad, como de estabilidad de la muestra. Sin embargo, las imágenes que se lograron obtener fueron suficientes para analizar los resultados.

La Figura 3.3.9 muestra el patrón de difracción de electrones de la muestra Cu – 4%Al – N, en el que se observa que la película es policristalina, ya que el patrón está compuesto de círculos. Por lo tanto, se puede explicar por qué no se obtuvieron señales en el análisis XRD:

las muestras son nanocristalinas. Las micrografías (Figura 3.3.10) revelan que los cristalititos tienen tamaños que están en el rango de 7 – 10 nm.

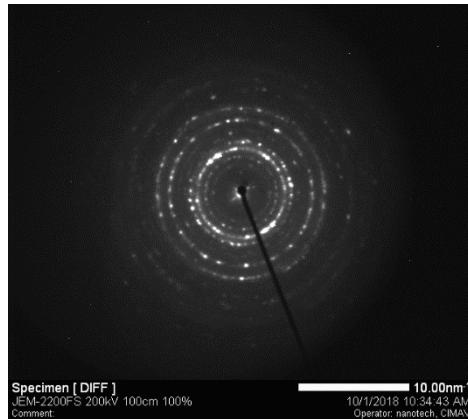


Figura 3.3.9. Patrón de difracción de electrones para las muestras etiquetadas Cu - 4%Al - N.

Se siguió el procedimiento correspondiente para determinar los planos que generan el patrón de anillos, y luego identificar, con ayuda de los archivos PDF, los elementos y fases presentes en la muestra. Se obtuvo que la película Cu – 4%Al – N se compone de AlN, Cu₃N, Cu₃Al y cobre metálico, todas con una estructura cúbica. Los resultados se resumen en la Tabla 3.3.6. Los PDF de referencia usados para reconocer los planos fueron: 00-047-1088, 98-010-1641, 00-004-0836, 00-034-0679. Esta identificación de fases, que no se logró por difracción de rayos X, es importante para analizar los comportamientos mecánicos y electroquímicos de las películas.

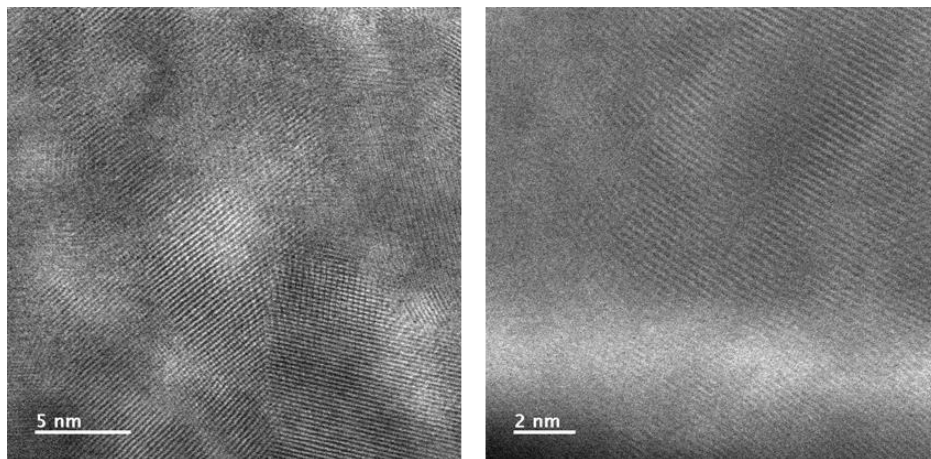


Figura 3.3.10. Micrografías obtenidas por medio de microscopia TEM de alta resolución.

Según estos resultados, el recubrimiento está compuesto de dos nitruros: AlN y Cu₃N. A pesar de que no se logra saber la proporción de estos, su identificación es relevante, ya que en este caso se tienen dos elementos poco polarizables, el aluminio y el nitrógeno, y uno polarizable, el cobre. Por este motivo, el nitrógeno tiene poca solubilidad en la matriz del cobre y poca tendencia a formar compuestos con este. En otras palabras, el nitrógeno tiene más afinidad con el aluminio que con el cobre, lo que hace más probable la formación de

nitruros de aluminio, que de cobre. Sin embargo, la técnica de sputtering es conocida por permitir la obtención, en condiciones de temperatura y presión atmosféricas, de fases no estables o fuera del equilibrio. Por esto, la obtención de Cu₃N por medio de la técnica de sputtering no es rara, incluso varios trabajos la reportan [91] [92] [93] [94] [95]. Como se menciona en [95], el cobre tiene tres localizaciones en su matriz para elementos no metálicos: en los intersticios de la red, en las fronteras de grano o como compuesto. Igualmente, se reporta un umbral en la cantidad de nitrógeno por debajo del cual el efecto del nitrógeno es disminuir el tamaño de grano del material y por encima se comienza a formar el nitruro, disminuyendo la efectividad del nitrógeno para reducir el tamaño de grano [95]. En el presente caso, el efecto del nitrógeno puede ser tanto el de disminuir el tamaño de grano como el de la formación de nitruros. Sin embargo, recordemos que en el caso de las películas depositadas en un ambiente de solo argón, con porcentajes de aluminio de 10%, la película mostró un patrón XRD característico de un material nanocrystalino, aunque esto no se pudo confirmar por TEM. Por lo tanto, es posible que sean ambas, la adición de aluminio y de nitrógeno, las que generan la disminución del tamaño de grano, haciendo que las películas sean nanocrystalinas. Incluso, el hecho de que las muestras comiencen a tener esta estructura con más bajos %Al puede ser debido a la adición de nitrógeno durante su deposición.

Tabla 3.3.6. Resumen de los resultados obtenidos al analizar los resultados TEM.

Elemento	Plano	Experimental	Desviación estándar
AlN	4 4 0	1,4411	0,0225
	5 1 1	1,4914	0,0249
	4 0 0	1,9471	0,0155
	2 2 2	2,1620	0,0338
	2 2 0	2,7660	0,0651
	3 1 1	2,3469	0,0257
Cu₃Al	0 0 4	1,4472	0,0225
	0 2 2	2,0640	0,0139
	0 0 2	3,0622	0,0342
Cu₃N	2 1 1	1,5090	0,0161
	2 0 0	1,9361	0,0279
	1 1 1	2,1670	0,0342
	1 1 0	2,7200	0,0651
	3 0 0	1,2516	0,0256
	2 2 0	1,3190	0,0134
Cu	4 0 0	0,8903	0,0290
	2 2 2	1,0260	0,0495
	1 1 1	2,0812	0,0139

En el caso de las muestras Cu – 6%Al – N, los resultados se muestran en la Tabla 3.3.7. La Figura 3.3.11 muestra las micrografías TEM correspondientes. De estas se infiere que el incremento en el porcentaje de aluminio o, más bien, el aumento en la potencia de este blanco no afecta la formación de los nitruros, pues se siguen presentando los mismos que en la potencia anterior. El cambio notorio es la aparición del compuesto $Cu_{3,4}Al_{0,6}$, por lo que es posible que el incremento en el %Al afecte principalmente la aparición de fases o compuestos Cu – Al.

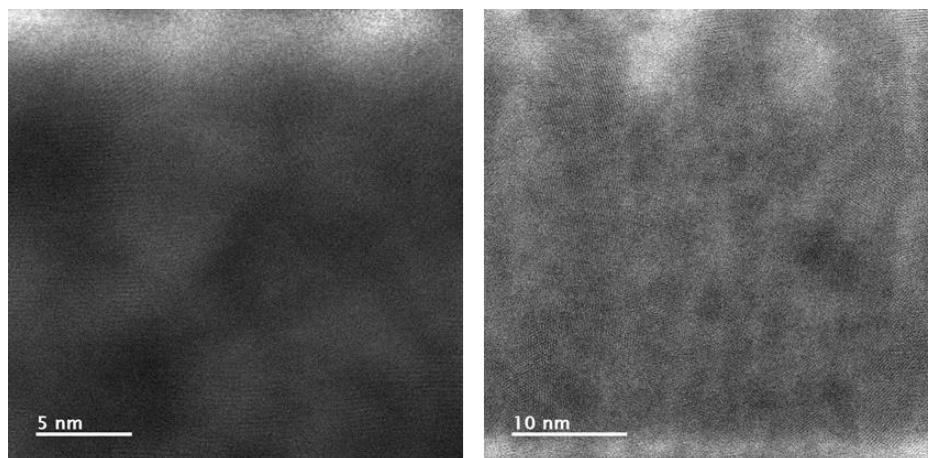


Figura 3.3.11. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para las muestras depositadas en un ambiente de argón - nitrógeno y 6% Al.

Como se observa en las micrografías, el tamaño de cristalito sigue estando en el mismo rango que para 4%, es decir, entre 7 y 10 nanómetros. Esto puede ser debido a que no se modificó la cantidad de nitrógeno en el ambiente de crecimiento. Como resultado la función del nitrógeno es la formación de compuestos principalmente, disminuyendo su efectividad para afectar el tamaño de grano y, por lo tanto, de cristalito, al situarse en fronteras de grano e intersticios de la red, pero siendo suficiente para generar este efecto.

Tabla 3.3.7. Resumen de los planos observados según análisis TEM para las muestras con 6% Al depositadas en ambiente de Ar - N.

Elemento	Plano	Experimental	Desviación estándar
Cu_3N	2 0 0	1,882150998	0,037487247
$Cu_{3,4}Al_{0,6}$	0 0 2	1,836544152	0,014157622
AlN	2 2 2	2,316792492	0,034690302
	3 1 1	2,3865	0,021213203

3.3.1.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X

Teniendo en cuenta que en la composición de las películas Cu – Al – N se encuentran los nitruros de aluminio y de cobre y, además, que las señales XPS del Al y del Cu se pueden solapar, se tomó como referencia una muestra de Cu – N depositada en el mismo equipo

de sputtering. La Figura 3.3.12 muestra el espectro amplio XPS para esta referencia, en el que se observan cuatro reflexiones principales: Cu, N, O y C. Con el objeto de tener mediciones más precisas, se procede a hacer un escaneo de alta resolución para cada uno de estos elementos.

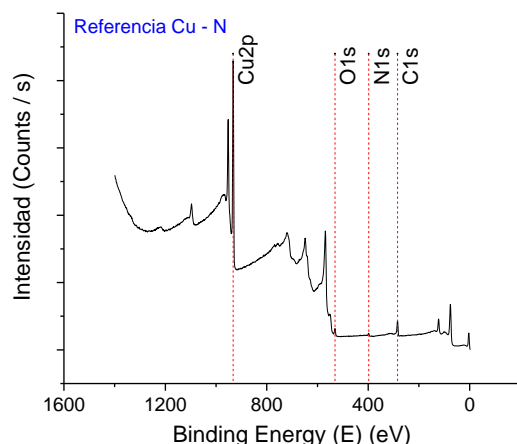


Figura 3.3.12. Espectro general de fotoelectrones de rayos X para la muestra de referencia Cu - N.

Con la deconvolución de la señal $\text{Cu}2p_{3/2}$ se obtiene que esta tiene dos aportes (Figura 3.3.13): uno en 932,6 eV y otro en 933,2 eV (Tabla 3.3.8). La primera corresponde al cobre puro y la segunda al nitruro de cobre Cu_3N [96]. La señal de mayor energía puede tener, a su vez, una contribución de un óxido de cobre, debido a que sus reflexiones están muy cercanas entre sí. Según la literatura, el nitruro de cobre se presenta en un rango de valores de energía de ligadura de 932,8 - 933,7 eV [97] [96] [98] [99] [100] [101] [102], y los óxidos de cobre (CuO y Cu_2O) entre 932,9 y 934,72 eV [99] [22] [24]. Otra característica importante del pico $\text{Cu}2p$ es la presencia de dos señales (Tabla 3.3.8): $\text{Cu}2p_{3/2}$ ($\approx 932,5$ eV) y $\text{Cu}2p_{1/2}$ ($\approx 952,3$ eV), ya que estos dos picos asimétricos implican estados de oxidación mixtos. El espectro XPS para el oxígeno (no mostrado) confirma la presencia del CuO , debido a que la señal del $\text{O}1s$ se produce generalmente por debajo de los 531 eV cuando hay un enlace $\text{Cu}-\text{O}$, que es el caso de esta muestra. La reflexión $\text{N}1s$ tiene tres contribuciones: la de menor energía está relacionada con el nitruro de cobre, la siguiente con el nitrógeno disuelto en la red del Cu_3N [100] y la de mayor energía a la fisisorción del N entre los granos del material [102].

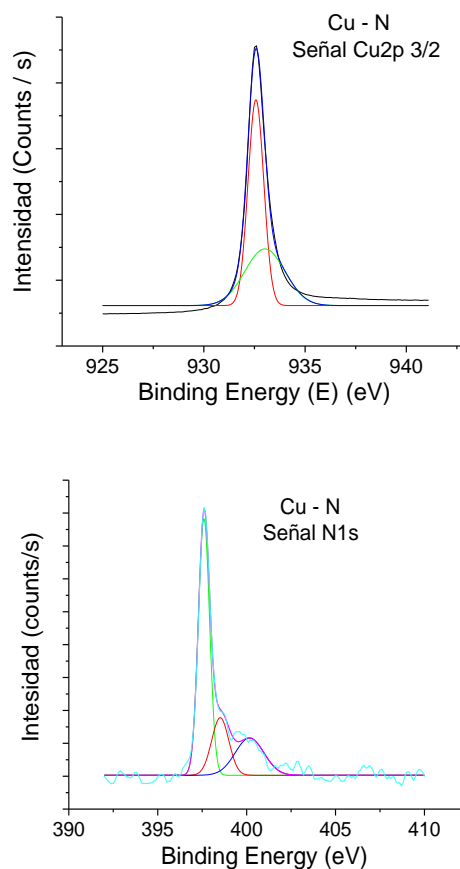


Figura 3.3.13. XPS para (a) el pico del cobre $2p_{3/2}$ de la muestra de referencia y (b) el pico $N1s$.

Tabla 3.3.8. Posiciones de los picos XPS para la muestra de referencia.

Reflexión	Compuesto	Experimental	Referencia
Cu2p_{3/2}	Cu	932,59	932,6
	Cu – N (Cu ₃ N)	933,21	933,7
Cu2p_{1/2}	Cu, Cu – N	952,47	952,8
	Cu – O	953,08	953
N1s	N – Cu	397,62	397,7
	N disuelto	398,48	399,5
	N fisiorción	399, 82	401,7
O1s	O – Cu (CuO)	530,38	529,8

De los resultados XPS para la película de referencia Cu – N, se determina la posición de la señal Cu2p cuando el cobre está enlazado con el nitrógeno. Con esto se analizan los resultados XPS de las muestras Cu – Al – N.

La Figura 3.3.14 muestra el espectro XPS amplio de las películas Cu – 2%Al – N. En esta sección no se mostrarán todos los espectros amplios debido a la similitud entre ellos. Para

mitigar el inconveniente de la superposición de las reflexiones del cobre y aluminio se procede a realizar análisis XPS de alta resolución (HRXPS).

La Figura 3.3.15 muestra la deconvolución de la señal $\text{Cu}2p_{3/2}$ y $\text{N}1s$, y la Tabla 3.3.9 sus energías de enlace. Estos resultados confirman la presencia del nitruro de aluminio y del nitruro de cobre. Igualmente, se observan los picos $\text{Cu}2p_{3/2}$ y $\text{Cu}2p_{1/2}$ que indican, nuevamente, estados de oxidación mixtos. Además, se evidencia que cada uno tiene dos aportes, donde el de menor energía de enlace corresponde al Cu y a la unión entre Cu – Al [14] [103] [28] [25] [23] [20], los cuales no se pueden diferenciar debido a su cercanía. El de mayor energía de enlace es del nitruro de cobre, según la película Cu-N y la literatura [97] [96] [98] [99] [100] [101]. El AlN se evidencia por el corrimiento de las señales de aluminio hacia energías de enlace mayores, lo cual ya ha sido observado en otros estudios [104] [105] [106], y que se explica por la mayor electronegatividad del nitrógeno. La señal de nitrógeno también da razón de la presencia de estos nitruros, ya que tiene cuatro aportes. El aporte de menor energía corresponde a la señal de AlN, mientras que el Cu_3N tiene una energía de ligadura de aproximadamente 399,7 eV. En la Tabla 3.3.9 se observa que la señal en $\approx 398,7$ eV se atribuye al Al – N – O y que el nitrógeno está en un ambiente intermedio de extracción de electrones [104]. Como se menciona en el trabajo de Leland Rosenberger et al. [104], este sistema Al – O – N, denominado oxinitruro de aluminio, por lo general se forma por dos métodos. El primero consiste en la oxidación del nitruro de aluminio, ya sea por calentamiento o por el bombardeo de la superficie de AlN con iones de argón, ambos casos en una atmósfera con oxígeno. El segundo por la nitrificación del óxido de aluminio por varios medios que incluyen magnetron sputtering reactivo. En la señal $\text{N}1s$ también hay una contribución proveniente de las especies de nitrógenos disueltos en el recubrimiento que, debido a la rápida deposición, pueden situarse entre los granos por fisisorción o ser adsorbidos en la superficie [98] [100] [101] [102]. Finalmente, la señal $\text{O}1s$ tiene cuatro aportes, dos de estos debidos a los óxidos de cobre y de aluminio [107] [104] [103] [28], uno debido a la fase CuAl_2O_4 [20] y otro debido a contaminantes, como especies de oxígeno adsorbidas, por ejemplo O – N, o grupos hidroxilos [22] [28] [106].

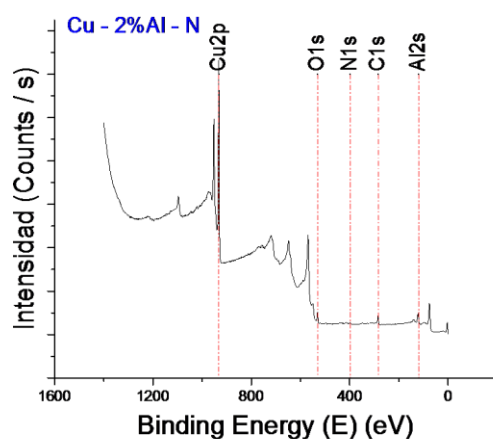


Figura 3.3.14. Espectro de fotoelectrones de rayos X para la muestra con 2%Al depositada en ambiente de nitrógeno.

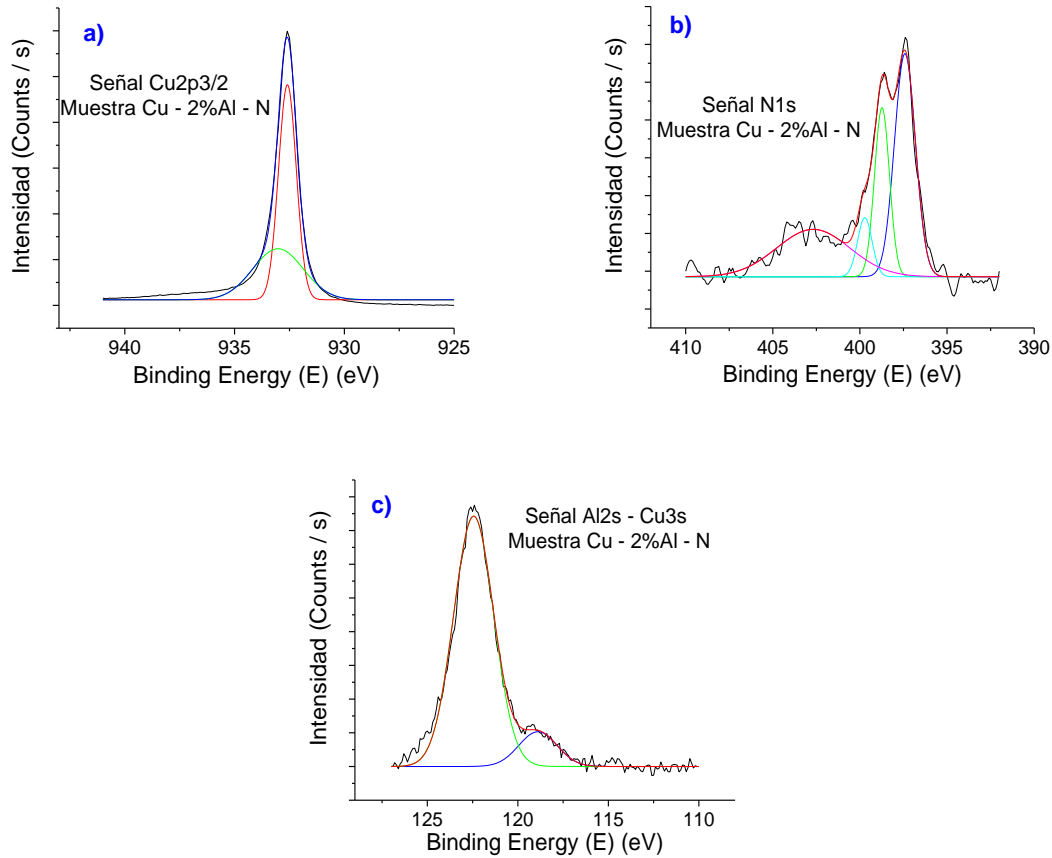


Figura 3.3.15. Análisis de la señal de (a) cobre, (b) nitrógeno, y (c) aluminio para la muestra con 2% Al en ambiente N₂

Los resultados para los recubrimientos Cu – 6%Al – N se muestran en la Figura 3.3.16. Al igual que en el caso anterior, se procede a la deconvolución de las señales de cobre, nitrógeno, aluminio y oxígeno. Es importante anotar que, debido a inconvenientes técnicos, no se pudieron analizar todas las muestras, por lo que la película Cu – 4%Al – N no se midió. En la muestra Cu – 6%Al – N (Figura 3.3.16), se observa que las energías no difieren mucho de las de Cu – 2%Al – N, lo cual es más claro al tabular las posiciones de los picos (Tabla 3.3.10). Asimismo, se muestra que el número de subpicos que componen cada reflexión sigue siendo el mismo que para el caso anterior.

Tabla 3.3.9. Energías de enlace obtenidas para la muestra con un 2% Al en los análisis XPS.

2%AlN		
Señal	Posición (eV)	Asignación
Cu2p_{3/2}	932,6	Cu y Cu - Al
	933,0	Cu ₃ N y CuO
Cu2p_{1/2}	952,5	Cu y Cu - Al
	953,0	Cu ₃ N y CuO
Cu3s	122,4	Cu
Al2s	118,9	AlN y Al ₂ O
Al2p	75,0	AlN y Cu
	76,0	Al ₂ O
Cu3p	77,6	Cu
N1s	397,4	AlN
	398,7	Al - N - O
	399,7	Cu ₃ N
	402,7	N fisiorción
O1s	530,4	CuO
	531,1	Al ₂ O
	531,6	O - Al - Cu (CuAl ₂ O ₄)
	532,1	O ₂ superficial

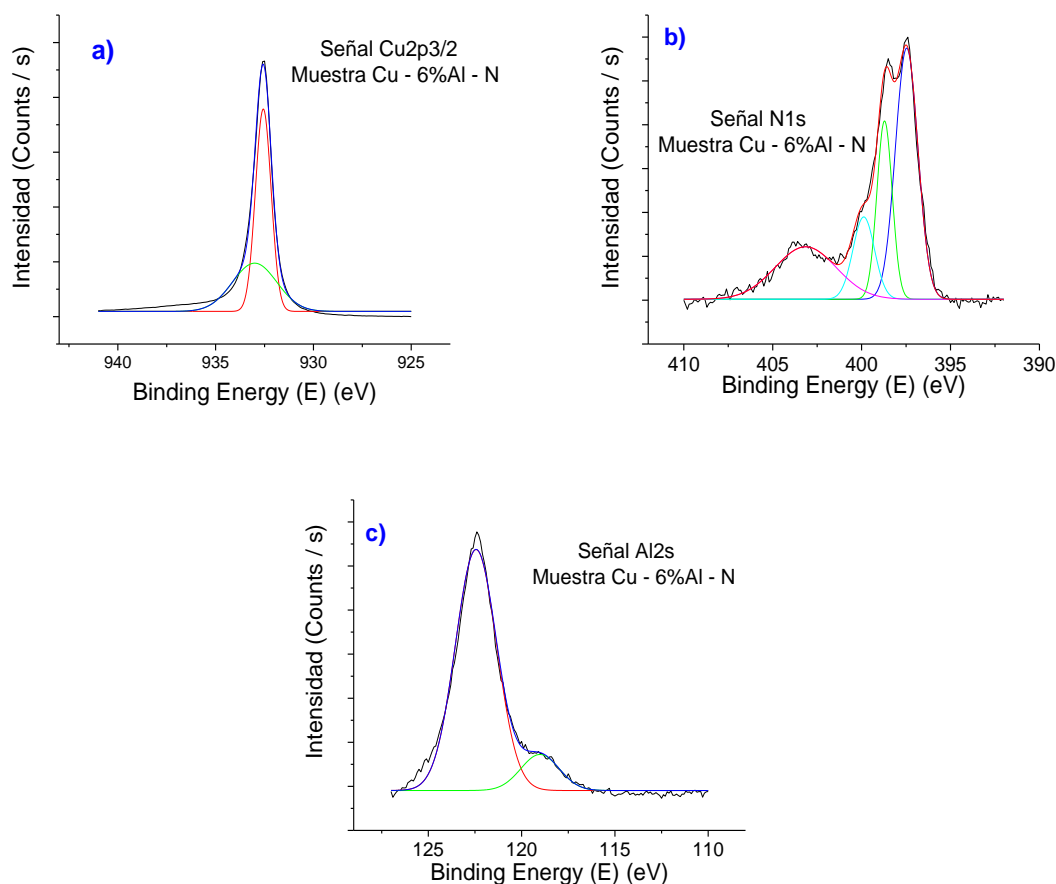


Figura 3.3.16. Espectro XPS para las señales de (a) Cu2p, (b) N1s y (c) Al2s de la muestra con 6%Al en ambiente de nitrógeno.

La Tabla 3.3.10 muestra la posición, en energía de ligadura (eV), de cada señal junto con su asignación. Se observan las mismas uniones entre elementos que para Cu – 2%Al – N, sin corrimiento significativo. En la sección 3.3.1.1 se mostró por difracción de rayos X que la película Cu – 2%Al – N se compone de la fase $\text{Cu}_{3,4}\text{Al}_{0,6}$, que es la misma que se observó en los resultados TEM (sección 3.3.1.2) para la muestra Cu – 6%Al – N. Lo anterior puede ser la razón por la cual no se presenta corrimiento en las energías de ligadura.

Los resultados XPS de las muestras Cu – 10%Al – N se resumen en la Tabla 3.3.10. Se observa que las energías de ligadura siguen sin presentar un corrimiento significativo con la variación del %Al, de modo que se siguen observando las mismas interacciones: Cu, Cu – Al, Cu_3N , AlN, CuO, Al_2O_3 y CuAl_2O_4 . Sin embargo, la fase que no está definida es la correspondiente a la unión entre el cobre y el aluminio, lo que se debe a la cercanía que hay entre las señales. De otros trabajos [103] [24] [25], se sabe que el pico del cobre Cu2p exhibe un corrimiento continuo hacia mayores energías de ligadura, a medida que aumenta la cantidad de aluminio en una aleación Cu – Al, es decir, que hay un desplazamiento de la nube de electrones hacia el cobre desde el aluminio, debido a la mayor electronegatividad del cobre. Asimismo, trabajos anteriores indican que las señales del cobre metálico se

encuentran en el rango de valores de 932 - 932,6 eV. Para una aleación Cu – Al, dependiendo de la cantidad de aluminio y de otros aleantes, las señales se encuentran entre 932,6 - 933,8 eV, donde el mayor valor pertenece a la fase CuAl₂. Por lo tanto, se asignó, en todos los recubrimientos tipo Cu – Al – N, la señal observada en ≈932,6 eV a una fase Cu – Al con aportes de cobre metálico, ya que de los resultados TEM se sabe que el Cu está presente en el recubrimiento. Por otro lado, en los casos a 2% y 6% se presentó la fase Cu_{3,4}Al_{0,6}, mientras que para las películas Cu – 10%Al – N no se tienen mediciones previas. Sin embargo, como los resultados XPS mostraron un ligero corrimiento (0,1 – 0,27 eV) de la señal Cu2p, se puede inferir que esto se debe al cambio de fase Cu_{3,4}Al_{0,6} a Cu₃Al.

Tabla 3.3.10. Energías de enlace experimentales y de referencia para las muestras de Cu - 6%Al – N y Cu – 10%Al – N.

Señal	Posición		Asignación
	6%AlN	10%AlN	
Cu2p _{3/2}	932,6	932,8	Cu y Cu - Al
	933,2	933,2	Cu - N y Cu - O
Cu2p _{1/2}	952,4	952,6	Cu y Cu - Al
	953,0	953,2	Cu - N y Cu - O
Cu3s	122,4	122,6	Cu
Al2s	119,0	119,0	Al - N y Al ₂ O
Al2p	75,0	75,1	Al - N
	75,8	76,6	Al ₂ O
Cu3p	77,5	77,5	Cu
N1s	397,5	397,4	Al - N
	398,7	398,5	Al - N - O
	399,9	399,7	Cu - N (Cu ₃ N)
	403,1	403,3	N fisisorción
O1s	530,4	530,9	Cu – O
	531,3	531,9	Al – O
	532,0	532,8	O - Al - Cu (CuAl ₂ O ₄)
	533,3	534,4	O ₂ superficial

A partir del cálculo de las áreas bajo cada subpico que compone las señales obtenidas en el proceso de deconvolución, se puede tener un estimado de la variación de la contribución con el porcentaje de aluminio. Esto se puede relacionar con la variación de la proporción de cada fase presente en las películas delgadas con el incremento de la potencia del blanco de Al. La Tabla 3.3.11 muestra los resultados de este cálculo. Se concluye que, con el incremento del %Al sí hay una variación en las proporciones de las fases: con una mayor potencia de aluminio, las películas presentan un mayor porcentaje de Cu₃N, AlN y de óxidos de cobre y aluminio. Por otro lado, las áreas correspondientes a las aleaciones Cu – Al no varía significativamente. En la Tabla 3.3.11 hay que tener en cuenta que las dos primeras filas hacen referencia a la variación de área para la señal Cu2p_{3/2}, las dos siguientes para Al2p y las últimas corresponden a la señal N1s. Nótese que hay una disminución en la

cantidad de nitruro de aluminio al establecerse la fase estequiométrica Cu_3Al en las películas $\text{Cu} - 10\%\text{Al} - \text{N}$. Esto puede implicar que cuando el compuesto formado entre el cobre y el aluminio no es estequiométrico, hay mayor preferencia en la formación de nitruros de aluminio. Por el contrario, la proporción de nitruro de cobre es independiente de los compuestos $\text{Cu} - \text{Al}$ formados, e incrementa junto con la potencia del blanco Al.

Tabla 3.3.11. Porcentaje de área por señal para las muestras depositadas en ambiente de nitrógeno.

Asignación	2%	6%	10%
	Porcentaje de área		
Cu y Cu - Al	59,85	60,83	58,11
Cu_3N CuO	40,15	39,17	41,89
AlN y Cu	24,84	30,38	29,23
Al_2O	65,47	54,74	56,92
Cu	9,68	14,88	13,85
AlN	40,54	42,27	24,67
Cu_3N	7,45	13,29	29,95

La composición de las películas $\text{Cu} - \text{Al} - \text{N}$ también se obtuvo por XPS, para lo cual se tuvieron en cuenta las señales $\text{Cu}2\text{p}$, $\text{Cu}3\text{s}$, $\text{Al}2\text{s}$, $\text{N}1\text{s}$, $\text{O}1\text{s}$ y $\text{C}1\text{s}$. Es importante mencionar que, debido a la manipulación de las muestras durante el transporte hasta el laboratorio, se ha generado una fuerte señal $\text{C}1\text{s}$ que, además de apantallar las demás señales, produce porcentajes de $\text{C}1\text{s}$ tan altos como 48,18%. Por esto, la variación de las otras señales con la potencia de Al no se logra apreciar claramente. Para evitar este apantallamiento, se han recalculado los porcentajes de composición sin tener en cuenta el correspondiente a la señal $\text{C}1\text{s}$ (Tabla 3.3.12). Se observa un aumento en el porcentaje atómico del aluminio con el incremento de la potencia, pero, como ya se había notado en la composición elemental obtenida por EDS – SEM, tanto el %Al como su variación con la potencia son evidentemente menores en comparación con las películas $\text{Cu} - \text{Al}$, en las cuales el menor porcentaje fue de 18,05 %. Con esto se confirma que el nitrógeno en el ambiente de depósito reduce la cantidad de aluminio en las películas delgadas y permite la formación de nitruros tanto de cobre como de aluminio. Por lo tanto, para lograr contenidos de aluminio cercanos a los de las películas $\text{Cu} - \text{Al}$ se necesitan potencias mayores. Además, este ambiente dificulta la formación de fases estequiométricas $\text{Cu} - \text{Al}$, ya que solo se dan a ciertas potencias.

Tabla 3.3.12. Composición en %at. según los resultados de XPS para las muestras tipo $\text{Cu} - \text{Al} - \text{N}$.

Señal	2%AlN	6%AlN	10%AlN
	% Atómico		
Al2s	2,97	3,29	4,67
Cu3s	41,93	42,46	40,65
N1s	3,75	3,62	4,67
O1s	10,78	9,34	9,25
Cu2p	40,56	41,29	40,77

3.3.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y TRIBOLÓGICA

3.3.2.1 ADHERENCIA (SCRACT TEST)

Los ensayos de adherencia revelaron cuatro tipos de fallas y tres cargas críticas en las películas Cu – Al – N. La Figura 3.3.17 muestra las fallas que son: grietas conformes, agritamiento, espalación de recuperación y de pandeo.

La Figura 3.3.18 muestra la huella de rayado sobre la superficie de las películas Cu – 2%Al – N y Cu – 4%Al – N. La Figura 3.3.19 corresponde a Cu – 6%Al – N y Cu – 10%Al – N. La primera falla es el *agrietamiento conforme*, que se produce debido a que el recubrimiento intenta adaptarse a la forma de la huella generada por el desplazamiento de la punta sobre la superficie. Se caracteriza, como puede verse, por arcos que se abren en la dirección de la huella. Estas grietas son asignadas a la primera carga crítica, cuyo valor va disminuyendo a medida que incrementa el porcentaje de aluminio. De este modo, en la primera falla, la película Cu – 2%Al – N es más estable .

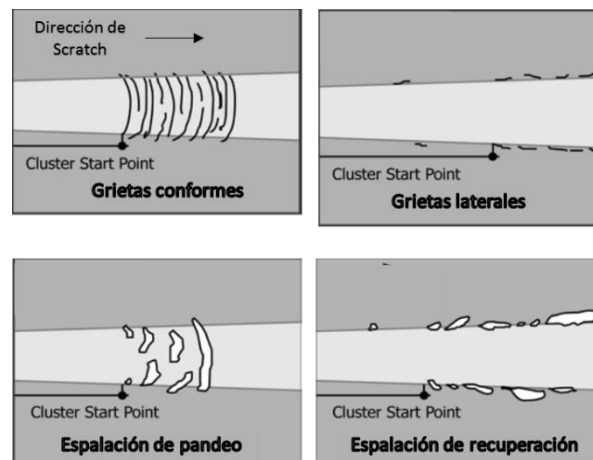


Figura 3.3.17. Ilustraciones de las fallas presentes en el ensayo de adherencia.

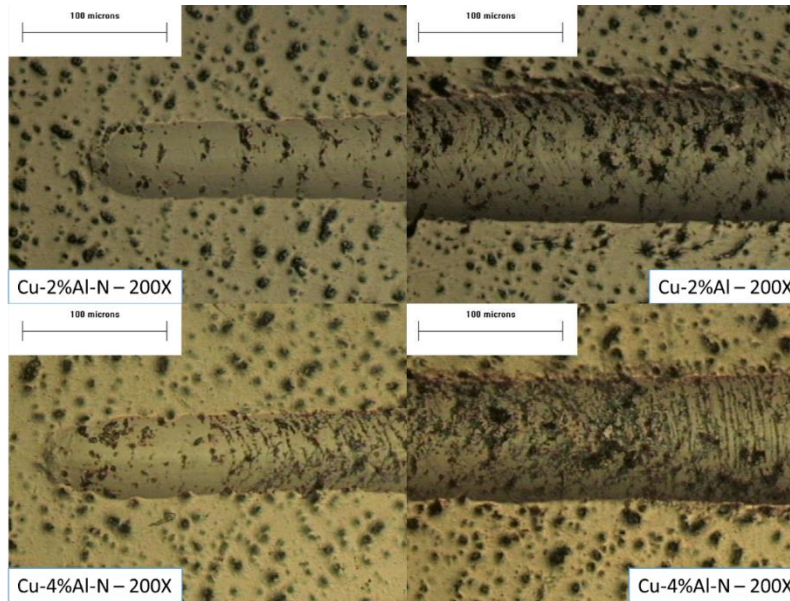


Figura 3.3.18. Imágenes tomadas con microscopía óptica de la huella del ensayo de rayado para las muestras de 2% y 4% con ambiente de N.

La segunda falla es el *agrietamiento lateral*, que se observa en la muestra Cu – 10%Al – N a una distancia, o carga, menor en comparación con las demás películas. Esta falla, para las muestras depositadas a potencias entre 15W y 26W, se presenta junto con *grietas* sobre la huella de rayado y *espalación de pandeo*. Las cargas críticas para esta segunda falla incrementan con la potencia del blanco de aluminio, con excepción de la película Cu – 10% Al – N, cuyas cargas críticas son cercanas a las de Cu – 4% Al – N.

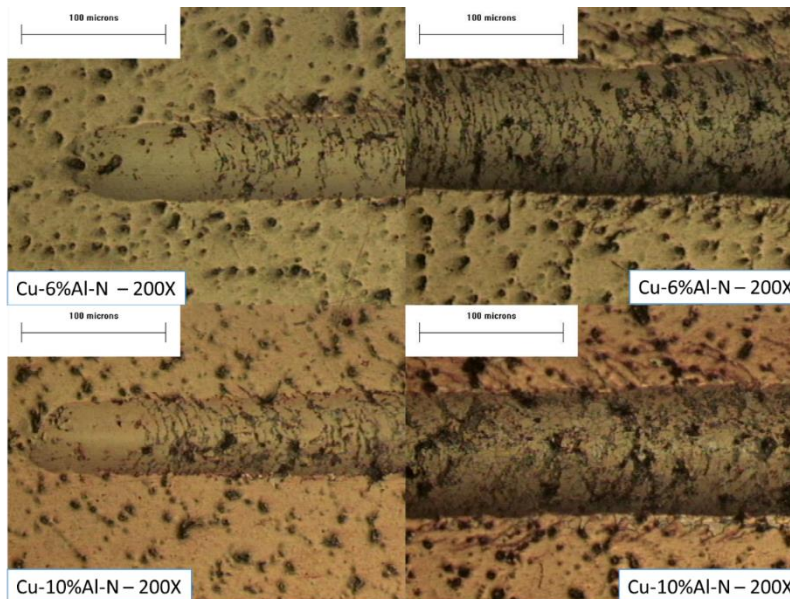


Figura 3.3.19. Imágenes de microscopía óptica de la huella de rayado para las muestras de 6% y 10% de aluminio.

Finalmente, la carga crítica correspondiente a la falla final es muy cercana en todas las películas. Es importante notar que, en general, todas las cargas críticas son del mismo orden de magnitud, con valores muy cercanos entre sí, aunque la segunda es la que más varía con el contenido de aluminio.

La Figura 3.3.20 muestra la variación de las cargas críticas con el porcentaje de aluminio según el tipo de falla. Nuevamente, se toman como referencia las películas Cu – N que, como puede observarse, son más estables que las películas delgadas tipo Cu – Al – N, ya que tienen cargas críticas mayores. La carga crítica final del Cu – N es mucho mayor.

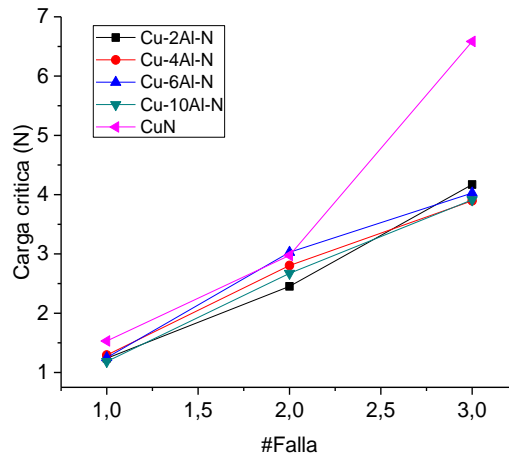


Figura 3.3.20. Gráfica comparativa de las cargas críticas según el porcentaje de aluminio y la referencia del CuN.

Comparando los resultados de adherencia de las películas delgadas Cu – Al – N con las Cu – Al, se observa que hay tres tipos de fallas en común: agrietamiento conforme, espalación de pandeo y espalación de recuperación. El agrietamiento lateral es característico de los recubrimientos tipo Cu – Al – N. Además, la primera falla para las muestras Cu – Al es la espalación de recuperación y para recubrimientos analizados en esta sección son las grietas conformes. Otra diferencia entre estos tipos de películas es que el agrietamiento conforme es mucho más fuerte para las películas Cu – Al, por lo que se infiere que los nitruros generan una mayor resistencia a este agrietamiento.

En la comparación de las cargas críticas de estos dos tipos de películas delgadas (Figura 3.3.21), se puede notar que la primera falla ocurre a cargas similares en ambos casos. La segunda falla se presenta a cargas críticas cercanas para potencias de 15 W y 26 W, pero para 18 W y 21 W son mayores en las muestras Cu – Al – N. Por último, la falla final es mayor en todos los porcentajes de aluminio, para los recubrimientos depositados en ambiente de nitrógeno. De lo anterior se puede concluir que las películas delgadas Cu – Al – N tienen un mejor comportamiento de adherencia que las Cu – Al.

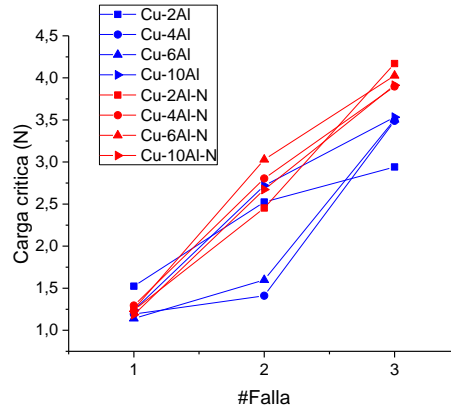


Figura 3.3.21. Comparación de las cargas críticas de los recubrimientos Cu - Al y Cu - Al - N.

3.3.2.2 NANOIDENTACIÓN

La Figura 3.3.22 muestra la variación de la dureza de las muestras con el incremento de la potencia del blanco de aluminio. Los valores resultantes se listan en la Tabla 3.3.13, junto con los de referencia. En general, todas las durezas son cercanas entre sí y no se presentaron cambios fuertes. Con las dos primeras potencias, la dureza se mantiene constante y menor que las referencias. En las películas delgadas Cu – 6%Al – N y Cu – 10%Al – N, hay un ligero incremento, pero es prácticamente constante y la dureza es cercana a la del sustrato y el CuN.

Es importante tener presente que la dureza de un material depende del tamaño de grano, de la estructura de la frontera de grano, de distorsiones de la red, de las impurezas y de la textura del material o recubrimiento [108]. Por eso, en tamaños de grano mayores a 20 nm, salvo algunos casos específicos, se cumple la relación de Hall – Petch: la dureza aumenta con la disminución del tamaño de grano. Los poros y micro – grietas tienden a disminuir fuertemente la dureza. Los intersticios y las distorsiones en la red, al igual que la presencia de impurezas, dificultan el inicio del movimiento de las dislocaciones, lo que incrementa la dureza.

Según los resultados de composición obtenidos por XPS, el incremento en la potencia de la fuente DC pulsada se traduce en un incremento en la cantidad de aluminio presente en las muestras, que a su vez implica la formación de una fase Cu – Al distinta y en diferentes cantidades de nitruros formados. Así, la diferencia entre las películas es principalmente la variación en las proporciones de nitruros y el tipo de compuesto Cu – Al formado. Con bajas potencias (correspondientes a 2% y 4%Al), se tiene una menor cantidad de nitruro de cobre que para los otros porcentajes. La fase Cu_3Al solo se evidenció para Cu – 4%Al y Cu – 10%Al – N. Finalmente, para la mayor potencia se tiene un menor porcentaje de AlN en comparación con Cu_3N . En general, las películas se componen principalmente de nitruros de cobre y aluminio, y de un compuesto de Cu – Al que varía según la muestra. De este modo, la menor dureza presentada en condiciones de 2% y 4% se puede atribuir a la menor proporción de Cu_3N y AlN, lo que implica un mayor porcentaje de fases metálicas Cu – Al.

Igualmente, este comportamiento puede ser debido a las varias fases o compuestos que se tienen y a un tamaño de cristalito y de grano pequeño ($< 20 \text{ nm}$), que tienden a disminuir al incrementar el porcentaje de aluminio en las muestras. Hay un mayor volumen de regiones interfaciales que generan una alta deformación por diferentes mecanismos de deslizamientos en las fronteras [109] [110]. Estadísticamente, se puede concluir que la dureza cambia únicamente al pasar de la potencia correspondiente al 4%Al a la de 6%Al. Además, se puede afirmar que las películas delgadas depositadas a las dos mayores potencias tienen durezas comparables con el sustrato y Cu – N.

Por otro lado, en las películas Cu – Al las durezas fueron mayores que las referencias, con un crecimiento lento en las tres primeras potencias, y un aumento brusco en la última. Por lo tanto, se puede inferir que la adición de N genera una disminución en la dureza de las muestras, ya que su valor es menor o igual que las del sustrato y CuN, contrario a lo observado para Cu – Al. Esto se puede explicar por la presencia de esfuerzos residuales que distorsionan la red en las muestras Cu – Al, lo que genera un aumento en la dureza. En consecuencia, el utilizar Ar – N como atmósfera de depósito hace que haya una disminución de estos esfuerzos residuales al permitir la formación de compuestos, como los nitruros, por lo que quedarán menos átomos de aluminio disponibles para quedar en los intersticios de la red de cobre, lo que se traduce en una relajación de la red y, por lo tanto, una menor dureza (Figura 3.3.23).

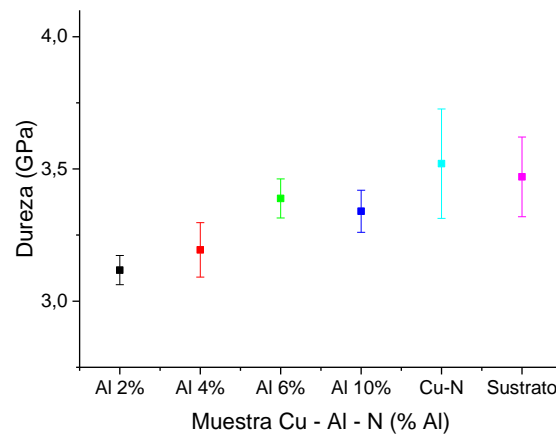


Figura 3.3.22. Dureza en función del porcentaje de aluminio para las muestras depositadas en un ambiente con N.

Tabla 3.3.13. Valores de dureza obtenidos por medio del ensayo de nanoindentación.

	DUREZA (GPA)	
	Promedio	Error Estándar
Cu - 2%Al - N	3,12	0,06
Cu - 4%Al - N	3,19	0,10
Cu - 6%Al - N	3,39	0,07
Cu - 10%Al - N	3,34	0,08
Cu - N	3,52	0,21
BRONCE	3,47	0,15

En el caso del módulo de Young, los resultados se muestran en la Tabla 3.3.14 y en la Figura 3.3.24. El módulo aumenta para las primeras dos potencias, se mantiene constante para 4% y 6%, luego disminuye nuevamente. Estos valores son menores que las referencias, lo que indica que las películas son menos rígidas que estas. De este modo, con los porcentajes mayores, se puede tener una dureza muy cercana a la del sustrato, pero con un módulo menor. Recordemos que el módulo de Young es una medida de la fuerza de enlaces interatómicos, depende fuertemente de la composición química de los recubrimientos, y tiene poca dependencia de la microestructura y morfología de estos [111] [112]. Además, los materiales nanoestructurados presentan, en general, menores valores de su constante elástica en comparación con los materiales microcristalinos. Normalmente, esto se asocia con la mucho mayor cantidad de fronteras de grano, ya que la deformación elástica genera esta disminución [112]. La tendencia creciente del módulo con las primeras tres potencias, se explica desde su composición química: al incrementar el porcentaje de aluminio en las muestras, también aumenta el contenido de nitruros. La alta energía de enlace, la corta longitud de enlace y el alto grado de covalencia de estos produce este aumento en el módulo. Con la disminución en el contenido de AlN a la mayor potencia, también disminuye el módulo.

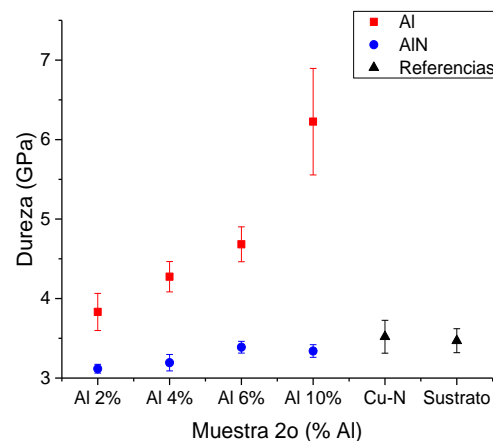


Figura 3.3.23. Comparación gráfica de las durezas de los recubrimientos tipo Cu - Al - N con los tipo Cu - Al.

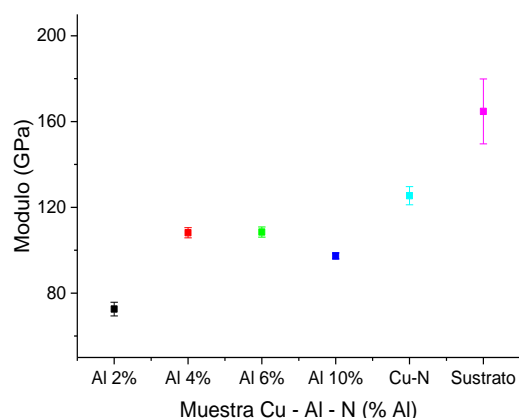


Figura 3.3.24. Módulo de Young en función del porcentaje de aluminio.

Comparando estos resultados con los de las películas Cu – Al, se infiere que los recubrimientos Cu – Al – N tienen, en general, un menor módulo de Young, exceptuando las muestras etiquetadas con Cu – 6%Al. Este es un resultado interesante, ya que estos recubrimientos, a pesar de que no presentan durezas mayores que la del sustrato, tienen un módulo de Young menor, por lo que pueden presentar un mejor comportamiento elástico. Por otro lado, contrario a lo encontrado para los recubrimientos Cu – Al, en las muestras Cu – Al – N la tendencia es que una mayor dureza implica un mayor módulo. Esto implica que el material es más duro y más rígido, a medida que aumenta el contenido de aluminio.i89

Tabla 3.3.14. Valores del módulo de Young para las muestras depositadas en ambiente de nitrógeno - argón.

	Módulo de Young (Gpa)	
	Promedio	Error Estándar
Cu - 2%Al - N	72,58	3,19
Cu - 4%Al - N	108,17	2,36
Cu - 6%Al - N	108,47	2,37
Cu - 10%Al - N	97,37	1,45
Cu - N	125,45	4,23
Bronce	164,73	15,14

3.3.2.3 DESGASTE (BALL ON DISC)

La Figura 3.3.25 muestra las gráficas de coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida por la bola sobre la superficie, para recubrimientos de Cu – 2%Al – N. Se observa que el fenómeno de *stick – slip* se presenta en todas las condiciones de ensayo, pero es más pronunciado con una velocidad de deslizamiento de 10 mm/s (Figura 3.3.25 (b)). Con velocidades de 10 mm/s y 50 mm/s, se observa un “escalón” en la gráfica del COF (Figura

3.3.25 (a) y Figura 3.3.25 (b)), que se da debido al aumento continuo de la velocidad de deslizamiento hasta alcanzar la velocidad programada. Esto a su vez puede llevar a un cambio en las condiciones superficiales del recubrimiento. La estabilización del COF y de la velocidad son prácticamente simultáneas.

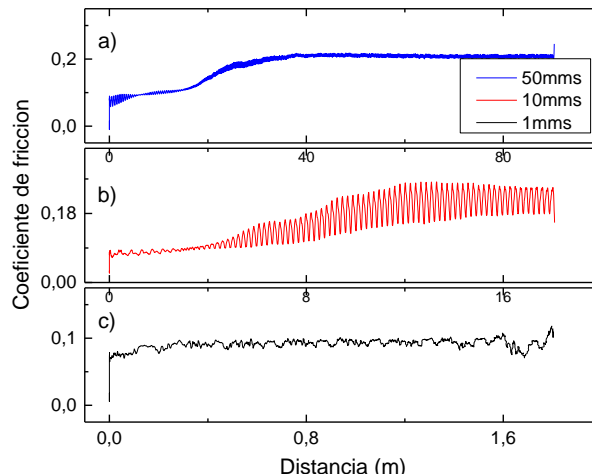


Figura 3.3.25. Gráficas de coeficiente de fricción para la muestra con un 2% Al en ambiente de N.

Las gráficas de coeficiente de fricción en función de la distancia para las demás películas Cu – Al – N no se mostrarán debido a que son similares a la mostrada en la Figura 3.3.25.

En la Figura 3.3.26 se muestra la variación del coeficiente de fricción con la velocidad de deslizamiento y con la potencia del blanco de aluminio o porcentaje %Al. Es claro que en todas las muestras el menor coeficiente de fricción se presenta a la menor velocidad y este tiende a aumentar con la velocidad. Sin embargo, depende de los mecanismos de desgaste presentados. Estadísticamente, todas las muestras presentan coeficientes de fricción iguales a 10 mm/s. El comportamiento y valor de este coeficiente es similar en las muestras con 2% y 6%, así como las de 4% y 10%. Esto es interesante, dado que las muestras con potencias de 2% y 6% presentaron compuestos Cu – Al no estequiométricos, y en las de 4% y 10% apareció el compuesto Cu_3Al . En el par 2% – 6%, la fricción tiende a ser menor a 1 mm/s y 50 mm/s que en el par 4% – 10%. Finalmente, el coeficiente de fricción se mantiene dentro del mismo orden de magnitud para todas las muestras.

La relación entre el COF y la velocidad de deslizamiento es directa (Figura 3.3.26), es decir, a mayor velocidad mayor coeficiente de fricción. La velocidad de deslizamiento puede generar tanto un incremento como una disminución del COF. Como se mencionó en la sección 3.2.2.3, la presencia de una capa de óxido superficial que se deteriora al aumentar la velocidad de deslizamiento, puede explicar el comportamiento observado en el coeficiente. Por tanto, a bajas velocidades la presencia del óxido reduce el COF. Con mayores velocidades esta capa falla, permitiendo el contacto directo entre las superficies. Adicionalmente, hay que tener en cuenta que el COF también depende de los mecanismos de desgaste, pero esto se considerará más adelante.

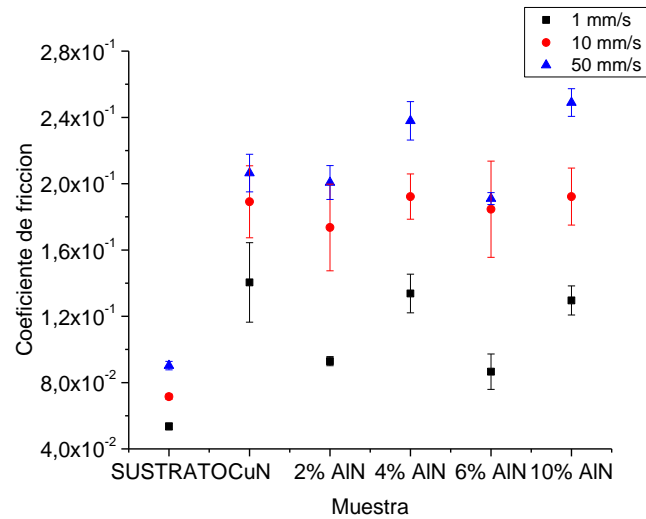


Figura 3.3.26. Comparación del coeficiente de fricción de las muestras Cu-Al-N, con diferentes potencias en el blanco de aluminio.

La dureza de las películas delgadas tipo Cu – Al – N mostró una tendencia creciente con el contenido de aluminio en las muestras. El módulo elástico también incrementa junto con el porcentaje de aluminio, con la excepción de 10%Al donde disminuye nuevamente. Por otro lado, un mayor módulo y una mayor dureza se relacionan con un menor coeficiente de fricción. Sin embargo, la fricción no muestra dependencia de estas propiedades mecánicas de los recubrimientos (Figura 3.3.26). Por lo tanto, otros factores como la velocidad de deslizamiento, la temperatura, la rugosidad y los mecanismos de desgaste tienen una influencia más fuerte sobre el COF.

En la Figura 3.3.27, se muestra la tasa de desgaste en función del porcentaje de aluminio en las distintas velocidades de ensayo. Se tiene como referencia la muestra de Cu – N que se identifica en la gráfica con 0% Al. Los valores se tabulan en la Tabla 3.3.15. Se observa que, en general, todos los recubrimientos presentan una menor tasa de desgaste que esta referencia, a todas las velocidades. La tasa de desgaste disminuye con el incremento de la velocidad para todos los recubrimientos, excepto en el caso de 10%Al. Con cada velocidad, el desgaste se mantiene dentro del mismo orden de magnitud con el incremento del porcentaje de aluminio en las muestras. Sin embargo, dentro de este mismo orden de magnitud hay una tendencia creciente del desgaste con la potencia del blanco de aluminio, con excepción del comportamiento observado a 1 mm/s. A esa velocidad, el recubrimiento Cu – 4%Al – N presenta el mayor desgaste. En el caso de los metales, la relación entre la velocidad de deslizamiento y la tasa de desgaste dependen del calor generado por fricción, ya que se puede acelerar la reactividad química de la superficie o aumentar la temperatura hasta el punto de fusión [39] [40] [41]. En el primer caso, se produce la formación de una capa de óxido, lo que disminuye la tasa de desgaste; en el segundo caso, la drástica disminución de la dureza puede llevar a un desgaste severo. Por otro lado, es importante tener en cuenta que la tasa de desgaste depende de los mecanismos de desgaste dominantes, que en este caso dependen a su vez de la composición de las muestras. Al igual

que en los recubrimientos tipo Cu – Al, otro mecanismo de desgaste que se puede presentar en todos los porcentajes es el oxidativo, que es el causante de la formación de una capa de óxido sobre la superficie, debido al calentamiento producido por la fuerza y movimiento relativo entre las superficies. El tipo de óxido formado influye fuertemente en las propiedades tribológicas del material.

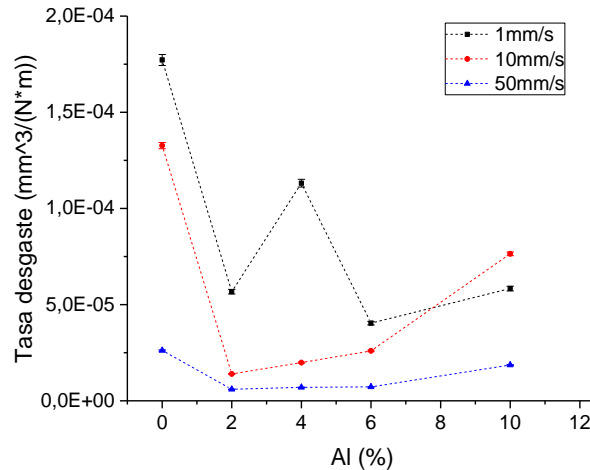


Figura 3.3.27. Tasa de desgaste en función del porcentaje de aluminio. El porcentaje 0% hace referencia a la muestra de referencia Cu-N.

Tabla 3.3.15. Tasas de desgaste para las películas delgadas tipo Cu - Al - N con las diferentes potencias del blanco de aluminio y velocidades de deslizamiento.

Velocidad %Al	Tasa de desgaste [mm³/(N*m)]					
	1 mm/s		10 mm/s		50 mm/s	
	Tasa desgaste	Error (±)	Tasa desgaste	Error (±)	Tasa desgaste	Error (±)
2	5,67E-05	1,19E-06	1,40E-05	2,37E-07	6,01E-06	8,79E-08
4	1,13E-04	2,01E-06	1,98E-05	3,13E-07	7,01E-06	1,00E-07
6	4,04E-05	9,22E-07	2,60E-05	3,90E-07	7,24E-06	1,03E-07
10	5,84E-05	1,21E-06	7,64E-05	9,76E-07	1,86E-05	2,32E-07

En resumen, de la Figura 3.3.27 se puede concluir que hay una dependencia de la tasa de desgaste y propiedades tribológicas con el porcentaje de aluminio en las muestras, pues este afecta su composición. En general se puede decir que hay un aumento del desgaste con el %Al. Además, los recubrimientos Cu – Al – N tienen una menor tasa de desgaste que la referencia Cu – N. Finalmente, el mejor comportamiento tribológico se presenta para una potencia de 15 W y 21 W que corresponde a 2%Al y 6%Al, que son los recubrimientos que presentaron compuestos Cu – Al no estequiométricos.

La dureza y el módulo de Young de los recubrimientos aumenta con el contenido de aluminio, con excepción de 10%Al, donde el módulo disminuye ligeramente. Una mayor

dureza y un mayor módulo implican una disminución en la tasa de desgaste. Sin embargo, los resultados muestran un comportamiento contrario. En la película Cu – 10%Al – N, la ligera disminución en el módulo puede contribuir al aumento observado en la tasa de desgaste a todas las velocidades. En general, no hay una influencia fuerte de la variación de las propiedades mecánicas de los recubrimientos sobre la tasa de desgaste. Esto se debe a que hay otros parámetros que afectan el desgaste, dentro de los cuales se encuentra el efecto de los mecanismos presentados, como se explicará más adelante.

En los tipos de recubrimientos analizados hasta el momento (Cu – Al y Cu – Al – N), se ha observado un comportamiento contrario del coeficiente de fricción con la tasa de desgaste. Con velocidades de deslizamiento donde se presentó el menor COF, la tasa de desgaste fue mayor. Para entender esto, es importante recordar que no hay una correlación directa entre el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste, es decir, un mayor COF no implica un mayor desgaste. Estos no son propiedades de los materiales y dependen de varios parámetros externos, como velocidad, temperatura, ambiente, entre otros. Una explicación a este comportamiento inverso es la formación de una capa de óxido o de una *tribopelícula*. Esta película que crece sobre la superficie desgastada, funciona como un lubricante, por lo que disminuye el COF. Sin embargo, al ser eliminada y restaurada continuamente, se produce un aumento en la tasa de desgaste. Por otro lado, el tipo de óxido también influye, ya que puede ser protector o no protector, es decir, puede tanto disminuir como permitir el desgaste.

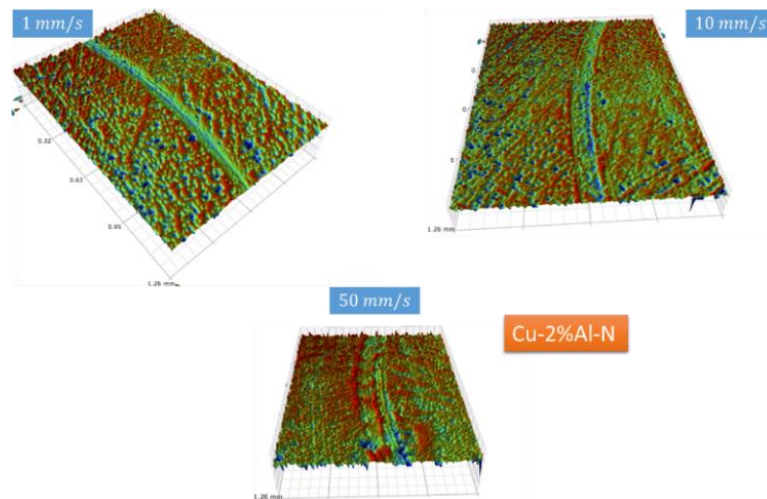


Figura 3.3.28. Superficie de la muestra de 2% Al luego del ensayo de desgaste, tomada por interferómetro.

En la Figura 3.3.28, se muestra una sección de la huella de desgaste de una muestra Cu – 2%Al – N, a diferentes velocidades. El arado es evidente a todas las velocidades. En la Figura 3.3.29, se pueden observar las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido, donde se confirma que en todas las condiciones de ensayo se presenta el mecanismo de arado. Tal como se ha mencionado antes, el desgaste se da por deslizamiento, durante el cual se pueden presentar diferentes mecanismos que dependen altamente de la velocidad, ya que se trabaja con una sola carga y con el mismo par tribológico. Además del desgaste abrasivo evidenciado por el arado, a 1 mm/s se presenta el mecanismo adhesivo por

delaminación, el cual se caracteriza por un debris laminar. Este se da por el comportamiento de las dislocaciones, que llevan a la formación y crecimiento de grietas paralelas a la superficie sin considerar la transferencia de material. Con una velocidad de 10 mm/s, se siguen presentando estos mismos mecanismos de desgaste, arado y adhesivo, con la diferencia de que ahora el dominante es el adhesivo, el cual además de la delaminación, también presenta transferencia de material por adhesión, lo que ocurre debido a que la formación y crecimiento de las regiones de contacto que, junto con el continuo deslizamiento y agrietamiento, provocan el arranque de material. A 50 mm/s el mecanismo principal es el desgaste adhesivo, que se da probablemente por “elementos de transferencia”, los cuales aumentan su tamaño, se endurecen, oxidan y deforman formando un debris laminar. Otro proceso que puede darse es el mecanismo de desgaste oxidativo, que se caracteriza por la formación de una capa de óxido superficial debido al calentamiento superficial generado por el continuo deslizamiento.

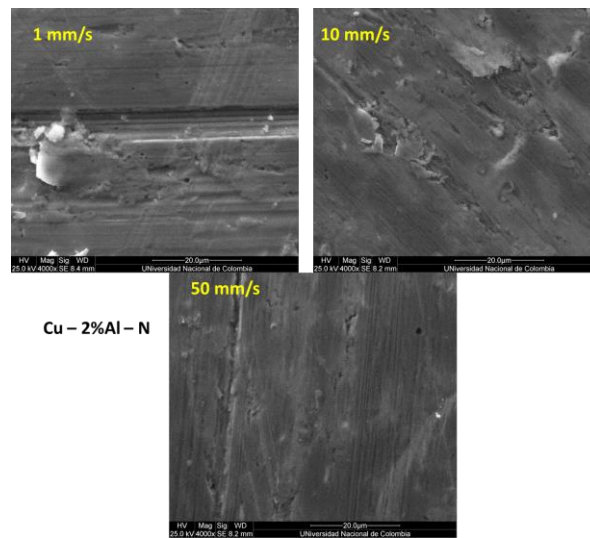


Figura 3.3.29. Micrografías del trayecto de desgaste para la película delgada tipo Cu - 2%Al - N.

En las películas Cu - 2%Al - N, se observó que el orden de mayor a menor del coeficiente (Figura 3.3.26), según la velocidad de deslizamiento, es: $COF_{50\text{ mm/s}} \approx COF_{10\text{ mm/s}} > COF_{1\text{ mm/s}}$. Para las velocidades de 50 mm/s y 10 mm/s, los coeficientes son estadísticamente iguales. Por lo tanto, cuando el mecanismo de desgaste de arado es el dominante, se tiene un menor coeficiente de fricción. La mayor fricción se da cuando el mecanismo predominante es el adhesivo, por medio de “elementos de transferencia”. Estos elementos son pequeños fragmentos de material generados por el contacto entre las asperezas de los materiales, que debido al movimiento relativo produce el fallo del material menos resistente y en consecuencia un mayor COF. El hecho de que a 1 mm/s el coeficiente sea menor se puede explicar por la presencia de partículas entre las superficies deslizantes que no están siendo efectivamente removidas. Tal como se mencionó en el análisis de las películas tipo Cu - Al, otra explicación para esta variación en el coeficiente de fricción es la presencia de óxidos en la superficie que se generan por el calentamiento de las superficies. Esta capa de óxido tiene la capacidad de disminuir la fricción al evitar un contacto directo entre las superficies, y el tipo de óxido, así como sus propiedades dependen de las condiciones de ensayo.

Como se mencionó antes, se presenta una relación inversa entre la tasa de desgaste (Figura 3.3.27) y el coeficiente de fricción, es decir, cuando se presenta un mayor coeficiente de fricción se tiene una menor tasa de desgaste. En esta película delgada (Cu – 2%Al – N) se mantiene una relación directa entre la velocidad de deslizamiento y el desgaste, es decir, un aumento en la velocidad de deslizamiento genera un mayor desgaste. Esta relación inversa se puede explicar por los mecanismos de desgaste dominantes bajo cada condición de ensayo. Con una velocidad de 1 mm/s, donde la tasa de desgaste es menor y el coeficiente de fricción es mayor, se presentaron los mecanismos de arado y de adhesión por delaminación, el cual no implica una transferencia de material. Las partículas laminares son arrancadas de la superficie y al fragmentarse incrementan el arado superficial y disminuyen la fricción ya que no logran ser removidas efectivamente de la superficie. Para 50 mm/s, el desgaste es principalmente adhesivo, pero con transferencia de material. Las partículas de transferencia formadas se adhieren a una de las superficies, lo que lleva a incrementar su tamaño y, posteriormente, a su deformación plástica y cizallamiento, que genera un fragmento laminar adherido a la superficie. Dado que no se desprende una zona de material relativamente grande, como sucede cuando hay delaminación, sino pequeños fragmentos, existe una menor tasa de desgaste. Finalmente, en el caso intermedio de 10 mm/s recordemos que el desgaste adhesivo se da tanto por delaminación como por transferencia.

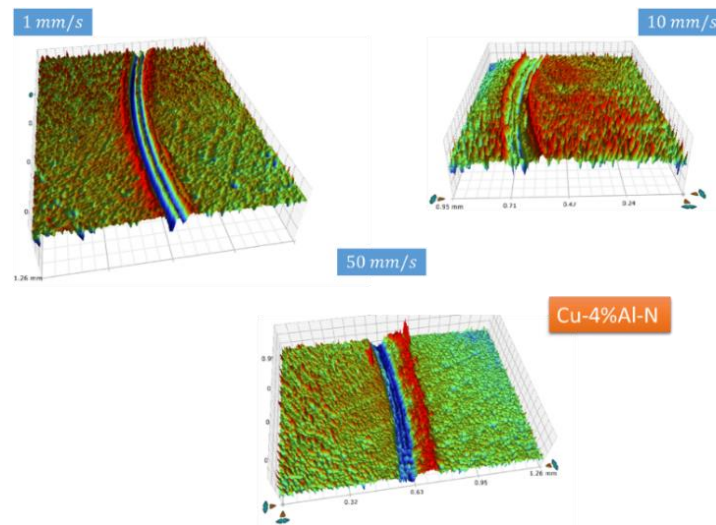


Figura 3.3.30. Imágenes de la superficie de la muestra con 4% de aluminio, tomadas por interferómetro, en las que se observan secciones de la huella de desgaste.

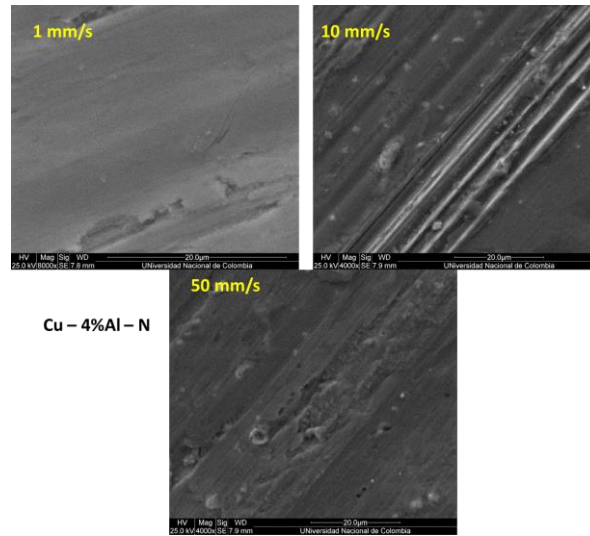


Figura 3.3.31. Micrografías de la superficie desgastada de las películas Cu - 4%Al - N.

En la Figura 3.3.30 y Figura 3.3.31 se pueden observar micrografías de las regiones de desgaste de los recubrimientos depositados con una potencia de 18W (4%Al). Nuevamente, el mecanismo de desgaste común a las diferentes velocidades de deslizamiento es el arado. Los mecanismos de desgaste presentados se dan en el mismo orden que para el porcentaje anterior. A una velocidad de 1 mm/s se presenta el abrasivo por arado, junto con un desgaste adhesivo por delaminación, por lo que bajo estas condiciones se observa el menor coeficiente de fricción y la mayor tasa de desgaste. Además del arado, a 50 mm/s el mecanismo presente es el adhesivo, pero por elementos de transferencia, generando la mayor tasa junto con la menor fricción. Finalmente, para la velocidad de deslizamiento de 10 mm/s se tiene un comportamiento intermedio.

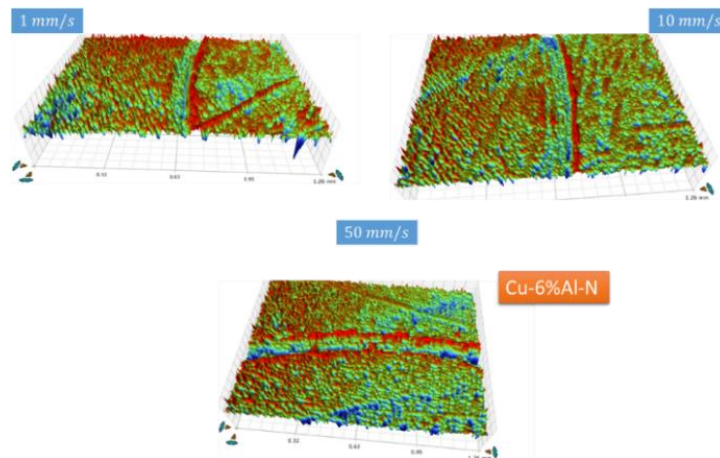


Figura 3.3.32. Sección de la huella de desgaste sobre la superficie de la muestra con un 6% Al.

En la película delgada Cu – 6%Al – N, se observa arado superficial en la huella de desgaste bajo las diferentes condiciones. En relación con los casos anteriores, el arado es menor (Figura 3.3.32). Junto con las mediciones del coeficiente de fricción y la tasa de desgaste a todas las velocidades esto implica un mejor comportamiento de este recubrimiento. En la

Figura 3.3.33 se muestran micrografías SEM del trayecto de desgaste sobre la superficie del recubrimiento. A 1mm/s, se tienen mecanismos de desgaste por arado, fatiga y adhesión por “elementos de transferencia”. A 10 mm/s el mecanismo dominante es la adhesión por “elementos de transferencia”, que se evidencia por la alta cantidad de material laminar sobre la superficie, aunque se siguen presentando tanto el arado como la fatiga, siendo este último el mecanismo de menor intensidad. Finalmente, a 50 mm/s se establece nuevamente la adherencia por transferencia como mecanismo principal, junto con el arado, pero ya no hay evidencia de fatiga.

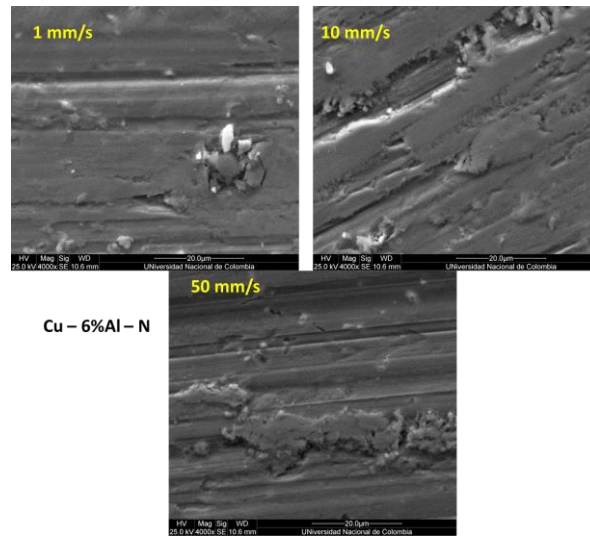


Figura 3.3.33. Micrografías del trayecto de desgaste a las distintas velocidades de deslizamiento para las películas delgadas tipo Cu - 6%Al - N.

En la Figura 3.3.26 se observa que en el caso de un porcentaje de aluminio del 6%, nuevamente, el menor coeficiente de fricción y la mayor tasa de desgaste se presenta a 1 mm/s. Esto puede deberse a la acción conjunta de los tres mecanismos presentes. Sin embargo, la principal diferencia con las otras condiciones de ensayo, en las cuales el desgaste fue menor y el coeficiente mayor, es la presencia de material arrancado por fatiga. Es posible que esta sea la causa del aumento en la tasa. Cuando no se remueve efectivamente este material fragmentado, se genera una disminución en la fricción ya que no permite el contacto directo de las superficies deslizantes. A diferencia de las muestras anteriores, al pasar a 10 mm/s y 50 mm/s el COF es mayor que para 1 mm/s, pero se mantiene constante. En otras palabras, de manera ascendente el coeficiente es $COF_{50\text{ mm/s}} \approx COF_{10\text{ mm/s}} > COF_{1\text{ mm/s}}$. A 10 mm/s y 50 mm/s, el mecanismo dominante es adhesivo por elementos de transferencia, por lo que es de esperarse que el coeficiente sea mayor. En el caso de la tasa de desgaste, a mayor velocidad, esta disminuye. El hecho de que a 50 mm/s el desgaste sea menor que a 10 mm/s se explica porque esta última tiene aún la presencia de desgaste por fatiga.

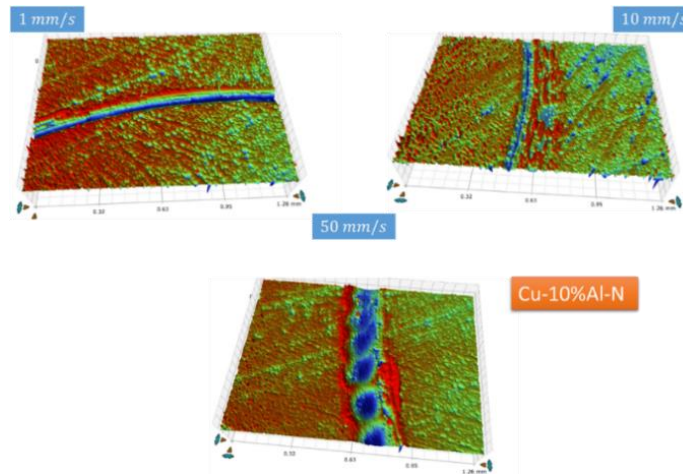


Figura 3.3.34. Imágenes de una sección de la huella de desgaste a diferentes velocidades para un 10% Al, tomadas con interferómetro.

De las imágenes de la huella de desgaste para la muestra Cu – 10%Al – N (Figura 3.3.34 y Figura 3.3.35), se observa que el arado continúa presente en todas las velocidades de deslizamiento. El arado incluso llega a ser muy acentuado, lo que implica que el recubrimiento es más inestable frente al desgaste abrasivo y posiblemente tiene una mayor dureza de las partículas abrasivas. Además del arado, a 1 mm/s se presenta delaminación, es decir, un desgaste adhesivo. A 10 mm/s se presentan los mismos mecanismos de desgaste, pero de manera más acentuada. A 50 mm/s el desgaste adhesivo es el dominante, y pasa de ser por delaminación a ser por “elementos de transferencia”, lo que se evidencia en los productos de desgaste laminares sobre la superficie.

En las películas delgadas etiquetadas como Cu – 10%Al – N, el comportamiento del coeficiente de fricción con la velocidad ($COF_{50\text{ mm/s}} > COF_{10\text{ mm/s}} > COF_{1\text{ mm/s}}$, Figura 3.3.26) también se explica por los mecanismos de desgaste que se dan a las distintas velocidades de deslizamiento, tal como en los casos anteriores. Finalmente, la variación de la tasa de desgaste con las condiciones de ensayo (Figura 3.3.27), es diferente a la observada en las muestras depositadas a menores potencias. En este caso, el desgaste a 10 mm/s es mayor que a 1 mm/s. La menor tasa de desgaste también se da a 50 mm/s. Esto se explica por un mayor arado y delaminación a 1 mm/s y porque para 50 mm/s el desgaste es principalmente adhesivo por transferencia.

Se realizó un ensayo de desgaste sobre un recubrimiento de Cu – N, que se usará como referencia. En la Figura 3.3.36, se muestra la gráfica del COF en función de la distancia para este material. El comportamiento es similar al de las muestras Cu – Al – N. Del análisis por micrografía de su superficie, puede concluirse que el material no presenta un fuerte arado, como en casos anteriores, pero su desgaste para todas las velocidades de deslizamiento es mayor que el evidenciado en las muestras con cualquier porcentaje de aluminio (Figura 3.3.27). Su coeficiente de fricción es cercano a los valores de las muestras Cu – Al – N.

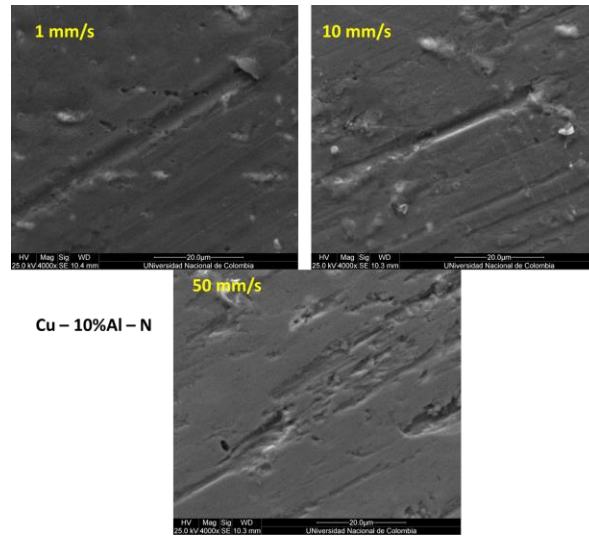


Figura 3.3.35. Micrografías de la superficie desgastada a las distintas velocidades de deslizamiento para las películas etiquetadas como Cu - 10%Al - N.

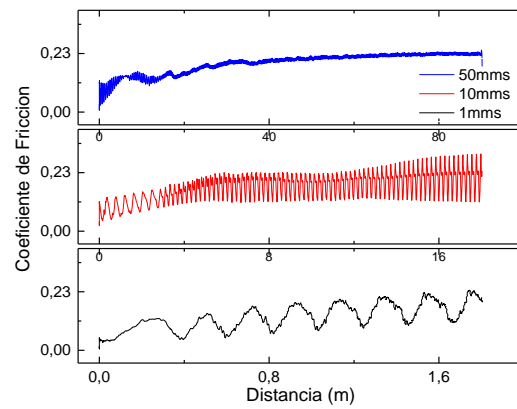


Figura 3.3.36. Gráfica de coeficiente de fricción para el recubrimiento de referencia Cu - N.

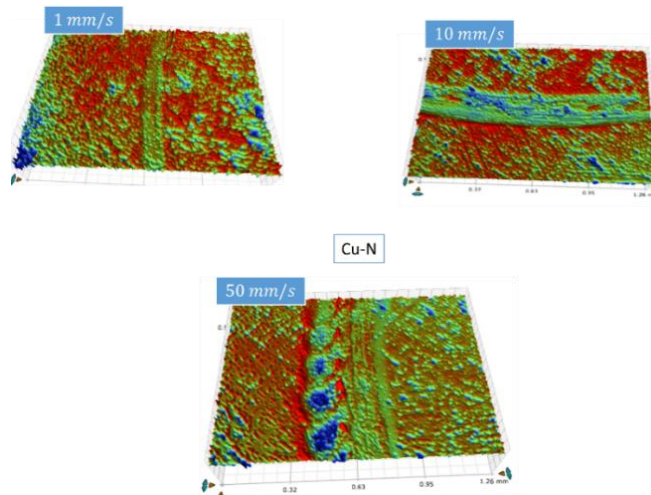


Figura 3.3.37. Imágenes tomadas con interferómetro de la superficie desgastada de la muestra Cu - N.

La Figura 3.3.38 muestra la comparación del COF de los recubrimientos depositados en un ambiente de argón – nitrógeno con los depositados en una atmósfera de sólo argón, con diferentes velocidades de deslizamiento. La comparación de las tasas de desgaste se muestra en la Figura 3.3.39. Las películas tipo Cu – Al – N tienen un menor coeficiente de fricción a 1 mm/s y 10 mm/s que las Cu – Al, en todas las potencias trabajadas. A 50 mm/s, los recubrimientos a 2% y 4% no tienen el mismo comportamiento del COF que a menor velocidad. Con un 2%Al, el coeficiente es igual en ambos tipos de películas, mientras que con un 4% este es mayor en las películas con nitrógeno. Esto puede implicar que en el caso de 4% hay una mayor interacción entre las superficies limpias cuando hay nitruros en las películas. Esto puede darse ya sea porque la remoción de los residuos de material desgastado es más efectiva para los recubrimientos Cu – Al – N, o que el tipo de óxido superficial formado durante el deslizamiento es más estable en el caso Cu – Al. En ambos casos, se genera una menor interacción entre las superficies, lo que disminuye la fricción.

La comparación de la tasa de desgaste de los dos tipos de películas delgadas (Figura 3.3.39) muestra que, en general, las películas tipo Cu – Al – N presentan un menor desgaste. La excepción es el comportamiento a 10 mm/s de los recubrimientos depositados a una potencia de 26W (10%Al). En este caso, la mayor tasa de desgaste es para Cu – 10%Al – N; esta diferencia puede deberse a la presencia de desgaste adhesivo por delaminación. Bajo esas condiciones, esta muestra obtuvo su mayor desgaste.

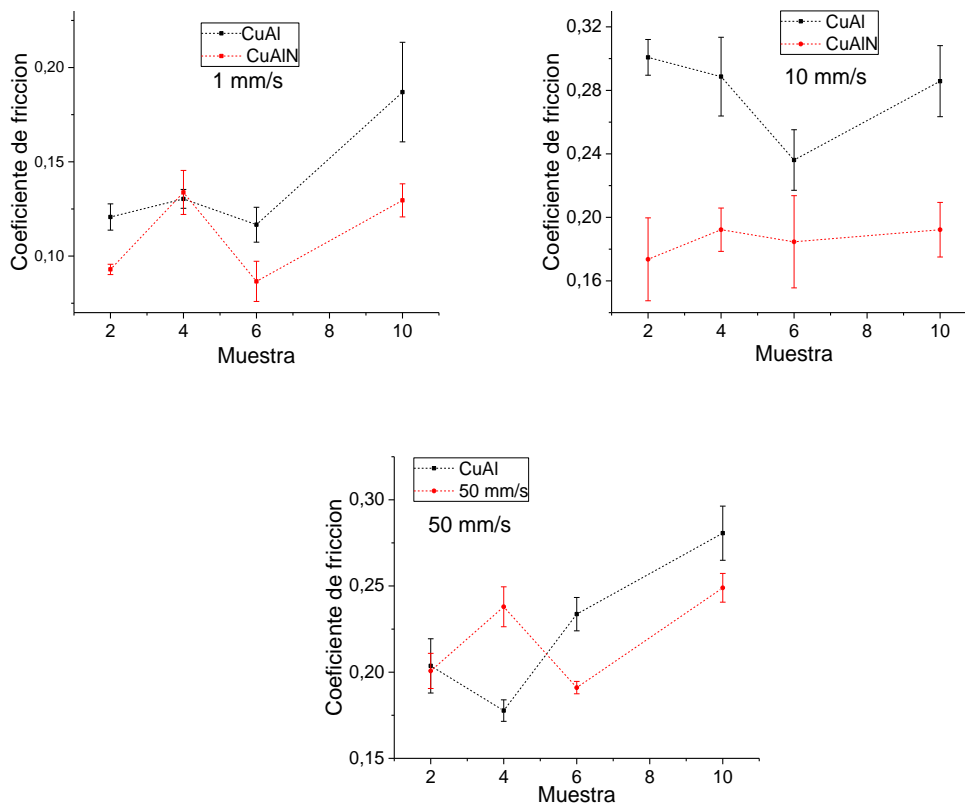


Figura 3.3.38. Comparación de los coeficientes de fricción de las películas tipo Cu - Al y Cu - Al - N.

De estas comparaciones se puede concluir que la introducción de nitrógeno en el ambiente mejora notablemente el comportamiento tribológico de los recubrimientos. Se obtienen menores coeficientes de fricción junto con menores tasas de desgaste. En ambos tipos de recubrimientos se presentan mecanismos de desgaste similares que son abrasión por arado y desgaste adhesivo, ya sea con o sin transferencia de material. Para ambos tipos de recubrimiento el mejor comportamiento tribológico se presenta a una potencia de 21 W (6%Al).

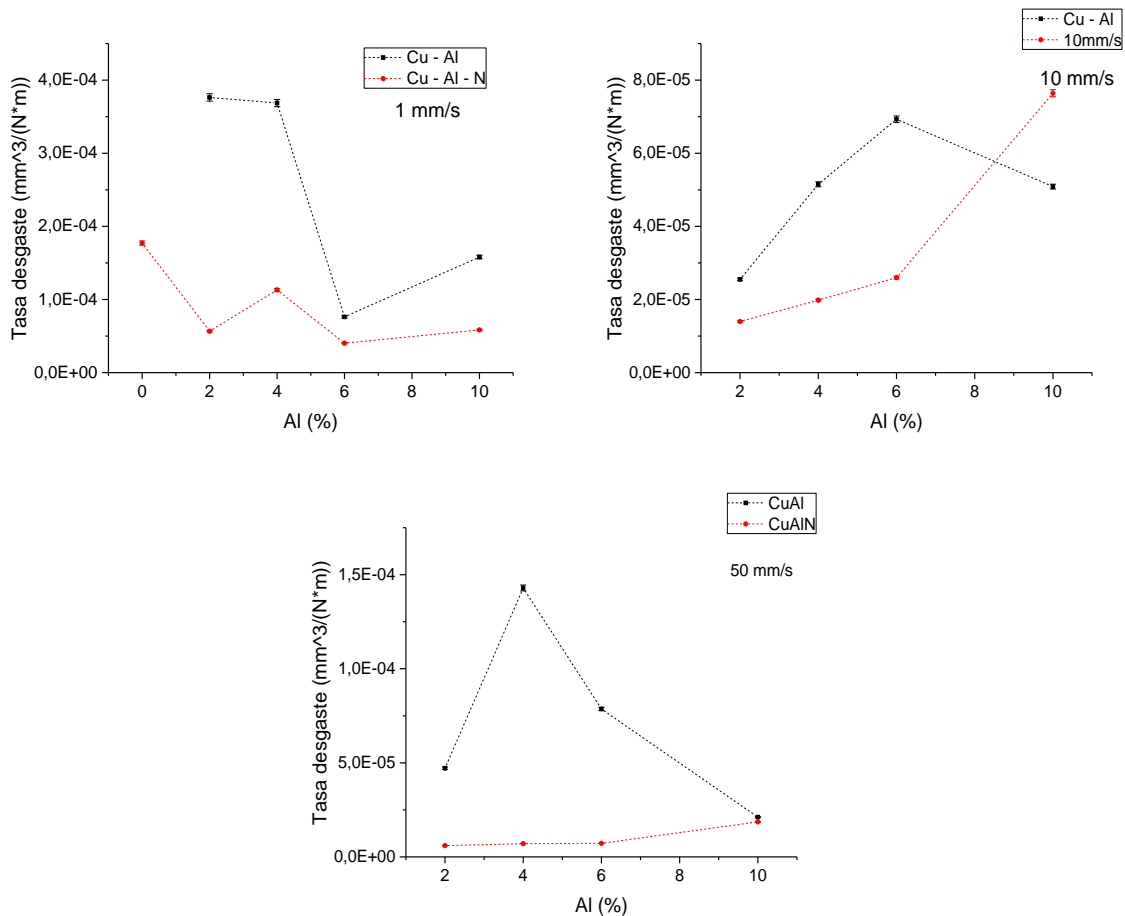


Figura 3.3.39. Comparación de las tasas de desgaste para las películas delgadas Cu - Al y Cu - Al - N a las distintas velocidades de ensayo.

3.3.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica, realizada por medio de la técnica de las cuatro puntas, mostró que los recubrimientos Cu – Al – N tienen un comportamiento óhmico, es decir, hay una relación directamente proporcional entre el voltaje y la corriente, donde la resistencia es la constante de proporcionalidad. Un ejemplo de este comportamiento se muestra en la Figura 3.3.40 para las películas tipo Cu – Al – N depositadas en condiciones de 2%Al (izquierda) y 10%Al (derecha). Con los demás porcentajes el comportamiento es similar, por lo que no se presentan resultados gráficos.

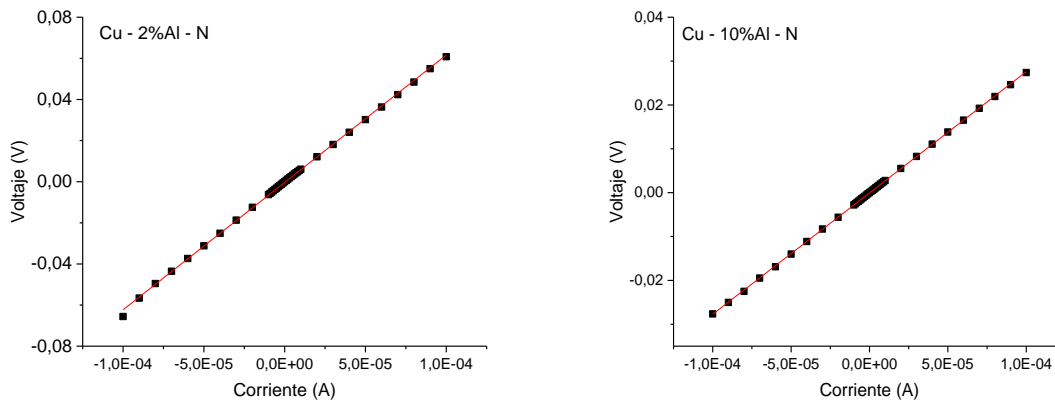


Figura 3.3.40. Relación voltaje - corriente para los recubrimientos tipo Cu - Al - N depositados a la mínima (izquierda) y máxima (derecha) potencia del blanco de aluminio.

El cálculo de la resistividad se realiza teniendo en cuenta los factores geométricos y de corrección, que consideran la geometría tanto del ensayo como de las muestras. De este modo, los valores del factor de corrección fueron 0,8846, 0,7115 y 0,7887, según las dimensiones de la pieza. Los valores de resistividad se resumen en la Tabla 3.3.16. Como referencia, se toma la resistividad del cobre en bulk, según la literatura, y de la película Cu - N. Se concluye que hay una dependencia del comportamiento eléctrico de los recubrimientos con el contenido de aluminio, siendo su resistividad mucho mayor que la resistividad del cobre a granel, pero cercanas a la del recubrimiento Cu - N.

Tabla 3.3.16. Resistividades para las películas delgadas tipo Cu - Al - N.

Muestra	Resistividad (Ωm)	Error (\pm)
Cobre	1,7E-8	Literatura
CuN	1,72E-5	3,56E-7
Cu - 2%Al - N	2,48E-04	5,91E-06
Cu - 4%Al - N	9,68E-05	2,22E-06
Cu - 6%Al - N	1,21E-05	2,46E-07
Cu - 10%Al - N	1,11E-04	2,36E-06

Como se mencionó anteriormente, varios factores afectan la resistividad de un material, como los movimientos térmicos de la red, las impurezas, las dislocaciones y las diferentes fronteras presentes en estos, por ejemplo las fronteras de grano. Esto se representa por medio de la regla de Mathiessen [33]. Por tanto, hay varias fuentes de dispersión de los electrones en un material, como fonones, defectos en la red, impurezas, entre otros. Sin embargo, en las películas delgadas aparecen otras fuentes de dispersión, generadas por los denominados "efectos de tamaño". De este modo, el bajo espesor de los recubrimientos del presente trabajo (≈ 100 nm) genera una reducción en el movimiento de los electrones, debido a la interacción de estos con la superficie (el camino libre medio de los electrones

en el cobre es de ≈ 39 nm [33]), por lo que la resistividad incrementa. Otro causante de la disminución de la conductividad en una película delgada es la rugosidad, ya que también genera dispersión de electrones. Cabe recordar que los recubrimientos Cu – Al – N son nanocristalinos, con un tamaño de grano muy pequeño, lo que implica que hay más fronteras que afectarán el movimiento de los electrones. Sumado a lo anterior está la presencia de varias fases. A diferencia del caso de las películas Cu – Al, que solo contenían fases metálicas, los recubrimientos tipo Cu – Al – N contienen fases no metálicas: los nitruros de aluminio y de cobre. Se sabe que el Cu_3N es aislante, ya que la superposición de la banda de energía s de los átomos de cobre y la banda p de los átomos de nitrógeno genera que las bandas de los cristales de Cu_3N estén llenas [113]. La resistividad de este material se encuentra en el rango de $20 - 2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ [114] [94]. Sin embargo, en la estructura cristalina de este nitruro, los átomos de cobre no ocupan las posiciones de empaquetamiento compacto de la red fcc, lo que permite que otros átomos metálicos llenen los huecos centrales de la celda unitaria, causando fuertes cambios en las propiedades fisicoquímicas del Cu_3N [113] [114]. Por tanto, con la adición de diferentes elementos se controlan las propiedades físicas de las películas delgadas del nitruro de cobre, ya que estos elementos o impurezas cambian la estructura eléctrica. Entonces, otro átomo metálico, como el aluminio, se puede insertar en la posición central de la celda unitaria, cambiando las propiedades eléctricas del material. Por otro lado, la formación de películas delgadas de Cu_3N depende de que se genere el enlace entre el cobre y el nitrógeno cuando los átomos de N adsorbidos se inserten en la red del cobre. Muy frecuentemente en estas películas los átomos de Cu no se enlazan con el nitrógeno, por lo que se tiene una gran cantidad de átomos en los huecos centrales de la red del nitruro de cobre, los cuales proporcionan electrones débilmente localizados que cambian la densidad de distribución electrónica de las películas delgadas, de modo que estas pueden volverse semiconductoras e incluso llegar a ser conductoras [113]. En resumen, el centro de la red de Cu_3N puede contener átomos de cobre o de aluminio que se insertan en el hueco central de la celda unitaria, y se vuelven donadores de electrones que generan una disminución en la resistividad de las películas de Cu_3N [113] [114]. En lo referente al nitruro de aluminio – AlN, se sabe que es un material cerámico con una alta resistividad eléctrica, que llega a ser mayor a $10^{15} \Omega \text{ cm}$, clasificándolo como un material aislante [115] [116] [117] [118]. Una de las formas para disminuir la resistividad de este material es incrementar los portadores de carga, al introducir impurezas de oxígeno por medio de otro material. Otra forma consiste en mezclar partículas conductoras con el AlN, con lo que pueden formar una red de conducción para los electrones (teoría de percolación) [115].

La Figura 3.3.41 muestra gráficamente los resultados de la Tabla 3.3.16. Se observa una disminución continua de la resistividad con el incremento de la potencia del blanco de aluminio desde 2%Al (15W) a 6%Al (21 W), pero vuelve a incrementar con 10%Al (26W). La muestra Cu – 6%Al – N es la de menor resistividad. En el trabajo realizado por Xing'ao et al. [114], se estudiaron películas delgadas de $\text{Al}_x\text{Cu}_3\text{N}$ y obtuvieron que la resistividad de estas disminuye con el incremento de la concentración de aluminio, de modo que se pasó de $20.55 \Omega \text{ cm}$ ($20,55 \times 10^{-2} \Omega \text{ m}$) a $9,69 \Omega \text{ cm}$ ($9,69 \times 10^{-2} \Omega \text{ m}$) al aumentar de 3,68 %at Al a 8,07 %at Al. Estos valores son, por lo menos, dos órdenes de magnitud mayores que los

obtenidos en el presente trabajo. Como se mencionó anteriormente, la menor resistividad eléctrica puede explicarse por la teoría de la percolación, que explica la conducción de una mezcla donde coexisten un proceso de conducción metálico y uno semiconductor [114]. El metálico se da por el camino de conducción generado por la presencia de átomos de Cu y/o Al en el centro de la celda unitaria del Cu_3N , que incrementan la cantidad de portadores de carga. Sin embargo, estos siguen siendo dispersados por la alta presencia de fronteras y otras imperfecciones, por lo que la resistividad no es tan baja como la del cobre puro. El posterior deterioro de la conductividad para un 10%Al se puede deber a la formación del compuesto Cu_3Al , con el mayor contenido de nitruro de cobre y el menor tamaño de nódulo.

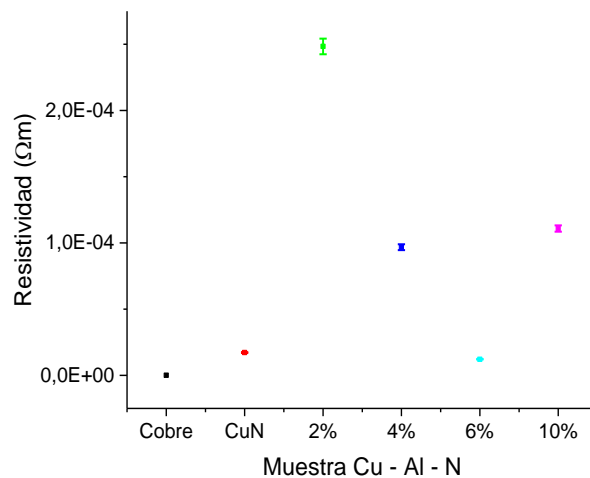


Figura 3.3.41. Comparación de las resistividades de los recubrimientos tipo Cu - Al - N con varios porcentajes de aluminio.

Finalmente, la Figura 3.3.42 muestra la comparación de las resistividades de las películas delgadas Cu - Al con las Cu - Al - N. Se nota claramente que los primeros tienen una resistividad un orden de magnitud menor que los tipo Cu - Al - N, excepto para la potencia correspondiente a 6%Al, en la cual las resistividades son prácticamente iguales. Recuérdese que las películas delgadas Cu - Al tenían una resistividad del mismo orden de magnitud que la del recubrimiento Cu - N, depositado en la misma cámara de sputtering. En lo que respecta al comportamiento eléctrico de las películas analizadas en la presente sección, la mejor es de la Cu - 6%Al - N depositada a una potencia de 21 W en el blanco de aluminio.

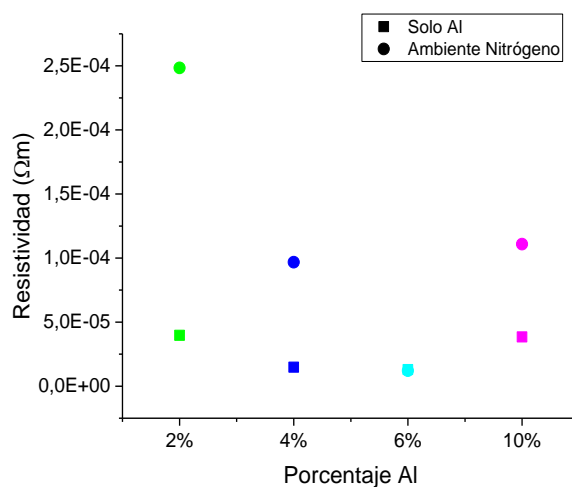


Figura 3.3.42. Comparación de las resistividades de los recubrimientos tipo Cu - Al y los Cu - Al - N.

3.3.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.3.4.1 TAFEL

Los resultados de caracterización electroquímica por medio de TAFEL para las películas Cu - Al - N se muestran en la Figura 3.3.43 (b), en la que se observa que el comportamiento de todos los contenidos de aluminio es similar. Se observa que las películas Cu - 6%Al - N y Cu - 10%Al - N tienen corrientes de corrosión muy cercanas entre sí, siendo estadísticamente iguales (Figura 3.3.43 (b)). Por otro lado, la corriente de corrosión en estas películas delgadas es menor que en las de Cu - 2%Al - N y Cu - 4%Al - N. La Figura 3.3.43 muestra el comportamiento de las densidades de corriente de corrosión según el %Al. Se observa que en el caso de 2%Al el comportamiento electroquímico no muestra una mejora con respecto al sustrato, pues sus I_{corr} son estadísticamente iguales, pero con mayores potencias hay una disminución de este parámetro con respecto al bronce fosforado.

Como se mencionó en la sección 4.2.4.1, el potencial de corrosión es una cantidad termodinámica que se relaciona con la capacidad del material de liberar electrones en ese ambiente, de modo que un potencial más positivo implica que el material es más noble, y por lo tanto, más resistente a liberar electrones u oxidarse. Nuevamente, las muestras que tienen un potencial de corrosión menos noble son las que presentaron una menor densidad de corriente de corrosión, lo que se relaciona tanto con su morfología como con su composición.

La disminución de la corriente de corrosión con el incremento del porcentaje de aluminio en las películas se explica a partir de su morfología (sección 3.3.1.1). Las muestras tipo Cu - Al - N, al igual que las Cu - Al, presentan una morfología nodular, la cual es muy evidente con las dos primeras potencias del blanco de aluminio, es decir, con las muestras Cu - 2%Al - N y Cu - 4%Al - N. Al incrementar la potencia a 21 W (Cu - 6%Al - N), el tamaño de grano

o nódulo disminuye, y con el mayor porcentaje de Al esta morfología nodular deja de ser visible, incluso a aumentos de 30000X, por lo que las superficies aparentan ser planas y homogéneas en las micrografías. Un menor tamaño de grano disminuye la posibilidad de que hayan caminos directos hasta el sustrato para el electrolito, lo que contribuye a que las películas Cu – 6%Al – N y Cu – 10%Al – N presenten la menor densidad de corriente de corrosión. Por lo tanto, la reducción del tamaño de grano con el incremento en la cantidad de aluminio ayuda a que disminuya la I_{corr} . Por otro lado, en los análisis de composición XPS se encontró que al incrementar la potencia en el blanco Al se obtenía una mayor proporción de nitruros de cobre y de aluminio, que son compuestos caracterizados por una buena resistencia a la corrosión, lo cual también contribuye a la mejora en el comportamiento electroquímico. Las corrientes de corrosión se tabulan en la Tabla 3.3.17. En resumen, la mayor tasa de corrosión (que está directamente relacionada con la densidad de corriente, I_{corr}) para los menores porcentajes se explica por el camino más directo, debido a la morfología con nódulos más grandes, y por la menor proporción de nitruros en su composición. Con mayores %Al, las superficies son más densas, debido a que tienen nódulos más pequeños y un mayor contenido de Cu_3N y AlN , lo que produce la disminución de I_{corr} .

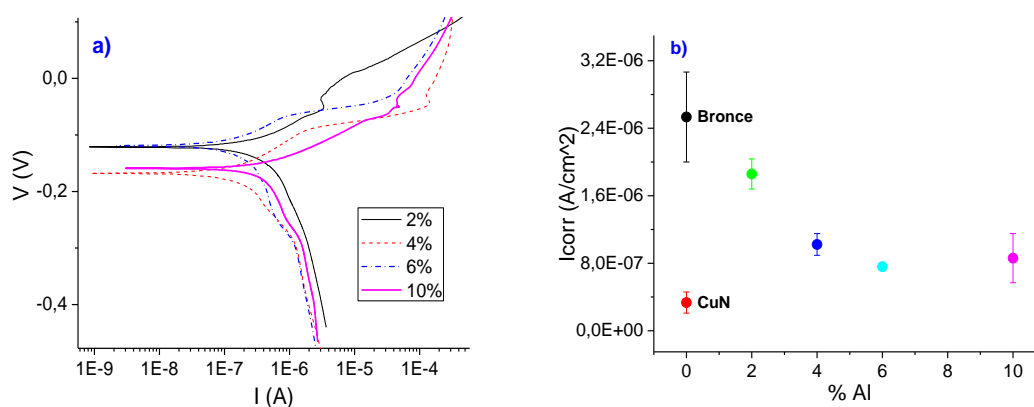


Figura 3.3.43. Comparación de (a) curvas de polarización para todos los porcentajes de Al y de (b) valores de corriente de corrosión.

Tabla 3.3.17. Densidades de corriente de corrosión para las películas depositadas en un ambiente argón - nitrógeno.

Muestra	I_{corr} (A/cm ²)	Error (\pm)
Bronce	2,53E-06	5,33E-07
Cu – N	3,34E-07	1,25E-07
Cu - 2%Al - N	1,86E-06	1,78E-07
Cu - 4%Al - N	1,02E-06	1,29E-07
Cu - 6%Al - N	7,59E-07	4,55E-08
Cu - 10%Al - N	8,61E-07	2,92E-07

La Figura 3.3.43 (b) muestra la comparación de las densidades de corriente de corrosión medidas para cada uno de las películas Cu – Al – N, junto con las muestras de referencia (Cu – N y sustrato) ubicadas en el punto 0%. Se puede concluir que a excepción del caso 2%Al,

todas las películas delgadas presentan un mejor comportamiento electroquímico que el bronce, ya que todas las películas de Cu – Al – N tienen una densidad de corriente de corrosión menor que este. La I_{corr} es un orden de magnitud menor para Cu – 6%Al – N y Cu – 10%Al – N. Por otro lado, el material Cu – N tiene una I_{corr} menor que todos los recubrimientos Cu – Al – N. Por lo tanto, las películas presentan una resistencia a la corrosión mejor que la del sustrato, pero no que el Cu – N, con I_{corr} cercanas.

Otro paralelo importante es el de las dos clases de películas delgadas trabajadas hasta el momento: Cu – Al y Cu – Al – N (Figura 3.3.44). Se observa un comportamiento distinto de la densidad de corriente de corrosión en ambos casos. Para las películas Cu – Al la resistencia a la corrosión mejora con respecto al sustrato cuando se trabaja con una potencia de 26 W (10%Al). En el caso de los recubrimientos Cu – Al – N, una menor densidad de corriente se obtiene desde potencias de 18W, es decir, desde Cu – 4%Al – N. Por otro lado, ambos tipos de recubrimientos presentan una I_{corr} igual y menor que la del bronce a la mayor potencia (26 W). Finalmente, ninguna de las películas delgadas alcanzó un mejor comportamiento que el recubrimiento de nitruro de cobre. En conclusión, en ambos tipos de películas se puede tener una menor tasa de corrosión que el sustrato, pero no que el Cu – N. Adicionalmente, la introducción de nitrógeno en la atmósfera de trabajo mejora el comportamiento electroquímico.

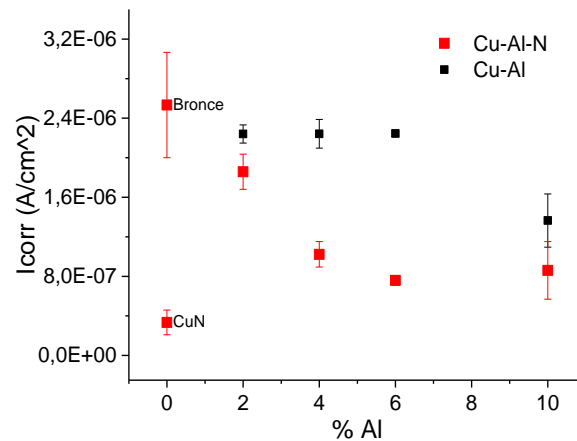


Figura 3.3.44. Comparación de las corrientes de corrosión medidas para los recubrimientos con y sin nitrógeno en el ambiente de depósito, en función del porcentaje de aluminio.

La Figura 3.3.45 muestra la superficie de las películas de Cu – Al – N después del ensayo de polarización potenciodinámica. En estas micrografías, tomadas a 1000X aumentos, se observan los residuos de corrosión. Estos son morfológicamente distintos a los observados en las películas Cu – Al, como se muestra en la Figura 3.3.46, en la que se comparan las superficies de las películas Cu – Al y Cu – Al – N después del ensayo de corrosión. El mayor deterioro se evidencia en el primer tipo de recubrimiento, donde aparece una mayor cantidad de huecos o picaduras en la superficie.

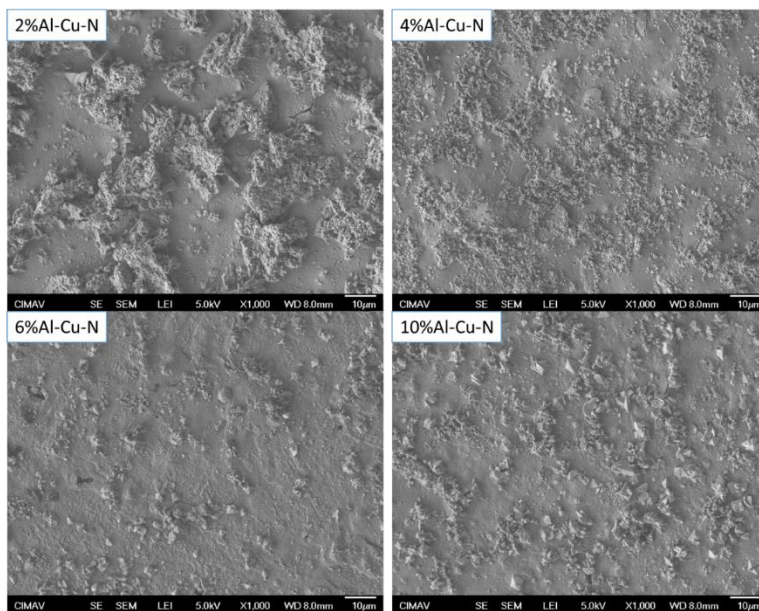


Figura 3.3.45. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las superficies de las muestras luego del ensayo de corrosión.

Se realizó una caracterización elemental por EDS de los productos de corrosión. Se seleccionaron distintas áreas sobre la superficie corroída. Para la película Cu – 4%Al – N, las zonas seleccionadas se muestran en la Figura 3.3.47. Como se puede notar, se han escogido cuatro áreas, tres de las cuales son de residuos de corrosión. Y la restante corresponde a la parte aparentemente “plana” de la superficie.

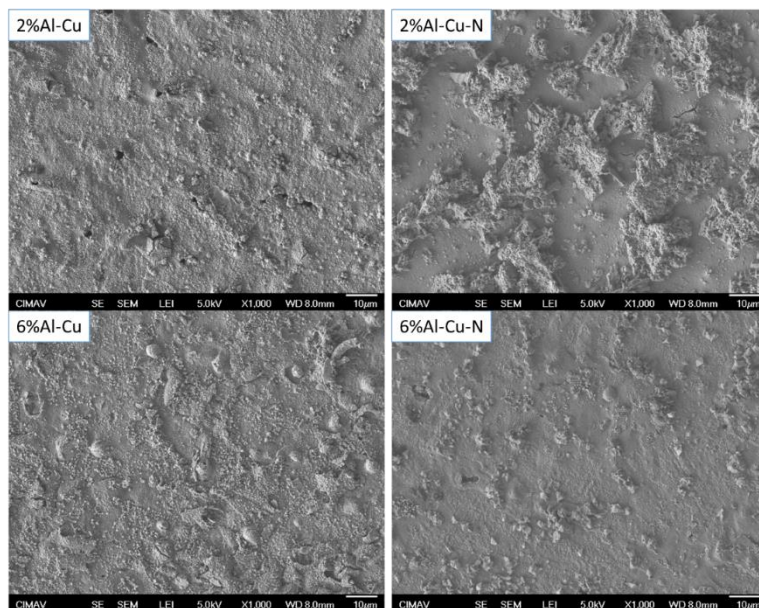


Figura 3.3.46. Comparación de las superficies de las muestras con 2% y 6% de aluminio depositadas en ambientes con y sin nitrógeno.

Las Tabla 3.3.18, Tabla 3.3.19 y Tabla 3.3.20 muestran los resultados de composición del *área 1, 2 y 3*, respectivamente. Se concluye que los residuos de corrosión se componen principalmente de cobre, oxígeno y carbono. El aluminio es, según estos resultados, consumido en el proceso de corrosión, ya que se observa solo una pequeña cantidad de este en algunas regiones de la superficie. Entonces, igual que para los recubrimientos Cu – Al, se tiene la disolución preferente del aluminio, típica de los compuestos intermetálicos de cobre y aluminio [65] [66].

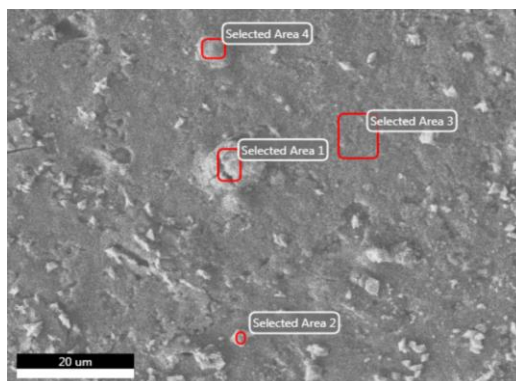


Figura 3.3.47. Áreas seleccionadas para el análisis por EDS de la muestra con 4% de Aluminio.

Tabla 3.3.18. Composición elemental para el área 1 de la muestras con 4% Al.

Elemento	% peso	% atómico
C	17,56	43,76
O	15,27	28,57
Al	0,23	0,26
Pb	23,40	3,38
Cl	9,43	7,96
Cu	34,10	16,06

Tabla 3.3.19. Composición elemental para el área 2 de la muestra con 4% Al.

Elemento	% peso	% atómico
C	7,13	24,25
O	13,28	33,89
Pb	38,35	7,56
Cl	15,32	17,64
Cu	25,92	16,65

Tabla 3.3.20. Composición elemental del área 3 de la muestra con 4% Al.

Elemento	% peso	% atómico
O	10,80	31,85
Pb	1,92	0,44
Cl	5,57	7,42
Sn	1,16	0,46
Cu	80,54	59,83

Para la película de Cu – 10%Al – N los resultados se resumen en la Figura 3.3.48. Al igual que con los otros recubrimientos Cu – Al – N, la composición elemental muestra que los residuos de corrosión están compuestos principalmente de Cu, O y C, y que el aluminio está siendo consumido preferentemente en el proceso de corrosión. Se observan también señales provenientes de los elementos del sustrato como Sn, Pb.

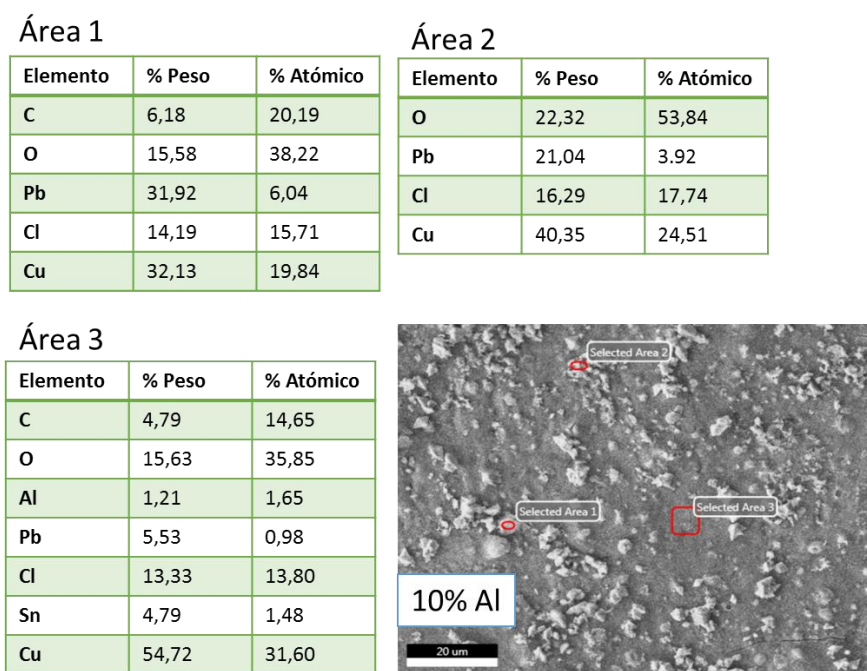
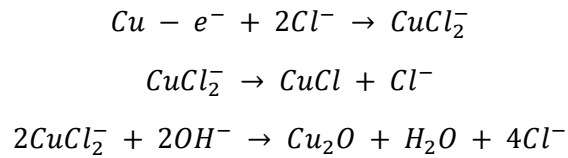


Figura 3.3.48. Composición elemental de las áreas seleccionadas en la muestra con 10% Al.

Se realizó un análisis de XPS de los productos de corrosión con el objeto de identificar mejor estos compuestos. Por dificultades técnicas, no se analizaron todas las películas, por lo que solo se muestran resultados para las muestras Cu – 2%Al – N, Cu – 6%Al – N y Cu – 10%Al – N.

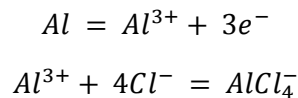
La Figura 3.3.49 muestra la señal Cu_{2p_{3/2}} de un recubrimiento Cu – 2%Al – N. Es evidente la presencia de las señales satélites que son características del óxido de cobre, las cuales no aparecen en los espectros XPS de las superficies limpias (o tal como se depositaron). Este óxido es el producto de corrosión principal del cobre y sus aleaciones en soluciones acuosas, y forma una capa sobre la superficie que permite la difusión de los iones. Al igual que en los

recubrimientos Cu – Al, se observa también el aporte a esta señal del CuCl. Durante el proceso de corrosión se lleva a cabo la producción de este óxido, siguiendo la reacción mostrada en la sección 4.2.4.1 y que se reproduce a continuación:

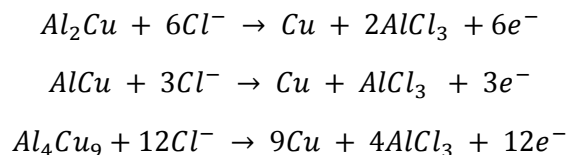


En conclusión, como residuos de corrosión se tienen los típicos de las aleaciones de cobre: Cu₂O, CuCl y CuCl₂⁻, lo que concuerda con lo obtenido en la composición elemental EDS. En ese mismo análisis se notó la fuerte disminución del aluminio sobre la superficie corroída, indicando que este se disuelve preferentemente, lo que se corroboró en el análisis XPS de los productos de corrosión. La señal de aluminio fue muy débil, ligeramente por encima del ruido de fondo (Figura 3.3.50 (a)). La Figura 3.3.50 (b) muestra el espectro de alta resolución de la señal N1s, en el que se nota que esta tiene solo dos contribuciones, una para cada nitruro presente. De este modo, la señal de menor energía hace referencia al nitruro de aluminio y la de mayor energía al Cu₃N. De esto se infiere que el aluminio aún observado en los análisis de composición proviene principalmente del AlN.

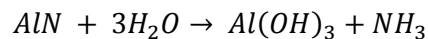
En la sección 4.2.4.1 se mencionó que el Al en presencia de NaCl se descompone según la reacción:



Para los compuestos intermetálicos entre el cobre y el aluminio, se tiene que las reacciones de corrosión son:



Finalmente, en este caso, además de aleaciones Cu – Al, las películas contienen AlN, el cual se descompone en presencia de agua, formando hidróxido de aluminio según la reacción [119] [120]:



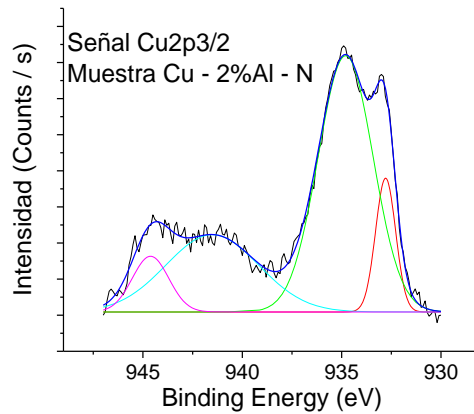


Figura 3.3.49. Señal $Cu2p_{3/2}$ para la muestra depositada con una potencia de 15 W en el blanco de aluminio después del ensayo de corrosión.

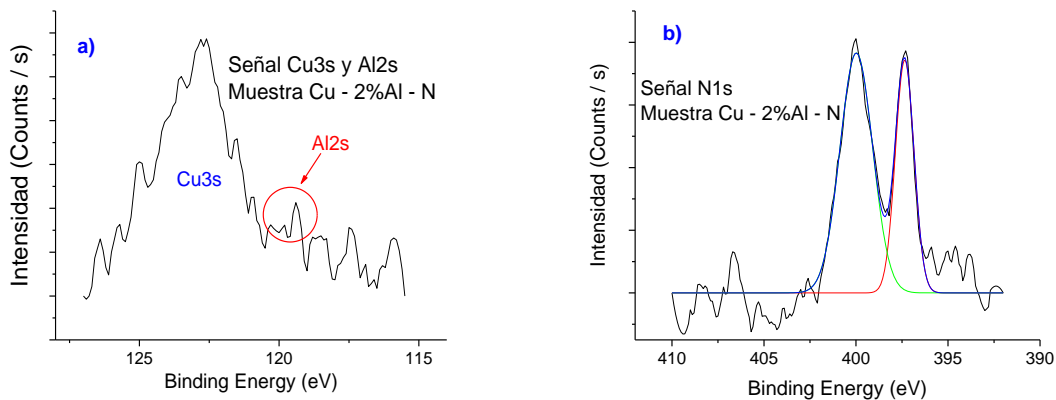


Figura 3.3.50. Resultados XPS para las señales $Al2s$ y $N1s$ de la muestra $Cu - 2\%Al - N$.

Por medio de estas reacciones se disuelve preferentemente el aluminio de los recubrimientos, lo que se evidencia en la Tabla 3.3.21. En el análisis de las películas tal como se depositaron, se obtuvo que para una potencia de 15 W ($Cu - 2\%Al - N$) el contenido de aluminio fue de 2,97% aproximadamente. Este valor es mucho mayor que el medido luego del ensayo de polarización potenciodinámica. La reducción se dio en general en todas las muestras, de modo que para una potencia de 21 W se pasó de un contenido de 3,29% a 0,14%, y de 4,67% a 0,2% para 26 W ($Cu - 10\%Al - N$). Es importante mencionar que, debido a la interferencia y débil intensidad de las señales $Cu 3s$ y $Al 2s$, estas no se tuvieron en cuenta para la obtención de los porcentajes de composición.

Tabla 3.3.21. Composición en % atómico obtenida por XPS después del ensayo de corrosión para las muestras tipo Cu – Al – N..

Señal	Cu – 2%Al – N	Cu – 6%Al – N	Cu – 10%Al – N
	%Atómico		
Al2s	0,75	0,14	0,2
C1s	69,07	68,7	83,49
N1s	1,09	0,88	0,32
Cu2p	3,72	4,88	2,62
O1s	25,38	25,41	13,36

Finalmente, en lo que respecta a la señal de O1s, solo se logró diferenciar una señal que corresponde al óxido de cobre. El resumen de las señales y su respectiva energía de ligadura para la muestra Cu – 2%Al – N se tabula en la Tabla 3.3.22.

Tabla 3.3.22. Señales XPS con sus respectivas energías de ligadura y su asignación para las muestras depositadas a 15W y 26 W en la fuente de Al.

Señal	Energía (eV)		Asignación
	2%AlN	10%AlN	
Cu2p _{3/2}	932,8	933,6	Cu ₂ O y Cu
	934,8	935,6	CuCl ₂ y CuO
	941,5	941,0	CuO sat
	944,6	945,1	CuO sat
N1s	397,4	397,2	AlN
	399,9	400,2	Cu ₃ N
O1s	532,3	532,8	CuO

Los resultados no varían significativamente entre las películas delgadas Cu – Al – N, por lo que en todos los casos se presentan las mismas reacciones y los mismos productos de corrosión. Para ilustrar esto, en la Tabla 3.3.22 se muestran las señales con sus respectivas energías de ligadura y asignaciones para la muestra Cu – 10%Al – N. Igualmente, en todas las muestras se observa la disolución preferencial del aluminio, por lo que hay una fuerte reducción en el contenido de este elemento en los recubrimientos luego del ensayo de corrosión. Por esta misma razón, no se muestran los gráficos de los resultados XPS para todas las películas Cu – Al – N.

3.3.4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Los resultados de la prueba de EIS para la muestra depositada con una potencia de 15W en el blanco de aluminio (Cu – 2%Al – N) se muestran en la Figura 3.3.51 en forma de diagramas de Bode y en la Figura 3.3.52 como diagrama de Nyquist. En el gráfico de módulo se observa que hay un constante incremento de la magnitud de la impedancia con el tiempo de inmersión. Asimismo, en todos los tiempos y a bajas frecuencias, el diagrama no finaliza con

una línea horizontal típica de un comportamiento puramente resistivo. Con las dos horas hay una ligera disminución del módulo, mientras que con tiempos mayores la pendiente sigue siendo negativa. Esto implica que con el menor tiempo puede haber un comportamiento inductivo, y con mayores tiempos los procesos difusivos dominan a bajas frecuencias. En el caso del diagrama de fase, se verifica que hay un fenómeno a bajas frecuencias a las 2h, pues se observan dos valles, es decir, dos constantes de tiempo, una a bajas frecuencias y la otra a frecuencias intermedias. Con 48h y 72 horas, solo se observa una constante de tiempo, lo que implica el acople de los fenómenos asociadas a estas. Finalmente, en el mayor tiempo se vuelven a visualizar dos constantes de tiempo. En el diagrama de Nyquist se confirma lo anteriormente mencionado, es decir, hay un ligero fenómeno inductivo en el primer tiempo, que se nota por la tendencia de doblarse hacia dentro de la parte final del diagrama a bajas frecuencias. Con tiempos mayores, los procesos difusivos son los dominantes en este rango de frecuencias.

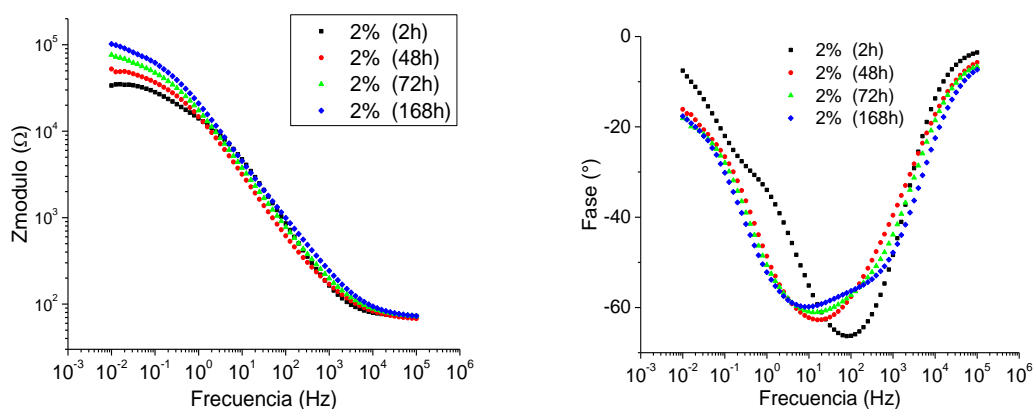


Figura 3.3.51. Gráficos de módulo (izquierda) y fase (derecha) de Bode para la muestra etiquetada con Cu 2%Al N a los diferentes tiempos de inmersión.

Como se mencionó en la sección 3.2.4.2, el comportamiento observado a bajas frecuencias y a las 2h de inmersión se asocia con un fenómeno inductivo, el cual aparece en forma de gancho o bucle en el diagrama de Nyquist. Sin embargo, en las películas Cu – Al – N, este tiene una magnitud relativamente baja en comparación con lo observado en las muestras Cu – Al. Con tiempos mayores a las 2 horas, los procesos difusivos son los que dominan a bajas frecuencias y que se modelan con una impedancia tipo Warburg. En la sección 3.2.4.2 se analizaron las diferentes causas del comportamiento inductivo, siendo la primera el cambio en la estequiometría en la interfase debido a una acumulación de iones que afecta su resistencia, y la segunda la competencia por los sitios de reacción. En resumen, los procesos que implican cambios en las condiciones superficiales, como desorción, picaduras, adsorción y formación de una capa pasivadora o de óxido, son los que pueden llevar a la formación de esta respuesta inductiva a bajas frecuencias.

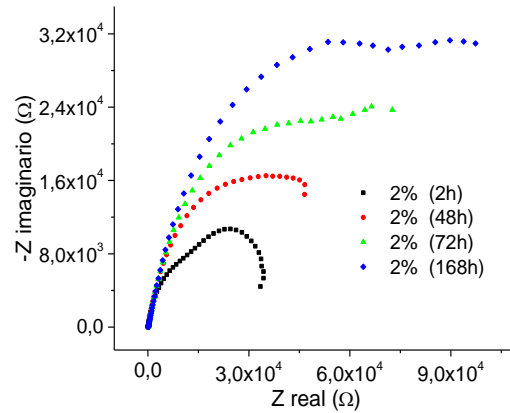


Figura 3.3.52. Diagrama de Nyquist para la muestra depositada con una potencia de 15W a los distintos tiempo de inmersión.

Teniendo en cuenta que en este caso hay por lo menos dos interfases, el recubrimiento y el sustrato, deben haber mínimo dos constantes de tiempo. En términos del circuito equivalente, son dos elementos RC. Sin embargo, en los resultados de composición se observó que los recubrimientos tipo Cu – Al – N se componen de elementos metálicos, intermetálicos (fases Cu – Al) y nitruros, además de la presencia de una capa de óxido superficial (óxidos de cobre y de aluminio). Por lo tanto, se asocia otro elemento RC a este óxido. Como resultado, los circuitos equivalentes (Figura 3.3.53) usados son los mismos que en el caso de los recubrimientos Cu – Al, en los que el correspondiente al menor tiempo de inmersión incluye una inductancia para modelar el fenómeno a bajas frecuencias. Con tiempos mayores a 2 horas también se incluyó un elemento RC asociado a una capa de óxido.

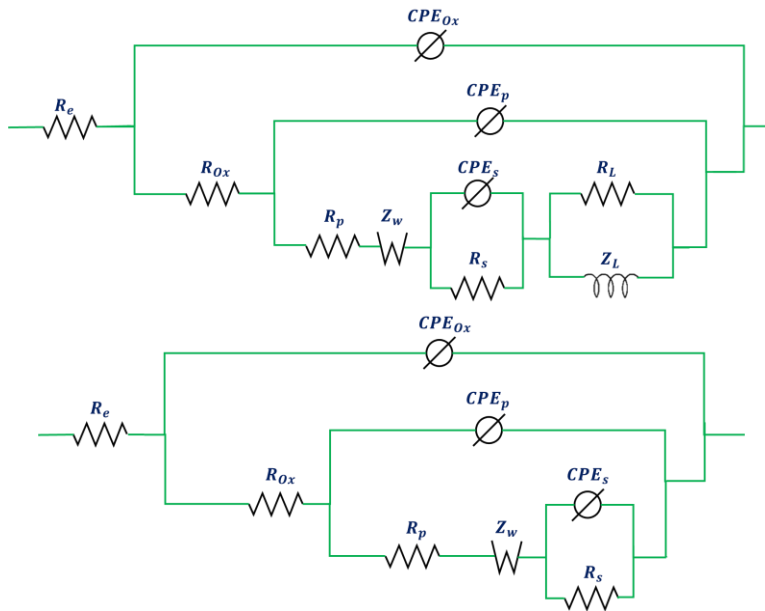


Figura 3.3.53. Circuitos equivalentes para modelar los resultados EIS: 2h (arriba) y mayores a 2h (abajo).

Las películas Cu – 4%Al – N mostraron un comportamiento electroquímico similar a las anteriores, lo que incluye el fenómeno inductivo a las 2h de inmersión y bajas frecuencias, caracterizado por el gancho al final del diagrama de Nyquist, por la ligera disminución del módulo y por el distanciamiento del ángulo de fase del valor 0° a bajas frecuencias. Para los demás tiempos a bajas frecuencias, el fenómeno relevante es el difusivo. Por otro lado, a diferencia de las películas Cu – 2%Al – N, el módulo de la impedancia no sufre cambios fuertes con el tiempo de inmersión, lo que también se evidencia por el diámetro del diagrama de Nyquist. Finalmente, se observa una sola constante de tiempo en el diagrama de fase para todos los tiempos, indicando que los procesos asociados están acoplados.

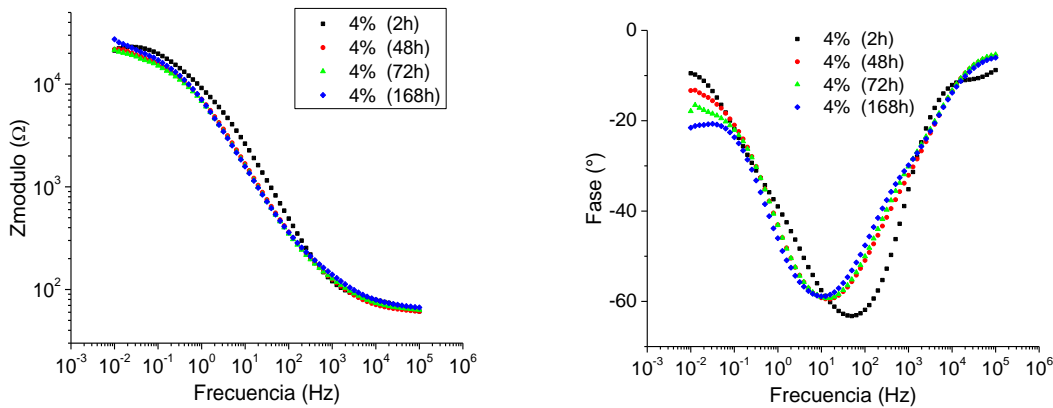


Figura 3.3.54. Diagramas de Bode de módulo (izquierda) y fase (derecha) para las muestras depositadas con una potencia de 18 W para el blanco de Al.

Al igual que en la película Cu – 2%Al, el comportamiento inductivo no es tan potente como para generar una caída importante del módulo a bajas frecuencias y tampoco para alejar el ángulo de fase del valor de cero. Esto puede implicar una competencia entre procesos difusivos e inductivos.

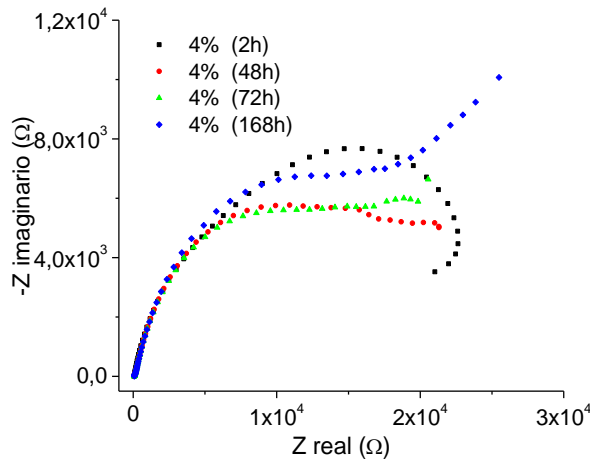


Figura 3.3.55. Diagrama de Nyquist para las muestras Cu – 4%Al – N.

Los resultados de los ensayos EIS para las películas crecidas con potencias de 21 W y 26 W, se muestran en la Figura 3.3.56, Figura 3.3.57, Figura 3.3.58 y Figura 3.3.59. Con ambas potencias se sigue observando el comportamiento inductivo a las 2 horas de inmersión, pero con una fuerza mayor que en los dos casos anteriores, de modo que este comportamiento se va haciendo más intenso a medida que aumenta el porcentaje de aluminio en las muestras o, lo que es lo mismo, a medida que aumenta la potencia del blanco Al. Esto se percibe tanto por el mayor bucle o gancho en el diagrama de Nyquist como en la disminución más pronunciada del módulo a bajas frecuencias en las muestras con 10% Al en comparación con las de 6% Al.

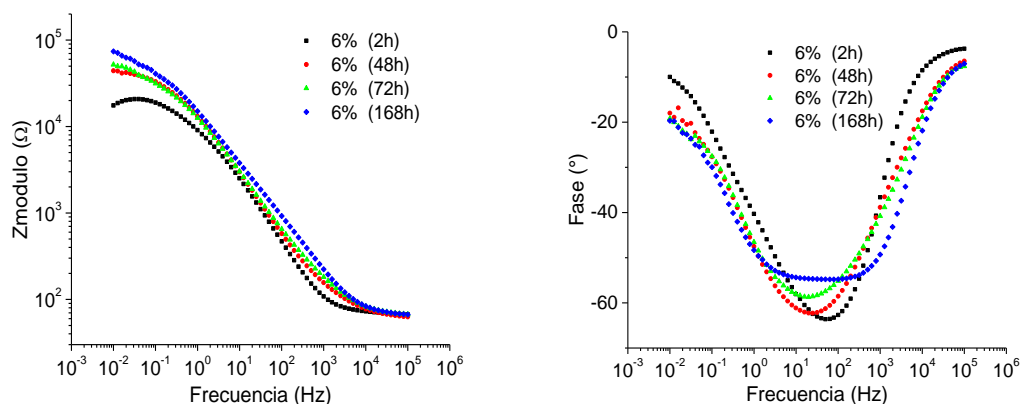


Figura 3.3.56. Resultados EIS para la muestra etiquetada con 6% (21 W) en forma de diagramas de Bode: módulo (izquierda) y fase (derecha).

En los diagramas de módulo de las películas Cu – 6%Al – N se observa el mismo comportamiento de las anteriores, es decir, el módulo incrementa suavemente junto con el tiempo de inmersión. Sin embargo, en el caso de 26 W (Cu – 10%Al – N), hay un aumento abrupto del módulo entre las 2 horas y las 48 horas y luego comienza a disminuir. El diagrama de fase muestra una sola constante de tiempo hasta las 72 horas y dos constantes de tiempo en las 168 horas.

Comparando los resultados de las películas Cu – Al – N con las Cu – Al, se muestra que es posible que la existencia de varias fases en la superficie genere este comportamiento inductivo a bajas frecuencias, ya que su presencia puede producir ya sea la acumulación de iones que cambia la estequiometría o la competencia por los sitios de reacción o adsorción. Esto se traduce en cambios en las condiciones superficiales por picaduras, adsorción o acumulación de óxidos. En la comparación de las micrografías de las superficies corroídas de ambos tipos de películas, es muy probable que el gancho a bajas frecuencias para los recubrimientos Cu – Al se deba principalmente a procesos puntuales de fuerte disolución o picaduras. Por su parte, en los recubrimientos tipo Cu – Al – N este gancho se puede generar tanto por la formación de una capa de óxido más resistente como por la falla de la misma.

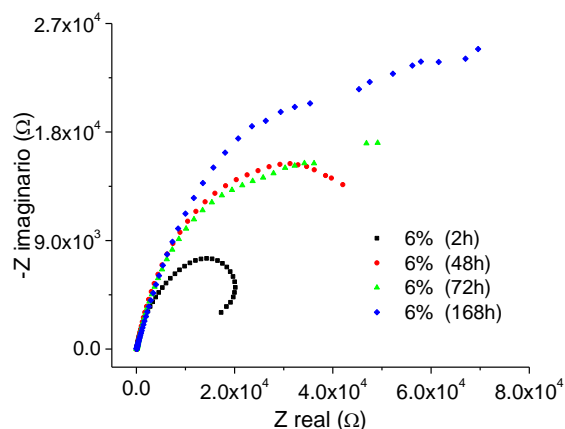


Figura 3.3.57. Diagrama de Nyquist a distintos tiempos de inmersión para la muestras depositadas con 21 W de potencia en el blanco Al.

El cambio de los elementos más relevantes del circuito equivalente se muestra en la Figura 3.3.60, Figura 3.3.61 y Figura 3.3.62. Es importante anotar que las líneas que unen los puntos son solo para mejorar la visualización de los datos.

La resistencia a la polarización (Figura 3.3.60) de las películas depositadas en condiciones de 2%Al y 6%Al aumenta continuamente con el tiempo de inmersión. En las condiciones de 4%, esta es prácticamente constante y, finalmente, en la muestra de 10% Al (26 W) presenta un incremento fuerte, seguido de una disminución lenta.

La resistencia a la polarización hace referencia a la oposición al movimiento de cargas, o flujo de corriente, generada por las reacciones electroquímicas que pueden ocurrir en la superficie de un electrodo cuando este está polarizado, es decir, cuando su potencial es forzado a alejarse de su valor de equilibrio. De este modo, la corriente es controlada tanto por la cinética de la reacciones como por la difusión. Su valor, que combina los fenómenos a altas y bajas frecuencias, está dado por la suma de todas las resistencias del circuito que, en términos de un diagrama de Nyquist, es el diámetro total del semicírculo. Por lo tanto, este parámetro representa la mezcla de la resistencia del poro y de la resistencia de transferencia de carga, denominada aquí “resistencia sustrato”. Por lo anterior, se podría pensar que el mejor comportamiento lo tiene el porcentaje de 2%, pero esta sería una conclusión acelerada, pues falta observar cómo se comporta el recubrimiento según el modelo asumido, por lo que es necesario analizar los demás elementos.

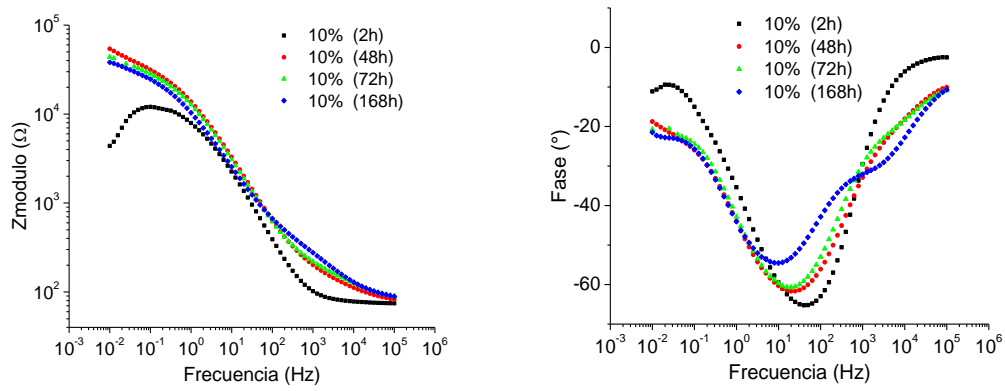


Figura 3.3.58. Diagrama de módulo (izquierda) y de fase (derecha) con diferentes tiempos de inmersión para las muestras etiquetadas con 10% Al (26 W).

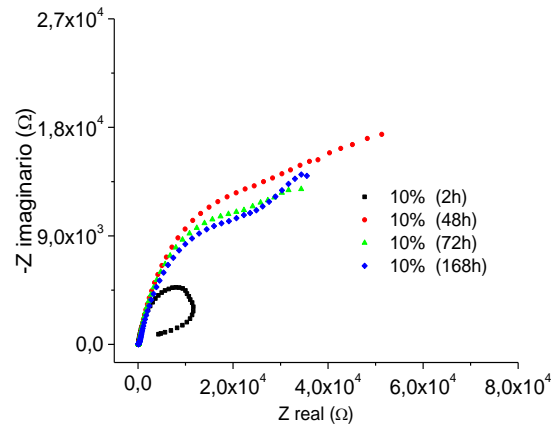


Figura 3.3.59. Diagrama de Nyquist para las muestras depositadas con 26 W de potencia en el blanco de aluminio.

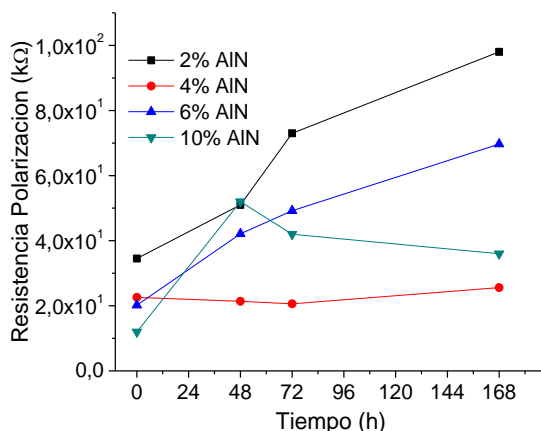


Figura 3.3.60. Resistencia a la polarización para las muestras depositadas en ambiente con nitrógeno a las distintas potencias y tiempos de inmersión.

La resistencia de poro (Figura 3.3.61) de la película Cu – 2%Al – N, que representa la oposición al movimiento iónico a través de los poros del recubrimiento, presenta el comportamiento menos deseado, pues inicia siendo la mayor, pero sufre una caída brusca, luego de la cual se mantiene en un valor relativamente bajo. Este comportamiento de R_{poro} se da aunque esta película tenga la mayor la resistencia a la polarización en todos los tiempos de inmersión. La resistencia de poro aumenta con la potencia del blanco de aluminio, hasta que se llega a 21 W (6%). Con potencias mayores, disminuye nuevamente. En resumen, este parámetro tiene el mejor comportamiento en las muestras de 6% y 10%, lo que concuerda con los resultados de polarización potenciodinámica (Tafel).

Finalmente, la variación de la resistencia de transferencia de carga, que está asociada al sustrato, se grafica en la Figura 3.3.62. Se observa que con todos los tiempos la muestra Cu – 2%Al – N es la de mayor R_{tc} . Las siguientes películas con mejor comportamiento son las de 10% y 6%, en ese orden. Finalmente, para el recubrimiento Cu - 4%Al – N no hay una fuerte variación de la resistencia de transferencia de carga. Se puede concluir que el mejor comportamiento lo tienen las muestras de 21 W (6%) y 26W (10%), lo que se debe a que no solo muestran el mejor comportamiento de resistencia de poro, que es la relativa al recubrimiento, sino que su resistencia de sustrato, que es la asociada a la disolución del metal sustrato, no presenta caídas fuertes. Por esto, se obtiene como resultado, una película delgada con una buena resistencia.

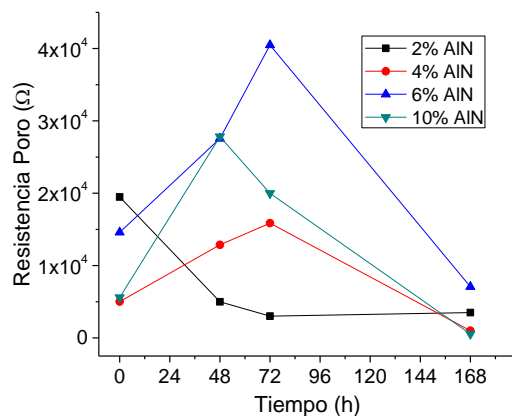


Figura 3.3.61. Evolución con la potencia del blanco de aluminio y con el tiempo de inmersión del elemento de circuito denominado resistencia de poro.

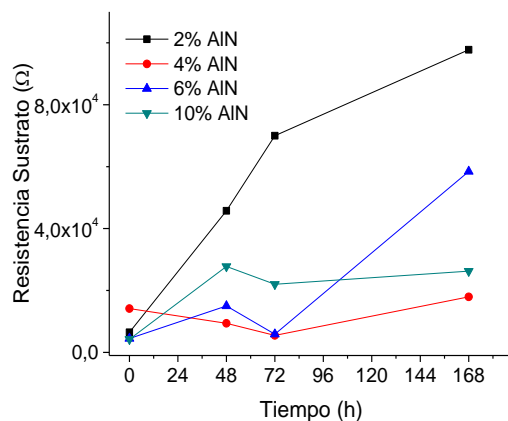


Figura 3.3.62. Evolución de la resistencia de sustrato con distintas potencias y diferentes tiempos de inmersión.

De los resultados del análisis Tafel se concluyó que la corriente de corrosión disminuye con la introducción de nitrógeno en el ambiente de depósito de los recubrimientos, pero este cambio está dentro del mismo orden de magnitud. Como el circuito utilizado para las películas Cu – Al y Cu – Al – N es el mismo, se compara la resistencia asociada a la película delgada para ambos casos.

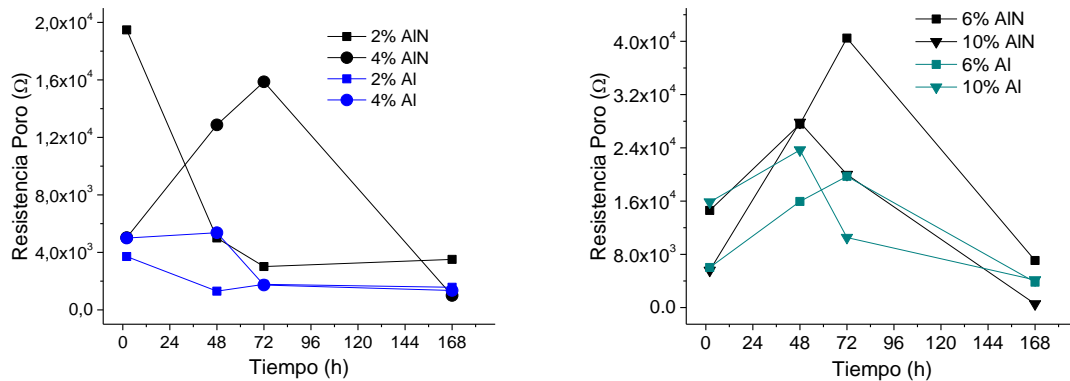


Figura 3.3.63. Comparación de la resistencia de poro para los recubrimientos con y sin N en el ambiente de crecimiento.

La Figura 3.3.63 muestra la comparación de la resistencia de poro, que está asociada a la efectividad de la película delgada para resistirse al movimiento de carga a través de sus defectos. Se observa que, en general, los recubrimientos Cu – Al – N tienen una R_{poro} mayor en todos los tiempos de inmersión, en algunos casos, incluso, un orden de magnitud mayor. Con esto se soportan los resultados de polarización potenciodinámica (TAFEL). Otro punto importante es que tanto la resistencia a la polarización como la resistencia de transferencia de carga (resistencia sustrato) se encuentran en el mismo orden de magnitud en todos los tiempos y en las mismas potencias del blanco de aluminio (%Al), con comportamientos similares.

3.4 MULTICAPAS DE Cu – Al – N

3.4.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLOGICA, ESTRUCTURAL Y DE COMPOSICIÓN QUÍMICA

3.4.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y EDS

Como se mencionó, los parámetros de crecimiento de las multicapas son los mismos que los usados para las películas tipo Cu – Al – N, con la diferencia que ahora el crecimiento no es continuo, es decir, se interrumpe el flujo de plasma al sustrato. Estos recubrimientos serán identificados con etiquetas de forma “Multicapa 2%”, haciendo referencia a que la potencia de la fuente DC conectada al blanco de aluminio es de 15 W.

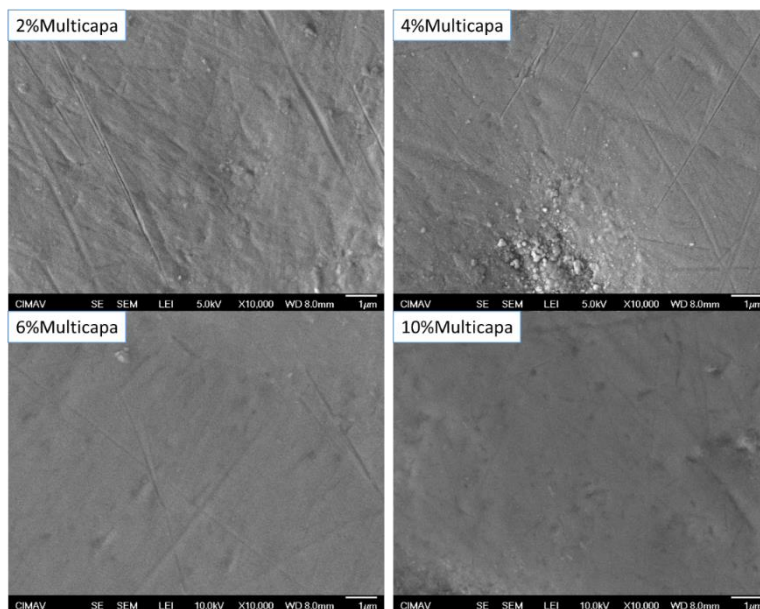


Figura 3.4.1. Imágenes a 10000X de la superficie de las muestras crecidas en modo multicapas, obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

La Figura 3.4.1 muestra las imágenes de la superficie de las multicapas “tal como se depositaron”, obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Se observa que, en general, las superficies son “planas”, con presencia de “droplets”. En comparación con las películas Cu – Al y Cu – Al – N, en las multicapas las gotas de material tienen una menor densidad superficial, es decir, hay una menor cantidad de estos, y el tamaño es ligeramente mayor. Por otro lado, se observa la misma tendencia: a mayor potencia, mayor es el tamaño de los droplets. En ciertas regiones se siguen presentando “aglomerados” de material como se observa en la muestra multicapa 4%.

En las micrografías tomadas a mayores aumentos (30000X, Figura 3.4.2), y que se han tomado cerca de aglomerados, se observa que las superficies son efectivamente uniformes lejos de estos, donde las únicas irregularidades son las líneas de pulido del sustrato. Otra característica importante es la morfología nodular, que es menos evidente para las multicapas que para los otros tipos de películas delgadas analizados en el presente trabajo, es decir, el tamaño de los nódulos es menor, de modo que son ligeramente observables para las muestras multicapa 2%, multicapa 4% y multicapa 6% (Figura 3.4.2). En resumen, las multicapas siguen presentando una morfología nodular, evidenciando que el modo de crecimiento es por islas (Volmer-Weber) o por islas sobre capas (Stranski-Krastanov). Sin embargo, el menor tamaño de nódulo puede implicar que la capacidad de difusión de los adátomos, que llegan constantemente a la superficie durante el depósito, es baja. Esto se ve influenciada por la presencia de aluminio, debido a que este causa un refinamiento de los granos del cobre al tener la capacidad de fijar las fronteras de granos, lo que limita el crecimiento de estas durante el proceso de deposición.

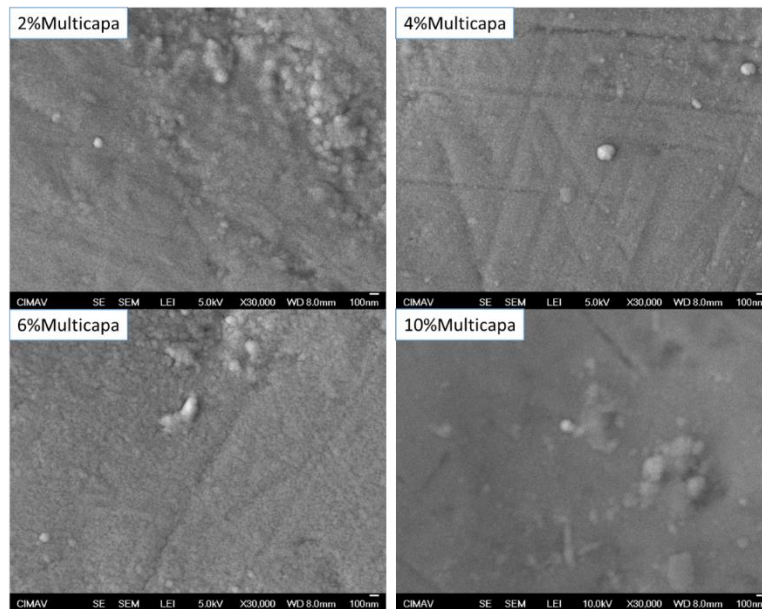


Figura 3.4.2. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la superficie de las multicapas a 30000X de aumento.

Con el objeto de identificar el efecto que tiene el crecimiento en forma de multicapas sobre la morfología de las películas delgadas, la Figura 3.4.3 muestra un paralelo de las micrografías tomadas a 30000X de las películas Cu – 4%Al, Cu – 4%Al – N y 4% Multicapa. Otra comparación se realiza en la Figura 3.4.4 para películas crecidas a 26W. De estos se concluye que, todos los recubrimientos presentan una morfología nodular, pero el tamaño de nódulo se ve afectado por el tipo de procedimiento utilizado (monocapa o multicapa) y por la potencia del blanco de aluminio. Como se concluyó en la sección 4.3.1.1, al introducir nitrógeno en la atmósfera de trabajo el tamaño de los nódulos disminuye. Igualmente, de lo observado en la Figura 3.4.3 y Figura 3.4.4, se concluye que el procedimiento tipo multicapa también produce una reducción del tamaño nodular, al igual que el aumento de la potencia. Resumiendo, la morfología nodular se ve influenciada por la presencia de nitrógeno, el tipo de depósito (monocapa o multicapa) y por la potencia del blanco de aluminio, de forma que el radio del nódulo disminuye con la introducción de N, con el incremento del %Al y con el depósito tipo multicapa.

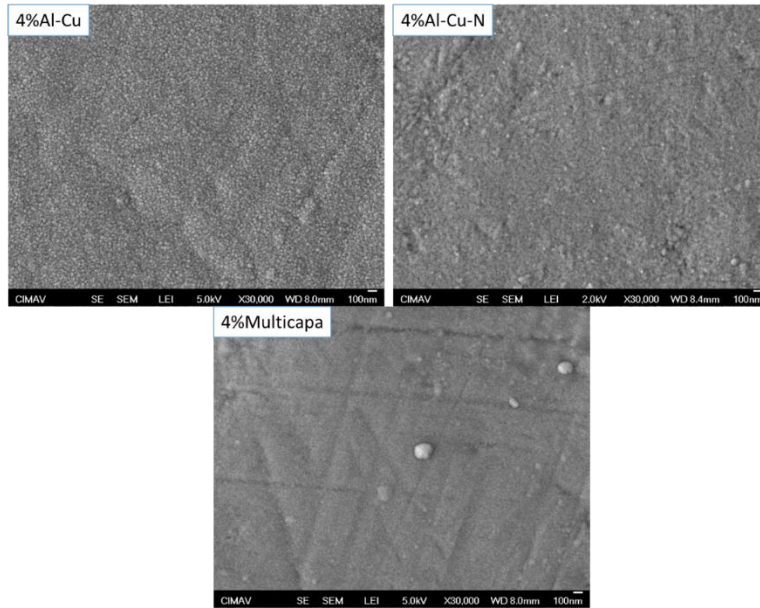


Figura 3.4.3. Comparación de las micrografías de la superficie de los diferentes tipos de recubrimientos con 4% de aluminio.

Por otro lado, las gotas de material también se ven afectadas por el procedimiento utilizado para el crecimiento de las películas delgadas. Estas se caracterizan por su cantidad y su tamaño o radio medio. De este modo, se observa que la densidad superficial de estas decrece con la introducción de N en el ambiente de depósito y con el proceso de multicapa (Figura 3.4.3 y Figura 3.4.4). Su tamaño aumenta ligeramente al crecer las películas delgadas en un ambiente con nitrógeno y con el proceso multicapa (Figura 3.4.3 y Figura 3.4.4).

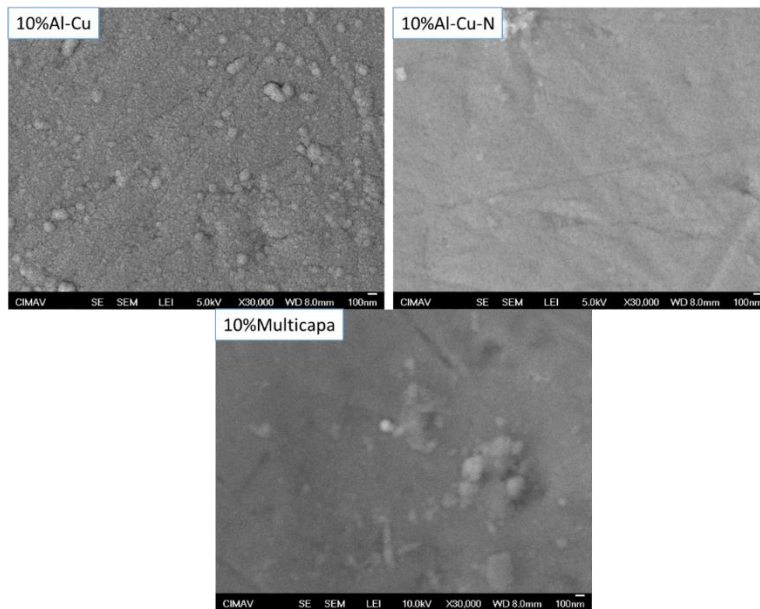


Figura 3.4.4. Comparación de la superficie de los tres distintos tipos de recubrimientos con 6% de aluminio.

Teniendo en cuenta que para la deposición de estas multicapas se usaron los mismos parámetros que para los recubrimientos Cu – Al – N, es importante poder verificar su composición elemental. Por lo tanto, se realizó un mapeo de composición por EDS para confirmar la presencia de los tres elementos principales: Cu, Al y N. Para la multicapa 10% (26 W) este se muestra en la Figura 3.4.5. Dado que para los demás recubrimiento los resultados son similares, solo se muestran los correspondientes a esta muestra. Se puede notar que los elementos se encuentran uniformemente distribuidos sobre la superficie, por lo que se puede decir que las multicapas tienen una composición elemental homogénea. Nótese que en este caso, el aluminio también se distribuye de manera uniforme, a diferencia de lo observado en los otros tipos de recubrimientos, en los que habían algunas zonas de mayor concentración de Al. La Tabla 3.4.1 resume la composición del recubrimiento, en la que se notan señales correspondientes a la capa de óxido superficial característica de los metales que componen estos recubrimientos, así como del sustrato.

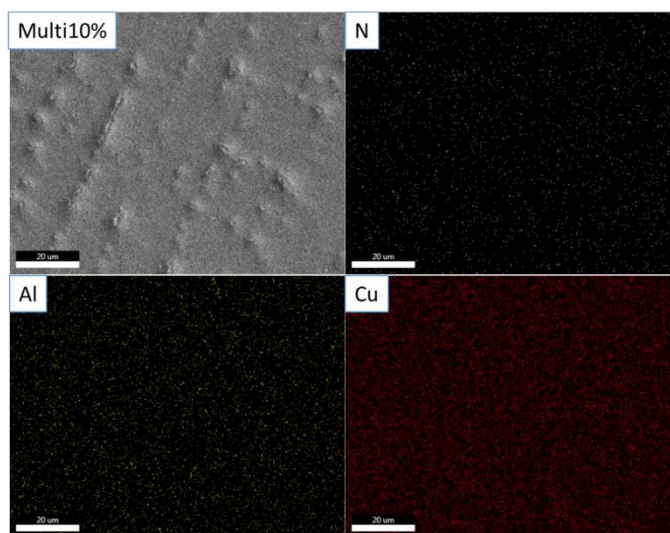


Figura 3.4.5. Mapa de composición elemental para la muestra con 10% aluminio.

Tabla 3.4.1. Composición elemental obtenida por mapeo de la superficie de la muestra de 10% Al.

Elemento	%Peso	%Atómico
N	3,00	10,76
O	5,10	16,00
Al	0,72	1,35
Cu	85,74	67,72
Zn	5,43	4,17

3.4.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La caracterización por difracción de rayos X requiere que el tamaño del cristalito o de los dominios que difractan coherentemente sea el suficiente para producir una señal detectable, por debajo de este umbral de tamaño de cristalito no se observará señal en el patrón de difracción. En otras palabras, hay dos casos para los cuales no se observan picos de señal en un espectro XRD: cuando el material es amorfo y cuando el material es *nanocristalino*.

La Figura 3.4.6 muestra los patrones de difracción para las multicapas 2% y 10% en las que se puede ver que no se presentan picos de señal característicos de una estructura cristalina o policristalina, con un tamaño de cristalito medio mayor a 10 nm, tan solo un ruido de fondo o “background”. Un comportamiento similar se observa para las multicapas 4% y 6%. De esto se infiere que, las películas delgadas crecidas con el método tipo multicapa presentan una estructura amorfa o nanocristalina, lo cual tiene que ser corroborado por otro tipo de ensayo, como microscopía electrónica de transmisión (TEM).

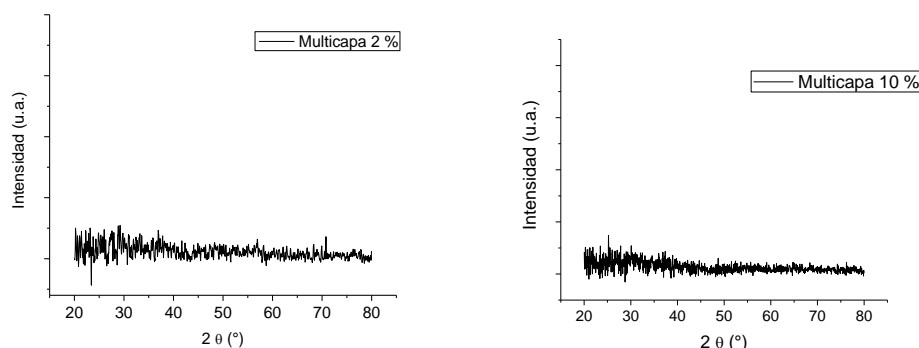


Figura 3.4.6. Patrón de difracción para la multicapa 2% y multicapa 10%..

3.4.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Al igual que en el caso de los recubrimientos Cu – Al – N, debido a limitaciones solo se tomaron mediciones para los porcentajes intermedios, es decir, para muestras tipo multicapa 4% y multicapa 6%.

La Figura 3.4.7 muestra el patrón de difracción de electrones para la multicapa depositada con una potencia de 18 W (6%), de la que se infiere que la película delgada es policristalina, ya que mostró un patrón de círculos. Con este resultado se concluye que las multicapas son nanocristalinas. Micrografías obtenidas haciendo uso del modo STEM muestran que el tamaño de cristalito está en el rango de 7 – 10 nm (Figura 3.4.8), que es el mismo que en el caso de los recubrimientos Cu – Al – N a potencias mayores a 15W.

Se concluye que el depósito de las películas delgadas en forma de multicapas afecta tanto el tamaño de los nódulos como el tamaño de cristalito, de modo que el depósito interrumpido produce que estos sean nanocristalinos, incluso a bajas potencias en el blanco

de aluminio. En resumen, existen tres factores o parámetros que afectan tanto el tamaño de grano como el de cristalito: el contenido de aluminio, la composición de la atmósfera de crecimiento y el tipo de procedimiento de deposición. La relación de estos tamaños con la potencia de la fuente de DC pulsada conectada al blanco Al es inversa, de manera que un mayor %Al en las muestras produce un refinamiento del grano y de los cristalitos, esto mismo sucede cuando la atmósfera de crecimiento contiene nitrógeno. Finalmente, para lograr que incluso a una potencia de 15W los recubrimientos tengan granos y cristalitos de un tamaño menor a los 10 nm, se debe realizar el crecimiento por medio del método tipo multicapa.

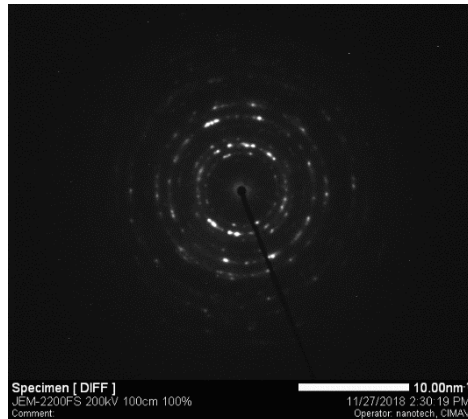


Figura 3.4.7. Patrón de difracción de electrones para la muestra etiqueta "multicapa 4%".

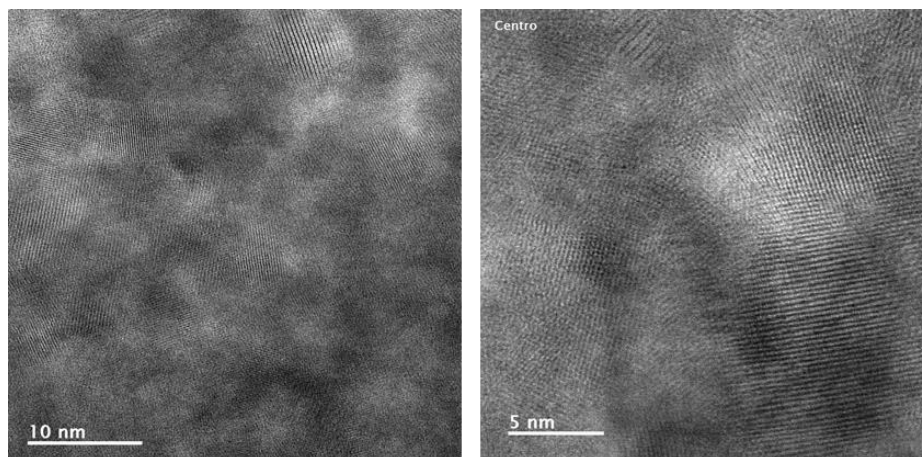


Figura 3.4.8. Micrografías STEM a diferentes aumentos para la muestra "multicapa 4%".

Con el patrón de difracción de electrones se pueden identificar los planos, y con estos los compuestos o fases que componen el recubrimiento, al comparar los espaciamentos interplanares con los reportados en archivos de referencia (pdf). La Tabla 3.4.2 muestra que los planos que generan el patrón de círculos de la multicapa 4% corresponden a los siguientes compuestos: AlN, Cu, Cu₃Al y Cu₃N. De modo que, esta multicapa se compone de dos nitruros, AlN y Cu₃N, además de la fase cúbica (Cu₃Al). Para su identificación se usaron

los pdf's de referencia: 00-047-1088, 98-010-1641, 00-004-0836, 00-034-0679 y 98-004-8177.

Se observa que, al igual que las películas delgadas Cu – 4%Al – N, en el recubrimiento en forma de multicapa, donde cada capa tiene la misma composición y se ha depositado bajo las mismas condiciones, todas las fases son cúbicas y se tiene la misma fase Cu – Al. Además el tamaño de cristalito está en el mismo rango.

Tabla 3.4.2. Resumen de planos y compuestos correspondientes que generan los patrones de difracción de electrones para muestra "multicapa 4%".

Multicapa 4%			
Elemento	Plano	Experimental	Desviación estándar
AlN	4 4 0	1,38	0,03
	5 1 1	1,55	0,03
	4 2 2	1,65	0,04
	4 0 0	1,98	0,07
	2 2 2	2,30	0,01
	3 1 1	2,35	0,01
	2 2 0	2,80	0,02
	1 1 1	4,45	0,01
Cu	4 0 0	0,88	0,01
	2 2 2	1,00	0,01
	2 0 0	1,78	0,01
	1 1 1	2,08	0,01
Cu₃Al	1 1 5	1,13	0,01
	0 2 4	1,30	0,01
	1 3 3	1,38	0,01
	2 2 2	1,69	0,04
	1 1 3	1,74	0,02
	0 2 2	2,04	0,02
	0 0 2	2,96	0,06
	1 1 1	3,36	0,01
Cu₃N	3 0 0	1,29	0,01
	2 2 0	1,38	0,02
	2 1 1	1,55	0,01
	2 0 0	1,90	0,02
	1 1 1	2,26	0,02
	1 1 0	2,68	0,01
	1 0 0	3,74	0,03

Para el recubrimiento multicapa 6%, que se depositó con una potencia de 21 W, su espectro de difracción de electrones se muestra en la Figura 3.4.9. Nuevamente, se observa un

patrón de anillos, indicando que la muestra es policristalina. Además, junto con los resultados de difracción de rayos X, se concluye que esta es nanocristalina, con un tamaño de cristalito menor o igual a los 10 nm. El resumen del análisis se muestra en la Tabla 3.4.3. Como puede notarse, su composición es igual a la de la muestra multicapa 4%, teniendo dos nitruros, AlN y Cu₃N, una fase cobre – aluminio, Cu₃Al, y el cobre metálico, de modo que todas las fases tienen una estructura cúbica.

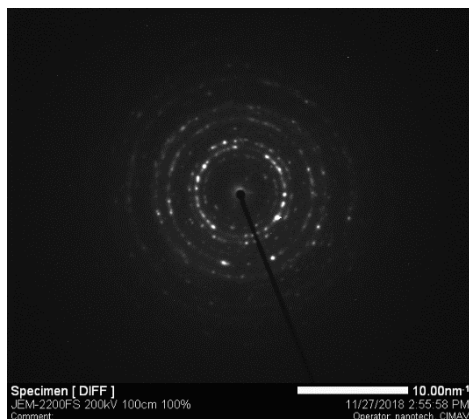


Figura 3.4.9. Patrón de difracción de electrones para la muestra "multicapa 6%".

Las micrografías, tomadas con el modo STEM, para las muestras multicapas 6% se muestran en la Figura 3.4.10. Se observa que el tamaño de cristalito se encuentra dentro del mismo rango de valores que para las muestras anteriores, 7 – 10 nm.

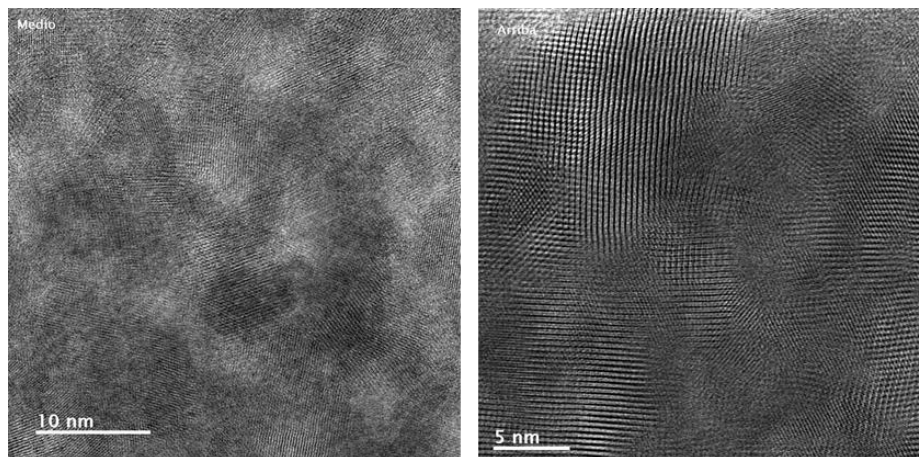


Figura 3.4.10. Micrografías tomadas en modo STEM de la muestra multicapa 6%.

Tabla 3.4.3. Resumen de planos y sus compuestos correspondientes obtenidos del análisis del patron de difracción de electrones de las muestras "multicapa 6%".

Multicapa 6%			
Elemento	Plano	Experimental	Desviación estándar
<i>AlN</i>	4 4 0	1,3907	0,0132
	5 1 1	1,5277	0,0457
	4 2 2	1,6085	0,0186
	4 0 0	1,9704	0,0707
	2 2 2	2,3170	0,0116
	3 1 1 - 100	2,4056	0,0097
	2 2 0	2,7587	0,0191
	1 1 1	4,6095	0,0389
<i>Cu</i>	4 2 0	0,7866	0,0143
	4 0 0	0,8856	0,0160
	2 2 2	1,0292	0,0448
	2 0 0	1,8024	0,0161
	1 1 1 - 100	2,0662	0,0584
<i>Cu₃Al</i>	2 2 4	1,1843	0,0147
	0 2 4	1,3049	0,0131
	0 0 4	1,4524	0,0133
	2 2 2	1,6800	0,0141
	1 1 3	1,7486	0,0402
	0 2 2 - 100	2,0557	0,0707
	0 0 2	2,9055	0,0121
	1 1 1	3,4072	0,0354
<i>Cu₃N</i>	3 0 0	1,2985	0,0446
	2 2 0	1,3899	0,0132
	2 1 1	1,5537	0,0092
	2 0 0	1,9284	0,0117
	1 1 1 - 100	2,2222	0,1284
	1 1 0	2,6537	0,0273
	1 0 0	3,8263	0,0360

Se realizó un análisis de composición elemental de las películas delgadas multicapa 4% y multicapa 6%, usando EDS en el microscopio electrónico de transmisión. La Figura 3.4.11 muestra una imagen representativa del orden en el que se tomaron las mediciones, en la que se notan cuatro franjas correspondientes al sustrato, a la película delgada, y a los dos recubrimientos comunes que se hacen al preparar las muestras para el análisis por TEM: oro y carbón. De este modo, la región denominada "spectrum 1" se toma en el sustrato, las etiquetadas como "spectrum 2" y "spectrum 3" en la multicapa, la "spectrum 4" es el

recubrimiento de oro que se usa para el procesamiento por FIB, y finalmente el “spectrum 5” es la capa de C. La Tabla 3.4.4 resume los resultados de composición para la multicapa 4% y la Tabla 3.4.5 para la multicapa 6%.

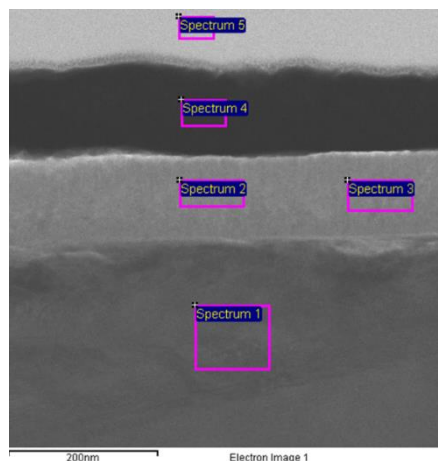


Figura 3.4.11. Imagen de microscopía electrónica de transmisión que muestra el orden en el que se tomaron los análisis EDS para las muestras multicapa 4% y 6%.

La composición de las zonas (o “spectrum”) 4 y 5 que son las películas de oro y de carbón, evidencia el hecho importante de que la contaminación por los iones de galio no llega hasta la zona de la multicapa, es más, según estos resultados, este no pasa de la zona del recubrimiento de C. Por lo tanto, la estructura de las multicapas no se ve afectada por su procesamiento con FIB. Los resultados muestran que para el caso de 4% no se logra obtener señal del nitrógeno, lo cual puede deberse a que, para esta muestra, la señal no es lo suficientemente fuerte como para superar su posible absorción por los recubrimientos de oro y carbón, o tal vez por el grosor de la muestra o por los contaminantes, ya que los elementos livianos como el nitrógeno necesitan una corrección por absorción. Sin embargo, de los resultados de EDS – SEM se confirmó la presencia de este (Sección 3.4.1.1), al igual que en los resultados de XPS, que se muestran en la siguiente sección. Esto también puede implicar que las fases nitradas son más estables frente a su radiación con electrones a medida que incrementa el porcentaje de aluminio.

Tabla 3.4.4. Resultados del análisis de composición elemental por EDS de la muestra multicapa 4%.

ZONA	C	O	Al	Cu	Zn	Ga	Sn	Au
Spectrum 1		3,81		87,99	6,05		2,14	
Spectrum 2		13,97	3,47	82,56				
Spectrum 3		16,07	2,16	81,77				
Spectrum 4				4,31				95,69
Spectrum 5	93,91					6,09		
Max	93,91	16,07	3,47	87,99	6,05	6,09	2,14	95,69
Min	93,91	3,81	2,16	4,31	6,05	6,09	2,14	95,69

Los resultados para la multicapa 6%, en los que se logró detectar el nitrógeno, muestran que los porcentajes de aluminio son muy cercanos entre las multicapas 4% y 6%, lo que refuerza la hipótesis de que la deposición en multicapas ayuda a la estabilización de las fases, tal como se mostró en los análisis de los patrones de difracción de electrones. Por lo tanto, es posible que el efecto del incremento de la potencia del blanco de aluminio sea la variación en el porcentaje de las fases presentes, de manera que se favorezca más la formación de nitruros, por lo que la proporción de estos se incrementa respecto a la de las otras fases.

Otro punto importante a notar es la presencia de oxígeno, tanto en el sustrato como en el recubrimiento. Es posible que la presencia de este contaminante dificulte la detección del nitrógeno en algunas muestras.

Tabla 3.4.5. Resultados del análisis EDS para la muestra multicapa 6%.

Spectrum	C	N	O	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Au
Spectrum 1			3,75			0,51	89,79	5,95		
Spectrum 2	13,12	12,99	16,99	2,24			54,66			
Spectrum 3	10,93	13,00	16,97	2,12			56,97			
Spectrum 4	40,18				0,94		3,69		1,89	53,30
Spectrum 5	94,86								5,14	
Max	94,86	13,00	32,84	2,24	0,94	0,51	89,79	5,95	5,14	53,30
Min	10,10	5,42	3,75	2,12	0,94	0,51	3,69	5,95	1,89	53,30

3.4.1.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X

Al igual que en el caso de las películas delgadas Cu – Al – N, para este análisis se utiliza como referencia la muestra Cu – N. Los resultados para esta se resumen, nuevamente, en la Tabla 3.4.6, en los que se identificaron dos reflexiones para el cobre, correspondientes a su unión con el nitrógeno, además de las del cobre puro y del enlace Cu – O. Las señales para el nitrógeno fueron la de su enlace con el cobre, la relacionada con el nitrógeno disuelto en la película delgadas de Cu₃N, y la atribuida a la fisisorción de especies de nitrógeno entre los granos del recubrimiento [102] [99] [98] [101] [100] [121] [122].

Tabla 3.4.6. Resultados XPS para la muestra de referencia cobre - nitrógeno.

Reflexión	Compuesto	Experimental	Referencia
Cu2p_{3/2}	Cu	932,59	952,8
	Cu ₃ N	933,21	933,6
Cu2p_{1/2}	Cu, Cu ₃ N	952,47	
	Cu – O	953,08	
N1s	Cu ₃ N	397,62	397,7
	N disuelto	398,48	399,5
	N fisisorción	399,82	401,7
O1s	CuO	530,38	529,8

Los resultados XPS para las multicapas son similares entre sí, por lo que no se reproducen todos los espectros amplios. Solo se muestran los espectros de alta resolución de una de las multicapas. La Figura 3.4.12 muestra la deconvolución de las señales de cobre (Cu2p), aluminio (Al2s) y nitrógeno (N1s), para la película depositada con una potencia de 21W (multicapa 6%). Las señales que se presentan en la región de 930 – 954 eV se asocian con el Cu2p, el cual se divide en dos picos, donde el de menor energía de ligadura se relaciona con la reflexión Cu2p_{3/2} y el de mayor energía con Cu2p_{1/2}. En el rango de energías de 112 eV a 130 eV se tienen las señales Al2s y Cu3s, y finalmente, el nitrógeno se presenta entre 392 – 410 eV. Como se puede observar, la señal Cu2p_{3/2} (Figura 3.4.12 (a)) tiene dos contribuciones: la de menor energía de ligadura que corresponde al cobre metálico y la unión Cu – Al [103] [28] [25] [23] [20] y la de mayor energía, que tiene participaciones del nitruro de cobre (Cu₃N) y del óxido cúprico (CuO). El Al2s (Figura 3.4.12 (b)) tiene aportes provenientes del AlN y del Al₂O, a energías de 118, 9 eV aproximadamente [28] [123], y de Cu3s del cobre metálico a alrededor de 122,6 eV [28] [123]. Finalmente, la señal N1s (Figura 3.4.12 (c)) muestra tres contribuciones: una perteneciente al AlN (397,9 eV), otra al Cu₃N (399,6 eV) y la asociada al nitrógeno adherido a la superficie por fisisorción (403,4 eV). Estas mismas asignaciones se aplican para todas las multicapas. Es importante recordar lo que se mencionó en el análisis XPS para las monocapas Cu – Al – N, y es que a pesar de que se realizó el proceso de deconvolución se han asignado a una energía varias contribuciones, como en el caso de la señal a 932,6 eV que se atribuye al cobre metálico y al Cu₃Al, lo que se debe a que estos compuestos presentan energías de ligadura muy cercanas entre sí.

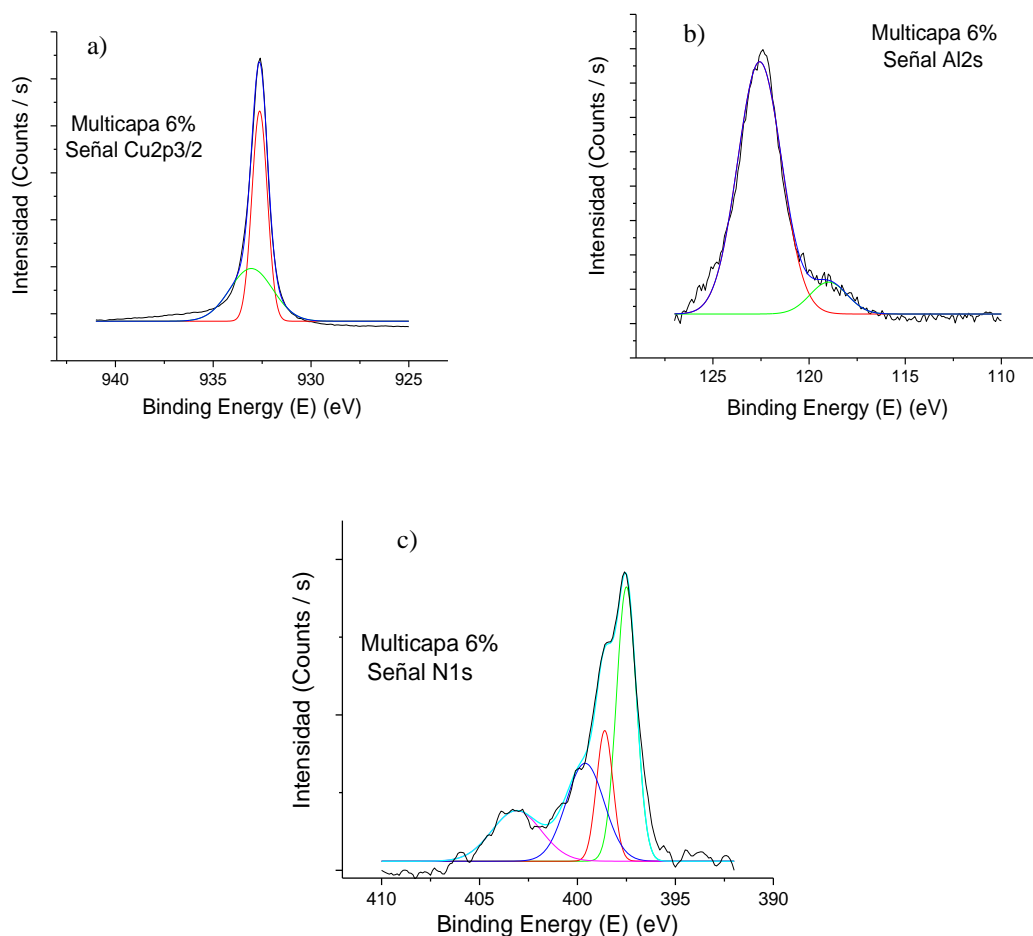


Figura 3.4.12. Deconvolución de los Espectros XPS de alta resolución para la muestra "multicapa 6%".
a)Cu₂p b)Al₂s y c) N₁s.

Los resultados para la multicapa 6% se tabulan en la Tabla 3.4.7, en la que se muestra tanto la posición en energía de las señales como su asignación. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por difracción de electrones, en el microscopía electrónico de transmisión (sección 3.4.1.2). Entonces, se confirma que la muestra está compuesta de varias fases: Cu₃Al, Cu₃N, AlN y Cu, teniendo presente óxidos superficiales, CuO y Al₂O.

Tabla 3.4.7. Energías de enlace para la multicapa 4% Al.

4%Multicapa		
Señal	Posición $\pm 0,1$	Asignación
Cu2p	932,6	Cu; Cu ₃ Al
	933,2	Cu ₃ N; Cu - O
	952,5	Cu y Cu ₃ Al
	953,0	Cu ₃ N; Cu - O
Cu3s	122,6	Cu
Al2s	119,0	AlN; Al ₂ O ₃
Al2p	75,1	AlN
	75,7	Al ₂ O ₃
Cu3p	77,5	Cu
N1s	397,8	AlN
	398,8	Al - N - O
	399,6	Cu ₃ N
	403,2	N fisiorción
O1s	530,8	CuO
	532,2	Al ₂ O ₃
	532,2	CuAl ₂ O ₄
	533,4	O2 superficial

Los resultados de las energía de enlace, y sus asignaciones, para la multicapa 6% y multicapa 10% se muestran en la Tabla 3.4.8. Al comparar estos resultados con los de la “multicapa 4%”, se evidencia que las fases presentes son más estables, ya que la variación entre multicapas en energía de ligadura es del orden de 10^{-2} eV. Esto confirma que las fases formadas cuando se hace el crecimiento siguiendo un procedimiento no continuo (multicapa) no varían, principalmente las referentes a la unión Cu - Al, de modo que a todas las potencias de la fuente DC pulsada se obtiene el compuesto Cu₃Al.

Tabla 3.4.8. Energías de enlace para las multicapas 6% y multicapa 10%..

Señal	Posición $\pm 0,1$		Asignación
	6%Multicapa	10%Multicapa	
Cu2p	932,6	932,6	Cu; Cu ₃ Al
	933,1	933,1	Cu ₃ N; Cu - O
	952,5	952,6	Cu y Cu ₃ Al
	953,3	954,3	Cu ₃ N; Cu - O
Cu3s	122,6	122,6	Cu
Al2s	119,0	118,9	AlN; Al ₂ O ₃
Al2p	75,1	75,1	AlN
	76,6	76,4	Al ₂ O ₃
Cu3p	77,5	77,5	Cu
N1s	397,5	397,4	AlN
	398,6	398,5	Al - N - O
	399,6	399,9	Cu ₃ N
	403,1	403,4	N fisisorción
O1s	530,3	530,7	Cu - O
	530,9	531,9	Al ₂ O ₃
	531,7	532,4	CuAl ₂ O ₄
	533,4	533,1	O ₂ superficial

Para el análisis cuantitativo no se tomaron en cuenta las reflexiones de Al2p y Cu3p, debido al alto solapamiento de estas. Las señales de Cu3s y Al2s también interfieren entre sí, pero a un menor grado, por lo que para la cuantificación del aluminio esta señal es la utilizada. Los resultados de este análisis para las muestras depositadas a 18 W, 21 W y 26 W se muestran en la Tabla 3.4.9. Es importante mencionar que, debido al proceso de transporte y manipulación de las muestras, se produce una fuerte señal de C1s, el cual genera un apantallamiento en los demás porcentajes. Igual que en los otros tipos de películas, para evitar esto se procedió a recalcular estos porcentajes sin tener en cuenta esta señal C1s. De esto puede concluirse que hay un incremento en la cantidad de aluminio a mayor potencia del blanco relacionado. Sin embargo, este incremento es pequeño en comparación a lo observado para los otros tipos de películas delgadas depositadas en este trabajo. Los porcentajes se encuentran, para todas las multicapas, cercanas a las de los recubrimientos tipo Cu - 10%Al - N, con lo cual se puede inferir que a estos %atómicos de aluminio, en los recubrimientos depositados con nitrógeno en el ambiente, es cuando se estabiliza la fase Cu₃Al. También se observa un incremento en el %atómico del oxígeno, por lo que es posible que a mayor contenido de aluminio se estén formando más óxidos superficiales. Respecto a los demás elementos, su proporción se mantiene prácticamente constante. Teniendo en cuenta lo anterior y el hecho de que las fases presentes no cambian entre multicapas, se puede inferir que lo que varía al aumentar el porcentaje de aluminio es la relación de fases.

Tabla 3.4.9. Resultados del análisis cuantitativo por XPS las muestras en forma de multicapa.

Señal	4%Multicapa	6%Multicapa	10%Multicapa
	% Atómico		
Al2s	4,27	4,79	4,85
Cu3s	43,18	40,50	40,14
N1s	4,82	4,47	4,22
O1s	6,43	9,19	9,71
Cu2p	41,30	41,05	41,08

La identificación de la proporción de fases en cada muestra se realizó con la ayuda del proceso de deconvolución, ya que con este se puede obtener tanto el área total de la señal como la de cada uno de los picos que la compone. Con esto se puede estimar qué porcentaje de la señal total corresponde a cada componente de esta. Al hacer esto se logró notar que a mayor contenido de aluminio, más área de estas señales corresponde a las fases relacionadas con este elemento, es decir, AlN, Al – N – O y CuAl_2O_4 , lo que se puede relacionar con un mayor contenido de estos compuestos en la muestra. Los demás se mantienen relativamente constantes. Esto se ejemplifica en la Tabla 3.4.10, en la que se comparan las proporciones de área de la señal N1s, Al2s y Cu3s al pasar de una potencia de 18W a 21W. Sin embargo, se observa que hay una disminución de la cantidad de AlN con un incremento de Al – N – O. En conclusión, sí hay un cambio en las fases presentes con la variación de la potencia pero principalmente en las referentes al Al.

Tabla 3.4.10. Variación de la relación de áreas de la señal N1s, Al2s y Cu3s para las multicapas 4% y 6%.

Asignación	Multicapa 4%	Multicapa 6%
	Porcentajes de área	
N1s		
AlN	50,70	39,51
Al - N - O	4,33	15,51
Cu₃N	26,85	26,93
N fisiorción	18,12	18,05
Al2s, Cu3s		
Cu	91,47	90,37
Al - N y Al₂O₃	8,53	9,63

De los resultados de XPS obtenidos en esta sección, en la sección 4.3.1.4 y en la sección 4.2.1.4 para cada uno de los tipos de películas delgadas analizados en este trabajo, se puede observar claramente la diferencia de fases que existe entre estos. Para las crecidas en un ambiente que contiene solo argón la principal variación fue la de la fase Cu – Al formada, de modo que fue la fase Cu_3Al la que finalmente se estableció al mayor %Al. En el caso de las Cu – Al – N se observó que, nuevamente, la fase Cu_3Al fue la que buscaba estabilizarse a

mayor contenido de aluminio. Finalmente, para el caso de las multicapas para todas las potencias se obtuvo esta fase Cu_3Al . Los óxidos superficiales son los mismos para todos los tipos de películas, estos son el óxido de aluminio, el óxido de cobre y el CuAl_2O_4 . Es importante notar que para el caso de los recubrimientos Cu – Al, el óxido más estable fue el Al_2O_3 . Para las Cu – Al – N, aparte de esos óxidos se genera el compuesto Al – N – O, en las que el corrimiento de las señales al variar el contenido de Al puede llegar a ser hasta de 0,83 eV. Para las multicapas se observan los mismos enlaces que para las Cu – Al – N, sin embargo, los corrimientos son mucho menores siendo apenas del orden de 10^{-2} eV. Esto, como ya se mencionó, implica una mayor estabilidad en las fases durante el crecimiento de las películas cuando se hace en forma de multicapas.

3.4.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y TRIBOLÓGICA

3.4.2.1 ADHERENCIA (SCACT TEST)

En el ensayo de adherencia de las multicapa se han identificado cuatro tipos de fallas: *agrietamiento conforme*, *agrietamiento lateral*, *espalación de pandeo* y *agrietamiento de pandeo*, las cuales se muestran esquemáticamente en la Figura 3.4.13.

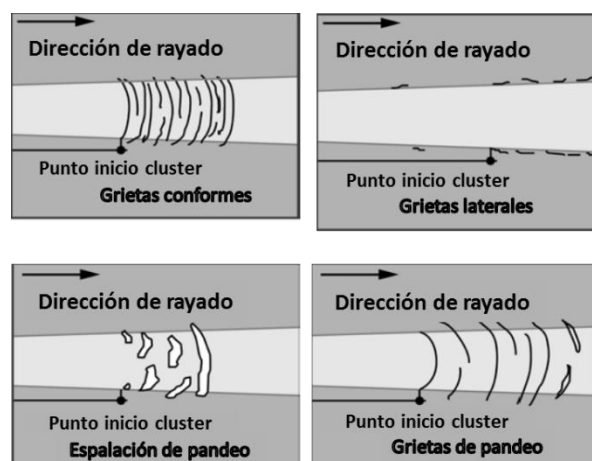


Figura 3.4.13. Ilustraciones de los tipos de fallas encontrados en las multicapas en el ensayo de adherencia.

Para la multicapa 2% y multicapa 4% las imágenes de la huella de rayado, obtenidas por microscopía óptica, se presentan en la Figura 3.4.14, y la Figura 3.4.15 muestra las correspondientes a las multicapa 6% y multicapa 10%. Estas fueron tomadas a un aumento de 200X. Se observa que la primera falla es el agrietamiento lateral junto con el agrietamiento conforme. Como se mencionó en los anteriores tipos de recubrimientos, estas fallas se dan porque el material intenta acomodarse a la forma del rayado. Aunque aparecen simultáneamente en todas las multicapas, a medida que la potencia de la fuente de aluminio incrementa estas primeras fallas se manifiestan a mayores cargas, o distancias. De las micrografías se concluye que para las multicapas 2%, 4% y 6% la primera carga crítica es prácticamente igual, pero para las multicapas 10%Al esta es mayor. En resumen, la estabilidad de las multicapas frente a la falla inicial tiende a aumentar con %Al.

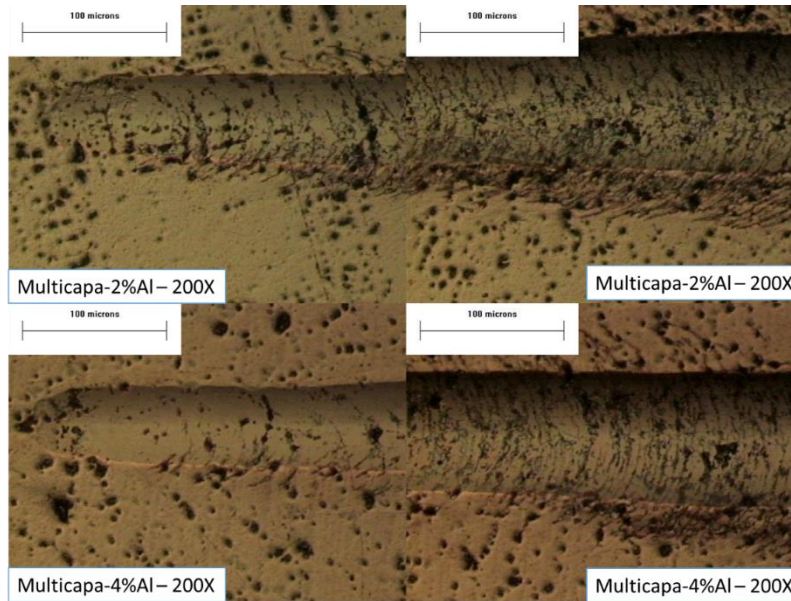


Figura 3.4.14. Micrografía óptica de la huella resultante del ensayo de rayado en las muestras de multicapa 2% y 4%.

La siguiente falla observada es el agrietamiento de pandeo, en algunas multicapas, y la espalación de pandeo, en otras. Ambas hacen referencia al desprendimiento de la película en ciertas regiones de la huella. Hay una transición de espalación de pandeo a grietas de pandeo a medida que la potencia, o contenido de aluminio, aumenta. A diferencia de lo observado con la falla inicial, la carga o punto en el cual estas aparecen no tiene una relación directa con el %Al.

Finalmente, la tercera falla o falla total del recubrimiento consiste en zonas de fuerte espalación o de fuerte agrietamiento. De modo que, para aquellas multicapas que presentaron como segunda falla la espalación de pandeo, se denominó falla final el punto donde esta se intensifica fuertemente. Similarmente, para las muestras cuya segunda falla fue el agrietamiento de pandeo, la falla final es donde este es más intenso.

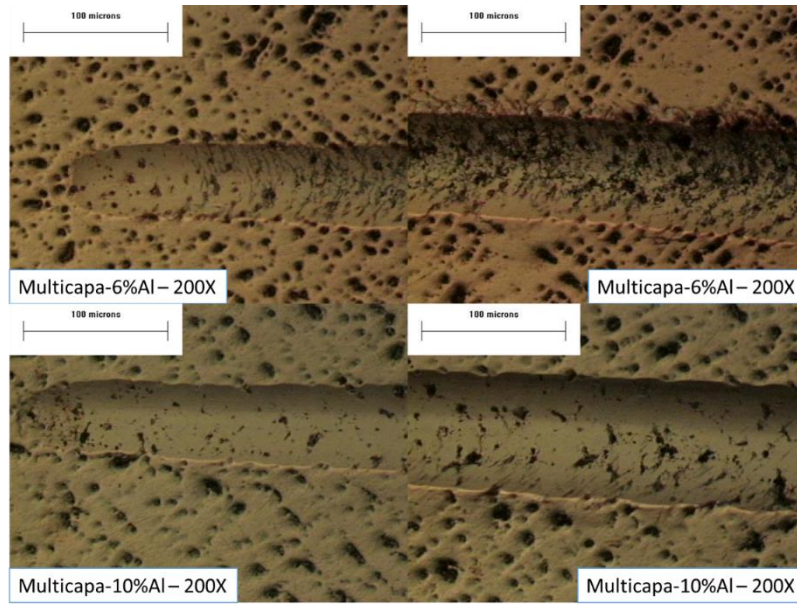


Figura 3.4.15. Micrografías ópticas de la huella de rayado de las muestras de multicapa 6% y 10%.

La Figura 3.4.16 muestra una gráfica comparativa de las cargas críticas para las diferentes multicapas, en la que se indica la falla por número, y la carga a la cual se presentó, según las micrografías. Como referencia se toman los resultados del recubrimiento Cu – N. Se concluye que la muestra con cargas críticas más bajas son las etiquetadas como “Multicapa 2%”. Igualmente, se confirma que todas las muestras, excepto la multicapa 10%, tienen una falla inicial a cargas muy cercanas. En lo que respecta a la segunda y última carga crítica, se observa que las muestras más estables son las multicapas 4% y 10%, en ese orden.

En conclusión, las películas delgadas etiquetadas como “multicapa 2%”, seguidas de las “multicapa 6%” son las menos estables, ya que para todas las fallas sus cargas críticas son menores que las de las otras muestras.

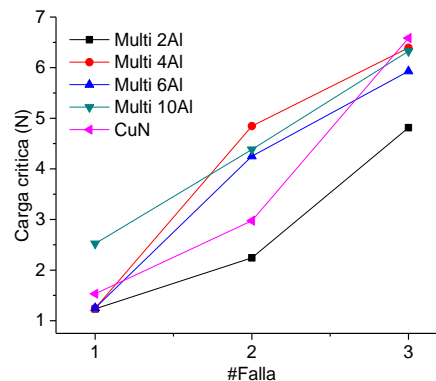


Figura 3.4.16. Gráfica comparativa de las cargas críticas de las fallas según el porcentaje de aluminio en las muestras.

La Figura 3.4.17 (a) muestra la comparación de las cargas críticas de las multicapa y de las películas Cu – Al, y la Figura 3.4.17 (b) muestra la comparación multicapa y Cu – Al – N. De estos se puede observar que, a excepción de la multicapa 2%, todas las multicapas presentan un mejor comportamiento adherente que los otros tipos de películas, medido en relación a las mayores cargas críticas en las que se inician las distintas fallas. Es importante notar que la única película delgada que presenta una falla inicial a una carga crítica significativamente mayor es la “multicapa 10%”, y por su comportamiento se puede decir que es la más estable de todas las muestras, a pesar de que no es la de mayor carga crítica final.

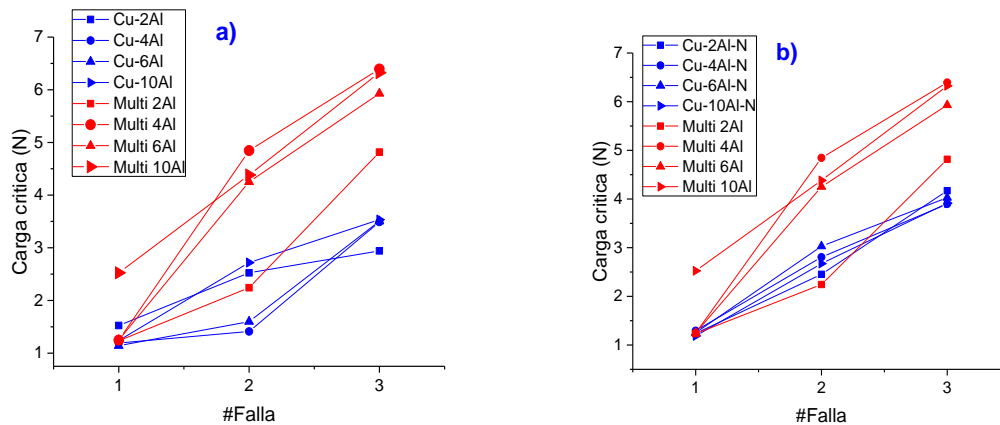


Figura 3.4.17. Comparación de las cargas críticas de las multicapas respecto a a) las películas tipo Cu - Al y b) las películas tipo Cu - Al - N.

3.4.2.2 NANOIDENTACIÓN

Los resultados de dureza se muestran gráficamente en la Figura 3.4.18 y se tabulan en la Tabla 3.4.11. Nuevamente, como referencia se tienen los valores del sustrato y de la película de Cu_3N . Se observa que la variación de la dureza entre muestras es baja. La dispersión o error de los resultados, puede deberse a las varias fases que componen la película delgada, ya que en los resultados de composición se observaron los compuestos Cu_3Al , Cu_3N y AlN , además del cobre metálico, es decir, sin alea. Algo similar se obtuvo para las muestras tipo Cu – Al – N (sección 4.3.2.2).

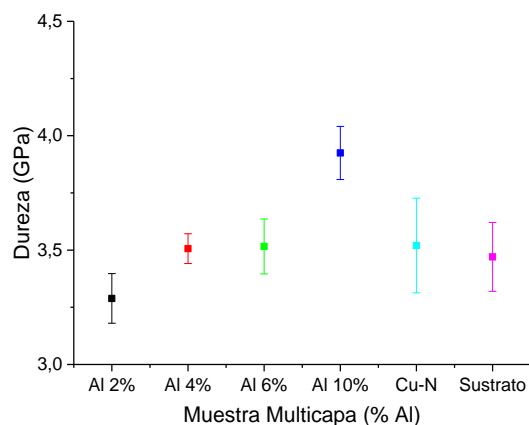


Figura 3.4.18. Dureza para cada una de las multicapas obtenida por nanoindentación.

Las muestras con la mayor dureza son las depositadas a 26 W (multicapa 10 %), las cuales tienen valores mayores que las referencias. Por otro lado, las multicapas 2% son las de menor dureza, lo cual puede deberse a la menor cantidad de AlN en esta. Como se mencionó, la dureza reportada de las películas delgadas de cobre está en el rango de 1 GPa a 3,5 GPa [33] [18]. Por lo tanto, la dureza de las multicapas se encuentra en el límite superior de dureza de las películas delgadas de cobre, siendo las multicapas 10% las únicas con valores por encima de este rango. De modo que, solo a una potencia de 26W se da una mejora en la dureza respecto al sustrato, al Cu_3N y a los valores reportados en la literatura para el cobre. El endurecimiento de un material por el refinamiento de los granos, es decir, el cumplimiento de la relación de Hall – Petch, ocurre hasta un valor crítico del tamaño de grano, por debajo del cual hay una fuerte caída en la dureza del material. Esto simplemente implica que para esos tamaños, los límites de grano ya no son lo suficientemente eficientes para bloquear el apilamiento y movimiento de las dislocaciones. Del análisis por microscopía electrónica se observó que para las multicapas este tamaño está en el rango de 7 nm – 10 nm, que se encuentra por debajo del valor crítico (≈ 20 nm). Por lo tanto, la relativamente baja dureza, o el no mejoramiento de esta, puede deberse al fuerte refinamiento del tamaño de grano generado por el aluminio, por el nitrógeno y por el crecimiento en forma de multicapa. Sin embargo, es importante notar que se conserva la tendencia observada en los otros tipos de películas: hay una tendencia creciente de la dureza con el incremento de la potencia, lo cual se relaciona con las proporciones de las fases presentes en los recubrimientos. En la sección 3.4.1.3 se observó que con el aumento de la potencia del blanco de aluminio se producía un cambio en la relación de fases, de modo que incrementaba, aunque ligeramente, la cantidad de nitruros presentes.

Tabla 3.4.11. Valores de dureza para cada una de las muestras depositadas en forma de multicapas.

Muestra	Dureza (Gpa)	Error (\pm)
Multicapa 2%	3,29	0,11
Multicapa 4%	3,51	0,07
Multicapa 6%	3,52	0,12
Multicapa 10%	3,92	0,12
Cu-N	3,52	0,21
Sustrato	3,47	0,15

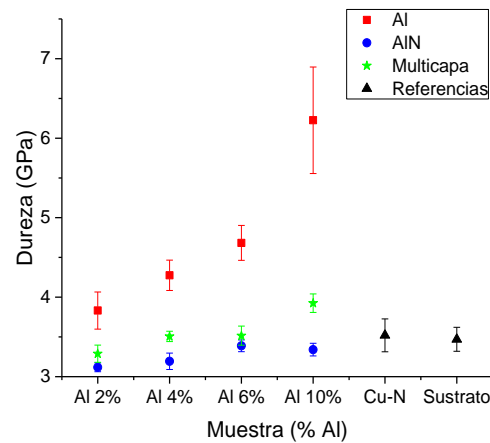


Figura 3.4.19. Comparación de las durezas de los distintos tipos de recubrimientos analizados en este trabajo. Al hace referencia a los tipo Cu - Al y AlN se refiere a los tipo Cu - Al - N.

La Figura 3.4.19 muestra gráficamente la comparación de las durezas de los diferentes tipos de películas delgadas depositadas y analizadas en el presente trabajo: Cu – Al, Cu – Al – N y las multicapas. Se observa que las muestras que presentan una mejor dureza son las que no contienen nitruros, lo cual, como ya se explicó, se debe a la tensión residual, nanoestructura y a la posible presencia de nano – maclas. Con la introducción de nitrógeno en la atmósfera de crecimiento el tamaño de grano disminuye, quedando por debajo del valor crítico del comportamiento Hall – Petch, lo que genera un “ablandamiento” de los recubrimientos. De todas las muestras, la película delgada de Cu – 10%Al fue la que presentó la mayor dureza, siendo casi el doble que la de los otros recubrimientos. Finalmente, las muestras tipo Cu – Al – N y multicapas tienen durezas muy cercanas o iguales. Sin embargo, las multicapas tienden a ser más duras, por lo que el depósito de forma interrumpida o en multicapas mejora ligeramente la dureza.

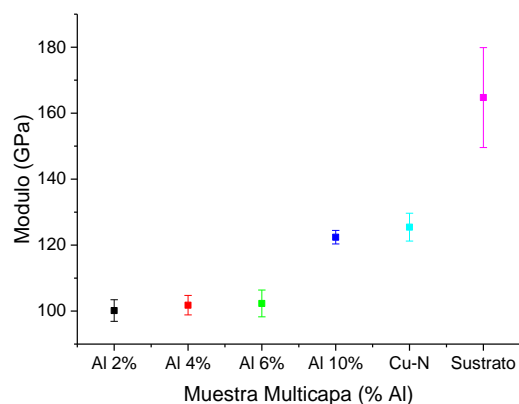


Figura 3.4.20. Módulo de Young para las muestras depositadas de forma interrumpida (multicapas).

La Figura 3.4.20 muestra los resultados del módulo de Young para las multicapas, que se tabulan en la Tabla 3.4.12. Se observa que no hay una variación significativa de esta propiedad, manteniéndose constante para las tres primeras potencias de la fuente DC pulsada, y menor que el de las referencias. De modo que el cambio más fuerte se tiene a una potencia de 26 W, en la que se iguala el módulo del recubrimiento Cu – N. Como se mencionó anteriormente, el módulo de Young es la propiedad menos dependiente de la microestructura y morfología de un recubrimiento, pero tiene una fuerte dependencia con la composición química: altas energía de enlaces, longitudes de enlace cortas y un alto grado de covalencia se asocian a altos módulos [112] [124]. Por otro lado, el microagrietado de las fronteras de grano en un material nanocristalino puede generar una reducción en el módulo de Young [36] [35] [33]. Por lo que es posible que esa imperfección en los límites de grano produzca ese menor valor, lo que es menos significativo para el caso de la multicapa 10%. El salto fuerte del módulo para una potencia de 26W, se relaciona con un mayor contenido de nitruros en la muestra.

Tabla 3.4.12. Módulo de young para las muestras en forma de multicapas.

Muestra	Módulo (Gpa)	Error (±)
Multicapa 2%	100,17	3,28
Multicapa 4%	101,80	2,95
Multicapa 6%	102,33	4,05
Multicapa 10%	122,40	2,05
Cu-N	125,45	4,23
Sustrato	164,73	15,14

Finalmente, en la Figura 3.4.21 se compara el módulo de Young de todos los tipos de películas analizadas: Cu – Al, Cu – Al – N y multicapas. Las muestras Cu – Al tienen un mayor módulo para contenidos de aluminio de 2% y 4%. A una potencia de 21 W (6%Al), el módulo de todas las películas delgadas es igual. A un 10% el mayor módulo es el de la multicapa, y el menor el de la muestra Cu – 10%Al – N. Nótese que todas las películas delgadas,

incluyendo la que mostró una mayor dureza, presentan un módulo de elasticidad menor o igual que el del sustrato. Esto es importante, ya que esto minimiza la tensión interfacial entre el recubrimiento y el sustrato cuando el sistema está bajo la acción de una carga, de este modo el recubrimiento se podría deformar junto con el sustrato sin agrietarse [124].

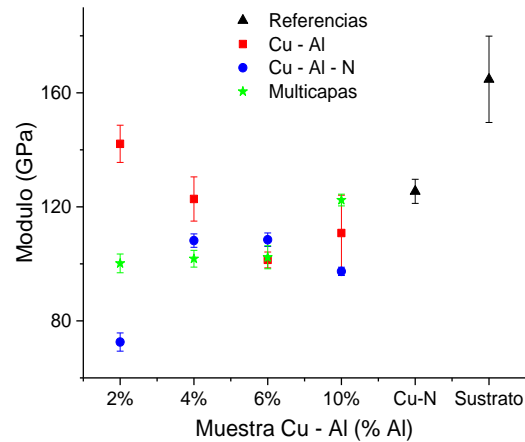


Figura 3.4.21. Comparación del módulo de Young de todos los tipos de películas delgadas depositadas en el presente trabajo.

3.4.2.3 DESGASTE (BALL ON DISC)

La Figura 3.4.22 muestra las gráficas del COF en función de la distancia, a las distintas velocidades de ensayo, para la multicapa 2%. A todas las velocidades se observa el fenómeno stick – slip. El incremento presentado en el coeficiente de fricción a 10 mm/s se debe a que el equipo está estableciendo la velocidad programada. Para el caso de 50 mm/s, este aumento puede deberse a un cambio en el mecanismo de desgaste.

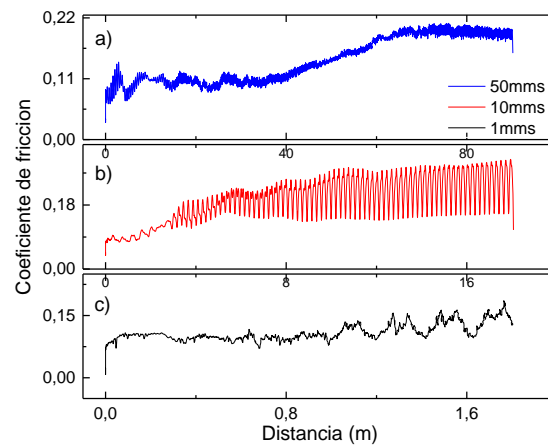


Figura 3.4.22. Coeficiente de fricción en función de la distancia para la muestra de multicapa de 2%.

Para las multicapas 4%, el comportamiento del coeficiente de fricción (Figura 3.4.23) es más estable en comparación a la muestra anterior, es decir, no se observan “escalones”. Esto puede estar relacionado con el hecho de que la muestra multicapa 2% tiene una menor adherencia (sección 3.4.2.1). La multicapa4% es la que presenta un mejor comportamiento de adherencia y, junto con la multicapa6%, son las que tienen mayor distancia entre fallas. A mayores velocidades el comportamiento es similar que para las otras muestras.

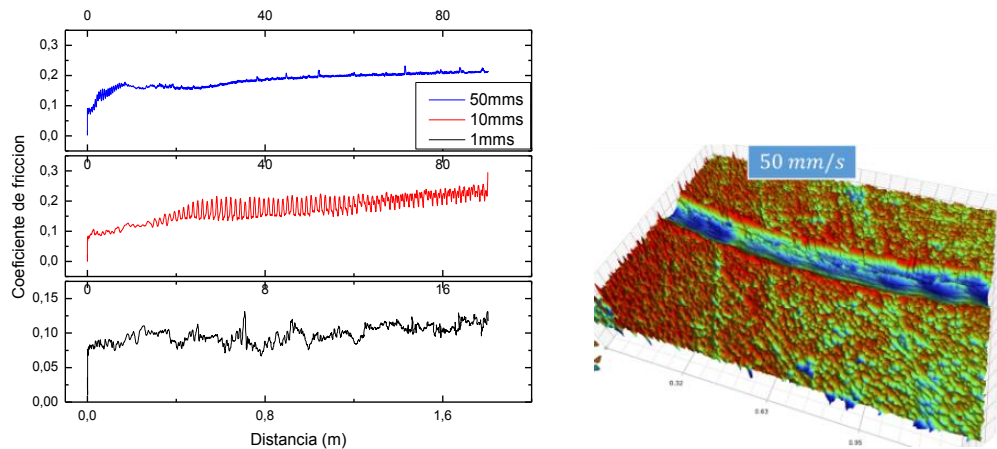


Figura 3.4.23. (Izquierda) Coeficiente de fricción en función de la distancia para la muestra Multicapa 4%, (Derecha) Imagen de la huella de desgaste a 50 mm/s.

En las Figura 3.4.24 y Figura 3.4.25 se comparan los coeficientes de fricción y la tasa de desgaste de las multicapas, respectivamente. Los valores de la tasa de desgaste se tabulan en la Tabla 3.4.13. Se observa que el coeficiente de fricción de las multicapas es mayor que el del sustrato, a cualquier velocidad de ensayo. A 1 mm/s y 10 mm/s, hay una tendencia decreciente del COF con el incremento del contenido de aluminio. Sin embargo, hay que tener en cuenta que según el error, la variación del coeficiente es baja, y estadísticamente tiende a mantenerse igual entre multicapas, a esas velocidades. A 50 mm/s el COF varía más fuertemente: el coeficiente es mayor a medida que se aumenta la potencia hasta 21 W (4% Al), y luego se mantiene básicamente constante. De este modo, se infiere que no hay una influencia fuerte de las condiciones de crecimiento de las multicapas sobre la fricción para velocidades menores a 50 mm/s. La Figura 3.4.24 muestra que hay un cambio en el comportamiento del COF con la velocidad de deslizamiento cuando la potencia de la fuente DC pulsada es mayor a 15 W. De modo que para la multicapa 2% la fricción es $COF_{10\text{ mm/s}} > COF_{50\text{ mm/s}} > COF_{1\text{ mm/s}}$, pero para las demás muestras el COF tiene una relación directa con la velocidad: a mayor velocidad, mayor fricción. Como se mencionó, este comportamiento se puede explicar con los mecanismos de desgaste y con las propiedades mecánicas de las multicapas.

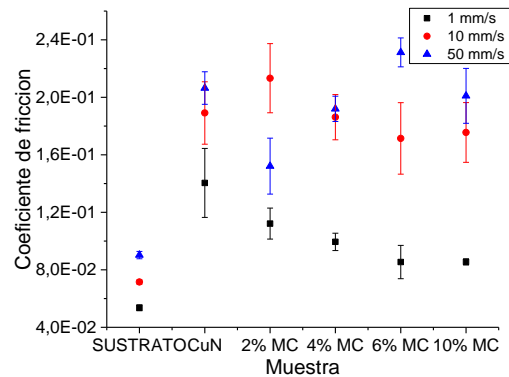


Figura 3.4.24. Coeficiente de fricción en función de la velocidad de deslizamiento de las multicapas.

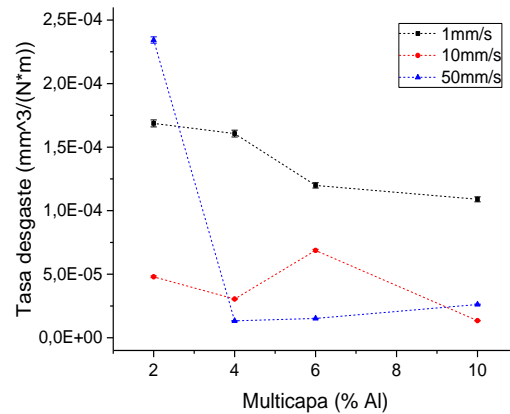


Figura 3.4.25. Tasa de desgaste, a las distintas velocidades de ensayo, de las multicapas.

La tasa de desgaste (Figura 3.4.25) es mayor a 1 mm/s para todas las muestras, excepto para la multicapa 2%Al, que tiene su máximo a 50 mm/s. Para esta multicapa, se observó la fatiga de contacto a esa velocidad. También se nota que las variaciones del desgaste a 1mm/s entre multicapas es relativamente baja, al igual que a 50 mm/s para 4%, 6% y 10 %. En general, en lo referente al desgaste se puede concluir que el mejor comportamiento lo presentan las muestras multicapa 6% y multicapa 10 %.

Para las multicapas, la menor dureza se presentó a una potencia de 15 W (multicapa 2%), y la mayor para la multicapa 10%. Pero la dureza de las muestras depositadas en condiciones de 4% Al y 6% Al son iguales entre sí. Por otro lado, el módulo se mantiene constante para las primeras tres potencias, y es mayor para la multicapa 10%. De este modo, la tendencia creciente de la dureza y del módulo de Young, contribuye al comportamiento decreciente del COF a 1 mm/s y 10 mm/s, y de la tasa de desgaste a todas las velocidades. Sin embargo, para el caso de la fricción a una velocidad de 50 mm/s la influencia de otros parámetros es mayor. Es importante tener en cuenta que los mecanismos de desgaste influyen fuertemente en el comportamiento tribológico de las muestras.

Tabla 3.4.13. Tasa de desgaste para las multicapas.

Muestra / Velocidad	Tasa de desgaste mm ³ /(N*m)					
	1 mm/s	Error (±)	10 mm/s	Error (±)	50 mm/s	Error (±)
Multicapa 2%	1,69E-04	2,75E-06	4,80E-05	6,52E-07	2,34E-04	2,50E-06
Multicapa 4%	1,61E-04	2,64E-06	3,04E-05	4,44E-07	1,33E-05	1,73E-07
Multicapa 6%	1,20E-04	2,10E-06	6,87E-05	8,89E-07	1,52E-05	1,94E-07
Multicapa 10%	1,09E-04	1,95E-06	1,34E-05	2,29E-07	2,62E-05	3,16E-07

Imágenes de la superficie de la Multicapa 2%, obtenidas por interferometría, luego del ensayo de ball on disk se muestran en la Figura 3.4.26. No se observó arado, ni zonas de desprendimiento de material, hasta los 50 mm/s. A esta velocidad el comportamiento del COF se explica por el desprendimiento, en ciertas zonas, de material. De este modo, se presentan residuos y rugosidades en el recorrido, y es la remoción de estos residuos, por el constante deslizamiento, lo que permite el contacto directo entre superficies.

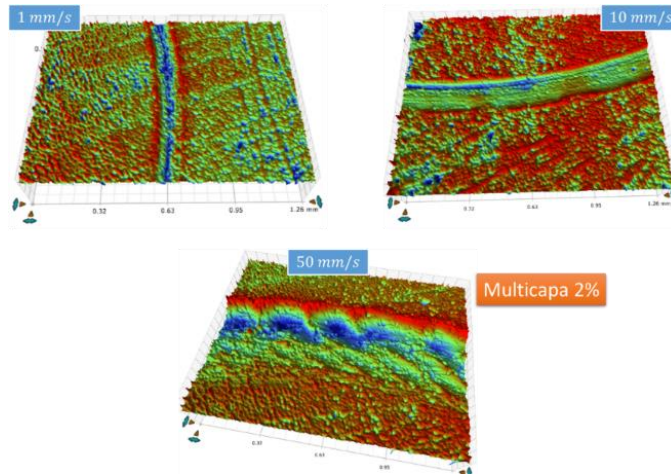


Figura 3.4.26. Huella del ensayo de desgaste en la multicapa 2% a diferentes velocidades.

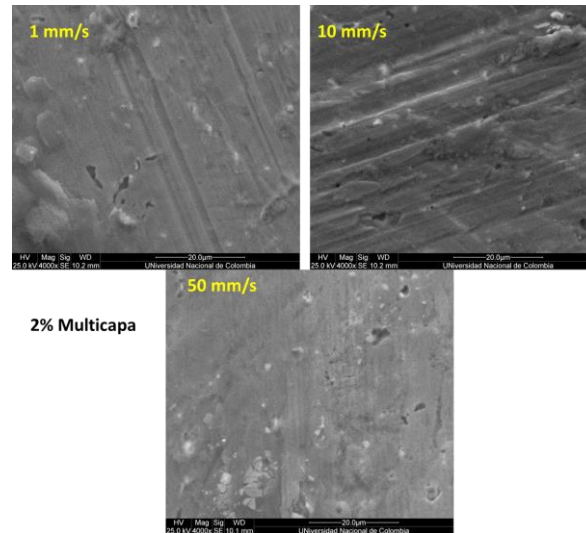


Figura 3.4.27. Micrografías SEM del trayecto de desgaste de la película "multicapa 2%" a las diferentes velocidades de ensayo.

La Figura 3.4.27 muestra micrografías del trayecto de desgaste a las diferentes velocidades, obtenidas por microscopía electrónica de barrido, para la multicapa 2%. En general, por el tipo de ensayo, el desgaste se puede clasificar como *desgaste por deslizamiento*. A 1 mm/s y 10 mm/s se observa el desgaste abrasivo como mecanismo en común, que se evidencia por los surcos sobre la superficie. A 1 mm/s, los fragmentos laminares presentes indican que el segundo mecanismo de desgaste es el adhesivo por delaminación. A 10 mm/s, el segundo mecanismo es por fatiga de contacto, evidenciado por zonas de ruptura y fragmentos. A 50 mm/s el mecanismo dominante es el desgaste por fatiga de contacto, y el adhesivo por elementos de transferencia. Como se mencionó en las secciones 4.2.2.3 y 4.3.2.3, la variación en los mecanismos de desgaste observados explica el comportamiento del coeficiente de fricción ($COF_{10\text{ mm/s}} > COF_{50\text{ mm/s}} > COF_{1\text{ mm/s}}$) y de la tasa de desgaste (Figura 3.4.24 y Figura 3.4.25). De modo que, la mayor tasa de desgaste, que se observa a 50 mm/s, se debe a que los mecanismos de fatiga de contacto y adhesivo, generan un fuerte desprendimiento del recubrimiento. A 10 mm/s se da el mayor coeficiente de fricción y la menor tasa de desgaste, que se debe a que el desprendimiento de material no es tan fuerte como en otros casos, pero se logra un contacto directo entre superficies. Esto implica que los residuos están siendo efectivamente removidos o desgastados.

La huella de desgaste a 50 mm/s para un 4% (Figura 3.4.23 (derecha)), muestra un desgaste más homogéneo, con pocas zonas de fuerte desprendimiento de material. Como se observa en las Figura 3.4.24 y Figura 3.4.25, para esta multicapa el comportamiento descendente del coeficiente de fricción es $COF_{10\text{ mm/s}} = COF_{50\text{ mm/s}} > COF_{1\text{ mm/s}}$. La mayor tasa de desgaste se dio a 1 mm/s y la menor a 50 mm/s. Como se analizó anteriormente, la mayor tasa de desgaste se obtiene junto con el menor coeficiente de fricción, lo implica que hay un mayor desprendimiento de material, pero no hay un contacto directo entre las superficies deslizantes.

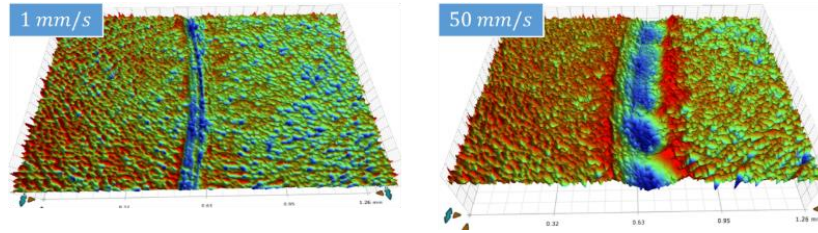


Figura 3.4.28. Recorrido de desgaste a velocidades 1mm/s y 50 mm/s, de la multicapa 6%.

La Figura 3.4.28 muestra imágenes de la huella de desgaste para la multicapa 6%, tomadas por interferometría. Se observa un menor arado, en comparación con las otras muestras. Se vuelve a observar una relación inversa entre la tasa de desgaste y el coeficiente de fricción ($COF_{10\text{ mm/s}} > COF_{50\text{ mm/s}} > COF_{1\text{ mm/s}}$).

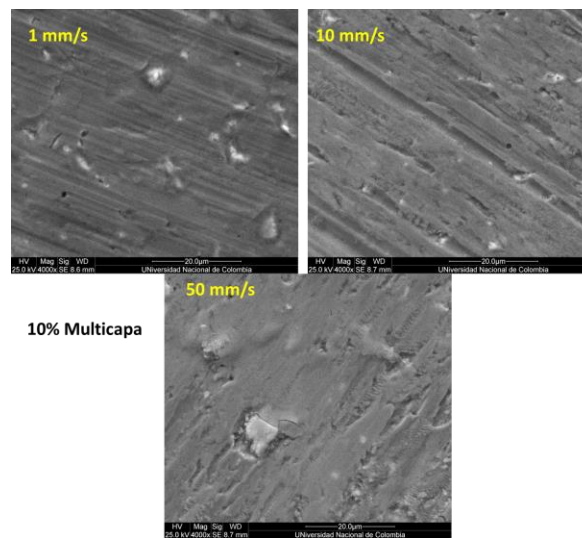


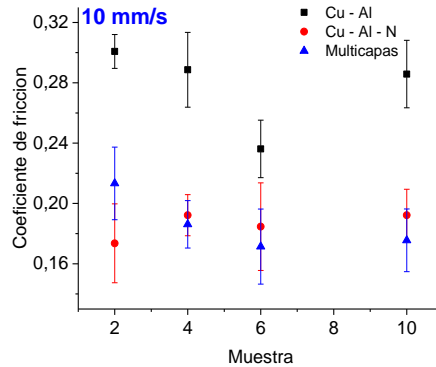
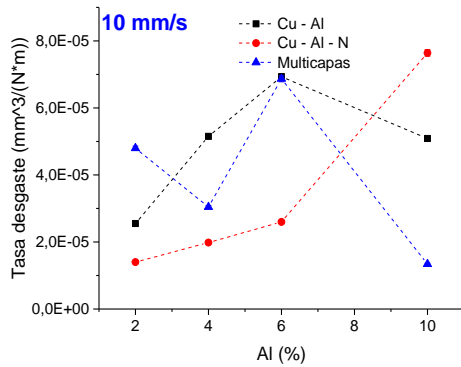
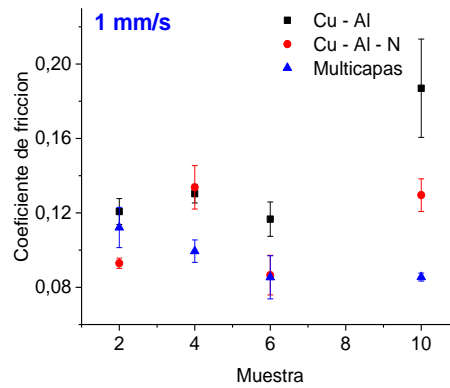
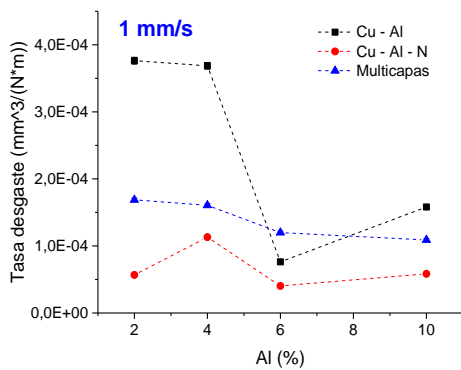
Figura 3.4.29. Micrografías del trayecto de desgaste para una muestra representativa de las etiquetadas como "multicapa 10%".

En las micrografías del trayecto de desgaste para la multicapa 10% (Figura 3.4.29), se nota que a 1 mm/s hay varias regiones de desprendimiento de material, por lo que además del arado se presenta mecanismo de fatiga de contacto. Para 10 mm/s se observan los mecanismo de arado y adhesivo por “elementos de transferencia”, y para 50 mm/s se tiene, nuevamente, el mecanismo de fatiga de contacto junto con el adhesivo. El COF y la tasa de desgaste tienen comportamientos inversos ($COF_{10\text{ mm/s}} \approx COF_{50\text{ mm/s}} > COF_{1\text{ mm/s}}$).

Finalmente, la Figura 3.4.30 muestra la comparación del COF y de la tasa de desgaste de los distintos tipos de películas delgadas analizadas en esta investigación. Se observa que, en general, la mayor tasa de desgaste y el mayor coeficiente lo muestran los recubrimientos Cu – Al. Por lo tanto, en lo referente a propiedades tribológicas, los mejores son los recubrimientos Cu – Al – N y multicapas. A 1 mm/s, la menor tasa de desgaste es la de los recubrimientos Cu – Al – N, aunque en algunos casos su fricción es mayor que el de las multicapas. Este comportamiento del desgaste, para las multicapas y películas Cu – Al – N, se mantiene para las primeras tres potencias en el blanco de aluminio, a 10 mm/s, pero los

coeficientes de fricción son iguales. Finalmente a 50 mm/s, se observa que para los porcentajes 4%, 6% y 10% las multicapas y los Cu – Al – N tienen una tasa de desgaste relativamente baja y cercana entre sí. Sin embargo, las multicapas tienden a mostrar una menor fricción.

En resumen, los recubrimientos Cu – Al presentan un mayor COF y una mayor tasa de desgaste que los otros tipos de películas delgadas. Las muestras Cu – Al – N tienen un menor desgaste que las multicapas, a excepción de las depositados a una potencia de 26W. Sin embargo, las multicapas a tienden a mostrar un menor coeficiente de fricción entre todos los tipos de películas.



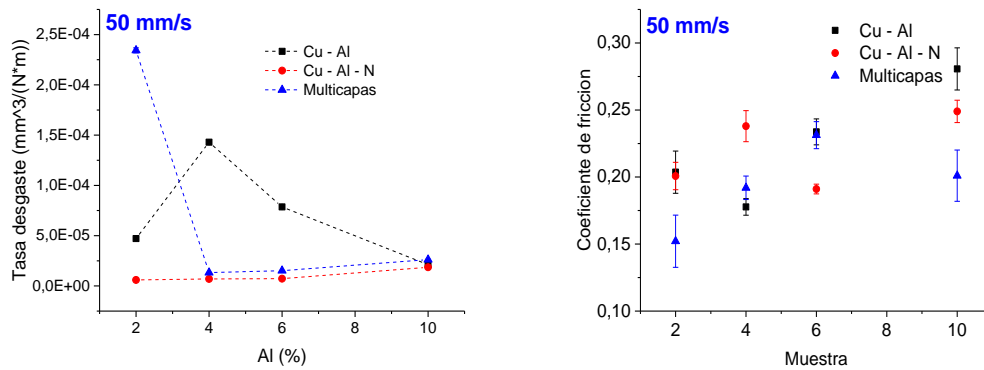


Figura 3.4.30. Comparación de la tasa de desgaste (izquierda) y el coeficiente de fricción (derecha) de todos los tipos de películas delgadas crecidas en este trabajo a las diferentes velocidades.

3.4.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Debido a que todas las multicapas mostraron gráficas voltaje – corriente similares, solo se muestra la correspondiente a la multicapa 10% (Figura 3.4.31). En esta se muestra que cuando el crecimiento se hace en forma de multicapas hay una ligera desviación del comportamiento ohmico. Esto se produce porque los electrones tienen otra fuente de dispersión: las interfaces entre capas. Sin embargo, haciendo un ajuste lineal se observa que tan solo un 0,04% de la variabilidad de los datos no se da por la relación lineal entre el voltaje y la corriente, incluso se obtienen coeficientes de correlación de 0,950 a 0,999, indicando que hay una fuerte relación lineal entre los datos observados.

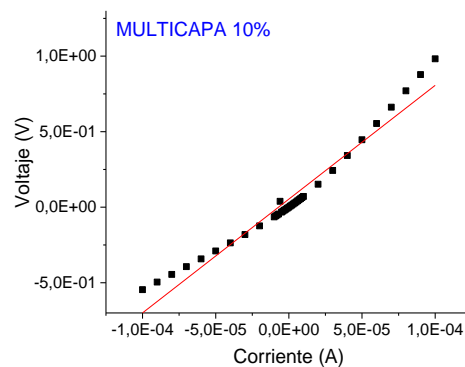


Figura 3.4.31. Gráfica voltaje en función de la corriente para la muestra depositada con el método de multicapa y una potencia de 26 W en la fuente DC pulsada.

Las resistividades de las multicapas, computadas desde la resistencia obtenida de las curvas de Voltajes vs Corriente y de realizar los cálculos correspondientes con los factores geométricos, se resumen en la Tabla 3.4.14 y se grafican en la Figura 3.4.32. Como se puede notar, todas las multicapas presentan resistividades que son mucho mayores que la del cobre a granel, e incluso que la película de Cu – N, a excepción de la multicapa 4%, cuya

resistividad es del mismo orden de magnitud que la de Cu – N. De este modo, se infiere que al realizar el depósito de las películas en forma de multicapas, estas presentan un comportamiento eléctrico tipo semiconductor, a excepción de la multicapa 4% que se encuentra dentro de la clasificación de conductor.

Tabla 3.4.14. Resistividades de las películas delgadas depositadas con el método multicapa.

Muestra	Resistividad (Ωm)	Error (\pm)
Multicapa 2%	1,15E-02	8,62E-04
Multicapa 4%	3,58E-05	9,72E-07
Multicapa 6%	4,66E-03	2,15E-04
Multicapa 10%	2,64E-03	1,45E-04
Cu - N	1,72E-05	3,56E-07
Cobre	1,70E-08	Literatura

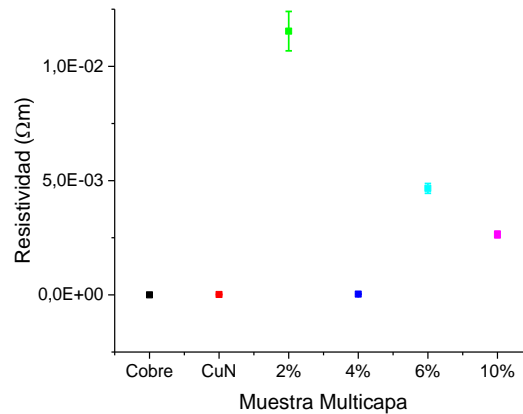


Figura 3.4.32. Comparación de las resistividades para las muestras en forma de multicapa.

Como se mencionó en la Sección 4.2.3 y Sección 4.3.3, la mayor resistividad eléctrica se debe a que en un material nanoestructurado y de un bajo espesor existen más fuentes de dispersión o trampas para los electrones, lo que reduce su movilidad. En este caso, se suma las interfases entre las capas. La disminución, de hasta dos órdenes de magnitud, de la resistividad de la multicapa 4% es un hecho que necesita estudios posteriores, pero por lo mencionado anteriormente y en otros trabajos [115] [114] se asume que esto puede explicarse por la mezcla de fases, ya que con esto se pueden formar caminos de conducción para los electrones a través de las fases conductoras presentes (teoría de la percolación). Por lo tanto, es posible que a una potencia de 18 W se tengan las condiciones necesarias para que se genere un camino de conducción metálico por la presencia del compuesto Cu_3Al , e incluso por átomos de Cu y/o Al en el centro de la celda unitaria del nitruro de cobre, de modo que la dispersión de los portadores de carga se minimice.

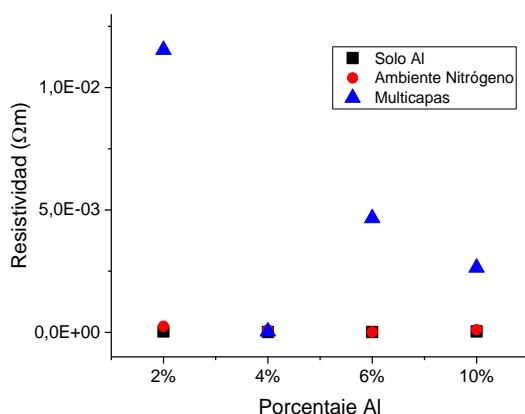


Figura 3.4.33. Comparación de las resistividades de todos los tipos de películas delgadas crecidas en el presente trabajo.

Finalmente, la Figura 3.4.33 muestra la comparación de las resistividades obtenidas para todos los tipos de recubrimientos trabajados en esta investigación. Recordemos que en las muestras Cu – Al y Cu – Al – N las películas depositadas a 18 W y 21 W fueron las que mostraron una mejor conductividad, siendo la de la muestra Cu – 6%Al – N igual que la de la muestra Cu – 6%Al, y las demás películas Cu – Al – N una resistividad un orden de magnitud mayor. Como se mencionó, en el caso de las multicapas hay una tendencia decreciente de esta propiedad con el incremento de la potencia de la fuente Al, con excepción de la multicapa 4% que iguala, en orden de magnitud, a las Cu – 4%Al y Cu – 4%Al – N. Resumiendo, se tiene que, en general: 1) hay una menor conductividad eléctrica para el caso de las multicapas, a excepción de la depositada a 4%, 2) tanto para el caso Cu – Al como el Cu – Al – N las mejores condiciones de crecimiento, en lo referente al comportamiento eléctrico, son las de 18 W y 21 W, 3) todas las muestras presentan relativamente bajas resistividades (del orden de 10^{-5} Ωm) cuando son depositadas en condiciones de 4%Al, 4) para todos los tipos de recubrimientos depositados hay una tendencia general de disminuir la resistividad con el incremento del porcentaje de aluminio, con las excepciones mencionadas en cada caso.

3.4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.4.4.1 TAFEL

Los resultados del ensayo de polarización potenciodinámica para las multicapas se muestra en la Figura 3.4.34. En estas se observa que en la zona anódica no se presenta el comportamiento característico de eventos de picaduras o corrosión localizada, que se observaron en los otros tipos de películas. Sin embargo, se percibe una tendencia pasivante caracterizada por la línea vertical al final de la parte anódica de la curva, pero esta aparece para potencias en el blanco de aluminio ≥ 21 W.

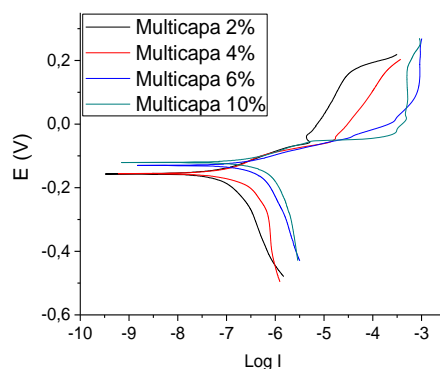


Figura 3.4.34. Curvas de polarización potenciodinámica de multicapas.

Las densidades de corrientes de corrosión se tabulan en la Tabla 3.4.15 y se muestran gráficamente en la Figura 3.4.35. Ha diferencia de las películas Cu – Al y Cu – Al – N, en las que la tendencia general de i_{corr} con el incremento de la potencia de la fuente DC pulsada es decreciente, en las multicapas el comportamiento es contrario: a mayor potencia, mayor densidad de corriente de corrosión. Más específicamente, la i_{corr} se mantiene constante entre 15W y 18 W, es decir, es igual en la multicapa 2% que en la multicapa 4%, pero a mayores potencias esta incrementa. Con referencia al sustrato de bronce fosforado, la densidad de corriente de corrosión de las multicapas es un orden de magnitud menor, excepto para la multicapa 10%, pero es igual a la del recubrimiento Cu – N.

Tabla 3.4.15. Densidades de corriente de corrosión para las muestras en forma de multicapas junto con los valores de las referencias.

Muestra	i_{media} (A/cm ²)	Error (±)
Bronce	2,53E-06	5,33E-07
CuN	3,34E-07	1,25E-07
Multicapa 2%	3,82E-07	2,86E-08
Multicapa 4%	2,47E-07	1,12E-07
Multicapa 6%	6,89E-07	6,80E-08
Multicapa 10%	1,35E-06	3,68E-08

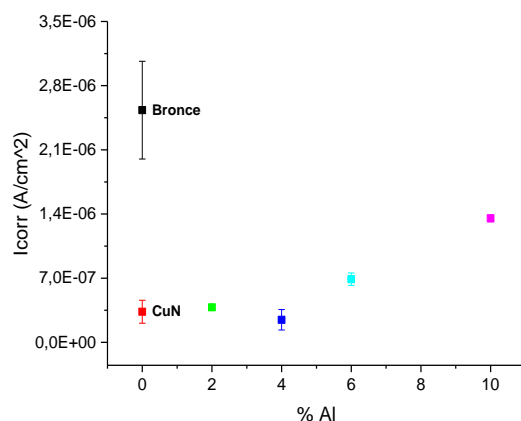


Figura 3.4.35. Gráfica comparativa de las densidades de corriente de corrosión de las diferentes multicapas y los materiales de referencia.

Al comparar la i_{corr} de todos los tipos de películas depositados: Cu – Al , Cu – Al – N y las multicapas (Figura 3.4.36), se observa que el mejor comportamiento potenciodinámico lo presentan las muestras en forma de multicapas. Sin embargo, todos los tipos de películas tienen una densidad de corriente de corrosión igual cuando son depositadas a una potencia de 26 W. Igualmente, las muestras Cu – 6%Al – N y multicapa 6% tienen igual i_{corr} .

En resumen, se observa que: 1) en general, el orden de ascendente de i_{corr} es: $Cu - Al > Cu - Al - N > multicapas$, 2) las multicapa 2% y multicapa 4% son las de menor tasa de corrosión, 3) para todos los tipos de películas hay condiciones de crecimiento con las que se puede obtener un mejor comportamiento que el sustrato, 4) todas las multicapas tienen una menor tasa de corrosión que el sustrato, 5) todos los tipos de películas depositadas a 26 W tiene igual i_{corr} .

La menor densidad de corriente de corrosión de las multicapas se explica por su morfología y composición. En otras palabras, al contener una capa de material sobre otra capa se reduce o dificulta el camino hacia el sustrato para la solución, evitando su interacción con este. Igualmente, el tamaño de nódulo o grano pequeño dificulta el paso del electrolito hasta el sustrato. Por otro lado, el aumento de la densidad de corriente de corrosión con el contenido de aluminio puede deberse a la disminución en la cantidad de AlN observada en el análisis XPS, ya que este es un compuesto con una buena resistencia a la corrosión.

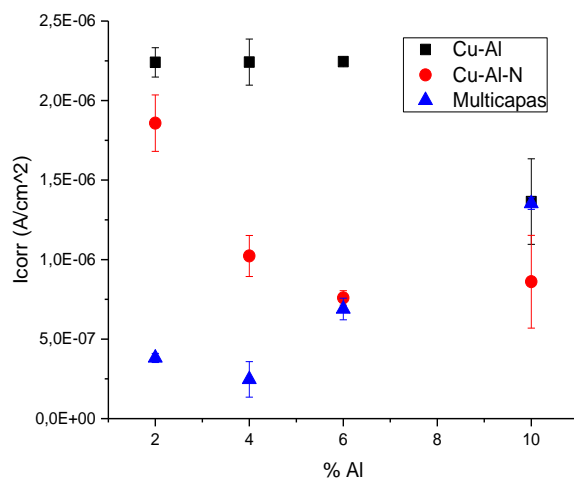


Figura 3.4.36. Comparación de las densidades de corriente de corrosión de todos los tipos de películas delgadas analizadas en la presente investigación.

El análisis de composición de los productos de corrosión se realizó por medio de XPS. Debido a que los resultados son similares entre sí, solo se muestran los de la multicapa 6% (Figura 3.4.37). En la señal Cu2p se observan los picos satélites característicos del óxido de cobre (Cu_2O), además de los correspondientes al producto de corrosión CuCl_2 . En la señal N1s se identifican las reflexiones de los nitruros de cobre y aluminio, indicando que estos persisten luego del proceso de corrosión. Al igual que en los otros tipos de películas, las señales de aluminio se vieron fuertemente disminuídas, y por lo tanto, apantalladas por la señal Cu3s. La Tabla 3.4.16 resume los resultados del análisis XPS para la multicapa 6%, de los cuales se concluye que los productos de corrosión son los mismos que los presentados en las muestras Cu – Al – N, las reacciones respectivas a estos productos son las mismas que las mostradas en la sección 4.3.4.1. La disolución preferencial del aluminio se evidencia al realizar el análisis cuantitativo mostrado en la Tabla 3.4.17, en la que se observa que los porcentajes atómicos de aluminio pasaron de estar en el rango de 4,2 – 4,9 %at. a 0,4 – 0,5 %at., aproximadamente.

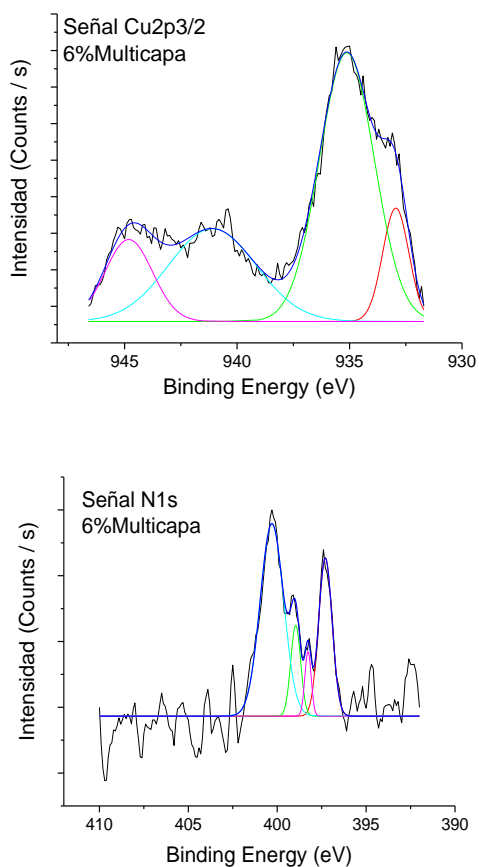


Figura 3.4.37. Señales XPS del cobre y del nitrógeno para la muestra multicapa 6%.

Tabla 3.4.16. Señales XPS con su respectiva asignación para la muestra multicapa 6%.

6%Multicapa			
Señal	Posición	Área	Asignación
Cu2p_{3/2}	932,9	890,81	Cu ₂ O y Cu
	935,1	4482,31	CuCl ₂ y CuO
	941,1	2470,74	CuO _{sat}
	944,8	1132,10	CuO _{sat}
N1s	397,3	45,62	AlN
	398,3	8,79	Cu ₃ N
	399,0	19,28	N - Al - O / N - O
	400,3	96,34	N ₂ fisorción
O1s	532,4	7990,53	CuO

Tabla 3.4.17. porcentajes atómicos obtenidos por XPS para las muestras en forma de multicapas.

Señal	4%Multicapa	6%Multicapa	10%Multicapa
	% Atómico		
Al2s	0,41	0,43	0,53
C1s	73,44	73,26	68,94
N1s	0,87	0,92	0,81
Cu2p	3,53	4,01	5,26
O1s	21,74	21,38	24,46

3.4.4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Los análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica de las multicapas se hicieron con la misma configuración de celda electroquímica de tres electrodos: trabajo, referencia y contraelectrodo. El objeto de estos es evaluar la estabilidad de estas películas con el tiempo de inmersión en el electrolito de 3,5% NaCl. Los tiempos de inmersión trabajados son: 2, 48, 72 y 168 horas.

Los resultados de la multicapa 2% se muestran en forma de diagramas de módulo (Figura 3.4.38 (a)), diagramas fase de Bode (Figura 3.4.38 (b)) y de diagramas de Nyquist (Figura 3.4.38 (c)). Se observa que hay un incremento constante del módulo de la impedancia con el tiempo de inmersión y un fuerte comportamiento difusivo, que se evidencia en el diagrama de módulo por la pendiente negativa a bajas frecuencias y en el diagrama de Nyquist por la “cola” al final de los semicírculos. Esto implica una impedancia tipo Warburg en el circuito equivalente. En todos los diagramas de fase de Bode se tiene una sola constante de tiempo, excepto para 168 horas, lo que indica que los procesos están acoplados hasta las 72 h. Al igual que en los otros tipos de películas, se sabe que hay por lo menos dos circuitos R – CPE, ya que cada uno de estos se asocia a una interfase en un sistema recubrimiento – sustrato. Pero, de los resultados de composición por XPS realizados sobre las superficies “limpias” (sección 4.4.1.4), se sabe que hay una capa de óxido sobre estas, lo que implica otro circuito R – CPE en el circuito equivalente.

En las películas delgadas Cu – Al y Cu – Al – N se observaron diferentes comportamientos electroquímicos a bajas frecuencias al variar el porcentaje de aluminio, de modo que para algunos casos dominan los comportamientos inductivos, asociados a cambios en el estado de la superficie, y en otros los difusivos. Por su parte, todas las multicapas presentaron conductas similares, por lo que no hay una variación con la potencia, y a bajas frecuencias dominan los procesos difusivos. Esto se evidencia al comparar los resultados de la multicapa 2% (Figura 3.4.38) con la multicapa 10% (Figura 3.4.39). Debido a esto, no se mostrarán los resultados EIS de todas las multicapas. En resumen, para las multicapas se observa que se tiene un constante incremento del módulo de la impedancia con el tiempo de inmersión, una sola constante de tiempo de 2 – 72 horas, dos constantes de tiempo a 168 horas, que implica el desacople de los procesos asociados, y un fuerte proceso difusivo a todos los tiempos. La aparición de dos constantes de tiempo puede deberse a que las reacciones por

las cuales se da la corrosión se vean afectadas, y por lo tanto desacopladas, por la formación y acumulación de productos de corrosión sobre la superficie donde estas se llevan a cabo.

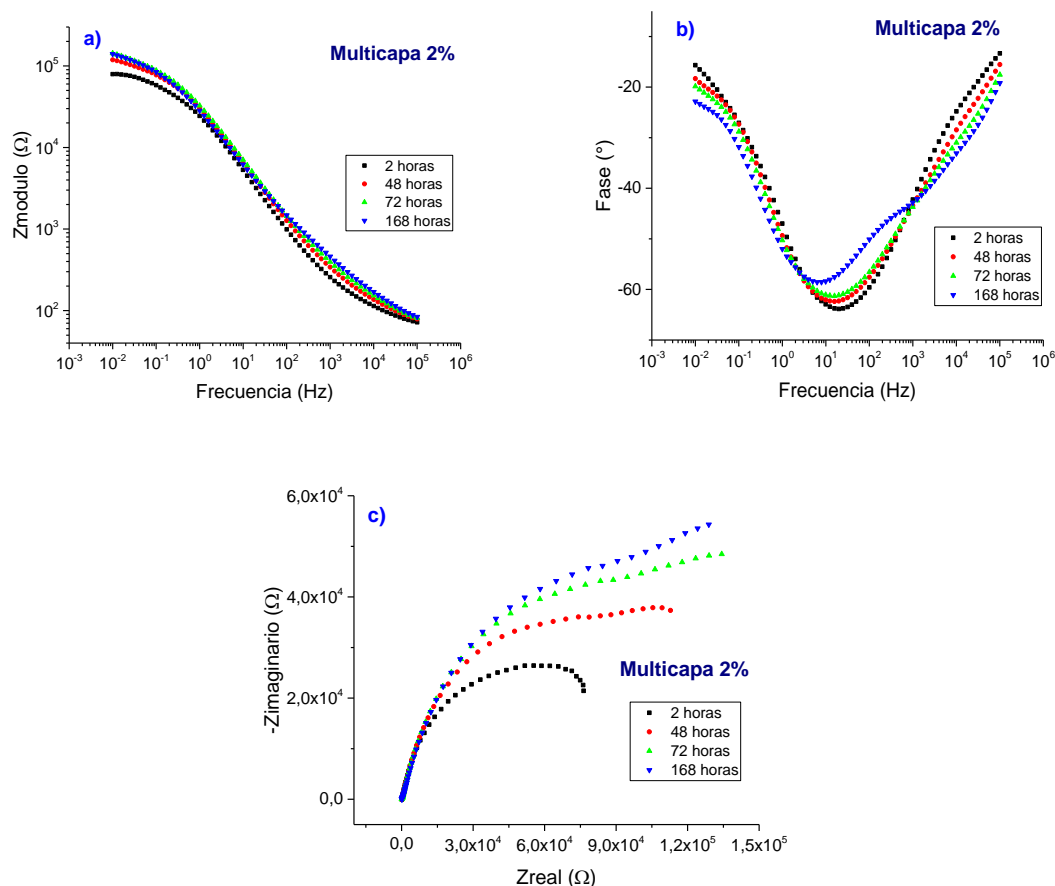


Figura 3.4.38. Resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica para multicapa 2% en forma de a) Diagramas módulo de Bode, b) Diagramas fase de Bode y c) diagrama de Nyquist.

Como se mencionó, a diferencia de las películas Cu – Al y Cu – Al – N, las multicapas no presentan un comportamiento inductivo a bajas frecuencias a ningún tiempo de inmersión, solo se tienen procesos difusivos, que se identifican por la “cola” al final de los diagrama de Nyquist. En otras palabras, en el presente caso no se dan esos cambios en las condiciones de la superficie que generan el componente inductivo.

A razón de lo expuesto, el circuito equivalente usado en la sección 4.3.4.2 para tiempos de inmersión mayores a 2 horas es el adecuado para modelar los resultados EIS de las multicapas, este muestra en la Figura 3.4.40. Este consiste en una resistencia que representa la del electrolito, de tres circuitos R – CPE que representan el comportamiento de las interfaces: electrolito – capa de óxido, de la película y la del sustrato, y una impedancia Warburg que describe los procesos difusivos.

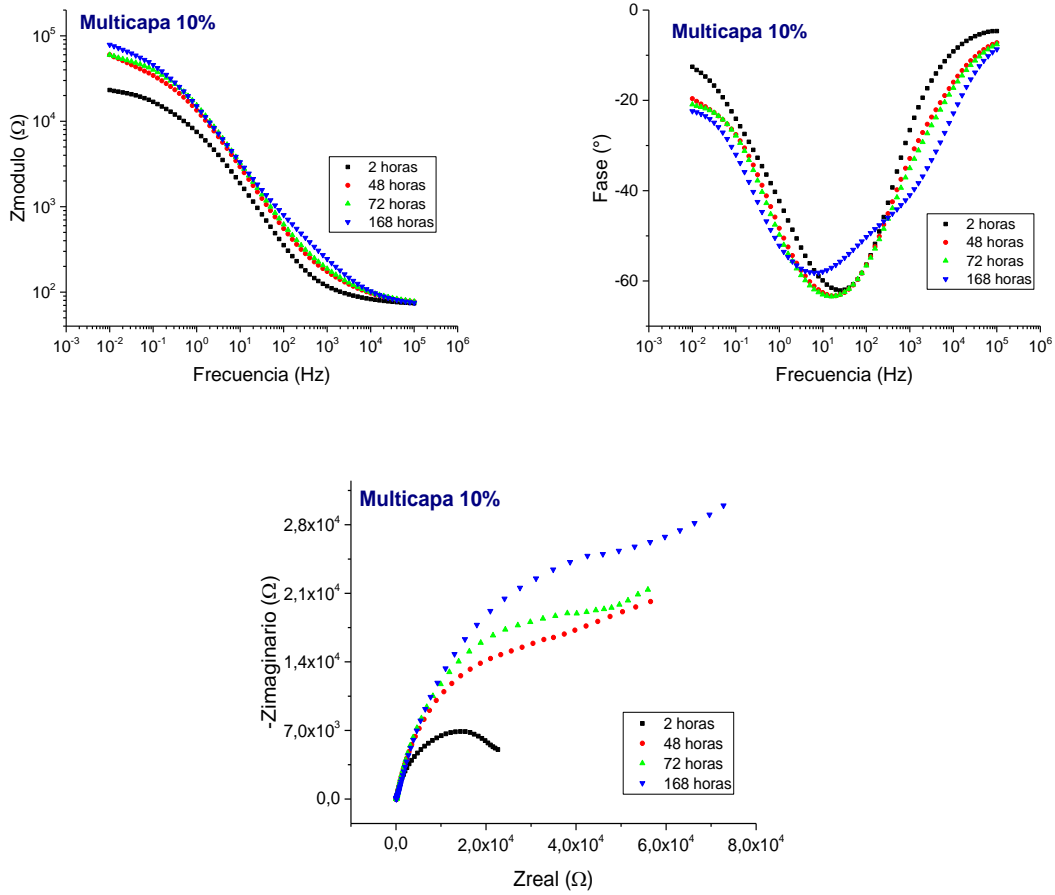


Figura 3.4.39. Resultados EIS para la multicapa 10% en forma de diagramas de módulo y fase de Bode (arriba) y diagramas de Nyquist (abajo).

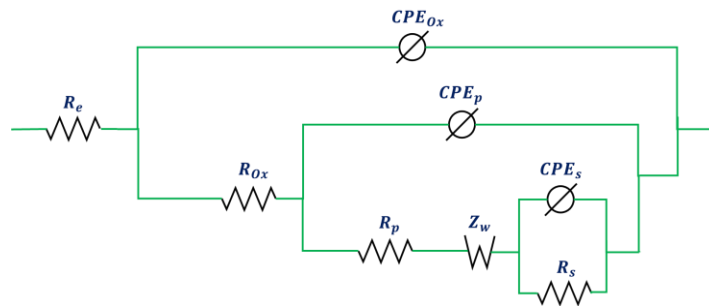


Figura 3.4.40. Circuito equivalente utilizado para modelar los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica para todas las multicapas a todos los tiempos de inmersión.

Finalmente, se analiza la variación, con el tiempo de inmersión, de la resistencia del poro, de la resistencia de transferencia de carga, o como se denominó en el circuito equivalente R_s (Resistencia sustrato), y de la resistencia a la polarización, que es la suma de todas las

resistencias del circuito, excepto la resistencia de la solución. Esto se muestra en la Figura 3.4.41. Se observa que el mejor comportamiento de la resistencia de poro, es decir, la resistencia al movimiento iónico a través de los defectos de la película, lo presentan las multicapas 2% y multicapa 4%. La variación de la resistencia de transferencia de carga, aunque depende del tiempo, solo es significativa para 168 horas, tiempo en el que se observan cambios fuertes en la resistencia de poro, lo que indica que los procesos resistivos son dominados principalmente por la de transferencia de carga. Por lo tanto, para el mayor tiempo el mejor valor es para la multicapa 2%, seguido de la multicapa 10%. Finalmente, la menor resistencia a la polarización, a todos los tiempos de inmersión, es la de la multicapa 6%, y la mayor la de multicapa 2%. En resumen, según estos resultados, el mejor comportamiento lo tienen la multicapa 2% y multicapa 4%.

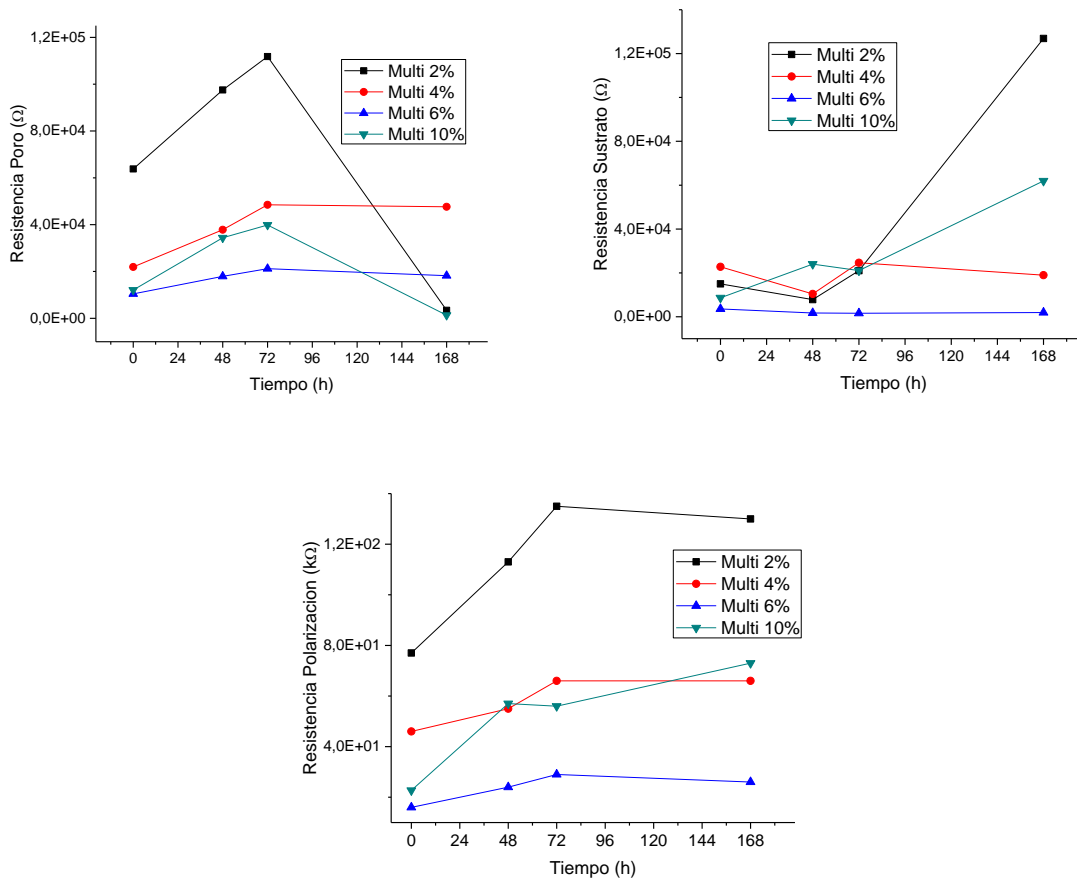


Figura 3.4.41. Variación de la resistencia de poro, de transferencia de carga y de polarización con el tiempo de inmersión.

La Figura 3.4.42 muestra la comparación de los valores de la resistencia de poro de todos los tipos de películas delgadas depositadas y estudiadas en este trabajo. Se observa que para potencias, en el blanco de aluminio, de 15 W y 18 W los valores más altos lo muestran las multicapas, a 21 W las películas Cu – Al – N, pero a 26 W no hay una variación fuerte entre recubrimientos, a todos los tiempos de inmersión. Igualmente, se concluye que las

películas tipo Cu – Al son las que tienen una menor resistencia al movimiento iónico a través de los poros o defectos de la película. El mejor comportamiento electroquímico de los recubrimientos con nitruros, ya sea en multicapa o en monocapa, se asocia tanto a su menor tamaño de grano como a la presencia de compuestos en estas con una buena resistencia a la corrosión como son los nitruros de cobre y aluminio.

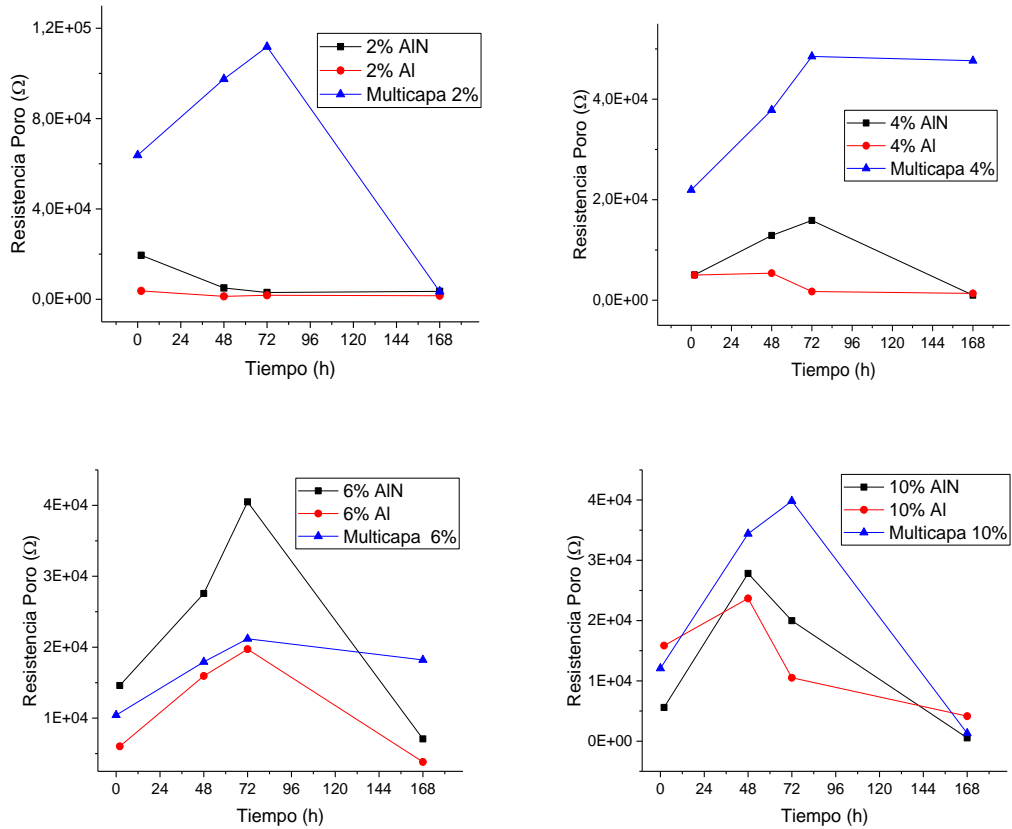


Figura 3.4.42. Comparación de las resistencias de poro de los diferentes tipos de películas analizadas en esta investigación.

4 CONCLUSIONES

1. Se depositaron exitosamente películas delgadas de Cu – Al, Cu – Al – N y multicapas Cu – Al – N por medio de cosputtering con magnetrón desbalanceado, variando la potencia de la fuente DC pulsada para obtener distintos porcentajes de aluminio y diferentes fases. Todas las películas delgadas mostraron una morfología nodular con un tamaño de nódulo que disminuye con el incremento de la potencia, con la presencia de nitrógeno en la atmósfera de crecimiento y con el uso del método tipo multicapa.
2. Las películas delgadas depositadas son policristalinas, con un tamaño de cristalito que disminuye con el incremento de la potencia, con la presencia de nitrógeno en la atmósfera de crecimiento y con el uso del método tipo multicapa. En consecuencia, las películas delgadas Cu – 10%Al, las películas Cu – Al – N depositadas a potencias mayores a 15 W y todas las multicapas son nanocristalinas con tamaños de cristalito menores a 10 nm.
3. La adherencia de los recubrimientos al sustrato de bronce fosforado mostró una mejora cuando el crecimiento se hace en un ambiente Ar – N₂ y con el método multicapa, de modo que las mayores cargas críticas las presentan las multicapas Cu – Al – N.
4. Se depositaron películas delgadas con durezas mayores que el bronce fosforado, de modo que el tipo de película con mayor dureza es el Cu – Al. Esto se atribuyó a mayores tensiones superficiales, al efecto de las fronteras de grano y a la posible presencia de nanomaclas. Los recubrimientos Cu – Al – N y multicapas mostraron durezas cercanas entre sí y a la del sustrato.
5. Se mejoró la resistencia al desgaste al utilizar una atmósfera Ar – N₂. De manera que la tasa de desgaste es mayor para los recubrimientos tipo Cu – Al y menor para los Cu – Al – N. Esto se explica con los mecanismos desgaste y con la adherencia del recubrimiento al sustrato.
6. En general, hay una tendencia a mejorar la conductividad a mayores potencias. Sin embargo, cuando hay una disminución significativa en el tamaño de grano y de cristalito la resistividad vuelve a aumentar, debido a una mayor dispersión de los electrones. Al poseer solo elementos y compuestos metálicos, las películas delgadas de Cu – Al fueron las de menor resistividad. La relativamente baja resistividad de algunas de las películas delgadas que contienen nitruros se puede deber a la formación de caminos de conducción metálica, como lo explica la teoría de la percolación. Igualmente, la presencia de aluminio en la celda unitaria del nitruro de cobre puede aumentar los portadores de carga en los recubrimientos.
7. Entre los tipos de películas las Cu – Al – N y multicapas son las de menor densidad de corriente de corrosión, siendo las multicapas depositadas a 15 W y 18 W las que tienen un menor I_{corr} entre todas las muestras. Los recubrimientos metálicos tipo Cu – Al mostraron una menor densidad de corriente de corrosión que el sustrato cuando se depositaron con una potencia de 26 W. Esto se debe a que las películas Cu – 10%Al son nanoestructuradas

con un tamaño de nódulo mucho menor, y a la mayor cantidad de Al_2O_3 superficial que funciona como capa de óxido protectora.

8. La caracterización electroquímica realizada por medio de EIS mostró que hay comportamientos característicos a bajas frecuencias, los cuales se asocian a procesos de difusión e inductivos. En general, en todos los recubrimientos se presentan procesos difusivos, pero cuando hay cambios fuertes en las condiciones superficiales, como procesos de corrosión localizada, el comportamiento inductivo es el dominante. El comportamiento electroquímico depende del tipo de recubrimiento y de la potencia Al. De este modo, a potencias de 15 W y 18 W las mejores muestras fueron las multicapas, a una potencia de 21 W es la tipo Cu – Al – N y, finalmente, para 26 W todos los tipos de películas presentaron comportamientos similares.

5 REFERENCIAS

- [1] H. W. Richardson, Handbook of copper compounds and Applications, CRC Press, 1997.
- [2] J.-M. Welter, Copper; Proceedings of the International Conference Copper '06 - Better Properties for Innovative Products, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [3] G. S. Brady, H. R. Clauser y J. A. Vaccari, Materials Handbook, McGraw - Hill.
- [4] R. Francis, The Corrosion of Copper and Its Alloys A Practical Guide for Engineers, NACE Internationa, 2010.
- [5] C. Powell y P. Webster, Copper Alloys for Marine Environments, Copper Development Association, 2012.
- [6] J. R. Davis, ASM Specialty Handbook. Copper and Copper Alloys, ASM International, 2001.
- [7] A. G. Massey, N. R. Thompson, B. F. G. Johnson y R. Davis, The Chemistry of COPPER, SILVER AND GOLD, PERGAMON PRESS , 1973.
- [8] D. Féron, Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2007.
- [9] B. Giroire, M. A. Ahmad, G. Aubert, L. Teule-Gay, D. Michau, J. Watkins, C. Aymonier y A. Poulon-Quintin, «A comparative study of copper thin films deposited using magnetron sputtering and supercritical fluid deposition techniques,» *Thin Solid Films*, vol. 643, pp. 53 - 59, 2017.
- [10] T.-C. Hu, Y.-T. Wang, F.-C. Hsu, P.-K. Sun y M.-T. Lin, «Cyclic creep and fatigue testing of nanocrystalline copper thin films,» *Surface & Coatings Technology*, n° 215, p. 393–399, 2013.
- [11] E. M. Pinto, A. S. Ramos, M. T. Vieira y C. M. Brett, «A corrosion study of nanocrystalline copper thin,» *Corrosion Science*, n° 52, p. 3891–3895, 2010.
- [12] P. Gordo, M. Duarte Naia, A. Ramos, M. Vieira y Z. Kajcsos, «Positron studies on nanocrystalline copper thin films doped with nitrogen,» de *ICPA15 – 15th International Conference on Positron Annihilation*, Kolkata, India, 2009.
- [13] Y.-S. Lee, S. Ha, J.-H. Park y S.-B. Lee, «Structure-dependent mechanical behavior of copper thin films,» *Materials Characterization*, n° 128, p. 68–74, 2017.
- [14] J. Schiøtz y K. W. Jacobsen, «A Maximum in the Strength of Nanocrystalline Copper,» *Science*, vol. 301, pp. 1357-1359, 2003.
- [15] S. Zhang, M. Sakane, T. Nagasawa y K. Kobayashi, «Mechanical Properties Of Copper Thin Films Used In Electronic Devices,» *Procedia Engineering*, vol. 10, pp. 1497 - 1502, 2011.
- [16] H. Ma, Y. Zou, A. S. Sologubenko y R. Spolenak, «Copper thin films by ion beam assisted deposition: Strong texture, superior thermal stability and enhanced hardness,» *Acta Materialia*, vol. 98, pp. 17 - 28, 2015.
- [17] M. Rashidian Vaziri y F. Hajiesmaeilbaigi, «Optical and structural properties of copper nanostructured thin films prepared by pulsed laser deposition,» *Optik*, n° 126, p. 1348–1351, 2015.

- [18] P. Zhang, J. Y. Zhang, G. L. J. Li, K. Wu, Y. Q. Wang y J. Sun, «Combined effect of texture and nanotwins on mechanical properties of the nanostructured Cu and Cu–Al films prepared by magnetron sputtering,» *Journal of Materials Science*, vol. 50, p. 1901–1907, (2015).
- [19] A. Cavaleiro y J. T. M. D. Hosson, *Nanostructured Coatings*, Springer, 2006.
- [20] O. ANDEROGLU, *NANOSCALE GROWTH TWINS IN SPUTTERED COPPER FILMS*, Texas A&M University, Thesis PhD, 2010.
- [21] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, 1992.
- [22] S. Ponmudi, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, C. Gopalakrishnan y K. Jeyadheepan, «Facile fabrication of spinel structured n-type CuAl₂O₄ thin film with nanograss like morphology by sputtering technique,» *Applied Surface Science*, n° 483, p. 601–615, 2019.
- [23] K. Yang, S. W. P. Hu, L. Ren, M. Yang, W. Zhou, F. Yu, Y. Wang, M. Meng, G. Wang y S. Li, «Room-temperature ferromagnetic CuO thin film grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy,» *Materials Letters*, n° 166, p. 23–25, 2016.
- [24] A. Amri, K. Hasan, H. Taha, M. M. Rahman, S. Herman, Andrizar, E. Awaltanova, I. wantono, H. Kabir, C.-Y. Yin, K. Ibrahim, S. Bahri, N. Frimayanti, M. A. Hossain y Z.-T. Jiang, «Surface structural features and optical analysis of nanostructured Cu-oxide thin film coatings coated via the sol-gel dip coating method,» *Ceramics International*, vol. 45, p. 12888–12894, 2019.
- [25] M. Crivello, C. Pérez, E. Herrero, G. Ghione, S. Casuscelli y E. Rodríguez-Castellón, «Characterization of Al–Cu and Al–Cu–Mg mixed oxides and their catalytic activity in dehydrogenation of 2-octanol,» *Catalysis Today*, p. 107–108, 2005.
- [26] A. Pashusky, «XPS and AES studies of Cu-Al(100) alloy surfaces,» *Vacuum*, vol. 44, n° 10, pp. 997 - 999, 1993.
- [27] Y. Liu, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, G. E. Thompson, P. Skeldon y M. R. Alexander, «Chemical environment of copper at the surface of a CuAl₂ model alloy: XPS, MEIS and TEM analyses,» *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, vol. 36, p. 339–346, 2004.
- [28] C. Cascio, «sciencing,» Leaf Group Media, 2020. [En línea]. Available: <https://sciencing.com/effects-oxidation-copper-8613905.html>. [Último acceso: 2020].
- [29] E. Cano, M. F. López, J. Simancas y J. M. Bastidas, «X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study on the Chemical Composition of Copper Tarnish Products Formed at Low Humidities,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, pp. E26-E30, 2001.
- [30] J. Tao, *Surface composition and corrosion behavior of an Al-Cu alloy*, Paris: Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [31] D. Knorr y D. Tracy, «A review of microstructure in vapor deposited copper thin films,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 41, pp. 206 - 216, 1995.

- [32] F. Al-Kharafi y W. Badawy, «Inhibition of Corrosion of Al 6061, Aluminum, and an Aluminum-Copper Alloy in Chloride-Free Aqueous Media: Part 2 — Behavior in Basic Solutions,» *CORROSION*, vol. 54, n° 5, pp. 377 - 385, 1998.
- [33] T. F. S. Inc., «Thermo Scientific XPS,» 2020. [En línea]. Available: <https://xpssimplified.com/elements/copper.php>. [Último acceso: 02 2020].
- [34] ASTM international, «Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing,» United States, 2015.
- [35] J. Schiøtz, F. D. D. Tolla y K. W. Jacobsen, «Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes,» *Nature*, vol. 391, p. 561–563, 1998.
- [36] D. Read, Y. Cheng y R. Geiss, «Morphology, microstructure, and mechanical properties of a copper electrodeposit,» *Microelectronic Engineering*, vol. 75, pp. 63 - 70, 2004.
- [37] H. HUANG y F. SPAEPEN, «TENSILE TESTING OF FREE-STANDING Cu, Ag AND Al THIN FILMS AND Ag/Cu MULTILAYERS,» *Acta Materialia*, vol. 48, p. 3261–3269, 2000.
- [38] S. Zhang, *Nanostructured Thin Films and Coatings*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2010.
- [39] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman y H. Polakova, «Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings,» *Surface and Coatings Technology*, n° 154, p. 304–313, 2002.
- [40] P. L. Menezes, S. P. Ingole, M. Nosonovsky, S. V. Kailas y M. R. Lovell, *Tribology for Scientists and Engineers. From Basics to Advanced Concepts*, Springer, 2013.
- [41] B. Bhushan, *MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK Volume One Principles of Tribology.*, CRC Press LLC, 2001.
- [42] D. H. Mesa Grajales, O. F. Higuera Cobos y E. A. Ariza Echeverri, *Fundamentos de Tribología*, Editorial UTP, 2017.
- [43] M. Winnicki, A. Małachowska, A. Baszczuk, M. Rutkowska-Gorczyca, D. Kukla, M. Lachowicz y A. Ambroziak, «Corrosion protection and electrical conductivity of copper coatings deposited by low-pressure cold spraying,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 318, pp. 90 - 98, 2017.
- [44] M. Afifeh, S. J. Hosseinipour y R. Jamaati, «Nanostructured copper matrix composite with extraordinary strength and high electrical conductivity produced by asymmetric cryorolling,» *Materials Science & Engineering A*, vol. 763, p. 138146, 2019.
- [45] K. MECH, R. KOWALIK y P. ŻABIŃSKI, «Cu THIN FILMS DEPOSITED BY DC MAGNETRON SPUTTERING FOR CONTACT SURFACES ON ELECTRONIC COMPONENTS,» *Archives of metallurgy and materials*, vol. 56, n° 4, pp. 903 - 908, 2011.
- [46] S. Mukherjee, L. Joshi y P. Barhai, «A comparative study of nanocrystalline Cu film deposited using anodic vacuum arc and dc magnetron sputtering,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, p. 4582–4595, 2011.

- [47] K.-Y. Chan, T.-Y. Tou y B.-S. Teo, «Effects of substrate temperature on electrical and structural properties of copper thin films,» *Microelectronics Journal*, vol. 37, pp. 930 - 937, 2006.
- [48] N.-I. Cho y D. I. Park, «Microstructures of copper thin films prepared by chemical vapor deposition,» *Thin Solid Films*, pp. 465 - 469, 1997.
- [49] N.-I. Cho, H. G. Nam, Y. Choi y J.-S. Yang, «Chemical vapor deposition of copper thin films for multi-level interconnections,» *Microelectronic Engineering*, vol. 66, pp. 415 - 421, 2003.
- [50] Y. Gotoh, H. Yoshii, T. Amioka, K. Kameyama, H. Tsuji y J. Ishikawa, «Structures and properties of copper thin films prepared by ion beam assisted deposition,» *ThinSolidFilms*, vol. 288, pp. 300 - 308, 1996.
- [51] J. Shi, S. Lau, Z. Sun, X. Shi, B. Tay y H. Tan, «Structural and electrical properties of copper thin films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 138, pp. 250 - 255, 2001.
- [52] S. Singh, H. Singh, S. Chaudhary y R. Kumar Buddu, «Effect of substrate surface roughness on properties of cold-sprayed copper coatings on SS316L steel,» *Surface & Coatings Technology*, n° 389, 2020.
- [53] S. Aksöz, Y. Ocak, N. Maraslı, E. Çadirli, H. Kaya y U. Büyük, «Dependency of the thermal and electrical conductivity on the temperature and composition of Cu in the Al based Al-Cu alloys,» *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 34, p. 1507-1516, 2010.
- [54] S. Yin, W. Zhu, Y. Deng, Y. Peng, S. Shen y Y. Tu, «Enhanced electrical conductivity and reliability for flexible copper thin-film electrode by introducing aluminum buffer layer,» *Materials and Design*, vol. 116, pp. 524 - 530, 2017.
- [55] G. Choi, H. S. Kim, K. Lee, S. H. Park, J. Cha, I. Chung y W. B. Lee, «Study on thermal conductivity and electrical resistivity of Al-Cu alloys obtained by Boltzmann transport equation and first-principles simulation: Semi-empirical approach,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 727, pp. 1237 - 1242, 2017.
- [56] J. ZHANG, B.-h. WANG, G.-h. CHEN, R.-m. WANG, C.-h. MIAO, Z.-x. ZHENG y W.-m. TANG, «Formation and growth of Cu-Al IMCs and their effect on electrical property of electroplated Cu/Al laminar composites,» *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 26, p. 3283-3291, 2016.
- [57] C. Lia, Y. Xie, D. Zhou, W. Zeng, J. Wang, J. Liang y D. Zhang, «A novel way for fabricating ultrafine grained Cu-4.5 vol% Al₂O₃ composite with high strength and electrical conductivity,» *Materials Characterization*, vol. 155, 2019.
- [58] J. M. Albella Martín, Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [59] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [60] K. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, 1969.
- [61] P. R. Roberge, Corrosion Engineering Principles and Practice, McGraw-Hill, 2008.
- [62] T. Chang, G. Herting, S. Goidanich, J. S. Amaya, M. Arenas, N. L. Bozec, C. L. Y. Jin y I. O. Wallinder, «The role of Sn on the long-term atmospheric corrosion of

- binary Cu-Sn bronze alloys in architecture,» *Corrosion Science*, vol. 149, p. 54–67, 2019.
- [63] H. N. Krogstad y R. Johnsen, «Corrosion properties of nickel-aluminium bronze in natural seawater—Effect of galvanic coupling to UNS S31603,» *Corrosion Science*, vol. 121, p. 43–56, 2017.
- [64] D. Wang, D. Yang, D. Zhang, K. Li, L. Gao y T. Lin, «Electrochemical and DFT studies of quinoline derivatives on corrosion inhibition of AA5052 aluminium alloy in NaCl solution,» *Applied Surface Science*, vol. 357, p. 2176–2183, 2015.
- [65] Z. Zhang, F. Liu, E.-H. Han y L. Xu, «Mechanical and corrosion properties in 3.5% NaCl solution of cold sprayed Al-based coatings,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 385, 2020.
- [66] Y. Zhang, X. Yuan, H. Huang, X. Zuo y Y. Cheng, «Influence of chloride ion concentration and temperature on the corrosion of CuAl composite plates in salt fog,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 821, p. 153249, 2020.
- [67] C.-P. Liu, S.-J. Chang, Y.-F. Liu y J. Su, «Corrosion-induced degradation and its mechanism study of Cu-Al interface for Cu-wire bonding under HAST conditions,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 825, p. 154046, 2020.
- [68] N. V. Dale, M. D. Mann, H. Salehfar, A. M. Dhirde y T. Han, «ac Impedance Study of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Under Various Loading Conditions,» *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 7, 2010.
- [69] J. Zhang, J. Wu y H. Zhang, *PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis*, Elsevier, 2013.
- [70] D. Bessarabov, H. Wang, H. Li y N. Zhao, *PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*, CRC Press, 2015.
- [71] G. W. WALTER, «A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals,» *Corrosion Science*, vol. 26, nº 9, pp. 681–703, 1986.
- [72] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland y A. Matthews, «An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling,» *Corrosion Science*, vol. 45, p. 1243–1256, 2003.
- [73] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland y A. Matthews, «An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour,» *Corrosion Science*, vol. 45, p. 1257–1273, 2003.
- [74] M. E. ORAZEM y B. TRIBOLLET, *ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY*, JOHN WILEY & SONS, INC., 2008.
- [75] A. J. Bard, G. Inzelt y F. Scholz, *Electrochemical Dictionary*, Springer, 2008.
- [76] E. Barsoukov y J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [77] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith y R. G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion science and Engineering*, Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [78] R. Padash, G. S. Sajadi, A. H. Jafari, E. Jamalizadeh y A. S. Rad, «Corrosion control of aluminum in the solutions of NaCl, HCl and NaOH using 2,6-

- dimethylpyridine inhibitor: Experimental and DFT insights,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 244, p. 122681, 2020.
- [79] X. Liao, F. Cao, L. Zheng, W. Liu, A. Chen, J. Zhang y C. Cao, «Corrosion behaviour of copper under chloride-containing thin electrolyte layer,» *Corrosion Science*, vol. 53, p. 3289–3298, 2011.
- [80] A. E. Bolzán y L. M. Gassa, «Comparative EIS study of the adsorption and electro-oxidation of thiourea and tetramethylthiourea on gold electrodes,» *Journal of Applied Electrochemistry*, 2014.
- [81] H. Brandstätter, I. Hanzu y M. Wilkening, «Myth and Reality about the Origin of Inductive Loops in Impedance Spectra of Lithium-Ion Electrodes — A Critical Experimental Approach,» *Electrochimica Acta*, n° 207, pp. 218 - 223, 2016.
- [82] D. Prabhu y P. Rao, «Corrosion behaviour of 6063 aluminium alloy in acidic and in alkaline media,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, p. S2234–S2244, 2017.
- [83] A. M. Dhirde, N. V. Dale, H. Salehfar, M. D. Mann y T.-H. Han, «Equivalent Electric Circuit Modeling and Performance Analysis of a PEM Fuel Cell Stack Using Impedance Spectroscopy,» *IEEE TRANSACTIONS ON ENERGY CONVERSION*, vol. 25, n° 3, 2010.
- [84] I. Pivac, B. Simi y F. Barbir, «Experimental diagnostics and modeling of inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 365, pp. 240 - 248, 2017.
- [85] I. Pivac y F. Barbir, «Inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells - A review,» *Journal of Power Sources*, vol. 326, pp. 112 - 119, 2016.
- [86] D. Klotz, «Negative capacitance or inductive loop? – A general assessment of a common low frequency impedance feature,» *Electrochemistry Communications*, vol. 98, pp. 58 - 62, 2019.
- [87] S. Taibl, G. Fafilek y J. Fleig, «Impedance spectra of Fe-doped SrTiO₃ thin films upon bias voltage: inductive loops as a trace of ion motion,» *Nanoscale*, vol. 8, p. 13954–13966, 2016.
- [88] Y. HOSHI, Y. ITO, T. KATO, I. SHITANDA y M. ITAGAKI, «Interpretation of Negative Resistance Observed in Electrochemical Impedance during Copper Electrodeposition Containing Thiourea,» vol. 83, pp. 142 - 149, 2015.
- [89] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, Á. Pitarch y H. J. Bolink, «Negative capacitance caused by electron injection through interfacial states in organic light-emitting diodes,» *Chemical Physics Letters*, vol. 422, p. 184–191, 2006.
- [90] J. Gregori, J. J. García-Jareño, M. Keddad y F. Vicente, «A kinetic interpretation of a negative time constant in impedance equivalent circuits for the dissolution/passive transition,» *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 7903–7909, 2007.
- [91] F. A. Cotton y G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry. A comprehensive text.*, John Wiley & Sons., 1980. Cuarta edición..
- [92] J. Piersona, D. Wiederkehr y A. Billard, «Reactive magnetron sputtering of copper, silver, and gold,» *Thin Solid Films*, vol. 478, pp. 196 - 205, 2005.

- [93] G. Yue, P. Yan y J. Wang, «Study on the Preparation and Properties of Copper Nitride Thin Films,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 274, pp. 464 - 468, 2005.
- [94] Z. Liu, W. Wang, T. Wang, S. Chao y S. Zheng, «Thermal Stability of Copper Nitride Films Prepared by RF Magnetron Sputtering,» *Thin Solid Films*, vol. 325, 1998.
- [95] X. Yuan, P. Yan y J. Liu, «Preparation and characterization of copper nitride films at various nitrogen contents by reactive radio-frequency magnetron sputtering,» *Materials Letters*, vol. 60, pp. 1809 - 1812, 2006.
- [96] R. Calinas, M. T. Vieira y P. J. Ferreira, «The Effect of Nitrogen on the Formation of Nanocrystalline Copper Thin Films,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, pp. 3921 - 3926, 2009.
- [97] G. Soto, J. Díaz y W. d. l. Cruz, «Copper nitride films produced by reactive pulsed laser deposition,» *Materials Letters*, vol. 57, p. 4130–4133, 2003.
- [98] C. Gallardo-Vega y W. d. l. Cruz, «Study of the structure and electrical properties of the copper nitride thin films deposited by pulsed laser deposition,» *Applied Surface Science*, n° 252, p. 8001–8004, 2006.
- [99] A. Fallberg, M. Ottosson y J.-O. Carlsson, «CVD of Copper(I) Nitride,» *Chemical Vapor Deposition*, vol. 15, pp. 300 - 305, 2009.
- [100] W. Chen, H. Zhang, B. Yang, B. Li y Z. Li, «Characterization of Cu₃N/CuO thin films derived from annealed Cu₃N for,» *Thin Solid Films*, n° 672, pp. 157 - 164, 2019.
- [101] X. Fan, ZhiguoWu, H. Li, B. Geng, C. Li y P. Yan, «Morphology and thermal stability of Ti-doped copper nitride films,» *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS*, n° 40, p. 3430–3435, 2007.
- [102] L. Gao, A. Ji, W. Zhang y Z. Cao, «Insertion of Zn atoms into Cu₃N lattice: Structural distortion and modification of electronic properties,» *Journal of Crystal Growth*, n° 321, pp. 157 - 161, 2011.
- [103] X. Fan, Z. Li, A. Meng, C. Li, Z. Wu y P. Yan, «Improving the Thermal Stability of Cu₃N Films by Addition of Mn,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 31, pp. 822 - 827, 2015.
- [104] S. Alex, R. K. P, K. Chattopadhyay, H. C. Barshilia y B. Basu., «Thermally evaporated Cu-Al thin film coated flexible glass mirror for concentrated,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 232, pp. 221-228, 2019.
- [105] L. Rosenberger, R. Baird, E. McCullen, G. Auner y G. Shrevea, «XPS analysis of aluminum nitride films deposited by plasma source molecular beam epitaxy,» *Surface and interface analysis*, vol. 40, p. 1254–1261, 2008.
- [106] J. Mo y M. Zhu, «Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings,» *Tribology International*, vol. 42, p. 1758–1764, 2009.
- [107] P. Motamedi y K. Cadien, «XPS analysis of AlN thin films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition,» *Applied Surface Science*, n° 315, p. 104–109, 2014.
- [108] N. Sharma, S. Ilango, S. Dash y A. K. Tyagi, «XPS studies on AlN thin films grown by ion beam sputtering in reactive assistance of N⁺/N₂⁺ ions: Substrate

- temperature induced compositional variations,» *Thin Solid Films*, vol. 636, pp. 626-633, 2017.
- [109] A. Cavaleiro y C. Louro, «Nanocrystalline structure and hardness of thin films,» *Vacuum*, vol. 64, pp. 211 - 218, 2002.
- [110] M. J. y V. J., «Magnetron sputtering of alloy-based films and its specificity,» *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 48, n° 10, 1998.
- [111] T. Vieira, J. Castanho y Cristina Louro, «Chapter 16 - Hard Coatings Based on Metal Nitrides, Metal Carbides and Nanocomposite Materials: PVD Process and Properties,» de *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, European Materials Research Society Series, 2006, pp. 537 - 572.
- [112] S. Zherebtsov, I. P. Semenova, H. Garbacz y M. Motyka, «Chapter 6 - Advanced mechanical properties,» de *Nanocrystalline Titanium*, Micro and Nano Technologies, 2019, pp. 103-121.
- [113] A. Jiang, M. Qi y J. Xiao, «Preparation, structure, properties, and application of copper nitride (Cu₃N) thin films: A review,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 34, p. 1467-1473, 2018.
- [114] L. Xing'ao, L. Zuli, Z. Anyou, Y. Zuobin, Y. Jianping y Y. Kailun, «Properties of Al-doped Copper Nitride Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering,» *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, pp. 446 - 449, 2007.
- [115] N. Yamada, J. Yoshikawa, Y. Katsuda y a. H. Sakai, «Electrical Resistivity Control of Hot-pressed Aluminum Nitride Ceramics,» *Key Engineering Materials*, vol. 403, pp. 49 - 52, 2009.
- [116] G. Zyla y J. Fal, «Experimental studies on viscosity, thermal and electrical conductivity of aluminum nitride-ethylene glycol (AlN-EG) nanofluids,» *Thermochimica Acta*, vol. 637, pp. 11 - 16, 2016.
- [117] Z. Shi, S. Chen, J. Wang, G. Qiao y Z. Jin, «Mechanical and electrical properties of carbon nanofibers reinforced aluminum nitride composites prepared by plasma activated sintering,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, p. 2137-2143, 2011.
- [118] T. Kusunose y T. Sekino, «Improvement in fracture strength in electrically conductive AlN ceramics with high thermal conductivity,» *Ceramics International*, vol. 42, p. 13183-13189, 2016.
- [119] L.-H. Hu, Y.-K. Wang y S.-C. Wang, «Aluminum nitride surface functionalized by polymer derived silicon oxycarbonitride ceramic for anti-hydrolysis,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 772, pp. 828 - 833, 2019.
- [120] Z. Liu, G. Huang y M. Gu, «Effect of hydrolysis of AlN particulates on the corrosion behavior of Al/AlNp composites,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 99, pp. 75 - 79, 2006.
- [121] Z. Liu, W. Wang, T. Wang, S. Chao y S. Zheng, «Thermal stability of copper nitride films prepared by rf magnetron sputtering,» *Thin Solid Films*, n° 325, p. 55-59, 1998.
- [122] S.-C. Chen, S.-Y. Huang, S. Sakalley, A. Paliwal, Y.-H. Chen, M.-H. Liao, H. Sun y S. Biring, «Optoelectronic properties of Cu₃N thin films deposited by reactive

magnetron sputtering and its diode rectification characteristics,» *Journal of Alloys and Compounds*, n° 789, pp. 428 - 434, 2019.

- [123] National Institute of Standards and Technology (NIST), «NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database,» 6 Junio 2000. [En línea]. Available: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. [Último acceso: 2019].
- [124] T. Vieira, J. Castanho y C. Louro, «Hard Coatings Based on Metal Nitrides, Metal Carbides and Nanocomposite Materials: PVD Process and Properties,» de *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, Elsevier, 2006, pp. 537 - 572.
- [125] https://srdata.nist.gov/xps/EngElmSrchQuery.aspx?EType=PE&CSOpt=Retri_ex_dat&Elm=O, *Nist*.