PRODUCCIÓN DE PELICULAS DE NITRURO-TITANIO-ALUMINIO-VANADIO (TIALV)N VARIANDO LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO POR LA TECNICA PAPVD

JUAN MANUEL GONZÁLEZ CARMONA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA
MANIZALES
2007

PRODUCCIÓN DE PELICULAS DE NITRURO-TITANIO-ALUMINIO-VANADIO (TIALV)N VARIANDO LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO POR LA TECNICA PAPVD

JUAN MANUEL GONZÁLEZ CARMONA

Trabajo de grado para optar al título de Magíster en Ciencias Física

Alfonso Devia Cubillos, Ph.D.
Director

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA
MANIZALES
2007

Nota de aceptación

Firma presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Manizales, agosto 13 de 2007

A mi familia por su apoyo incondicional, especialmente a mis padres por su infinita paciencia.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi gratitud al grupo de investigación de Física del Plasma, especialmente a mis compañeros de maestría, por su gran ayuda y colaboración durante el desarrollo de mi trabajo de grado.

Al profesor Alfonso Devia Cubillos, por entregarme su confianza y por su gran apoyo al progreso de mi investigación.

A la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, por brindarme todas las herramientas necesarias para realizar mis estudios de maestría, la facilidad de utilizar los equipos de caracterización avanzada de materiales y por apoyarme por medio de la II Convocatoria de Apoyo a Programas de Postgrado.

CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN 19

Referencias 21

1. GENERALIDADES Y CONCEPTOS SOBRE PELICULAS DELGADAS 22

1.1 PELÍCULAS DELGADAS 22

1.2 CARACTERÍSTICAS Y GENERALIDADES DE LOS NITRUROS 23

1.2.1 Clasificación de los nitruros 24

1.2.1.1. Nitruros intersticiales 24

1.2.1.2. Nitruros covalentes 24

1.2.1.3. Nitruros intermedios 24

1.2.1.4. Nitruros tipo sal 24

1.3 PROPIEDADES DEL TITANIO (TI), ALUMINIO (AL), VANADIO (V) Y EL NITRURO DE TITANIO ALUMINIO VANADIO (TIALV)N 24

1.3.1 Propiedades del Titanio (Ti) 24

1.3.2 Propiedades del aluminio (Al) 26

1.3.3 Propiedades del vanadio (V) 29

1.3.4 Nitruro de titanio aluminio vanadio (TiAlV)N 30

1.4 PROPIEDADES DEL ACERO H13 31

1.4.1 Composición química promedio 32

pág.

1.4.2 Propiedades Físicas 32

1.5 TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN 34

1.5.1 Deposición química de vapor CVD 34

1.5.2 Deposición Física de Vapor Asistida por Plasma (PAPVD) 35

1.5.2.1 Descargas *Glow* 36

1.5.2.2 Descargas por Arco 36

1.6 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS 38

1.6.1 Crecimiento y nucleación de películas delgadas en procesos PVD 38

1.6.1.1. Crecimiento tipo Frank-Van der Merwe 38

1.6.1.2. Crecimiento tipo Volmer-Weber 39

1.6.1.3. Crecimiento tipo Stranski-Krastanov 39

1.6.2 Dureza, tenacidad y adherencia 41

1.6.2.1. Dureza 41

1.6.2.2. Tenacidad 42

1.6.2.3. Adherencia 43

1.6.2.4. Interfases 43

Referencias 44

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL 51

2.1 SISTEMA DE DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR ASISTIDA POR PLASMA (PAPVD) 51

2.1.1 Cámara de deposición 52

pág.

2.1.2 Sistema trigger 52

2.1.3 Sistema de vacío 52

2.1.4 Sistema de inyección de gases 52

2.1.5 Sistema de temperatura 53

2.1.6 Sistema de potencia 54

2.2 DINÁMICA EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TIALVN 55

2.2.1 Dinámica de la deposición de recubrimientos de TiAlVN 56

2.2.2 Técnicas de caracterización de películas delgadas 57

2.2.2.1. Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) 57

2.2.2.2. Difracción de Rayos X (XRD) 59

2.2.2.3. Microscopio de barrido electrónico (SEM) 61

Referencias 63

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS 65

3.1 PARÁMETROS UTILIZADOS PARA LA REALIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE (TIALV)N 65

3.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS) 66

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) 70

3.3.1 Parámetros de red 74

3.3.2 Tamaño del cristalito y microdeformaciones 74

3.3.3 Coeficiente de textura cristalográfica 77

pág.

3.4 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO SEM 78

3.4.1 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) 82

3.5 SIMULACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTRÓNICO DE MOLÉCULAS DE (TIALV)N POR MÉTODOS COMPUTACIONALES 89

4. CONCLUSIONES 104

Referencias 106

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Propiedades físicas del titanio. 25

Tabla 2. Las propiedades físicas del aluminio. 28

Tabla 3. Propiedades físicas del vanadio. 29

Tabla 4. Composición química típica del acero H13, los elementos presentes son carbono, cromo, silicio, molibdeno y vanadio. 32

Tabla 5. Conductividad térmica del acero H13 según la temperatura. 33

Tabla 6. Coeficiente de dilatación térmica del acero H13 con respecto a la temperatura. 33

Tabla 7. Resistencia al impacto del acero H13 respecto a la temperatura. 33

Tabla 8. Parámetros utilizados para el crecimientos de películas de (TiAlV)N, variando la temperatura del sustrato, por medio de la técnica PAPVD. 66

Tabla 9. Evolución del parámetro de red con respecto a la temperatura del sustrato para los recubrimientos de (TiAlV)N. 74

Tabla 10. Tamaño del cristalito en función de la temperatura del sustrato. 76

Tabla 11. Cambio en las microdeformaciones con respecto a la temperatura del sustrato. 76

Tabla 12. Porcentaje en peso de los elementos presentes en las películas de (TiAlV)N variando la temperatura del sustrato. ND= No Detectado. 83

pág.

Tabla 13. Porcentaje atómico de los elementos presentes en las películas de (TiAlV)N variando la temperatura del sustrato. ND= No Detectado 83

Tabla 14. Porcentaje promedio y desviación estándar de los elementos presentes en la película de (TiAlV)N. 84

Tabla 15. Densidad total de espines de Mulliken para la simulación 1. Suma de densidades de spin de Mulliken= 1.00000. 99

Tabla 16. Momentos multipolares con su respectivo eje de actuación para la simulación 1; a) Momento Dipolar, b) Momento Cuadripolar, c) Momento Octapolar, d) Momento Hexadecapolar. 100

Tabla 17. Densidad total de spines de Mulliken para la simulación 2. Suma de densidades de spin de Mulliken= 1.00000 100

Tabla 18. Momentos multipolares con su respectivo eje de actuación para la simulación 2; a) Momento Dipolar, b) Momento Cuadripolar, c) Momento Octapolar, d) Momento Hexadecapolar. 101

Tabla 19. Densidad total de spines de Mulliken para la simulación 3. Suma de densidades de spin de Mulliken= 1.00000. 102

Tabla 20. Momentos multipolares con su respectivo eje de actuación para la simulación 3; a) Momento Dipolar, b) Momento Cuadripolar, c) Momento Octapolar, d) Momento Hexadecapolar. 103

LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Distribución de elementos en la corteza terrestre, el oxigeno es el elemento mas abundante con un 46%, mientras que elementos diferentes al silicio (Si), aluminio (Al), hierro (Fe), calcio (Ca), manganeso (Mg), sodio (Na) y potasio (K) sólo ocupan el 0.8% de la corteza terrestre. 27

Figura 2. Estructura típica del (TiAlV)N con estructura cristalina FCC. Los átomos de titanio (Ti) se representan de color gris claro, los átomos de aluminio (Al) de color rosa claro, los átomos de nitrógeno (N) son de color azul y los átomos de vanadio (V) se representan color gris oscuro. 31

Figura 3. Crecimiento tipo Frank-Van der Merwe. En la figura se observa la deposición de átomos en películas que se ubican una sobre la otra. Las flechas indican un crecimiento en dirección horizontal. 39

Figura 4. Crecimiento tipo Volmer-Weber. Se observa el crecimiento en islas, cuando estas se hacen lo suficientemente grandes se fusionan en un punto, este fenómeno es conocido como coalescencia de islas. Las flechas indican un crecimiento en dirección vertical. 39

Figura 5. Crecimiento tipo Stranski-Krastanov, en la primera etapa se observa un crecimiento en monocapa de manera horizontal. En la segunda etapa es posible observar el crecimiento en islas sobre las monocapas ya formadas y de forma vertical. 40

Figura 6. Comparación entre los modelos de zonas de crecimiento. 42

Figura 7. Tipos de interfases, a) interfase abrupta. b) interfase compuesta. c) interfase gradual. d) interfase mecánica. 43

Figura 8. Disposición del sistema de deposición física de vapor asistida por plasma, a) cuerpo de la cámara de deposición, b) Sistema de vacío, c) Entrada de gases, d) Ánodo, donde se ubica el sistema de temperatura, e) Entrada para el sensor de temperatura, f) Cátodo donde se ubica el blanco, g) Mirilla de cuarzo. 51

pág.

Figura 9. Controlador de flujo de gases, a) Flujómetros de masa, para nuestro caso se utiliza dos flujómetros, para los gases de argón y de nitrógeno, b) controlador de líneas de flujo, con cuatro líneas de control, c) pasos para abrir o cerrar cada línea por separado. 53

Figura 10. Horno con el cual se varia la temperatura del sustrato. 54

Figura 11. Sistema de potencia utilizada para realizar los recubrimientos, se puede observar la interfase en el software LabView y el sistema de control. 55

Figura 12. Procedimiento para la realización de películas delgadas en el Laboratorio de Física del Plasma, en el sistema PAPVD por arco pulsado. 56

Figura 13. Fenómeno del efecto fotoeléctrico. 58

Figura 14. Arquitectura del espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS). 59

Figura 15. Arquitectura del difractómetro de rayos X. 60

Figura 16. Diagrama de difracción de Bragg. 61

Figura 17. Arquitectura del microscopio electrónico de barrido. 62

Figura 18. Ubicación de elementos del microscopio electrónico de barrido SEM. 63

Figura 19. Espectro amplio XPS, para la película de (TiAlV)N crecida sobre sustrato de acero 304. 67

Figura 20. Espectro angosto XPS correspondiente al Ti2p. 68

Figura 21. Espectro angosto para el Al2p en la película de (TiAlV)N. 68

Figura 22. Espectro angosto para el V2p en la película de (TiAlV)N. 69

Figura 23. Espectro angosto para el N1s en la película de (TiAlV)N. 69

pág.

Figura 24. Espectro angosto para el O1s en la película de (TiAlV)N. 70

Figura 25. Patrones de difracción para las películas de (TiAlV)N, con respecto a la temperatura del sustrato. 71

Figura 26. Patrón de difracción de una película de TiN, crecida por PAPVD por arco pulsado, superpuesto a un patrón de difracción de un película de (TiAlV)N. 72

Figura 27. Corrimiento del pico (111) con respecto a la temperatura del sustrato. 73

Figura 28. Evolución del FWHM para una película de (TiAlV)N crecida a 300ºC. 75

Figura 29. Coeficiente de textura cristalográfica en las direcciones (111) y (200) para las películas de (TiAlV)N en función de la temperatura del sustrato. 77

Figura 30. Micrografía SEM, película de (TiAlV)N, crecida a temperatura ambiente. 79

Figura 31. Micrografía SEM, película de (TiAlV)N, crecida a una temperatura de 50ºC. 79

Figura 32. Micrografía SEM, película de (TiAlV)N, crecida a una temperatura de 100ºC. 80

Figura 33. Micrografía SEM, película de (TiAlV)N, crecida a una temperatura de 150ºC. 80

Figura 34. Micrografía SEM, película de (TiAlV)N, crecida a una temperatura de 200ºC. 81

Figura 35. Micrografía SEM, película de (TiAlV)N, crecida a una temperatura de 300ºC. 81

Figura 36. Espectro EDS para la película de (TiAlV)N crecida a temperatura ambiente. 84

pág.

Figura 37. Espectro EDS para la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura de 50 ºC. 85

Figura 38. Espectro EDS para la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura de 100 ºC. 86

Figura 39. Espectro EDS para la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura de 150 ºC 86

Figura 40. Espectro EDS para la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura de 200 ºC. 87

Figura 41. Espectro EDS para la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura de 300 ºC. 87

Figura 42. Mapeo químico de la película de (TiAlV)N crecida a temperatura ambiente, donde se observan los diferentes elementos presentes en la película, el Titanio en amarillo, aluminio en azul, vanadio en violeta y nitrógeno en rojo. 88

Figura 43. Mapeo químico de la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura de 200 ºC, donde se observan los diferentes elementos presentes en la película, el Titanio en amarillo, aluminio en azul, vanadio en violeta y nitrógeno en rojo. 88

Figura 44. Celdas de (TiAlV)N simuladas. Los radios atómicos se encuentran en una escala del 50% del radio real, con el fin de observar mejor los resultados obtenidos. a) simulación 1; estructura FCC con porcentaje de Al mayor al 25%. b) simulación 2; estructura FCC con porcentaje de Al menor al 25%. c) simulación 3; estructura HCP con porcentaje de Al mayor al 25%. 91

Figura 45. Distribución de carga. a) Simulación 1, rango de carga desde -0.721 hasta 0.721 Hartrees. b) Simulación 2, rango de carga desde -1.037 hasta 1.037 Hartrees. c) Simulación 3, rango de carga desde -1.106 hasta 1.106 Hartrees. 92

Figura 46. Orbitales moleculares. a) Simulación 1, b) Simulación 2, c) Simulación 3. 93

pág.

Figura 47. Densidad total de electrones. a) Simulación 1, rango de carga desde -0.0101312 hasta 0.0101312 Hartrees. b) Simulación 2, rango de carga desde -0.0168085 hasta 0.0168085 Hartrees. c) simulación 3, rango de carga desde -0.0132256 hasta 0.0132256 Hartrees. 96

Figura 48. Potencial electroestático para la simulación 1. 97

Figura 49. Potencial electroestático para la simulación 2. 97

Figura 50. Potencial electroestático para la simulación 3. 98

RESUMEN

Se depositaron películas de (TiAlV)N sobre sustratos de acero 304 y H13 por medio de la técnica PAPVD por arco pulsado, variando la temperatura del sustrato en un rango desde temperatura ambiente hasta 300°C. Los recubrimientos fueron analizados por medio de las técnicas de espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) para observar su composición química, Difracción de Rayos X (XRD) para analizar la estructura cristalina, parámetro de red, tamaño de cristalito, microstress y coeficiente de textura cristalográfica, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para determinar su morfología, espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) para observar su composición química elemental con respecto a la influencia del cambio de la temperatura del sustrato en sus propiedades; además, se utilizo la Teoría de Densidad Funcional (DFT), para observar la distribución de cargas, los orbitales moleculares, la densidad de estados electrónicos, el potencial electrostático producido y calcular algunas magnitudes físicas con respecto a la variación de elementos sustituyentes en la celda unitaria.

ABSTRACT

(TiAlV)N films were deposited on 304 stainless steal and H13 stainless steal by PAPVD pulsed arc technique, varying substrate temperature in a room temperature to 300°C range. The coating were analyzed by X Ray Photoelectrons Spectroscopy (XPS) to observe the chemical composition, X Ray Diffraction (XRD) to analyze the crystalline structure, lattice parameter, crystallite size, microstress and the crystallographic texture coefficient, Scanning Electron Microscopy (SEM) to determinate the morphology, Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) to observe the elemental chemical composition in function of the influence of the substrate temperature variations in the properties. Besides, Density Functional Theory (DFT) was used to observe the charges distribution, molecular orbitals, electron total density and produced electrostatic potential to calculate some physical magnitudes in function of sustituyents in the unitary lattice.

INTRODUCCIÓN

En la época de la revolución industrial se empezaron los esfuerzos consistentes para desarrollar métodos confiables para recubrir piezas, empezando estos progresos con la técnica de electrodeposición en 1840; en el siglo XIX se realizaron los primeros recubrimientos de películas delgadas por la técnica deposición por evaporación en vacío, las cuales constituyen la base para las técnicas de PVD (*Physical Vapor Deposition*). Alrededor de 1880 se empezó a trabajar en la técnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*) y finales de esa misma década, los recubrimientos por PVD. La producción de materiales por proyección (proceso por medio del cual se proyecta un material sólido atomizado sobre una superficie llamada sustrato) que utilizaban oxiacetileno, en la década de 1950, daría lugar al fortalecimiento de la Física del Plasma. El ion *plating* apareció e 1966 y las técnicas de PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) y PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition) hicieron su debut en la década de 1970.[1]

Todos estos avances se dieron debido a la necesidad de la industria de hacer los procesos mas eficientes, por esto, el desarrollo de la tecnología a razón de los recubrimientos duros ha crecido de forma vertiginosa; ya que al realizar un avance significativo en la durabilidad de piezas que están constantemente expuestas a difíciles condiciones de trabajo, el desempeño total de una maquina y por tanto, el de una línea de producción aumenta de forma proporcional, además del aumento en el desempeño, el costo se reduce, permitiendo en algunos casos, la retroalimentación del sistema desarrollando otras aplicaciones referentes a la máquina.

El desarrollo de materiales para la ingeniería, se enfoca en la consecución de compuestos, de manera tal que sea posible controlar los diferentes tipos de propiedades que permitan mejorar ciertos aspectos del desempeño del sistema. La investigación y el desarrollo de aplicaciones con respecto a materiales expuestos a procesos de desgaste por carga o fricción, se dirigen a la obtención de recubrimientos que cumplan con las características adecuadas para determinado proceso, los cuales utilicen sustratos de materiales convencionales como Aluminio, acero, hierro entre otros.

Asimismo, el tratamiento de superficies es uno de los campos en la ingeniería que despierta mayor interés entre los investigadores, debido al desarrollo de dichos recubrimientos que permiten aumentar la vida útil de herramientas y piezas. De

igual forma, las técnicas que son asistidas por plasma como deposición química de vapor asistida por plasma (PACVD) y deposición física de vapor asistida por plasma (PAPVD), son ampliamente utilizadas en el área de tratamiento de superficies en los campos de producción y desarrollo de recubrimientos, gracias al progreso tecnológico de equipos, esto ya que los esfuerzos que deben ser realizados son menores comparados con otras técnicas donde los resultados no son los esperados desde el punto de vista de la industrialización de dichos procesos, así es posible encontrar gran variedad de técnicas que utilizan estas aplicaciones tales como deposición química por descarga *glow*, magnetrón sputtering DC y RF, sistemas de evaporación por arco continuo y por arco pulsado controlado para nombrar algunos.[2, 3]

Originalmente, las aleaciones de nitruro de titanio aluminio Vanadio (TiAlV)N fueron desarrolladas para la industria aeroespacial, usado en la fabricación de láminas, válvulas y acelerados por su bajo peso, alta rigidez y capacidad de forja; es utilizado a forma de discos en turbinas de gas y como cuchillas para ventiladores en motores turboventilados.[3] Un uso creciente de las aleaciones de titanio aluminio es como material de implante gracias a su excelente biocompativilidad y resistencia a la fatiga en fluidos corporales lo que lo hacen ideal para prótesis de rodilla y cadera, tornillos y otros dispositivos quirúrgicos.[4, 5] Otros usos incluyen partes rotativas como platos de válvulas compresoras, barras conectoras en motores de combustión, resortes de válvulas, casquetes retenedores, resortes de rodamientos y árboles de manejo para autos de carreras; En la industria marítima, se utilizan en sonares, aplicaciones de inmersión profunda y en cables de teléfono para cápsulas estacionarias,[6] desarrollos en procesos de recubrimientos, han permitido la utilización del (TiAlV)N como recubrimiento en herramientas de corte.[7] Los métodos computacionales permiten predecir el comportamiento de los materiales con respecto a su estabilidad, estructura electrónica, hibridación y su densidad de estados.

En este trabajo se estudia la influencia de la temperatura del sustrato en el crecimiento de la película y su morfología, además de observar el comportamiento del material con respecto a su estructura electrónica y densidad de estados electrónicos y potencial electroestático; se calculan algunas magnitudes físicas como los momentos multipolares y la densidad de spin para analizar la reactividad del sistema, teniendo en cuenta el porcentaje de elementos en la celda y el cambios observados en su estructura cristalina.[6] Se pretende dar un concepto sobre las aplicaciones más convenientes del material en la industria y las expectativas investigativas que posee el material.

Referencias

[1] RODRIGO, Adolfo. Noveno curso latinoamericano. Procesamiento de materiales por plasma: conceptos introductorios. Buenos Aires, 2006.

[2] KNOTEK, O.; MÜNZ, W.D.; LEYENDECKER, T. J Vac Sci Technol, 5 (1987) 2173–9.

[3] KIM, Young-Won. Materials science and engineering Al92/193. (1995) p. 519-533.

[4] SOUTO, Ricardo M.; LAZ, María M. and REIS, Rui L. Biomaterials 24. (2003) p. 4213–4221.

[5] HODGSON, A.W.E. and VIRTANEN, S.. European cells and materials 2. Suppl. 1, (2001) p. 72.

[6] KUTSCHEJ, K.; MAYRHOFER, P.H.; KATHREIN, M.; POLCIK, P. and MITTERER, C. Surface & coatings technology. 188–189 (2004) p. 358–363.

[7] TOTIK, Y.; EFEOGˇLU, I.; GAVGALI, M. and SADELER, R. Materials characterization 47 (2001). p. 55– 60.

1. GENERALIDADES Y CONCEPTOS SOBRE PELICULAS DELGADAS

1.1 PELÍCULAS DELGADAS

El tipo de sistema al cual se refiere como a una película delgada, consiste en una capa de material de hasta aproximadamente 25 µm de espesor, sobre un material que lo soporta llamado sustrato. Se utilizan dependiendo de el grado de confiabilidad que sea necesario obtener de un sistema y se encuentran en una amplia gama de aplicaciones como receptores para televisores, teléfonos, computadoras y automóviles, que son aplicaciones llamadas de baja confiabilidad, ya que su reparación es relativamente sencilla y su coste es bajo; existen otro tipo de aplicaciones que exigen una alta confiabilidad tales como satélites, aplicaciones militares y supercomputadoras, donde las características de las películas deben permanecer constantes durante la utilización de estos equipos.[1]

La producción de estas películas delgadas sobre sustratos comerciales abarca gran parte de la atención del sector científico industrial y productivo, ya que mejora las capacidades de los materiales para trabajar en ambientes que suponen condiciones de desgaste, corrosión y oxidación; superiores a las capacidades de materiales utilizados de manera histórica en estos procesos. Su evolución en el campo de las mejoras productivas y de competitividad ha tenido como objetivo principal el aumento de la vida útil de piezas o herramientas manteniendo el coste final del producto.[2, 3]

La utilización de nuevos materiales base, con prestaciones superiores a los convencionales, se ha dirigido a la mejora de las propiedades superficiales, después de alcanzados estos objetivos iniciales, los recubrimientos siguen avanzando y especializándose en la mejora de una propiedad característica para un recubrimiento específico. Estos materiales presentan, día a día, mayores prestaciones tribológicas, exigiendo por tanto mayores esfuerzos durante sus etapas de conformación.[4, 5]

Propiedades como resistencia al desgaste, adherencia, coeficiente de fricción, dureza, tenacidad y resistencia a la oxidación deben ser analizadas para obtener en cada caso el recubrimiento que mejor se adapta a las condiciones de trabajo, ya que el recubrimiento, por si solo, no puede garantizar los resultados deseados,

únicamente, unido a todos los factores que influyen en la herramienta como son el sustrato, el material antagonista, el tratamiento térmico, el diseño y estado superficial de la pieza, podrá asegurar que el rendimiento final sea el idóneo.[5, 6]

1.2 CARACTERÍSTICAS Y GENERALIDADES DE LOS NITRUROS

Los materiales refractarios se definen por su alto punto de fusión y su estabilidad química, esto incluye los nitruros de los nueve elementos de transición de los grupos IV, V y VI de la tabla periódica y los periodos cuarto, quinto y sexto; además de los nitruros de silicio[7], boro[8] y aluminio[3]. A pesar de esto, los nitruros no son los únicos materiales refractarios, entre estos también se encuentran los carburos conformados por los elementos de los grupos IV, V y VI de la tabla periódica y los periodos cuarto, quinto y sexto, algunos óxidos de boro, fosfatos, silicatos y metales, cumplen con las características de un material refractario.[9]

El nitrógeno es uno de los elementos más versátiles en la naturaleza, puede formar compuestos con la mayoría de elementos, sin embargo, un material se considera como nitruro cuando el nitrógeno forma un compuesto con otro electo de igual o menor electronegatividad. [9, 10]

Existen características generales que definen la naturaleza de los nitruros, la diferencia de electronegatividad de los elementos tiene un papel importante en la estructura y la formación de enlaces; si la diferencia es grande se clasifican como nitruros intersticiales, si la diferencia es menos pronunciada se clasifican como nitruros covalentes.[11]

Otro factor que controla la formación de nitruros, es el tamaño de los elementos que lo constituyen. Solo los metales de transición de los grupos IV, V y VI poseen una red suficientemente grande para que los átomos de nitrógeno se ajusten y formen compuestos intersticiales estables.[12]

La naturaleza del enlace entre el nitrógeno y los demás elementos presentes en el compuesto, es otro factor que gobierna la formación de nitruros. Estos pueden ser iónicos y se clasifican como nitruros tipo sal, si los enlaces son covalentes se clasifican como nitruros covalentes, mientras que si el nitruro posee una combinación de enlaces metálicos, covalentes y iónicos se clasifican como nitruros intersticiales.[4] A continuación se relacionan algunas de las características de cada uno de los tipos de nitruros por separado.

1.2.1 Clasificación de los nitruros

1.2.1.1. NITRUROS INTERSTICIALES. La diferencia en tamaño atómico y electronegatividad es grande, luego los átomos de nitrógeno se pueden ubicar en los intersticios de la red metálica. Poseen predominantemente enlaces metálicos con algunas componentes iónicas y covalentes.

Estas características le otorgan propiedades metálicas como alta conductividad térmica y eléctrica, además de tener altos puntos de fusión y ser químicamente inertes. Entre ellos están: nitruro de titanio (TiN)[13], nitruro de vanadio (VN)[14], nitruro de titanio aluminio vanadio (TiAlV)N.[4, 15]

1.2.1.2. NITRUROS COVALENTES. La diferencia en tamaño atómico y electronegatividad entre el nitrógeno y los demás elementos presentes es pequeña, posee esencialmente enlaces covalentes. En esta categoría se incluyen El nitruro de boro cúbico (c-BN), nitruro de boro hexagonal (h-BN)[8], así como el nitruro de aluminio (AlN).[3, 4]

1.2.1.3. NITRUROS INTERMEDIOS. Los metales de transición del grupo VII y VIII no forman ninguna clase de nitruros o forman nitruros con estructuras intersticiales intermedias o desordenadas. Estos tipos de compuesto se descomponen con facilidad y no son químicamente estables. Entre ellos están los nitruros de manganeso, de hierro, de cobalto de níquel entre otros.[4, 16]

1.2.1.4. NITRUROS TIPO SAL. Los nitruros tipo sal, están compuestos por nitrógeno y por los elementos mas electropositivos como por ejemplo los metales del grupo III de la tabla periódica, los metales alcalinos y los alcalinotérreos incluyendo los lantánidos y los actínidos. La diferencia de electronegatividad entre el nitrógeno y los demás elementos presentes es grande y los enlaces atómicos son esencialmente iónicos. Poseen características de sales con una composición mixta.[4, 17]

1.3 PROPIEDADES DEL TITANIO (TI), ALUMINIO (AL), VANADIO (V) Y EL NITRURO DE TITANIO ALUMINIO VANADIO (TIALV)N

1.3.1 PROPIEDADES DEL TITANIO (TI). Fue descubierto en 1791 por el clérigo inglés W. Gregor (1.761-1.817) quién separó su óxido blanco de una arena negra de Cornwall y llamó al nuevo elemento menacita. Cuatro años después, el químico

alemán Martin Heinrich Klaproth lo separó del mineral rutilo y lo llamó titanio aludiendo la fortaleza de los Titanes griegos (hijos de la diosa Tierra). Se preparó en estado puro por primera vez por el norteamericano M.A. Hunter en 1910.[18]

Figura noveno en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre pero no se encuentra nunca en estado puro, se presenta como un óxido en los minerales ilmenita ($FeTiO_3$)[19], rutilo (TiO_2)[20] y titanita ($CaO.TiO_2.SiO_2$)[21]. En la figura 1, se muestra la distribución de electos en la corteza terrestre.

El titanio es un elemento de transición (grupo IV, periodo 4), su configuración electrónica es incompleta en la capa d ($1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^2 4s^2$), lo que permite que forme compuestos sólidos con elementos sustitucionales, con un factor de tamaño atómico del 20%. El titanio presenta dimorfismos: a bajas temperaturas cristaliza en forma hexagonal compacta (fase α con parámetros de red a= 2,95 Å y c= 4,68 Å) y por encima de una temperatura aproximada de 885,2° C cristaliza en estructura cúbica centrada en el cuerpo.

A una temperatura 900°C la fase β cristaliza en una estructura cúbica con un parámetro de red de a= 3,32 Å. El diferente comportamiento frente a la deformación de los dos tipos de redes permite disponer de un material resistente y poco deformable a temperatura ambiente (fase α)[22]. En la tabla 1, se observan las propiedades físicas del titanio.

Tabla 1. Propiedades físicas del titanio.

Masa atómica	47,867 uma	
Punto de fusión	1933 K	
Punto de ebullición	3560 K	
Densidad	4540 kg/m³	
Potencial normal de reducción	- 0,86 V TiO^{2+}	Ti solución ácida
Conductividad térmica	21,90 J/m s ºC	
Conductividad eléctrica	23,8 (mΩ.cm)-1	
Calor específico	526,68 J/kgK	
Calor de fusión	20,9 kJ/mol	
Calor de vaporización	429,0 kJ/mol	
Calor de atomización	470,0 kJ/mol de átomos	
Estados de oxidación	-1, +2, +3 , +4	
1ª Energía de ionización	658 kJ/mol	
2ª Energía de ionización	1310,3 kJ/mol	

3ª Energía de ionización	2652,5 kJ/mol
Afinidad electrónica	7,6 kJ/mol
Radio atómico	1,47 Å
Radio covalente	1,32 Å
Radio iónico	Ti^{+2} = 0,90 Å Ti^{+3} = 0,79 Å Ti^{+4} = 0,68 Å
Volumen atómico	10,64 cm³/mol
Polarizabilidad	14,6 Å³
Electronegatividad (Pauling)	1,54
Reactividad	
Con aire:	Suave; con calor $\longrightarrow$ TiO_2 ; TiN
Con H_2O:	No reacciona
Con HCl 6M:	No reacciona
Con HNO_3 15M:	Se vuelve pasivo
Con NaOH 6M:	No reacciona

Fuente: [4]

En estado compacto es un metal blanco brillante muy duro, sumamente quebradizo en frió, pero fácilmente maleable y dúctil al rojo. El titanio puro es soluble en el agua caliente, en ácidos sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fluorhídrico; es insoluble en agua fría. El titanio reacciona con el oxígeno a 610ºC para formar dióxido de titanio, y con el nitrógeno a 800º C para formar nitruro de titanio (TiN); con los halógenos también reacciona en caliente formando sales como tetracloruro de titanio ($TiCl_4$), tricloruro de titanio ($TiCl_3$) y dicloruro de titanio ($TiCl_2$).[18]

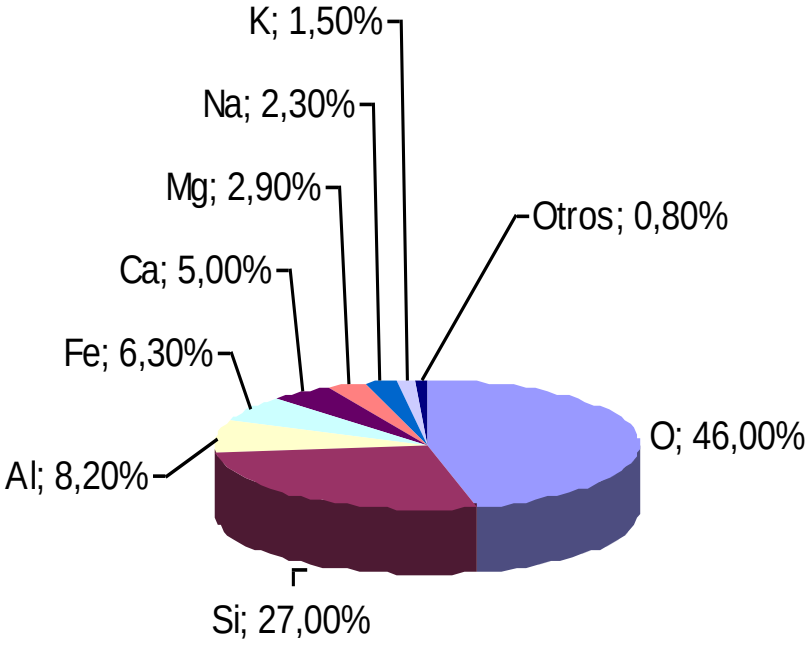
1.3.2 PROPIEDADES DEL ALUMINIO (AL). En 1825 el danés H.C. Oersted preparó una amalgama de aluminio (aluminio disuelto en mercurio) por reacción de cloruro de aluminio con una amalgama de potasio. Posteriormente destiló el preparado para eliminar el mercurio y obtuvo así aluminio impuro ya que contenía aún una proporción apreciable de mercurio. Entre 1827 y 1845, Friedrich Wöhler, un químico alemán, mejoró el procedimiento de Oersted usando potasio metálico:

$$Cl_3\,Al + 3K \rightarrow Al + 3ClK$$

Él fue el primero en medir el peso específico del aluminio y mostrar su ligereza. En 1854 Henri Sainte-Claire Deville, en Francia, obtuvo el metal por reducción del cloruro de aluminio con sodio. Ayudado económicamente por Napoleón III, Deville construyó una planta experimental a gran escala y mostró el aluminio puro en la Exposición de París de 1855.[18, 23]

El aluminio es el elemento metálico más abundante en la corteza terrestre; únicamente los no metales oxígeno y silicio son más abundantes (Figura 1). El aluminio no se encuentra nunca como metal libre; usualmente como silicato de aluminio o como silicato mixto de aluminio y otros metales como sodio, potasio, hierro, calcio y magnesio. Estos silicatos no son minerales útiles por ser químicamente difícil y por tanto caro, extraer aluminio a partir de ellos. La bauxita, un óxido impuro hidratado de aluminio, es la fuente comercial de aluminio y sus compuestos[18, 24]. Las propiedades físicas del aluminio, se muestra en la tabla 2.

Figura 1. Distribución de elementos en la corteza terrestre, el oxigeno es el elemento mas abundante con un 46%, mientras que elementos diferentes al silicio (Si), aluminio (Al), hierro (Fe), calcio (Ca), manganeso (Mg), sodio (Na) y potasio (K) sólo ocupan el 0.8% de la corteza terrestre.



Fuente: [18]

Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (FCC), con configuración electrónica $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^1$. El aluminio desplaza el hidrógeno de los ácidos y de las bases concentradas, formando por la acción de estas últimas los aluminatos, el metal reduce a muchos otros compuestos metálicos a sus metales libres. Por ejemplo, cuando una mezcla de polvos de aluminio y óxido de hierro se calientan,

el aluminio rápidamente retira el oxígeno al óxido de hierro; el calor de la reacción es suficiente para fundir el hierro. Este fenómeno se usa en procesos para soldar hierro; el óxido de aluminio es anfótero (se comporta como ácido y como base).[24] Los compuestos más importantes son el óxido, el hidróxido y el sulfato; el cloruro de aluminio anhidro, es importante en las industrias químicas y del petróleo, muchas gemas como el rubí y el zafiro consisten principalmente en óxido de aluminio cristalino.[18, 25, 26]

Tabla 2. Las propiedades físicas del aluminio.

Masa atómica	26,98154 uma	
Punto de fusión	933,2 K	
Punto de ebullición	2740 K	
Densidad	2698 kg/m³	
Dureza (mohs)	2,8	
Potencial normal de reducción	- 1,66V Al^{3+}	Al
Conductividad térmica	237,00 J/m s ºC	
Conductividad eléctrica	376,7 (mΩ.cm)-1	
Calor específico	877,8 J/kgK	
Calor de fusión	10,7 kJ/mol	
Calor de vaporización	291,0 kJ/mol	
Calor de atomización	326,0 kJ/mol de átomos	
Estados de oxidación	+1, +3	
1ª Energía de ionización	577,6 kJ/mol	
2ª Energía de ionización	1816,6 kJ/mol	
3ª Energía de ionización	2744,7 kJ/mol	
Afinidad electrónica	42,5 kJ/mol	
Radio atómico	1,43 Å	
Radio covalente	1,18 Å	
Radio iónico	Al^{+3} = 0,45 Å	
Volumen atómico	10 cm³/mol	
Polarizabilidad	8,3 Å³	
Electronegatividad (Pauling)	1,61	
Reactividad		
Con aire:	Suave; con calor $\longrightarrow$ Al_2O_3	
Con H_2O:	No reacciona	
Con HCl 6M:	Suave; $\longrightarrow$ H_2 ; $AlCl_3$	
Con HNO_3 15M:	Se vuelve pasivo	
Con NaOH 6M:	Suave; $\longrightarrow$ H_2 ; $(Al(OH)_4)$-	

Fuente: [18]

1.3.3 PROPIEDADES DEL VANADIO (V). Su descubrimiento se atribuye al químico sueco Nils Gabriel Sefström (1787-1845) quien, en 1830, le dio nombre. Sin embargo el mineralogista español Andrés Manuel del Río (1764-1849) lo descubrió en 1801 en México cuando estudiaba el "plomo pardo" de Zimapán llamándole primero pancromo y más tarde eritronio, pero lo confundió con un tipo de cromo. Del Río mostraría en una obra escrita en los últimos años de su vida su disconformidad con la elección de una divinidad escandinava (Vanadis) en lugar de una mexicana para nombrar al nuevo elemento. Ocupa el 19º lugar en abundancia (figura 1), no se encuentra libre en la naturaleza, sino en combinaciones en diversos minerales en todo el mundo como vanadinita ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) y carnotita $V_2O_5 \bullet UO_3 \bullet K_2O \bullet 3H_2O$. Los productores más importantes de vanadio son Estados Unidos, Federación Rusa y Sudáfrica.[18, 27] Su estructura típica es cúbica centrada en el cuerpo (BCC); su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^3 4s^2$. Es un metal de color gris plateado brillante, no muy duro y dúctil en estado puro. Se vuelve quebradizo y duro mediante la adición de impurezas como hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. No se oxida en frío al contacto con el aire y resiste a la corrosión del agua incluso a la del mar. En caliente se combina con el oxígeno, el cloro y el nitrógeno.

El vanadio es soluble en los ácidos nítrico y sulfúrico e insoluble en el ácido clorhídrico, el hidróxido de sodio diluido y alcohol diluido; forma varios óxidos de carácter ácido, los más importantes de los cuales son el trióxido (V_2O_3), verde oscuro y el pentóxido (V_2O_5), de color naranja. Otros compuestos importantes son el monosulfuro de vanadio (VS), el trisulfuro de vanadio (V_2S_3), el dicloruro de vanadio (VCl_2), el tricloruro de vanadio (VCl_3), el dihidróxido de vanadio ($V(OH)_2$) y el ácido metavanádico, HVO_3.[18, 27]. En la tabla 3, se muestran las propiedades físicas del vanadio.

Tabla 3. Propiedades físicas del vanadio.

Masa atómica	50,9415 uma	
Punto de fusión	3653 K	
Punto de ebullición	3380 ºC	
Densidad	6110 kg/m³	
Potencial normal de reducción	- 0,24 V VO^{2+}	V solución ácida
Conductividad térmica	30,70 J/m s ºC	
Conductividad eléctrica	39,4 (mΩ.cm)-1	
Calor específico	501,60 J/kgK	
Calor de fusión	17,6 kJ/mol	
Calor de vaporización	459,0 kJ/mol	
Calor de atomización	514,0 kJ/mol de átomos	

Estados de oxidación	-1, +1, +2, +3 , +4, +5
1ª Energía de ionización	650,3 kJ/mol
2ª Energía de ionización	1413,5 kJ/mol
3ª Energía de ionización	2828 kJ/mol
Afinidad electrónica	50,7 kJ/mol
Radio atómico	1,34 Å
Radio covalente	1,22 Å
Radio iónico	V^{+2} = 0,86 Å V^{+3} = 0,74 Å V^{+5} = 0,59 Å
Volumen atómico	8,78 cm³/mol
Polarizabilidad	12,4 Å³
Electronegatividad (Pauling)	1,63
Reactividad	
Con aire:	Suave; con calor $\longrightarrow$ V_2O_5 ; VN
Con H_2O:	No reacciona
Con HCl 6M:	No reacciona
Con HNO_3 15M:	Suave
Con NaOH 6M:	No reacciona

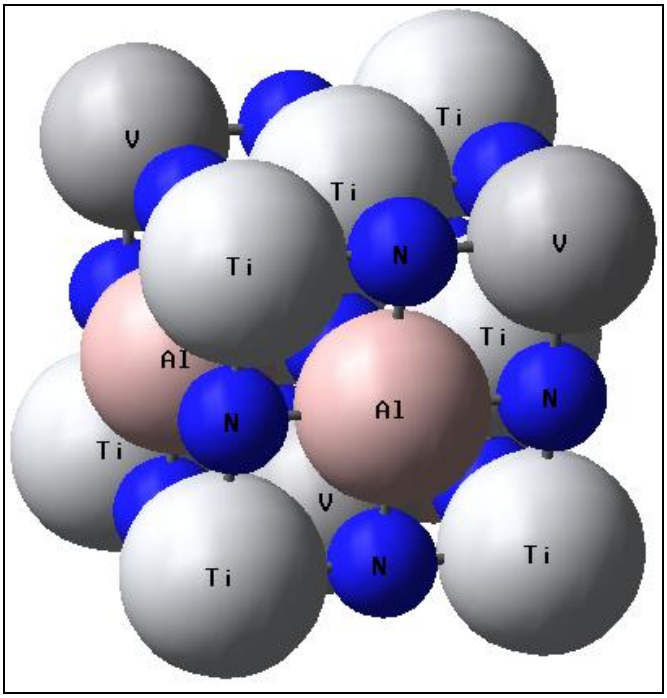
Fuente: [18].

1.3.4 NITRURO DE TITANIO ALUMINIO VANADIO (TIALV)N. Las películas delgadas producidas por las técnicas Deposición Física de Vapor Asistidas por Plasma (PAPVD) o Deposición Química de Vapor Asistida por Plasma (PACVD) han sido ampliamente utilizadas en aplicaciones mecánicas y tribológicas para resolver problemas en ingeniería de superficies, debido a la dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la fatiga y resistencia en medios corrosivos,[28] lo que los hace ideales para aplicaciones relacionadas con biocompativilidad. Además, poseen una baja densidad y un alto punto de fusión, propiedad por la cual es frecuentemente escogido para aplicaciones aeronáuticas y automovilísticas.[29, 30] En la figura 2, se muestra la estructura característica del (TiAlV)N.

Para mejorar las propiedades de las películas basadas en nitruro de titanio, compuestos como (TiAl)N, (TiZr)N, (TiAlZr)N y (TiAlV)N, han encontrado muchas aplicaciones en años recientes[31], tal es el caso del compuesto Nitruro-Titanio-Aluminio-Vanadio (TiAlV)N el cual posee una estructura cristalina típica FCC, con una constante de red entre 4.130 Å y 4.141 Å,[32,33] este cambio se debe a la concentración de materiales en el compuesto; una temperatura de oxidación al rededor de 800ºC, mientras que la temperatura de oxidación del TiN es de aproximadamente 500ºC;[34] el enlace del titanio y el vanadio con el nitrógeno es metálico, mientras que el enlace con el aluminio es covalente,[29] con durezas

reportadas en la literatura del orden de 40 GPa,[35] presentando mayor dureza que las películas de TiN (25,4 GPa) y menores coeficientes de fricción,[34, 36] esto es debido a la inclusión de Aluminio y de vanadio a la película, elementos que estabilizan el compuesto, lo que para aplicaciones de alta temperatura, fomenta la formación de fases de Mágneli (V_xO_{3X-1}), las cuales ofrecen una disminución considerable en el coeficiente de fricción debido a fenómenos de autolubricación.[37, 38]

Figura 2. Estructura típica del (TiAlV)N con estructura cristalina FCC. Los átomos de titanio (Ti) se representan de color gris claro, los átomos de aluminio (Al) de color rosa claro, los átomos de nitrógeno (N) son de color azul y los átomos de vanadio (V) se representan color gris oscuro.



Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

1.4 PROPIEDADES DEL ACERO H13

El acero H13 posee un buen balance de tenacidad, alta resistencia a la formación de grietas causadas por el choque térmico y resistencia al revenido y moderada resistencia al desgaste.

De temple al aire para la mayoría de aplicaciones posee durezas desde 1,37 a 1,68 GPa; la temperatura de revenido es alta (mayor a 540ºC), lo que mantiene la dureza al temple y su resistencia al trabajo a altas temperaturas.[39]

Las herramientas fabricadas de acero H13 pueden ser utilizadas hasta temperaturas de 540ºC, con exposiciones breves hasta 595 ºC, lo que lo hace ideal para dados de forja, herramental para extruido en caliente y moldes de fundición a presión.[39, 40] El acero H13 es apropiado para nitrurar y recubrir con métodos de Deposición Física de Vapor (PVD), los métodos de Deposición Química de Vapor (CVD) generalmente sobrepasan la temperatura crítica lo que puede generar cambios tanto dimensiónales, cambios en la forma del material Y perdida de masa, como de composición química.[40]

1.4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA PROMEDIO. El acero H13 esta compuesto de carbono, silicio, cromo, molibdeno y vanadio, además de hierro. Sus porcentajes típicos se muestran en la tabla 4, que es proporcionada por el fabricante.[40]

Tabla 4. Composición química típica del acero H13, los elementos presentes son carbono, cromo, silicio, molibdeno y vanadio.

Composición química % promedio				
C	Si	Cr	Mo	V
0.40	1.00	5.20	1.30	0.95

Fuente: www.sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20H13.pdf. Aceros SISA, servicio industrial S.A.

1.4.2 Propiedades Físicas

A continuación se relacionan las propiedades del acero H13.[40]

Módulo de elasticidad: 30×108 psi 207 GPa

Densidad: 7750 Kg/m^3 0.28 lb/in^3

Conductividad térmica:

Tabla 5. Conductividad térmica del acero H13 según la temperatura.

Temperatura	cal/cm-s-ºC	BTU/hr-ft-ºF	W/m-ºK
95 ºC/200 ºF/368 ºK	0.062	15	26
315 ºC/315 ºF/588 ºK	0.066	16	27.7

Fuente: www.sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20H13.pdf. Aceros SISA, servicio industrial S.A.

Coeficiente de dilatación térmica

Tabla 6. Coeficiente de dilatación térmica del acero H13 con respecto a la temperatura.

Rango de temperatura	mm/mmºC	in/inºF
20-95 ºC/70-200 ºF	11.0 ×10-6	6.1 ×10-6
20-205 ºC/70-400ºF	11.5 ×10-6	6.4 ×10-6
20-425 ºC/ 70-800 ºF	12.2 ×10-6	6.8 ×10-6
20-540 ºC/ 70-1000 ºF	12.6 ×10-6	7.0 ×10-6
20-650 ºC/ 70-1200 ºF	13.1 ×10-6	7.3 ×10-6

Fuente: www.sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20H13.pdf. Aceros SISA, servicio industrial S.A.

Efecto de las temperaturas elevadas en la resistencia al impacto

Tabla 7. Resistencia al impacto del acero H13 respecto a la temperatura.

Dureza HRC a 21 ºC	Resistencia al impacto Joules (ft*lb) Temperatura de prueba Charpy con entalla en V				
	21 ºC	260 ºC	540 ºC	565 ºC	595 ºC
52	14	30	34	34	-----
47	24	41	45	-----	43
43	24	51	60	-----	57

Fuente: www.sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20H13.pdf. Aceros SISA, servicio industrial S.A.

1.5 TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN

Existen muchas técnicas que permiten depositar material sobre un sustrato cualquiera, es importante notar que cada una de ellas posee ventajas y desventajas al momento de realizar la deposición. Además, cada una de las técnicas posee diferentes mecanismos de emisión de partículas. Debido a esto, observaremos los mecanismos de emisión de partículas, las técnicas más significativas, sus ventajas y desventajas al depositar materiales por medio de cada una de ellas.

1.5.1 DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR CVD. La deposición química de vapor consiste en la deposición de un sólido en una superficie sometida a temperatura por medio de una reacción química en cadena, en la fase de vapor; las especies depositadas son átomos o moléculas o una combinación de estas.[41]

La Deposición Química de Vapor (CVD) es un proceso muy versátil cuando buscamos obtener casi todo tipo de materiales y formas, ya sean polvos, fibras o recubrimientos, de la misma menara, es posible obtener metales y no metales, así como un gran numero de compuestos, entre ellos carburos y nitruros, óxidos y compuestos intermetálicos. Dentro de las aplicaciones de los compuestos obtenidos por la técnica CVD están: semiconductores, componentes electrónicos, recubiertos en herramentales, materiales para aplicaciones ópticas, optoelectrónicas y de corrosión.[42]

Este proceso puede ser combinado con la presencia de plasma en el reactor, en ese caso la técnica se conoce como Deposición Química de Vapor Asistida por Plasma (PACVD - *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*); este tipo de procesos permite reducir considerablemente las temperaturas de trabajo del CVD, permitiendo una mayor versatilidad en el procedimiento, pero debido a esta disminución en la temperatura, los gases reaccionan de una manera mas lenta encontrando una cantidad mayor de subproductos.

Los procesos CVD, no se restringen a la deposición conocida como *line-of-sight*[41] que indica que la cámara donde se produce la reacción química no debe ser necesariamente la misma que la cámara donde se realiza la deposición.

La rata de deposición es alta, lo que permite obtener películas con espesores de hasta centímetros. Los equipos necesarios para la realización de este tipo de

recubrimientos normalmente no requieren alto vacío y es posible adaptarlos a diferentes variaciones del proceso, esa flexibilidad permite la incorporación de diferentes compuestos y elementos.[42]

A pesar de las grandes ventajas que brinda el CVD, es un proceso que presenta sus mayores ventajas a temperaturas de 600ºC o mayores, esto presenta una desventaja ya que muchos sustratos no son estables física y químicamente a estas temperaturas.[41] Otra desventaja de los sistemas CVD, es la necesidad de elementos precursores y residuos que pueden ser tóxicos y corrosivos, esto obliga a la neutralización de estos compuestos y en un proceso posterior a la deposición que puede generar daños ambientales y aumenta el costo de la producción.[41, 42, 3]

1.5.2 DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR ASISTIDA POR PLASMA (PAPVD). La Deposición Física de Vapor Asistida por Plasma PAPVD es un procedimiento que consiste en arrancar átomos de un blanco ya sea sólido o líquido, en forma de átomos y moléculas, las cuales son depositarlos en forma de vapor en un sustrato donde se condensan, por medio de un plasma constituido por los gases del ambiente. Los mecanismos tradicionales de la deposición PAPVD son *ion plating* (plateado iónico), *sputtering* y evaporación.[1]

Mediante *"ion plating"* el material (blanco) es evaporado, mientras el sustrato se coloca a un potencial negativo para atraer o acelerar los iones del blanco en un plasma.[43]

El *sputtering* también se denomina pulverización catódica, es un proceso principalmente de bombardeo iónico, la deposición se realiza en fase de vapor. Consiste en dos electrodos ubicados en un reactor a alto vacío donde son colocados el blanco y el sustrato, sometidos a una diferencia de potencial en presencia de gases de trabajo.[43]

El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo hacen que los iones del gas de trabajo choquen con la superficie del blanco con la suficiente energía para arrancar átomos de la superficie, estos átomos arrancados del blanco alcanzan el sustrato y se adhieren en forma balística a el, formando el recubrimiento.[43]

Por medio de *sputtering* es posible realizar interfases graduales, que permiten una máxima adherencia de la película con el sustrato, por medio de la inclusión de multicapas de diferentes materiales, los cuales aportan sus propiedades al

recubrimiento final.[43] La técnica de *sputtering* es más lenta que los demás procesos CVD y PVD, esto puede llegar a ser una desventaja, pero gracias a esta característica los recubrimientos son muy uniformes.[37]

La evaporación de un material sólido consiste en calentar a altas temperaturas el material, que luego será condensado sobre un sustrato frío para formar una película delgada.[4, 43] Es posible evaporar el material del blanco de manera directa, como haciendo incidir un láser sobre el o por medio de corriente eléctrica.[43]

Uno de los métodos más utilizados para la obtención de recubrimientos por evaporación son las descargas eléctricas, en éstas, la mayor parte de la corriente eléctrica es conducida por medio de los electrones libres. Existen diferentes tipos de descargas eléctricas, sin embargo las mas utilizadas son descarga "*glow*" y descarga por "arco".

1.5.2.1 DESCARGAS *GLOW*. Los mecanismos básicos de emisión de la descarga glow son la emisión fotoeléctrica y la emisión resonante; en la emisión fotoeléctrica, un fotón incide sobre la superficie del material, si la energía del fotón supera la función de trabajo del material; esto significa que $hc/\lambda > eVw$, donde Vw es el potencial de trabajo del material, e es la carga del electrón, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda del fotón incidente; existe la probabilidad de que el fotón transfiera su energía a un electrón que se encuentra en el nivel de Fermi o por debajo de el, en este caso el electrón será emitido de la superficie del material. Electrones también pueden ser emitidos como resultado de la colisión de partículas sobre la superficie, si un ión, con potencial de ionización $Vi > 2Vw$, ó un átomo excitado con potencial de excitación $Vex > Vw$, incide sobre la superficie, la energía de ionización o de excitación según sea el caso, puede ser usada para liberar un electrón. Estos procesos son también conocidos como emisión secundaria de electrones.[44]

Es un tipo de descarga autosostenida gracias a los procesos de emisión secundaria de electrones y por esto, es poco eficiente en términos de tasa de pulverización. Su principal característica es que es producida a muy baja corriente y alto voltaje, en las descargas glow la corriente es grande comparada con la emisión total.[44]

1.5.2.2 DESCARGAS POR ARCO. Cuando la temperatura de un conductor aumenta, la pequeña fracción de electrones, con energía suficiente para escapar de la

superficie del material, aumenta, a este proceso se le conoce como emisión termoiónica. Si la corriente de la descarga es suficientemente grande, un proceso alternativo para generar electrones, que requiere menor potencia por electrón, ocurre si la corriente de emisión se concentra en un área muy pequeña de la superficie del cátodo.[44] En estas circunstancias, el flujo de la corriente de emisión produce una temperatura muy alta localmente, incluso cuando el volumen del cátodo esta frío. Gracias a las pequeñas dimensiones involucradas en este fenómeno, incluso un potencial pequeño puede producir un campo grande, el cual puede producir emisión por campo de electrones subyacentes a la superficie del cátodo, la región local del cátodo que soporta la emisión de electrones se conoce como spot catódico.[44] La combinación de altas temperaturas y altos campos eléctricos, ocurre una mezcla de emisión termoiónica y emisión por campo, conocida como emisión T-F (*termofield emission*).[44] Si el calentamiento es suficientemente rápido, el material sólido del cátodo es transformado directamente en plasma, en este caso, electrones libres y iones son producidos simultáneamente, en contraste con los otros casos, la emisión de electrones y la generación de iones y electrones son procesos separados. Este tipo de emisión se conoce como emisión explosiva.[44]

El arco es una descarga producida a bajo voltaje y alta corriente en un sistema compuesto por dos electrodos en atmósfera de gas o vapor. Es posible obtener un arco ya sea a altas o bajas presiones de gas.[44]

Las características básicas de los sistemas de recubrimientos basados en la producción de arcos son: la duración del pulso y el electrodo donde se produce el vapor. Es posible encontrar dos tipos de pulso denominados arco pulsado y arco continuo, la principal diferencia entre las descargas *glow* y las descargas por arco, es la caída del potencial en el cátodo.[44, 45]

En el arco continuo, el ánodo y el cátodo deben sostener la corriente del arco y disipar el calor generado, esto dificulta realizar cambios de cátodos y no permite la utilización de materiales con baja conductividad térmica. El arco debe estar confinado, ya que este puede dañar otros componentes del sistema, como sondas o soportes y producir contaminaciones en los recubrimientos.[44]

El arco pulsado se extiende por un periodo de tiempo generalmente corto, gracias a esto no es necesario enfriar directamente el cátodo, debido a la relativa simplicidad de este sistema, es posible realizar cambios de cátodo y permite un control fino sobre la tasa de deposición, la formación de películas delgadas o multicapas con espesor y composición modulable pulso a pulso.[44, 46, 47, 48]

1.6 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS

1.6.1 CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS EN PROCESOS PVD. La aplicación de películas delgadas al sector industrial infiere controlar de la mayor manera posible las variables intrínsecas del crecimiento de la película y su efecto en las características del recubrimiento, gracias a esto se genera un gran interés en el estudio del crecimiento de películas delgadas y su efecto en las características y propiedades de las mismas.

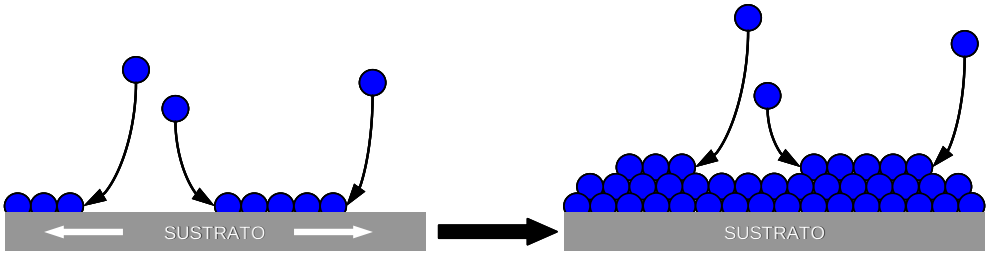
El crecimiento de películas delgadas se realiza por medio de procesos de nucleación, este proceso inicia cuando los átomos son evaporados y/o pulverizados de la superficie del blanco por medios físicos, al llegar a la superficie del sustrato son físicamente absorbidos, debido a que estas partículas no están en equilibrio termodinámico con el sustrato, pueden interactuar con otras especies y su movilidad depende de la energía de enlace de los átomos con el sustrato y la temperatura del mismo; a mayor temperatura y menor energía de enlace la movilidad de los átomos es mayor sobre la superficie del sustrato y la posibilidad de conglomerarse; los conglomerados que no son termodinámicamente estables serán desabsorbidos por la superficie del sustrato, por el contrario los conglomerados termodinámicamente estables superan la barrera de nucleación[49] y empezarían con el proceso de crecimiento, gracias a la difusión de átomos, el crecimiento de núcleos en la superficie del sustrato se produce hasta que las islas sean lo suficientemente grandes para que exista coalescencia y la película comience a crecer de manera vertical, gracias a la llegada de nuevas especies ya pulverizadas.

La coalescencia ocurre cuando estas islas entran en contacto y continúan creciendo hasta formar una película continua.[50] Cuando los átomos pulverizados tienden a formar grandes islas se conoce como aglomeración. De esta manera, los átomos se pueden ubicar en una gran variedad de arreglos espaciales, desde átomos aleatoriamente absorbidos, hasta arreglos perfectos de películas sobre películas de átomos; es posible clasificar estos tipos de crecimientos en tres tipos.[1, 52].

1.6.1.1. CRECIMIENTO TIPO FRANK-VAN DER MERWE. Este tipo de crecimiento se obtiene cuando la fuerza de atracción entre el sustrato y los átomos absorbidos es mas fuerte que los enlaces entre los átomo y la desigualdad en la red es pequeña, los recubrimientos que muestran este tipo de crecimiento se forman película a película de átomos, debido a esto también se le conoce como crecimiento película

a película; La figura 3 muestra el esquema de crecimiento tipo Frank-Van der Merwe.

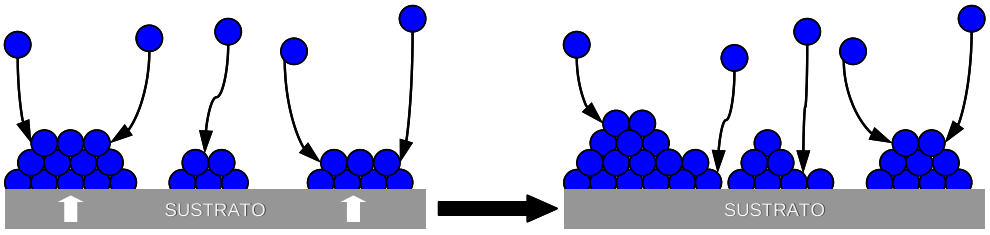
Figura 3. Crecimiento tipo Frank-Van der Merwe. En la figura se observa la deposición de átomos en películas que se ubican una sobre la otra. Las flechas indican un crecimiento en dirección horizontal.



Fuente: RAMÍREZ, J.G. Estudio estadístico de imágenes de AFM aplicado a películas delgadas magnéticas basadas en el sistema $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$. Tesis M.Sc., Universidad del Valle, Colombia (2001).

1.6.1.2. CRECIMIENTO TIPO VOLMER-WEBER. También conocido como crecimiento tipo islas, ocurre cuando la fuerza de interacción entre los átomos es más fuerte que la fuerza de interacción con el sustrato; las películas aislantes, de metales o películas sobre sustratos contaminados presentan este tipo de crecimiento.[53] La figura 4 muestra el esquema de crecimiento tipo Volmer-Weber.

Figura 4. Crecimiento tipo Volmer-Weber. Se observa el crecimiento en islas, cuando estas se hacen lo suficientemente grandes se fusionan en un punto, este fenómeno es conocido como coalescencia de islas. Las flechas indican un crecimiento en dirección vertical.

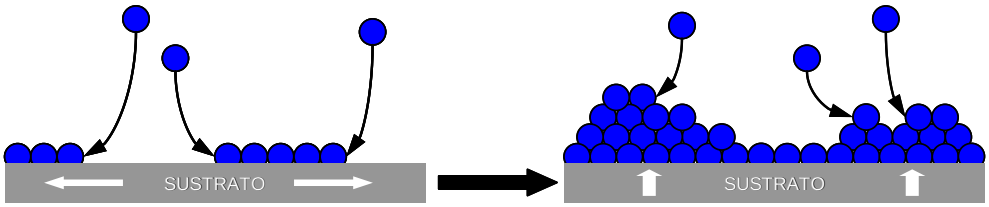


Fuente: RAMÍREZ, J.G. Estudio estadístico de imágenes de AFM aplicado a películas delgadas magnéticas basadas en el sistema $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$. Tesis M.Sc., Universidad del Valle, Colombia (2001).

1.6.1.3. CRECIMIENTO TIPO STRANSKI-KRASTANOV. Este tipo de crecimiento consta de dos etapas, en la primera etapa, los átomos se ubican en monocapas continuas

sobre el sustrato, en la segunda etapa y después de varias monocapas, inicia un crecimiento tipo islas sobre las capas ya formadas; este tipo de crecimiento también se conoce como crecimiento de capa lisa. Se ha observado este tipo de crecimiento en recubrimientos de plata y germanio sobre sustratos de silicio. La figura 5 muestra el esquema de crecimiento tipo Stranski-Krastanov.

Figura 5. Crecimiento tipo Stranski-Krastanov, en la primera etapa se observa un crecimiento en monocapa de manera horizontal. En la segunda etapa es posible observar el crecimiento en islas sobre las monocapas ya formadas y de forma vertical.



Fuente: RAMÍREZ, J.G. Estudio estadístico de imágenes de AFM aplicado a películas delgadas magnéticas basadas en el sistema $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$. Tesis M.Sc., Universidad del Valle, Colombia (2001).

En muchos casos, las películas se forman debido la coalescencia de las islas, cuando estas islas crecen a la vez, se forman varios defectos y fronteras de grano. Los granos que coalescen de manera que se orientan aleatoriamente, producirán películas policristalinas.[5] La microestructura de películas depositadas por la técnica en fase vapor son frecuentemente columnares y con el eje columnar determinado por el ángulo de incidencia de las especies con respecto a la superficie donde se depositarán, la densidad del bloque de columnas depende de los procesos energéticos de condensación, los cuales, a su vez dependen del método de con el que se realice la deposición. La microestructura juega un papel importante en las propiedades de la película y varios modelos han sido propuestos para describir la evolución de la microestructura de la película a diversas condiciones de deposición, el material de la película, temperatura del sustrato, presión de gas residual, ángulo de incidencia y quizás el más importante de todos, la energía de condensación de los átomos, todos estos factores juegan un papel importante en la evolución de la microestructura de la película delgada [54]. Los metales y óxidos depositados fueron clasificados originalmente por el modelo de estructura de zonas de Movchan y Demchishin.[55] El modelo identifica tres zonas estructurales en función de la temperatura del sustrato Ts. La Zona 1 se identifica como la zona de baja temperatura para regiones donde $Ts/Tm < 0.25 – 0.3$, donde Tm es la temperatura de fusión del material de la película (Figura 6). La microestructura en la Zona 1 esta compuesta por columnas angostas con puntas redondeadas y es determinado por las condiciones de baja movilidad de los

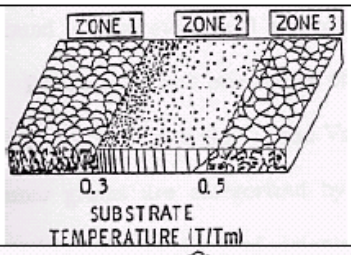
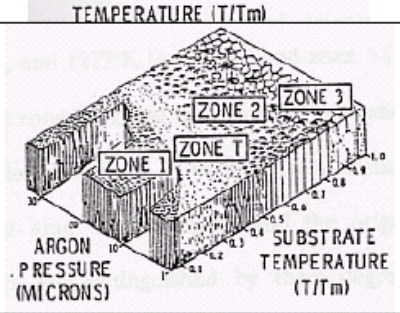
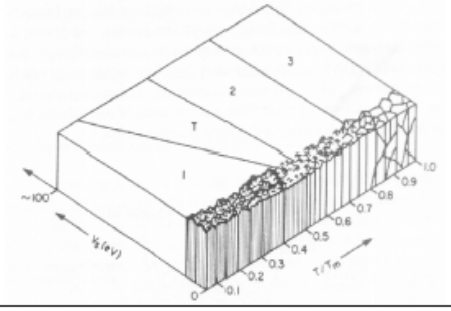
átomos. La Zona 2 (0.25-0.3< Ts/Tm <0.45) se caracteriza por una estructura granular lisa y en la Zona 3 (Ts/Tm >0.45) debido al crecimiento a temperaturas elevadas, a estas temperaturas, las movilidad de los átomos resulta en una difusión por el material sólido y los granos son equiaxiales.[56] El modelo de zonas de Movchan y Demchishin fue más tarde modificado por Thornton[57] quien introdujo la influencia de la presión del gas de trabajo, proporcionando una descripción útil a la evolución de la microestructura en el caso de la deposición por sputtering. Este modelo introduce una Zona T o zona de transición la cual ocurre entre las zonas 1 y 2 y consiste en una región densamente compuesta por granos fibrosos figura 6.

La naturaleza fractal de la microestructura de una película que depende de su espesor fue descrita por un modelo desarrollado por Messier.[58, 59] En el caso de la baja movilidad en la zona 1, encontró que la estructura de la película está fuertemente influenciada por el bombardeo energético, así como por efectos térmicos. Las vacancias aumentan debido a los impactos previos del material depositado, conduciendo a una densificación de la película. La naturaleza evolutiva del crecimiento de la película fue descrita por Messier en términos cualitativos como una competición de agotamiento del crecimiento entre columnas y vacancias.[60]

1.6.2 Dureza, tenacidad y adherencia

1.6.2.1. DUREZA. La dureza se define como la resistencia a la deformación plástica superficial localizada producida por otro material, el cual debe ser mas duro, este material se conoce como identador, la dureza de un recubrimiento es una propiedad importante debido a que condiciona el comportamiento tribológico y esta determinado principalmente por la magnitud de las fuerzas de unión interatómicas del material y su estructura. Desde el punto de vista de la fuerza Interatómica, una corta longitud de alcance, una alta energía de cohesión y un alto grado de enlaces covalentes aumentan el grado de dureza de un material.[61]

Figura 6. Comparación entre los modelos de zonas de crecimiento.

AUTOR	MODELO	PROCESO
MOVCHAN DEMCHISHIN		EVAPORACIÓN
THORNTON		SPUTTERING
MESSIER		ION PLATING

Fuente: SMITH, D.L. Thin-film deposition principles and practice. New York: McGraw Hill, 1995. p. 144-149.

1.6.2.2. TENACIDAD. Se denomina tenacidad a la resistencia que opone un mineral a ser partido, molido, doblado o desgarrado, siendo, en cierto modo, una medida de su cohesión. Es necesario definir una serie de conceptos que están relacionados con la tenacidad: Un material frágil es aquél que se rompe o reduce a polvo fácilmente, siendo una propiedad característica de materiales con enlaces iónicos dominantes. Se dirá de un material que es maleable cuando puede ser conformado en hojas delgadas por percusión. Un material séctil puede cortarse fácilmente en virutas delgadas. Si un material puede estirarse fácilmente hasta formar un hilo se dice dúctil. Ductilidad, sectilidad y maleabilidad son propiedades características de materiales con enlaces metálicos pues dicho enlace transmite a la materia, la capacidad de convertir toda tensión aplicada en deformación plástica. Cuando un material puede ser doblado pero no tiene la capacidad de recuperar su forma original, manteniendo la deformación de forma permanente, se denomina flexible. Los materiales en los que existan fuerzas de enlace de tipo Van

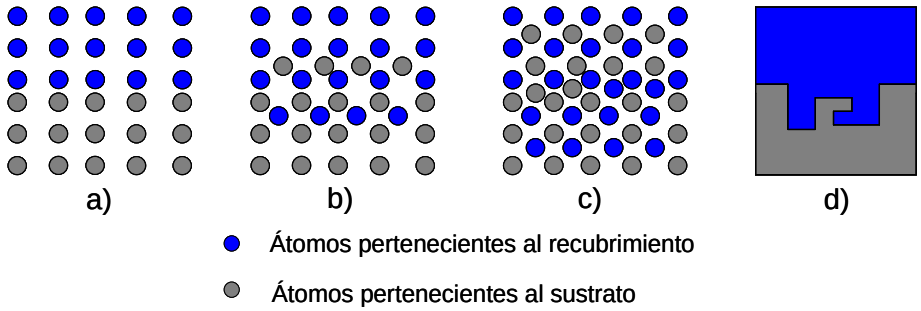
der Waals o de hidrógeno son flexibles. Por en contrario cuando un material recupera su forma original tras ser deformado se dice elástico.[61]

1.6.2.3. ADHERENCIA. Es una propiedad relevante desde el punto de vista de la funcionalidad de la película y su concepto principal se refiere a la habilidad para permanecer unido al sustrato.[62] La adherencia es una propiedad que se asocia a la interfase existente entre el recubrimiento y el sustrato, depende de las fuerzas de unión a nivel atómico o del anclaje mecánico presente entre ambos. Si consideramos el comportamiento mecánico del sistema recubrimiento-sustrato en presencia de fuerzas externas en condiciones de trabajo, las tensiones que son inducidas debido a la deformación del conjunto puede producir fallas cohesivas tanto en el recubrimiento como en el sustrato, las cuales pueden propagarse a la interfase. La adhesión termodinámica definida como el trabajo WA requerido para separar una unidad de área de dos superficies que forman una interfase y la adhesión practica es la fuerza necesaria para desprender la película del sustrato.[63]

1.6.2.4. INTERFASES. Es importante la interacción entre el recubrimiento y el sustrato, para esto, es necesario entender estos mecanismos y conceptualizar los diferentes tipos de interfase para conocer mejor el comportamiento del sistema ante fuerzas externas.

Existen varios tipos de interfase, estas dependen primordialmente de la morfología del sustrato, la interacción química y la taza de difusión entre otros factores, para nuestro interés, relacionaremos cuatro tipos fácilmente distinguibles (ver figura 7):

Figura 7. Tipos de interfases, a) interfase abrupta. b) interfase compuesta. c) interfase gradual. d) interfase mecánica.



Fuente: MITTAL, K.L. Adhesión mesurement of films and coatings, VSP BV. In: The Netherlands (1995).

Interfase abrupta: se presenta un cambio súbito entre película y sustrato, no se presenta afinidad química ni difusión de átomos del recubrimiento o del sustrato, dominan las fuerzas de Van der Waals y hay una baja ínterdifusión, la adherencia en este tipo de sistemas es relativamente pobre.[63]

Interfase compuesta: se caracteriza por una capa o multicapas de muchas dimensiones atómicas, se crea gracias a una interacción química entre átomos de ambos componentes, la interfase es relativamente frágil ya que se generan tensiones debido a los cambios en volumen creados por las reacciones químicas, por esto solo interfases delgadas se adhieren satisfactoriamente, se presenta una alta difusión.[63]

Interfase difusa: hay un cambio gradual entre la película y el sustrato, se caracteriza por la creación de tensiones graduales entre el recubrimiento y el sustrato, las películas que poseen este tipo de interfases ostentan una alta adherencia.[63]

Interfase mecánica: se caracteriza por un enganche entre la película y el sustrato, debido a la rugosidad del mismo, la adhesión depende de las características mecánicas tanto del sustrato como de la película, además de las características estructurales del recubrimiento.[63]

Referencias

[1] HANDBOOK OF ceramic films and coatings. Noyes Publications, 1993.

[2] BAUER, C.E.; INSPEKTOR, A. and OLES, E.J. Sãdhanã Vol. 28, Part 5, (2003) p. 933–944.

[3] SAHOO, B.; CHATTOPADHYAY, A.K. and CHATTOPADHYAY, A.B. Bull. Mater. Sci., Vol. 25, N° 6, (2002). p. 487–491.

[4] HANDBOOK OF refractory carbides and nitrides properties, characteristics, processing and applications. 2 ed. Noyes publications, 1993.

[5] Th. Malkow, S.J. Bull. Surface and Coatings Technology, 137, (2001) p. 197-204.

[6] LEE, K.H.; CHA, S.I.; KIM, B.K. and HONG, S.H. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, N° 24, (2006). p. 109–114.

[7] BIŜĆAN, J. and KALLAY, N.T.; Smolic. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects. N° 165, (2000) p. 115–123.

[8] BEJARANO, G.; CAICEDO, J.M.; BACA, E.P.; PRIETO, A.G.; BALOGH and ENDERS, S. Thin solid films. N° 494, (2006). p. 53–57.

[9] COTTON F.A. and WILKINSON, G. Advanced Inorganic chemistry. Interscience Publishers, New York, 1972.

[10] http://www.mcgraw-hill.es/bcv/tabla_periodica/element/elemento7.html

[11] HANDBOOK OF physical vapor deposition (PVD) processing film formation, adhesion, surface preparation and contamination control. Noyes Publications, 1998.

[12] HANDBOOK OF nanostructured materials processing, properties and potential applications. Noyes Publications, 2002.

[13] MANSO, M.; OGUETA, S.; PÉREZ-RIGUEIRO, J.; GARCÍA, J.P. and MARTÍNEZ-DUART, J.M. Biomolecular engineering. N° 19, (2002). p. 239-242.

[14] N.S. Gajbhiye, R.S. Ningthoujam. Materials Research Bulletin. 41, (2006) 1612–1621.

[15] ZHOU, Z.; CALVERT, C.C.; RAINFORTH, W.M.; LUO, Q.; CHEN, L. and EH. P. Hovsepian. Journal of Physics: Conference Series 26, (2006). p. 95–98.

[16] HASEGAWA, M. and YAGI, T. Solid state communications. N° 135, (2005). p. 294–297.

[17] DE LA CRUZ, W.; DÍAZ, J.A.; MANCERA, L.; TAKEUCHI, N.G. and SOTO. Journal of Physics and Chemistry of Solids. N° 64, (2003). p. 2273–2279.

[18] http://www.juntadeandalucia.es/averroes/~jpccec/tablap/index1.html.

[19] FRANCHINI, M.; LÓPEZ, L.; SCHALAMUK, B.A. and MEINERT, L. Journal of South American Earth Sciences. N° 16, (2003). p. 399–421.

[20] SIJLLNER, F. and TROUW, R.A.J. Jounal of Soufh Americtm Earth Sciences. SO895-9811, (1997). p. 21-28.

[21] NARDI, L.V.S. and DE LIMA, E.F. Journal of South American Earth Sciences N° 13, (2000). p. 67-78.

[22] WELSH, G.; BOYER, R. and COLLIINS, E.W. Material properties handbook: titanium alloys, ASM. Ohio, EE.UU., 1994.

[23] http://www.alucenter.es/esp/aluinfo_fitxa.php?PHPSESSID=caba7371442c8 5b4f08c 402 2ca0 15412

[24] SOLER, J.M. and LASAGA, A.C. Journal of South American Earth Sciences. N° 13, (2000). p. 47-65.

[25] S. ACHIWAWANICH, N. BRACK, B.D. JAMES, J. LIESEGANG. Applied Surface Science. N° 252, (2006). p. 8646–8650.

[26] J. WANG, L.W. GUO, H.Q. JIA, Z.G. XING, Y. WANG, H. CHEN, J.M. ZHOU. Thin Solid Films. N° 515, (2006). p. 1727–1730.

[27] DUFFUS, J.H. Regulatory toxicology and pharmacology. N° 47, (2007). p. 110–114.

[28] O. KNOTEK, W.D. MÜNZ, T. LEYENDECKER. Jour Vac Sci Technol, A 5, (1987). p. 2173–2179.

[29] G. SATTONNAY, F. RULLIER-ALBENQUE, O. DIMITROV. Journal of Nuclear Materials. N° 275, (1999). p. 63-73.

[30] KIM, Y. Materials Science and Engineering Al92/193. (1995). p. 519-533.

[31] Y. TOTIK, I˙. EFEOĞLU, M. GAVGALI, R. SADELER. Materials characterization. N° 47, (2001). p. 55– 60.

[32] M. KATHREIN, C. MICHOTTE, M. PENOY, P. POLCIK, C. MITTERER. Surface & Coatings Technology. N° 200, (2005). p. 1867–1871.

[33] S.Y. CHIOU. Interfacial mechanical properties, oxidation properties and microstructure of titanium-based nitride films deposited on steels. Ph.D tesis. Institute of Materials and Engineering of National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung, Taiwan, providence of China. (2001).

[34] K. KUTSCHEJ, P.H. MAYRHOFER, M. KATHREIN, P. POLCIK, C. MITTERER. Surface & Coatings Technology. N° 200, (2005). p. 1731–1737.

[35] H. POLÁKOVÁ, J.MUSILA, J.VLCĚKA, J.ALLAART, C.MITTERER. Thin Solid Films. N° 444, (2003). p. 189–198.

[36] AN, J. and ZHANG, Q.Y. Materials Characterization. N°. 58 (2007). p. 439–446.

[37] K. KUTSCHEJ, P.H. MAYRHOFER, M. KATHREIN, P. POLCIK, C. MITTERER. Surface & Coatings Technology. N° 188–189, (2004). p. 358– 363.

[38] E. LUGSCHEIDER, O. KNOTEK, K. BOBZIN, S. BÄRWULF. Surf. Coat. Technol. N° 133–134, (2000). p. 362.

[39] http://www.acerosboehler.com.ar/productos/prod%20ATC.htm

[40] www.sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20H13.pdf. Aceros SISA, servicio industrial S.A.

[41] HANDBOOK OF chemical vapor deposition (CVD) principles, technology, and applications. 2 ed.

[42] S. KAMIYA, H. NAGASAWA, K. YAMANOBE, M. SAKA. Thin Solid Films. N° 473, (2005). p. 123–131.

[43] RODRIGO, Adolfo. Noveno curso latinoamericano. Procesamiento de materiales por plasma: conceptos introductorios, Buenos Aires, 2006.

[44] B.L. RAYMOND; P.J. MARTIN and D.R. MCKENZIE. Vacuum arc science and technology. Handbook of Applications of Vacuum Arc and Science and Technology. William Andrew Publishing/Noyes publications. 1995

[45] H.M. YUSOFF, R. SHASTRY, T. QUERRIOUX, J. ABRAHAMSON. Current Applied Physics. N° 6, (2006). p. 422–426.

[46] M. MENEGHETTI, R. SIGNORINI, S. SARTORI, R. BOZIO, M. MAGGINI, G. SCORRANO, M. PRATO, G. BRUSATIN, M. GUGLIELMI. Synthetic Metals. N° 103, (1999). p. 2474-2475.

[47] A. DEVIA; V. BENAVIDES; E. RESTREPO; D.F. ARIAS; R. OSPINA. Vacuum. N° 81, (2006). p. 378-384.

[48] R. OSPINA, H. A. CASTILLO, V. BENAVIDES, E. RESTREPO, Y. C. ARANGO, D. F. ARIAS, A. DEVIA. Vacuum. N° 81, (2006). p. 373-377.

[49] K. WASA AND S. HAYAKAWA. Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications, Noyes, New Jersey, 1992.

[50] W.D. WESTWOOD. Progress in Surface Science. N° 7, (1976). p. 71-74.

[51] SMITH, D.L. Thin-film deposition principles and practice. New York: McGraw Hill, 1995. p. 144-149.

[52] J.G. RAMÍREZ. Estudio estadístico de imágenes de AFM aplicado a películas delgadas magnéticas basadas en el sistema $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$. Tesis M.S., Universidad del Valle, Colombia (2001).

[53] F. ZHAO, X. CUI, B. WANG, J.G. HOU. Applied Surface Science. N° 253, (2006). p. 2785–2791.

[54] P.J. MARTIN. Handbook of vacuum arc science and technology. William Andrew Publishing/Noyes publications. (1995). p. 367-368.

[55] B.A MOVAHN AND A.V. DEMCHISHIN, FIZ. Metallov metalloved. N° 28, (1969). p. 6653-6660.

[56] J.E. GREENE. Handbook of deposition technologies for films and coatings. William Andrew Publishing/Noyes publications. (1995). p. 711-712.

[57] J. A. THORNTON. J. Vac. Sci. Technol. N° 11, (1971). p. 666-670.

[58] R. MESSIER. J. Vac. Sci. Technol., A4. (1986). p. 490-495.

[59] R. MESSIER, A.P. GIRI and R.A. ROY. J. Vac. Sci. Technol., A2. (1984). p. 500-503.

[60] P.B. BOZANO. Análisis sobre la dureza de recubrimientos superficiales antidesgaste producidos en fase de vapor. Trabajo de Introducción a la investigación XII Curso de Metalurgia y Tecnología de Materiales, Departamento de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires (1993).

[61] http\\www.uned.escristaminemineralprop_fisdureza.htm.

[62] MITTAL, K.L. Adhesión mesurement of films and coatings, VSP BV. In: The Netherlands (1995).

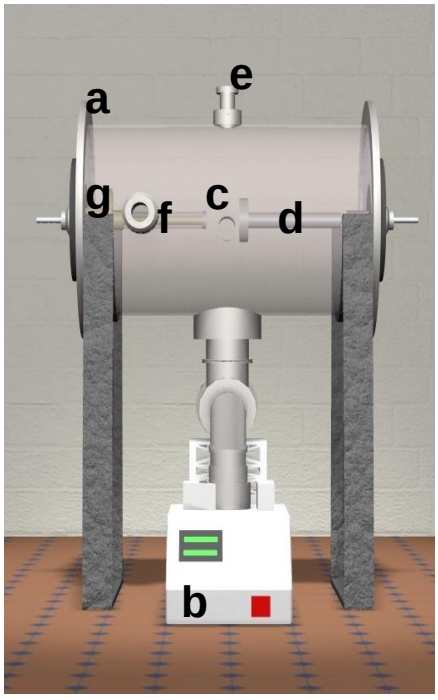
[63] C. RINCÓN. Proyecto Precompetitivo VIII 7. Producción y Caracterización de Recubrimientos Duros. Coordinador Pedro Prieto Pulido. Junio de 2003.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 SISTEMA DE DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR ASISTIDA POR PLASMA (PAPVD)

El sistema utilizado para realizar los recubrimientos es un sistema PAPVD por arco pulsado, el cual consta de varios subsistemas, el reactor o cámara de deposición, donde se realiza la descarga, sistema de *trigger* para ionizar el gas de trabajo, sistema de vacío, sistema de inyección de gases, sistema de temperatura y un sistema de potencia; a continuación se describen en detalle cada uno de los subsistemas, una representación esquemática del sistema utilizado se muestra en la figura 8.

Figura 8. Disposición del sistema de deposición física de vapor asistida por plasma, a) cuerpo de la cámara de deposición, b) Sistema de vacío, c) Entrada de gases, d) Ánodo, donde se ubica el sistema de temperatura, e) Entrada para el sensor de temperatura, f) Cátodo donde se ubica el blanco, g) Mirilla de cuarzo.



Fuente: El autor, eleaborada en Solidage.

2.1.1 CÁMARA DE DEPOSICIÓN. En esta cámara se lleva a cabo la deposición de los recubrimientos, dentro de ella, se garantizan las condiciones necesarias para producir las películas, allí, también se ubica el sistema de temperatura con su sensor, el sistema *trigger*, las conexiones necesarias para la entrada de gases aparte de los sensores respectivos, la entrada de los sistemas de vacío y potencia. El reactor, esta construido en acero inoxidable 304, su geometría es cilíndrica con un diámetro de 35 cm y longitud de 50 cm, con dos tapas laterales para facilitar el acceso. El interior del reactor, esta compuesto por dos electrodos enfrentados, el cátodo donde se ubica el portablanco y el ánodo, donde se ubica el horno para realizar la variación de temperatura del sustrato. La presión posible de alcanzar con este sistema varía desde presión ambiente hasta 1×10^{-6} mbar que corresponde a un alto vacío (figura 8).

2.1.2 SISTEMA TRIGGER. Para poder obtener un arco en el sistema, debe haber continuidad eléctrica entre los electrodos, esta continuidad la aporta el plasma contenido en el reactor. Si la columna de plasma es generada y se encuentra limitada por los extremos de los electrodos con una pequeña diferencia de potencial entre ellos, no existirá continuidad eléctrica entre el plasma y los electrodos, debido a que la frontera del metal posee un perfil de potencial que necesita la entrada de cantidades criticas de energía (función de trabajo) para que los electrones libres en el cátodo estén disponibles para la conducción justo afuera de la superficie.[1]

El sistema *trigger* produce un plasma inicial en uno de los electrodos. Este plasma inicial sirve de puente entre el ánodo y el cátodo y el arco se establece logrando un flujo de corriente alto a un bajo voltaje.[2]

2.1.3 SISTEMA DE VACÍO. Se compone de dos bombas, una bomba mecánica y una bomba turbomolecular que alcanza hasta 1500 revoluciones por segundo, Los niveles de vacío alcanzados por el sistema son del orden de 10^{-6} mbar, las bombas están conectadas por medio de un sistema de válvulas para amortiguar la carga de trabajo. Para visualizar los valores de revoluciones por segundo, temperatura y nivel de aceite, el sistema cuenta con una unidad de manejo automática. El sistema marca Pfeiffer Vacuum con referencias 13615819 y 76391491 para la bomba de tipo mecánico y la bomba de tipo turbomolecular respectivamente y el controlador de flujo de gas, con referencia 13556310.[3] La representación de este sistema se encuentra en la figura 8.

2.1.4 SISTEMA DE INYECCIÓN DE GASES. Consta de cilindros contenedores de gases, de los que se obtiene la cantidad de gas necesaria para obtener la atmósfera de

trabajo requerida. La estación de suministro de gases esta compuesta por un sistema de duelos, llaves de paso y un controlador que permite la entrada al reactor de diferentes tipos de gases de trabajo, este, controla el flujo de gas por medio de flujómetros de masa. El controlador es Omega referencia FMA14P3, el cual posee cuatro entradas de control. Los controladores de flujo de masa son Omega referencia FMA1400, controlando un flujo desde 0 SCCM (Centímetros Cúbicos Estándares por Minuto) a 10 SCCM o desde 0 SLM (Litros Estándares por Minuto) a 50 SLM.[4] El sistema también consta de un sistema de medición, el cual cuantifica la presión, mediante dos tipos de sensores; un sensor de presión Pirani, el cual se encarga de los registros al inicio del proceso de vacío, hasta llegar a una presión de $5x10^{-3}$ mbar y un sensor de cátodo frío, que se acciona automáticamente y permite censar presiones hasta del orden de 10^{-9} mbar. En la figura 9 se muestra el sistema controlador de flujo de gases.

Figura 9. Controlador de flujo de gases, a) Flujómetros de masa, para nuestro caso se utiliza dos flujómetros, para los gases de argón y de nitrógeno, b) controlador de líneas de flujo, con cuatro líneas de control, c) pasos para abrir o cerrar cada línea por separado.

Fuente: Universidad Nacional de Colombia, Laboratorio de Física del Plasma.

2.1.5 SISTEMA DE TEMPERATURA. El horno esta conformado por resistencia de termocoax, en una forma típica de resistencia, dentro de un cuerpo maquinado, realizado en acero inoxidable 304, el cual cumple la labor de portamuestras, el sistema es intercambiable para permitir muestras de diferentes tamaños y geometrías, dependiendo de las características del recubrimiento, lo que lo hace versátil y funcional bajo diversas condiciones de trabajo. El sistema esta alimentado por una fuente DC marca Hewlett Packard con referencia E3633A, que permite trabajar en rangos de voltaje desde 8 V hasta 20 y rangos de corriente desde 10 A hasta 20 A.[5]

Figura 10. Horno con el cual se varia la temperatura del sustrato.

Fuente: Universidad Nacional de Colombia, Laboratorio de Física del Plasma.

En la figura 10 se muestra la descripción del sistema de temperatura. El sistema permite controlar la temperatura, por medio de un termocupla tipo K conectada a un multímetro.

2.1.6 SISTEMA DE POTENCIA. Encargada de suministrar la energía. La potencia requerida para generar el arco es adquirida de un sistema trifásico de configuración estrella con 30 kV de salida máxima. La conversión de AC/DC se lleva a cabo con un conversor trifásico completo controlado, que permite variar sobre ciertos límites el nivel de voltaje DC en los terminales de los electrodos. Este equipo está acondicionado para trabajar en modo automático y utiliza una interfaz gráfica, generada en el programa LabView para fijar la rutina de procesos, con la posibilidad de controlar los siguientes parámetros: voltaje interelectródico, número de arcos y ciclo útil de los mismos.[6]. En la figura 11 se observa la disposición de la fuente de potencia.

Figura 11. Sistema de potencia utilizada para realizar los recubrimientos, se puede observar la interfase en el software LabView y el sistema de control.

Fuente: Universidad Nacional de Colombia, Laboratorio de Física del Plasma.

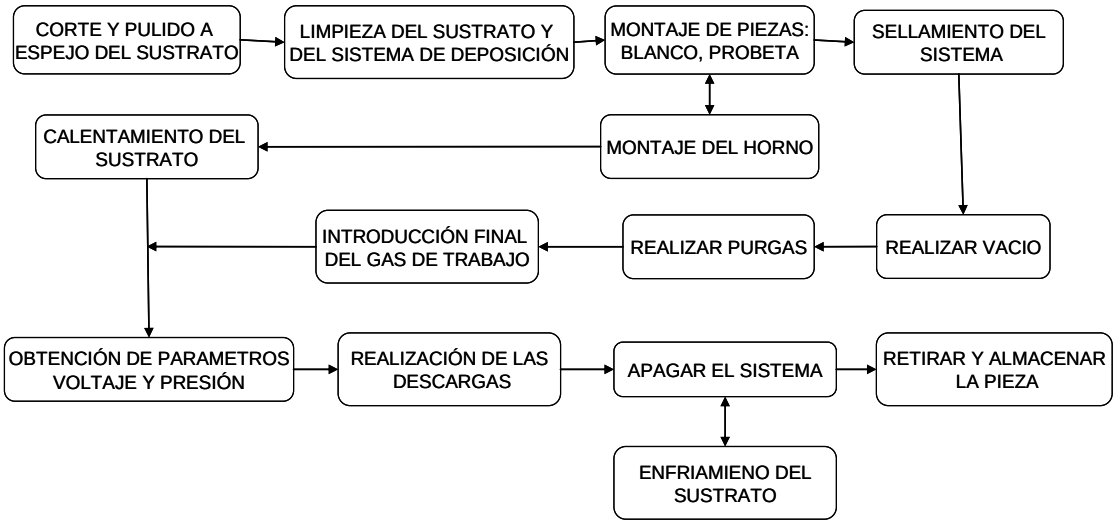
2.2 DINÁMICA EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TIALVN

La deposición de las películas se realizo en un sistema PAPVD por arco pulsado, descrito en el numeral 2.1, siguiendo el procedimiento general, desarrollado para generar un gran número de películas delgadas,[7, 8, 9] realizando algunos cambios al procedimiento, en cuanto a las variables de trabajo, tales como: presión, temperatura, gases de trabajo, voltaje de descarga y número de descargas; además del tipo del blanco y el sustrato donde se ubicara el recubrimiento. El procedimiento general para la realización de películas delgadas se describe en la figura 12.

Para realizar los recubrimientos de TiAlVN se utilizaron probetas de acero H13 como sustrato, con un diámetro de media pulgada (0.5''), el cual fue pulido con lijas de tamaño de grano desde 80 hasta 1500 y llevado a acabado espejo por medio de paño. La limpieza de las probetas se realizo en una cubeta ultrasónica

durante 15 minutos en acetona. Se utilizo un blanco de TiAlV con porcentajes de composición 40/40/20.

Figura 12. Procedimiento para la realización de películas delgadas en el Laboratorio de Física del Plasma, en el sistema PAPVD por arco pulsado.



Fuente: El autor.

2.2.1 DINÁMICA DE LA DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TIALVN. A continuación, se describe la dinámica de la deposición de las películas paso por paso.

Se realiza un vacío previo para descartar la atmósfera en el reactor, con el fin de eliminar el mayor porcentaje de impurezas en la fase preliminar de la preparación del sistema.

Antes de calentar el sustrato, se realizan dos purgas con una mezcla de gases compuesta de 50% de argón y 50% de nitrógeno, con el fin de eliminar impurezas que no se hayan podido eliminar durante el vacío preliminar dentro del reactor.

Se inyecta la mezcla final de los gases y se calienta el sustrato hasta la temperatura deseada.

Cuando se obtiene la temperatura del sustrato deseada, se realizan las descargas.

En el momento que la deposición se completa, se deja enfriar la muestra dentro del rector, para evitar la oxidación excesiva de la película y se caracteriza por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica.

2.2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS. Existen variadas técnicas para caracterizar películas delgadas, la utilización de las mismas depende de las propiedades de interés, aquí, se enuncian las técnicas de caracterización que se utilizaran para el desarrollo del trabajo.

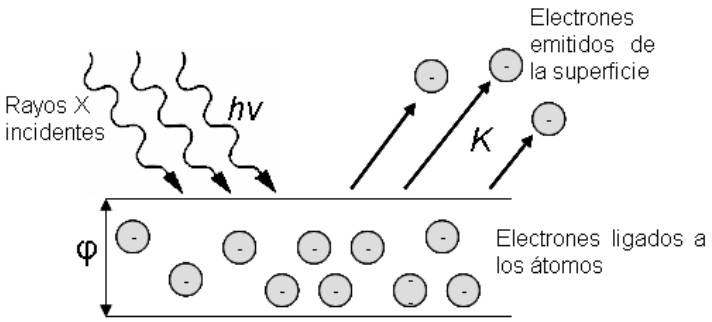
2.2.2.1. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS). Esta técnica nos permite identificar los elementos presentes (espectro amplio) en una superficie y los compuestos que forman estos elementos (espectro angosto).

El XPS esta tiene su fundamento teórico en el efecto fotoeléctrico; basándose en el análisis de las energías de los electrones emitidos por una sustancia al ser irradiada con rayos X. La muestra es expuesta a un flujo de fotones quasi-monoenergeticos de rayos X, de energía hv. Estos fotones son absorbidos por la muestra perdiendo su energía por fotoemisión: parte es gastada en arrancar los electrones de los distintos orbitales atómicos, superando la energía de ligadura que los une al núcleo, EB y el resto es cedida a los electrones como energía cinética K.

Realizando el respectivo balance de energía, el efecto fotoeléctrico queda descrito según la ecuación 2.1, podemos concluir que:

$$h\nu = K + E_B \qquad (2.1)$$

Figura 13. Fenómeno del efecto fotoeléctrico.



Fuente: El autor.

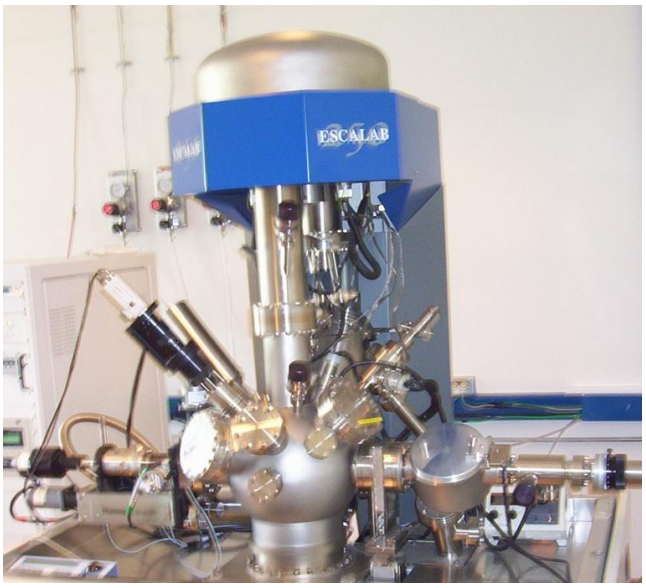
Para átomos libres. Donde $h\nu$ es la energía de los fotones de rayos X, K es la energía cinética cedida a los electrones y EB es la energía de enlace del material. Al conocer $h\nu$, es posible medir para encontrar EB y de aquí la identificación del elemento ya que la forma de los orbitales atómicos y su respectiva energía de enlace, es única en cada elemento.[10]

En el caso de los sólidos, las muestras se conectan al espectrómetro eléctricamente, debido a esto, un potencial de contacto se genera gracias a la diferencia existente entre la función de trabajo del material y la del espectrómetro, el cual acelera o retarda los electrones. Realizando el balance de energía, tomando como punto de referencia el nivel de Fermi, no se hace necesario conocer la función de trabajo de la muestra, así:

$$h\nu = K + E_B^F + \varphi_{esp} \qquad (2.2)$$

Donde, K es la energía cinética medida por el espectrómetro, E_B^F es la energía de enlace del material, medida con respecto al nivel de Fermi y φ_{esp} es la función de trabajo del material del espectrómetro.[10] La figura 13 muestra el fenómeno del efecto fotoeléctrico. En la figura 14, se observa la arquitectura del XPS.

Figura 14. Arquitectura del espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS).



Fuente: Universidad Nacional de Colombia, Laboratorio de Física del Plasma.

Se realizaron análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), en un equipo Escalab 250 Thermo VG Scientific XPS/ISS, analizador hemiesférico, cañón de iones de Argón, cañón de electrones para compensación de carga, fuente de aluminio. Los espectros amplios se hicieron con una resolución de 1 eV desde 0 a 1200 eV y una resolución de 0.1 eV para los espectros angostos, con el fin de observar los resultados obtenidos para el (TiAlV)N, los efectos de contaminación de la película y observar la composición del recubrimiento.

2.2.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD). La técnica de difracción de Rayos x aplicada al estudio de materiales cristalinos, permite de forma no destructiva, obtener importante información de los mismos, en el campo específico de los recubrimientos, esta técnica es imprescindible para determinar: fases presentes, cambio de fases a medida de un cambio de temperatura, orientaciones cristalinas preferenciales, tensiones, microdeformaciones, en la figura 15, se observa la arquitectura del difractómetro de rayos X.

Figura 15. Arquitectura del difractómetro de rayos X.

Fuente: Universidad Nacional de Colombia, Laboratorio de Física del Plasma.

La difracción tiene como origen un fenómeno de difusión por un número grande de átomos, estos átomos están de forma periódica formando una red cristalina,[11] esto hace que los rayos X difundidos por cada uno de ellos tenga una diferencia de fases definida entre si, que puede ser constructiva o destructiva según las orientaciones de los planos cristalinos, las diferencias constructivas corresponden a los haces difractados y están definidas por la ley de Bragg,[12,13] cuya condición es:

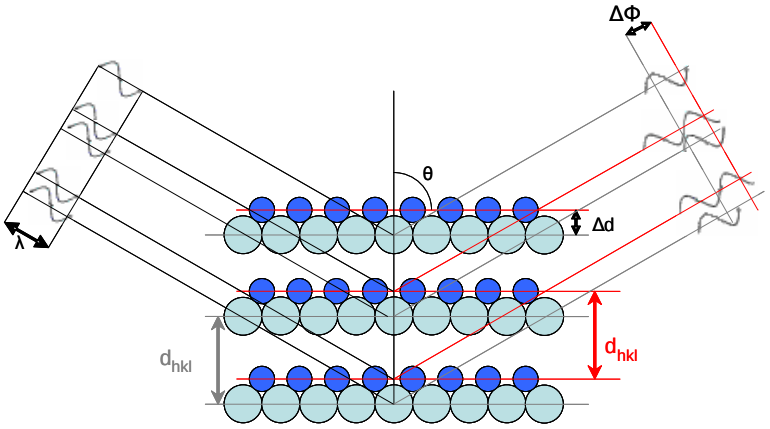
$$n\lambda = d_{hkl} sen\theta \qquad (2.3)$$

Donde n es el orden de la difracción, d_{hkl} es la distancia entre los planos indicados hkl, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes y θ el ángulo de incidencia.

En la figura 16 se da una descripción del modelo de Bragg cuando se trata de secuencias de planos del mismo espaciado, pero formados a su vez por átomos de distinto tipo separados por una distancia Δd, esta separación geométrica

origina diferencias de fase dentro de un mismo haz difractado que provocan interferencias y dan lugar a variaciones de intensidad (según la dirección), lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que forman el cristal.

Figura 16. Diagrama de difracción de Bragg.



Fuente: El autor.

Los análisis de difracción de rayos X (XRD), se realizaron en un equipo D8 Bruker AXS con geometría de haces paralelos. Para permitir la difracción de los planos atómicos perpendiculares a la superficie de la muestra se ha utilizado la técnica de Incidencia Rasante para obtener los datos. Se uso fuente de rayos X de Cu kα cuya longitud de onda λ es 1.5406 Å, abertura del colimador primario de 3 mm, abertura del colimador paralelo secundario de 3 mm seguido por un monocromador secundario de grafito con un filtro de níquel. Los datos fueron obtenidos bajo condiciones de ángulo de incidencia rasante de 3°, rango de 2θ de 30° a 80°, incremento de 0.02° y la velocidad de 2 s./paso; con el fin de observar las fases presentes, orientaciones cristalográficas, parámetros de red, microdeformaciones y tamaño del cristalito.

2.2.2.3. MICROSCOPIO DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM). El microscopio de barrido electrónico puede obtener una imagen y analizar especimenes en bloque. El haz de electrones consiste en un flujo colimado de electrones libres dotados de una velocidad elevada, la carga eléctrica de los electrones permite, primero: la aceleración de los mismos mediante campos electrostáticos, lo cual admite una gran estabilidad y

control de los parámetros esenciales. La velocidad de los electrones aumenta linealmente con la tensión de aceleración hasta un límite relativista.

Figura 17. Arquitectura del microscopio electrónico de barrido.

Fuente: Universidad Nacional de Colombia, Laboratorio de Física del Plasma.

Segundo: en determinadas aplicaciones es necesario conseguir un haz de sección muy fina, por lo que la divergencia inherente del haz debe ser corregida.[14] En la figura 17, se puede observar la arquitectura del SEM.

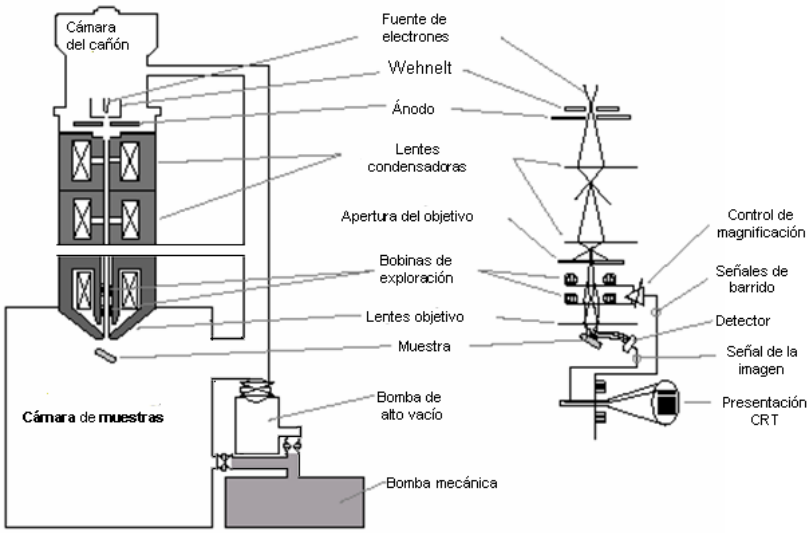
La naturaleza eléctrica de los electrones facilita la modificación de la energía externa del haz, en principio divergente y rectilíneo, mediante campos electromagnéticos, de esta forma es posible concentrar el haz mediante un elemento, denominado lente electromagnética.

Los electrones al chocar (inelástica o elásticamente) contra el material, transfieren parte de su energía cinética a los átomos del mismo, produciendo: Electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X.

Con los electrones secundarios se obtiene imagen de morfología, con los electrones retrodispersados se obtiene una imagen de la diferencia de fases en tonalidad de grises de la muestra y con rayos X característicos sirve para obtener un análisis elemental de la zona analizada, este tipo de análisis se conoce como

Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y para la realización del análisis, es necesario una sonda especial, conocida como sonda Edax que debe estar a temperaturas muy bajas con respecto al ambiente, con el fin de eliminar ruidos y la colección de otras partículas que pueden afectar el resultado de la detección, en este caso se utiliza nitrógeno liquido para enfriar la sonda.[14]. En la figura 18, se observa la disposición de elementos en un SEM.

Figura 18. Ubicación de elementos del microscopio electrónico de barrido SEM.



Fuente: REIMER, L. Scanning electron microscopy, physics of image formation and microanalysis. 2 ed. Springer-Verlag, 1998.

Los análisis de microscopia electrónica de barrido, fueron realizados en un equipo Phillips E-SEM XL 30, el cual posee un filamento de tungsteno con 30 KeV de energía máxima en el cañón y equipado con una sonda EDS marca EDAX estándar, con ventana de Berillium. La resolución máxima del equipo es 120.000 X.

Referencias

[1] G. FARRALL. Arc ignition processes. Vacuum arcs theory and applications. Editor, J.M. Lafferty. Jhon wiley & Sons. Noyes publications (2003).

[2] A. ANDERS, I.G. BROWN, R.A. MACGILL, M.R. DICKINSON. Appl. Phys. N° 31, (1998). p. 54-587.

[3] PFEIFFER VACUUM. User guide.

[4] OMEGA TECHNOLOGY COMPANY, user guide. FWA1400 & FMA1500.

[5] HEWLETT- PACKARD COMPANY. Service guide, HP E3633A and E3634A.

[6] Y.C. ARANGO, Implementación de un fuente de arcos pulsados para al producción de recubrimientos duras de TiN. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia.

[7] D.F. ARIAS, Y.C. ARANGO, A. DEVIA. Applied Surface Science, N° 253 (2006). p. 1683–1690.

[8] R. OSPINA, H.A. CASTILLO, V. BENAVIDES, E. RESTREPO, Y.C. ARANGO, D.F. ARIAS, A. DEVIA. Vacuum. N° 81 (2006). p. 373–377.

[9] A. DEVIA, V. BENAVIDES, E. RESTREPO, D. F. ARIAS, R. OSPINA. Vacuum. N° 81 (2006). p. 378–384.

[10] XPS and AUGER Handbook, VG Scientific.

[11] CH. S. BARRET AND T. B. MASSALSKI. Structure of metals. McGraw-Hill, New York, 1996.

[12] B.D. CULLITY; Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc; London, 1978.

[13] H.P. KLUG, L.E. ALEXANDER. X-Ray Diffraction Procedures; Jhon Wiley & Sons, New York, 1974.

[14] REIMER, L. Scanning electron microscopy, physics of image formation and microanalysis. 2 ed. Springer-Verlag, 1998.

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este capitulo se podrá observar los resultados obtenidos a partir del crecimiento y caracterización de películas de nitruro de titanio aluminio vanadio (TiAlV)N, variando la temperatura del sustrato crecidas en el laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, analizando los datos en función de las posibles aplicaciones de este material en los sectores industriales y comparándolo además, con diferentes materiales que poseen posibles aplicaciones en estos sectores y otros que actualmente se utilizan, tales como: nitruro de titanio TiN y nitruro de titanio aluminio TiAlN.[1, 2]

3.1 PARÁMETROS UTILIZADOS PARA LA REALIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE (TIALV)N

Se crecieron 7 películas de (TiAlV)N, variando la temperatura del sustrato por medio de la técnica PAPVD por arco pulsado; debido a la necesidad de realizar análisis de XPS, se creció una película de (TiAlV)N rotulada como cero (0), sobre sustrato de acero 304, por que el acero H13, que fue utilizado como sustrato principal para la deposición de las películas, posee respuesta magnética, lo que hace complejo el análisis por medio de esta técnica ya que el equipo dispone de lentes magnéticas para colimar el haz de fotoelectrones y su interacción con el sustrato causa una desviación del haz, produciendo una medición errada; haciendo necesario la recalibración del equipo. Los parámetros utilizados para el crecimiento de los recubrimientos de (TiAlV)N se muestran en la tabla 8. El rango de temperaturas del sustrato, fue escogido, a partir del diseño y montaje del sistema de temperatura y la disponibilidad de la fuente, elementos descritos en los numerales 2.1.5 y 2.1.6, con el fin de observar la evolución de la película con respecto al incremento de temperatura y el efecto que pueda tener esta variable en el desempeño del sistema de deposición.

Tabla 8. Parámetros utilizados para el crecimientos de películas de (TiAlV)N, variando la temperatura del sustrato, por medio de la técnica PAPVD.

Número	Temperatura de crecimiento (ºC)	Voltaje (V)	Presión (mbar)	Distancia entre electrodos (mm)	Numero de arcos	Tiempo de arco (s)	Tiempo muerto (s)
0	Ambiente ~ 22	270	7	4	4	1	1
1	Ambiente ~ 22	270	7	4	8	1	1
2	50	270	7	4	8	1	1
3	100	270	7	4	8	1	1
4	150	270	7	4	8	1	1
5	200	270	7	4	8	1	1
6	300	270	7	4	8	1	1

Fuente: El autor.

Como gas de trabajo, se utilizó una mezcla de argón y nitrógeno al 50% cada uno, medido a través del sistema de control de gases descrito en el numeral 2.1.4.

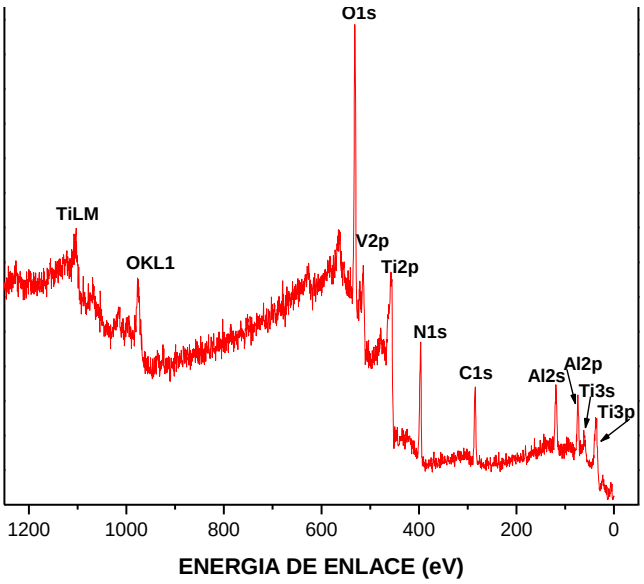
3.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

El espectro amplio del XPS, el cual se muestra en la figura 19, muestra los elementos presentes en la película de (TiAlV)N, crecida sobre un sustrato de acero 304; en él, se pueden observar la presencia de los picos de Ti, Al, V, N, también se puede apreciar que al lado de cada pico aparece el pico de la función de perdida de energía debido a la creación de plasmones de volumen y de superficie (*background* de los picos);[3] además, se observan los picos de oxígeno (O) y de carbono (C), debidos a contaminación de los elementos presentes en la película, posiblemente en el momento de la extracción de la muestra de la cámara de deposición y a la manipulación de la probeta.

A continuación se analizan los espectros angostos para los elementos presentes, en la figura 20, se observa el espectro angosto para el Ti2p, se puede observar la deconvolución de los picos presentes, realizada por medio de una combinación de ajustes Gaussianos (30%) y Lorentzianos (70%), los cuales pertenecen, según las bases de datos, a los compuestos TiN y TiO_2, con energías 456.3[4] y 460.6 eV[5] y 458.5 eV[6] y 464.4 eV[7] respectivamente; es de esperarse la aparición de los picos del dióxido de titanio, que corresponden al primer estado de oxidación del Ti en la película.

En la figura 21 se muestra el espectro angosto para el Al2p en la película, en la que se observan los picos propios al doblete del elemento, los cuales pertenecen al enlace metálico del enlace Al-N con energías 73.8 eV[6] y 74.45 eV[8]. En la figura 22 se presenta el espectro angosto para el V2p, en la que se esquematizan los picos del V_2O_5 con energías 518.8 eV[9] y 523.3 eV[7], correspondientes al doblete del compuesto, que aparece debido a la oxidación; los picos representativos del enlace V-N, con energías 513.35[10] y 514.1eV[6]. En la figura 23, se contemplan los picos para el N1s donde se observan el pico característico del enlace Ti-N, con energía 396,6 eV[11], el pico correspondiente a VN y AlN, con energía 397,25 eV[12, 13] y el pico correspondiente al enlace N-O con energía 398.6 eV.[14]

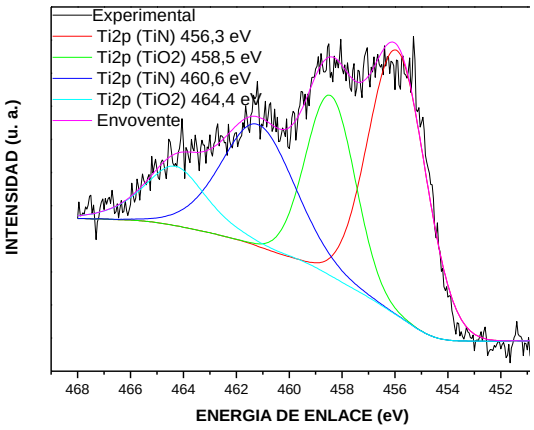
Figura 19. Espectro amplio XPS, para la película de (TiAlV)N crecida sobre sustrato de acero 304.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia, XPS.TiAlVN.

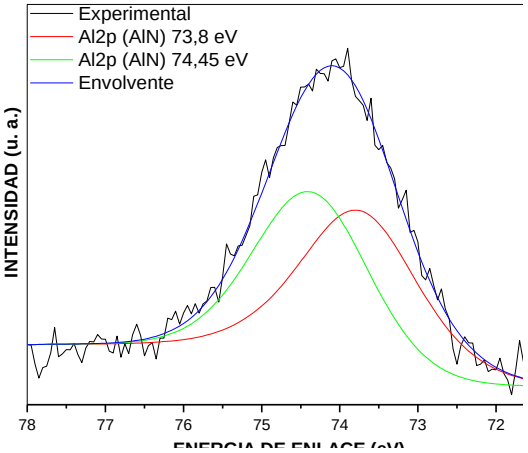
En la figura 24 se muestran los picos concernientes al O1s, elemento que define la oxidación de los elementos de componen la película; en el espectro se puede observar el pico del oxido de vanadio V2O5 con energía 530.7 eV,[15] el pico particular del enlace Ti-O con energía 533.3 eV,[5] el pico representativo del enlace N-O con energía 532.5 eV[16] y el pico correspondiente al compuesto Al_2O_3, el cual no se encuentra en el espectro angosto del Al2p, debido posiblemente a la baja concentración de oxido en la muestra y por esto el equipo no detecta el pico.

Figura 20. Espectro angosto XPS correspondiente al Ti2p.



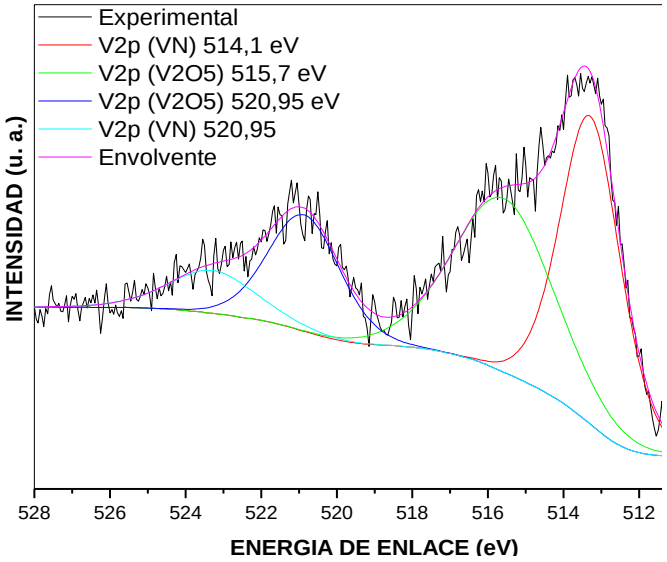
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, XPS.TiAlVN.

Figura 21. Espectro angosto para el Al2p en la película de (TiAlV)N.



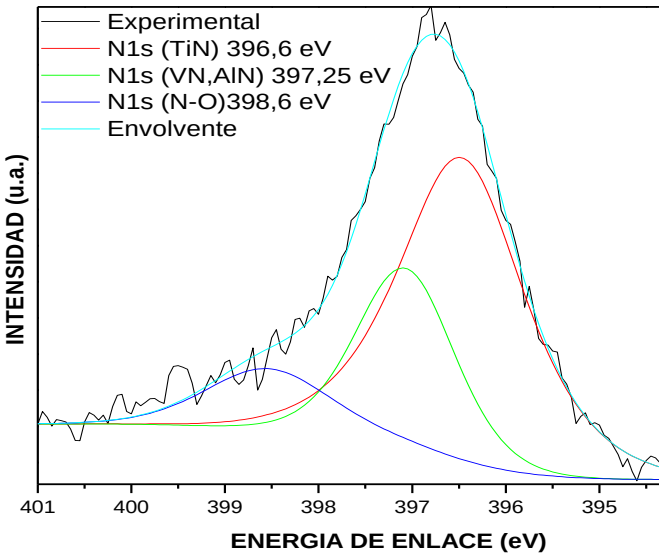
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, XPS.TiAlVN.

Figura 22. Espectro angosto para el V2p en la película de (TiAlV)N.



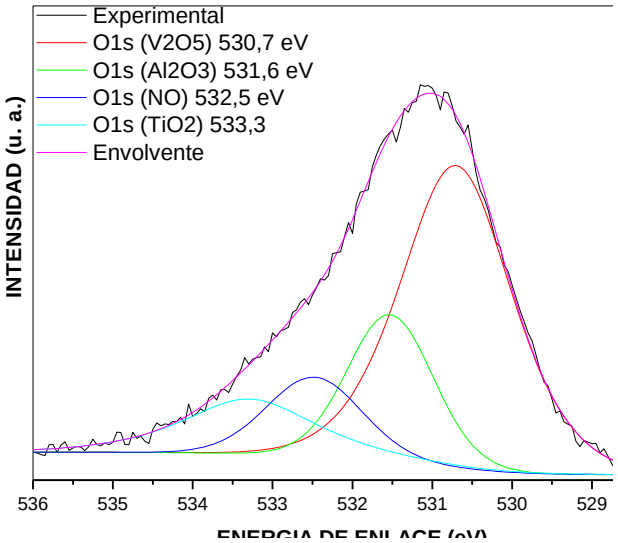
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, XPS.TiAlVN.

Figura 23. Espectro angosto para el N1s en la película de (TiAlV)N.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia, XPS.TiAlVN.

Figura 24. Espectro angosto para el O1s en la película de (TiAlV)N.



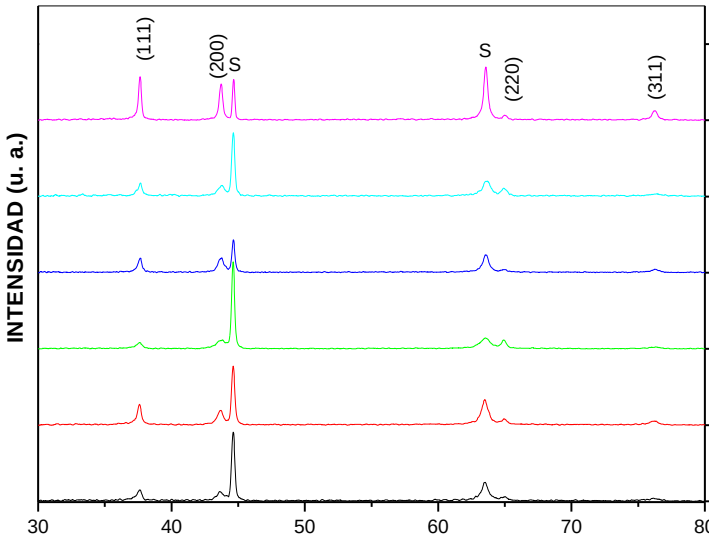
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, XPS.TiAlVN.

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Para determinar la estructura cristalina de las películas se tomaron patrones XRD; en la figura 25 se pueden observar con respecto a la temperatura del sustrato; en ellos se muestran las orientaciones de los planos cristalinos pertenecientes al compuesto, en las direcciones (111), (200), (220) y (311) con ángulos 2θ igual a 37.65º, 44.64º, 64.99º y 76.26º respectivamente, además de los picos correspondientes al sustrato; investigaciones llevadas a cabo por Totik y sus colaboradores sobre sustratos de M2, crecidas por medio de la técnica de magnetrón *sputtering* de campo cercano desbalanceado (CFUBMS), muestran la aparición de estos picos para películas de (TiAlV)N a las que no se les realizó tratamiento térmico después del crecimiento.[17] Kutschej y sus colaboradores, obtuvieron películas de (TiAlV)N por medio de magnetrón sputtering DC desbalanceado (UBMS) en sustratos de M2 y reportan la aparición de estos picos para diferentes porcentajes de vanadio en la película.[18] Polácová y sus colaboradores, por medio de magnetrón *sputtering* DC desbalanceado (DCUBMS), obtienen películas de (TiAlV)N en sustratos de acero CSN 15330, reportando estos picos para diferentes rangos de presión de nitrógeno contra presión total de trabajo.[19] Chiou,[20] recubre sustratos de acero HSS con películas de (TiAlV)N, por medio de Magnetrón *sputtering* reactivo DC (DCRMS), a una temperatura de sustrato de 300°C, reportando la aparición de estos picos característicos para este compuesto.

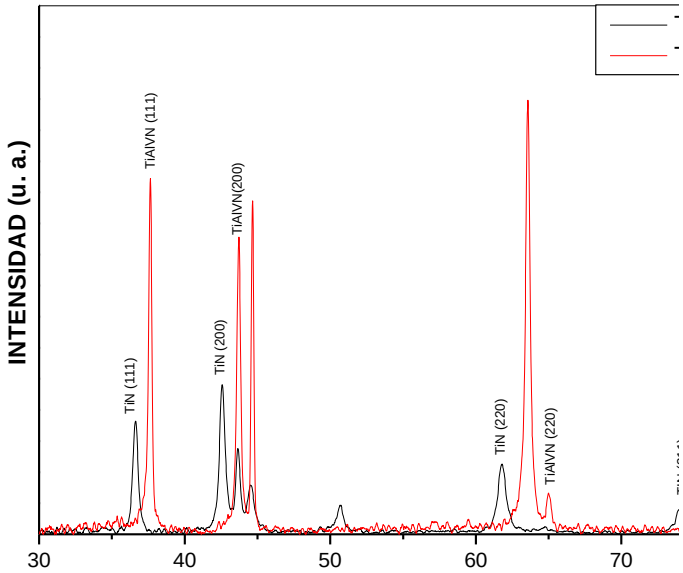
Los recubrimientos de (TiAlV)N, crecieron con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras FCC, en un grupo espacial fm-3m. Los picos en los patrones de difracción, se encuentran a ángulos mayores en 2θ comparados con el patrón reportado para el TiN,[1] como se puede observar en la figura 26, donde se presenta el patrón de difracción de una película de TiN, crecida sobre sustratos de acero 304 por medio de la técnica PAPVD por arco pulsado en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales; superpuesto con el patrón de difracción de la película de (TiAlV)N crecida a 300ºC, en este patrón se puede observar que los picos de difracción se encuentran a menores ángulos en 2θ de difracción que para el (TiAlV)N; se muestran los planos cristalinos en las direcciones (111) a 36.55°, (200) a 42.60°, (220) a 61.80° y (311) a 74.77°. Este aumento se debe a la adición de aluminio y vanadio a la red FCC del TiN, además, de la aparición de los picos (111) y (200), confirman este hecho ya que estos son característicos de las estructuras tipo FCC, [17, 19] Vélez y sus colaboradores, reportan picos en las orientaciones (111), (200) y (220), para películas delgadas de (TiAl)N, crecidas sobre sustratos de anviloy (primordialmente tungsteno comprimido), por la técnica PAPVD por arco pulsado, donde es posible observar, que los picos se encuentran a menores ángulos 2θ, comparados con los patrones XRD del (TiAlV)N, lo que confirma que la adición de vanadio en la red, hace que los picos de difracción se trasladen a mayores ángulos de difracción.[2] Al no encontrarse picos correspondientes a otras fases de Al y V, revela que estos elementos forman una solución sólida con el Ti.

Figura 25. Patrones de difracción para las películas de (TiAlV)N, con respecto a la temperatura del sustrato.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia, XRD. TiAlVN.

Figura 26. Patrón de difracción de una película de TiN, crecida por PAPVD por arco pulsado, superpuesto a un patrón de difracción de un película de (TiAlV)N.



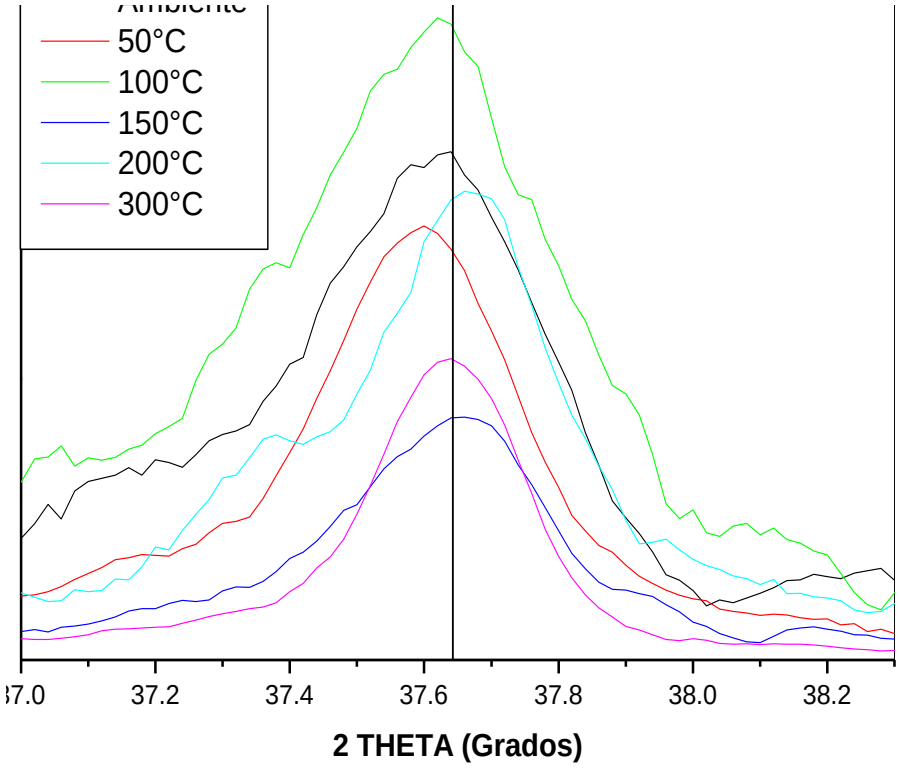
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, XRD. TiAlVN.

El estrés residual de las películas se puede observar a partir del corrimiento de los picos de difracción en los patrones XRD, haciendo que se trasladen a ángulos de difracción mayores o menores, según la naturaleza del stress, sea compresivo o tensivo.[21] En la figura 27, se muestran los corrimientos de los picos (111) con respecto a la temperatura del sustrato, para observar más fácilmente estos picos, se han multiplicado sus intensidades por la relación con el pico más grande del patrón de difracción; como no existe un patrón de referencia que no posea estrés, se analizan los datos con respecto al patrón obtenido a tempera ambiente, dejando claro, que es probable que este patrón ya este estresado y que no es posible, de esta manera, analizar que película posea el menos estrés de todo el conjunto. Se observa un corrimiento significativo del pico (111) para las películas crecidas a temperaturas 50ºC y 200ºC, con respecto al patrón obtenido a temperatura ambiente, se observa que la película crecida a 50°C se encuentra estresada de forma tensil con respecto a la película crecida a temperatura ambiente, mientras que la película crecida a una temperatura de 200°C posee un estrés de tipo compresivo con respecto a la película crecida a temperatura ambiente. La aparición de estrés compresivo, se asocia a las técnicas de deposición de alta energía, ya que las especies activadas penetran la superficie del sustrato o la película en formación, creando un aumento en la densidad local en el punto de inserción.[22] En investigaciones realizadas por L. Hultman,[23] sobre la estabilidad térmica de películas delgadas, se ha encontrado que los fenómenos

de estrés, pueden ser confundidos con cambios en la estequiometría de los compuestos presentes en nitruros del tipo (TiCr)N y (TiAl)N; es posible que el desplazamiento de los picos de difracción para el (TiAlV)N sigan la misma tendencia mostrada por estos compuestos y debido a que no se cuenta con un patrón de difracción de (TiAlV)N libre de estrés, no es posible discutir tal fenómeno. La aparición de este tipo de dependencias, motiva el estudio de estabilidad de la estructura del (TiAlV)N.

En las películas crecidas a 100°C, 150ºC, y 300ºC, no presentan corrimientos significativos, es posible que a estas temperaturas, las especies producidas en la descarga se implanten en la superficie de la película con la suficiente energía para que no se produzca este fenómeno, que es característico de las películas realizadas por pulverización catódica.[24, 25]

Figura 27. Corrimiento del pico (111) con respecto a la temperatura del sustrato.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia, XRD. TiAlVN.

3.3.1 PARÁMETROS DE RED. La tabla 9 muestra la evolución del parámetro de red con respecto a la temperatura del sustrato; los cuales fueron obtenidos por medio del método Rietveld.[26] Estos valores, se encuentran en el rango reportado por la literatura,[20] los cambios en el parámetro de red, se deben a la concentración y el tipo de sustituyentes en la red del TiN, cuyo parámetro de red reportado es de 4.244 Á[1, 20] el cual es mayor que los parámetros obtenidos para el (TiAlV)N, ya que los radios atómicos del Al y el V son menores que el radio atómico del Ti. El mismo fenómeno, es observado por S.Y. Chiou.[20] No se observa una tendencia del parámetro de red con respecto a la temperatura.

Tabla 9. Evolución del parámetro de red con respecto a la temperatura del sustrato para los recubrimientos de (TiAlV)N.

Numero	Temperatura del sustrato (°C)	Parámetro de red (Á)
1	Ambiente	4.144 ± 0.03600
2	50	4.142 ± 0.00130
3	100	4.142 ± 0.00096
4	150	4.134 ± 0.01000
5	200	4.137 ± 0.00091
6	300	4.139 ± 0.00106

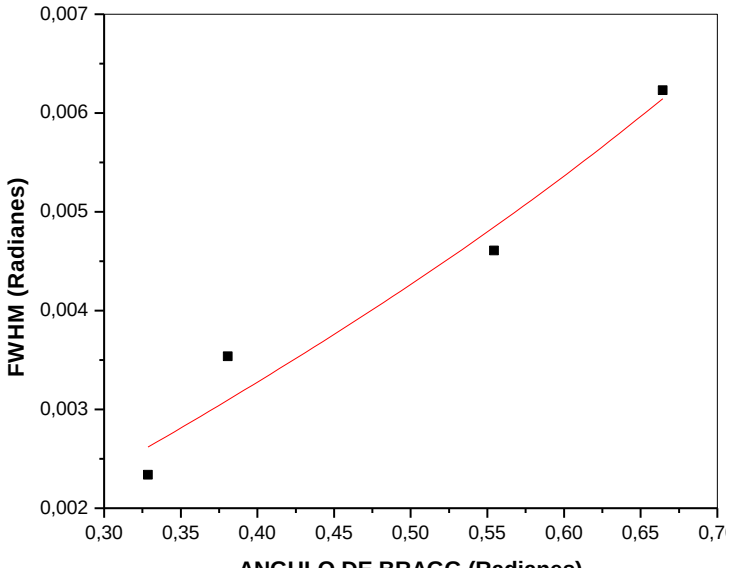
Fuente: xxxxxxxxxxxxxxxxxx

3.3.2 TAMAÑO DEL CRISTALITO Y MICRODEFORMACIONES. Para calcular el tamaño de cristalito y las microdeformaciones, es necesario utilizar la ecuación de Scherrer para materiales policristalinos; en la ecuación 3.1 se tiene en cuenta el ensanchamiento de los picos en el patrón de difracción por medio de FWHM (*Full Width Half Maximum*), que es la medida media del pico de difracción en el punto máximo, calculada por el software del equipo; las microdeformaciones de los planos cristalinos y el ensanchamiento instrumental típico del equipo utilizado para obtener los patrones de difracción.[27] Así, la ecuación de Scherrer:

$$\beta^2 = \left(\frac{0{,}9\lambda}{D\cos\theta}\right)^2 + \left(4\xi\tan\theta\right) + \beta_0 \qquad (3.1)$$

Donde: θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados (0.15406 nm), ξ son las microdeformaciones adimensionales, D es el tamaño del cristalito y β_0 es el ensanchamiento instrumental del equipo (0,03514º). Los valores del tamaño del cristalito obtenidos por este método, corresponden a una media normal en la superficie, debido a esto se utiliza una constante de Scherrer de 0,9.[28] En la figura 28 se observa la evolución del FWHM con respecto al ángulo de Bragg, de la película de (TiAlV)N crecida a 300ºC, que según la ecuación 3.1, debe aproximarse a un polinomio cuadrático para obtener los valores de tamaño de cristalito y microdeformaciones.

Figura 28. Evolución del FWHM para una película de (TiAlV)N crecida a 300ºC.



Fuente: El autor.

En las tablas 10 y 11, se muestran los valores del tamaño del cristalito y los valores de las microdeformaciones con respecto a la temperatura del sustrato respectivamente. No se observa una tendencia en el tamaño de cristalito con respecto a la temperatura del sustrato en la tabla 10, sin embargo se observa un punto anómalo para la película crecida a 300ºC, es necesario observar con más detalle el comportamiento del tamaño del cristalito en el rango de temperaturas de 200ºC a 300ºC para determinar como se comporta este valor en ese rango. Como esta es una medida normal a la superficie, se espera que la película crecida a 300ºC posea el mayor espesor, de igual manera, posee la mejor densidad cristalográfica ya que el índice In/Is, donde In es la intensidad del pico de la película

e Is la intensidad del pico del sustrato, es mayor que el índice de las demás películas, en esta tabla también se observa el error sobre los valores tomados.

En la tabla 11 se observa el cambio en las microdeformaciones con respecto a la temperatura del sustrato con sus respectivos valores del error, para la película crecida a 200°C, se encontró un alto valor con respecto a los demás, esto puede estar asociado a las observaciones realizadas a partir de la figura 27, donde se observa que esta película posee el estrés mas grande del conjunto.

Tabla 10. Tamaño del cristalito en función de la temperatura del sustrato.

Temperatura (ºc)	**Tamaño de cristalito (nm)**
22	19,60 ± 0.524
50	31,00 ± 1.386
100	14,61 ± 1.386
150	31,00 ± 0.980
200	21,92 ± 0.800
300	159,04 ± 0.278

Fuente: El autor.

Tabla 11. Cambio en las microdeformaciones con respecto a la temperatura del sustrato.

Temperatura (ºc)	**Microdeformaciones x 10^{-3} (adimensional)**
22	6,9 ± 38 x10-5
50	3,16 ± 6 x10-5
100	3,5 ± 30 x10-5
150	2,62 ± 7 x10-5
200	6,07 ± 15 x10-5
300	1,93 ± 1 x10-5

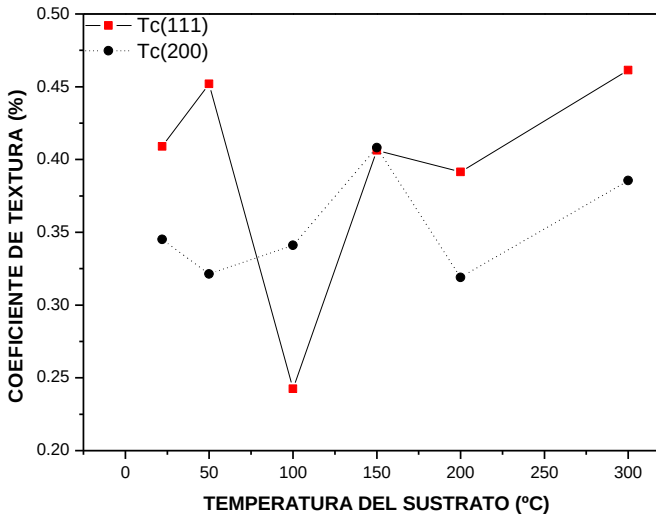
Fuente: El autor.

3.3.3 COEFICIENTE DE TEXTURA CRISTALOGRÁFICA. El grado de orientación de las películas de (TiAlV)N en la dirección (hkl), se representa a través del coeficiente de textura cristalográfica, el cual se define por medio de las intensidad de los picos en el patrón de difracción así:

$$T_c = \frac{I(hkl)}{\sum_{i=1}^{n} I_i(hkl)} \qquad (3.2)$$

Donde I(hkl), es la intensidad del respectivo plano de difracción, y el término en el denominador corresponde a la suma de las intensidades de los n picos presentes en el patrón de difracción sin tener en cuenta los picos pertenecientes al sustrato.[27] En la figura 29, se presentan los coeficientes de textura cristalográfica en las direcciones (111) y (200) correspondientes a las películas de (TiAlV)N, con respecto a la temperatura del sustrato. Se observa una clara orientación en la dirección (111) para las películas crecidas a temperatura ambiente, 50ºC, 200ºC y 300ºC, esta última presentando el mayor coeficiente de textura para la dirección (111), contrario a esto, las películas crecidas a temperaturas de 100ºC y 150ºC presentan una orientación cristalográfica en la dirección (200).

Figura 29. Coeficiente de textura cristalográfica en las direcciones (111) y (200) para las películas de (TiAlV)N en función de la temperatura del sustrato.



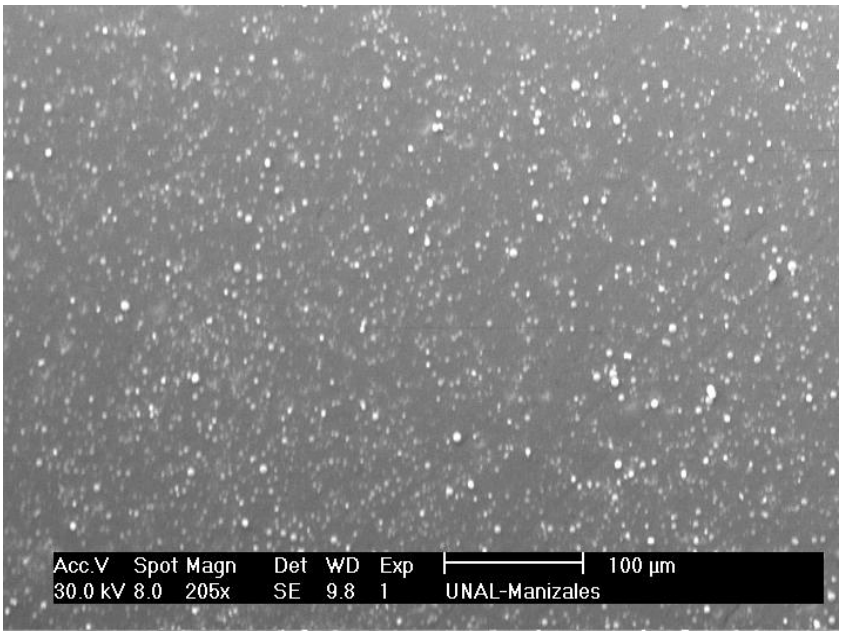
Fuente: El autor.

Por medio de la teoría de deformaciones plásticas básica, se conoce que las direcciones (111) son los principales sistemas de deslizamiento de los cristales del tipo FCC[26] y teniendo en cuenta que si el plano (111) es paralelo a la superficie, en un cristal FCC, la dureza debe ser máxima,[27] las películas con orientación preferencial en el plano (111) deberían ser mas duras que las películas con orientación preferencial (200). Este fenómeno fue analizado por Iordanova y sus colaboradores,[27] en películas de TiN por medio de CFUBMS, observando una fuerte dependencia de las orientaciones cristalográficas en los parámetros de deposición de las películas, tales como presión y temperatura del sustrato y a la densidad de las películas.

3.4 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO SEM

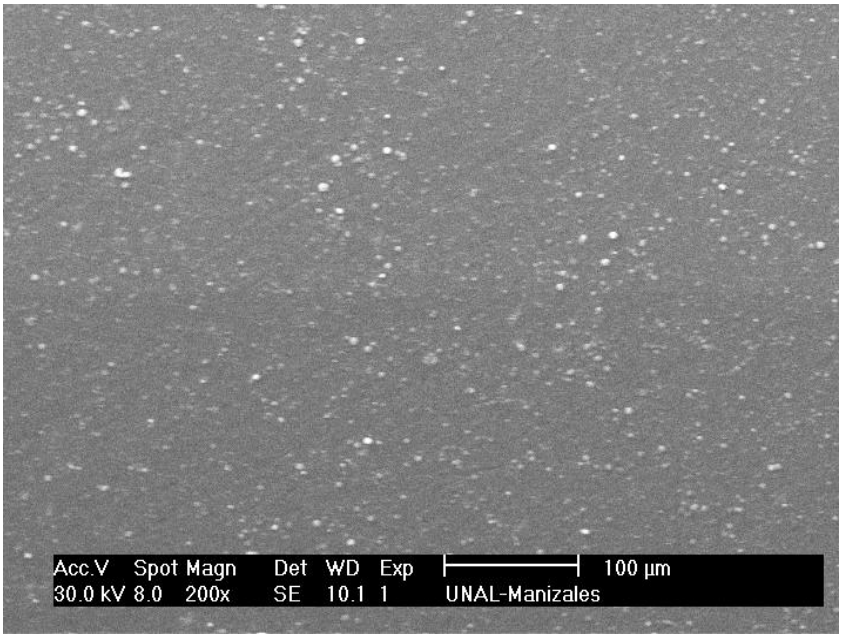
En las figuras 30; 31; 32; 33; 34 y 35 se observan las micrografías de barrido electrónico, para las películas de (TiAlV)N, en las cuales se observa la homogeneidad de los recubrimientos, con la aparición aleatoria de microgotas en la superficie del material; debido a la naturaleza explosiva de la formación del plasma, como fue expuesto en el numeral 1.5.2.2 (descargas por Arco),[29] los procesos de arco catódico generan partículas llamadas "*doplets*", que se encuentran en el rango de las micras o incluso por debajo de este;[30] para algunas aplicaciones como las decorativas estas micropartículas no generan ningún riesgo, pero para las aplicaciones de alto desempeño, deben ser removidas del recubrimiento. Estos *doplets*, se tratan como un efecto secundario de la creación del plasma y son atribuidas a que el material que se encuentra entre el plasma denso y el cátodo, que posee una temperatura mucho más baja que el plasma, se encuentra en la fase líquida y esta sujeto a la presión del plasma –modelo sobre los *spots* catódicos propuesto por Jüttner[31]- lo que lo eyecta hacia el ánodo en forma de microgotas.[32] El filtrado del plasma por medio de la utilización de campos magnéticos, es el método más común para deshacerse de dichas partículas, entre ellos se encuentran el filtro magnético lineal, filtro magnético lineal combinado con un cátodo anular, filtro de ducto de 90º clásico y rectangular, filtro en forma de rodilla, filtro de segmentos, filtro autosostenido de 90º, en forma de "S" entre otros.[33, 34]

Figura 30. Micrografía SEM, película de (TiAlV)N, crecida a temperatura ambiente.



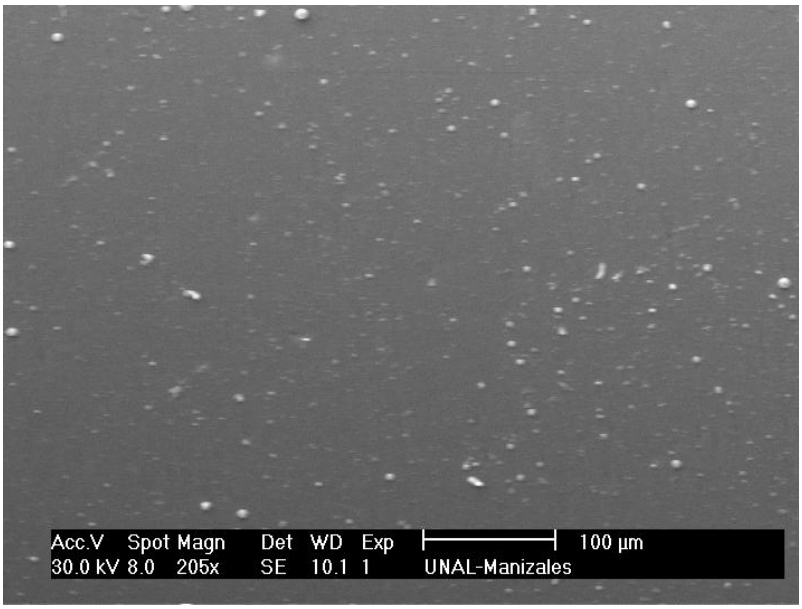
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, SEM.TiAlVN

Figura 31. Micrografía SEM, película de (TiAlV)N, crecida a una temperatura de 50ºC.



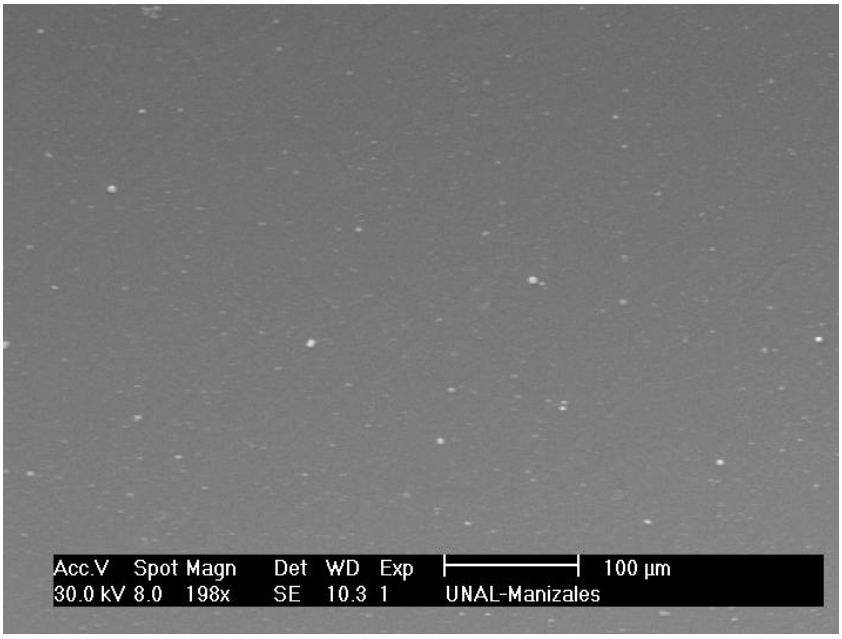
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, SEM.TiAlVN

Figura 32. Micrografía SEM, película de (TiAlV)N, crecida a una temperatura de 100ºC.



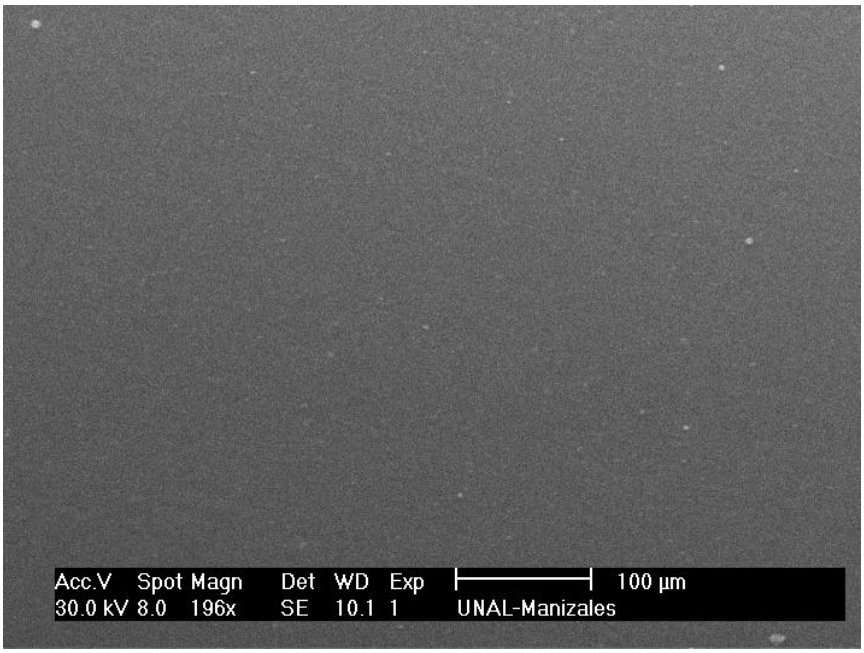
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, SEM.TiAlVN

Figura 33. Micrografía SEM, película de (TiAlV)N, crecida a una temperatura de 150ºC.



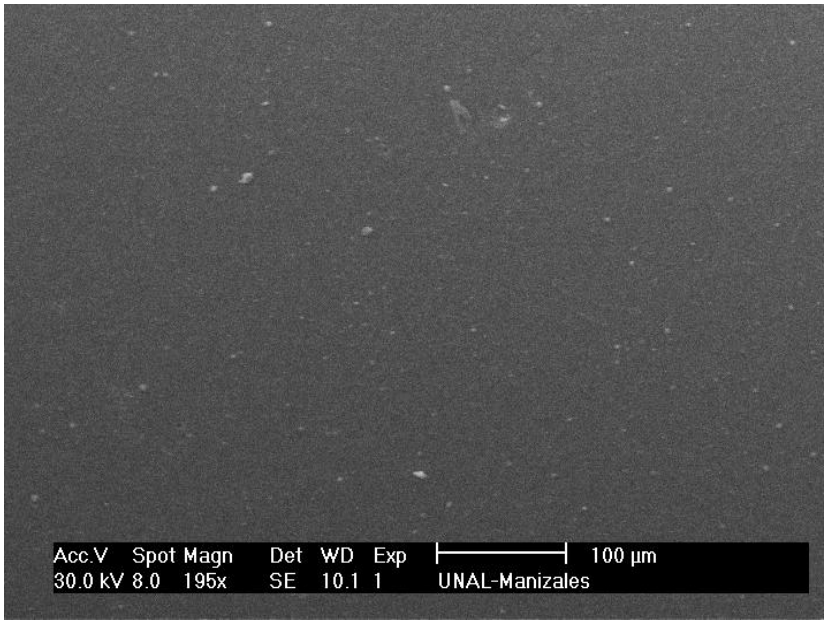
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, SEM.TiAlVN

Figura 34. Micrografía SEM, película de (TiAlV)N, crecida a una temperatura de 200ºC.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia, SEM.TiAlVN

Figura 35. Micrografía SEM, película de (TiAlV)N, crecida a una temperatura de 300ºC.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia, SEM.TiAlVN

Es posible observar, que en las áreas barridas por el microscopio, a medida que aumenta la temperatura del sustrato, disminuye el número de microgotas por unidad de área, presentándose una mayor densidad de microgotas en la película crecida a temperatura ambiente, mientras que las películas crecidas a 200ºC y 300ºC, muestran una superficie mas lisa y homogénea, estas películas también presentan la mayor densidad cristalográfica, como se discute en este capítulo en el numeral 3.3.2. El aumento en la temperatura del sustrato favorece la desorción de impurezas, favorece la coalescencia de los centros de nucleación y promueve la difusión superficial de las especies activadas a sus posiciones de equilibrio.[35] No se observan otros cambios aparentes en la superficie de las películas con respecto a la temperatura del sustrato.

3.4.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS). Por medio de la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), se obtuvieron espectros de composición elemental y mapeos químicos de una región de las películas. En las tablas 12 y 13 se observa la variación del porcentaje en peso (%Wt) y el porcentaje atómico (%Wt) de los elementos en los recubrimientos; en todas las películas se pueden observar los elementos correspondientes al sustrato: carbono (C), hierro (Fe), cromo (Cr) con algunas excepciones debidas al limite de detección del equipo; además, se observa en todas las películas un porcentaje de oxigeno, menor al 10,19 Wt%, lo que indica que la película sufrió oxidación durante el proceso de enfriamiento de la probeta, además del proceso de oxidación inevitable, causado por la exposición al ambiente.

En el análisis químico elemental también se observa la aparición de los elementos presentes en la película, titanio (Ti), aluminio (Al), vanadio (V) y nitrógeno (N); la temperatura del sustrato, aparentemente no altera de manera evidente la concentración de elementos en la película, se observa una pequeña variación en porcentaje en peso (Wt%) y el porcentaje atómico (At%) de los elementos presentes; estadísticamente, es posible realizar un análisis más especifico de los elementos presentes, teniendo en cuenta el promedio y la desviación estándar del porcentaje en peso de cada uno de los elementos: El promedio ($\bar{x}$) de una cantidad finita de magnitudes, es igual a la suma de estas cantidades dividida por el número de magnitudes, así:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} a_i}{n} = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + ... + a_n}{n} \qquad (3.3)$$

La ecuación 3.3, representa la forma de resumir la información de una distribución de datos.

Tabla 12. Porcentaje en peso de los elementos presentes en las películas de (TiAlV)N variando la temperatura del sustrato. ND= No Detectado.

Elemento	**Porcentaje en peso (Wt%)**					
	Temperatura (ºC)					
	Ambiente	**50**	**100**	**150**	**200**	**300**
Carbono C K	06.61	07.29	06.68	ND	ND	ND
Nitrógeno N K	31.18	36.04	28.31	29.07	28.50	32.04
Oxigeno O K	6.75	8.96	10.19	10.07	9.33	8.03
Aluminio Al K	20.89	18.62	18.82	24.9	23.82	24.53
Titanio Ti K	15.95	16.05	13.51	20.75	19.96	23.26
Vanadio V K	8.16	8.11	7.07	10.67	10.12	11.41
Hierro Fe K	10.46	4.94	15.42	4.25	7.94	0.72
Cromo Cr K	ND	ND	ND	0.29	0.35	ND

Fuente: Universidad Nacional de Colombia, EDS.TiAlVN.

Tabla 13. Porcentaje atómico de los elementos presentes en las películas de (TiAlV)N variando la temperatura del sustrato. ND= No Detectado

Elemento	**Porcentaje atómico (At%)**					
	Temperatura (ºC)					
	Ambiente	**50**	**100**	**150**	**200**	**300**
Carbono C K	11.83	12.11	12.07	ND	ND	ND
Nitrógeno N K	47.84	51.33	43.85	47.69	47.71	51.74
Oxigeno O K	9.07	11.17	13.82	14.46	13.67	11.35
Aluminio Al K	16.64	13.77	15.13	21.20	20.70	20.56
Titanio Ti K	7.15	6.69	6.12	9.95	9.77	10.99
Vanadio V K	3.44	3.17	3.01	4.81	4.66	5.07
Hierro Fe K	4.03	1.76	5.99	1.75	3.33	0.29
Cromo Cr K	ND	ND	ND	0.13	0.16	ND

Fuente: Universidad Nacional de Colombia, EDS.TiAlVN.

La desviación estándar (σ) es una medida de cuanto se apartan los datos de su valor promedio, por tanto es una medida de dispersión; una desviación estándar grande, significa que los datos están alejados del valor promedio, mientras que una desviación estándar pequeña, indica que los datos están agrupados cerca del valor promedio y se obtiene a partir de la ecuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n}} \qquad (3.4)$$

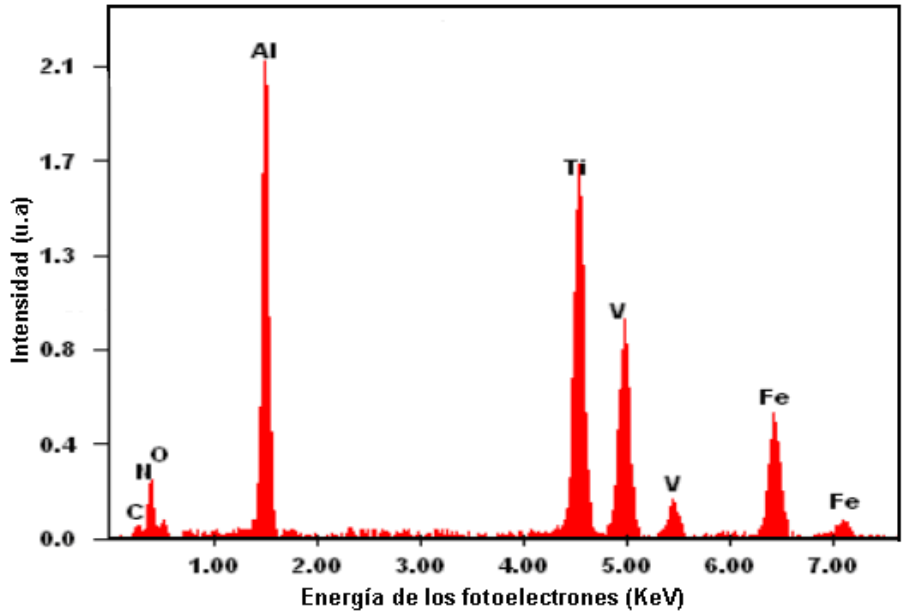
De esta manera analizamos los datos para cada elemento:

Tabla 14. Porcentaje promedio y desviación estándar de los elementos presentes en la película de (TiAlV)N.

Elemento	Porcentaje promedio en peso (Wt%)	Desviación estándar en porcentaje en peso (Wt%)
Titanio	18.24	3.33
Aluminio	18.79	4.08
Vanadio	9.256	1.56
Nitrógeno	30.85	2.69

Fuente: El autor.

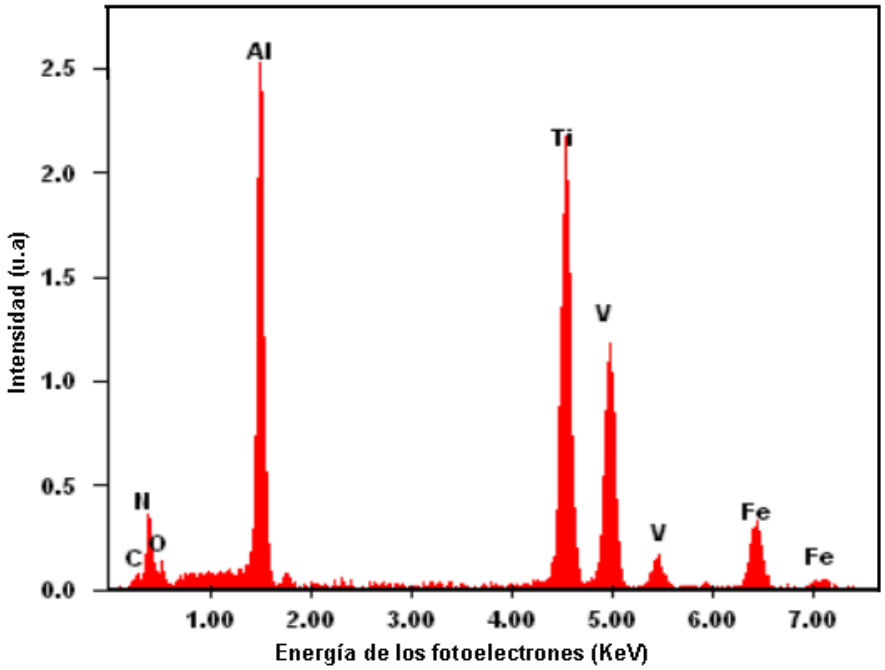
Figura 36. Espectro EDS para la película de (TiAlV)N crecida a temperatura ambiente.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia, EDS.TiAlVN.

Como se puede observar en la tabla 14, la desviación estándar de los elementos presentes es menor al 5 % en todos los casos, lo que indica que las películas poseen un porcentaje de elementos comparables en el rango de temperaturas en las que se realizaron los recubrimientos, presentándose un cambio mayor en porcentajes para el aluminio y una variación mínima para el vanadio.

Figura 37. Espectro EDS para la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura de 50 ºC.

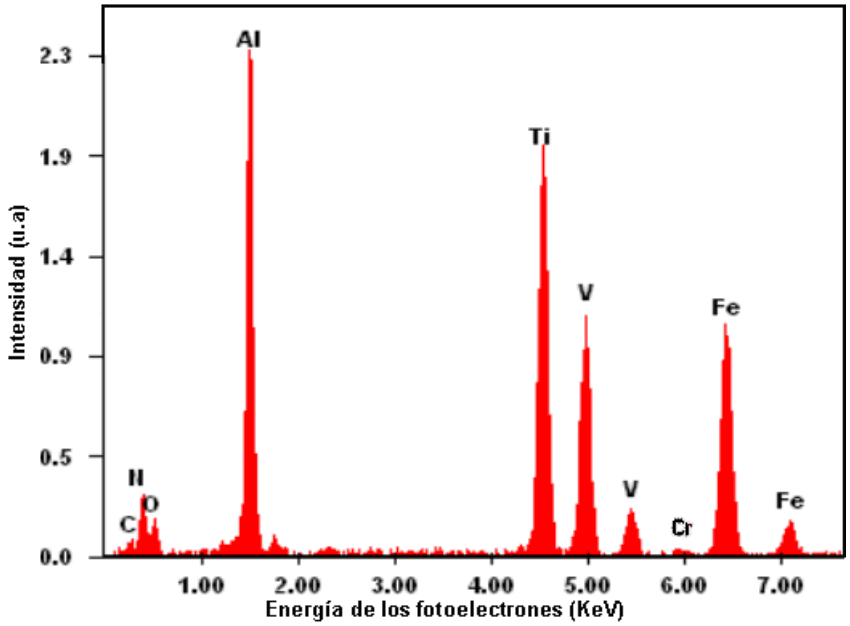


Fuente: Universidad Nacional de Colombia, EDS.TiAlVN.

Las figuras 36, 37, 38, 39, 40 y 41, muestran los espectros de energía de rayos X emitidos cuando un haz de electrones de 30 KeV incide sobre las películas crecidas sobre acero H13, en estos espectros, se identifican los picos de aluminio, nitrógeno, titanio, vanadio; además de los elementos pertenecientes al sustrato, carbono, hierro y cromo, este último elemento, no se observa en todos los espectros debido al espesor de las películas.

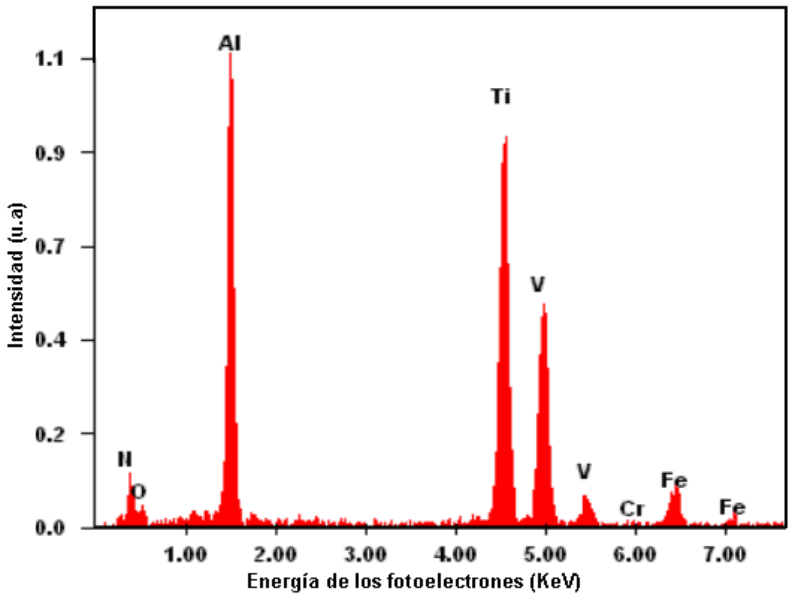
No se observa un cambio significativo en la intensidad de los picos de los elementos presentes, conforme aumenta la temperatura del sustrato. Las energías donde se encuentran los picos característicos de cada elemento, concuerdan con los picos característicos del sistema (TiAlV)N, para un análisis cualitativo; según lo reportado por S. Y. Chiou[20] Y Y. Totik y sus colaboradores.[17]

Figura 38. Espectro EDS para la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura de 100 ºC.



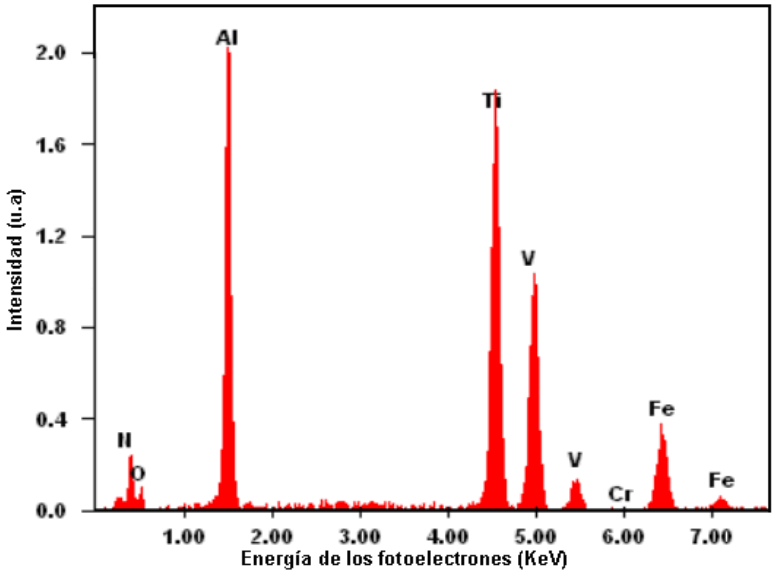
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, EDS.TiAlVN.

Figura 39. Espectro EDS para la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura de 150 ºC



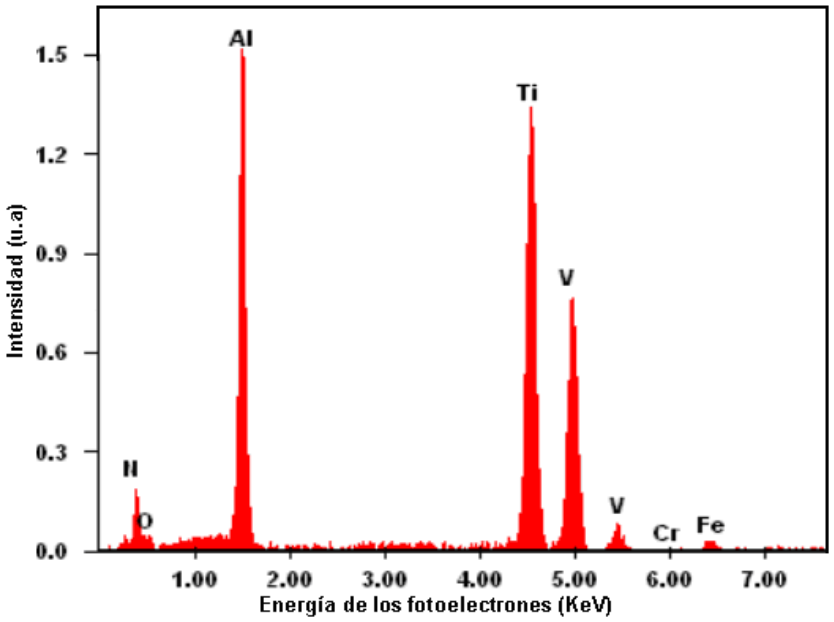
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, EDS.TiAlVN.

Figura 40. Espectro EDS para la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura de 200 ºC.



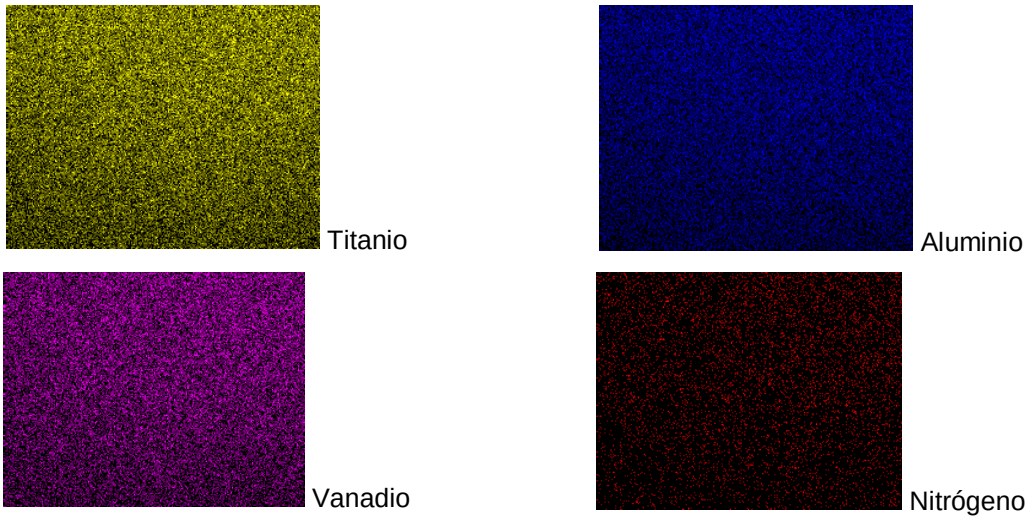
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, EDS.TiAlVN.

Figura 41. Espectro EDS para la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura de 300 ºC.



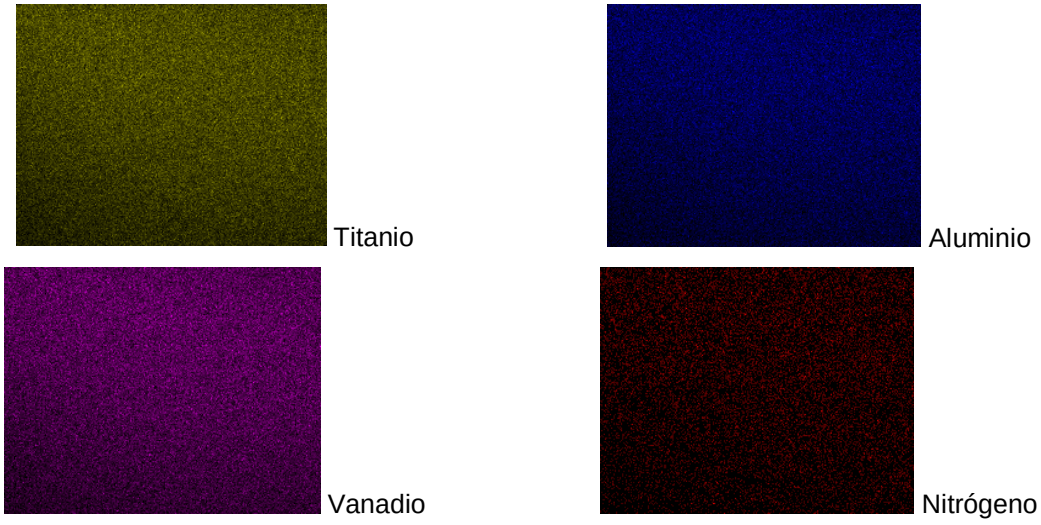
Fuente: Universidad Nacional de Colombia, EDS.TiAlVN.

Figura 42. Mapeo químico de la película de (TiAlV)N crecida a temperatura ambiente, donde se observan los diferentes elementos presentes en la película, el Titanio en amarillo, aluminio en azul, vanadio en violeta y nitrógeno en rojo.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia, EDS.TiAlVN.

Figura 43. Mapeo químico de la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura de 200 ºC, donde se observan los diferentes elementos presentes en la película, el Titanio en amarillo, aluminio en azul, vanadio en violeta y nitrógeno en rojo.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia, EDS.TiAlVN.

En la figura 42 se observa el mapeo químico de la película de (TiAlV)N crecida a temperatura ambiente, donde se observa una distribución continua de elementos en toda la superficie barrida por el microscopio, no se observan concentraciones anómalas de elementos, lo que indica la formación exitosa del recubrimiento en esta área y la no existencia de otras fases concentradas en la superficie. El mismo fenómeno se puede observar en la figura 43, donde se muestra el mapeo químico de la película de (TiAlV)N crecida a una temperatura del sustrato de 200ºC, la distribución de los elementos es continua en el área de barrido del microscopio y tampoco se observan concentraciones anómalas de elementos. De igual manera, se observa la misma distribución en las películas crecidas a 50ºC, 100ºC, 150ºC y 300ºC.

3.5 SIMULACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTRÓNICO DE MOLÉCULAS DE (TIALV)N POR MÉTODOS COMPUTACIONALES

Los métodos computacionales son una herramienta útil para observar el comportamiento de los materiales ante diferentes variables de estado, teniendo en cuenta que realizar cálculos sobre la estructura electrónica de los elementos químicos y de los compuestos formados por ellos, puede ser un problema complejo, especialmente al utilizar métodos tradicionales como teoría de perturbaciones y principio variacional,[36] debido a las energías de interacción entre electrones. Para solucionar este problema, se han desarrollado teorías que presentan excelentes aproximaciones a los resultados esperados, los cuales permiten un excelente balance entre exactitud y costo computacional y presentan interfases gráficas donde se pueden determinar los resultados de una manera práctica.

La Teoría de Densidad Funcional (DFT) es un método perteneciente a la Mecánica Cuántica, el cual se utiliza en Física para investigar la estructura electrónica en sistemas compuestos por muchos átomos, cuyo principal objetivo es reemplazar las funciones de onda de un sistema escogido con N electrones $\Psi(r_1, r_2, \ldots, r_N)$ por la densidad electrónica $n(r_i)$, como su cantidad básica; reduciendo en tamaño y complejidad el problema, ya que mientras que la función de onda depende de 3N dimensiones (sin tomar en cuenta la evolución en el tiempo), la densidad electrónica es función de 3 variables, además de ser una cantidad mas simple desde el punto de vista conceptual y practico.[37, 38]

De esta manera, partiendo de datos experimentales obtenidos en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y de observaciones realizadas por diferentes grupos de investigación, se realizaron simulaciones utilizando DFT para celdas de (TiAlV)N.

Investigaciones realizadas por Kutschej, muestran que el compuesto (TiAlV)N puede variar su estructura cristalina, dependiendo de la concentración de Ti y Al en las películas; para porcentajes de Al menores de 25% en la red, es mas probable que el compuesto cristalice en una red FCC, en la matriz cristalina del TiN;[18] mientras que para porcentajes superiores al 25% de Al en la red, mostraría una combinación de fases FCC y HCP, esta ultima en la red cristalina típica del AlN.[39]

Se realizaron tres simulaciones, para observar el comportamiento de una celda de (TiAlV)N, variando la concentración de átomos de Al y Ti, con respecto a su estructura cristalina. Los parámetros iniciales de la simulación, fueron obtenidos experimentalmente por medio de XRD, utilizando los parámetros de red y la estructura cristalina, mostrada en detalle en el numeral 3.3.1 y en la tabla 9.

En la primera simulación, se observa una celda de (TiAlV)N, con estructura cristalina FCC, con un porcentaje de átomos de Al superior al 25% de los átomos totales de la red (figura 44), en la segunda simulación, se observa una celda de (TiAlV)N, con estructura cristalina FCC, con un porcentaje de átomos de Al inferior al 25% de los átomos totales dentro de la red (figura 45) y en la tercera simulación, se observa una molécula de (TiAlV)N, con estructura cristalina tipo HCP, con un porcentaje superior al 25% de átomos de Al con respecto a la red cristalina (figura 46). Por medio de la simulación se obtuvo la distribución de cargas, orbitales moleculares, la densidad total de electrones y el potencial electroestático para las tres simulaciones.

Para las simulaciones se utilizo un equipo Dell Server Poweredge 1850 procesador Intel Xeon 3.6 Ghz y se desarrollaron por medio del software Gaussian 98.[40] El tiempo de compilación fue de 55 minutos y 29 segundos, para la primera simulación; para la segunda simulación el tiempo de compilación fue de 10 horas, 44 minutos y 27 segundos y para la tercera simulación fue de 5 horas, 28 minutos y 58 segundos. El método utilizado por el sistema fue Unrestricted Hartrre-Fock (UHF) por medio del cálculo de energía punto a punto, con una base de datos 6-31G.[40]

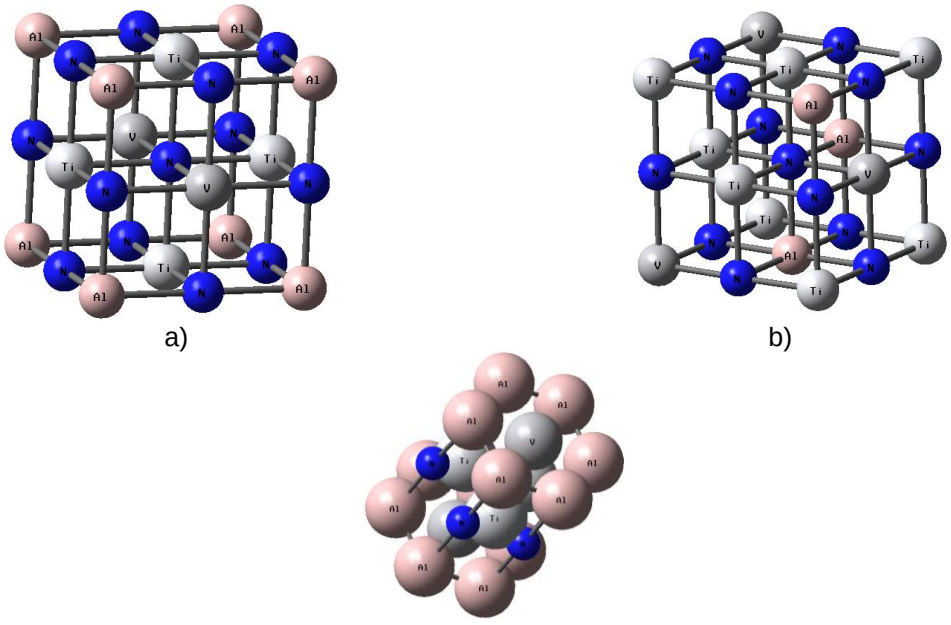
En la figura 44 literales a, b y c, se muestran las celdas de (TiAlV)N; en la primera simulación (figura 46, literal a) el porcentaje de aluminio en la celda es de 29.62 %, en la segunda simulación (Figura 46, literal b) el porcentaje de aluminio es de 11.11%, para la simulación 3 el porcentaje de aluminio es de 52.17% (Figura 3,28 c).

En la figura 3,27 a) se muestra la distribución de carga para simulación 1, el valor de las cargas se ordena con relación a la electronegatividad de los elementos, siendo el nitrógeno el elemento mas electronegativo con un valor de 3.0,[41] por

esto, sus valores de carga están en el rango negativo de la escala, con un valor máximo de -0.721 Hartrees, (1 Hartree ≈ 4.3598x10-18 J).

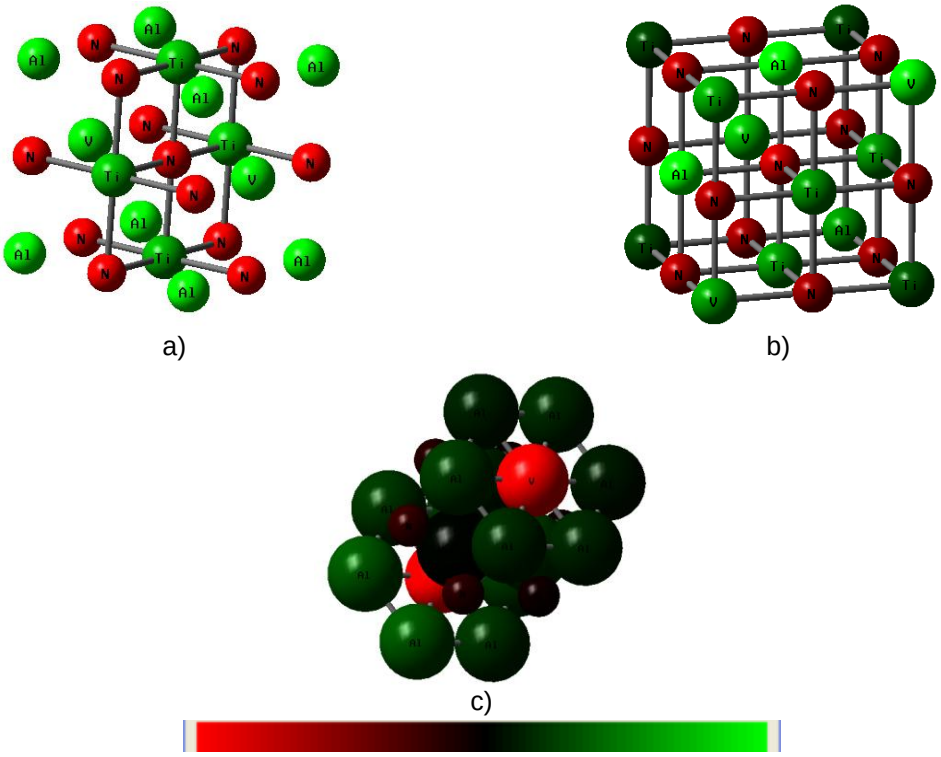
Es posible observar en la simulación, que los enlaces entre aluminio y el vanadio con el nitrógeno desaparecen, esto puede ser explicado por el hecho de que al poseer la celda un porcentaje mayor del 25% de átomos de aluminio, por tanto es más probable que el compuesto cristalice en una estructura hexagonal compacta HCP, en la red del AlN,[42] en concordancia con lo expuesto anteriormente, los enlaces titanio-nitrógeno, permanecen invariantes al terminar la simulación, lo cual confirma la inestabilidad del compuesto para cristalizar en una estructura FCC. Los átomos de aluminio se encuentran mas susceptibles de ser atacados por un nucleófilo, con preferencia a la carga positiva. Los átomos de titanio, también presentan distribución de carga positiva, pero este efecto es menor debido al enlace con el nitrógeno que actúa como electrófilo[43] y al extender la red, el efecto será neutralizado por la acción de los átomos vecinos. Se observa el mismo fenómeno en los átomos de vanadio presentes.

Figura 44. Celdas de (TiAlV)N simuladas. Los radios atómicos se encuentran en una escala del 50% del radio real, con el fin de observar mejor los resultados obtenidos. a) simulación 1; estructura FCC con porcentaje de Al mayor al 25%. b) simulación 2; estructura FCC con porcentaje de Al menor al 25%. c) simulación 3; estructura HCP con porcentaje de Al mayor al 25%.



Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

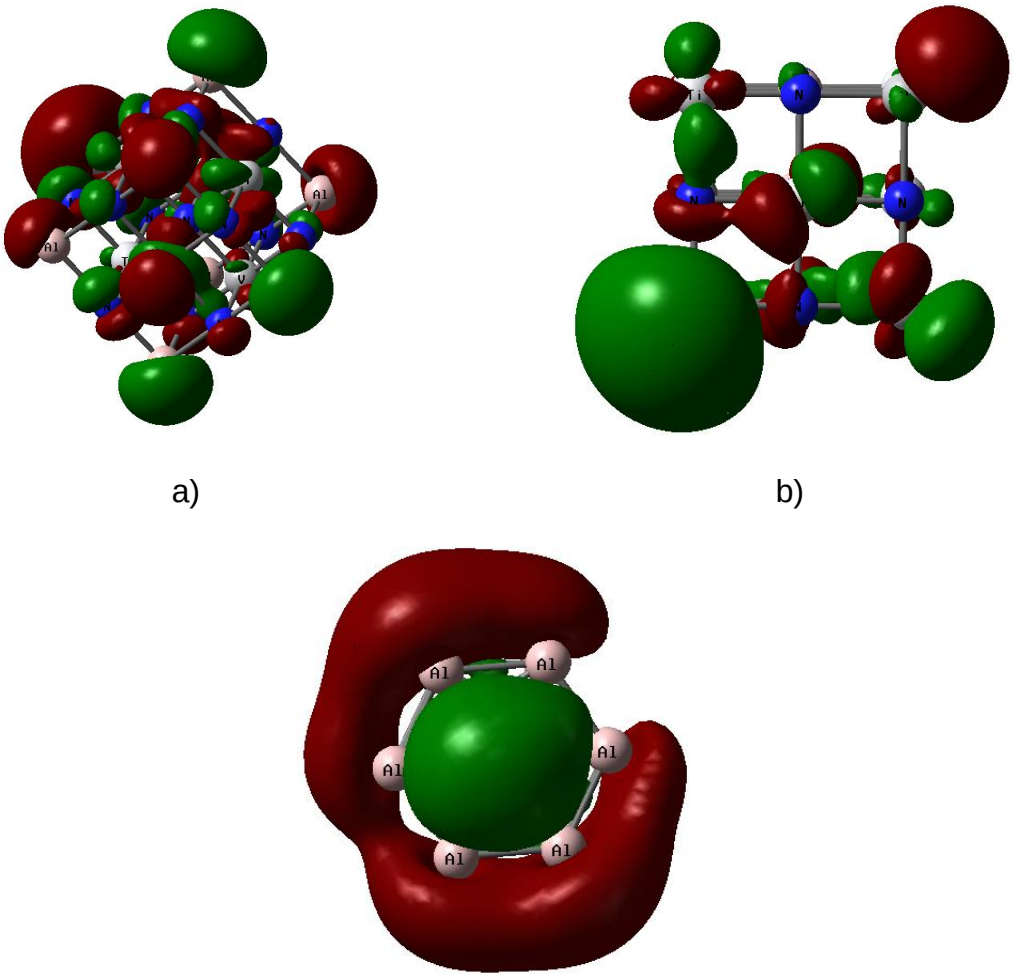
Figura 45. Distribución de carga. a) Simulación 1, rango de carga desde -0.721 hasta 0.721 Hartrees. b) Simulación 2, rango de carga desde -1.037 hasta 1.037 Hartrees. c) Simulación 3, rango de carga desde -1.106 hasta 1.106 Hartrees.



Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

En la figura 45, literal b, se observa la distribución de carga para la simulación 2. La carga se distribuye conforme la electronegatividad de los átomos presentes, mostrando neutralidad, ya que la suma de cargas de Mulliken es cero, la distribución de carga para los átomos de aluminio sigue mostrando la posibilidad de ataque por iones o moléculas nucleofílicas, pero el efecto se ve reducido gracias a la estabilidad de la estructura, donde no se observa la de enlaces; los átomos de nitrógeno acaparan la mayoría de electrones en estas distribuciones, lo que indica que esta supuesto a ataques por parte de iones o moléculas de tipo electrofílico, este fenómeno es poco probable debido a la naturaleza estable del enlace nitrógeno titanio y nitrógeno aluminio. En la figura 45, literal c, se observa la distribución de carga para la simulación 3 en una celda tipo HCP para un porcentaje de aluminio mayor del 25%; se puede determinar la neutralidad y estabilidad de la celda; no se observa la creación o destrucción de enlaces.

Figura 46. Orbitales moleculares. a) Simulación 1, b) Simulación 2, c) Simulación 3.



Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

Se puede determinar que los átomos de titanio, aluminio y nitrógeno forman un compuesto estable, ya que la posibilidad de ataques por parte de nucleófilos o electrófilos queda descartada excepto para los átomos de vanadio, donde se observa la posibilidad de un ataque por parte de un ión o una molécula electrófila.

La formación de óxidos en el compuesto, es más probable para los átomos de aluminio y titanio, en un menor rango, los átomos de vanadio; como se puede observar de las figuras 45, literales a, b y c; el porcentaje de átomos de un elemento puede hacer variar la estructura cristalina del compuesto y su capacidad para formar otros compuestos.

La figura 46, literal a, muestra los orbitales moleculares para la simulación 1; en la parte frontal, se observa la hibridación del titanio, con la forma característica del orbital sp; además, los orbitales del nitrógeno, con la geometría particular de los orbitales p,[44] en los que se observa una interacción entre ambos orbitales, a pesar de que su forma no se ve afectada drásticamente y posibilitada por la ubicación espacial del orbital sp con respecto a la del orbital p del nitrógeno. En la cara derecha, se observa el mismo fenómeno, con una anomalía en su forma, causada probablemente por interacciones de este átomo con sus vecinos, debido a esto, se pueden observar fenómenos del mismo tipo en los orbitales del nitrógeno y del vanadio en las vecindades de este átomo. Es posible determinar que los orbitales del aluminio no se encuentran completos, esto puede ser causado por el fenómeno de efecto borde, al realizar el cálculo solo en una celda separada y que esta es geométricamente ideal y no presenta imperfecciones como tensiones internas,[45] sumado al hecho de la inestabilidad de la estructura FCC para estos porcentajes de aluminio.[18]

La figura 46, literal b, muestra el resultado de la simulación de los orbitales moleculares, para la estructura 2. Se observan los orbitales en los átomos de vanadio, de tipo d, del titanio de tipo sp y del nitrógeno de tipo p; además, se aprecia una hibridación anómala para el aluminio, aunque, conserva su naturaleza característica tipo p.

En la figura 46, literal c, existe una superposición de orbitales de Al, observando una alta interacción, debido al enlace aluminio-aluminio de naturaleza metálica, mientras que el vanadio presenta su orbital característico tipo s.

En la figura 47, literal a, la densidad total de electrones para la simulación 1 es uniforme, no se observan discontinuidades en la superficie y existen algunas anomalías en la distribución electrónica, probablemente dadas por los fenómenos de efecto borde, la idealidad de la celda y la inestabilidad de la estructura.

En la figura 47, literal b, se muestra la densidad total de electrones para la simulación 2; la superficie es uniforme y continua, pero debido a la hibridación anómala dentro de la simulación para el aluminio, hay una concentración electrónica poco probable en la ubicación de estos átomos, sin embargo, existe neutralidad en el sistema, por una compensación en la carga para la hibridación del titanio, opuesto espacialmente al átomo de aluminio. En la figura 47, literal c, se observa la densidad total de electrones para la simulación 3, donde se puede ver una distribución continua y coherente con la distribución electrónica en la figura 46, literal c.

Como el potencial es creado por una distribución localizada de carga, la cual está descrita por una densidad $\rho(r')d^3r'$, que es diferente de cero, se puede desarrollar en términos de los armónicos esféricos en el interior de cierta distribución con centro en el origen (ecuación 3.5 y 3.6).[46] De esta manera es posible obtener los valores de los multipolos eléctricos, el *software*, realiza el cálculo para el dipolo, cuadripolo, octapolo y hexadecapolo para la configuración. La expansión multipolar para el potencial esta dada por:

$$v(r) = \frac{1}{4\pi\xi_0}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}q_{ml}\frac{Y_{lm}(\theta,\varphi)}{r^{l+1}} \qquad (3.5)$$

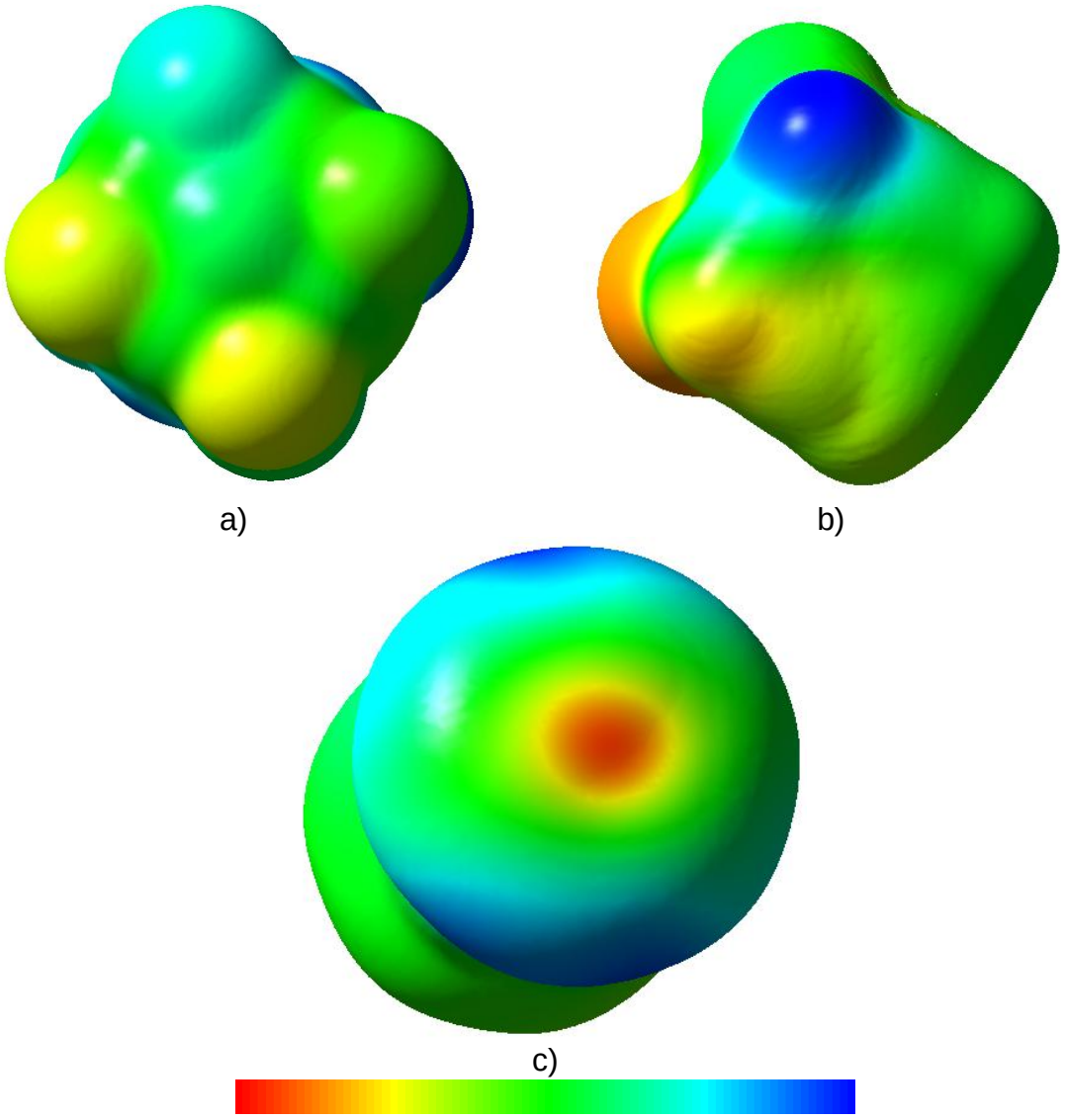
Donde los coeficientes:

$$q_{ml} = \int \mathrm{Y}^*_{lm}(\theta',\phi')r'^{l}\rho(r')d^3r' \qquad (3.6)$$

Donde $\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\phi)$ son los armónicos esféricos, l y m son contadores de la solución a la ecuación de Poisson en coordenadas esféricas por variables separables, r es el radio con respecto al origen de las partículas y r' son las coordenadas de la distribución de carga.

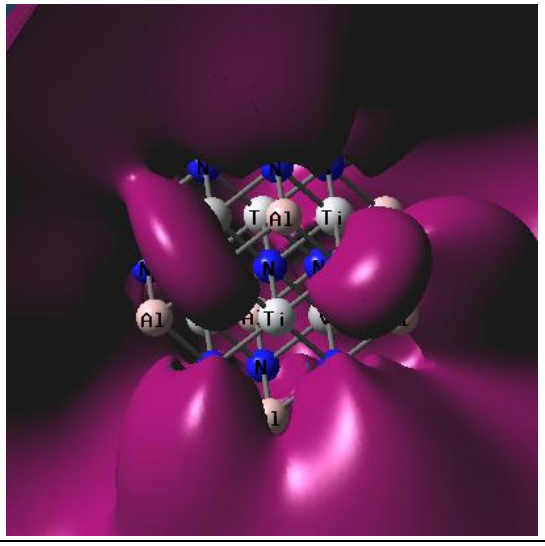
Este potencial, que se observa en las figuras 48, 49 y 50, generado por la molécula, nos muestra, para cada punto del espacio, la energía de interacción entre la molécula y una carga puntual positiva que se situara en ese punto y permite visualizar las regiones del espacio hacia las que se sentirían atraídas partículas cargadas positivamente (regiones de potencial electrostático negativo mostrado con color magenta) o negativamente (regiones de potencial electrostático positivo mostrado con color azul). Si suponemos que la superficie de la celda corresponde a la superficie del material, en la figura 48, se observa claramente que el potencial electroestático que los átomos de aluminio son susceptibles al ataque de nucleófilos, mientras que los átomos de hidrógeno los son a electrófilos, el mismo fenómeno se observa en la figura 49 y estos lugares serán los mas reactivos cuando se encuentren expuestos al ambiente.

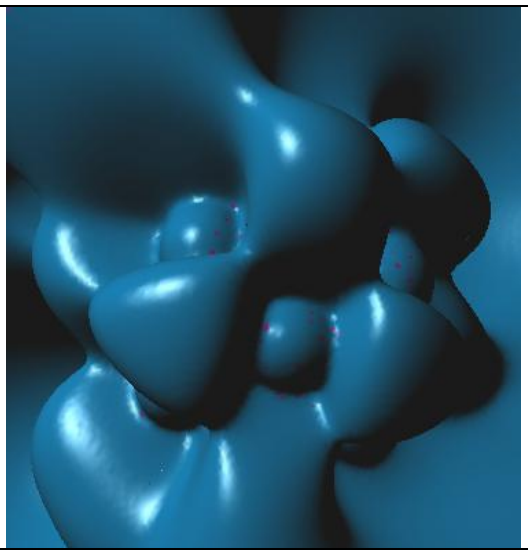
Figura 47. Densidad total de electrones. a) Simulación 1, rango de carga desde -0.0101312 hasta 0.0101312 Hartrees. b) Simulación 2, rango de carga desde -0.0168085 hasta 0.0168085 Hartrees. c) simulación 3, rango de carga desde -0.0132256 hasta 0.0132256 Hartrees.



Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

Figura 48. Potencial electroestático para la simulación 1.

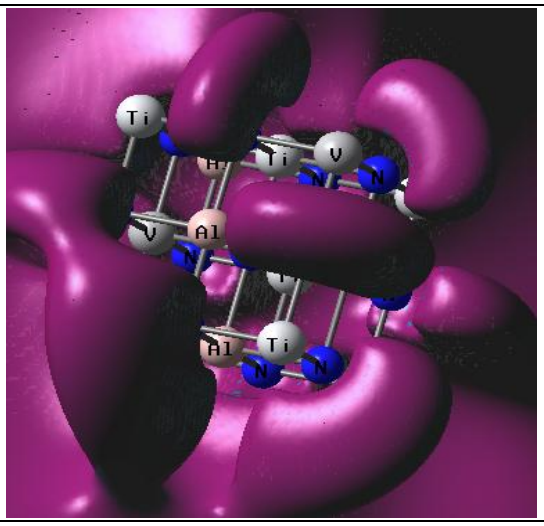


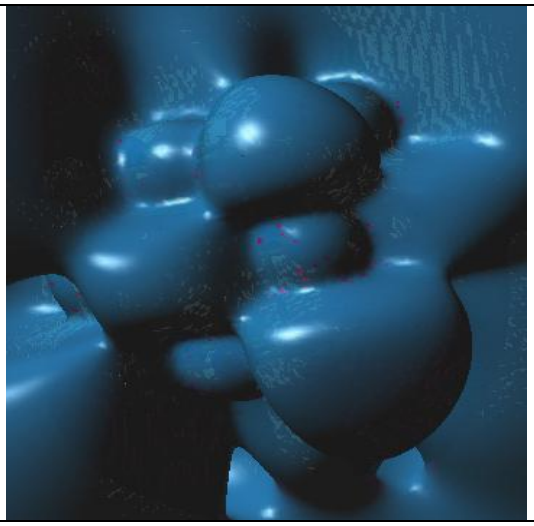


Potencial electroestático negativo	Potencial electroestático positivo

Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

Figura 49. Potencial electroestático para la simulación 2.

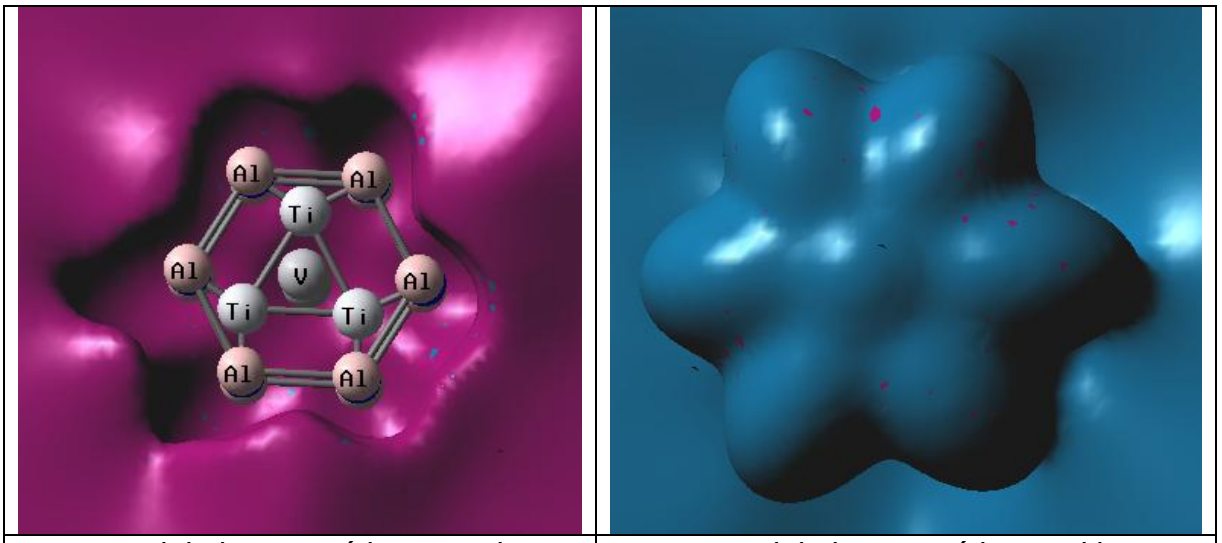




Potencial electroestático negativo	Potencial electroestático positivo

Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

Figura 50. Potencial electroestático para la simulación 3.



Potencial electroestático negativo	Potencial electroestático positivo

Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

En la figura 3,30c, se observa una superficie expuesta en su totalidad, luego la totalidad de la superficie es susceptible de ser atacada por iones o moléculas del tipo nucleófilo o electrófilo. Así en las tablas 16; 3,18 y 20, se observan los valores de los momentos multipolares calculados para obtener el potencial electrostático de las figuras 48, 49 y 50.

La densidad de spin, indica cuál es la probabilidad de encontrar electrones desapareados en los distintos átomos de la molécula y por lo tanto caracterizar las zonas más reactivas. En las tablas 15, 17 y 19, se muestran los valores de densidad de spines de Mulliken. Estos valores confirman los resultados obtenidos anteriormente, se observa la alta reactividad de los átomos de vanadio, con probabilidades muy cercanas a ±1, mientras que los átomos de nitrógeno, poseen bajas probabilidades de encontrar electrones desapareados. Los átomos de aluminio y titanio, no muestran una tendencia a tener o no electrones desapareados.

Tabla 15. Densidad total de espines de Mulliken para la simulación 1. Suma de densidades de spin de Mulliken= 1.00000.

Densidad total de spines atómicos		
Átomo numero	**Símbolo**	**Densidad de spin**
1	Al	0.281446
2	Al	-0.487549
3	Ti	0.218970
4	Al	0.474863
5	N	-0.066448
6	N	-0.117762
7	N	0.041139
8	N	0.052456
9	Al	-0.211557
10	V	-0.851784
11	Ti	0.084761
12	Ti	-0.006303
13	V	1.064948
14	N	-0.035151
15	N	-0.198542
16	N	-0.071193
17	N	0.051195
18	N	-0.084461
19	Al	0.091054
20	Al	0.393352
21	Al	-0.183979
22	Al	0.329916
23	Ti	0.201250
24	N	0.099275
25	N	0.067957
26	N	-0.059597
27	N	-0.078256

Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

Tabla 16. Momentos multipolares con su respectivo eje de actuación para la simulación 1; a) Momento Dipolar, b) Momento Cuadripolar, c) Momento Octapolar, d) Momento Hexadecapolar.

a) Momento Dipolar (Debye)				
X: 2.4851	Y: 2.7318	Z: -2.6078	Momento total: 4.5210	
b) Momento Cuadripolar (Debye*Grados)				
XX: -216.8692	YY: -223.7013	ZZ: -237.8733		
XY: -0.4632	XZ: -8.4545	YZ: 1.0759		
c) Momento Octapolar (Debye*Grados2)				
XXX: 54.4990	YYY: 43.7618	ZZZ: -17.7462	XYY: 33.9547	XXY: 17.6135
XXZ: -19.5481	XZZ: -6.9379	YZZ: 2.3449	YYZ: -32.6041	XYZ: 7.5085
d) Momento Hexadecapolar (Debye*Grados3)				
XXXX= -3734.3785	YYYY= -3874.5501	ZZZZ= -4062.3139		
XXXY= -28.5548	XXXZ= -78.0211	YYYX= 19.8372		
YYYZ= 40.0390	ZZZX= -39.6640	ZZZY= -38.6096		
XXYY= -1209.7693	XXZZ= -1305.1422	YYZZ= -1368.1413		
XXYZ= 24.2843	YYXZ= -17.2029	ZZXY= 1.8406		

Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

Tabla 17. Densidad total de spines de Mulliken para la simulación 2. Suma de densidades de spin de Mulliken= 1.00000

Densidad total de spines atómicos		
Átomo numero	**Símbolo**	**Densidad de spin**
1	V	-0.884772
2	Ti	1.639638
3	Ti	0.931113
4	Al	-0.360628
5	N	-0.199369
6	N	-0.248102
7	N	-0.051657
8	N	-0.182585
9	Ti	0.167594
10	Ti	0.666665
11	Al	0.076294

12	Ti	0.094179
13	V	0.169809
14	N	0.073623
15	N	0.093181
16	N	-0.475032
17	N	0.002259
18	N	0.022256
19	V	1.023786
20	Ti	-1.106331
21	Ti	2.063524
22	Ti	-1.142295
23	Al	-0.001709
24	N	0.047375
25	N	0.008250
26	N	-0.039407
27	N	-0.009820

Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

Tabla 18. Momentos multipolares con su respectivo eje de actuación para la simulación 2; a) Momento Dipolar, b) Momento Cuadripolar, c) Momento Octapolar, d) Momento Hexadecapolar.

a) Momento Dipolar (Debye)				
X: -5.1599	Y: -9.7825	Z: 10.5593	Momento total: 15.2912	
b) Momento Cuadripolar (Debye*Grados)				
XX: -248.9294	YY: -280.1444	ZZ: -305.3811		
XY: -16.3695	XZ: 11.0887	YZ: 17.0934		
c) Momento Octapolar (Debye*Grados2)				
XXX: -63.9586	YYY: -250.0632	ZZZ: 418.6005	XYY: -20.0226	XXY: -99.3074
XXZ: -31.9366	XZZ: -109.1658	YZZ: -45.1927	YYZ: 47.9933	XYZ: 41.5062
d) Momento Hexadecapolar (Debye*Grados3)				
XXXX= -5421.8180	YYYY= -6197.2277	ZZZZ= -6288.3879		
XXXY= -165.7567	XXXZ= 237.3712	YYYX= -412.4081		
YYYZ= 280.3319	ZZZX= 192.8460	ZZZY= 67.1323		
XXYY= -1825.4777	XXZZ= -1812.0375	YYZZ= -2041.1697		
XXYZ= 189.2821	YYXZ= -52.7617	ZZXY= -38.0606		

Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

Tabla 19. Densidad total de spines de Mulliken para la simulación 3. Suma de densidades de spin de Mulliken= 1.00000.

Densidad total de spines atómicos		
Átomo numero	**Símbolo**	**Densidad de spin**
1	Al	0.048658
2	Al	-0.016322
3	Al	0.109282
4	Al	0.041216
5	Al	0.023767
6	Al	-0.059036
7	V	-0.100779
8	Al	-0.007147
9	Al	0.155879
10	Al	-0.297888
11	Al	-0.478951
12	Al	0.142203
13	Al	0.136838
14	V	0.514598
15	Ti	-0.093325
16	Ti	0.140705
17	Ti	-0.073377
18	N	-0.094368
19	N	-0.048775
20	N	0.077011
21	N	-0.098131
22	N	0.068552
23	N	-0.104904

Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

Tabla 20. Momentos multipolares con su respectivo eje de actuación para la simulación 3; a) Momento Dipolar, b) Momento Cuadripolar, c) Momento Octapolar, d) Momento Hexadecapolar.

a) Momento bipolar (Debye)			
X: 13.2565	Y: -1.8972	Z: -0.0943	Momento total: 13.3919

b) Momento Cuadripolar (Debye*Grados)		
XX: -264.2094	YY: -251.2140	ZZ: -259.1861
XY: -4.9569	XZ: 0.4514	YZ: -2.9795

c) Momento Octapolar (Debye*Grados2)				
XXX: 127.8055	YYY: -25.9627	ZZZ: 14.0103	XYY: 101.8356	XXY: -6.6903
XXZ: 0.4141	XZZ: 72.0801	YZZ: -6.4300	YYZ: -15.0576	XYZ: -8.5301

d) Momento Hexadecapolar (Debye*Grados3)		
XXXX=-7915.0048	YYYY= -3115.5228	ZZZZ= -3219.8596
XXXY= -45.8871	XXXZ= 8.4204	YYYX= -36.2938
YYYZ= -39.3246	ZZZX= 15.8431	ZZZY= -12.1957
XXYY= -1741.0743	XXZZ= -1840.2732	YYZZ= -1045.6973
XXYZ= -18.5579	YYXZ= -5.7390	ZZXY= -38.0003

Fuente: Gaussian 98, Revision A.11.2. TiAlVN.

4. CONCLUSIONES

Por medio de la técnica PAPVD por arco pulsado, fue posible obtener películas de (TiAlV)N, variando la temperatura del sustrato en un rango desde temperatura ambiente hasta 300°C.

El análisis XPS, determinó la presencia del compuesto, ya que se observa la aparición de los enlaces Ti-N, Al-N, V-N; además, se corroboro la presencia de oxido en la película crecida sobre acero 304, estos óxidos, provienen de la contaminación ambiental, la manipulación de las probetas y en menor medida de contaminación en la cámara de deposición. No fue posible determinar la presencia de óxido de aluminio en el espectro angosto del elemento debido a que su concentración en la película es muy pequeña y supera el límite instrumental.

Los patrones XRD muestran los picos característicos del compuesto para todos los rangos de temperaturas, según lo reportado por la literatura; la mayor densidad cristalográfica se presenta para la temperatura de 300°C, además, lo que confirma el hecho de que el aumento de la temperatura del sustrato mejora la nucleación y la difusión de las especies activadas en el sustrato.

Al no encontrar un patrón de XRD para el compuesto (TiAlV)N, no fue posible analizar cual película posee el menor estrés de todo el conjunto. Al realizar una comparación con respecto a la película crecida a temperatura ambiente, se observa que el recubrimiento crecido a 50ºC esta estresado de manera tensil y el recubrimiento crecido a 200ºC presenta un estrés compresivo.

Al aumentar la temperatura del sustrato disminuye el parámetro de red de los recubrimientos, pasando de un valor de 4,14 $\pm$ 0.036 Ǻ a un valor mínimo de 4.13 $\pm$ 0.00091 Ǻ.

No se observa una tendencia en la evolución del tamaño del cristalito y las microdeformaciones con respecto al aumento de la temperatura del sustrato, es necesario realizar investigaciones posteriores para determinar a que se debe el cambio de este parámetro especialmente en el rango de temperaturas desde 200ºC a 300ºC. Esta variación puede estar asociada al numero de arcos con los que fue realizada la película, ya que, durante el proceso del crecimiento, las

especies activadas que llegan al sustrato pueden adquirir la suficiente energía para impactar la superficie, produciendo un desprendimiento de material y causando anomalías en el normal desarrollo de la película, reflejado en el aumento excesivo del microdeformaciones a estas temperaturas.

Se observa una transición en la orientación preferencial de las películas del plano (111) al plano (200), estas transiciones se asocian a la competencia entre la minimización de la energía de la superficie y la energía elástica almacenada en la red cristalina para nitruros binarios, no existen trabajos en nitruros terciarios y cuaternarios como el (TiAlV)N que confirmen el cumplimiento de esta tendencia, pues no se conoce el efecto que puedan tener los elementos sustituyentes como el Aluminio o el Vanadio en la red del TiN, ni la dependencia de coeficiente en otros factores como son los parámetros de deposición.

El análisis SEM muestra que en la superficie barrida por el microscopio, hay una considerable disminución en el número de microgotas con el aumento de la temperatura, corroborando los datos obtenidos a través de XRD. No se observan otros cambios en la morfología del material.

En el análisis de espectroscopia de energía dispersiva se observa que no existen cambios aparentes en la concentración de elementos en la superficie del material, pues los cálculos de dispersión muestran un máximo de 4,08 del porcentaje en peso, en el mapeo químico se demuestra la presencia de los elementos constituyentes del compuesto y que estos se distribuyen uniformemente en la superficie barrida por el microscopio.

La teoría de densidad funcional presenta una buena aproximación al comportamiento electrónico del sistema, se observan algunas anomalías debido a las condiciones iniciales del problema y a lo complejo del sistema cuaternario, por medio de métodos teóricos se realizaron cálculos de densidad de spin y momentos multipolares de los arreglos para determinar la reactividad de las estructuras y el potencial electroestático.

Se han simulado las redes cristalinas del (TiAlV)N, para distintas concentraciones de aluminio en la celda, utilizando los parámetros de red obtenidos por medio del método Rietveld, logrando una descripción del comportamiento de la distribución de carga, los orbitales moleculares, la densidad total de electrones para cada una de estas celdas y el potencial electroestático, las cuales según el porcentaje de sustituyentes tienen la tendencia a cristalizar en estructuras FCC o HCP.

Se observo que para una concentración de aluminio mayor al 25% la distribución FCC es inestable debido a que predomina la cristalización HCP, como se muestra en las simulaciones 1 y 3. Para un porcentaje menor al 25% de aluminio se muestra que la distribución de carga, los orbitales moleculares, el potencial electroestático y la densidad total de electrones son estables y se observa la homogeneidad de las superficies.

Se pudo determinar que los átomos de aluminio y titanio pueden experimentar procesos de oxidación cuando la naturaleza del enlace con los demás átomos en la red no es estable, como lo muestra la simulación 1, donde la reactividad de los átomos es más grande con respecto a las demás simulaciones. De igual manera, la simulación que presenta menor reactividad es aquella que posee un porcentaje mayor de 25% de aluminio y una estructura HCP.

Las propiedades del (TiAlV)N permiten que sea utilizado como compuesto protector en películas expuestas a altas temperaturas y ambientes corrosivos, como en herramientas de corte y en ambientes corporales. Para realizar una aplicación directa, se propone una interfase, posiblemente TiAlV para mejorar la adherencia y por tanto el comportamiento del recubriendo.

Referencias

[1] D.F. ARIAS, Y.C. ARANGO, A. DEVIA. Applied Surface Science. N° 253 (2006) p. 1683–1690.

[2] G. VELEZ, S. JARAMILLO, Y.C. ARANGO, D. DEVIA, J. QUINTERO, A. DEVIA. American Institute of Physics. N° 875 (2006). p. 180-183.

[3] M. JO. Applied Surface Science (1999) p. 49–53, 144–145.

[4] I. LE, R. STRYDOM, S. HOFMANN. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. N° 56 (1991). p. 85-103.

[5] CH. CARDINAUD, G. LEMPERIERE, M.C. PEIGNON, P.Y. JOUAN. Applied Surface Science. N° 68 (1993). p. 595-603.

[6] D. BRIGGS, M.P. SEAH. John WILLEY & SONS. Vol. 1, 2 ed., (1993).

[7] D. BORGMANN, E. HUMS, G. HOPFENGARTNET, G. WEDLER, G.W. SPITZNAGEL, I. RADEMACHER. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. N° 63 (1993). p. 91-116.

[8] A. LIPPITZ, E. KEMNITZ, O. BOSE, W. E. S. UNGER. Fresenius Journal of Analytical Chemistry. N° 358. p. 175-179.

[9] N.K. NAG, F.E. MASSOTH. J. Catal. N° 124 (1990). p. 127.

[10] Y.M. SHULG'A, V.N. TROITSKII, M.I. AIVAZOV, Y.G. BORODK'O. ZH. NEORG. Khimii. N° 21 (1976). p. 2621.

[11] A. FAHLMAN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, K. HAMRIN. J. Phys. Chem. Solids. N° 30 (1969). p. 1835-1847.

[12] M. ROMAND, M. ROUBIN. Analusis 4, (1976) 309.

[13] J.A. TAYLOR, J.W. RABALAIS. J. Chem. Phys. N° 75 (1981). p. 1735.

[14] J.F. HURAVLEV, M.V. KUZNETSOV, V.A. GUBANOV. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, (1992) Vol. 38. p. 169-176.

[15] B.F. DZHURINSKII, D. GATI, N.P. SERGUSHIN, V.I. NEFEDOV, Y. V. SSLYN. Russian Journal of Inorganic Chemistry. N° 20 (1975). p. 2307-2314.

[16] K. MERRITT, M. MILLARD, R.S. WORTMAN, S. A. BROWN. Biomat. Med. Dev. Art. Org. 11 N°1 (1983). p. 115-124.

[17] Y. TOTIK, İ. EFEOĞLU, M. GAVGALI, R. SADELER. Materials characterization. N° 47 (2001). p. 55– 60.

[18] K. KUTSCHEJ, P.H. MAYRHOFER, M. KATHREIN, P. POLCIK, C. MITTERER. Surface & Coatings Technology. N° 188–189 (2004). p. 358–363.

[19] H. POLÁKOVÁ , J. MUSIL, J. VIČEK , J. ALLAART, C. MITTERER. Thin Solid Films. N° 444 (2003). p. 189–198.

[20] S.Y. CHIOU. Interfacial Mechanical Properties, oxidation properties and microstructure of titanium-based nitride films deposited on steels. Ph.D thesis. Institute of Materials and Engineering of National Sun, Yat-Sen University, Kaohsiung, Taiwan, providence of China. (2001).

[21] E. Y. CHOI, M. C. KANG, D. H. KWON. Journal of Materials Processing Technology. N° 187–188 (2007). p. 566–570.

[22] M.M.M. BILEK, D.R. MCKENZIE. Surface & Coatings Technology (2006). N° 200. p. 4345–4354.

[23] L. HULTMAN. Vacuum (2000) N° 57. p. 1-30.

[24] A.G. BLACHMAN. Journal of Vacuum Science and Technology. N° 10, (1973). p. 299.

[25] J.A. THORNTON, J. TABCOCK, and D.W. HOFFMAN. Thin Solid Films. N° 64 (1979). p. 111.

[26] R.L. SINDER. The rietveld method. Oxford Science Publications. (1993). p. 111-131.

[27] I. IORDANOVA, P.J. KELLY, R. MIRCHEV, V. ANTONOV. Vacuum. N° 81 (2007). p. 830–842.

[28] D. BALZAR, N. AUDEBRAND, M. DAYMOND, A. FITCH, A. HEWAT, J.I. LANGFORD, A. LE BAIL, D. LOUËR, O. MASSON, C.N. MCCOWAN, N.C. POPA, P.W. STEPHENS, B. TOBY. Journal of Applied Crystallography. N° 37 (2004). p. 911-924.

[29] B.L. RAYMOND; P.J. MARTIN and D.R. MCKENZIE. Vacuum arc science and technology. Handbook of Applications of Vacuum Arc and Science and Technology. William Andrew Publishing/Noyes publications. 1995

[30] A. ANDERS. Vacuum. No 67 (2002). p. 673–686.

[31] B. JŸTTNER, BEITR. Plasmaphys. N° 19 (1979). p. 25-48.

[32] A. ANDERS. Thin Solid Films. N° 502 (2006). p. 22–28.

[33] D.M. SANDERS, A. ANDERS. Surface and Coatings Technology (2000). N° 133-134. p. 78-90.

[34] A. ANDERS. Surface and Coatings Technology (1999) N° 120-121. p. 319-330.

[35] RODRIGO, Adolfo. Noveno curso latinoamericano. Procesamiento de materiales por plasma: conceptos introductorios, Buenos Aires, 2006.

[36] D.J. GRIFFITHS. Introduction to Quantum Mechanics. 4 ed. Prentice Hall (1994).

[37] R. DREIZLER, E. GROSS. Density Functional Theory. Plenum Press, New York, (1995).

[38] KIERON BURKE. The ABC of DFT. Department of Chemistry, Rutgers University. April 7, 2003.

[39] E. LÓPEZ, J. ARRIAGA. Superficies y Vacío 17(1), (2004). p. 21-26.

[40] GAUSSIAN 98. Revision A.11.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.

[41] INTRODUCTION TO Materials Science for Engineers, Prentice Hall. 6 ed. (2004).

[42] T. YOSHIOKA, Y. MAKINO, S. MIYAKE, H. MORI. Journal of Alloys and Compounds 408–412 (2006) 563–567.

[43] J. W. OCHTERSKI, Ph.D. help@gaussian.com, Gaussian, Inc. June 2, 2000

[44] D.N. TALWAR, D. SOFRANKO, C. MOONEY, S. TALLO. Materials Science and Engineering B90 (2002). p. 269–277.

[45] M. LUCAS, R.J. YOUNG. Composites Science and Technology. N° 67 (2007). p. 840–843.

[46] D.J. JACKSON. Classical Electrodynamics, John Wiley & Sons (1980).