



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de TiAlCrN depositadas por “co- sputtering” reactivo**

**Gina Milena Prieto Novoa**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica  
Bogotá, Colombia  
2021



# **Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de TiAlCrN depositadas por “co-sputtering” reactivo**

**Gina Milena Prieto Novoa**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería - Materiales y Procesos**

Director (a):

Ph.D., Oscar Edwin Piamba Tulcán

Codirector (a):

Ph.D., Jhon Jairo Olaya Flórez

Línea de Investigación:

Ingeniería de Superficies

Grupo de Investigación:

Análisis de Fallas, Integridad y Superficies. AFIS

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2021



*El día que una mujer pueda no amar con su debilidad sino con su fuerza, no escapar de sí misma sino encontrarse, no humillarse sino afirmarse, ese día el amor será para ella, como para el hombre, fuente de vida y no un peligro mortal.*

*Simone de Beauvoir*



## Declaración de obra original

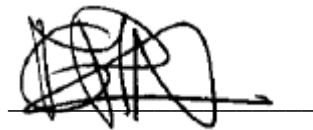
Yo declaro lo siguiente:

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.



Gina Milena Prieto Novoa

16/02/2021





## **Agradecimientos**

Mi más sincero agradecimiento, a todas las personas que han hecho posible esta tesis, tanto con su apoyo moral como científico.

A mi familia por su apoyo incondicional y palabras de ánimo para seguir adelante.

Al Doctor Oscar Edwin Piamba y al Doctor Jhon Jairo Olaya, por su constante apoyo, asesoría, paciencia, y consejos para el desarrollo del trabajo de investigación.

A los integrantes de los grupos de investigación en corrosión, tribología y energía, y AFIS (análisis de fallas, integridad y superficies), por su compañerismo y colaboración. En especial a los ingenieros Fabio Fernando Vallejo y Sergio Daniel Rodríguez por su apoyo en la realización de los recubrimientos.

Al personal de apoyo de los laboratorios de la Universidad Nacional, por sus conocimientos y oportuna colaboración para la culminación de este trabajo.



## Resumen

### **Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de TiAlCrN depositadas por “co-sputtering” reactivo**

En la presente investigación se estudiaron las propiedades eléctricas y ópticas de recubrimientos de TiAlCrN con diferentes concentraciones de Cr y espesores aproximados de  $222\pm 25$  nm y  $1040\pm 40$  nm. Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de “co-sputtering” reactivo empleando blancos de TiAl y Cr, variando la potencia aplicada al blanco de Cr entre 0-170W. La composición química elemental, microestructura, morfología superficial y rugosidad fueron evaluadas mediante espectrofotometría electrónica Auger (AES, por sus siglas en inglés), difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y perfilometría mecánica. La resistividad eléctrica se midió mediante el método de cuatro puntas y sus propiedades ópticas se caracterizaron por espectrofotometría UV-Vis-NIR.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que la concentración de Cr en el recubrimiento influye sobre la composición química, microestructura y morfología, incidiendo en las propiedades eléctricas y ópticas de los recubrimientos de TiAlCrN. Con una variación de Cr entre el 0 at% y 12 at% se presentó una transición de fases desde una estructura monofásica hexagonal tipo wurtzita hasta una estructura monofásica cúbica tipo NaCl, pasando por una estructura bifásica hexagonal/cúbica. Igualmente, la adición de Cr aumentó el tamaño de cristalito y con este la rugosidad de los recubrimientos.

Los recubrimientos presentaron un comportamiento óhmico a temperatura ambiente y exhibieron resistividades eléctricas superficiales dentro del rango de los semiconductores. La adición de Cr permitió disminuir esta resistividad de  $490,1\pm 43,4$   $\Omega\text{cm}$  a  $1,5\pm 0,1$   $\Omega\text{cm}$ . Respecto a las propiedades ópticas, estos se caracterizaron por exhibir una baja reflectancia, la cual no superó el 1,5 % en todo el rango del espectro estudiado y una alta

absorción en la región UV, la cual disminuye para longitudes de ondas mayores. El aumento de la concentración de cromo disminuyó la energía de la brecha prohibida óptica (Gap óptico) de 2,9 eV a 2,3 eV, disminuyó la transmitancia, aumentó la absorción y no afectó la reflectancia de los recubrimientos en el rango de longitudes de onda evaluado. Mediante el método de Bhattacharyya calculó el índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente extinción ( $k$ ) a partir del espectro de transmitancia.

**Palabras clave:** “Co-sputtering”; TiAlCrN; Resistividad eléctrica; Propiedades ópticas



## Abstract

### **Study of the optical and electrical properties of TiAlCrN thin films deposited by reactive “co-sputtering”.**

This research work develops a study of the electrical and optical properties of TiAlCrN coatings with different Cr concentrations and thicknesses of  $222\pm 25$  nm and  $1040\pm 40$  nm. The coatings were deposited on glass substrates by reactive co-sputtering technique using TiAl and Cr targets, varying the power applied to the Cr target between 0W to 170W. Elemental chemical composition, microstructure, surface morphology and roughness were evaluated by Auger electron spectroscopy (AES), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and mechanical profilometry, respectively. The electrical resistivity was measured by the four-prong method and their optical properties were characterized by UV-Vis-NIR spectrophotometry.

According to the results obtained, it was observed that the Cr concentration in the coating influences the chemical composition, microstructure, and morphology, affecting the electrical and optical properties of the TiAlCrN coatings. With a Cr variation between 0 at% and 21 at%, a phase transition from a single-phase hexagonal wurtzite-type structure to a single-phase cubic NaCl-type structure, passing through a two-phase hexagonal/cubic structure was presented. Likewise, the addition of Cr increased the crystallite size and with it the roughness of the coatings, the crystallite size varied between 30nm-46nm and 27nm-66nm for the thinner and thicker coatings, respectively.

The coatings showed an ohmic behavior at room temperature and exhibited surface electrical resistivities within the semiconductor range. The addition of Cr allowed decreasing this resistivity from  $490.1\pm 43.4$   $\Omega$ cm to  $1.5\pm 0.1$   $\Omega$ cm.

Regarding the optical properties, the coatings exhibited low reflectance, which did not exceed 1.5 % in the whole range of the spectrum studied, and showed a high absorption in

the UV region, which decreases for longer wavelengths. The addition of chromium decreased the optical Gap from 2.9 eV to 2.3 eV, decreased the transmittance, increased the absorption, and did not affect the reflectance of the coatings in the wavelength range evaluated. The refractive index ( $n$ ) and extinction coefficient ( $k$ ) were calculated using the Bhattacharyya method from the transmittance spectrum.

Keywords: Co"sputtering"; TiAlCrN; Electrical resistivity; Optical properties.

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>XI</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>XIV</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XVIII</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XX</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>21</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>23</b>
<b>1. ESTADO DE LA TÉCNICA</b> .....	<b>25</b>
1.1 Nitruros binarios.....	26
1.1.1 TiN .....	26
1.1.2 CrN.....	29
1.1.3 AlN .....	31
1.2 Nitruros ternarios .....	33
1.2.1 Ti-Al-N.....	33
1.2.2 Ti-Cr-N .....	35
1.2.3 Cr-Al-N .....	36
1.3 Nitruro cuaternario Ti-Al-Cr-N .....	38
<b>2. TÉCNICAS DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN</b> .....	<b>43</b>
2.1 Técnica de deposición de películas delgadas: “co-sputtering” reactivo con magnetrón .....	43
2.1.1 Principio físico .....	43
2.1.2 Sistema de depósito .....	45
2.1.3 Crecimiento del recubrimiento .....	47
2.2 Técnicas de caracterización de acuerdo con la propiedad a estudiar.....	49
2.2.1 Espesor y rugosidad.....	49
2.2.1.1 Perfilometría mecánica.....	49
2.2.2 Composición química .....	50
2.2.2.1 Espectrofotometría electrónica Auger (AES, por sus siglas en inglés)....	50
2.2.3 Microestructura.....	52
2.2.3.1 Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) .....	52
2.2.4 Morfología .....	53
2.2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) .....	53



---

2.2.5 Resistividad eléctrica superficial .....	55
2.2.5.1 Método de cuatro puntas colineal (FPP, por sus siglas en inglés) .....	55
2.2.6 Propiedades ópticas .....	56
2.2.6.1 Espectrofotometría UV-Vis-NIR .....	56
2.2.6.2 Método de Bhattacharyya .....	58
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>62</b>
3.1 Deposición de las películas delgadas.....	62
3.1.1 Equipo de deposición .....	62
3.1.2 Obtención de los parámetros de deposición .....	63
3.1.3 Preparación de sustratos .....	65
3.2 Caracterización de las películas delgadas.....	66
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>69</b>
4.1 Espesor.....	69
4.2 Composición química elemental.....	70
4.3 Caracterización microestructural .....	73
4.4 Morfología superficial y rugosidad .....	79
4.5 Resistividad eléctrica superficial.....	83
4.6 Caracterización óptica .....	86
<b>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>95</b>
5.1 Conclusiones.....	95
5.2 Recomendaciones.....	96
<b>Bibliografía .....</b>	<b>101</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1.</b> Estructura cristalina del sistema Ti-N. a) $\alpha$ -Ti (hcp), b) $\beta$ -Ti (bcc), c) Ti <sub>2</sub> N (tetragonal), d) $\delta$ -TiN (NaCl) e) $\delta'$ -TiN (bct). .....	26
<b>Figura 1-2.</b> Estructura cristalina de la fase hexagonal Cr <sub>2</sub> N y la fase cúbica CrN. ....	29
<b>Figura 1-3.</b> Estructuras cristalinas de AlN (N-rojo, Al-Azul).....	31
<b>Figura 1-4.</b> Estructura del Ti <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> N en dependencia de la fracción molar de AlN. ....	34
<b>Figura 1-5.</b> Estructura del Cr <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> N en dependencia del contenido de AlN. ....	37
<b>Figura 1-6.</b> Evolución de los recubrimientos para las herramientas de corte. ....	38
<b>Figura 1-7.</b> Panorama tecnológico relacionado con películas delgadas de Ti-Al-Cr-N con las áreas de mayor concentración de patentes. ....	39
<b>Figura 1-8.</b> Composiciones químicas estudiadas para el recubrimiento Ti-Al-Cr-N. ....	42
<b>Figura 2-1.</b> Diagrama esquemático que representa los distintos fenómenos que ocurren durante el proceso de “sputtering” .....	44
<b>Figura 2-2.</b> Esquema del sistema de “sputtering” de diodo plano. ....	45
<b>Figura 2-3.</b> Esquema configuración de blancos con magnetrón. ....	46
<b>Figura 2-4.</b> Izquierda: Esquema del modelo de zona estructural (SZM) de J.A. Thornton para recubrimientos fabricados por “sputtering”. Derecha: esquema del modelo de zona estructural bidimensional (2D) de J.A. Thornton extendido para la región de bombardeo a baja presión .....	48
<b>Figura 2-5.</b> Esquema del efecto de la cantidad de elemento añadido sobre la microestructura del recubrimiento (SZM Barna–Adamik’s).....	49
<b>Figura 2-6.</b> Ilustración de una emisión de un electrón Auger. ....	51
<b>Figura 2-7.</b> Ley de Bragg, condición para la ocurrencia de interferencia constructiva de rayos X en materiales cristalino .....	52
<b>Figura 2-8.</b> Tipo de interacciones generadas por la incidencia de un haz de electrones sobre un material. ....	54
<b>Figura 2-9.</b> a. Esquema de medición de resistencia con cuatro puntas. b. Esquema de conexión método de cuatro puntas colineal. ....	56
<b>Figura 2-10.</b> Fenómenos ocurridos por la interacción luz-materia .....	57
<b>Figura 3-1.</b> Diagrama sistema de co-puttering empleado para la deposición de recubrimientos de TiAlCrN. ....	63
<b>Figura 4-1.</b> Espectros Auger derivado para recubrimientos delgados de TiAlCrN .....	70
<b>Figura 4-2.</b> Espectros Auger derivado para recubrimientos gruesos de TiAlCrN .....	70

<b>Figura 4-3.</b> Concentración atómica porcentual de los recubrimientos TiAlCrN en función de la potencia del blanco de Cr. ....	72
<b>Figura 4-4.</b> Espectros XRD de los recubrimientos de TiAlCrN delgados (espesores de $222\pm 25$ nm) depositados sobre vidrio en función de la concentración de Cr. ....	74
<b>Figura 4-5.</b> Espectros XRD de los recubrimientos de TiAlCrN gruesos (espesores de $1040\pm 40$ nm) depositadas sobre vidrio en función de la concentración de Cr. ....	76
<b>Figura 4-6.</b> Espectros XRD sin normalizar de las películas de TiAlCrN depositadas sobre vidrio en función de la concentración de Cr: (a) delgadas y (b) gruesas. ....	77
<b>Figura 4-7.</b> Tamaño de cristalito en función de la concentración de Cr de los recubrimientos de TiAlCrN delgados (espesores de $222\pm 25$ nm) y gruesos (espesor de $1040\pm 40$ nm) .....	77
<b>Figura 4-8.</b> Micrografías SEM a 5000X de las películas delgadas depositadas sobre vidrio de: a) TiAlCrN-0, b) TiAlCrN-80, c) TiAlCrN-110, d) TiAlCrN-140 e) TiAlCrN-170; con detector de electrones secundarios .....	79
<b>Figura 4-9.</b> Micrografías SEM a 50000X de las películas delgadas depositadas sobre vidrio de: a) TiAlCrN-0, b) TiAlCrN-80, c) TiAlCrN-110, d) TiAlCrN-140 e) TiAlCrN-170; con detector de electrones secundarios .....	80
<b>Figura 4-10.</b> Micrografías SEM a 5000X de las películas gruesas depositadas sobre vidrio de: a) TiAlCrN-0, b) TiAlCrN-80, c) TiAlCrN-110, d) TiAlCrN-140 e) TiAlCrN-170; con detector de electrones secundarios .....	81
<b>Figura 4-11.</b> Micrografías SEM a 50000X de las películas gruesas depositadas sobre vidrio de: a) TiAlCrN-0, b) TiAlCrN-80, c) TiAlCrN-110, d) TiAlCrN-140 e) TiAlCrN-170; con detector de electrones secundarios. ....	82
<b>Figura 4-12.</b> Rugosidades de los recubrimientos de TiAlCrN delgados (espesores de $222\pm 25$ nm) y gruesos (espesor de $1040\pm 40$ nm) en función de la concentración de Cr	83
<b>Figura 4-13.</b> a. Medición Voltaje (V) vs Corriente ( $\mu$ A) y b. Resistividad superficial en función del contenido de Cr para los recubrimientos de TiAlCrN .....	84
<b>Figura 4-14.</b> Resistividad eléctrica superficial de los recubrimientos de TiAlCrN en función del tamaño de cristalito .....	86
<b>Figura 4-15.</b> Fotografía recubrimientos de TiAlCrN de menor a mayor concentración de Cr: a) TiAlCrN-0, b) TiAlCrN-80, c) TiAlCrN-110, d) TiAlCrN-140 e) TiAlCrN-170. ....	87
<b>Figura 4-16.</b> Espectros de (a) transmitancia y (b) reflectancia para los recubrimientos de TiAlCrN delgados depositados sobre vidrio, en función de la concentración de Cr. ....	87
<b>Figura 4-17.</b> Gráficos de $T_{auc}$ para los recubrimientos de TiAlCrN en función de la concentración de Cr .....	90
<b>Figura 4-18.</b> Energía de la banda prohibida directa en función a) Concentración de Cr y b) Tamaño de cristalito para los recubrimientos de TiAlCrN .....	91
<b>Figura 4-19.</b> Coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), índice de refracción (n), coeficiente extinción (k) de los recubrimientos de TiAlCrN con diferentes concentraciones de Cr. ....	92

## Lista de tablas

Pág.

<b>Tabla 3-1.</b> Tasa de deposición calculado para cada potencia aplicada al blanco de Cr..	64
<b>Tabla 3-2.</b> Parámetros deposición películas de ZrTiSiNiN .....	65
<b>Tabla 4-1.</b> Espesor de los recubrimientos delgados y gruesos de TiAlCrN .....	69
<b>Tabla 4-2.</b> Cálculo concentración atómica de Al, Ti, Cr y N a partir de los espectros Auger de los recubrimientos de TiAlCrN.....	71

## Introducción

El creciente avance tecnológico del sector industrial ha traído consigo nuevos retos, entre ellos el desarrollo de nuevos materiales capaces de cumplir con las exigencias demandadas por tecnologías como la aeroespacial, nanotecnología, fotovoltaica, micro maquinado, bioingeniería, etc [1]. Actualmente una nueva generación de materiales tiene el potencial de suplir estas exigencias demandadas por la industria, esta nueva generación son los recubrimientos nanoestructurados, materiales con los que se logra modificar la superficie de los materiales convencionales en bloque para obtener propiedades superficies altamente sofisticadas y multifuncionales gracias al tamaño nanométrico de su estructura [2] [3]. Características como resistencia a la fatiga, desgaste y corrosión, bajo coeficiente de fricción, alta dureza y propiedades ópticas especiales, hacen que los recubrimientos nano estructurados sean de gran interés para el desarrollo de la industria.

Los nitruros metálicos de transición son recubrimientos clasificados como superduros [4] y son ampliamente usados en la industria por las excelentes propiedades mecánicas y tribológicas que poseen. La primera generación de este tipo de recubrimientos son los binarios, destacándose entre ellos el TiN, recubrimiento ampliamente estudiado y usado en diferentes industrias desde inicio de los 80's, pero a pesar de sus excelentes propiedades mecánicas y tribológicas, éste empieza a degradarse a temperaturas superiores a los 550°C [5].

Con el fin de mejorar el rendimiento de los recubrimientos de TiN, se han fabricado recubrimientos multicomponente [6], como es el caso del recubrimiento cuaternario TiAlCrN, en el que gracias a la adición de Aluminio y Cromo se logra aumentar la estabilidad térmica del recubrimiento, la dureza y la resistencia a la oxidación a altas temperaturas, logrando subir la temperatura de trabajo hasta 1000°C aproximadamente [7][8].

Los recubrimientos de TiAlCrN se han fabricado por diferentes técnicas de deposición PVD como implantación iónica [9][10], "sputtering" [11][12][13][14][15], evaporación por arco

catódico [16][17]. Donde es “sputtering” la técnica preferida en el sector industrial por las diferentes ventajas que ofrece [2], [18], [19]. Debido a que en “sputtering” se trabaja al vacío se tiene una gran versatilidad en la microestructura y composición de los recubrimientos fabricados por medio de esta técnica, versatilidad corroborada por varios trabajos en los que se obtuvieron recubrimientos TiAlCrN con microestructura amorfa, policristalina o nanocompuesta al variar los parámetros de fabricación, principalmente la presión de trabajo del nitrógeno [14], [20].

Aunque existen varios trabajos en donde sintetizan y estudian las propiedades funcionales de los recubrimientos de TiAlCrN en función de los parámetros de deposición [11], estos trabajos se centran en estudio y optimización de las de propiedades como las mecánicas, tribológicas y térmicas, dejando de lado las propiedades eléctricas y ópticas.

Este sesgo presentado en el estudio de las propiedades de los recubrimientos de TiAlCrN se refleja en las aplicaciones industriales de estos recubrimientos, los cuales se emplean como recubrimientos protectores que permiten prolongar la vida útil de herramientas o elementos mecánicos que están sometidas a alta fricción, desgaste y temperatura.

Por lo tanto, es necesario estudiar y evaluar las propiedades eléctricas y ópticas brindadas por estos recubrimientos, permitiendo así abrir puertas para ampliar el campo de aplicación industrial de estos en sectores de la electrónica, optoelectrónica, etc, como por ejemplo el uso de películas delgadas de TiAlCrN en aplicaciones de energía solar [21], [22], [23].

La hipótesis del este trabajo es: si la adición y variación del contenido de un “elemento de aleación” en el material base de un recubrimiento permite ajustar el crecimiento y microestructura de éste y consecuentemente sus propiedades eléctricas y ópticas, entonces será posible estudiar el efecto de la variación del contenido de Cr en el recubrimiento de TiAlCrN sobre su composición, microestructura y morfología, y su relación con las propiedades eléctricas y ópticas exhibidas. La veracidad de esta hipótesis permitirá demostrar que la adición y variación del contenido de Cr en los recubrimientos de TiAlCrN influye sobre la composición y microestructura de los recubrimientos de TiAlCrN, y consecuentemente sobre las propiedades ópticas y eléctricas de éste.

Para la comprobación de esta hipótesis se plantearon los siguientes objetivos:

## Objetivos

### Objetivo General

- Producir y evaluar las propiedades ópticas y eléctricas de recubrimientos de TiAlCrN depositados por “co-sputtering” reactivo con magnetrón desbalanceado.

### Objetivos Específicos

- Producir mediante el proceso de “co-sputtering” reactivo recubrimientos de TiAlCrN con diferentes contenidos de Cromo.
- Estudiar el efecto del contenido del Cromo en la microestructura, composición y morfología de los recubrimientos producidos.
- Evaluar las propiedades ópticas y eléctricas de los recubrimientos producidos en función del contenido de Cr.





# 1. ESTADO DE LA TÉCNICA

Durante décadas, los nitruros metálicos de transición (TMN, por sus siglas en inglés) se han usado y consolidado en gran variedad de aplicaciones tecnológicas gracias a la combinación única de propiedades que éstos exhiben. Los nitruros metálicos de transición de los grupos IVb (TiN, ZrN, HfN), Vb (Vn, NbN, TaN) y VIb (CrN, MoN, WN) constituyen una categoría importante de materiales tecnológicos debido a que usualmente poseen propiedades como alta dureza, resistencia al desgaste, alto punto de fusión, carácter refractario y estabilidad química en ambientes corrosivos, conductividad térmica y eléctrica. Debido a esta combinación única de propiedades, los TMN son ampliamente estudiados y usados para una variada gama de aplicaciones que van desde recubrimientos decorativos [24] y recubrimientos protectores en herramientas de corte [25] hasta aplicaciones en electrónica como barreras de difusión [26], diodos Schottky [27], componentes micro electromecánicos [28], contactos óhmicos en dispositivos optoelectrónicos [29][30] y como materiales plasmónicos alternativos al Ag y Au [31].

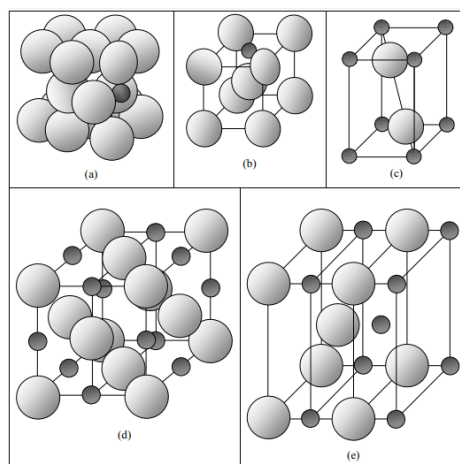
Otra propiedad característica de los TMN es la capacidad de formar soluciones sólidas entre sí, logrando mantener la estructura cristalina (principalmente tipo B1) durante la aleación. Esta propiedad se emplea con el fin de lograr ajustar o adaptar el parámetro de red y las propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas del material y así lograr obtener las deseadas según la aplicación. Diferentes trabajos han demostrado que los nitruros de metales de transición multicomponente proporcionan una mayor flexibilidad en sus propiedades dependiendo del contenido de sus componentes [32][33][13] y parámetros de deposición [34][35][9].

## 1.1 Nitruros binarios

### 1.1.1 TiN

El nitruro de titanio es un compuesto inorgánico del grupo de nitruros de metales de transición y como la mayoría de estos materiales, el TiN se describe como como una solución solida de nitrógeno en titanio, donde los átomos pequeños de nitrógeno ocupan los espacios octaédricos en la red original de titanio [36]. Cuando el titanio (configuración electrónica 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>) forma enlaces con el nitrógeno (configuración electrónica 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>), los orbitales de valencia Ti-3d quedan parcialmente llenos, debido a que no están completamente hibridados con los electrones N-2p, lo que conlleva a la conductividad electrónica característica del TiN [37]. La fase estequiométrica B1-TiN (también llamada  $\delta$ -TiN) posee una estructura cúbica centrada en la cara de tipo NaCl simple, la cual es estable en un amplio rango de estequiometría ( $0.2 < N/Ti < 1.6$ ) [38]. La fase B1-TiN es la fase más estable y duradera de este nitruro [39], razón por la cual la mayoría de estudios se centran en su estudio, sin embargo, algunos trabajos han estudiado fases más inestables y menos frecuentes como Ti<sub>2</sub>N [40], Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [41] y  $\delta'$ -TiN [42], al igual que recubrimientos subestequiométricos [43]. En la Figura 1-1 se puede observar las diferentes estructuras cristalinas para el sistema Ti-N.

**Figura 1-1.** Estructura cristalina del sistema Ti-N. a)  $\alpha$ -Ti (hcp), b)  $\beta$ -Ti (bcc), c) Ti<sub>2</sub>N (tetragonal), d)  $\delta$ -TiN (NaCl) e)  $\delta'$ -TiN (bct).



Tomado de [44]

El B1-TiN ha sido ampliamente estudiado desde principios de la década de los 30s y desde mediados de los 70s se ha estudiado e implementado como material para recubrimientos protectores duros [45]. Hoy en día se considera como uno de los materiales tecnológicamente más importantes, gracias a la combinación excepcional de propiedades fisicoquímicas que permiten su uso en variedad de aplicaciones industriales, especialmente como recubrimientos. Su alta dureza [46], estabilidad térmica [47], alta resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción [48], lo convierte en un material propicio para recubrir y proteger contra el desgaste herramientas de corte de acero de alta velocidad [49]. Su estabilidad e inercia química, y buena resistencia a la corrosión [50] han llevado su empleo a aplicaciones biocompatibles [51], [52]. Su característico color dorado le añadió valor y potenció su uso como recubrimiento decorativo, imitando superficies de oro [53], [54]. También se usa en aplicaciones de microelectrónica como barreras de difusión [55], contactos óhmicos [56], contactos Shottky [27] y BioMEMS [57], debido a su baja resistividad eléctrica [58], carácter refractario, conductividad térmica [59] y compatibilidad con tecnología CMOS (semiconductor complementario de óxido metálico) [60]. Su comportamiento óptico, de naturaleza metálica similar al oro, permite que actúe como un fuerte reflector en la región infrarroja [61] y como ventana óptica en el espectro visible [62], características útiles para aplicaciones en conversión solar/térmica/eléctrica [63]–[65]. Finalmente, se descubrió que el TiN exhibe buenas propiedades plasmónicas [37], abriendo nuevos sectores de implementación para recubrimientos de TiN. Esta combinación de propiedades indica que los enlaces en TiN tienen una naturaleza metálica y un cierto carácter covalente.

Las propiedades de TiN dependen en gran medida de la estequiometría (relación Ti / N), el contenido de impurezas y la microestructura que posea, las cuales se establecen mediante la técnica de deposición y los parámetros empleados en el proceso de fabricación. El TiN posee enlaces tanto metálicos como covalentes, cuya cantidad variará dependiendo del contenido de N presente en el recubrimiento, por ejemplo, mayor contenido de N aumenta los enlaces direccionales covalentes Ti – N y disminuye los enlaces metálicos Ti-Ti, lo que conduce a cambios en las propiedades del recubrimiento tales como el aumento de la dureza [39] o pasar de exhibir una conductividad metálica a una semiconductor. Estudios previos han demostrado que el TiN amorfo exhiben alta resistividad eléctrica, alta transmisión de luz en el rango visible y falta de brillo metálico

[66], a diferencia de TiN cristalino estequiométrico que posee una baja resistividad eléctrica y exhibe un color similar al oro.

Existe una gran cantidad de técnicas para la deposición de recubrimientos de TiN (estequiométricos y no estequiométricos) cuya escogencia va de la mano de la aplicación del recubrimiento a fabricar. La deposición de películas TiN se ha logrado con éxito mediante una amplia variedad de técnicas de fabricación como CVD [67], [68], deposición por arco catódico [69], deposición por láser pulsado [29], [70], “sputtering” con magnetrón [62], [66], [71]–[74] y “sputtering” por impulsos de alta potencia [75]. PVD y CVD son métodos muy adecuados para fabricar recubrimientos de protección, que son relativamente gruesos (escala de  $\mu\text{m}$ ), sin embargo, los recubrimientos para aplicaciones electrónicas u ópticos poseen espesores a escala nanométrica y para su fabricación se usan técnicas PVD como “sputtering” reactivo. Esta técnica permite la deposición de películas delgadas (orden de  $\text{nm}$ ) de alta calidad, alta pureza y con buena adherencia, además de ofrecer una versatilidad en la composición, morfología y microestructura del recubrimiento a fabricar [19].

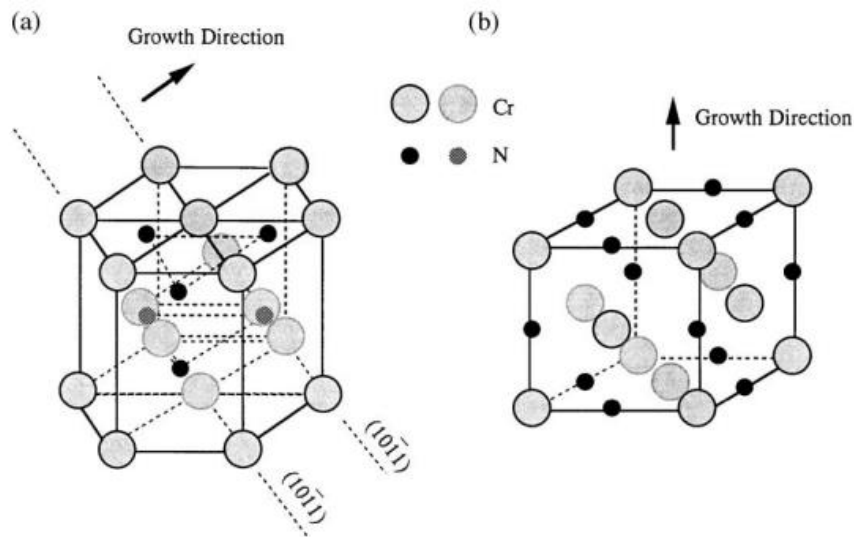
La microestructura, propiedades ópticas y propiedades eléctricas de los recubrimientos de TiN fabricados por “sputtering” dependerán de los parámetros de deposición usados tales como: flujo  $\text{N}_2/\text{Ar}$ , temperatura del sustrato, presión de trabajo, voltaje de polarización, tiempo de deposición, etc. Al aumentar el flujo de  $\text{N}_2$ , los recubrimientos de TiN exhiben un cambio de orientación preferencial de (111) a (200) [76], un aumento en la transmitancia y la amplitud de la banda de transmisión visible [77]; y una disminución de la resistividad eléctrica, la rugosidad superficial [78], el espesor, del índice de refracción y del límite de absorción [42], además, las películas delgadas de TiN preparadas a altas concentraciones de nitrógeno muestran un comportamiento semiconductor [77]. Cuando la presión de trabajo aumenta, la orientación preferencial de las películas delgadas de TiN se transforma de (200) a (111), el tamaño de grano y la resistividad eléctrica de la película aumentan, mientras que la tasa de deposición y la densidad de la película disminuyen [79]. El aumento del voltaje de polarización permite refinar el tamaño de grano del recubrimiento [80] y aumentar la transmisión de la ventana óptica visible (entre 300 y 600  $\text{nm}$ ) de los recubrimientos de TiN [62], característica propia de estos recubrimientos. La disminución de la temperatura del sustrato produce películas de TiN más transparentes [62]. Con el aumento del espesor de los recubrimientos de TiN fabricados por “sputtering” aumentan su espesor y con él también aumenta el tamaño de grano, la densidad y la resistividad

eléctrica del recubrimiento [81]; mientras que la transmitancia y el ancho de la banda de transmisión disminuyen [77]; y la orientación preferencial pasa de (200) a (111) [81].

### 1.1.2 CrN

El nitruro de cromo es un compuesto inorgánico perteneciente al grupo de nitruros de metales de transición, y al igual que el TiN, el CrN se describe como una solución sólida de nitrógeno en cromo, donde los átomos pequeños de nitrógeno ocupan los espacios octaédricos en la red original de cromo [36]. El CrN presenta dos tipos de fases que dependen del contenido de nitrógeno, a bajo contenido de nitrógeno se presenta la fase Cr<sub>2</sub>N con estructura cristalina hexagonal, mientras que a altos contenidos de nitrógeno se presenta la fase CrN con estructura cristalina cúbica tipo NaCl [82], la estructura cristalina de ambas fases son mostradas en la Figura 1-2. La fase cúbica B1-CrN es más estable con respecto a la hexagonal y presenta propiedades superiores en relación con el B1-TiN, por lo tanto, esta es la fase mayormente estudiada.

**Figura 1-2.** Estructura cristalina de la fase hexagonal Cr<sub>2</sub>N y la fase cúbica CrN.



Tomado de [82]

Los recubrimientos de CrN han ido reemplazado parcialmente a los recubrimientos de TiN en aplicaciones con elevadas temperaturas, debido a las diferentes ventajas que ofrecen estos recubrimientos sobre los TiN. La tendencia del TiN a oxidarse en aire cuando la temperatura supera los 450°C [83], limita la aplicabilidad de estos recubrimientos, razón

por la cual surge el CrN como alternativa del TiN. Comparado con el B1-TiN, las películas delgadas de CrN son más densas y ofrecen una mejor funcionalidad a elevadas temperaturas, al igual que una mayor resistencia a la corrosión, al desgaste y a la oxidación [80], [84]; además posee una alta tasa de deposición, hasta 3 veces mayor que la del TiN [85]. Por las propiedades anteriormente mencionadas, los recubrimientos de CrN se usan como protección de herramientas de corte (madera y metal) y moldes para conformado de metales e inyección de plásticos [86], [87]; asimismo son usados para trabajos en frío (corte y moldeo) de metales no ferrosos y aleaciones y en sistemas tribológicos lubricados en la industria automotriz [88].

Además de las propiedades mencionadas anteriormente, el CrN destaca entre los nitruros metálicos de transición por sus propiedades magnéticas [89]. A temperatura ambiente la fase cúbica B1-CrN es paramagnética y exhibe un comportamiento semiconductor de gap estrecho [90]. Al disminuir la temperatura por debajo de la temperatura de Néel (273–283 K), se presenta una transición de fase a la ortorrómbica hcp- Cr<sub>2</sub>N la cual es anti-ferromagnética y exhibe un comportamiento metálico. [91]–[93]

Generalmente la fabricación de recubrimientos de CrN se realiza por técnicas PVD (deposición física en fase de vapor) tales como deposición asistida por iones [94] , deposición por arco [95] y “sputtering” reactivo en sus diferentes modalidades [96], [97]. Estas técnicas permiten la formación de películas adhesivas densas a bajas temperaturas de deposición, sin embargo, la técnica de “sputtering” reactivo destaca debido a la versatilidad que ofrece en la composición, morfología y microestructura final del recubrimiento mediante el control de sus parámetros de deposición [19].

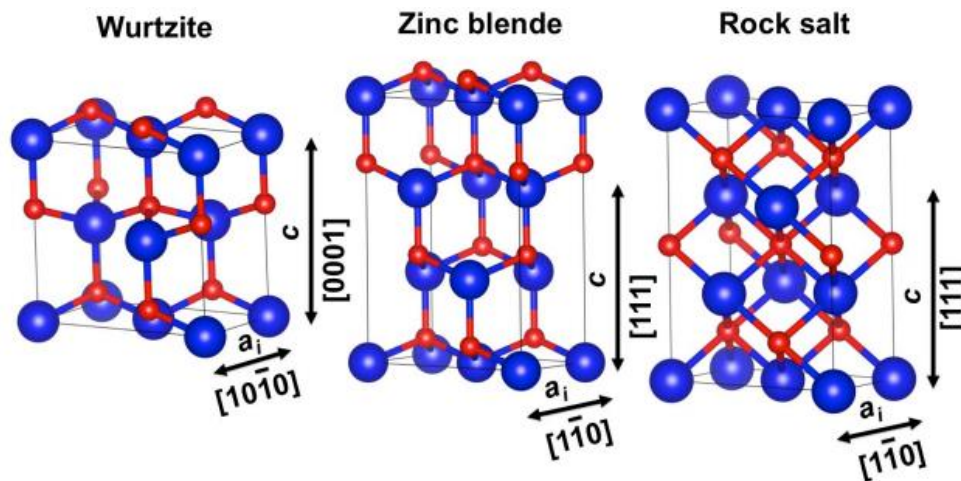
Para las películas delgadas de CrN fabricadas por “sputtering” reactivo, el flujo de nitrógeno es el parámetro de deposición que mayormente influye en las propiedades microestructurales, eléctricas y ópticas finales del recubrimiento. Con el aumento del flujo de nitrógeno la microestructura presenta una transición que pasa inicialmente por la fase pura de Cr, seguida por una mezcla de fases hcp-Cr<sub>2</sub>N/fcc-CrN y finalmente por la fase pura fcc-CrN [98][99][100]. Sus propiedades eléctricas también se ven afectadas con el aumento del flujo de nitrógeno, pasando de una resistividad baja con comportamiento metálico a bajas concentraciones de nitrógeno, a una resistividad alta con comportamiento semiconductor a altas concentraciones de nitrógeno [97], [101], [102]. Igualmente, la reflectancia de los recubrimientos de CrN exhibe un comportamiento metálico cuando su contenido de nitrógeno es bajo (subestequiométrica), mientras que las películas de CrN

con mayor contenido de nitrógeno, cercano a la estequiometría, muestran una reflectividad no metálica al presentar variaciones periódicas típicas de las muestras semiconductoras transparentes [101], comportamiento que es confirmado con el índice de refracción y coeficiente de extinción que presentan los recubrimientos de CrN con diferente contenido de N [97], [103].

### 1.1.3 AlN

El nitruro de aluminio es un compuesto III-V semiconductor covalente [104], el cual puede cristalizar en tres tipos de estructuras diferentes. Debido a la similitud de electronegatividad y tamaño atómico entre el N y el Al, el compuesto AlN se considera como un nitruro covalente semiconductor. Bajo temperatura y presión ambiente, AlN cristaliza en la estructura estable hexagonal tipo wurtzita ( $\alpha$ -AlN), a presión alta (mayor a 22.9 GPa) se produce una transformación de fase de wurtzita a cúbica tipo NaCl B1-AlN [105]. La fase metaestable cúbica tipo zinc-blenda ( $\beta$ -AlN) es estable solo cuando es muy delgada (1.5–2.0 nm), transformándose en  $\alpha$ -AlN a un mayor grosor [106], además, ambas fases poseen entalpías muy cercanas entre ellas [107]. Las diferentes estructuras cristalinas del AlN se muestran en el Figura 1-3. La mayoría de los trabajos se han centrado en el estudio de la fase wurtzita  $\alpha$ -AlN debido a su estabilidad y fácil obtención, sin embargo, recientemente ha crecido el interés en las películas cúbicas metaestables de AlN, con el fin de lograr propiedades nuevas y mejoradas que no posee la fase hexagonal.

**Figura 1-3.** Estructuras cristalinas de AlN (N-rojo, Al-Azul).



Tomado de [108].

Dentro de los materiales semiconductores del grupo III-V, el nitruro de aluminio con estructura wurtzita se destaca con propiedades extremas, exóticas y de considerable interés tecnológico. El  $\alpha$ -AlN se caracteriza por poseer la banda prohibida más amplia (6,2 eV a temperatura ambiente) entre los semiconductores [104] y un alto índice de refracción ( $>2,1$ ) en el rango visible [109], propiedades que lo convierten en un material ideal para aplicaciones optoelectrónicas en la región espectral ultravioleta [110], [111]. La alta resistividad eléctrica [112], alta velocidad de onda acústica [113] y excelente piezoelectricidad [114] permite el uso del  $\alpha$ -AlN como material piezoeléctrico en sistemas microelectromecánicos [115], dispositivos de ondas acústicas de superficie [116], sensores y resonadores de película [117], [118]. Su buena conductividad térmica [119] y estabilidad química permite su uso para aplicaciones optoelectrónicas en entornos corrosivos y de alta temperatura [120], [121].

Son diversas las técnicas de depósito que permiten obtener películas delgadas de AlN, la selección de ésta dependerá de la aplicación específica del recubrimiento. Dentro de los procesos CVD se han usado, principalmente, las técnicas de depósito químico de metalorgánicos en fase de vapor [122], CVD mejorado por plasma [123] y CVD térmico [123] para la fabricación de recubrimiento de AlN. Entre las técnicas PVD usadas para depositar películas delgadas de AlN se destacan la epitaxia por haces moleculares [124], la evaporación reactiva [125] y la deposición por láser pulsado [126], [127]. Las técnicas anteriormente mencionadas presentan una tasa de crecimiento baja o las temperaturas de deposición son elevadas e incompatibles con otras etapas de procesamiento en la fabricación de dispositivos de radiofrecuencia y electroacústicos. Sin embargo, un proceso que es compatible con las tecnologías convencionales de fabricación de dispositivos microelectrónicos es la técnica de “sputtering”, técnica que ofrece la posibilidad de depositar películas de alta calidad a una temperatura de crecimiento relativamente baja. Trabajos previos han demostrado que se pueden obtener películas de AlN a una temperatura de deposición tan baja como 100 °C utilizando la técnica de “sputtering” RF [128].

Los parámetros de deposición usados en la técnica de “sputtering” tiene gran influencia sobre la microestructura y propiedades funciones de las películas delgadas de AlN. El aumento de la concentración de nitrógeno permite obtener películas de AlN con una mayor transparencia [129], cambia la orientación preferencial de (100) a (002), disminuye el tamaño de grano y aumenta su cristalinidad [116], [130]. El aumento del bombardeo iónico



facilita el crecimiento de las películas altamente orientadas en el eje 'c' con el plano (002) [129], característica necesaria para que la película presente buena respuesta piezoeléctrica, sin embargo, si la energía del bombardeo iónico es excesiva el recubrimiento sufre de daños en su estructura cristalina e incluso llegan a convertirse en películas amorfas [131]. El voltaje de polarización de sustrato es directamente proporcional con la dureza del recubrimiento [132]. Otros parámetros que influyen en la orientación preferencial es la distancia entre el blanco y el sustrato y la presión de trabajo, cuando la distancia es corta y la presión es baja se forma fácilmente recubrimientos de AlN con orientación preferencial (002), mientras que a presiones altas y distancias largas la orientación preferencial es (100) [133]. El aumento de la temperatura de deposición conlleva un aumento en la rugosidad del recubrimiento [128].

## 1.2 Nitruros ternarios

Hoy en día, los recubrimientos binarios no son capaces de cumplir con los nuevos requerimientos que está demandando una industria en desarrollo como la actual, razón por la cual se ha explorado la adición de otro elemento para formar recubrimientos multicomponente mejorando el rendimiento y superando las limitaciones de los recubrimientos binarios. [1]

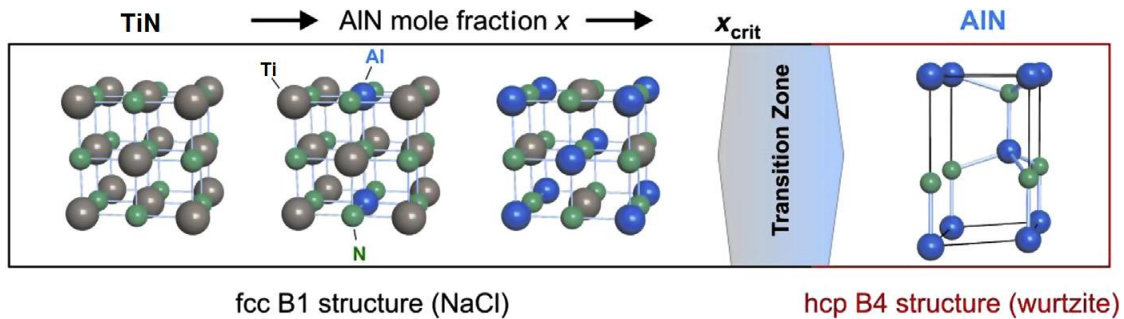
Todos los nitruros metálicos de transición del grupo IVb, Vb y VIb se caracterizan por ser materiales completamente solubles entre sí en la fase cúbica B1 y en todo el rango composicional, lo que permite obtener aleaciones más estables y con menos defectos estructurales en comparación con algunos nitruros binarios metaestables [134][135]. Esta aleación es una vía efectiva para controlar y adaptar las propiedades mecánicas, ópticas y electrónicas del recubrimiento resultante.

### 1.2.1 Ti-Al-N

El nitruro de titanio aluminio representa un grupo de recubrimientos duros metaestables que cristaliza en una estructura cúbica tipo NaCl, estructura característica de los nitruros metálicos de transición. A pesar de que el AlN cristaliza principalmente en fase hexagonal tipo wurtzita, el TiAlN conserva la estructura cristalina del TiN ya que los átomos de Al se ajustan en la estructura cúbica del TiN en sitios sustitucionales o intersticiales y forman la aleación pseudobinaria B1-Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N. Sin embargo, cuando el contenido de aluminio que

excede el límite de solubilidad, aproximadamente 65 por ciento, se forma una mezcla entre una estructura cúbica tipo B1-NaCl y una estructura tipo wurtzita [136], degradando las propiedades mecánicas del nitruro ternario TiAlN [137], [138]. En la Figura 1-4 se puede observar la estructura del  $Ti_{1-x}Al_xN$  en función del contenido de Al.

**Figura 1-4.** Estructura del  $Ti_{1-x}Al_xN$  en dependencia de la fracción molar de AlN.



Adaptado de [139].

La adición de Al al TiN mejora significativamente las propiedades funcionales del nitruro binario, permitiendo cubrir nuevos requerimientos de la industria y ampliar su aplicabilidad. Estudios han demostrado que la dureza, resistencia al desgaste, estabilidad térmica y resistencia a la oxidación a altas temperaturas (superior a 800 °C) del B1-TiAlN aumentan con el contenido de Al [137][140][141]. La formación de una capa pasiva, densa y estable de  $Al_2O_3$  en la superficie del recubrimiento de TiAlN es la responsable de reducción efectiva de la tasa de oxidación [142]. Esta combinación de propiedades, junto con la baja conductividad térmica, ha permitido el uso del TiAlN como película protectora para herramientas de corte en seco y maquinado de alta velocidad, uso que inició en los 90s y aún sigue siendo el material central para recubrimientos duros en la industria de corte de metales [140].

Además de su aplicabilidad en la industria de corte, los recubrimientos de TiAlN son usados en una variedad de aplicaciones debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y biocompatibilidad. Actualmente el TiAlN se usa como barreras de difusión [143], recubrimientos decorativos de colores [144], recubrimientos plasmónicos conductores [145], recubrimientos absorbentes selectivos solares [146], recubrimientos biocompatibles [147] y recubrimientos para aplicaciones fototérmicas.

Películas delgadas de TiAlN se han fabricado mediante diferentes técnicas tales como evaporación por arco catódico [148], deposición química en fase de vapor [149], implantación iónica [150], laser pulsado [151] y “sputtering” [144], [147], siendo esta última técnica la más popular en la actualidad para la deposición de este tipo de recubrimiento debido a las ventajas que esta ofrece sobre las demás, ventajas como baja temperatura de deposición, uso nulo de gases tóxicos y ultra baja concentración de hidrógeno.

Dentro de los diferentes parámetros de deposición que afectan las propiedades funcionales de las películas delgadas del TiAlN, la variación de la composición química del material es el parámetro que mayormente afecta las propiedades finales del recubrimiento, principalmente las propiedades ópticas y eléctricas, debido a la aleación de un conductor (TiN) y un semiconductor de banda ancha (AlN). Dependiendo de la estequiometría del recubrimiento TiAlN se puede controlar su carácter metálico o dieléctrico. Con el aumento del Al, el tamaño de grano y rugosidad disminuyen, mientras que su color superficial cambia de dorado a azul grisáceo [141]. La densidad de electrones de conducción se reduce cuando se incorpora el Al a TiN para formar TiAlN, esta reducción acarrea un desplazamiento hacia el rojo de las bandas de resonancia plasmónica superficial localizada [145]. La disminución del contenido de Al disminuye el Gap del recubrimiento, al igual que lo hace con la resistividad eléctrica [152][144][153].

### 1.2.2 Ti-Cr-N

El TiCrN es un compuesto ternario perteneciente al grupo de los nitruros metálicos de transición, materiales que se caracterizan por poseer una estructura cristalina cúbica tipo B1. Se ha propuesto previamente que los átomos de CrN sustituyen el átomo de Ti en la red cristalina cúbica del TiN, formando una solución sólida [154] [155]. Sin embargo, trabajos previos han obtenido recubrimientos de TiCrN multifásicos, en donde se combinan fases de TiN, Cr y CrN [156].

Al igual que el nitruro de titanio-aluminio, el nitruro de titanio-cromo nace de la necesidad de mejorar las propiedades de los nitruros binarios. El TiN se caracteriza por su buena dureza, buena resistencia al desgaste y a la corrosión, sin embargo, a altas temperaturas (mayor a 600°C) las propiedades mecánicas se degradan por oxidación [157]. Para superar y mejorar estas propiedades, se desarrollaron nitruros ternarios, entre ellos el TiCrN, el cual presenta un sobresaliente conjunto de propiedades funcionales como alta dureza, resistencia a la oxidación a alta temperatura y bajo coeficiente de fricción [158]–[161]. Estas

propiedades han permitido su uso, principalmente, como recubrimiento duro protector para herramientas de corte [162], también se ha estudiado como placa bipolar en celdas de combustible [163].

Son varias la técnicas de fabricación empleadas para obtener nitruros ternarios como de TiCrN, entre las cuales se destaca las técnicas PVD tales como la deposición asistida por haz de iones [160], arco catódico [154] y “sputtering” [162]. Dentro de estas técnicas, la técnica de “sputtering” reactivo es una de las más usadas para obtener películas delgadas uniformes, con alta adhesión y a baja temperatura de una forma simple y amigable con el medio ambiente al no usar gases tóxicos.

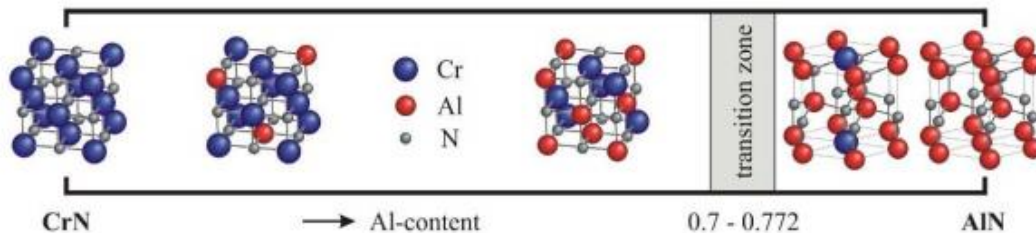
Esta técnica de “sputtering”, en sus diferentes variaciones, permite obtener recubrimientos con una gran variedad de propiedades, las cuales dependerán de los parámetros de deposición como lo son la temperatura, flujo de nitrógeno, presión de trabajo, potencia de las fuentes, etc. Por lo anterior existe un gran número de trabajos donde estudian los efectos de estos parámetros sobre las propiedades finales de los recubrimientos. El aumento de la corriente de deposición del blanco de Ti permite el aumento del contenido de Ti y N en el recubrimiento, aumento del espesor y cristalinidad, además de afinar y densificar la morfología columnar del recubrimiento, disminuyendo su rugosidad [155], [164], [165]. Al aumentar el flujo de Nitrógeno, el recubrimiento de TiCrN pasa de una estructura columnar a una más densa , mientras que disminuye el tamaño de cristalito y espesor [166]. En el caso de usar la técnica de “sputtering” con Magnetron pulsado, el aumento de la frecuencia del pulso permite obtener recubrimientos policristalinos, densos, con mejor resistencia a la corrosión, con baja rugosidad, y bajo coeficiente de fricción [162].

### 1.2.3 Cr-Al-N

El nitruro de cromo-aluminio pertenece al grupo de nitruros metálicos de transición y su estructura cristalina, al igual que el nitruro de titanio-aluminio, dependerá del contenido de Al. Cuando es bajo el contenido de Al, el CrAlN conserva la estructura cúbica tipo NaCl del CrN debido a que los átomos de Al se ubican en sitios sustitucionales o intersticiales y forman la aleación pseudobinaria  $B1-Cr_{1-x}Al_xN$ . Si el contenido de Al supera el límite de solubilidad, la estructura del CrAlN cambia a un tipo wurtzita formando la aleación  $B4-Cr_{1-x}Al_xN$ .

$x\text{Al}_x\text{N}$ . En la Figura 1-5 se puede observar la evolución estructural del  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  en función del contenido de Al.

**Figura 1-5.** Estructura del  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  en dependencia del contenido de AlN.



Tomado de [167]

El  $\text{CrAlN}$  se caracteriza por poseer superior resistencia a la oxidación a altas temperaturas en comparación a los nitruros binarios  $\text{TiN}$  y  $\text{CrN}$ , cuya resistencia a la oxidación se limita a temperaturas aproximadas de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  y  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente [168]. La adición de Al permite mejorar notablemente resistencia a la oxidación del  $\text{CrAlN}$  [169], el cual destaca por buenas propiedades mecánicas en combinación con una excelente resistencia a la corrosión y oxidación a altas temperaturas, en comparación con el  $\text{TiAlN}$  [170]. Se ha demostrado que películas de  $\text{CrAlN}$  exhiben una buena estabilidad térmica hasta los  $900\text{ }^\circ\text{C}$  debido a la formación de óxidos complejos  $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$  que eliminan la difusión de oxígeno [171][172]. Gracias a las principales características ofrecidas por los recubrimientos de  $\text{CrAlN}$ , estos han incrementado su uso en la industria, principalmente como recubrimientos de protección para herramientas de mecanizado y recubrimientos resistentes a la abrasión en la industria automotriz [170], [173]–[176].

Respecto a las propiedades ópticas y eléctricas de estos recubrimientos, se ha reportado a éstos como un prometedor recubrimiento absorbente selectivo solar de alta temperatura con buena estabilidad térmica y resistencia a la oxidación [177], trabajo en donde reportan que recubrimientos de  $\text{CrAlN}$  de  $100\text{ nm}$  de espesor, depositadas sobre vidrio y fabricados por la técnica de “sputtering” reactivo exhibieron espectros de reflectancia y absorptancia similares a las de las películas basadas en  $\text{TiN}$  en la región de  $300\text{--}2600\text{ nm}$ , como los recubrimientos  $\text{TiAlN}$ ,  $\text{TiAlNO}$  and  $\text{TiAlSiN}$ ; además de mostrar un comportamiento semiconductor con una resistividad de  $38\text{ k}\Omega / \text{sq}$  [177]. Los recubrimientos de  $\text{CrAlN}$  también han sido estudiados para su uso como absorbedor en tándem basado en  $\text{CrAlN-CrAlON}$ , en donde la capa de  $\text{CrAlN}$  de  $70\text{ nm}$  de espesor y depositadas por “sputtering”

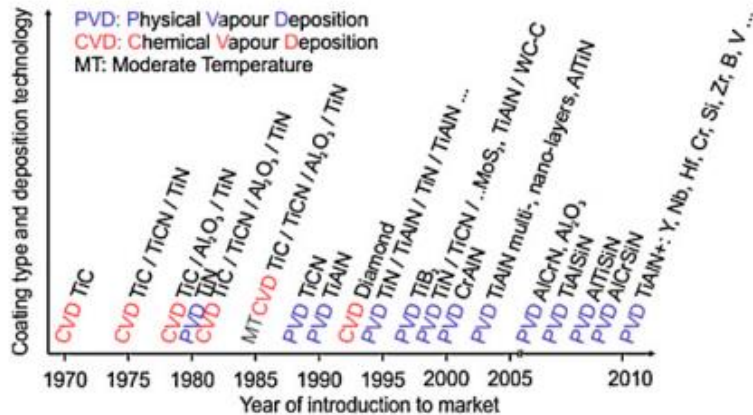
sobre un sustrato de Cu presentó una selectividad solar ( $\alpha / \epsilon$ ) es 13,7, la cual aumentó a 15,43 al agregar la capa de CrAlON [178].

Dependiendo del método y parámetros de deposición de los recubrimientos, las características de los recubrimientos se pueden controlar y ajustar a las deseadas según la aplicación. Para el caso del método de “sputtering” reactivo, diferentes trabajos han estudiado el efecto de estos parámetros sobre las propiedades de recubrimientos de CrAlN. Con el aumento de la concentración de Al en el recubrimiento, la dureza aumenta, mientras que el coeficiente de fricción disminuye, efecto que se relaciona con la disminución de la cristalinidad del recubrimiento [173]; adicionalmente el aumento de Al desplaza la oxidación a temperaturas más altas, debido a la formación de una capa superficial de óxido amorfo rica en aluminio [169].

### 1.3 Nitruro cuaternario Ti-Al-Cr-N

En los últimos 10 años los estudios en recubrimientos basados en el sistema Ti-Al-Cr-N han atraído gran atención (ver Figura 1-6) debido a su potencial uso como protección de herramientas de corte seco y de alta velocidad, gracias a que posee excelentes características mecánicas y tribológicas [25]. Este sistema cuaternario combina propiedades como dureza excepcional y alta resistencia a la oxidación a altas temperaturas (aprox 1000°C), características propias de los recubrimientos ternarios TiAlN y CrAlN respectivamente [7][8][12].

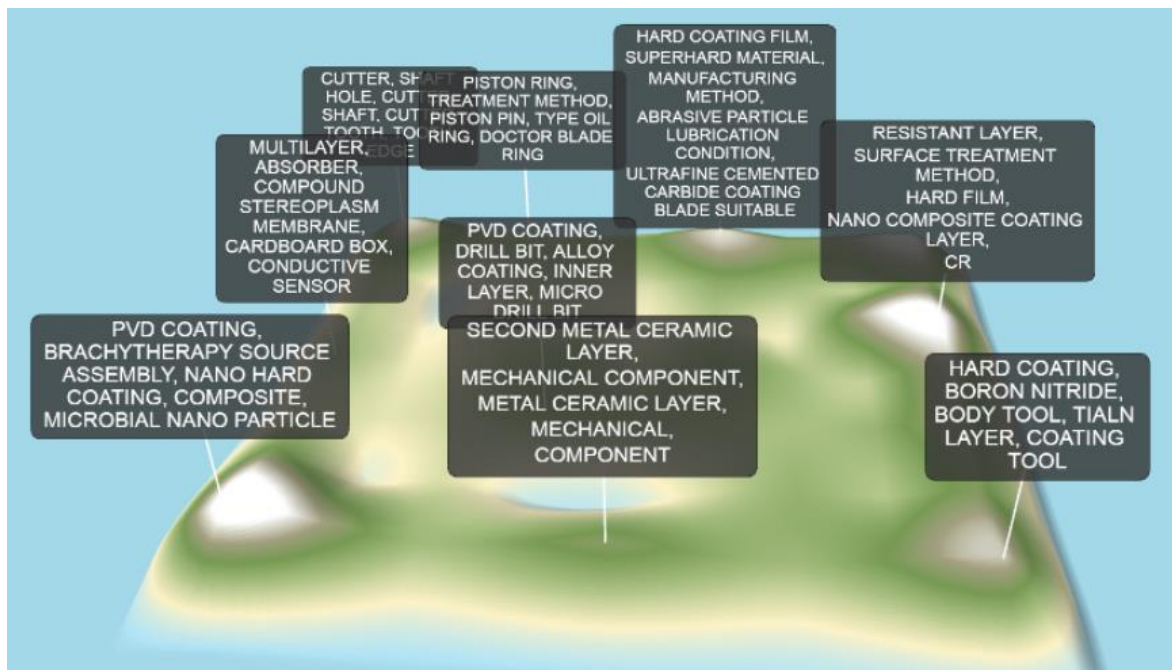
**Figura 1-6.** Evolución de los recubrimientos para las herramientas de corte.



Tomado de [25]

El interés del uso de este tipo de recubrimiento en la industria se puede relacionar con la tendencia de solicitud de patentes afines con películas delgadas de Ti-Al-Cr-N. Al realizar una búsqueda de documentos de patentes se observó que existe un interés creciente en desarrollar, proteger y llevar al mercado este tipo de recubrimientos. Desde el 2010 se han solicitado 295 patentes a nivel mundial relacionadas con estos recubrimientos, de los cuales el 49,8% se encuentran concedidas y activas. En la Figura 1-7 se observan las áreas tecnológicas con la mayor concentración de patentes, donde se destacan las áreas relacionadas con recubrimientos por PVD y recubrimientos para herramientas.

**Figura 1-7.** Panorama tecnológico relacionado con películas delgadas de Ti-Al-Cr-N con las áreas de mayor concentración de patentes.



Datos tomados de: Patsnap, TAC\_ALL:( (TiAlCrN OR TiCrAlN OR AlTiCrN OR AlCrTiN OR CrAlTiN OR CrTiAlN) AND (film OR coating))

Dentro de las patentes encontradas se encuentran divulgados recubrimientos con características optimizadas según su aplicación y que poseen al menos una capa de Ti-Al-Cr-N con su método de fabricación, elementos recubiertos por este tipo de películas y equipos para la fabricación de estos recubrimientos duros. Algunas de las patentes encontradas y relacionadas al presente trabajo se describen a continuación:

La patente CN103981496B [179] divulga un aparato de pulverización catódica con magnetron desequilibrado de campo cerrado y método que prepara un recubrimiento de múltiples elementos de TiAlCrN sobre la superficie del sustrato de la herramienta, donde lo novedoso del dispositivo es que contiene cuatro magnetrones, los cuales forman una trampa magnética cerrada que previene el escape de los electrones, con el fin de aumentar la eficiencia de la pulverización catódica y la tasa de ionización. La patente CN106086806B [180] divulga un recubrimiento de AlTiCrN resistente al desgaste a alta temperatura y su método de preparación, el recubrimiento comprende estructuralmente tres capas AlTi/AlTiN/AlTiCrN depositadas mediante la técnica de pulverización catódica con magnetron de pulsos de alta potencia, el recubrimiento posee alta dureza, bajo coeficiente de fricción, bajo estrés interno, alta fuerza de unión, buena estabilidad a altas temperaturas, alta resistencia al desgaste y a la fricción, con el cual la vida útil de las piezas puede prolongarse considerablemente. La solicitud de patente CN109518139A [181] divulga un recubrimiento ignífugo de titanio que comprende secuencialmente una capa de Cr, una capa de CrN, una capa de TiAlCrN y una capa de TiAlN de adentro hacia afuera, capas que evita la condición de oxidación de la aleación de titanio para provocar la combustión. La patente CN107354438B [182] describe un recubrimiento nanocompuesto en la superficie de una hoja de sierra y su método de preparación, el recubrimiento es multicapa comprendida por capas de Ti, TiN, TiAlN, TiCrN y TiAlCrN, esta última funciona como la capa resistente a la temperatura; el recubrimiento multicapa presenta alta dureza, bajo coeficiente de fricción, buena resistencia a la abrasión y resistencia a altas temperaturas. La patente CN103789726B [183] divulga un recubrimiento nano laminado de AlTiCrN / MoN depositados sobre la superficie de una herramienta, este recubrimiento está provisto de cuatro capas Ti, TiN, AlTiCrN y MoN, todas fabricadas por pulverización catódica ("sputtering").

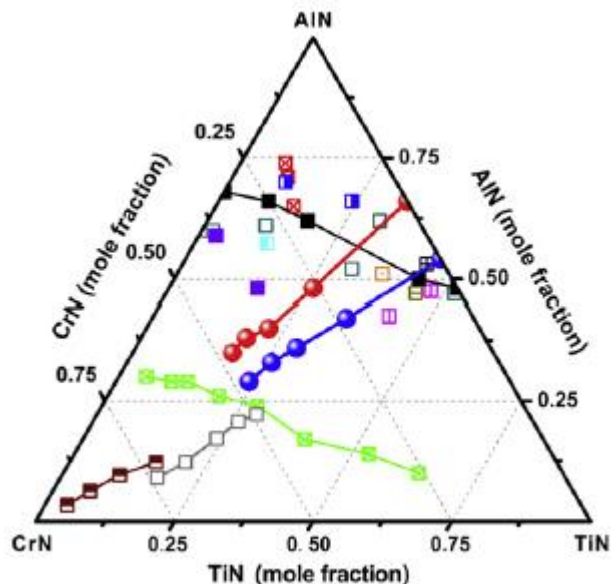
Con los resultados obtenidos de la búsqueda de patentes relacionadas con recubrimientos de TiAlCrN, se pudo observar que este tipo de recubrimientos se emplean en la industria principalmente para prolongar la vida útil de herramientas que están sometidas a alta fricción, desgaste y temperatura. En cambio, no se observó ningún documento sobre la implementación de estos recubrimientos en aplicaciones ópticas o eléctricas. Resultado que podría relacionarse con la poca o casi nula investigación de las características ópticas y eléctricas brindadas por estos recubrimientos.



Varios trabajos previos han sintetizado recubrimientos de TiAlCrN usando diferentes técnicas de PVD como: implantación iónica [9][10], “sputtering” [11][12][13][14][15], evaporación por arco catódico [16][17]; y han demostrado que la variación de los parámetros de fabricación y la composición química del recubrimiento tienen efecto sobre la microestructura y propiedades funcionales del recubrimiento.

Al fabricar recubrimientos de Ti-Al-Cr-N con la técnica de “sputtering”, la presión parcial del nitrógeno afecta notablemente la microestructura del recubrimiento ya que al aumentarla, la microestructura del recubrimiento pasa de ser una película metálica amorfa TiAlCr(N) a una película policristalina de nitruros cúbicos  $Ti_{1-x}Al_xN$  y  $Cr_{1-x}Al_xN$ , además de aumentar los esfuerzos residuales de compresión [14]; en cambio en [15] se sintetizaron recubrimientos nanocompuestos donde nanocristales de TiN están embebidos en una matriz amorfa de AlN o CrN. En general todos estos recubrimientos TiAlCrN presentan un crecimiento columnar y exhiben una estructura cristalina cúbica B1-NaCl [11][12][184][12]. La composición química del recubrimiento de Ti-Al-Cr-N es una de las características que permite ajustar las propiedades funcionales exhibidas por éstos, razón por la cual varios trabajos centran su estudio sobre el efecto que la cantidad de cada elemento sobre el recubrimiento para lograr obtener la composición que optimice las propiedades funcionales del recubrimiento (Ver Figura 1-8). El contenido de Cr puede ser usado para controlar el comportamiento térmico del recubrimiento, mejorando su estabilidad térmica al retardar la aparición de la formación perjudicial de la fase wurtzita-AlN al realizar el recocido [11], [185]; con el aumento de la cantidad de Cr en el recubrimiento, la resistencia a la oxidación aumenta debido a la formación de una capa pasiva de  $Cr_2O_3$  en la superficie la cual actúa como barrera evitando la oxidación a altas temperaturas [186][11] y mejorando las propiedades tribológicas del recubrimiento [13], además, se observa que, el aumento del Cr también aumenta la dureza y el módulo de Young, mientras que la rugosidad de la superficie disminuye debido a que la morfología del crecimiento se densifica y el tamaño de grano disminuye [15]. Por el contrario si la cantidad de Ti en el recubrimiento aumenta, el módulo de Young junto con la resistencia a la corrosión disminuyen, mientras que la dureza aumenta [16]. Por lo tanto, los recubrimientos de TiAlCrN con alto contenido de Cr y Al y bajo de Ti son los que presentan mejores propiedades mecánicas, térmicas y tribológicas.

**Figura 1-8.** Composiciones químicas estudiadas para el recubrimiento Ti-Al-Cr-N.



Tomado de [11]

A pesar de que se encontró una gran cantidad de trabajos previos sobre recubrimientos de TiAlCrN, estos se enfocan principalmente en el estudio de las propiedades mecánicas, tribológicas, electroquímicas, etc; dejando de un lado el estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de este tipo de recubrimiento. No se encontraron documentos científicos donde estudiaran estas propiedades en los recubrimientos de TiAlCrN, en su lugar se encontraron dos trabajos donde estudian recubrimientos multicapa selectivos solares para altas temperaturas y una de estas capas es de TiAlCrN. En el primer trabajo se fabricó un recubrimiento TiAlCrN/TiAlN/AlSiN sobre un sustrato de Cu y depositados mediante arco catódico, en este recubrimiento la capa de TiAlCrN funciona como IR reflector de Infrarrojo/absorbedor, la capa de 180nm de espesor presentó una alta reflectancia en longitudes de onda alta (cercano al infrarrojo) y una resistividad de  $6,4 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ , también en el trabajo se observó que un alto contenido de Cr permite incrementar la absorción del recubrimiento. [21]. El segundo trabajo, del mismo autor, propone un recubrimiento multicapa Cr ( reflector IR), CrTiAlN (reflector IR y absorbente), TiAlN (absorbente), AlSiN (antirreflectante) y AlSiO (antirreflectante), donde la capa de CrTiAlN tiene un espesor de 70nm que optimiza las propiedades ópticas del recubrimiento multicapa [22].

## **2. TÉCNICAS DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN**

### **2.1 Técnica de deposición de películas delgadas: “co-sputtering” reactivo con magnetrón**

Aunque existen diferentes técnicas para deposición de películas delgadas, es la técnica de “sputtering” (pulverización catódica, en español) la que reúne diferentes ventajas respecto a las otras técnicas de deposición, razón por la cual es ampliamente usado en la industria (ver Capítulo 1. Estado de la técnica). Una de las ventajas de este método es la versatilidad que ofrece en la composición y microestructura final del recubrimiento fabricado, gracias a que esta técnica trabaja en vacío [18], lo que también asegura una alta pureza y calidad del recubrimiento obtenido. Otra ventaja se debe a que la fabricación de recubrimientos con esta técnica se realiza a temperaturas bajas comparadas con la técnica de evaporación térmica, logrando así obtener recubrimientos con mejor resistencia a la oxidación y mayor dureza [2] [19], características relacionadas con la disminución del tamaño de grano y el aumento de los esfuerzos residuales de compresión [187]. Finalmente, este proceso de fabricación no es peligroso al no contaminar el medio ambiente, a diferencia de los procesos de deposición química en fase de vapor (CVD, siglas en inglés).

#### **2.1.1 Principio físico**

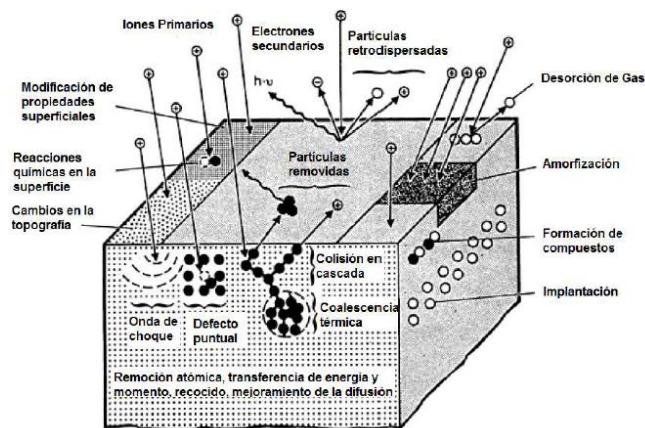
La pulverización catódica, en inglés “sputtering”, es una técnica que junto con la evaporación térmica se clasifica dentro de los procesos de deposición física en fase de vapor (PVD, Physical Vapor Deposition). Los procesos PVD se caracterizan por llevar un material en estado de vapor hasta un sustrato en donde se condensa y se forma el

recubrimiento. A diferencia de la técnica de evaporación térmica, donde la vaporación es térmica, la técnica de “sputtering” involucra vaporización física [188].

En la vaporización física, se usan medios físicos para remover átomos de una fuente sólida (blanco), en donde partículas energizadas de tamaño atómico colisionan con los átomos de la superficie del blanco y por transferencia de momento logran expulsarlos del material sólido. Estas partículas energizadas son usualmente iones de gas que, por medio de un campo eléctrico, se aceleran hacia el blanco; estos iones provienen de un plasma (gas cuasi neutral débilmente ionizado) en donde también lo conforman electrones, átomos (excitados y neutros) o especies moleculares [189].

Dependiendo de la energía de las partículas ionizadas presentes en el proceso de colisión, resultarán diferentes fenómenos aparte de la expulsión de átomos, como se representan gráficamente en la Figura 2-1. Si los iones provenientes del plasma tienen suficiente energía para romper los enlaces, al chocar con la superficie del blanco se generará la remoción de átomos debido a una serie de colisiones en cascada. Sin embargo, si la energía es muy baja o alta se pueden presentar otros fenómenos como reflexión, absorción, e implantación de estas partículas [190].

**Figura 2-1.** Diagrama esquemático que representa los distintos fenómenos que ocurren durante el proceso de “sputtering”.



Tomado de [191]

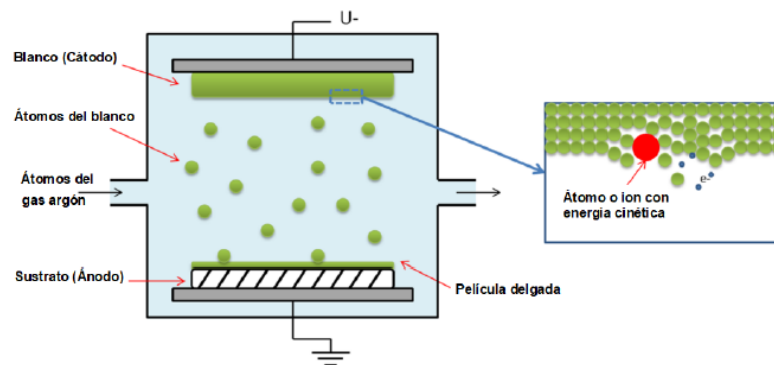
Cuando los átomos son removidos del blanco, éstos viajan hacia la superficie del sustrato donde se empiezan a condensar hasta formar una película delgada, cuyo espesor dependerá del tiempo de deposición.

La razón entre el número de átomos removidos y el número de iones incidentes se denomina rendimiento de pulverización (“sputter yield”), el cual es uno de los parámetros más útiles para la caracterización del proceso de emisión. Este parámetro depende fundamentalmente de la energía de enlace y masa de los átomos del blanco y de las partículas incidentes y de otros factores como la topografía de la superficie y ángulo de incidencia de las partículas [192]. Se resalta que la energía de los iones incidentes empleada para la remoción de los átomos del blanco es solo el 5-10%, la energía restante se disipa en forma de calor.

### 2.1.2 Sistema de depósito

El sistema básico de depósito por “sputtering” es la configuración conocida como diodo plano (Ver Figura 2-2). En esta configuración se inyecta a la cámara de vacío un flujo de gas inerte (argón), el cual genera un plasma en el momento en el que se aplica una diferencia de tensión en corriente directa donde el cátodo se conecta al blanco y el ánodo al sustrato y cámara de vacío. Los iones del plasma generados tendrán una carga positiva y se verán atraídos al blanco por su carga negativa, al colisionar, y si el ion tiene suficiente energía, se logran remover átomos del blanco, además de la emisión de electrones secundarios (ver Figura 2-1) los cuales son clave para mantener la ionización del gas y no dejar que se extinga el plasma. Los átomos removidos atraviesan un ambiente de vacío y llegan a la superficie del sustrato en donde se condensan y forman la película delgada.

**Figura 2-2.** Esquema del sistema de “sputtering” de diodo plano.

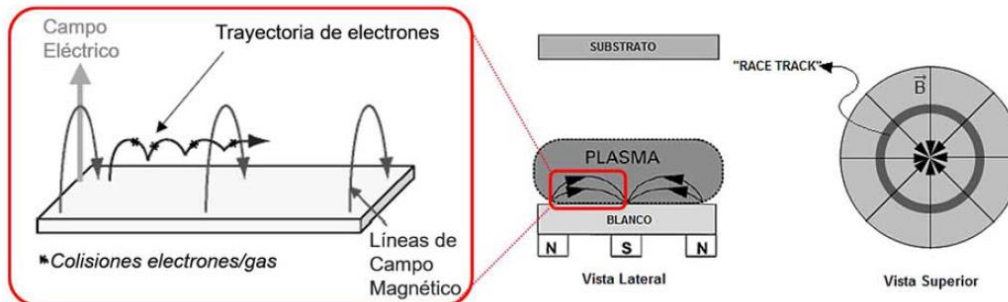


Modificado de [193]

### “Sputtering” con magnetrón

En este sistema se agregan imanes o magnetrones al soporte del blanco, los cuales permiten confinar el plasma generado, resultando en un aumento en la densidad de colisiones sin la necesidad de aumentar la diferencia de tensión aplicada. Este confinamiento del plasma se logra debido a que los electrones libres y secundarios presentes en el plasma cambian su trayectoria lineal a una helicoidal por efecto del campo magnético de los imanes agregados. Este proceso permite velocidades de depósito más altas y presiones de trabajo más bajas a la vez que se aumenta la eficiencia. El tipo de confinamiento generado dependerá del arreglo de los imanes implementado (ver Figura 2-3). Sin embargo, la desventaja de esta configuración es el desaprovechamiento de toda la superficie del blanco debido a la generación de una erosión localizada en forma de surco (race track).

**Figura 2-3.** Esquema configuración de blancos con magnetrón.



Tomado de [194].

### “Sputtering” reactivo

En este sistema, además del flujo de argón, se introducen a la cámara de vacío gases reactivos como nitrógeno, metano u oxígeno, dependiendo del tipo de recubrimiento a fabricar (nitruros, óxidos o carburos). Lo anterior le otorga a este sistema de depósito una versatilidad en la fabricación de recubrimientos compuestos, no obstante, también presenta algunas desventajas como lo baja tasa de depósito y la presencia de histéresis en la presión parcial del gas. La baja tasa de depósito se debe a la contaminación del blanco, formación de compuestos en la superficie del blanco. Respecto a la histéresis, esta

se presenta cuando existen dos valores de presión parcial para un mismo valor de flujo, relacionado a la variación de la presión parcial del gas reactivo [195].

### **“Co-sputtering”**

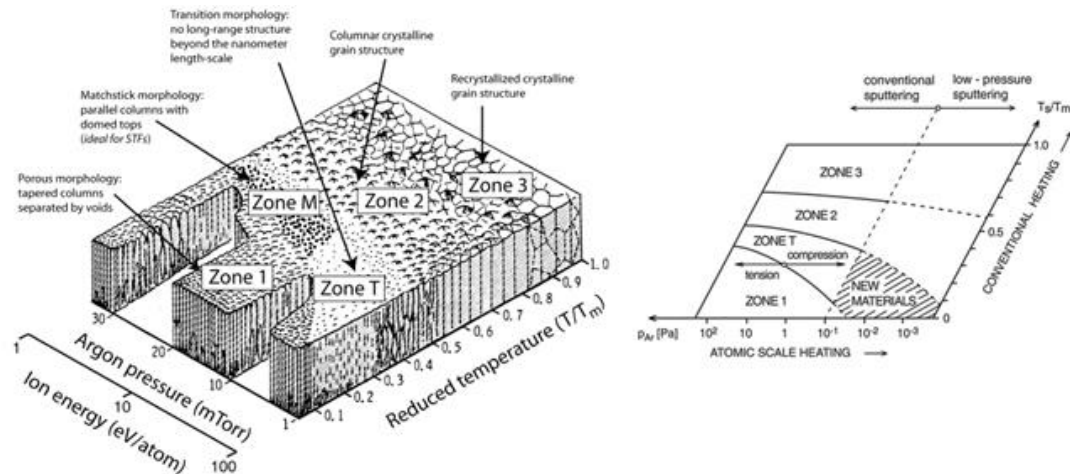
Sistema en donde se emplean dos o más blancos ubicados sobre sus respectivos magnetrones, y orientados hacia el sustrato con el fin de lograr la deposición de simultanea de diferentes materiales. La fuente para cada blanco es independiente, permitiendo controlar la potencia de cada una y lograr así depositar recubrimientos multicomponente y diferentes relaciones de composición.

Para el presente trabajo se opta por usar un sistema de “co-sputtering” reactivo con magnetrón, sistema que permitirá depositar recubrimientos de TiAlCrN con la posibilidad de variar la concentración de Cr presente en éste.

## **2.1.3 Crecimiento del recubrimiento**

En el proceso de “sputtering” parámetros de deposición como la temperatura del sustrato, energía de bombardeo de los iones y la presión del gas influyen fuertemente las condiciones del crecimiento del recubrimiento y por lo tanto en el tamaño y orientación del grano. En la Figura 2-4 se muestra el modelo de zona estructural para recubrimientos fabricados por “sputtering”, a la izquierda el Modelo de zona estructural (SZM) de J.A. Thornton [196] para recubrimientos fabricados por “sputtering” en función la energía de bombardeo iónico, la presión del argón en la cámara de vacío y la temperatura reducida  $T/T_m$  ( $T$  temperatura del sustrato /  $T_m$  temperatura de fusión del material en bloque)[197] y a la derecha el modelo de zona estructural bidimensional (2D) de J.A. Thornton extendido para la región de bombardeo a baja presión Tomado de [196]. Se puede ver cómo la presión de la cámara, la temperatura del sustrato y la energía de bombardeo afecta la microestructura final de recubrimiento. Se observa que la estructura columnar es la predominante en los recubrimientos fabricados por “sputtering” [198], siendo la zona de interés la T ya que los recubrimientos depositados con estos parámetros serán más compactos y por lo tanto tendrán alta durabilidad, propiedad importante y necesaria en diferentes aplicaciones industriales. Otra zona interesante es la 1 ya que en esa se obtiene recubrimientos nanoporosos, materiales ampliamente usados en aplicaciones como detección de gas, absorción de luz, catalíticas (baterías), etc [199].

**Figura 2-4.** Izquierda: Esquema del modelo de zona estructural (SZM) de J.A. Thornton para recubrimientos fabricados por “sputtering”. Derecha: esquema del modelo de zona estructural bidimensional (2D) de J.A. Thornton extendido para la región de bombardeo a baja presión

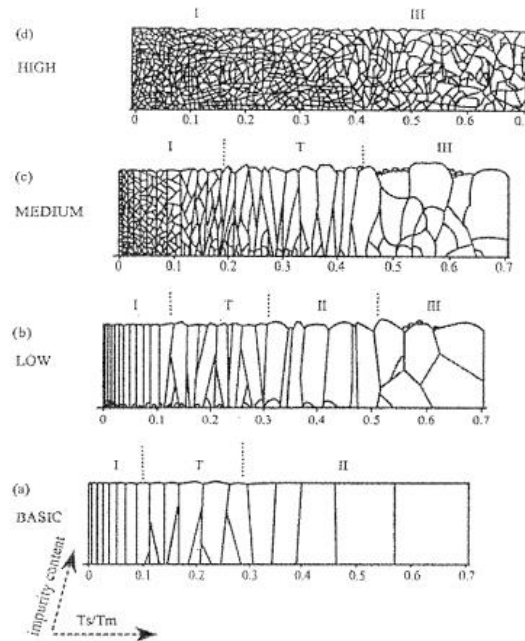


Tomado de [196].

Otra forma de ajustar el crecimiento y microestructura de los recubrimientos es por medio de la adición de uno o varios “elementos de aleación” al material base del recubrimiento. Los átomos del elemento incorporado paran el crecimiento del tamaño de grano y estimulan una nueva nucleación de granos [196], procesos que se presenta desde baja hasta alta temperatura del sustrato con el aumento de la cantidad añadida del elemento. En la Figura 2-5 se observa el modelo de zona estructural [200] en donde proponen la evolución de la microestructura de recubrimiento en función de la cantidad del elemento añadido y la temperatura reducida ( $T/T_m$ ). Estudios sobre el efecto de la concentración de Cu en ZrN-Cu [201], de Si en TiN-Si [202] y de Cu en TiN-Cu, demuestran que la concentración del “elemento de aleación” tiene un efecto importante en la microestructura final de los recubrimientos.



**Figura 2-5.** Esquema del efecto de la cantidad de elemento añadido sobre la microestructura del recubrimiento (SZM Barna–Adamik's)



Tomado de [203].

## 2.2 Técnicas de caracterización de acuerdo con la propiedad a estudiar

### 2.2.1 Espesor y rugosidad

#### 2.2.1.1 Perfilometría mecánica

La perfilometría mecánica es una técnica que permite medir directamente el espesor y rugosidad de los recubrimientos por medio de la detección electromagnética del movimiento mecánico de una aguja, la cual se encuentra realizando un barrido lineal sobre la superficie del recubrimiento. Este barrido se realiza con una fuerza constante y permite registrar un perfil de la topografía de la superficie del recubrimiento recorrido por la aguja. La obtención del espesor de los recubrimientos se realiza mediante la determinación de la diferencia entre la altura del sustrato y el recubrimiento depositado, para esto se debe dejar

una región del sustrato sin depositar, generando así un escalón. Para el presente trabajo el escalón de los recubrimientos fabricados se logró gracias al uso de un portasustratos con ranuras para ubicar los sustratos de 2x2 cm<sup>2</sup> y un área efectiva de recubrimiento de 1.5x1.5 cm<sup>2</sup>.

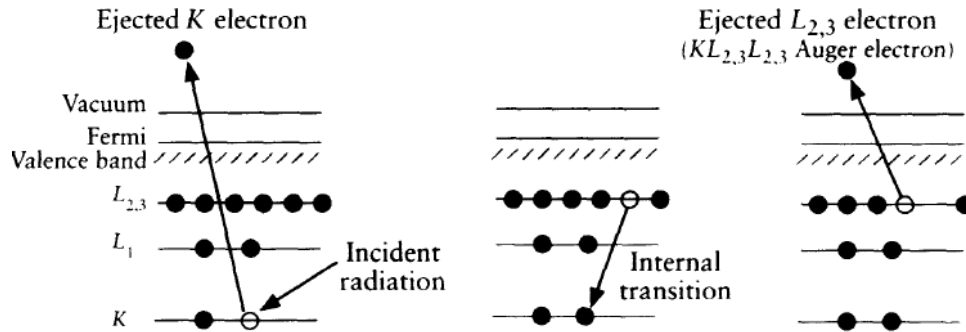
El software del equipo es el encargado de controlar el movimiento de la aguja y de registrar el perfil topográfico obtenido, ya que de este se estima automáticamente la rugosidad de los recubrimientos y el espesor mediante la diferencia de alturas del escalón.

## **2.2.2 Composición química**

### **2.2.2.1 Espectrofotometría electrónica Auger (AES, por sus siglas en inglés)**

La espectrofotometría de electrones Auger es una técnica para el análisis químico de superficies que se basa en el fenómeno de emisión electrónica Auger en el cual la desaparición de un electrón interno de un átomo causa la emisión de un segundo electrón, este último llamado electrón Auger; este fenómeno se puede ver como un proceso de tres transiciones implicando tres niveles de electrones. La interacción de un haz de electrones o radiación electromagnética de alta energía con un átomo genera la excitación del átomo, debido a la creación de un hueco en un nivel profundo el cual se llenará con un electrón de nivel superior, quedando el átomo con un exceso de energía la cual libera mediante la emisión de un rayo X característico o la emisión de otro electrón, denominado electrón Auger (Ver Figura 2-6), el cual abandona el átomo con una energía y transiciones características [204], [205]. Por lo tanto, al medir la intensidad de los picos de electrones Auger en una distribución total de energía se logra identificar cada uno de los elementos que componen la superficie del material, permitiendo determinar la concentración atómica de cada elemento.

**Figura 2-6.** Ilustración de una emisión de un electrón Auger.



Tomado de [205]

El espectro Auger diferenciado es convencionalmente empleado para realizar los análisis. En este espectro se detentan con mayor facilidad los picos, al eliminar el fondo donde se superponen los picos Auger en el espectro sin diferenciar. Adicionalmente, la magnitud de pico a pico de un pico Auger en el espectro diferenciado generalmente está directamente relacionada con la concentración superficial del elemento químico que emite los electrones Auger.

La concentración del elemento químico  $x$  presente en la superficie se puede determinar mediante la aproximación mostrada en la Ecuación 2-1 [206]:

$$Cx = \frac{Ix/Sx}{\sum_a Ia/Sa} \quad (2-1)$$

Donde  $Cx$  es la concentración del elemento,  $Ix$  la intensidad del pico y  $Sx$  es el factor de sensibilidad de cada elemento y el denominador es la suma de intensidades de todos los elementos presentes del espectro y la sensibilidad de cada elemento de estos [206].

La identificación y cuantificación de los elementos químicos se realiza con los espectros Auger diferenciados mediante el software Casa XPS, el cual posee una biblioteca de elementos para identificación de las energías de los picos relacionados a cada elemento químico.

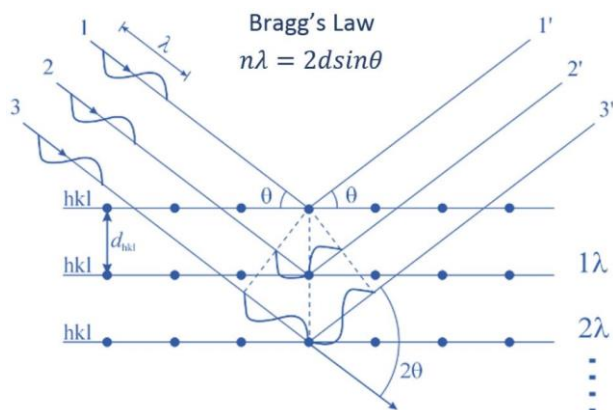
## 2.2.3 Microestructura

### 2.2.3.1 Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés)

La difracción de rayos X es una técnica que permite la identificación de fases en de un material y su estructura cristalográfica, por lo tanto, el material a analizar debe ser cristalino o policristalino. A partir del análisis de los espectros de difracción de rayos X se pueden determinar características estructurales como tamaño de cristalito, parámetros de red, distancia interplanar y esfuerzos residuales.

Los átomos de materiales cristalinos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, por lo tanto, cuando inciden sobre ellos radiación, esta es dispersada en todas las direcciones produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva, siendo esta última el tipo de interferencia que mayormente se presenta. No obstante, debido a la periodicidad de los átomos, existe la probabilidad de que ocurra que las ondas dispersadas se encuentren en fase y ocurra interferencia constructiva, dando origen al fenómeno de difracción; fenómeno que ocurre en direcciones y ángulos selectos. La ley de Bragg establece las condiciones para que ocurra la difracción o interferencia constructiva de los rayos X (ver Figura 2-7), indicando que este fenómeno ocurre cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia “d”, presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero (n) de la longitud de onda del haz incidente ( $\lambda$ ) [207].

**Figura 2-7.** Ley de Bragg, condición para la ocurrencia de interferencia constructiva de rayos X en materiales cristalino



Los espectros de difracción se obtienen mediante el uso de un difractómetro de rayos X, cuyas partes principales son una fuente de rayos x, un porta muestras y un detector. Con estos espectros se realiza el análisis cualitativo y cuantitativos de las muestras, y mediante su comparación con espectros reportados en bases de datos se logra identificar las fases presentes en ésta. El cálculo del tamaño de cristalito a partir de los espectros de XRD se realiza con la ecuación de Scherrer [208] (Ver ecuación 2-2)

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-2)$$

Donde  $d$  es el tamaño de cristalito,  $K$  es la constante de Scherrer (0,9),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ancho del pico (ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) o ancho integral) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

Una de las configuraciones más utilizadas para muestras policristalinas es la geometría tipo Bragg – Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), geometría en la cual el ángulo de incidencia del haz de rayos-X es igual al ángulo de difracción respecto a la muestra y ambos varían simultáneamente manteniendo la condición de difracción. Una segunda configuración es la llamada haz rasante, en donde el ángulo del haz incidente sobre la superficie de la muestra es pequeño y permanece fijo durante el análisis. Esta última configuración se recomienda para el análisis de películas delgadas con el fin de disminuir la profundidad de penetración de los rayos-X y obtener así información de la película delgada y no del sustrato. No obstante, para el presente trabajo se realizó el análisis empleando la configuración Bragg – Brentano, ya que fue en esta configuración en donde se obtuvo espectros más definidos, igualmente como el sustrato empleado fue vidrio, material amorfo, su efecto sobre los espectros de difracción es un fondo o background en bajos ángulos.

## 2.2.4 Morfología

### 2.2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés)

Técnica de caracterización usada para el estudio de la morfología superficial de los materiales al proveer imágenes magnificadas de ésta. Esta técnica emplea el uso de un

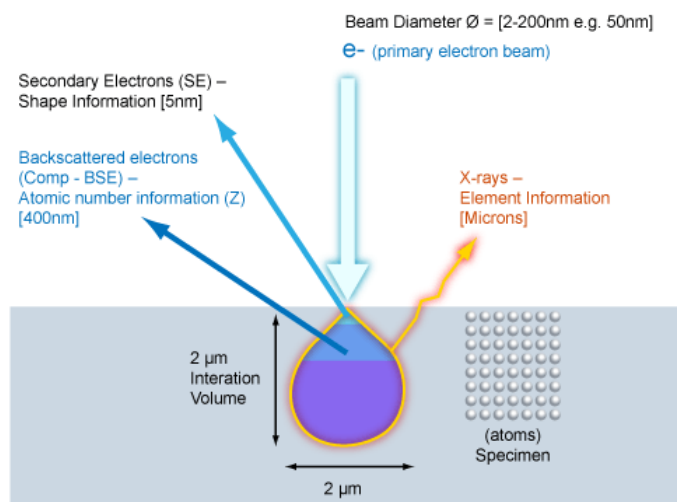
microscopio electrónico de barrido (SEM) el cual puede alcanzar una resolución nanométrica y amplificaciones hasta 1.000.000X.

El microscopio SEM emite un haz de electrones y los dirige hacia la superficie del material a estudiar y cuya interacción (electrones-material) generará la emisión de electrones o fotones (rayos X) desde el material (ver Figura 2-8). El SEM recolecta por medio de sus detectores los electrones emitidos y convierte esta información en imágenes con información que dependerá del tipo de electrón recolectado (secundarios o retrodispersados).

Los electrones secundarios se originan de la superficie del material y son resultado de interacciones inelásticas entre el haz de electrones y el material y poseen una baja energía. Las imágenes obtenidas con el detector de electrones secundarios muestran la topografía superficial del material.

Los electrones retrodispersados provienen de regiones más profundas de la muestra, respecto a los secundarios, y son resultado de interacciones elásticas entre el haz de electrones y la muestra. En este caso el número de electrones que llegan al detector es proporcional al número atómico de los átomos del material, a mayor número atómico del material mayor será la retrodispersión y más brillante será la imagen. Es así que se obtienen imágenes cuyo contraste se relaciona con los elementos que conforman la muestra.

**Figura 2-8.** Tipo de interacciones generadas por la incidencia de un haz de electrones sobre un material.



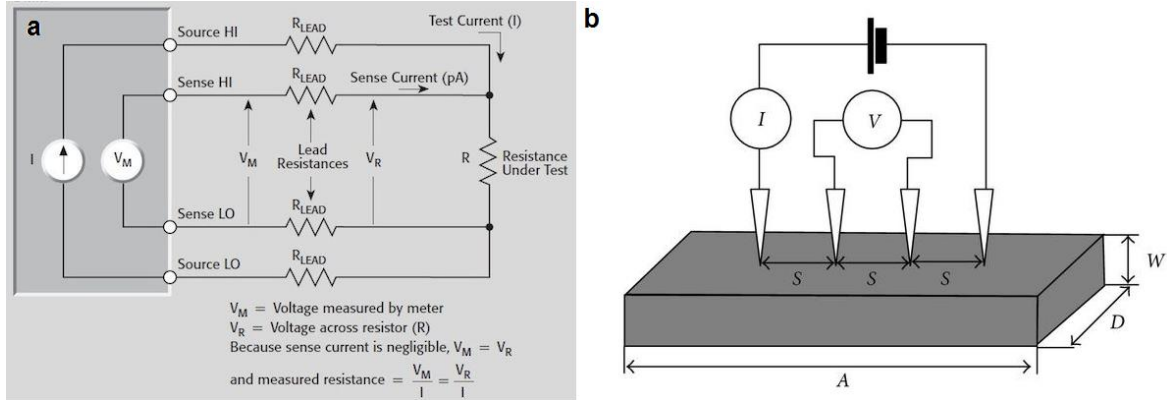
## 2.2.5 Resistividad eléctrica superficial

### 2.2.5.1 Método de cuatro puntas colineal (FPP, por sus siglas en inglés)

El método de los cuatro puntas colineal es el más utilizado para la determinación de la resistividad eléctrica de metales, semiconductores y películas delgadas de diferentes formas dimensionales o sustratos empleados. Este método permite realizar mediciones rápidas precisas y absolutas sin recurrir a estándares de calibración [209]. Actualmente este método se encuentra establecido en la industria de la microelectrónica como un procedimiento de referencia de la ASTM, encontrándose en la norma ASTM F84-02 “Standard Test Method for Measuring Resistivity of Silicon Wafers With an In-Line Four-Point Probe”

Como se muestra en la Figura 2-9, En este método la corriente de prueba ( $I$ ) fluye a través de la resistencia de prueba ( $R$ ) por medio de dos puntas, al igual que en el método de dos puntas, con la diferencia que el voltaje es medido ( $V_M$ ) con un segundo conjunto de cables. Debido a que el voltímetro posee una alta impedancia de entrada la corriente medida (Sense Current) es tan pequeña (típicamente  $\mu A$ ), motivo por el cual la caída de tensión en las resistencias del cable y de contacto ( $R_{lead}$ ) es mínima y generalmente se desprecian. Por lo tanto, el voltaje medido por el voltímetro ( $V_M$ ) es esencialmente el mismo voltaje ( $V_R$ ) de la resistencia ( $R$ ). Este método consiste en colocar sobre una muestra, de dimensiones  $A$  y  $D$ , cuatro puntas dispuestas en línea equidistantes ( $S$ ), en donde las puntas de los extremos son las que inducen una corriente directa constante ( $I$ ) conocida a la muestra y las dos puntas centrales miden la diferencia de potencial ( $V$ ) entre estas.

**Figura 2-9.** a. Esquema de medición de resistencia con cuatro puntas. b. Esquema de conexión método de cuatro puntas colineal.



Específicamente, para una muestra rectangular de ancho “A”, largo “D”, espesor “W” y depositada sobre un sustrato no conductor, la resistividad viene dada por las ecuaciones 2-3 o 2-4 [210]:

$$\text{Para } w < 0,4s: \quad \rho = \frac{V}{I} w F_3 \quad 2-3$$

$$\text{Para } w \geq s: \quad \rho = \frac{V}{I} w F_3 F_4 \quad 2-4$$

Donde los factores de corrección F3 y F4 pueden ser obtenidos de tablas o calculados de las ecuaciones divulgadas en el documento [210].

## 2.2.6 Propiedades ópticas

### 2.2.6.1 Espectrofotometría UV-Vis-NIR

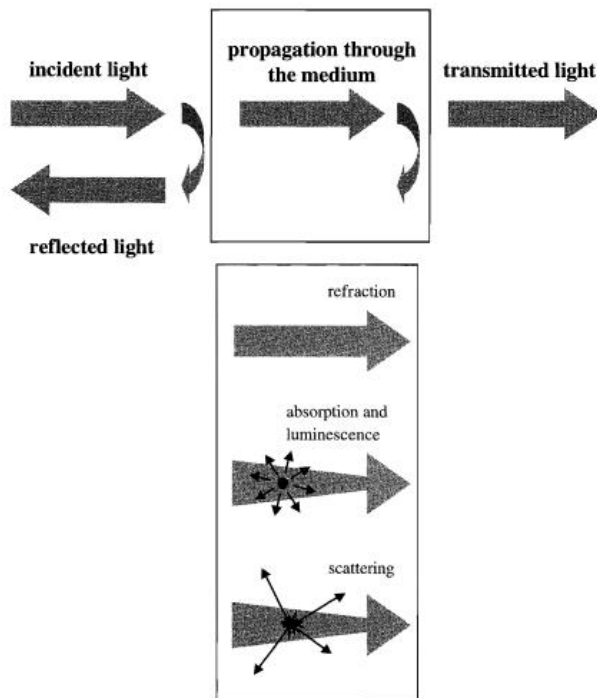
Técnica de caracterización óptica que permite, para una muestra, obtener los espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) en las regiones del ultravioleta (UV), visible e infrarrojo cercano (NIR), típicamente entre 250nm y 2500nm. Para esto se hace incidir sobre la muestra haces luminosos de diferentes longitudes de onda seleccionadas por medio de un filtro o monocromador y se estudia el comportamiento de la muestra al ser iluminada en el espectro UV-vis-NIR. A partir de



estos espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) obtenidos se pueden determinar las constantes ópticas de la muestra tales como el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), la energía de la banda óptica (Gap), índice de refracción (n) y coeficiente extinción (k), siendo este último la parte compleja del índice de refracción.

El principio físico de la espectrofotometría UV-vis-NIR se basa en los fenómenos ocurridos por la interacción de una luz incidente sobre un material (ver Figura 2-10). Cuando la luz viaja a través de un material, los fenómenos presentados se clasifican principalmente en reflexión, propagación y transmisión, donde los fenómenos de refracción, absorción y dispersión pueden ocurrir mientras la luz se propaga a través un medio. Estos fenómenos son cuantificados mediante las diferentes constantes ópticas mencionadas anteriormente ( $\alpha$ , Gap, n y k).

**Figura 2-10.** Fenómenos ocurridos por la interacción luz-materia



Tomado de [211]

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) en función de la longitud de onda incidente se puede determinar a partir del espectro de transmitancia mediante la ley de Lambert-Beer-Bouguer [212], [213] (Ecuación 2-5)

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{\%T} \quad (2-5)$$

Donde d es el espesor del recubrimiento y T es la transmitancia experimentalmente obtenida, la cual es la fracción de luz incidente transmitida por el material. Este coeficiente cuantifica la absorción de luz por un medio óptico y se define como la fracción de la potencia absorbida por unidad de longitud del medio [211].

Conocido el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda se puede estimar la magnitud de la energía de la banda óptica (Gap) de la relación de Tauc [214] (Ecuación 2-6)

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{gap})^n \quad (2-6)$$

Donde h la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia de la radiación incidente, A es una constante independiente de la energía del fotón ( $h\nu$ ), Gap es la energía de la banda prohibida óptica y n el factor de modo de transición que depende de la naturaleza del material y define el tipo de transición que tiene lugar entre la capa de valencia y la capa de conducción y es igual a  $\frac{1}{2}$  o 2 para transiciones directas o indirectas, respectivamente [152]. A partir de la gráfica Tauc,  $(\alpha h\nu)^n$  en función de  $h\nu$ , puede identificarse el valor del factor n por medio de la pendiente de la curva con mayor dependencia lineal y el valor de Gap por extrapolación de la región lineal de la gráfica Tauc y cuya magnitud es el punto donde  $(\alpha h\nu)^n$  es igual a cero. Para los recubrimientos de TiAlCrN depositados en el presente trabajo se determinó un valor de  $n=1/2$ , ya que con este valor se obtiene el mayor grado de linealidad en la gráfica de Tauc, indicando que la transición en el TiAlCrN es directa permitida.

### 2.2.6.2 Método de Bhattacharyya

Método que permite obtener las constantes ópticas de películas delgadas a partir de espectros de transmitancias que no presentan franjas de interferencia [215], tal como se obtuvieron en el presente trabajo.

En el presente método la parte real del índice de refracción (n) se relaciona con el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) mediante el uso del modelo de Kramer – Kroning [216] (Ecuación 2-7)

$$n(\lambda) - 1 = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\alpha(\lambda') d\lambda'}{1 - \frac{\lambda'^2}{\lambda^2}} \quad (2-7)$$

Y el coeficiente de extinción (k, parte compleja del índice de refracción) se relaciona con el índice de refracción como se muestra en la ecuación 2-8

$$k(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)\lambda}{4\pi} \quad (2-8)$$

Entonces conociendo el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) en todo el rango de longitudes de onda  $[0, \infty]$  se puede evaluar índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ). Sin embargo, por el espectro experimental obtenido, se tiene  $\alpha(\lambda)$  solo entre el rango de longitud de onda  $\lambda'_1$  y  $\lambda'_2$  finito definido por el espectrofotómetro empleado. Por lo tanto, se debe estimar apropiadamente  $\alpha(\lambda)$  para el rango de longitudes de onda bajas y altas.

Por lo anterior el rango de onda  $[0, \infty]$  se divide en tres partes, un rango límite de longitudes bajas  $[0, \lambda'_1]$ , el rango de estimado experimentalmente  $[\lambda'_1, \lambda'_2]$ , y el límite de longitudes de onda altas  $[\lambda'_2, \infty]$ . Entonces la integral de la ecuación 2-7 se puede dividir en partes como se muestra en la Ecuación 2-9

$$\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\alpha(\lambda') d\lambda'}{1 - \frac{\lambda'^2}{\lambda^2}} = \left[ \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\lambda'_1} \frac{\alpha(\lambda') d\lambda'}{1 - \frac{\lambda'^2}{\lambda^2}} + \frac{1}{2\pi^2} \int_{\lambda'_1}^{\lambda'_2} \frac{\alpha(\lambda') d\lambda'}{1 - \frac{\lambda'^2}{\lambda^2}} + \frac{1}{2\pi^2} \int_{\lambda'_2}^\infty \frac{\alpha(\lambda') d\lambda'}{1 - \frac{\lambda'^2}{\lambda^2}} \right] = [I_1 + I_2 + I_3] \quad (2-9)$$

Donde la solución para cada integral para los rangos de longitudes de onda bajas, medias (estimadas experimentalmente) y altas se muestra en las ecuaciones 2-10, 2-12 y 2-13, respectivamente.

$$I_1 = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\lambda'_1} \frac{A \left( \frac{hc}{\lambda'} - E_{gap} \right)^{\frac{1}{2}} d\lambda'}{1 - \frac{\lambda'^2}{\lambda^2}} = \frac{A\lambda}{4\pi^2} \sqrt{\frac{E_{gap}\lambda + hc}{\lambda}} \left[ \pi - 2 \text{Arctg} \left\{ \sqrt{\frac{\lambda}{E_{gap}\lambda + hc}} \left( \frac{hc}{\lambda'_1} \right) \right\} - \right. \\ \left. 2 \sqrt{\frac{hc - E_{gap}\lambda}{hc + E_{gap}\lambda}} \ln \left\{ \left| \frac{\sqrt{(hc - E_{gap}\lambda)/\lambda + hc/\lambda'_1 - E_{gap}}}{\sqrt{(hc - E_{gap}\lambda)/\lambda - hc/\lambda'_1 + E_{gap}}} \right| \right\} \right] \quad (2-10)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz,  $Gap$  energía de la banda prohibida óptica y  $A$  viene de la relación mostrada en la ecuación 2-11:

$$\alpha(\lambda') = A(hv - E_{gap})^{1/2} \quad (2-11)$$

$$I_2 = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{\lambda'_1}^{\lambda'_2} \frac{\alpha(\lambda')}{1 - \frac{\lambda'^2}{\lambda^2}} \Delta\lambda' \quad (2-12)$$

Donde  $\Delta\lambda'$  son los “steps” de cálculo.

$$I_3 = -\frac{\alpha(\lambda'_2)\lambda}{4\pi^2} \ln \left[ \left| \frac{\lambda + \lambda'_2}{\lambda - \lambda'_2} \right| \right] \quad (2-13)$$

Este método se implementó en un script de Matlab (Anexo 1), el cual tiene como entradas el espectro de transmitancia experimental, espesor del recubrimiento, Gap y A.



## **3.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **3.1 Deposición de las películas delgadas**

#### **3.1.1 Equipo de deposición**

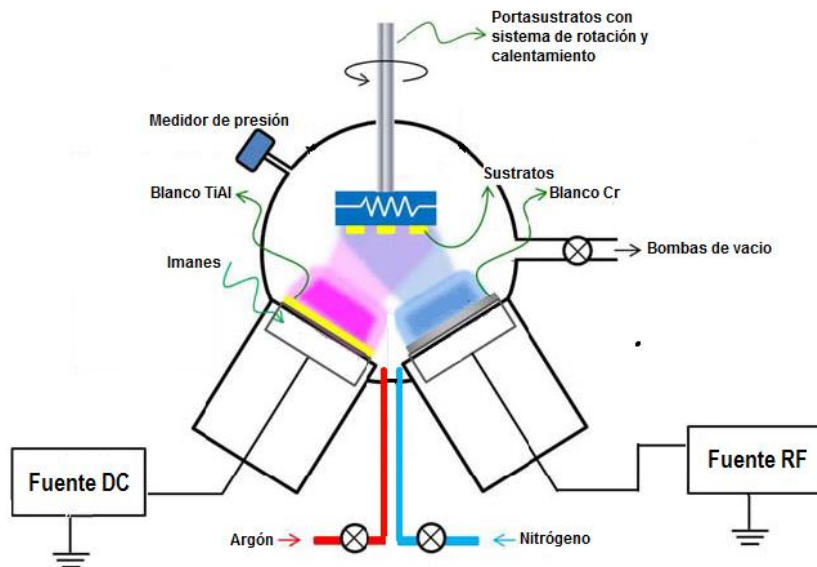
Se empleó un equipo de “co-sputtering” reactivo para el depósito de las películas delgadas de TiAlCrN. El equipo se ubica en el laboratorio de Tratamientos Térmicos de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá. La cámara de vacío es de acero inoxidable con un diámetro de 1m y una altura de 80 cm. Posee dos magnetrones ubicados en la parte inferior de la cámara y dispuestos geométricamente con un ángulo focal de 60° entre sí, a una distancia del portasustratos de 10 cm medidos en la diagonal. Cada magnetron se encuentra conectado a una fuente DC pulsada y una RF. El sistema de vacío del equipo de “co-sputtering” está conformado por dos mecánicas de paletas rotativas y una bomba turbo molecular que alcanzan velocidades de bombeo del orden de 10 m<sup>3</sup>/h y 1800 m<sup>3</sup>/h, respectivamente. El portasustratos se encuentra en la parte superior de la cámara e incluye un sistema de calentamiento que llega hasta los 580 K y un sistema de rotación de 10 rpm, para este trabajo se usó un portasustratos con ranuras de 2 cm x2 cm para ubicar los sustratos, estas ranuras tienen un bisel para sostener los sustratos dejando un área efectiva de recubrimiento de 1.5 cmx1.5cm, y obtener así un escalón que permita medir el espesor del recubrimiento depositado. Posee un sistema de ingreso de flujo de dos gases, cada uno con su respectivo medidor y controlador de flujo. En la Figura 3-1 se puede observar el sistema de “co-sputtering” empleado para la deposición de recubrimientos de TiAlCrN del presente trabajo.

Con el fin de obtener recubrimientos de TiAlCrN con diferentes concentraciones de Cr se opta por usar dos blancos, uno de Cr y el otro de Ti36Al64 (porcentaje atómico), ambos con pureza del 99,95% y diámetro de 4”; el blanco de Cr se ubica en el magnetron que se

encuentra conectado a la fuente RF (frecuencia de 13,56 MHz) y el blanco de Ti36Al64 a la fuente DC.

Con el fin de obtener recubrimientos de TiAlCrN con diferentes concentraciones de Cr se opta por usar dos blancos, uno de Cr y el otro de Ti36Al64 (porcentaje atómico), ambos con pureza del 99,95% y diámetro de 4"; el blanco de Cr se ubica en el magnetrón que se encuentra conectado a la fuente RF con frecuencia de 13,56 MHz y el blanco de Ti36Al64 a la fuente DC pulsada con frecuencia de 40 kHz.

**Figura 3-1.** Diagrama sistema de co-puttering empleado para la deposición de recubrimientos de TiAlCrN.



Modificado de [194]

### 3.1.2 Obtención de los parámetros de deposición

La definición de los parámetros de deposición de los recubrimientos se realiza tomando como referencia el trabajo que previamente se encuentran desarrollando en el grupo de investigación para una tesis de doctorado, en donde como parte del trabajo, se obtuvieron recubrimientos de TiAlN en el mismo equipo de depósito empleado en la presente investigación. Se toma esta decisión debido a que, aunque en el estado del arte se encontró una gran cantidad de trabajos donde reportan los parámetros de deposición empleados, estos cambian según la estructura física del equipo. No obstante, y debido a

unos cambios físicos realizados al equipo de sputtering, se realiza una fase inicial de recubrimientos de TiAlN.

En esta fase inicial se fabrican recubrimientos de TiAlCr con variaciones del flujo de N<sub>2</sub> desde 2,5 sccm hasta 7 sccm con aumentos de 0,5 sccm, los demás parámetros de depósito se dejaron fijos con los mismos valores empleados por el trabajo previo del estudiante de doctorado. Como resultado de esta primera fase se escoge usar un flujo de 3,5 sccm debido a la alta cristalinidad presentada por el recubrimiento a este flujo.

Con el fin de obtener recubrimientos de TiAlCrN con diferentes concentraciones de Cr, se define el rango de potencia en la que se variará la fuente conectada al magnetron del blanco de Cr. Se definen cinco potencias, 0, 80W, 110W, 140W y 170 W; estas potencias se establecen debido a que 80W fue la menor potencia que generó un plasma estable para el blanco de Cr, bajo los parámetros de depósito previamente establecidos.

Finalmente, se calcula la tasa de deposición para cada una de las potencias del blanco de Cr, con el fin de obtener el tiempo necesario para fabricar recubrimientos con espesores aproximados de 200nm y 1µm. Para esto se deposita un primer grupo de recubrimientos con un tiempo de depósito de 40 min para cada potencia, a estos recubrimientos se les midió el espesor y las tasas de deposición calculadas se pueden observar en la Tabla 3-1.

**Tabla 3-1.** Tasa de deposición calculado para cada potencia aplicada al blanco de Cr.

Potencia Blanco Cr (W)	Tasa deposición (nm/min)
0	6,8
80	8,5
110	11,4
140	12,3
170	13,9

En la Tabla 3-2 se resumen los parámetros de deposición empleados para la fabricación de los recubrimientos de TiAlCrN. Por cada variación de la potencia del Cr y espesor (200 nm o 1µm) se depositaron 4 recubrimientos, para un total de 40 recubrimientos depositados.



**Tabla 3-2.** Parámetros deposición películas de ZrTiSiNiN

<b>Potencia Fuente RF (13.56 MHz ) - Blanco Cr (W)</b>	0	80	110	140	170
<b>Potencia Fuente DC pulsada (40 kHz)- Blanco Ti36Al64 (W)</b>	270				
<b>Tiempo de deposición recubrimientos delgados (min)</b>	40	26	20	20	15
<b>Tiempo de deposición recubrimientos gruesos (min)</b>	150	120	90	90	72
<b>Presión base (Pa)</b>	3x10 <sup>-4</sup> Pa a 5x10 <sup>-4</sup>				
<b>Presión de trabajo (Pa)</b>	0,40 ± 0,05				
<b>Flujo N2 (sccm)</b>	3,5				
<b>Flujo Ar (sccm)</b>	14				
<b>Temperatura sustrato (°C)</b>	300 ± 5				
<b>Velocidad rotación porta sustratos</b>	10 rpm				

### 3.1.3 Preparación de sustratos

Para la deposición de los recubrimientos se emplearon como sustrato láminas de vidrio común (soda lime) de espesor  $1,1 \pm 0,2$  mm y dimensiones de 2 cm x 2 cm. Los sustratos se lavaron con una solución de jabón líquido durante 1 hora empleando un equipo de ultrasonido, luego se prosiguió con lavados secuenciales con acetona, isopropanol y agua desionizada en el equipo de ultrasonidos durante 20 min cada uno, finalmente se secaron con una corriente de nitrógeno a presión.

## 3.2 Caracterización de las películas delgadas

El espesor de las películas delgadas de TiAlCrN depositadas se determinó mediante un perfilómetro DEKTAK 150 con una resolución de 0.1 nm. Se registró un barrido de 2000  $\mu\text{m}$ , durante 120 s. La medición se realizó por diferencia entre la zona recubierta y la no recubierta obtenida a partir de un escalón generado con el portasustratos, para cada variación de potencia del Cr se tomaron 4 medidas.

Se empleó el equipo AES-LD de marca Omicron Nano Tech para determinar la composición química elemental de los recubrimientos, a los cuales se les realizó una limpieza previa con un cañón “sputtering” para eliminar impurezas de manipulación sobre la superficie del recubrimiento. Los espectros se obtuvieron usando un paso de 40 eV variando entre 0 y 1400 eV con el fin de observar los picos representativos de los elementos químicos Ti, Al, Cr, N. La identificación y cuantificación de los elementos químicos se realiza con los espectros Auger diferenciados mediante el software Casa XPS, el cual posee una biblioteca de elementos para identificación de las energías de los picos relacionados a cada elemento químico.

La caracterización microestructural de los recubrimientos se realizó mediante XRD con un difractómetro de rayos PANalytical modelo X'Pert PRO, el cual utiliza equipado con una fuente de Co-K $\alpha$ : 1.7890 Å, a una diferencia de potencial de 40 kV, una corriente de 40 mA. Los espectros de difracción se obtuvieron en la configuración Bragg-Brentano en los rangos de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$  con un paso de escaneo de 0,001°. Los datos obtenidos fueron analizados por medio del software del equipo X'Pert HighScore Plus.

La morfología de las películas fue estudiada por medio de microscopía electrónica por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA 200 a una presión de alto vacío y un voltaje de 30 kV. Las micrográficas fueron obtenidas con el detector de electrones secundarios con aumentos de 5000x y 50000x. Para la medición de la rugosidad se usó el mismo equipo para medir los espesores de los recubrimientos, el perfilómetro DEKTAK 150.

La caracterización eléctrica a temperatura ambiente se realizó mediante el método de las cuatro puntas FPP (por sus siglas en inglés, Four Point Probe) en su configuración lineal usando un equipo de prueba de resistividad de cuatro puntas Lucas Signatone, el cual cuenta con puntas de carburo de tungsteno con un radio de 0.0012 pulgadas, un

espaciamiento entre puntas de 0.05 pulgadas y una presión constante aplicada de 45 gramos. El rango de corriente utilizado fue de -100 a 100  $\mu\text{A}$ .

Para la caracterización óptica se utilizó un espectrofotómetro de referencia Cary 5000 del UV-VIS-NIR de alto rendimiento, controlado por el software de Cary WinUV basado en Windows. Los espectros de transmitancia, reflectancia y absorbancia se recolectaron a presión atmosférica y temperatura ambiente en el rango de longitudes de onda de 250 a 2500 nm con intervalos de 1nm. A partir de los espectros de transmitancia obtenidos y usando el método matemático propuesto por Bhattacharyya [215] se determinaron los parámetros ópticos de los recubrimientos como coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), energía de la banda prohibida óptica (Gap), índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente extinción ( $k$ ); el método matemático se implementó mediante un script en Matlab (Anexo 1), el cual permite el cálculo automático de estos parámetros ópticos a partir del espectro de transmitancia experimental.



## 4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Espesor

El espesor es uno de los parámetros de mayor influencia sobre las propiedades eléctricas y ópticas de los recubrimientos, por tal razón se debe asegurar que la comparación se realice entre recubrimientos con aproximadamente el mismo espesor. Como se indicó en capítulo anterior, para el presente trabajo se depositaron recubrimientos delgados de aproximadamente 200nm para el estudio de las propiedades ópticas y recubrimientos gruesos de 1µm para las propiedades eléctricas. En la Tabla 4-1 se pueden observar que efectivamente los recubrimientos obtenidos se encuentran en el rango de espesores deseados. En promedio los recubrimientos delgados presentaron un espesor de  $222\pm 25$  nm y los recubrimientos gruesos un espesor de  $1040\pm 40$  nm.

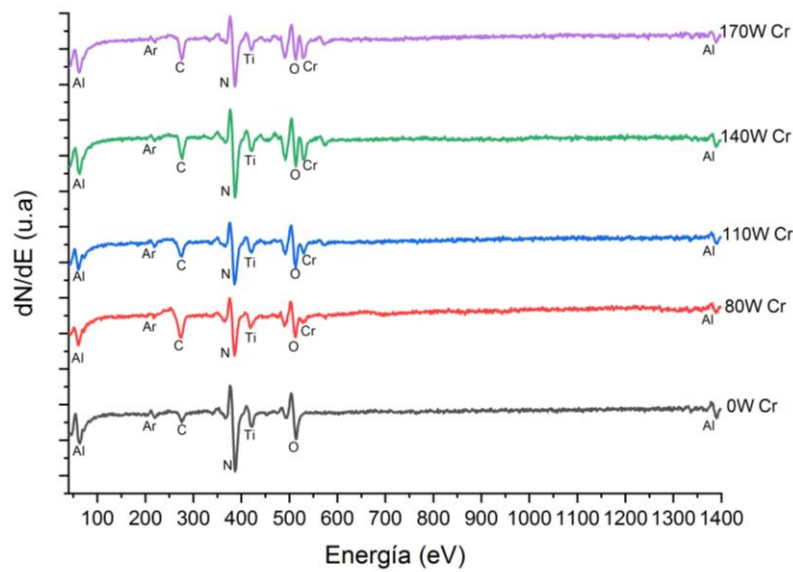
**Tabla 4-1.** Espesor de los recubrimientos delgados y gruesos de TiAlCrN

Potencia blanco de Cr (W)	Espesor (nm)
0	249±23
	1030±73
80	231±13
	1029±48
110	182±17
	1110±38
140	218±6
	1030±30
170	232±7
	1006±52

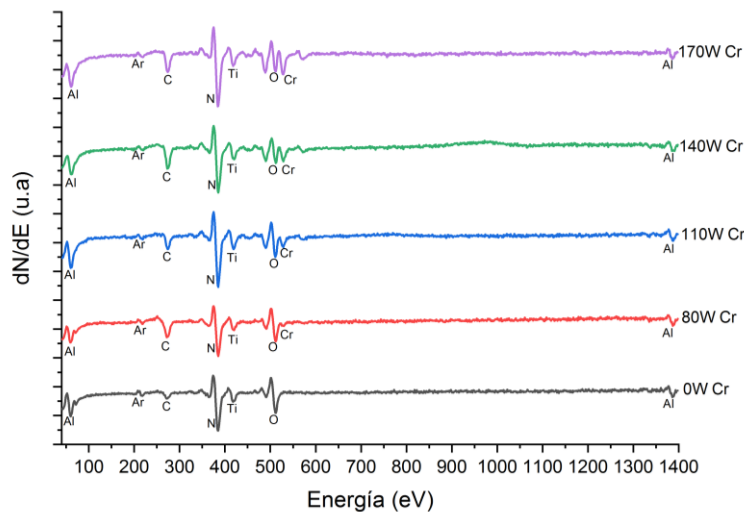
## 4.2 Composición química elemental

El estudio de la composición elemental de los recubrimientos se realizó mediante la espectrofotometría de electrones auger (AES), y los espectros resultantes para los recubrimientos delgados y gruesos se muestran en las Figura 4-1 y Figura 4-2, respectivamente.

**Figura 4-1.** Espectros Auger derivado para recubrimientos delgados de TiAlCrN



**Figura 4-2.** Espectros Auger derivado para recubrimientos gruesos de TiAlCrN



En los espectros Auger de la Figura 4-1 y Figura 4-2 se observa la presencia de los elementos del recubrimiento como lo son Aluminio, Titanio, Cromo y Nitrógeno, y algunas impurezas como Carbono, Oxígeno y Argón, impurezas que pueden deberse a contaminación superficial por mala manipulación de los recubrimientos y al decapado previo realizado con plasma de Argón. Igualmente, al comparar los espectros Auger de los recubrimientos delgados y gruesos se evidencia que el espesor del recubrimiento no afecta la composición elemental de éste.

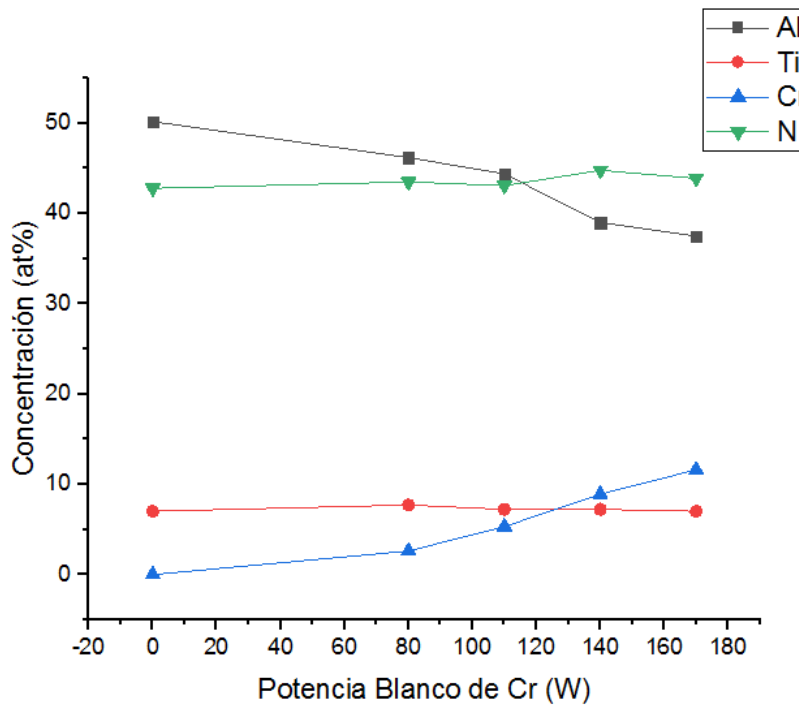
Con los espectros Auger se realiza el cálculo semicuantitativo porcentual de las concentraciones de los elementos químicos presentes en los recubrimientos de TiAlCrN. Para este cálculo se usaron los picos ubicados a energías mayores a 100 eV debido a que los picos de menor energía son más susceptibles a distorsiones generadas por efectos magnéticos (Handbook of AES). En promedio, la concentración porcentual de impurezas de Carbono, Oxígeno y Argón en todos los recubrimientos depositados fueron de  $13,2 \pm 5,1$  at%,  $10,2 \pm 2,3$  at% y  $0,8 \pm 0,2$  at%, respectivamente. En la Tabla 4-2 se muestran las concentraciones calculadas para el Al, Ti, Cr y N, se observa que la concentración de nitrógeno en los recubrimientos no se ve afectada por el aumento de la potencia del blanco de Cr, permaneciendo aproximadamente constante ( $43,6 \pm 0,8$  at%). En adelante, para una fácil identificación de los recubrimientos, la notación de estos se normaliza a 50 at% de nitrógeno, lo que lleva a la notación de  $Ti_{1-x-y}Al_xCr_yN$ .

**Tabla 4-2.** Cálculo concentración atómica de Al, Ti, Cr y N a partir de los espectros Auger de los recubrimientos de TiAlCrN

Potencia Blanco Cr (W)	Recubrimiento	Al (at%)	Ti (at%)	Cr (at%)	N (at%)
0	TiAlCrN-0	50,2	7,0	0,0	42,8
80	TiAlCrN-80	46,2	7,7	2,6	43,5
110	TiAlCrN-110	44,4	7,2	5,3	43,1
140	TiAlCrN-140	39,0	7,2	8,9	44,8
170	TiAlCrN-170	37,5	7,0	11,6	43,9

En la Figura 4-3 se grafica la concentración atómica porcentual para los elementos Ti, Al y Cr calculados mediante los espectros Auger (AES, por sus siglas en inglés). Se observa que al aumentar la potencia aplicada al blanco de Cr la concentración de Cr en el recubrimiento incrementa (de 0 at% Cr hasta 11,6 at% Cr), la concentración de Al disminuye (de 50,2 at% Al hasta 37,5 at% Al) y la concentración de Ti permanece aproximadamente constante ( $7,2 \pm 0,2$  at% Ti), comportamiento que puede ser asociado a las entalpías de formación del TiN (-336,6 kJ/mol) en comparación con el AlN (-318 kJ/mol) y CrN (-123,1 kJ/mol) [217][218]. De acuerdo con las entalpías de formación, los átomos de Ti reaccionan más fácilmente con el nitrógeno, llegando rápidamente a un punto de saturación en donde su concentración permanece constante y el nitrógeno restante reacciona con los átomos de Al y Cr presentes en el sistema; sistema en el que los átomos de Cr aumentan mientras que los de Al permanecen constantes debido a las potencias aplicadas a los respectivos blancos, generando así una disminución de la concentración de Al en el recubrimiento cuando la concentración Cr aumenta.

**Figura 4-3.** Concentración atómica porcentual de los recubrimientos TiAlCrN en función de la potencia del blanco de Cr.



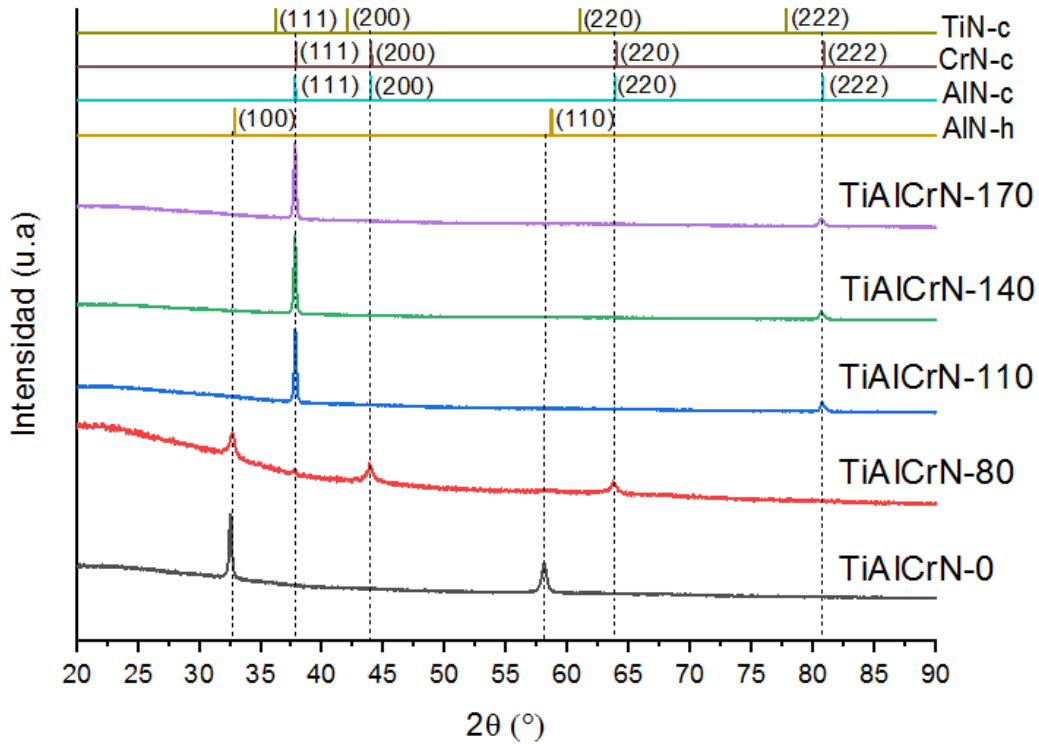


Igualmente, se evidencia que la concentración de Al es alta en comparación con la del Ti aunque ambos elementos se depositan con un mismo blanco y a una misma potencia, resultado que puede atribuirse al mayor contenido de Al en el blanco usado (Ti36Al64 - porcentaje atómico) y al alto rendimiento de “sputtering” del Al respecto al Ti (1,2 para Al, 0,6 para Ti y 1,3 para Cr, valores de referencia para energías de iones con energía de 600 eV, energía típica de un plasma de argón [219]).

### 4.3 Caracterización microestructural

La Figura 4-4 muestran los espectros XRD normalizados de los recubrimientos de TiAlCrN delgados (espesores de  $222\pm 25$  nm) depositadas sobre vidrio en función de la concentración de Cr, adicionalmente se grafican algunos picos correspondientes a las estructuras de las estructuras del TiN-c, CrN-c, AlN-c, y AlN-h, de las cartas cristalográficas PDF04-017-6803, PDF04-015-0334, PDF00-025-1495 y PDF01-070-2543, respectivamente. Puede observarse que el aumento de la concentración de Cr tiene influencia sobre la estructura cristalina del recubrimiento, pasando de una estructura hexagonal tipo wurtzita a una cúbica tipo NaCl, siendo esta última la estructura característica que presentan los nitruros metálicos de transición [134], [135]. Esta transición de estructuras cristalinas se ve influenciada principalmente con el cambio de la concentración de Al en el recubrimiento, al superar o no el límite de solubilidad del Al en la solución sólida Ti-Al-Cr-N tal y como se ha estudiado y observado en trabajos previos donde depositaron películas delgadas de Ti-Al-Cr-N [11], [220] y Ti-Al-N [136], [138], [221].

**Figura 4-4.** Espectros XRD de los recubrimientos de TiAlCrN delgados (espesores de  $222 \pm 25$  nm) depositados sobre vidrio en función de la concentración de Cr.



De acuerdo con el espectro XRD de la Figura 4-4, los recubrimientos delgados TiAlCrN-0 poseen una estructura cristalina monofásica hexagonal tipo wurtzita con orientación preferencial en el plano (100). Los picos representativos de el recubrimiento TiAlCrN-0 (delgado y grueso) se ubican en los ángulos  $2\theta$  de  $32,5^\circ$  y  $58,1^\circ$ , los cuales son cercanos a los picos relacionados con los planos (100) y (110) de la fase AlN hexagonal tipo wurtzita, respectivamente. Los picos presentan un leve corrimiento hacia ángulos  $2\theta$  menores, indicando un aumento en el parámetro de red, probablemente causado la incorporación de átomos grandes de Ti en la estructura del AlN para formar la solución sólida TiAlN [137]. Estos recubrimientos presentaron un alto contenido de Al, aproximadamente 88 at%, superando el límite de solubilidad del Al en la solución sólida TiAlN, razón por la cual los recubrimientos exhibieron una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, resultado que concuerda con estudios previos [136], [138].

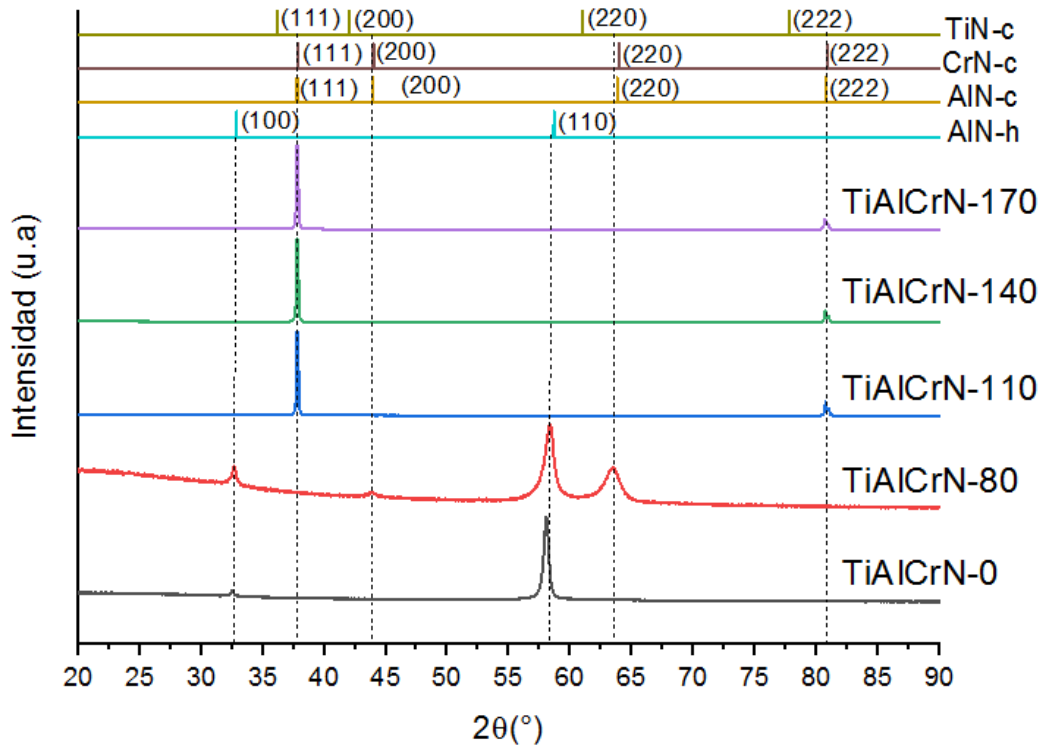
Los recubrimientos TiAlCrN-80 exhiben una estructura bifásica, una fase hexagonal tipo wurtzita y una fase cúbica tipo NaCl, adicionalmente, la intensidad de los picos es la más baja entre los recubrimientos obtenidos, indicando su baja cristalinidad. Sus tres picos

representativos se encuentran en los ángulos  $2\theta$  de  $32,61^\circ$ ,  $43,86^\circ$  y  $63,69^\circ$ , el primero se relaciona con el plano (100) de la fase hexagonal AlN, mientras que el segundo y tercer pico se ubican entre los planos (200) y (220) de las fases cúbicas CrN, TiN y AlN indicando una posible formación de una solución sólida TiAlCrN cúbica. Esta estructura bifásica se relaciona con la transición de la fase hexagonal wurtzita a la fase cúbica tipo NaCl del recubrimiento, efecto debido a la disminución de la concentración de Al hasta un punto que representaría el límite de solubilidad de Al en el recubrimiento depositado, efecto que ha sido previamente observado en estudios previos [220], [222].

Los recubrimientos TiAlCrN-110, TiAlCrN-140 y TiAlCrN-170, que exhiben una estructura cristalina monofásica cúbica tipo NaCl altamente orientada en el plano (111), este tipo de estructura es representativa de los nitruros metálicos de transición [134], [135]. La presencia de esta estructura se relaciona con la concentración de Al, que para este caso, se encontraría por debajo del límite de solubilidad del Al en el recubrimiento. Los picos de estos recubrimientos se ubican en los ángulos  $2\theta$  de  $37,8^\circ$  y  $80,7^\circ$  relacionados con los planos (111) y (222) y encontrándose desplazados a ángulos más altos en comparación con los picos de referencia TiN, y a ángulos ligeramente más bajos en comparación con la referencia CrN y AlN. Lo anterior indica una posible formación de una solución sólida de TiN, AlN y CrN. Comportamientos similares fueron observados en estudios previos [218], [223].

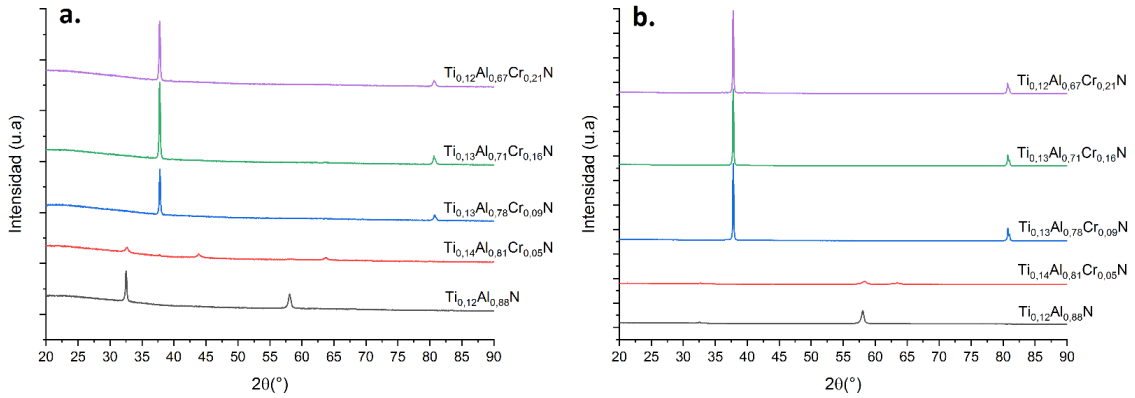
Al igual que los recubrimientos de TiAlCrN delgados (espesor de  $222\pm 25$  nm), los recubrimientos gruesos (espesor de  $1040\pm 40$  nm) presentaron la misma transición microestructural, pasando de una estructura hexagonal tipo wurtzita hasta una estructura cúbica tipo NaCl mientras la concentración de Cr aumenta y la del Al disminuye, tal y como se puede observar en el espectro XRD de la Figura 4-5. Esta transición entre microestructuras, como se mencionó previamente, se presenta cuando la concentración de Al supera o no el límite de solubilidad en la solución sólida TiN-AlN-CrN [220], [222].

**Figura 4-5.** Espectros XRD de los recubrimientos de TiAlCrN gruesos (espesores de  $1040 \pm 40$  nm) depositadas sobre vidrio en función de la concentración de Cr



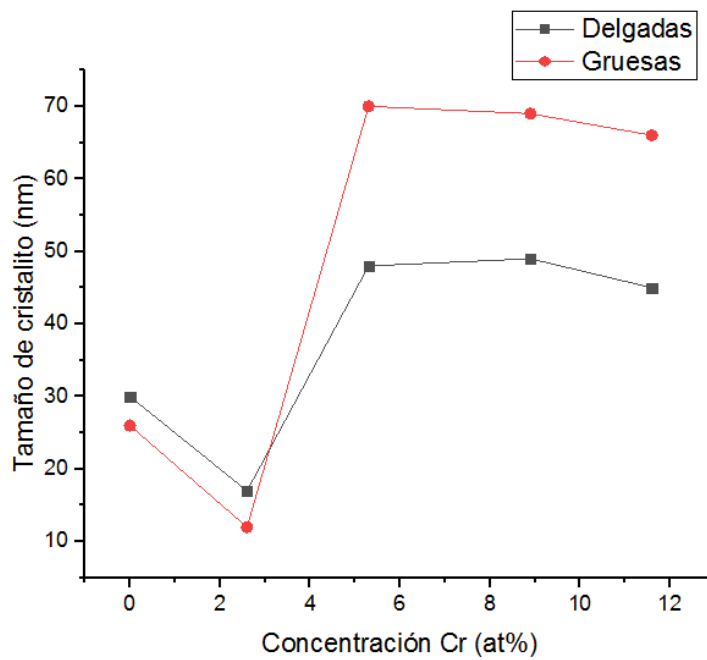
Cabe resaltar que los espectros XRD de las Figuras 4-4 y 4-5 se encuentran normalizados y no representan la intensidad directamente medida, ya que de esta forma se puede observar mejor todos los picos presentados por los diferentes recubrimientos, especialmente los picos de los recubrimientos TiAlCrN-0 y TiAlCrN-80 los cuales se veían opacados por la alta intensidad de los picos de los recubrimientos de mayor concentración de Cr, haciéndolos casi imperceptibles, tal y como se puede observar en la Figura 4-6.

**Figura 4-6.** Espectros XRD sin normalizar de las películas de TiAlCrN depositadas sobre vidrio en función de la concentración de Cr: (a) delgadas y (b) gruesas



Finalmente, se calcula el tamaño de cristalito de los recubrimientos usando la formula Scherrer [208], estos cálculos se realizaron con el pico de mayor intensidad de cada recubrimiento, para en el caso del recubrimiento TiAlCrN-80 se realizó un promedio entre los picos de cada fase, los resultados se grafican en la Figura 4-7.

**Figura 4-7.** Tamaño de cristalito en función de la concentración de Cr de los recubrimientos de TiAlCrN delgados (espesores de 222±25 nm) y gruesos (espesor de 1040±40 nm)



Inicialmente se observa que el comportamiento del tamaño del cristalito en función de la concentración de Cr es similar tanto para los recubrimientos delgados como los gruesos, diferenciándose únicamente porque los recubrimientos gruesos presentan en promedio un mayor tamaño de cristalito; un mayor tiempo de deposición conlleva un aumento de la cantidad de átomos que llegan a la superficie del sustrato y de su tiempo de difusión sobre la superficie, permitiendo alcanzar posiciones de mínima energía potencial conllevando la formación de núcleos estables que permiten la formación de cristalitos de mayor tamaño. Cuando la concentración del Cr es de 0 at% (TiAlCrN-0), los recubrimientos delgados y gruesos presentan tamaños de cristalito de 30,4nm y 26,7nm, respectivamente; tamaños que disminuyeron a 17,7 nm y 12,6nm cuando la concentración de Cr aumenta a 2,6 at% (TiAlCrN-80). Esta disminución del tamaño del cristalito puede relacionarse con el proceso de transición de la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita a una cúbica tipo NaCl, debido a un crecimiento competitivo entre ambas fases que genera un refinamiento de grano, tal y como se observó en el trabajo previo [11] en donde se fabricaron recubrimientos de TiAlCrN por "sputtering" y se observó un refinamiento de grano en los recubrimientos que estructura bifásica (hexagonal tipo wurtzita y cúbica tipo NaCl) respecto a los recubrimientos monofásicos cúbicos.

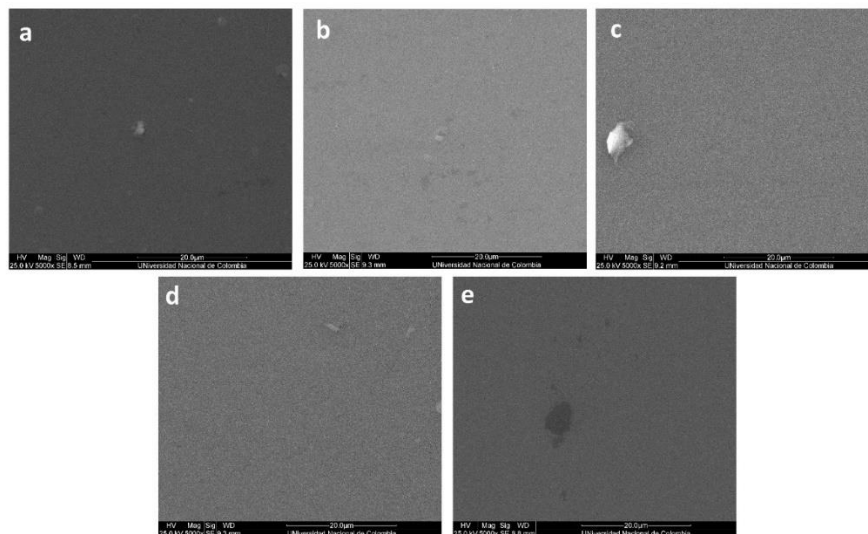
Al aumentar la concentración de Cr en los recubrimientos a 5,3 at% el tamaño de cristalito aumenta a 48,1nm y 70,1nm para los recubrimientos delgados y gruesos, respectivamente; y se mantiene aproximadamente constante al seguir aumentando la concentración de Cr hasta 11,6 at%. El aumento del tamaño de cristalito se debe a que ya no existe un crecimiento competitivo entre dos fases, ya que todos los recubrimientos con concentración de Cr igual o mayor a 5,3 at% presentaron una estructura monofásica cúbica tipo NaCl altamente orientada, por lo tanto, al no existir esta competencia entre fases se alcanzan a formar cristalitos de mayor tamaño.

El aumento del tamaño de los cristalitos con la adición de Cr puede estar asociado a la formación de una solución sólida de TiAlCrN cuando se añade. Comportamiento observado en el trabajo de Thomas et al. [224], en donde fabricaron películas de solución sólida metaestable de cobre-tungsteno y observaron el mismo comportamiento, el tamaño de los cristalitos aumentó con la con la adición de Cu.

## 4.4 Morfología superficial y rugosidad

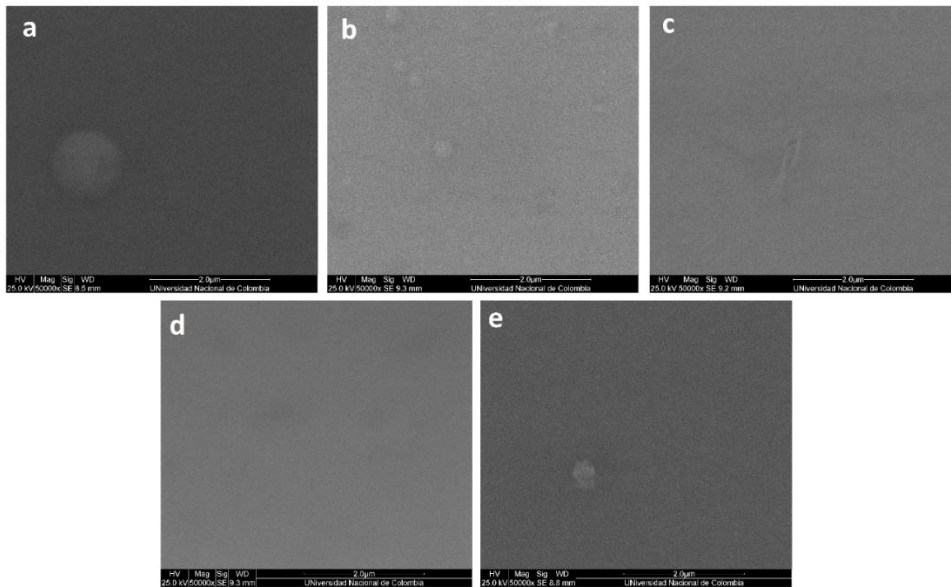
Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, siglas en inglés) se estudió el efecto del Cr sobre la morfología superficial de los recubrimientos. En las Figuras 4-8 y 4-9 se observan las micrografías SEM para los recubrimientos delgados y las Figuras 4-10 y 4-11 corresponden a las micrografías para los recubrimientos gruesos. Para las anteriores micrografías se usó detector de electrones secundarios con aumentos de 5000x y 50000x. En la Figura 8 se observan las micrografías SEM obtenidas con el detector de electrones secundarios con aumento del 5000X de los recubrimientos delgados depositados sobre vidrio con diferentes concentraciones de Cr. Con este aumento no se observa que exista un efecto del aumento del contenido de Cr en la morfología superficial de los recubrimientos delgados, todas las micrografías de la Figura 4-8 muestran recubrimientos con una superficie homogénea con algunas imperfecciones superficiales tales como: manchas oscuras (a, b y c) que representan hundimientos del vidrio, partículas correspondientes a contaminación externa en la superficie del recubrimiento (a y c) probablemente debida a una mala manipulación previa, y defectos característicos de los recubrimientos duros fabricados por técnicas de deposición PVD tales como “droplets” o microgotas esféricas y pequeños poros [225].

**Figura 4-8.** Micrografías SEM a 5000X de las películas delgadas depositadas sobre vidrio de: a) TiAlCrN-0, b) TiAlCrN-80, c) TiAlCrN-110, d) TiAlCrN-140 e) TiAlCrN-170; con detector de electrones secundarios



Con el fin de observar a detalle los defectos anteriormente mencionados se incrementa diez veces el aumento de las micrografías SEM con el detector de electrones secundarios, las micrografías resultantes se muestran en la Figura 4-9. No se observa una relación clara entre el contenido de Cr y la morfología superficial de los recubrimientos debido a que el equipo usado no posee una suficiente resolución. A este aumento se observan claramente la presencia de “droplets” o gotas esféricas de tamaño máximo aproximado de 1  $\mu\text{m}$  (a, b y e) y partículas de contaminación externa (c).

**Figura 4-9.** Micrografías SEM a 50000X de las películas delgadas depositadas sobre vidrio de: a) TiAlCrN-0, b) TiAlCrN-80, c) TiAlCrN-110, d) TiAlCrN-140 e) TiAlCrN-170; con detector de electrones secundarios



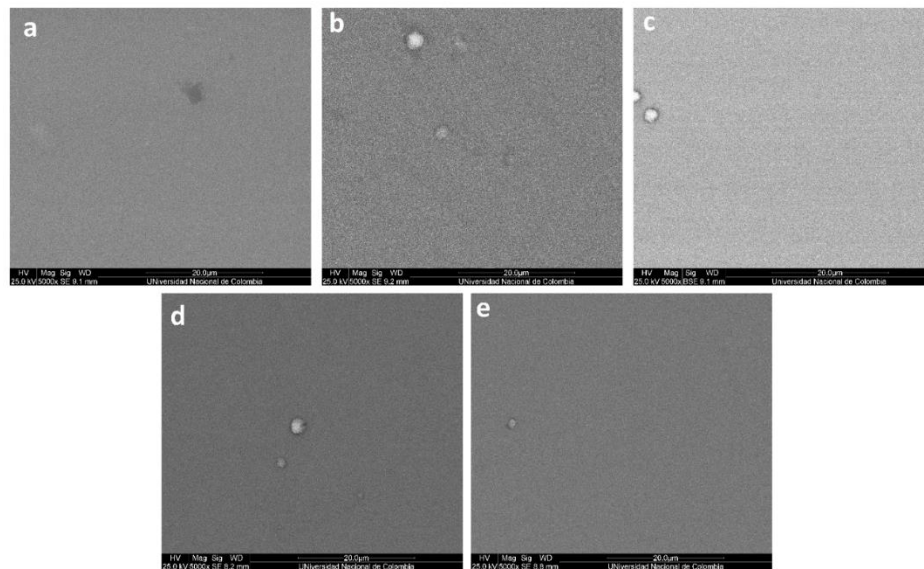
No se logró identificar la composición de los “droplets” presentes en los recubrimientos ya que no fue posible realizar análisis de dispersión de energías de rayos-X (EDX, por sus siglas en inglés) debido al mal funcionamiento que presentaba la sonda EDX del equipo de microscopía empleado. Sin embargo, en las micrografías adquiridas con la sonda de electrones retrodispersados, estos “droplets” no se diferenciaban claramente de la superficie del recubrimiento o presentaban un leve aumento en el brillo, lo que podría indicar que la composición de los “droplets” similar a la del recubrimiento o los átomos que



los componen son levemente de mayor tamaño que los átomos que integran el recubrimiento.

En las Figuras 4-10 y 4-11 se observan las micrografías SEM detector de electrones secundarios para los recubrimientos gruesos y con aumentos de 5000x y 50000x, respectivamente. Con un aumento de 5000x no se logra observar una relación entre la morfología superficial del recubrimiento y el contenido de Cr en éstos. Al igual que las micrografías SEM de los recubrimientos delgados, los recubrimientos gruesos presentan una superficie homogénea con defectos característicos de los recubrimientos duros fabricados por técnicas de deposición PVD tales como “droplets” o microgotas esféricas y pequeños poros y hundimientos del vidrio usado como sustrato.

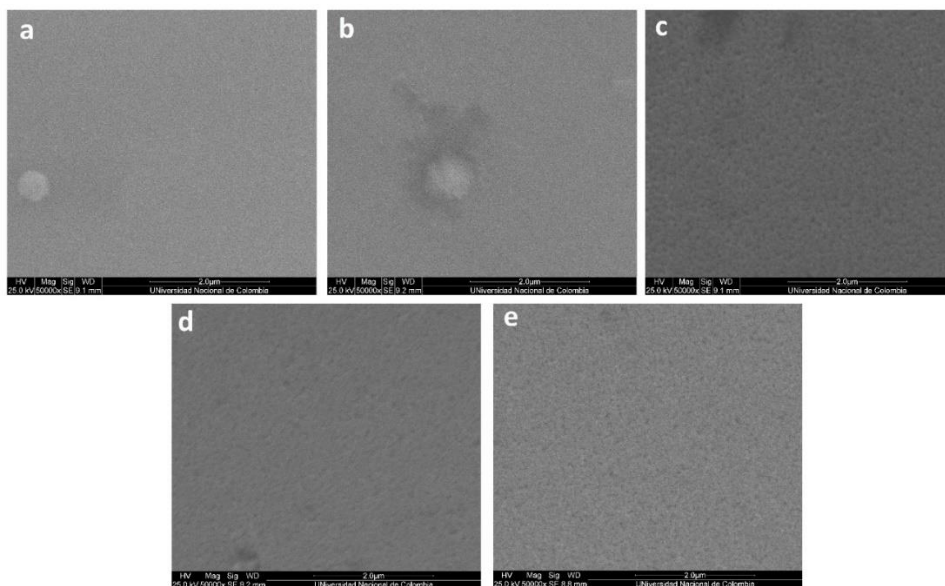
**Figura 4-10.** Micrografías SEM a 5000X de las películas gruesas depositadas sobre vidrio de: a) TiAlCrN-0, b) TiAlCrN-80, c) TiAlCrN-110, d) TiAlCrN-140 e) TiAlCrN-170; con detector de electrones secundarios



Con un aumento de 50000x en las micrografías SEM (ver Figura 4-11) se logra observar una morfología superficial diferente para los recubrimientos con el mayor contenido de Cr (entre 5,3 at% y 11,6 at%). Aparentemente, estas micrografías SEM revelan una superficie que consiste en domos de columnas, morfología superficial que puede atribuirse a un crecimiento columnar altamente orientado en la dirección del plano (111). Morfologías similares a la obtenida se ha observado en estudios previos en donde, mediante técnicas

de “sputtering”, se obtuvieron recubrimientos altamente orientados de CuO [226], TiAlN [227] y AlTiCrN [228]–[231].

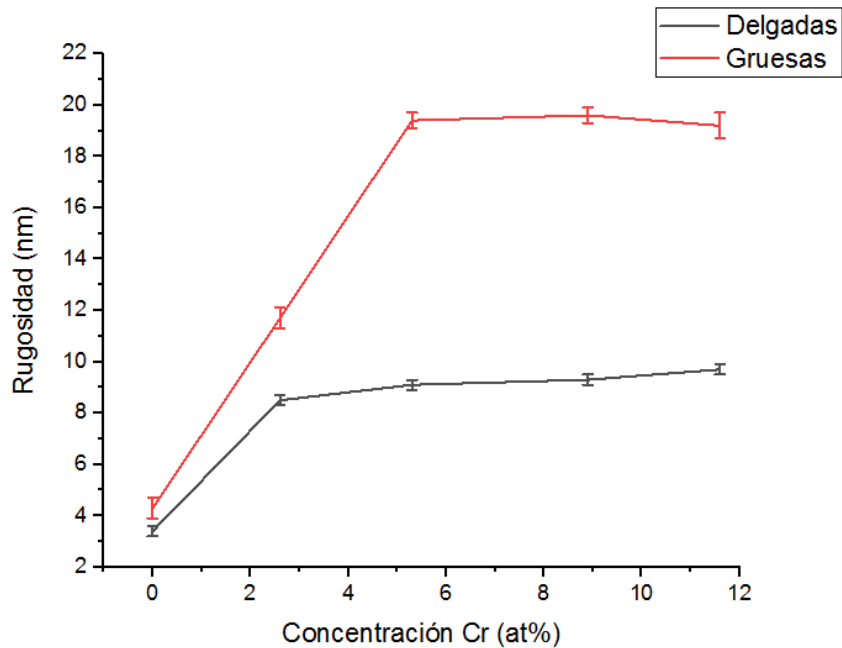
**Figura 4-11.** Micrografías SEM a 50000X de las películas gruesas depositadas sobre vidrio de: a) TiAlCrN-0, b) TiAlCrN-80, c) TiAlCrN-110, d) TiAlCrN-140 e) TiAlCrN-170; con detector de electrones secundarios.



En la Figura 4-12 se grafican las rugosidades de los recubrimientos fabricados en función del contenido de Cr presente en los recubrimientos y medidas por perfilometría. Se observa que inicialmente, cuando la concentración de Cr aumenta de 0 a 5,3 at% la rugosidad aumenta, sin embargo, al seguir aumentando las concentraciones de Cr hasta 11,6 at% la rugosidad se mantiene constante, comportamiento observado tanto para los recubrimientos delgados como para los gruesos.

Adicionalmente, se observa que las rugosidades obtenidas presentan un comportamiento similar con el tamaño de cristalito obtenido a partir de los espectros XRD y se relaciona con las micrografías superficiales SEM. Las rugosidades y el tamaño de cristalito de los recubrimientos delgados son menores respecto a los recubrimientos gruesos, y ambas características (rugosidad y tamaño de cristalito) permanecieron aproximadamente constantes para concentraciones de Cr entre 5,3 at% y 11,6 at%.

**Figura 4-12.** Rugosidades de los recubrimientos de TiAlCrN delgados (espesores de  $222\pm 25$  nm) y gruesos (espesor de  $1040\pm 40$  nm) en función de la concentración de Cr

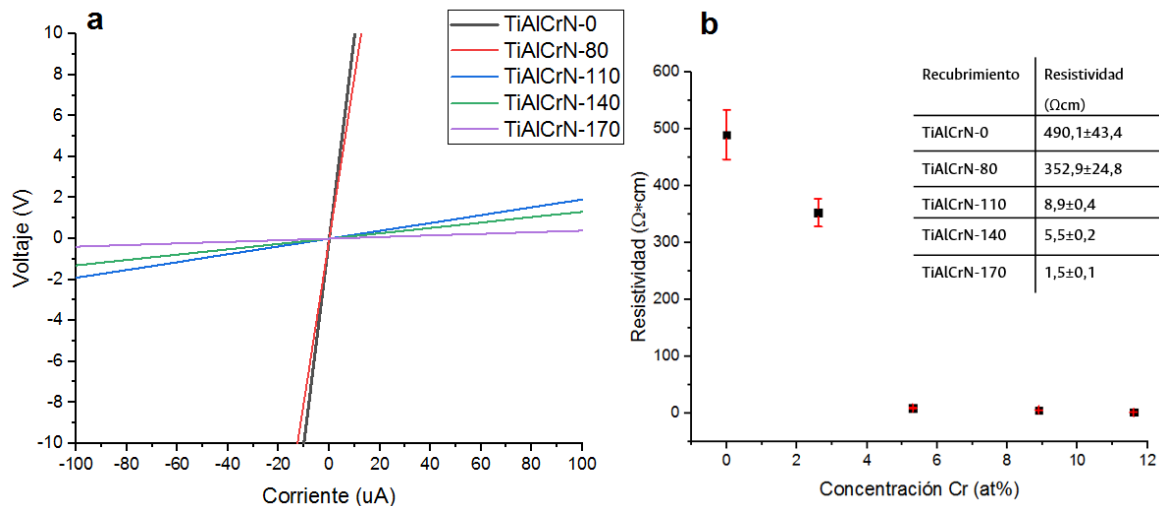


## 4.5 Resistividad eléctrica superficial

Las propiedades eléctricas fueron estudiadas a partir del método de las cuatro puntas en configuración lineal para obtener las medidas de resistividad superficial a temperatura ambiente de los recubrimientos de TiAlCrN gruesos (espesores de  $1040\pm 40$ ) y depositados sobre vidrio.

En la Figura 4-13. a. se muestran los datos experimentales del voltaje promedio medido en la superficie de los recubrimientos al aplicar corrientes entre  $-100$   $\mu\text{A}$  y  $100\mu\text{A}$  a temperatura ambiente. Mediante la ley de Ohm se calculó el valor de la resistencia superficial de cada uno de los recubrimientos como la pendiente de las curvas Voltaje vs Corriente, pendiente calculada del ajuste lineal realizado a los datos obtenidos. A partir de los valores de las resistencias y teniendo en cuenta el espesor, tipo de sustrato y geometría de los recubrimientos, se calculó la resistividad eléctrica superficial a temperatura ambiente para cada recubrimiento [210].

**Figura 4-13.** a. Medición Voltaje (V) vs Corriente (uA) y b. Resistividad superficial en función del contenido de Cr para los recubrimientos de TiAlCrN



Los valores de resistividad eléctrica a temperatura ambiente en función de la concentración de Cromo se graficaron en la Figura 12.b. Se observa que al aumentar la concentración de Cr la resistividad eléctrica superficial disminuye, variando desde 490,1 $\pm$ 43,4  $\Omega\text{cm}$  hasta 1,5 $\pm$ 0,1  $\Omega\text{cm}$ , valores de resistividad que se encuentran dentro del rango de los materiales semiconductores ([232]) y son similares a los reportados en trabajos previos para recubrimientos de TiAlN con concentración variable de Al depositados por “sputtering” sobre sustratos de vidrios, los cuales presentaron resistividades que variaban entre 0,9  $\Omega\text{cm}$  a 6,2  $\Omega\text{cm}$  [233] y 23  $\Omega\text{cm}$  a 136  $\Omega\text{cm}$  [234]. Adicionalmente, se evidencia una disminución drástica en la resistividad eléctrica, efecto que podría deberse a la transición de estructura cristalina desde una estructura hexagonal tipo wurtzita a una cúbica tipo NaCl, y al aumento del tamaño de cristalito cuando la concentración de Cr aumenta y la de Al disminuye.

Cuando la concentración de Cr es de 0 at% el recubrimiento presenta una resistividad de 490,1 $\pm$ 43,4  $\Omega\text{cm}$ , la mayor resistividad calculada entre los recubrimientos depositados. Esta alta resistividad podría relacionarse con el bajo tamaño de cristalito (26,7 nm) y la presencia de la fase wurtzita-AlN. Con la disminución del tamaño de cristalito, el volumen del límite de grano aumenta y con este la resistividad eléctrica, ya que en materiales con dimensiones nanométricas los límites de grano actúan como centros de dispersión adicionales para los electrones de conducción [235]. Adicionalmente, la fase wurtzita-AlN

se caracteriza por poseer la banda prohibida más amplia (6,2 eV a temperatura ambiente) entre los semiconductores [104], característica que contribuye a aumentar la resistividad eléctrica del recubrimiento con concentración de 0 at%Cr (TiAlCrN-0).

Al aumentar la concentración de Cr a 2,6 at% (TiAlCrN-08) la resistividad disminuyó a  $352,9 \pm 24,8 \Omega\text{cm}$  a pesar de que el tamaño de cristalito disminuyera a 12,6 nm. En este caso, la disminución de la resistividad se ve mayormente influenciada por la aparición de la fase cúbica tipo NaCl, fase que, aunque poseen características semiconductoras a temperatura ambiente, su ancho de banda es menor al presentado por la fase wurtzita-AlN [90] y por lo tanto menor es su resistividad eléctrica. Efecto que se evidencia en trabajos previos sobre recubrimientos de TiAlN [144], en donde la disminución del Al disminuye la resistividad eléctrica.

Cuando la concentración de Cr aumenta al 5,3 at% (TiAlCrN-110) la resistividad disminuye drásticamente a  $8,9 \pm 0,4 \Omega\text{cm}$ . Esta drástica disminución en la resistividad eléctrica podría deberse a efectos del aumento del tamaño del cristalito, el cual pasa de un tamaño promedio de 12,6 nm a uno de 70,1 nm, aumento que conlleva la disminución del volumen de los límites de grano, los cuales actúan como centros de dispersión adicionales para los electrones de conducción. Igualmente, la fase hexagonal wurtzita-AlN desaparece por completo y da lugar a la fase cúbica tipo NaCl, fase cuyo ancho de banda prohibida es menor al presentado por la fase wurtzita-AlN [90] y por lo tanto menor es su resistividad eléctrica.

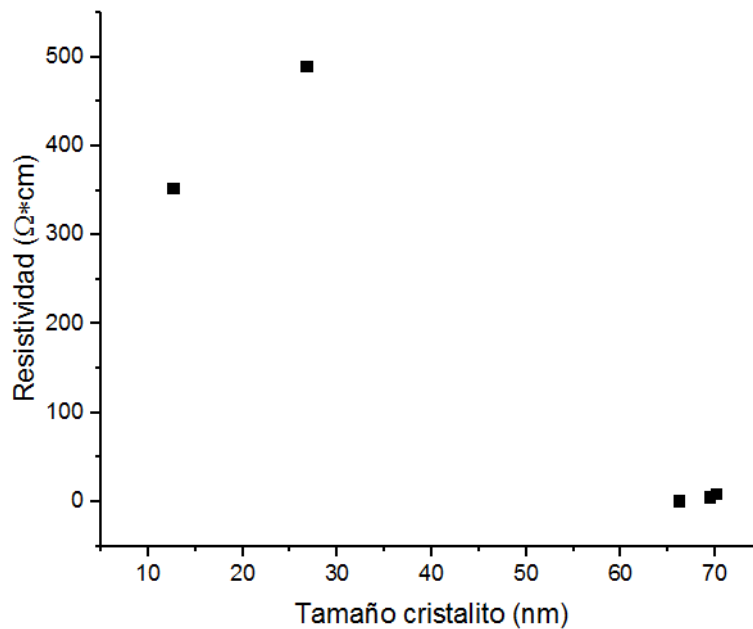
Al continuar aumentando la concentración de Cr, los recubrimientos TiAlCrN-140 Y TiAlCrN-170 presentaron resistividades  $5,5 \pm 0,2$  y  $1,5 \pm 0,1 \Omega\text{cm}$ , respectivamente. Esta leve disminución en la resistividad podría relacionarse con el tamaño de cristalito, el cual también se redujo levemente al pasar de 69,4 nm a 66,1 nm, reduciéndose el volumen de los límites de grano y con este la resistividad eléctrica.

En la Figura 4.13 b se grafica la resistividad superficial en función de la concentración de Cr. Se observa que la resistividad disminuye con la adición de Cr, este comportamiento se puede relacionar con la naturaleza metálica del Cr, el cual podría estar aumentando la densidad de portadores de carga en el recubrimiento, y consecuentemente disminuyendo la resistividad.

En la Figura 4-14 se grafica la resistividad superficial en función del tamaño de cristalito. Se observa que la resistividad tiende a disminuir con el aumento del tamaño del cristalito, tal y como se había evidenciado previamente. En materiales nanométricos los límites de grano actúan como centros de dispersión para los electrones de conducción, por lo tanto,

al aumentar el tamaño de cristalito, el volumen de límites de grano disminuye y con él la resistividad [236] . No obstante, la estructura cristalina también influye sobre la resistividad eléctrica de los recubrimientos, observándose la mayor resistividad para el recubrimiento que presentó una estructura cristalina monofásica hexagonal tipo wurtzita, sin importar que su tamaño de cristalito no fuera el menor.

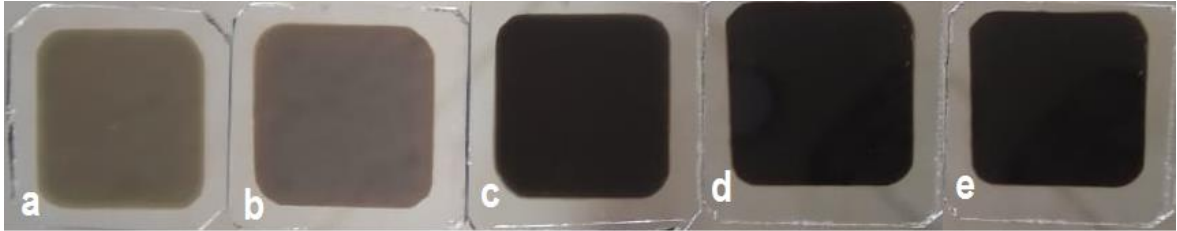
**Figura 4-14.** Resistividad eléctrica superficial de los recubrimientos de TiAlCrN en función del tamaño de cristalito



## 4.6 Caracterización óptica

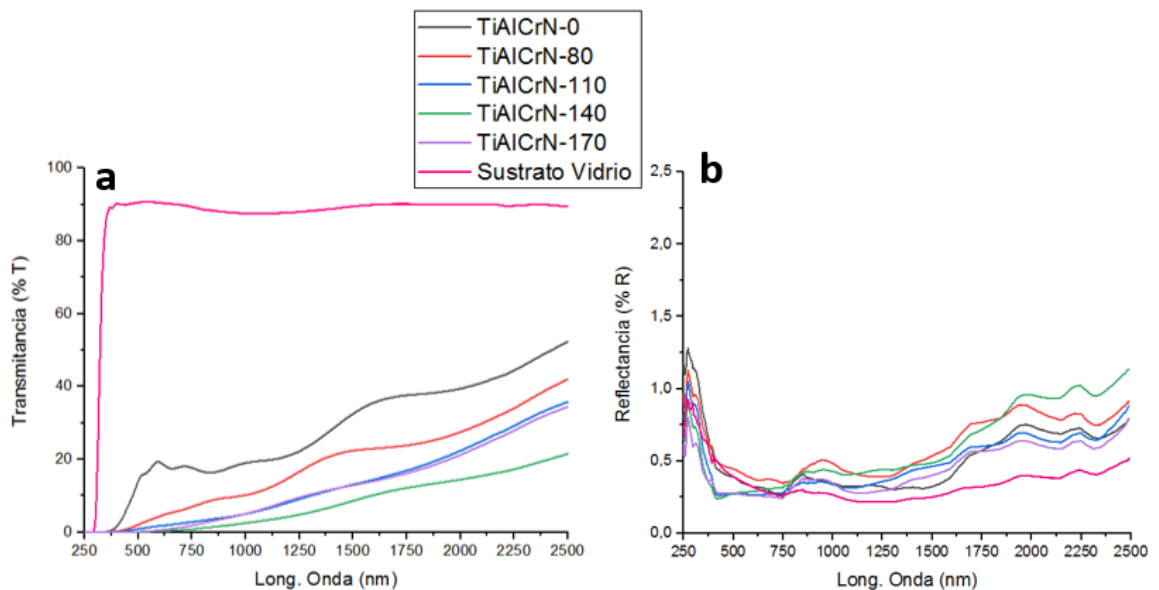
En la Figura 4-15 se muestra la apariencia de los recubrimientos de TiAlCrN con espesores de  $222\pm 25$  nm, depositados sobre vidrio y en función de la concentración de Cr (izquierda menor concentración y derecha mayor concentración). A simple vista se observa un aumento de la opacidad a medida que aumenta la concentración de Cr, pasando desde un café/amarillo semi traslucido cuando la concentración de Cr es nula (Figura 4-15. a), a un café opaco cuando el cromo alcanza la concentración de 21 at% (Figura 4-15. e).

**Figura 4-15.** Fotografía recubrimientos de TiAlCrN de menor a mayor concentración de Cr: a) TiAlCrN-0, b) TiAlCrN-80, c) TiAlCrN-110, d) TiAlCrN-140 e) TiAlCrN-170.



Los recubrimientos depositados de TiAlCrN con diferentes concentraciones de Cr y espesores de  $222\pm 25$  nm fueron caracterizadas con medidas experimentales de transmitancia y reflectancia en la región espectral que comprende al ultravioleta cercano, visible e infrarrojo cercano (250-2500 nm) obtenidas con un espectrofotómetro. Los espectros experimentales se muestran en la Figura 4-16.

**Figura 4-16.** Espectros de (a) transmitancia y (b) reflectancia para los recubrimientos de TiAlCrN delgados depositados sobre vidrio, en función de la concentración de Cr



Los espectros de reflectancia (ver Figura 4-16. b) muestran que los recubrimientos de TiAlCrN fabricados exhiben muy bajos valores de reflectancia, no superan el 1,5%,

adicionalmente, no se observa que su magnitud se vea afectada por la variación de la concentración de Cr en los recubrimientos. Para la región espectral visible los recubrimientos presentan la menor reflectancia.

Para los espectros de transmitancia (Figura 4-16. a) se observa un efecto en la magnitud de éstos por el aumento de la concentración de Cr en los recubrimientos. Los espectros de transmitancia presentan una tendencia a disminuir su magnitud en todo el espectro evaluado cuando la concentración de Cr aumenta. Este comportamiento es similar a los observados en estudios previos para recubrimientos de TiAlN [237], [238], donde el aumento de la concentración Al conlleva un aumento en la transmitancia y una disminución en la absorbancia; concentraciones que son análogas a las del presente trabajo, en donde el aumento de la concentración de Cr conlleva una disminución en la concentración de Al. La disminución de la transmitancia con el aumento de la concentración de Cr puede estar relacionada con el tamaño de cristalito y rugosidad de la superficie del recubrimiento, debido a que los límites de grano, la rugosidad superficial y poros son los principales mecanismos de dispersión de la luz [239].

La mayor transmitancia la exhiben los recubrimientos Ti<sub>0,12</sub>Al<sub>0,88</sub>N, cuya concentración de Cr es nula y concentración de Al es la máxima obtenida (88 at%). En la región visible estos recubrimientos presentan unas franjas de interferencia, fenómeno que resulta por interferencias constructivas y destructivas de haces reflejados en las interfaces aire/TiAlCrN y TiAlCrN/vidrio, alcanzando el punto máximo en la región amarillo-naranja (590 nm). Estas franjas también fueron observadas para recubrimientos de TiAlN con alta concentración de Al, las cuales desaparecen al disminuir la concentración de Al [238], al igual que se observa en el presente trabajo.

Todos los recubrimientos de TiAlCrN fabricados presentaron una transmitancia máxima en la región del infrarrojo cercano y a menores longitudes de onda (región ultravioleta) la transmitancia tiende hacia cero, tendencia que indica que hay un proceso de absorción fundamental y los electrones se excitan a estados con mayor energía, proceso que ocurre cuando la energía del fotón es mayor a la de la banda prohibida óptica [238].

La estimación de la energía de banda prohibida o Gap se realiza mediante el procedimiento explicado en el capítulo 2, en donde usando la relación de Tauc [214]  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ , para el caso de las transiciones directas permitidas, y la ley de Lambert-Beer-Bouguer  $\alpha = \ln(1/T)/d$  para determinar el coeficiente de absorción [212], [213] se obtienen las gráficas Tauc  $((\alpha h\nu)^2$  en función de  $h\nu$ ). La extrapolación de la región lineal de la gráfica Tauc

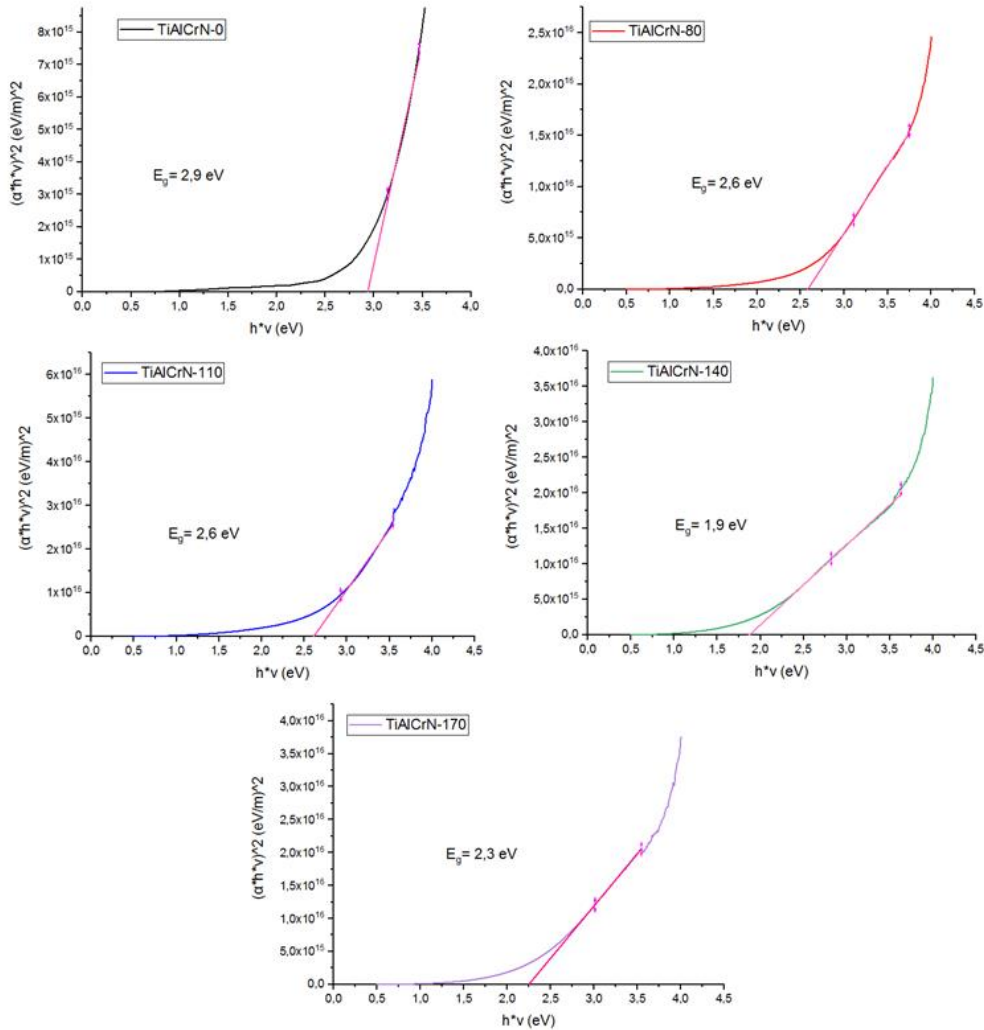


permite hallar el band gap óptico directo de las películas fabricadas, cuya magnitud es el punto donde  $(\alpha h\nu)^2$  es igual a cero.

En la Figura 4-17 se observan las gráficas Tauc para los recubrimientos de TiAlCrN con diferentes concentraciones de Cr. Se evidencia que al aumentar la concentración de Cr el Gap tiende a disminuir, pasando de 2,9 eV a 2,3 para concentraciones de Cr de 0 at% y 21 at%, respectivamente. Los valores de Gap obtenidos son menores a los reportados para recubrimientos de TiAlN fabricados por “sputtering” [238] en donde el Gap directo varió entre 3.4 eV a 5.2 eV, sin embargo, en estos resultados no son comparables debido a la diferencia entre los espesores de los recubrimientos, en el presente trabajo es de  $222\pm 25$  nm y en el estudio previamente divulgado es de 100 nm; el espesor es una característica que tiene gran influencia sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos delgados.

Teniendo en cuenta que en el presente trabajo el aumento de la concentración de Cr disminuía la concentración de Al, trabajos previos han observado el mismo comportamiento para recubrimientos de TiAlN, en donde el Gap disminuye al disminuir la concentración de Al en el recubrimiento [152], [238]. Este comportamiento se puede relacionar con el aumento del tamaño de cristalito y a la transición entre fases presentes en el recubrimiento, ambas asociadas a la disminución de la concentración de Al.

**Figura 4-17.** Gráficos de Tauc para los recubrimientos de TiAlCrN en función de la concentración de Cr



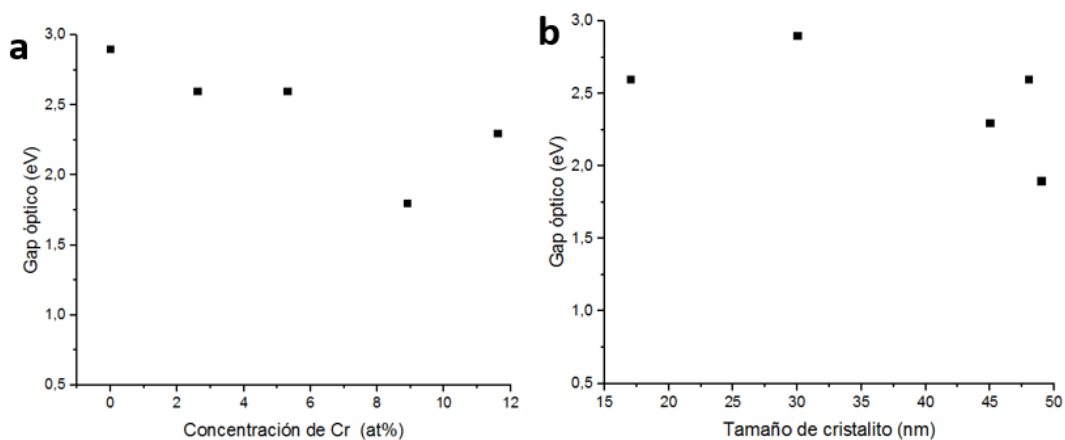
En la Figura 4-18 se grafica el Gap óptico directo en función del tamaño de cristalito. Se observa que el Gap de mayor magnitud (2,9 eV) lo presentó el recubrimiento  $\text{Ti}_{0,12}\text{Al}_{0,88}\text{N}$  con la concentración de Cr nula (0 at%) y mayor concentración de Al (88 at%). Este alto valor de Gap puede estar asociado con la presencia de la fase wurtzita-AIN, fase que por poseer la banda prohibida más amplia (6,2 eV a temperatura ambiente) entre los semiconductores [104]. Adicionalmente, otra característica asociada al valor del Gap es el tamaño de cristalito, estos recubrimientos exhibieron un tamaño de cristalito bajo (30,4 nm), el segundo más bajo entre los recubrimientos fabricados. El menor Gap (1,9 eV) lo

exhibió el recubrimiento  $\text{Ti}_{0,13}\text{Al}_{0,71}\text{Cr}_{0,16}\text{N}$ , el cual se caracterizó por presentar el mayor tamaño de cristalito (49,7 nm) entre los recubrimientos obtenidos, evidenciándose que existe una relación entre el tamaño de cristalito y el Gap.

En la Figura 4-18 a se grafica el Gap en función de la concentración de Cr. Se observa que el  $E_{\text{gap}}$  tiende a disminuir con el aumento de la concentración de Cr. Este comportamiento podría deberse a que el Cr actúa como una impureza dopante que da lugar a una banda de estados o impurezas dentro del gap y las funciones de onda de los electrones ligados a los átomos de impureza comienzan a solaparse a medida que la densidad de las impurezas aumenta [240].

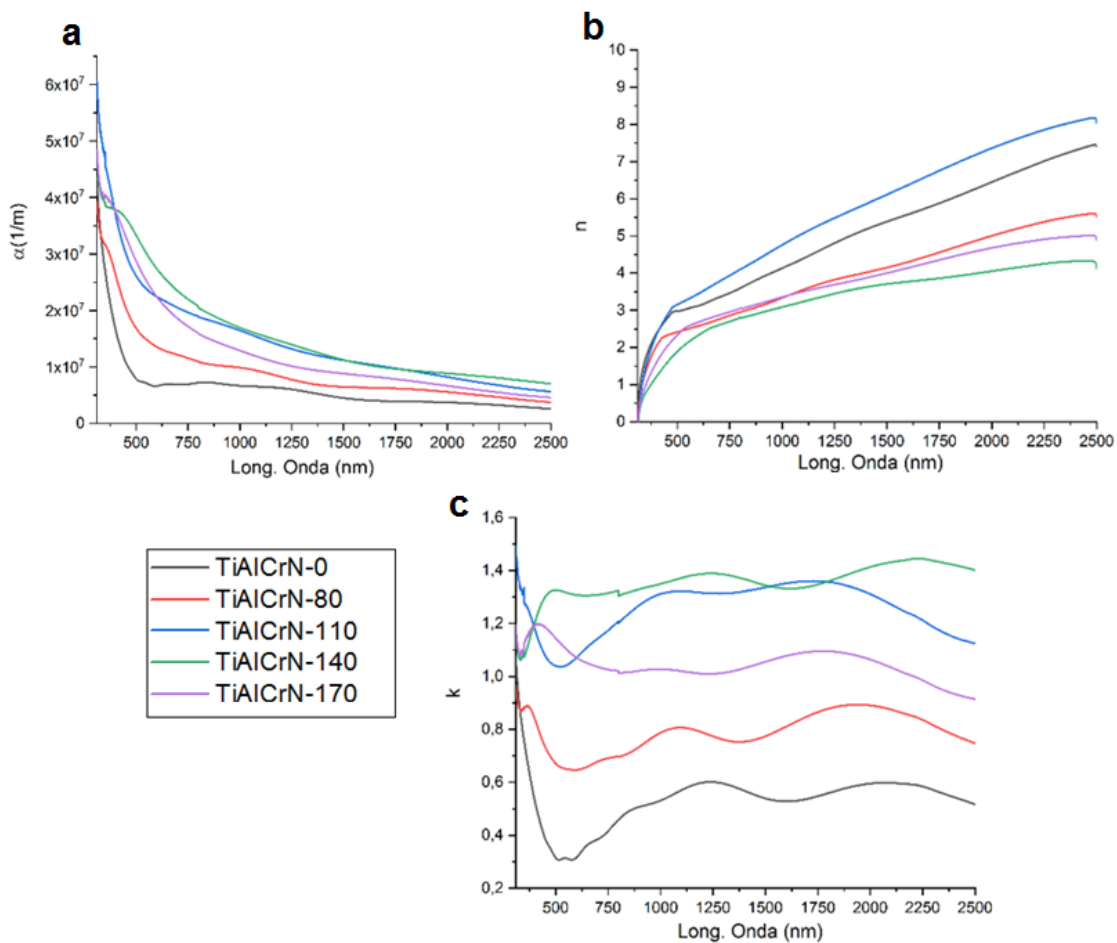
En la Figura 4-18 b se grafica el Gap en función del tamaño de cristalito, se observa que el Gap tiende a disminuir con el aumento del tamaño de cristalito. Este comportamiento se ha observado en trabajos previos para recubrimientos de  $\text{TiAlN}$  [152], [238], en donde la disminución de la concentración de aluminio conlleva un aumento del tamaño de cristalito y con este una disminución de la brecha prohibida (Gap). El aumento de la energía de la banda prohibida (Gap) con la disminución del tamaño de cristalito se puede relacionar con el efecto del tamaño cuántico presente en materiales nanométricos. En partículas nanométricas (menor de 100 nm) el movimiento de los electrones/huecos se ven confinado, generando una transición de niveles de energía continuos (materiales en bulto) a discretos (materiales nanométricos); esta discretización o cuantización de los niveles de energía conlleva un aumento en la diferencia de energía entre los estados llenos y vacíos [241], [242], es decir que el Gap aumenta.

**Figura 4-18.** Energía de la banda prohibida directa en función a) Concentración de Cr y b) Tamaño de cristalito para los recubrimientos de  $\text{TiAlCrN}$



La determinación de los parámetros ópticos como índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente extinción ( $k$ ) se realizan por el Método Bhattacharyya [215], el cual es un método que permite obtener las constantes ópticas de películas delgadas a partir de sus espectros de transmitancias que no presentan franjas de interferencia, como los obtenidos en el presente trabajo. Para el cálculo de los parámetros ópticos de los recubrimientos de TiAlCrN se implementó un script en Matlab para este cálculo a partir de los datos de los espectros experimentales de transmitancias (Anexo 1). En la Figura 4-19 se grafican el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), índice de refracción ( $n$ ), coeficiente extinción ( $k$ ) de los recubrimientos de TiAlCrN en función de la concentración de Cr.

**Figura 4-19.** Coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), índice de refracción ( $n$ ), coeficiente extinción ( $k$ ) de los recubrimientos de TiAlCrN con diferentes concentraciones de Cr.



Los rangos obtenidos para el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y el coeficiente extinción ( $k$ ) son similares a los obtenidos en trabajos previos donde se depositaron por “sputtering” recubrimientos de TiAlN [153], [243], mientras que el índice de refracción ( $n$ ) calculado en el presente trabajo alcanza valores mayores, resultado que se podría relacionar con la baja reflectancia que presentaron los recubrimientos fabricados. Igualmente observaron que los recubrimientos con el mayor contenido de Al presentaron el menor coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y coeficiente extinción ( $k$ ) [153], mismo comportamiento observado en el presente trabajo.

Se observa que el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), para todos los recubrimientos depositados, tiende a disminuir en longitudes mayores longitudes de onda, por lo tanto, los recubrimientos presentan una mejor absorción de fotones cuando inciden en su superficie radiación de alta energía (baja longitud de onda). Adicionalmente, se presenta un aumento del coeficiente de absorción, en todo el espectro de longitud de onda (310-2500nm), a medida que la concentración de Cr aumenta, comportamiento que se relaciona con el tamaño del cristalito y microestructura del recubrimiento. El mayor coeficiente de absorción lo presentaron los recubrimientos con concentración de Cr de 16 at%, lo cuales se caracterizaron por presentar el mayor tamaño de cristalito (49,7 nm) y menor Gap (1,9); mientras que el menor coeficiente de absorción lo presentaron los recubrimientos con nula concentración de Cr y estructura cristalina monofásica hexagonal tipo wurtzita.

El índice de refracción ( $n$ ) de los recubrimientos de TiAlCrN aumenta linealmente con el incremento de la longitud de onda, indicando que se ve reducida la velocidad de la radiación que atraviesa el recubrimiento a medida que su longitud de onda aumenta (energía disminuye). También se observa que el menor índice de refracción lo presentó el recubrimiento con el mayor tamaño de cristalito (49,7 nm); mientras que el mayor índice de refracción lo presentó el recubrimiento con concentración atómica de Cr de 9 at%, el cual se caracterizó por exhibir el menor espesor ( $182 \pm 17$  nm).

Respecto al coeficiente extinción ( $k$ ), se observa en este un claro efecto del aumento de la concentración de cromo, donde al aumentar la concentración de Cr hasta 16 at% el coeficiente de extinción aumenta en todo el rango de longitudes de onda evaluadas, sin embargo, cuando la concentración de Cr sigue aumentando hasta 21 at% la magnitud del coeficiente de extinción empieza a disminuir. El mayor coeficiente de extinción ( $k$ ) lo presentó el recubrimiento con el menor tamaño de cristalito, indicando que este recubrimiento presenta la mayor probabilidad de que sus electrones interactúen con las ondas electromagnéticas incidentes en su superficie. Igualmente, se observa que en el

rango visible se disminuye el coeficiente extinción hasta alcanzar el mínimo valor de 0,3 para los recubrimientos con concentración de Cr de 0 at%.

# 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## 5.1 Conclusiones

La técnica de “co-sputtering” reactivo con magnetrón y el empleo de blancos de Cr y TiAl permitieron la síntesis de recubrimientos de TiAlCrN sobre sustratos de vidrio, con espesores aproximados a 200nm y 1µm. La variación de la potencia aplicada al blanco de cromo, entre 0W y 170W, permitió aumentar la concentración atómica del Cr en los recubrimientos entre 0% hasta 12%.

Con el aumento de la concentración de Cr en el recubrimiento, las concentraciones de Ti permanecieron constantes y las de Al disminuyeron en los recubrimientos producidos. Ahora bien, el aumento de la concentración de Cr en los recubrimientos de TiAlCrN ocasionó que los recubrimientos de TiAlCrN presentaran la transición de una estructura hexagonal tipo wurtzita a una fase cúbica tipo NaCl.

El tamaño de cristalito de los recubrimientos depositados se vio principalmente influenciado por la transición de fases presentada por los recubrimientos. El menor tamaño de cristalito lo exhibieron los recubrimientos con el menor contenido de cromo, mientras que mayores tamaños de cristalito se obtuvieron en los recubrimientos con mayores contenidos de cromo que presentaron la fase cúbica tipo NaCl. Además, se observó en las películas producidas un aumento en la rugosidad con el aumento del contenido del cromo.

El aumento de la concentración de Cromo disminuyó los valores de la resistividad eléctrica superficial de los recubrimientos producidos, pasando de una resistividad de  $490,1 \pm 43,4 \Omega\text{cm}$  a  $1,5 \pm 0,1 \Omega\text{cm}$  para concentraciones atómicas de Cr de 0% a 12%, respectivamente. Todos los recubrimientos fabricados presentaron un comportamiento óhmico a

temperatura ambiente y en el rango de corriente evaluado experimentalmente (-100uA,100uA).

El aumento de la concentración de Cr en los recubrimientos de TiAlCrN disminuyó la transmitancia óptica y aumentó la absorción en el espectro evaluado; la reflectancia exhibida por los recubrimientos no superó el 1,5% y no se vió un efecto del Cr sobre esta. Todos los recubrimientos exhibieron una alta absorción en la región UV, la cual disminuye en longitudes de ondas mayores.

El Gap de transición directa disminuyó de 2,9 eV a 2,3 eV cuando la concentración de Cr aumento de 0 at% y 12 at%, respectivamente. Finalmente se obtuvieron los índices de refracción, que se encontraron en el orden de 0 y 8,2, y los coeficientes de extinción entre 0,3 y 1,5

## 5.2 Recomendaciones

Estudiar la morfología superficial y transversal de los recubrimientos usando un microscopio electrónico de barrido de alta resolución o un microscopio de fuerza atómica.

Estudiar las propiedades eléctricas en función de la temperatura para conocer los mecanismos de transporte de carga que este presenta en diferentes rangos de temperatura.

Realizar medidas de efecto Hall, fotoconductividad, entre otros, que permitan determinar los mecanismos de absorción y transporte de los recubrimientos.



# Anexo 1: Script Matlab Método Bhattacharyya

**%Carga del espectro de transmitancia y espesor de la muestra obtenido experimentalmente**

```
clc;
clear;
c=3*10^8; % m/s
h=4.13566733*10^-15; % eV/s
cargarTransm=load('transmitancias.txt');
datoTransm=cargarTransm;
lOndaTransm=datoTransm(:,1);%longitudes de onda del espectro de la transmitancia [nm]
lOndaTransmMetros=lOndaTransm./(1*10^9);
enTransm=1240./lOndaTransm; %longitudes de onda convertidas a energias[eV]
transm=datoTransm(:,2); %transmitancia medida
espesor=249*10^-9; %espesor experimental de la pelicula [m]
d=espesor;
```

%%

**%Gráfica espectro de transmitancia experimental usado de entrada**

```
figure(1);
clf;
hold on
plot(lOndaTransm, transm, 'g','linewidth', 2);
xlabel('Longitud de onda [nm]', 'fontsize', 14);
ylabel('Transmitancia [%]', 'fontsize', 14);
title('Transmitancia experimental')
```

```
%%
```

```
%Determinación del coeficiente de absorcion y Gap a partir de la transmitancia
```

```
alfaT=((1/d).*log(100./abs(transm))); % Cálculo coeficiente de absorción
velocidadOnda=c./lOndaTransmMetros;
ejexGap=h.*velocidadOnda;
ejeyGap=(alfaT*h.*velocidadOnda).^2;
plot(ejexGap,ejeyGap) % Gráfica Tauc para la determinación del Gap
f=fit(ejexGap,ejeyGap,'poly1','Exclude',ejexGap<3.96)% linealizacionn excluyendo valores
menores a 3.96 Nota: cambiar según el inicio de la parte lineal de la gráfica Tauc
ejey2=(f.p1).*(ejexGap)+(f.p2);
hold on;
plot(ejexGap,ejey2)
axis([0 inf 0 inf])
hold off;
syms x;
gap=double(vpa(solve(0==f.p1*x+f.p2,x)))
```

```
%%
```

```
% Determinacion de A
```

```
%Verificar condicion de longitudes de onda bajas%
for i=1:length(lOndaTransmMetros)
    if(lOndaTransmMetros(i)<h*c/gap)
        pos=i;
        break
    end
end
velocidadOndaBajas=velocidadOnda(pos:end);
alfaTBajas=alfaT(pos:end)
ejexAlfa=double((h.*velocidadOndaBajas-gap).^(1/2));
ejeyAlfa=alfaTBajas;
plot(ejexAlfa,ejeyAlfa)
```

```

f2=fit(ejexAlfa,ejeyAlfa,'poly1');
A=f2.p1

%%
% Implementación método Bhattacharyya

syms lam;
lam1=IOndaTransmMetros(length(IOndaTransmMetros));
dlam=1*10^-9;

j11=[((A*lam)/(4*pi^2))*(((gap*lam+h*c)/lam)^(1/2))] * {[pi-
2*(atan(((lam/(gap*lam+h*c))^(1/2))*(h*c/lam1-gap)))]-[2*(sqrt((h*c-
gap*lam)/(h*c+gap*lam)))*(log(abs((((h*c-gap*lam)/(lam))^(1/2)+(h*c/lam1)-gap)/(((h*c-
gap*lam)/(lam))^(1/2)-(h*c/lam1)+gap)))))]}]
j1=(1:length(IOndaTransmMetros))';

for i=1:length(IOndaTransmMetros)
    if(IOndaTransmMetros(i)<(h*c/gap))
        j1(i)=double(subs(j11,lam,IOndaTransmMetros(i)));
    else
        j1(i)=double(subs(j11,lam,IOndaTransmMetros(i)));
    end
end

%%
j2=(1:length(IOndaTransmMetros))';
for q = 1:length(j2)
    j22=0;
    for p = 1:length(alfaT)
        lam=IOndaTransmMetros(q);
        if(q==p)
            j22=j22+((alfaT(p)*IOndaTransmMetros(p))/(2));
        else
            j22=j22+((alfaT(p)*dlam)/(1-((IOndaTransmMetros(p))^2/lam^2)));
        end
    end
end

```

```

    end
end
j22=j22*1/(2*pi^2);
j2(q)=double(j22);
end

%%
syms lam;
j3=(1:length(IOndaTransmMetros))';
lam2=IOndaTransmMetros(1);
for p = 1:length(j3)
    j3(p)=[(-
alfaT(1)*IOndaTransmMetros(p))/(4*pi^2)]*[(log(abs((IOndaTransmMetros(p)+lam2)/(IOndaTransmMetros(p)-lam2))))];
end

%%
%Cálculo índice de refracción (n)
j=j1+j2+j3;
n=j+1;
plot(IOndaTransm,n) % gráfica de n

%%
%Cálculo coeficiente extinción (k)
k=(1:length(IOndaTransmMetros))';
for p = 1:length(j3)
    k(p)=(alfaT(p)*IOndaTransmMetros(p))/(4*pi);
end
plot(IOndaTransm,k) % gráfica de k
%%

```

## Bibliografía

- [1] H. A. Jehn, "Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 433–440, Sep. 2000.
- [2] J. Musil, "Hard and superhard nanocomposite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 125, no. 1–3, pp. 322–330, Mar. 2000.
- [3] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, and H. Du, "Recent advances of superhard nanocomposite coatings: A review," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 167, no. 2–3, pp. 113–119, 2003.
- [4] J. Musil, "Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering," in *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004, pp. 43–56.
- [5] S. Hofmann, "Formation and diffusion properties of oxide films on metals and on nitride coatings studied with Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy," *Thin Solid Films*, vol. 193–194, pp. 648–664, Dec. 1990.
- [6] R. Hauert and J. Patscheider, "From Alloying to Nanocomposites—Improved Performance of Hard Coatings," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 2, no. 5, pp. 247–259, 2000.
- [7] G. S. Fox-Rabinovich *et al.*, "Design and performance of AlTiN and TiAlCrN PVD coatings for machining of hard to cut materials," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 4, pp. 489–496, 2009.
- [8] K. Yamamoto, T. Sato, K. Takahara, and K. Hanaguri, "Properties of (Ti,Cr,Al)N coatings with high Al content deposited by new plasma enhanced arc-cathode," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, pp. 620–626, 2003.

- [9] J. Zhang, H. Lv, G. Cui, Z. Jing, and C. Wang, “Effects of bias voltage on the microstructure and mechanical properties of (Ti,Al,Cr)N hard films with N-gradient distributions,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 15, pp. 4818–4823, 2011.
- [10] G. S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, S. C. Veldhuis, A. I. Kovalev, and G. K. Dosbaeva, “Tribological adaptability of TiAlCrN PVD coatings under high performance dry machining conditions,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1804–1813, 2005.
- [11] Y. X. Xu, H. Riedl, D. Holec, L. Chen, Y. Du, and P. H. Mayrhofer, “Thermal stability and oxidation resistance of sputtered Ti Al Cr N hard coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 324, pp. 48–56, 2017.
- [12] P. L. Tam, Z. F. Zhou, P. W. Shum, and K. Y. Li, “Structural, mechanical, and tribological studies of Cr-Ti-Al-N coating with different chemical compositions,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 16, pp. 5725–5731, 2008.
- [13] F. Fernandes, M. Danek, T. Polcar, and A. Cavaleiro, “Tribological and cutting performance of TiAlCrN films with different Cr contents deposited with multilayered structure,” *Tribol. Int.*, vol. 119, no. November 2017, pp. 345–353, 2018.
- [14] F. Huang, G. Wei, J. a Barnard, and M. L. Weaver, “Microstructure and stress development in magnetron sputtered TiAlCr ( N ) films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 147, pp. 391–397, 2001.
- [15] C. Zou, J. Zhang, W. Xie, L. Shao, and D. J. Fu, “Characterization and mechanical properties of Ti-Al-Cr-N nanocomposite coatings deposited by closed field unbalanced middle frequency magnetron sputtering,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 12, pp. 1–5, 2011.
- [16] Y. Xu, L. Chen, Z. Liu, F. Pei, and Y. Du, “Influence of Ti on the mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of Al-Cr-N coatings,” *Vacuum*, vol. 120, no. PA, pp. 127–131, 2015.
- [17] Y. X. Xu *et al.*, “Effect of CrN addition on the structure, mechanical and thermal properties of Ti-Al-N coating,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 235, pp. 506–512, 2013.

- [18] Musil J. ; Vlček J., "Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 54, no. 1–3, pp. 116–122, Jul. 1998.
- [19] P. Sigmund, "Recollections of fifty years with sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 19. Elsevier, pp. 6031–6049, 31-Jul-2012.
- [20] C. W. Zou, J. Zhang, W. Xie, L. X. Shao, and D. J. Fu, "Structure and mechanical properties of Ti-Al-N coatings deposited by combined cathodic arc middle frequency magnetron sputtering," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 1989–1993, 2011.
- [21] K. Valleti, D. Murali Krishna, and S. V. Joshi, "Functional multi-layer nitride coatings for high temperature solar selective applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 121, pp. 14–21, 2014.
- [22] K. Valleti, D. M. Krishna, P. M. Reddy, and S. V Joshi, "Solar Energy Materials & Solar Cells High temperature stable solar selective coatings by cathodic arc PVD for heat collecting elements," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 145, pp. 447–453, 2016.
- [23] N. Selvakumar and H. C. Barshilia, "Solar Energy Materials & Solar Cells Review of physical vapor deposited ( PVD ) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications," vol. 98, pp. 1–23, 2012.
- [24] U. Beck, G. Reiners, U. Kopacz, and H. A. Jehn, "Decorative hard coatings: interdependence of optical, stoichiometric and structural properties," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 60, no. 1–3, pp. 389–395, 1993.
- [25] K.-D. Bouzakis, N. Michailidis, G. Skordaris, E. Bouzakis, D. Biermann, and R. M'Saoubi, "Cutting with coated tools: Coating technologies, characterization methods and performance optimization," *CIRP Ann.*, vol. 61, no. 2, pp. 703–723, Jan. 2012.
- [26] J. P. Manaud, A. Poulon, S. Gomez, and Y. Le Petitcorps, "A comparative study of CrN, ZrN, NbN and TaN layers as cobalt diffusion barriers for CVD diamond deposition on WC–Co tools," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no.

- 2, pp. 222–231, Nov. 2007.
- [27] C. A. Dimitriadis *et al.*, “Characteristics of TiNx/n-Si Schottky diodes deposited by reactive magnetron sputtering,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 8, pp. 4238–4242, Apr. 1999.
- [28] V. Cimalla, J. Pezoldt, and O. Ambacher, “Group III nitride and SiC based MEMS and NEMS: materials properties, technology and applications,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 20, pp. 6386–6434, Oct. 2007.
- [29] G. M. Matenoglou, L. E. Koutsokeras, and P. Patsalas, “Plasma energy and work function of conducting transition metal nitrides for electronic applications,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 15, p. 152108, Apr. 2009.
- [30] L. Koutsokeras, “Growth, structure and electronic properties of ternary transition metal nitrides thin films,” 2010.
- [31] P. Patsalas *et al.*, “Conductive nitrides: Growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 123, pp. 1–55, 2018.
- [32] R. Jalali, M. Parhizkar, H. Bidadi, and H. Naghshara, “The effect of Al content , substrate temperature and nitrogen flow rate on optical band gap and optical features of nanostructured TiAlN thin films prepared by reactive magnetron sputtering,” 2016.
- [33] X. Feng, H. Zhou, Z. Wan, and K. Zhang, “Effect of Ti content on structure and mechanical properties of Cr–Ti–N films,” *Surf. Eng.*, vol. 33, no. 8, pp. 619–625, Aug. 2017.
- [34] J. Xu, H. Umehara, and I. Kojima, “Effect of deposition parameters on composition, structures, density and topography of CrN films deposited by r.f. magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 201, no. 1–4, pp. 208–218, Nov. 2002.
- [35] C. Chokwatvikul, S. Larpiattaworn, S. Surinphong, C. Busabok, and P. Termsuksawad, “Effect of nitrogen partial pressure on characteristic and mechanical properties of hard coating TiAlN Film,” *J. Met. Mater. Miner.*, vol. 21, no. 1, Jun. 2011.
- [36] H. J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*. Elsevier Science, 2013.



- [37] P. Patsalas, N. Kalfagiannis, and S. Kassavetis, "Optical Properties and Plasmonic Performance of Titanium Nitride," *Materials (Basel)*., vol. 8, no. 6, pp. 3128–3154, May 2015.
- [38] J.-E. Sundgren, "Structure and properties of TiN coatings," *Thin Solid Films*, vol. 128, no. 1–2, pp. 21–44, Jun. 1985.
- [39] S. Yu, Q. Zeng, A. R. Oganov, G. Frapper, and L. Zhang, "Phase stability, chemical bonding and mechanical properties of titanium nitrides: a first-principles study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, p. 11763, 2015.
- [40] V. Poulek, J. Musil, V. Valvoda, and R. Cerny, "Microhardness of Ti-N films containing the epsilon -Ti<sub>2</sub>N phase," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 11, pp. 1657–1658, Nov. 1988.
- [41] M. Xu *et al.*, "Optical properties of cubic Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 15, p. 151908, Oct. 2006.
- [42] M. S. R. N. Kiran, M. G. Krishna, and K. A. Padmanabhan, "Growth, surface morphology, optical properties and electrical resistivity of ε-TiN<sub>x</sub> (0.4 < x ≤ 0.5) films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5 PART 1, pp. 1934–1941, 2008.
- [43] S. Yang, D. . Lewis, I. Wadsworth, J. Cawley, J. . Brooks, and W. . Münz, "Investigation of substoichiometric titanium nitride grown by unbalanced magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 228–233, Sep. 2000.
- [44] E. Restrepo, P. J. Arango, and S. Casanova, "ALGUNOS CONCEPTOS SOBRE NITRURO DE TITANIO Y EL CARBURO DE TITANIO," *Año*, vol. 76, pp. 213–224, 2008.
- [45] P. J. Clarke, "Magnetron dc reactive sputtering of titanium nitride and indium–tin oxide," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 141–142, Jan. 1977.
- [46] P. . Mayrhofer, F. Kunc, J. Musil, and C. Mitterer, "A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings," *Thin Solid Films*, vol. 415, no. 1–2, pp. 151–159, Aug. 2002.
- [47] H. Yu, T. Tan, W. Wu, C. Tian, Y. An, and F. Sun, "Thermal stability of

- titanium nitride coatings prepared by the mixing technology with laser and plasma," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 1, pp. 152–154, Jan. 2012.
- [48] C. Wei, J. F. Lin, T.-H. Jiang, and C.-F. Ai, "Tribological characteristics of titanium nitride and titanium carbonitride multilayer films: Part II. The effect of coating sequence on tribological properties," *Thin Solid Films*, vol. 381, no. 1, pp. 104–118, Jan. 2001.
- [49] H. E. Rebenne and D. G. Bhat, "Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 63, no. 1–2, pp. 1–13, Jan. 1994.
- [50] N. Heide and J. W. Schultze, "Corrosion stability of TiN prepared by ion implantation and PVD," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 80–81, pp. 467–471, Jun. 1993.
- [51] S. Piskanec, "Bioactivity of TiN-coated titanium implants," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 5, pp. 1237–1245, Mar. 2004.
- [52] D. A. Glocker and S. V. Ranade, *Medical coatings and deposition technologies*. 2016.
- [53] A. Mumtaz and W. H. Class, "Color of titanium nitride prepared by reactive dc magnetron sputtering," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 3, pp. 345–348, Mar. 1982.
- [54] S. M. Borah, H. Bailung, and J. Chutia, *Decorative titanium nitride colored coatings on bell-metal by reactive cylindrical magnetron sputtering, progress in color.*, vol. 3, no. 2. 三省堂, 2010.
- [55] S. Kanamori, "Investigation of reactively sputtered TiN films for diffusion barriers," *Thin Solid Films*, vol. 136, no. 2, pp. 195–214, Feb. 1986.
- [56] P. Ruterana *et al.*, "The Microstructure of Ti/Al and TiN Ohmic Contacts to Gallium Nitride," *Phys. status solidi*, vol. 176, no. 1, pp. 767–771, Nov. 1999.
- [57] M. Birkholz *et al.*, "Ultrathin TiN Membranes as a Technology Platform for CMOS-Integrated MEMS and BioMEMS Devices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 9, pp. 1652–1656, May 2011.
- [58] N. Savvides and B. Window, "Electrical transport, optical properties, and

- structure of TiN films synthesized by low-energy ion assisted deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 1, pp. 225–234, Jul. 1988.
- [59] J. Martan and P. Beneš, “Thermal properties of cutting tool coatings at high temperatures,” *Thermochim. Acta*, vol. 539, pp. 51–55, Jul. 2012.
- [60] J. A. Briggs, G. V. Naik, T. A. Petach, B. K. Baum, D. Goldhaber-Gordon, and J. A. Dionne, “Fully CMOS-compatible titanium nitride nanoantennas,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 5, p. 51110, Feb. 2016.
- [61] K. E. Andersson, M. K. Wahlström, and A. Roos, “High stability titanium nitride based solar control films,” *Thin Solid Films*, vol. 214, no. 2, pp. 213–218, Jul. 1992.
- [62] H. Z. Durusoy, Ö. Duyar, A. Aydinli, and F. Ay, “Influence of Substrate Temperature and Bias Voltage on the Optical Properties of Sputter Coated TiN Films,” *Vacuum*, vol. 70, pp. 1–4, 2002.
- [63] Lanzhou Inst Chemical Physics Cas, “Titanium-nitride-based solar selective absorbing coating and preparing method thereof,” CN 106091446 A, 15-Jun-2016.
- [64] H. Wang, Q. Chen, L. Wen, S. Song, X. Hu, and G. Xu, “Titanium-nitride-based integrated plasmonic absorber/emitter for solar thermophotovoltaic application,” *Photonics Res.*, vol. 3, no. 6, p. 329, Dec. 2015.
- [65] L. Roux, J. Hanus, J. C. Francois, and M. Sigrist, “The optical properties of titanium nitrides and carbides: Spectral selectivity and photothermal conversion of solar energy,” *Sol. Energy Mater.*, vol. 7, no. 3, pp. 299–312, Dec. 1982.
- [66] A. Tarniowy, R. Mania, and M. Rekas, “The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical properties of amorphous titanium nitride thin films,” pp. 93–100, 1997.
- [67] H. Hamamura, H. Komiyama, and Y. Shimogaki, “TiN Films Prepared by Flow Modulation Chemical Vapor Deposition using  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{NH}_3$ ,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. Part 1, No. 3A, pp. 1517–1521, Mar. 2001.
- [68] G. Zhao, T. Zhang, T. Zhang, J. Wang, and G. Han, “Electrical and optical

- properties of titanium nitride coatings prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 12–13, pp. 1272–1275, 2008.
- [69] B. . Tay, X. Shi, H. . Yang, H. . Tan, D. Chua, and S. . Teo, “The effect of deposition conditions on the properties of TiN thin films prepared by filtered cathodic vacuum-arc technique,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 111, no. 2–3, pp. 229–233, Jan. 1999.
- [70] L. E. Koutsokeras *et al.*, “Electronic properties of binary and ternary, hard and refractory transition metal nitrides,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 12–13, pp. 2038–2041, 2010.
- [71] P. Patsalas, C. Charitidis, and S. Logothetidis, “The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 125, no. 1–3, pp. 335–340, Mar. 2000.
- [72] S. Adachi and M. Takahashi, “Optical properties of TiN films deposited by direct current reactive sputtering,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, pp. 1264–1269, 2000.
- [73] P. Patsalas and S. Logothetidis, “Optical, electronic, and transport properties of nanocrystalline titanium nitride thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 9, pp. 4725–4734, Nov. 2001.
- [74] M. N. Solovan, V. V. Brus, E. V. Maistruk, and P. D. Maryanchuk, “Electrical and optical properties of TiN thin films,” *Inorg. Mater.*, vol. 50, no. 1, pp. 40–45, 2014.
- [75] J. Paulitsch, M. Schenkel, T. Zufraß, P. H. Mayrhofer, and W.-D. Münz, “Structure and properties of high power impulse magnetron sputtering and DC magnetron sputtering CrN and TiN films deposited in an industrial scale unit,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 19, pp. 5558–5564, Jul. 2010.
- [76] T. Q. Li, S. Noda, Y. Tsuji, T. Ohsawa, and H. Komiyama, “Initial growth and texture formation during reactive magnetron sputtering of TiN on Si(111),” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 20, no. 3, pp. 583–588, May 2002.

- [77] Y. L. Jeyachandran, S. K. Narayandass, D. Mangalaraj, S. Areva, and J. A. Mielczarski, "Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 445–446, pp. 223–236, Feb. 2007.
- [78] N. K. Ponon *et al.*, "Effect of deposition conditions and post deposition anneal on reactively sputtered titanium nitride thin films," *Thin Solid Films*, vol. 578, pp. 31–37, Mar. 2015.
- [79] T.-S. Yeh, J.-M. Wu, and L.-J. Hu, "The properties of TiN thin films deposited by pulsed direct current magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 21, pp. 7294–7298, Sep. 2008.
- [80] L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, and R. Silva, "Corrosion of TiN, (TiAl)N and CrN hard coatings produced by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 317, no. 1–2, pp. 351–355, Apr. 1998.
- [81] H. Liang, J. Xu, D. Zhou, X. Sun, S. Chu, and Y. Bai, "Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 2642–2647, Feb. 2016.
- [82] H. Era, Y. Ide, A. Nino, and K. Kishitake, "TEM study on chromium nitride coatings deposited by reactive sputter method," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 194, no. 2–3, pp. 265–270, May 2005.
- [83] I. Milošev, H.-H. Strehblow, and B. Navinšek, "XPS in the study of high-temperature oxidation of CrN and TiN hard coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 74–75, pp. 897–902, Oct. 1995.
- [84] J. A. Sue and T. P. Chang, "Friction and wear behavior of titanium nitride, zirconium nitride and chromium nitride coatings at elevated temperatures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 76–77, pp. 61–69, Nov. 1995.
- [85] E. Broszeit, C. Friedrich, and G. Berg, "Deposition, properties and applications of PVD CrxN coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 115, no. 1, pp. 9–16, Jun. 1999.
- [86] M. A. Djouadi, C. Nouveau, P. Beer, and M. Lambertin, "CrxNy hard

- coatings deposited with PVD method on tools for wood machining,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 133–134, pp. 478–483, Nov. 2000.
- [87] S. K. Pradhan, C. Nouveau, A. Vasin, and M.-A. Djouadi, “Deposition of CrN coatings by PVD methods for mechanical application,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 1–4, pp. 141–145, Oct. 2005.
- [88] B. Navinšek, P. Panjan, and I. Milošev, “Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 97, no. 1–3, pp. 182–191, Dec. 1997.
- [89] M. G. Brik and C.-G. Ma, “First-principles studies of the electronic and elastic properties of metal nitrides XN (X=Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb),” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 380–388, Jan. 2012.
- [90] D. Gall, C.-S. Shin, R. T. Haasch, I. Petrov, and J. E. Greene, “Band gap in epitaxial NaCl-structure CrN(001) layers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 9, pp. 5882–5886, May 2002.
- [91] A. Filippetti, W. E. Pickett, and B. M. Klein, “Competition between magnetic and structural transitions in CrN,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 10, pp. 7043–7050, Mar. 1999.
- [92] A. Filippetti and N. A. Hill, “Magnetic Stress as a Driving Force of Structural Distortions: The Case of CrN,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 24, pp. 5166–5169, Dec. 2000.
- [93] C. Constantin, M. B. Haider, D. Ingram, and A. R. Smith, “Metal/semiconductor phase transition in chromium nitride(001) grown by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 26, pp. 6371–6373, Dec. 2004.
- [94] K. Kashiwagi, K. Kobayashi, A. Masuyama, and Y. Murayama, “Chromium nitride films synthesized by radio-frequency reactive ion plating,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 4, no. 2, pp. 210–214, Mar. 1986.
- [95] L. Shen, S. Xu, N. Sun, T. Cheng, and Q. Cui, “Synthesis of nanocrystalline CrN by arc discharge,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 10–11, pp. 1469–1471, Apr. 2008.
- [96] J. Lin, J. J. Moore, W. D. Sproul, B. Mishra, Z. Wu, and J. Wang, “The

- structure and properties of chromium nitride coatings deposited using dc, pulsed dc and modulated pulse power magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 14, pp. 2230–2239, Apr. 2010.
- [97] M. Novakovi, M. Popovi, and N. Bibi, "Structural , optical and electrical properties of reactively sputtered Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films : Nitrogen influence on the phase formation," pp. 45–51, 2017.
- [98] G. A. Zhang, P. X. Yan, P. Wang, Y. M. Chen, and J. Y. Zhang, "Influence of nitrogen content on the structural, electrical and mechanical properties of CrN<sub>x</sub> thin films," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 460–461, pp. 301–305, Jul. 2007.
- [99] G. Wei, A. Rar, and J. . Barnard, "Composition, structure, and nanomechanical properties of DC-sputtered CrN<sub>x</sub> (0≤x≤1) thin films," *Thin Solid Films*, vol. 398–399, pp. 460–464, Nov. 2001.
- [100] A. Barata, L. Cunha, and C. Moura, "Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques," *Thin Solid Films*, vol. 398–399, pp. 501–506, Nov. 2001.
- [101] E. Martinez, R. Sanjines, O. Banakh, and F. Levy, "Electrical, optical and mechanical properties of sputtered CrN and CrSiN thin films," vol. 448, pp. 332–336, 2004.
- [102] B. Subramanian, K. Prabakaran, and M. Jayachandran, "Influence of nitrogen flow rates on materials properties of CrN<sub>x</sub> films grown by reactive magnetron sputtering," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 505–511, 2012.
- [103] S. Logothetidis, P. Patsalas, K. Sarakinos, C. Charitidis, and C. Metaxa, "The effect of crystal structure and morphology on the optical properties of chromium nitride thin films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 180–181, pp. 637–641, 2004.
- [104] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 11, pp. 5815–5875, Jun. 2001.
- [105] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, "X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure,"

- Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 17, pp. 10123–10126, May 1992.
- [106] Z. Li *et al.*, "Mechanically controlling the reversible phase transformation from zinc blende to wurtzite in AlN," *Mater. Res. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 426–432, Nov. 2017.
- [107] A. Siegel, K. Parlinski, and U. D. Wdowik, "Ab initio calculation of structural phase transitions in AlN crystal," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 10, p. 104116, Sep. 2006.
- [108] S. K. Yadav, J. Wang, and X.-Y. Liu, "First-principles modeling of zincblende AlN layer in Al-AlN-TiN multilayers," Apr. 2016.
- [109] A. Brudnik, A. Czapla, and E. Kusior, "AlN thin films prepared by optical emission spectroscopy-controlled reactive sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 478, no. 1–2, pp. 67–71, May 2005.
- [110] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, "An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres," *Nature*, vol. 441, no. 7091, pp. 325–328, May 2006.
- [111] C. R. Miskys *et al.*, "AlN/diamond heterojunction diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 2, pp. 290–292, Jan. 2003.
- [112] M.-A. Dubois and P. Muralt, "Properties of aluminum nitride thin films for piezoelectric transducers and microwave filter applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 20, pp. 3032–3034, May 1999.
- [113] F. Engelmark, G. F. Iriarte, I. V. Katardjiev, M. Ottosson, P. Muralt, and S. Berg, "Structural and electroacoustic studies of AlN thin films during low temperature radio frequency sputter deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 19, no. 5, pp. 2664–2669, Sep. 2001.
- [114] D. Liufu and K. C. Kao, "Piezoelectric, dielectric, and interfacial properties of aluminum nitride films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 16, no. 4, pp. 2360–2366, Jul. 1998.
- [115] P. Muralt, "AlN Thin Film Processing and Basic Properties," in *Piezoelectric MEMS Resonators*, 2017, pp. 3–37.
- [116] J. P. Kar, G. Bose, and S. Tuli, "Influence of nitrogen concentration on grain growth, structural and electrical properties of sputtered aluminum nitride



- films," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 10, pp. 1755–1759, May 2006.
- [117] M.-A. Dubois, P. Muralt, and V. Plessky, "BAW resonators based on aluminum nitride thin films," in *1999 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings. International Symposium (Cat. No.99CH37027)*, 1999, vol. 2, pp. 907–910.
- [118] V. Yantchev and I. Katardjiev, "Thin film Lamb wave resonators in frequency control and sensing applications: a review," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, no. 4, p. 43001, Apr. 2013.
- [119] C. Duquenne, M.-P. Besland, P. Y. Tessier, E. Gautron, Y. Scudeller, and D. Averty, "Thermal conductivity of aluminium nitride thin films prepared by reactive magnetron sputtering," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 1, p. 15301, Jan. 2012.
- [120] T. Aubert, M. B. Assouar, O. Legrani, O. Elmazria, C. Tiusan, and S. Robert, "Highly textured growth of AlN films on sapphire by magnetron sputtering for high temperature surface acoustic wave applications," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 29, no. 2, p. 21010, Mar. 2011.
- [121] L. La Spina, E. Iborra, H. Schellevis, M. Clement, J. Olivares, and L. K. Nanver, "Aluminum nitride for heatspreading in RF IC's," *Solid. State. Electron.*, vol. 52, no. 9, pp. 1359–1363, Sep. 2008.
- [122] M.-J. Lai, L.-B. Chang, T.-T. Yuan, and R.-M. Lin, "Improvement of crystal quality of AlN grown on sapphire substrate by MOCVD," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 45, no. 7, pp. 703–706, May 2010.
- [123] N. Azéma, J. Durand, R. Berjoan, C. Dupuy, J. L. Balladore, and L. Cot, "Plasma-enhanced chemical vapour deposition of AlN (1010) on Si (100): Microstructural study of the interlayers," *J. Cryst. Growth*, vol. 129, no. 3–4, pp. 621–628, Apr. 1993.
- [124] B. Liu, J. Gao, K. M. Wu, and C. Liu, "Preparation and rapid thermal annealing of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy," *Solid State Commun.*, vol. 149, no. 17–18, pp. 715–717, May 2009.
- [125] C.-S. Oh and C.-S. Han, "A Study on the Preferred Orientation

- Characteristics of AlN Thin Films by Reactive Evaporation Method using NH<sub>3</sub>," *Korean J. Met. Mater.*, vol. 50, no. 1, pp. 78–85, Jan. 2012.
- [126] R. D. Vispute, J. Narayan, and J. D. Budai, "High quality optoelectronic grade epitaxial AlN films on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si and 6H-SiC by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 299, no. 1–2, pp. 94–103, May 1997.
- [127] J. A. Perez Taborda, H. R. Landazuri, and L. P. V. Londono, "Correlation Between Optical, Morphological, and Compositional Properties of Aluminum Nitride Thin Films by Pulsed Laser Deposition," *IEEE Sens. J.*, vol. 16, no. 2, pp. 359–364, Jan. 2016.
- [128] Q. X. Guo, M. Yoshitugu, T. Tanaka, M. Nishio, and H. Ogawa, "Microscopic investigations of aluminum nitride thin films grown by low-temperature reactive sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 483, no. 1–2, pp. 16–20, Jul. 2005.
- [129] V. Dumitru, C. Morosanu, V. Sandu, and A. Stoica, "Optical and structural differences between RF and DC Al<sub>x</sub>N<sub>y</sub> magnetron sputtered films," *Thin Solid Films*, vol. 359, no. 1, pp. 17–20, Jan. 2000.
- [130] H. Cheng, Y. Sun, J. . Zhang, Y. . Zhang, S. Yuan, and P. Hing, "AlN films deposited under various nitrogen concentrations by RF reactive sputtering," *J. Cryst. Growth*, vol. 254, no. 1–2, pp. 46–54, Jun. 2003.
- [131] L. Vergara Herrero, "Películas delgadas de nitruro de aluminio depositadas por pulverización y su aplicación a dispositivos de ondas acústicas," UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID E. T. S. I. DE TELECOMUNICACIÓN, 2005.
- [132] C.-T. Chang, Y.-C. Yang, J.-W. Lee, and B.-S. Lou, "The influence of deposition parameters on the structure and properties of aluminum nitride coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 572, pp. 161–168, Dec. 2014.
- [133] X.-H. Xu, H.-S. Wu, C.-J. Zhang, and Z.-H. Jin, "Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 388, no. 1–2, pp. 62–67, Jun. 2001.
- [134] P. Patsalas, G. Abadias, G. M. Matenoglou, L. E. Koutsokeras, and C. E.

- Lekka, "Electronic and crystal structure and bonding in Ti-based ternary solid solution nitrides and Ti–Cu–N nanocomposite films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 5, pp. 1324–1330, Nov. 2010.
- [135] G. M. Matenoglou *et al.*, "Structure, stability and bonding of ternary transition metal nitrides," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 6–7, pp. 911–914, Dec. 2009.
- [136] J. Y. Rauch, C. Rousselot, and N. Martin, "Structure and composition of  $Ti_xAl_{1-x}N$  thin films sputter deposited using a composite metallic target," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 157, no. 2–3, pp. 138–143, Aug. 2002.
- [137] A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, and T. Suzuki, "Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of  $Ti_{1-x}Al_xN$  films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 120–121, pp. 438–441, Nov. 1999.
- [138] K. Kutschej, P. H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessedri, and C. Mitterer, "Structure, mechanical and tribological properties of sputtered  $Ti_{1-x}Al_xN$  coatings with  $0.5 \leq x \leq 0.75$ ," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 7, pp. 2358–2365, Dec. 2005.
- [139] P. H. Mayrhofer, R. Rachbauer, D. Holec, F. Rovere, and J. M. Schneider, "Protective Transition Metal Nitride Coatings," in *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, 2014, pp. 355–388.
- [140] S. PalDey and S. C. Deevi, "Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: A review," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 342, no. 1–2, pp. 58–79, 2003.
- [141] R. Wuhrer, W. Y. Yeung, M. R. Phillips, and G. McCredie, "Study on d.c. magnetron sputter deposition of titanium aluminium nitride thin films: effect of aluminium content on coating," *Thin Solid Films*, vol. 290–291, pp. 339–342, Dec. 1996.
- [142] D. McIntyre, J. E. Greene, G. Håkansson, J. -E. Sundgren, and W. -D. Münz, "Oxidation of metastable single-phase polycrystalline  $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$  films: Kinetics and mechanisms," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 3, pp. 1542–1553, Feb. 1990.

- [143] A. S. Bhansali, R. Sinclair, and A. E. Morgan, “A thermodynamic approach for interpreting metallization layer stability and thin-film reactions involving four elements: Application to integrated circuit contact metallurgy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, pp. 1043–1049, Aug. 1990.
- [144] S. Kassavetis, G. Abadias, G. Vourlias, G. Bantsis, S. Logothetidis, and P. Patsalas, “Optical properties of  $Ti_xAl_{1-x}N$  thin films in the whole compositional range,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 295, pp. 125–129, 2015.
- [145] S. Kassavetis, D. V. Bellas, G. Abadias, E. Lidorikis, and P. Patsalas, “Plasmonic spectral tunability of conductive ternary nitrides,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 26, p. 263110, Jun. 2016.
- [146] L. Rebouta *et al.*, “Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO<sub>2</sub> absorber for solar selective applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 211, pp. 41–44, Oct. 2012.
- [147] B. Subramanian, R. Ananthakumar, and M. Jayachandran, “Microstructural, mechanical and electrochemical corrosion properties of sputtered titanium-aluminum-nitride films for bio-implants,” *Vacuum*, vol. 85, no. 5, pp. 601–609, 2010.
- [148] Y. C. Chim, X. Z. Ding, X. T. Zeng, and S. Zhang, “Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 4845–4849, Jul. 2009.
- [149] C. W. Kim and K. H. Kim, “Anti-oxidation properties of TiAlN film prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition and roles of Al,” *Thin Solid Films*, vol. 307, no. 1–2, pp. 113–119, Oct. 1997.
- [150] H. Ichimura and A. Kawana, “High-temperature oxidation of ion-plated TiN and TiAlN films,” *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 5, pp. 1093–1100, May 1993.
- [151] J. M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, J. Keckés, and T. Schöberl, “Room temperature deposition of (Ti,Al)N and (Ti,Al)(C,N) coatings by pulsed laser deposition for tribological applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 177–178, pp. 447–452, Jan. 2004.
- [152] N. Pliatsikas, A. Siozios, S. Kassavetis, G. Vourlias, and P. Patsalas, “Optical properties of nanostructured Al-rich  $Al_{1-x}Ti_xN$  films,” *Surf.*

- Coatings Technol.*, vol. 257, pp. 63–69, Oct. 2014.
- [153] A. Schüler *et al.*, “Structural and optical properties of titanium aluminum nitride films (Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N),” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 19, no. 3, pp. 922–929, 2001.
- [154] S. Chen, D. Luo, and G. Zhao, “Investigation of the properties of Ti<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>N coatings prepared by cathodic arc deposition,” *Phys. Procedia*, vol. 50, pp. 163–168, 2013.
- [155] N. Witit-Anun and A. Teekhaboot, “Effect of Ti Sputtering Current on Structure of TiCrN Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Co-Sputtering,” *Key Eng. Mater.*, vol. 675–676, pp. 181–184, Jan. 2016.
- [156] J. . Nainaparampil, J. . Zabinski, and A. Korenyi-Both, “Formation and characterization of multiphase film properties of (Ti–Cr)N formed by cathodic arc deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 333, no. 1–2, pp. 88–94, Nov. 1998.
- [157] B. Navinšek, P. Panjan, and A. Cvelbar, “Characterization of low temperature CrN and TiN (PVD) hard coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 74–75, pp. 155–161, Sep. 1995.
- [158] Y. Otani and S. Hofmann, “High temperature oxidation behaviour of (Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)N coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 287, no. 1–2, pp. 188–192, Oct. 1996.
- [159] Q. Wang, F. Zhou, and J. Yan, “Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 285, pp. 203–213, Jan. 2016.
- [160] S. . Aouadi *et al.*, “Characterization of titanium chromium nitride nanocomposite protective coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 229, no. 1–4, pp. 387–394, May 2004.
- [161] C. H. Hsu, C. K. Lin, K. H. Huang, and K. L. Ou, “Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti,Cr)N coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 231, pp. 380–384, Sep. 2013.
- [162] V. V. A. Thampi, A. Bendavid, and B. Subramanian, “Nanostructured TiCrN

- thin films by Pulsed Magnetron Sputtering for cutting tool applications," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 8, pp. 9940–9948, Jun. 2016.
- [163] H. S. Choi, D. H. Han, W. H. Hong, and J. J. Lee, "(Titanium, chromium) nitride coatings for bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 189, no. 2, pp. 966–971, Apr. 2009.
- [164] C. Paksunchai, S. Denchitcharoen, S. Chaiyakun, and P. Limsuwan, "Growth and characterization of nanostructured TiCrN films prepared by DC magnetron cosputtering," *J. Nanomater.*, vol. 2014, 2014.
- [165] C. Paksunchai, C. Chantharangsi, S. Denchitcharoen, S. Chaiyakun, and P. Limsuwan, "Structure and morphology study of very thin TiCrN films deposited by unbalanced magnetron co-sputtering," in *Key Engineering Materials*, 2019, vol. 798 KEM, pp. 152–157.
- [166] N. Witit-anun, A. Buranawong, and S. Chaikhun, "Effect of nitrogen flow rate on structure of TiCrN thin films prepared from mosaic target by rective dc unbalanced magnetron sputtering," *Phranakhon Rajabhat Res. J. (Science Technol.)*, vol. 13, pp. 38–49, 2018.
- [167] L. Zhou, "Dissertation First-principles studies of CrN-based materials," Technische Universität Wien, 2015.
- [168] H. C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, and K. S. Rajam, "A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 2193–2201, Dec. 2006.
- [169] O. Banakh, P. E. Schmid, R. Sanjinés, and F. Lévy, "High-temperature oxidation resistance of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N thin films deposited by reactive magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 57–61, Jan. 2003.
- [170] W. Kalss, A. Reiter, V. Derflinger, C. Gey, and J. L. Endrino, "Modern coatings in high performance cutting applications," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 399–404, Sep. 2006.
- [171] M. Kawate, A. K. Hashimoto, and T. Suzuki, "Oxidation resistance of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N and Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 165, no. 2, pp. 163–167, Feb. 2003.

- [172] J. Lin, B. Mishra, J. J. Moore, and W. D. Sproul, "A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 14, pp. 3272–3283, Apr. 2008.
- [173] L. Wang, G. Zhang, R. J. K. Wood, S. C. Wang, and Q. Xue, "Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 21–22, pp. 3517–3524, Aug. 2010.
- [174] K. Bobzin, E. Lugscheider, M. Maes, P. W. Gold, J. Loos, and M. Kuhn, "High-performance chromium aluminium nitride PVD coatings on roller bearings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 188–189, no. 1–3 SPEC.ISS., pp. 649–654, Nov. 2004.
- [175] E. Lugscheider, K. Bobzin, S. Bärwulf, and T. Hornig, "Oxidation characteristics and surface energy of chromium-based hardcoatings for use in semisolid forming tools," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 133–134, pp. 540–547, Nov. 2000.
- [176] E. Lugscheider, K. Bobzin, T. Hornig, and M. Maes, "Investigation of the residual stresses and mechanical properties of (Cr,Al)N arc PVD coatings used for semi-solid metal (SSM) forming dies," in *Thin Solid Films*, 2002, vol. 420–421, pp. 318–323.
- [177] J. Chen, C. Guo, J. Chen, J. He, Y. Ren, and L. Hu, "Microstructure, optical and electrical properties of CrAlN film as a novel material for high temperature solar selective absorber applications," *Mater. Lett.*, vol. 133, pp. 71–74, Oct. 2014.
- [178] C. Zou, L. Huang, J. Wang, and S. Xue, "Effects of antireflection layers on the optical and thermal stability properties of a spectrally selective CrAlN-CrAlON based tandem absorber," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 137, pp. 243–252, Jun. 2015.
- [179] K. Dejun, G. Haoyuan, W. Wenchang, F. Guizhong, Y. Cundong, and W. Jinchun, "A kind of apparatus and method preparing TiAlCrN multi-element coating," CN103981496B, 2014.

- [180] H. Zhou, J. Zheng, and Q. Wang, "A kind of AlTiCrN high-temperature wear resistant coating and preparation method thereof," CN106086806B, 2016.
- [181] W. Ruijun, X. Tianyang, W. Yiqi, L. Zhendong, Z. Hua, and M. Xiaobin, "A kind of titanium fire flame retardant coating and preparation method thereof," CN109518139A, 2018.
- [182] L. Min and L. Sheng, "A kind of composite Nano coating on saw blade surface," CN107354438B, 2017.
- [183] Z. Haibo, X. Guang, L. Hongzuo, L. Yating, D. Hao, and W. Hui, "AlTiCrN/MoN nano laminated coating being firmly combined with tool surfaces and preparation method thereof," CN103789726B, 2014.
- [184] H. Hasegawa, T. Yamamoto, T. Suzuki, and K. Yamamoto, "The effects of deposition temperature and post-annealing on the crystal structure and mechanical property of TiCrAlN films with high Al contents," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 9, pp. 2864–2869, 2006.
- [185] H. Lind *et al.*, "Improving thermal stability of hard coating films via a concept of multicomponent alloying," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 9, pp. 2011–2014, 2011.
- [186] S. Yang and D. G. Teer, "Properties and Performance of Multilayer Hard Coatings Deposited Using Magnetron Sputter Ion Plating," *Surf. Eng.*, vol. 18, no. 5, pp. 391–396, Oct. 2002.
- [187] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, "Microstructural design of hard coatings," *Progress in Materials Science*, vol. 51, no. 8. Pergamon, pp. 1032–1114, 01-Nov-2006.
- [188] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. 1998.
- [189] K. Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications*, Segunda. 2001.
- [190] D. Satas and A. A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*. 2001.
- [191] ASM International, *ASM Handbook Volume 5: Surface Engineering*, vol. 5. .
- [192] J. M. Albella M., *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación*,



- propiedades y aplicaciones*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [193] E. Santecchia, A. M. S. Hamouda, F. Musharavati, E. Zalnezhad, M. Cabibbo, and S. Spigarelli, "Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings," *Ceramics International*, vol. 41, no. 9. Elsevier Ltd, pp. 10349–10379, Nov-2015.
- [194] O. L. Depablos Rivera, "Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de óxidos ternarios de bismuto y niobio," Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2017.
- [195] R. F. Bunshah, *Handbook of Hard Coatings. Deposition Technologies, Properties and Applications*, First. 2000.
- [196] J. Musil, "Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 207, pp. 50–65, 2012.
- [197] J. D. La Fuente, J. Santiago, A. Román, C. Dumitrache, and D. Casasanto, *Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics*, vol. 25, no. 9. 2014.
- [198] J. A. Thornton, "The microstructure of sputter-deposited coatings," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 4, no. 6, pp. 3059–3065, 1986.
- [199] C. G. Granqvist, "Preparation of thin films and nanostructured coatings for clean tech applications: A primer," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 99. North-Holland, pp. 166–172, 01-Apr-2012.
- [200] Barna P. B. and Adamik M., "Growth mechanisms of polycrystalline thin films," *Sci. Technol. Thin Film.*, pp. 1–28, 1995.
- [201] J. Musil *et al.*, "Morphology and microstructure of hard and superhard Zr-Cu-N nanocomposite coatings," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 41, no. 11, pp. 6529–6533, 2002.
- [202] M. Diserens, J. Patscheider, and F. Lévy, "Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon," *Surf. Coatings Technol.*, vol.

- 108–109, pp. 241–246, Oct. 1998.
- [203] N. Kaiser, “Review of the fundamentals of thin-film growth,” *Appl. Opt.*, vol. 41, no. 16, p. 3053, 2002.
- [204] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, vol. 49. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [205] J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [206] G. E. McGuire, *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual*. Springer US, 1979.
- [207] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography - Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [208] V. Uvarov and I. Popov, “Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials,” *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 10, pp. 883–891, Oct. 2007.
- [209] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, and C. Tegenkamp, “The 100th anniversary of the four-point probe technique: The role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 27, no. 22. Institute of Physics Publishing, p. 223201, 10-Jun-2015.
- [210] E. M. Giroto and I. A. Santos, “Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 4, pp. 639–647, 2002.
- [211] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. WORLD SCIENTIFIC, 2002.
- [212] E. Hasani and D. Raoufi, “Influence of temperature and pressure on CdTe:Ag thin film,” *Surf. Eng.*, vol. 34, no. 12, pp. 915–925, Dec. 2018.
- [213] D. Raoufi and A. Taherniya, “The effect of substrate temperature on the microstructural, electrical and optical properties of Sn-doped indium oxide thin films,” *EPJ Appl. Phys.*, vol. 70, no. 3, Jun. 2015.
- [214] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium,” *PSSBR*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966.

- [215] S. R. Bhattacharyya, R. N. Gayen, R. Paul, and A. K. Pal, "Determination of optical constants of thin films from transmittance trace," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 18, pp. 5530–5536, 2009.
- [216] S. W. Xue, X. T. Zu, W. G. Zheng, H. X. Deng, and X. Xiang, "Effects of Al doping concentration on optical parameters of ZnO:Al thin films by sol-gel technique," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 381, no. 1–2, pp. 209–213, 2006.
- [217] E. A. Brandes and G. B. Brook, *Smithells Metals Reference Book: Seventh Edition*. Elsevier Inc., 2013.
- [218] M. Danek, F. Fernandes, A. Cavaleiro, and T. Polcar, "Influence of Cr additions on the structure and oxidation resistance of multilayered TiAlCrN films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 313, pp. 158–167, Mar. 2017.
- [219] W. Eckstein, "Sputtering Yields," in *Sputtering by Particle Bombardment*, Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 33–187.
- [220] R. Forsén, M. Johansson, M. Odén, and N. Ghafoor, "Decomposition and phase transformation in TiCrAlN thin coatings," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 30, no. 6, p. 61506, 2012.
- [221] S. Kassavetis, G. Abadias, G. Vourlias, G. Bantsis, S. Logothetidis, and P. Patsalas, "Optical properties of  $Ti_xAl_{1-x}N$  thin films in the whole compositional range," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 295, pp. 125–129, Jun. 2016.
- [222] Y. X. Xu, H. Riedl, D. Holec, L. Chen, Y. Du, and P. H. Mayrhofer, "Thermal stability and oxidation resistance of sputtered Ti[ $\text{Al}$ ]Cr[ $\text{N}$ ]N hard coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 324, pp. 48–56, Sep. 2017.
- [223] T. Li, J. Xiong, Z. Guo, T. Yang, M. Yang, and H. Du, "Structures and properties of TiAlCrN coatings deposited on Ti(C,N)-based cermets with various WC contents," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 69, pp. 247–253, Dec. 2017.
- [224] K. Thomas, A. A. Taylor, R. Raghavan, V. Chawla, R. Spolenak, and J. Michler, "Microstructure and mechanical properties of metastable solid solution copper-tungsten films," *Thin Solid Films*, 2017.

- [225] P. Panjan, M. Čekada, M. Panjan, and D. Kek-Merl, “Growth defects in PVD hard coatings,” *Vacuum*, vol. 84, no. 1, pp. 209–214, 2009.
- [226] Y. Wang *et al.*, “Tuning the structure and preferred orientation in reactively sputtered copper oxide thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 335, pp. 85–91, Apr. 2015.
- [227] J. T. Chen *et al.*, “Characterization and temperature controlling property of TiAlN coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 472, no. 1–2, pp. 91–96, Mar. 2009.
- [228] Z. F. Zhou, P. L. Tam, P. W. Shum, and K. Y. Li, “High temperature oxidation of CrTiAlN hard coatings prepared by unbalanced magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 5243–5247, Jul. 2009.
- [229] Y. Shi, S. Long, S. Yang, and F. Pan, “Deposition of nano-scaled CrTiAlN multilayer coatings with different negative bias voltage on Mg alloy by unbalanced magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 84, no. 7, pp. 962–968, Mar. 2010.
- [230] L. Lu *et al.*, “Microstructure and cutting performance of CrTiAlN coating for high-speed dry milling,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 24, no. 6, pp. 1800–1806, Jun. 2014.
- [231] H. Zhou, J. Zheng, B. Gui, D. Geng, and Q. Wang, “AlTiCrN coatings deposited by hybrid HIPIMS/DC magnetron co-sputtering,” *Vacuum*, vol. 136, pp. 129–136, Feb. 2017.
- [232] B. Schumacher, H.-G. Bach, P. Spitzer, and J. Obrzut, “Electrical Properties,” in *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 431–484.
- [233] V. Chawla, R. Chandra, and R. Jayaganthan, “Effect of phase transformation on structural, electrical and hydrophobic properties of nanocomposite Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 507, no. 2. Elsevier Ltd, pp. L47–L53, 08-Oct-2010.
- [234] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, and K. Nogi, “Phase transition and properties of Ti-Al-N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 339, no. 1–2, pp. 203–208, Feb. 1999.

- [235] H. Marom, M. Ritterband, and M. Eizenberg, "The contribution of grain boundary scattering versus surface scattering to the resistivity of thin polycrystalline films," *Thin Solid Films*, vol. 510, no. 1–2, pp. 62–67, 2006.
- [236] G. M. Prieto-Novoa, E. N. Borja-Goyeneche, and J. J. Olaya-Florez, "Efecto del contenido de Ni en las propiedades ópticas y eléctricas de recubrimientos ZrTiSiNiN depositados por co-sputtering," *Rev. la Acad. Colomb. Ciencias Exactas, Físicas y Nat.*, vol. 43, no. 168, pp. 366–374, Sep. 2019.
- [237] H. Luo *et al.*, "A chemical solution approach to epitaxial metal nitride thin films," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 193–197, Jan. 2009.
- [238] R. Jalali, M. Parhizkar, H. Bidadi, H. Naghshara, S. R. Hosseini, and M. Jafari, "The effect of Al content, substrate temperature and nitrogen flow rate on optical band gap and optical features of nanostructured TiAlN thin films prepared by reactive magnetron sputtering," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 122, no. 11, p. 978, Nov. 2016.
- [239] R. Apetz and M. P. B. Van Bruggen, "Transparent alumina: A light-scattering model," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 3, pp. 480–486, Mar. 2003.
- [240] N. M. S, S. S, and M. D, "Structural and Optical Properties of Chromium Doped Aluminum Nitride Thin Films Prepared by Stacking of Cr Layer on AlN Thin Film," *Int. J. Eng. Trends Technol.*, vol. 9, no. 13, pp. 667–670, Mar. 2014.
- [241] M. Singh, M. Goyal, and K. Devlal, "Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials," *J. Taibah Univ. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 470–475, Jul. 2018.
- [242] G. Ramalingam *et al.*, "Quantum Confinement Effect of 2D Nanomaterials," in *Quantum Dots - Fundamental and Applications*, IntechOpen, 2020.
- [243] H. C. Barshilia, N. Selvakumar, K. S. Rajam, and A. Biswas, "Optical properties and thermal stability of TiAlN/AlON tandem absorber prepared by reactive DC/RF magnetron sputtering," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, pp. 1425–1433, 2008.

