UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES

PRODUCCION Y CARACTERIZACION DE MONOCAPAS DE CARBURO DE ZIRCONIO VARIANDO LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
MAESTRIA EN CIENCIAS- FISICA
MANIZALES 2007

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES

PRODUCCION Y CARACTERIZACION DE MONOCAPAS DE CARBURO DE ZIRCONIO VARIANDO LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO

Presentado por
Ingeniero Físico Andrés Felipe Zapata

DIRECTOR
Ph.D Alfonso Devia Cubillos

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
MAESTRIA EN CIENCIAS- FISICA
MANIZALES 2007

A mi Madre por el amor, el esfuerzo,
Dedicación y el ejemplo que me ha brindado,
A las personas que creyeron en mí
Cuando el panorama no era tan claro,
Gracias a ellas por brindarme su confianza,
Que me lleno de fuerza para terminar esta
etapa tan importante en mi vida.

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron monocapas de ZrC crecidas por la técnica PAPVD por arco pulsado, variando la temperatura del sustrato. Como material de aporte se utilizó circonio con una pureza de 99.93%. Las películas se crecieron sobre sustratos de acero inoxidable 304. Como atmósfera de trabajo se utilizó gas metano (CH_4).

Los recubrimientos se caracterizaron mediante difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina, las orientaciones preferenciales, el tamaño del cristalito y la microtensión. Con XPS se tomaron espectros amplios para identificar los elementos presentes y espectros angostos para determinar los enlaces químicos, además se obtuvieron espectros angostos en función del tiempo de etching para determinar las especies químicas de la monocapa en la superficie. Se utilizó el SPM en modo AFM para medir el tamaño de grano, rugosidad raíz cuadrática media (Rrms) y espesor de las películas.

ABSTRACT

In this work ZrC monolayers grown by PAPVD pulsed arc system varying the substrate temperature were studied. Zirconium 99.93% of purity was used like contribution material. The films were grown on stainless steel 304. Like work atmosphere was used methane (CH_4).

The coatings were characterized by means of X-ray diffraction to determine the crystalline structure, preferential orientations, crystallite size and the microstrain. With XPS survey spectra were obtain in order to identify the present elements and narrow spectra were taken for identify the chemical bonds. Also, narrow spectra were taken like function of the etching time for determines the chemical species of the monolayer in the surface. SPM in AFM mode was used for measure the grain size, roughness root means square R_{rms} and thickness of the films.

CONTENIDO

LISTADO DE FIGURAS
LISTADO DE TABLAS
INTRODUCCIÓN

Pág.

1. MARCO TEORICO 1

1.1 El Plasma 1
1.2 Procesamiento de materiales por Plasma 1
1.3 Clasificación de las técnicas de procesamiento por plasma 2
1.4 Chemical Vapor Deposition CVD 2
1.5 Physical Vapor Deposition PVD 2
1.5.1 Procesos de evaporación 3
1.5.2. Características de los spots 4
1.5.3 Mecanismos de emisión de Electrones 5
1.6 Mecanismos de Crecimiento para las Películas Delgadas 6
1.7 Cerámicos Metálicos 10
1.7.1 Electronegatividad 11
1.7.2 Radio atómico 11
1.8 Enlaces 12
1.8.1 Enlace Metálico 12
1.8.2 Enlace Covalente 12
1.8.3 Enlace Iónico 13
1.8.4 Enlaces mixtos 13
1.8.5 Enlace iónico covalente 13
1.8.6 Enlace metálico covalente 14
1.8.7 Enlace metálico iónico 14

1.9 Clasificación de los Carburos 14
1.9.1 Carburos Intersticiales 14
1.9.2 Carburos Covalentes 15
1.9.3 Carburos Intermedios 15
1.9.4 Carburo Tipo sal 16
1.9.5 Carburo de Zirconio 16
1.10 Propiedades de Películas Delgadas 18
1.10.1 Adherencia 18
1.10.2 Interfaces 19
1.10.3 Dureza 20
REFERENCIAS CAPITULO 1 22

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL 24

2.1 Sistema 24
2.2 Diseño y construcción del Horno 26
2.3 Condiciones de Deposición. 28
2.4 Técnicas de Caracterización. 29
2.4.1 Difracción de Rayos X (DRX) 29
2.4.2 Microscopia de Barrido por Sonda 33
2.4.3 Microscopia de Barrido Electrónico 35
2.4.4 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) 39
REFERENCIAS CAPITULO 2 41

3. ANALISIS Y RESULTADOS 42

3.1 Difracción de Rayos X 43
3.2 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X 49
3.3 Microscopia de Barrido por Sonda 56
3.4 Microscopio de Barrido Electrónico (SEM/EDS) 61
3.5 Descripción de la celda cúbica centrada en las caras (fcc)

del Carburo de Zirconio (ZrC) por métodos computacionales 63
REFERENCIAS CAPITULO 3 67
Conclusiones 69

Participación en eventos 71

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura1.1 Resumen esquemático de las etapas iniciales del crecimiento 8
Figura 1.2 Comparación entre los modelos de zonas de crecimiento 10
Figura 1.3 Enlace metálico 12
Figura 1.4 Enlace covalente 12
Figura 1.5 Enlace Iónico 13
Figura 1.6 Estructura Intersticial ABCABC 17
Figura 1.7 Esquema del traslapamiento entre orbítales 18
Figura 1.8 Tipos de Interfases 20
Figura 2.1 Esquema del sistema de Deposición 25
Figura 2.2 Esquema del Horno (Arriba), Vistas Horno Construido 27
Figura 2.3 Fuente de Voltaje para la alimentación y Nano-voltímetro para registrar la Temperatura 27
Figura 2.4 Difractómetro D8 Bruker AXS Advance 29
Figura 2.5 niveles electrónicos de energía K, L, M y subniveles 30
Figura 2.6 Difracción de Bragg 31
Figura 2.7 Espejo de Göbel 32
Figura 2.8 Geometría de Haces Paralelos 32
Figura 2.9 Microscopio de Barrido por Sonda 33
Figura 2.10 Representación Esquemática del funcionamiento del AFM 34
Figura 2.11 Regimenes de fuerza 35
Figura 2.12 Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental E-SEM Phillips XL 30 36
Figura 2.13 Esquema de funcionamiento SEM 36
Figura 2.14 Fenómenos presentes en interacción haz- muestra 37
Figura 2.15 XPS ESCALAB 250 Thermo VG Scientific XPS/ISS 40
Figura 3.1 Patrones XRD en función de la temperatura 43

Figura 3.2 Parámetro de red en función de la temperatura 44
Figura 3.3. Evolución del coeficiente de textura
en función de la temperatura 45
Figura 3.4 Patrón de difracción de la película de ZrC crecida a 100 °C 46
Figura 3.5. Deconvolución del patrón de difracción
de la muestra a 100°C 47
Figura 3.6 Datos experimentales y curva de ajuste con la
ecuación de Scherrer 48
Figura 3.7 Espectro amplio de la película de ZrC crecida a ambiente 50
Figura 3. 8 Espectro angosto del Zr3d 50
Figura 3.9 Espectros de XPS a diferentes tiempos de etching
para Zr 3d 51
Figura 3.10 Espectros angosto para el pico del C1s 52
Figura 3.11 Espectros de XPS a diferentes tiempos de etching
para C 1s 53
Figura 3.12 Espectro Angosto de O 1s 54
Figura 3.13 Espectros de XPS a diferentes tiempos de etching
para O 1s 55
Figura 3.14 Imagen de AFM de la muestra crecida a temperatura
Ambiente 56
Figura 3.15 Imagen de AFM de la muestra crecida a 50°C 56
Figura 3.16 Imagen de AFM de la muestra crecida a 100°C 56
Figura 3.17 Imagen de AFM de la muestra crecida a 150°C 56
Figura 3.18 Imagen de AFM de la muestra crecida a 200°C 57
Figura 3.19 Imagen Topográfica en 2D de la muestra 57
Figura 3.20 Perfiles de las Zonas donde se toman las medidas 58
Figura 3.21 Imagen de AFM en 3D de la muestra crecida a 50°C 59
Figura 3.22 Imagen topográfica en 2D 60
Figura 3.23 Perfiles verticales de las 4 Zonas 60
Figura 3.24 Espectro de energía electro dispersivo de la muestra
crecida a 50 °C 62

Figura 3.25. Mapeo químico superficial de la muestra crecida a 50°C .**A** Imagen SEM, **B** Carbono, **C** Oxigeno, **D** Zirconio. 62

Figura 3.26 celda FCC ideal F1 (a), celda FCC distorsionada F2 (b) 63

Figura 3.27 Distribución de cargas. Celda FCC ideal. (a), Celda FCC distorsionada (b) 64

Figura 3.28 Orbítales Moleculares. Celda FCC ideal. (a), Celda FCC distorsionada (b) 66

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 3.1. Tamaño de cristalito y microstrain en función de la temperatura 49

Tabla 3.2 Tamaños de grano para cada una de las muestras a crecidas a diferentes temperaturas del sustrato 58

Tabla 3.3 Rugosidad cuadrática media (RMS) para cada una de las muestras a crecidas a diferentes temperaturas del sustrato 59

Tabla 3.4 Espesor para cada una de las muestras crecidas a diferentes temperaturas del sustrato 61

Tabla 3.5 Distribución de cargas de la Celda F1. (Hartress) 65

Tabla 3.6 Distribución de cargas de Celda F2. (Hartress) 65

INTRODUCCION

A nivel industrial existe una gran Interés de proteger piezas de maquinaria y herramientas que en muchos casos son costosas y que están expuestas a fuertes condiciones de trabajo. Por esta razón se está explorando continuamente la producción de nuevos materiales que permitan suplir estas necesidades. Los recubrimientos son una alternativa económica y viable para estas aplicaciones y es por eso que se hace necesario realizar investigaciones en esta área.

La tendencia actual de la ingeniería de materiales es construir compuestos de forma controlada de acuerdo a las propiedades que se desee conferir al material. En el área de las aplicaciones tribológicas, es decir materiales sometidos a procesos de desgaste por fricción o por carga, se están fabricando materiales con propiedades adecuadas de resistencia al desgaste los cuales son crecidos en forma de recubrimientos sobre materiales convencionales tales como acero, hierros y aluminio entre otros.

Se cree que el 90% de la industria en el área de materiales se enfocará en el tema de tratamientos de superficies, y por supuesto una parte importante de esta industria es la producción de recubrimientos duros sobre herramientas y piezas de acero que necesitan tener una vida útil superior, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, mayor velocidad de trabajo sin sufrir excesivo calentamiento que produzcan cambios en la estructura y sus propiedades, resistencia al impacto etc. por todo lo anterior, existe gran cantidad de grupos de investigación dedicados a producir y a caracterizar nuevos materiales que permitan mejorar varias de estas características

Una buena opción para la producción de recubrimientos son los carburos y nitruros refractarios, estos materiales presentan características tales como elevada dureza resistencia al desgaste, alto punto de fusión, etc.

Estas propiedades son un requerimiento fundamental de los materiales, para satisfacer las necesidades que la industria moderna presenta.

CAPITULO 1

Marco teórico

1.1 El Plasma.

El plasma es una mezcla de partículas cargadas eléctricamente en la que la carga negativa total de las partículas es igual en módulo a la carga positiva total, de modo que en conjunto el plasma es un medio eléctricamente neutro, que conduce a la perfección, la corriente eléctrica. Claro está, que en ciertos instantes de tiempo puede suceder que en un pequeño volumen de plasma la carga positiva total no sea igual a la negativa total. En tal caso surgen campos eléctricos muy fuertes en el plasma que obstaculizan la posterior distribución de las cargas y que producen desplazamientos de éstas conduciendo al restablecimiento de la neutralidad eléctrica del mencionado volumen.
En otras palabras, la concentración de electrones (el número de electrones por unidad de volumen del plasma) no difiere en grado considerable de la concentración de las partículas de carga positiva. Esta es la condición de cuasineutralidad del plasma [4].

1.2 Procesamiento de materiales por Plasma.

El procesamiento de materiales por plasma se refiere a un número de técnicas que utilizan el “plasma” para la modificación superficial o volumétrica de los materiales. En el caso de procesos superficiales, los mismos incluyen tanto la deposición de un recubrimiento delgado sobre un sustrato, como la modificación de las capas superficiales del material. En ambos casos, el objetivo es adaptar de la manera más efectiva posible, el material tratado, a sus requerimientos de tipo funcional [5-7].

1.3 Clasificación de las técnicas de procesamiento por plasma

Existen varios criterios para la clasificación de las técnicas asistidas por plasma, una primera clasificación puede ser el tipo de plasma utilizado:

- ***Plasma Térmico*** donde las presiones de trabajo son relativamente altas donde todas las especies están en equilibrio, y la temperatura es igual o mayor a 10.000ºC. Este plasma es característico de los procesos de deposición por proyección del material, o de corte o de soldadura utilizando una antorcha de plasma.

- ***Plasma Frío*** donde todos los procesos de trabajo ocurren a bajas presiones, y temperaturas menores de 10.000ºC, hay un desequilibrio térmico entre las especies presentes y sus densidades también son bajas, los procesos de deposición de materiales en vacío utilizan este tipo de plasma. Considerando específicamente los *plasmas Fríos* se puede hacer un tipo de clasificación según la técnica de posición que se utilice ya sea del tipo **PVD** o **CVD** [5-7].

1.4 Chemical Vapor Deposition CVD (Deposición Química en Fase de Vapor)

Consiste en la formación de una película sólida sobre un sustrato, a partir de las reacciones químicas de las especies en fase gaseosa, que fueron introducidas en este estado, al reactor donde se está produciendo el recubrimiento.

1.5 Physical Vapor Deposition PVD (Deposición Física en fase de vapor)

El proceso PVD utiliza medios físicos para obtener directamente las especies de un material denominado blanco (sólido), evaporarlas y depositarlas sobre un sustrato. Los procesos básicos de deposición PVD son: evaporación, “sputtering” y

plateado iónico ("ión plating") sin embargo existen diferentes variaciones de cada técnica y combinaciones entre ellas [5-7].

1.5.1 Procesos de evaporación

La evaporación es uno de los métodos más utilizados para depositar películas delgadas, como su nombre lo dice, la técnica consiste en la vaporización de un material sólido que luego será condensado sobre un sustrato para formar una película delgada, el proceso se hace en vacío o en atmósfera controlada para evitarla interacción del aire con el vapor.

Generalmente, las diferentes técnicas de formación del vapor en un equipo PVD son:

- Evaporación térmica.
- Evaporación por haz de electrones.
- Bombardeo iónico en un plasma
- Evaporación por arco catódico.

El arco puede definirse como una descarga auto-sostenida con una baja caída de potencial en la región catódica, una descarga auto-sostenida quiere decir que la energía ganada por los electrones es suficiente para ionizar, y entonces se produce una avalancha electrónica.

El arco esta caracterizado por corrientes grandes (**i** ~10^5 **A**), con densidades de corriente catódica en el rango 10^2-10^8 A/cm^2. La caída de voltaje en el arco es baja (~20-30 V).

Los cátodos en el arco reciben grandes flujos de energía y alcanzan elevadas temperatura, todo esto ocurre sobre la superficie catódica, como consecuencia de esto los cátodos son erosionados y sufren vaporización.

Las clasificaciones de los arcos son arbitrarias, y se hacen según las características del proceso de emisión catódica, el estado del plasma en la

columna positiva o el medio en el cual se sostiene la corriente, algunas clasificaciones son

- Arco con cátodo caliente.
- Arco con calentamiento catódico externo.
- Arco con cátodo frío.
- Arco en vacío ("**vacuum arc**").
- Arco de alta presión.
- Arcos de muy alta presión.
- Arcos de baja presión.

En el arco en vacío, se producen spots catódicos, estos a su vez están formados por un plasma metálico provisto por material del cátodo. Los Spots catódicos aparecen cuando, por una u otra razón, el cátodo no puede ser calentado a la temperatura requerida para producir la emisión termoiónica de electrones que demanda la descarga, las razones mas comunes para que suceda esto, son el bajo punto de fusión del material, corrientes relativamente bajas, o baja presión del ambiente [8].

1.5.2. Características de los spots

En las primeras etapas de la descarga, aparecen pequeños spots moviéndose aleatoriamente y muy rápido sobre la superficie del cátodo. Estos spots, causan poca o ninguna erosión. La disposición de estos spots cambia en 10^{-4}s, fusionándose en spots más grandes y lentos. La erosión comienza a ser intensa, y es de naturaleza térmica.

Existe una corriente umbral (i_{min}) que puede soportar spot. Se ha encontrado empíricamente i_{min} (**A**) ≈ 2.5 10^{-4} $\mathbf{T_{vap}}$ (°K) $\lambda^{1/2}$ (W/cm°K) de donde λ es el

coeficiente de conducción Térmica. En promedio, i_{min} varia desde 1 A (en Hg) hasta 300 A (en W). Si la corriente de descarga es mayor que i_{min}, el numero de spots crece. Como regla general, los nuevos spots (al crecer i) no aparecen en sitios nuevos, sino que se **multiplican por "división ".**

Los spots emiten intensos jets de material vaporizado (con velocidades ~ 10^5 - 10^6 cm/s). la erosión es mucho mas alta que en un cátodo caliente, y por ejemplo en Cu, alcanza 10^{-4} g/C para i ≈ 100 A [8].

1.5.3 Mecanismos de emisión de Electrones

Emisión de campo electrónico: Un mecanismo de extracción de electrones es basado en el efecto Schottky, el cual es activado por el uso de un campo eléctrico en la superficie en la cual disminuye el potencial exterior de una manera tal que el potencial restante se pueda traspasar incluso por los electrones de baja energía en la banda de conducción vía el efecto túnel.

Esto significa que haya reducción de la función de trabajo del material debida a la intensidad de campo eléctrico, ocasionando que se reduzca la barrera de potencial y que los electrones puedan traspasar la barrera vía efecto túnel. Este proceso es posible porque, en cada descarga, las altas fuerzas del campo se encuentran cerca de la superficie del cátodo. Estos campos son generados por el espacio de carga de los iones positivos de la caída de potencial del cátodo que es también consecuencia del flujo de iones hacia el cátodo. La emisión de campo de los electrones es un efecto colectivo, puesto que el espacio de carga del campo es producido por todos los iones en la caída del cátodo [9-12].

Matemáticamente el efecto Schottky lo podemos expresar como:

$$\varphi_T = \varphi_m - \sqrt{\frac{qE}{2\pi\varepsilon_0}} \qquad \textbf{(1.1)}$$

Donde Φ_T es la función de trabajo resultante, Φ_m es la función de trabajo del material, E es loa magnitud de campo eléctrico.

Emisión termoiónica: consiste en la extracción de electrones mediante el calentamiento de un filamento metálico.

Al aumentar la temperatura, la energía cinética promedio de los electrones aumenta, hasta que los electrones tengan suficiente energía para romper la energía de ligadura del material.

Un mecanismo interesante a mencionar, por que posee aspectos comunes con los procesos del Spot, es el llamado **emisión explosiva** (descubierto en ~1966). Los experimentos han demostrado que en la ruptura dieléctrica pulsada en un gap en vacío en donde existe un electrodo con una punta muy delgada, si se aplica un voltaje elevado aparece una corriente con cierto retardo. El establecimiento de esta corriente va acompañada de una explosión en la punta y por lo tanto una eyección de una burbuja de plasma.

El metal explota porque se libera una gran cantidad de calor (efecto joule) en la punta. Al principio la corriente es producida por emisión de campo eléctrico, y se va transformando en emisión termoiónica.

1.6 Mecanismos de Crecimiento para las Películas Delgadas

Las películas delgadas se forman a través de procesos de nucleación y crecimiento. El proceso comienza con una pulverización de partículas que llegan a la superficie del sustrato y comienzan a ser físicamente absorbidas. Inicialmente estas partículas no están en equilibrio termodinámico con el sustrato y se moverán e interactuaran con otras especies. La movilidad de los átomos al llegar a la superficie depende de la energía de enlace del átomo al sustrato y la

temperatura del sustrato. Altas temperaturas del sustrato y bajas energías de enlace, mayor es el movimiento de los átomos en la superficie. El conglomerado de partículas que forman no es termodinámicamente estable los cuales serían des-absorbidos de la superficie, los conglomerados termodinámicamente estables se dice que han superado la barrera de nucleación [13], y comenzarían a crecer. Estos crecimientos del núcleo sobre la superficie del sustrato por la difusión de átomos a la superficie hasta que el crecimiento de las islas sea lo bastante grande para que se de la coalescencia y comience a crecer verticalmente por efecto de la llegada de especies pulverizadas.

La etapa de crecimiento de la coalescencia ocurre cuando las islas crecen bastante, hasta llegar a un punto en el que entran en contacto y continúan su crecimiento hasta alcanzar a formar una película continua [14]. la tendencia a formar grandes islas es conocida como aglomeración [15].

Dependiendo de las condiciones de deposición, existen tres etapas iniciales de nucleación y crecimiento [16] (figura1.1). El crecimiento de películas por coalescencia de islas es conocido como el modo de crecimiento por isla o el modo Volver–Weber [15].El modo de crecimiento Volver-Weber se da cuando los átomos pulverizados están ligados mas fijamente a otros que al propio sustrato, como el crecimiento de películas metálicas en sustratos aislantes [17]. Las películas que crecen capa por capa se conoce como el método de crecimiento capa por capa o modo Frank Van der Merwe. Este modo de crecimiento ocurre cuando las desigualdades en la red son pequeñas y la energía de enlace de los átomos pulverizados es igual o menor que la energía de enlace de los átomos pulverizados con el sustrato [18]. Aquellas películas que crecen como una mezcla de los dos, se denomina modo de crecimiento capa más isla o modo Stranski-Krastanov [15]. En la Figura 1.1 muestra un resumen esquemático de las etapas iniciales del crecimiento.

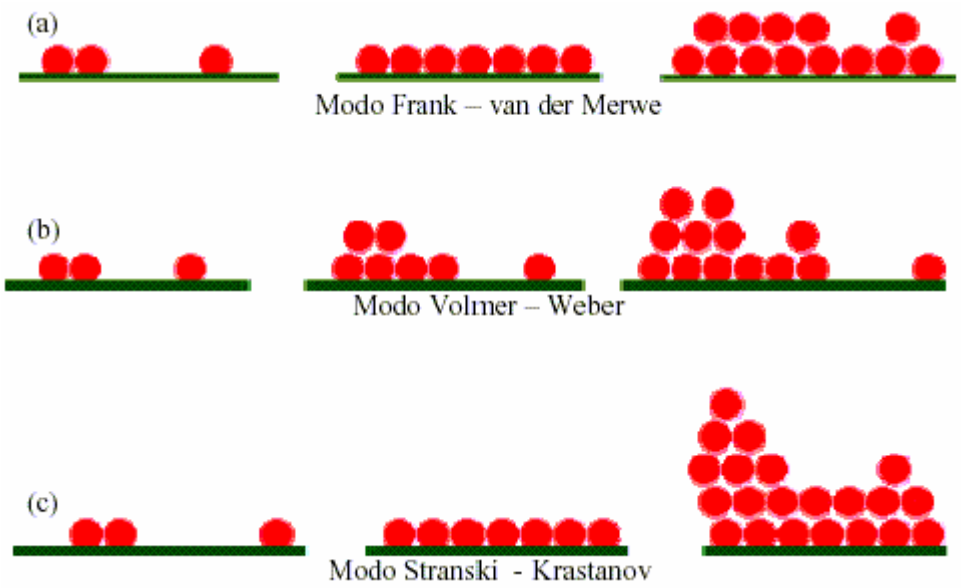


Figura1.1 Resumen esquemático de las etapas iniciales del crecimiento.

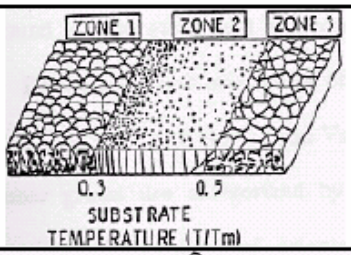
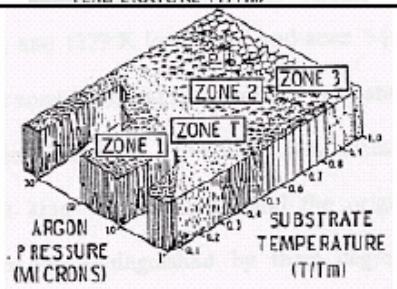
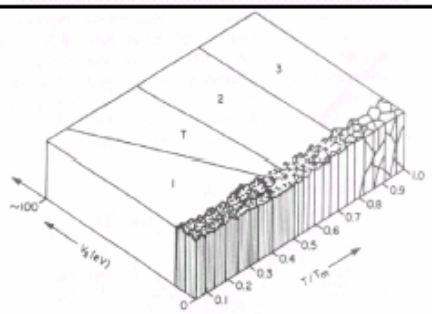
En muchos casos las películas son formadas por coalescencias de las islas. Cuando estas islas crecen juntas, varios defectos y fronteras de grano son formados. Los granos coalescen con dirección de orientación aleatoria lo cual produce películas policristalinas.

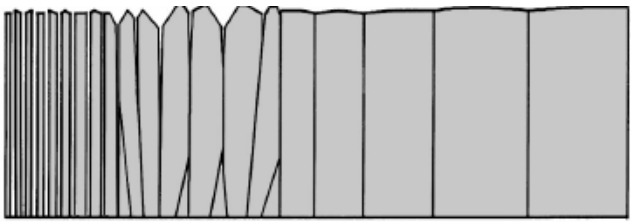
La microestructura de películas depositadas por la técnica en la fase de vapor son frecuentemente columnares y con el eje columnar determinado por el ángulo con que llegan las especies a la superficie donde se van a depositar. La densidad de bloques columnas depende de los procesos energéticos de condensación los cuales, a su ves dependen del método de 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 microstructura con varias condiciones de deposición.

El material de la película, temperatura del sustrato, presión del gas residual, ángulo de incidencia y quizás el mas importante de todos, la energía de condensación de los átomos, todos juegan un papel importante en la evolución de la microestructura de la película delgada [19].Metales y óxidos fueron originalmente clasificados por el modelo de estructuras de zona de Movchan y Demchishin [20].El modelo identifica tres zonas estructurales en función de la temperatura (T) del sustrato. La zona uno fue identificada como la zona de bajas temperaturas para regiones donde $T/T_m < 0.25\text{-}0.3$, donde T_m es la temperatura de fusión del material de la película (Figura 1.2). La microestructura de la zona uno consiste en columnas angostas con puntas redondas y es determinado por las condiciones de movilidad de los átomos. La zona dos, donde $0.25\text{-}0.3<T/T_m<0.45$, por el crecimiento a temperaturas elevadas, a estas temperaturas, la movilidad de los átomos resulta en una difusión por el material sólido y los granos son equiaxiales [21].

El modelo de zonas de Movchan y Deemchishin fue mas tarde modificado por Thornton [22] 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 la zona 1 y 2 y consiste densamente compuesta por granos fibrosos (figura1.2).

La naturaleza fractal de la microestructura de la película que depende de su espesor fue descrita por un modelo desarrollado por Messier [23,24]. En el caso de la baja movilidad en la zona uno, se encontró que la estructura de la película está fuertemente influenciada por el bombardeo energético así que por efectos térmicos (figura1.2).Las vacancias se agrandan 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 [19].

AUTOR	MODELO	PROCESO
MOVCHAN DEMCHISHIN		EVAPORACIÓN
THORNTON		SPUTTERING
MESSIER		ION PLATING



Modelo de Messier

Figura 1.2 Comparación entre los modelos de zonas de crecimiento

1.7 Cerámicos metálicos

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Por ejemplo la alumina (Al_2O_3) es un cerámico que contiene átomos metálicos (Aluminio) y no metálicos (oxigeno). Los materiales tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas [25].

Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tienen baja conductividad eléctrica y térmica, y elevada resistencia a la compresión [26].
Los carburos y nitruros con metales de transición son de gran interés tecnológico por tener propiedades únicas como alta dureza y alto modulo de Young, alta conductividad eléctrica, refractarios, estables químicamente, resistentes a la corrosión [27].

Los carburos son materiales refractarios, la palabra refractario define a un material con alto punto de fusión y un elevado grado de estabilidad química; sin embargo dentro de la familia de los carburos, solo los carburos intersticiales y carburos covalentes reciben el nombre de refractarios.
El elemento carbón forma compuestos con muchos otros elementos (CO_2), pero por convención, el termino carburo es solamente aplicado a compuestos formados por carbón y otros elementos que tengan electronegatividad baja o cercana a la electronegatividad del carbón.
Entre los factores que controlan la formación del carburo tenemos la diferencia de electronegatividad entre el carbón y otros elementos, el tamaño de los átomos y las características de enlace de estos átomos [25].

1.7.1 Electronegatividad: muestra la capacidad que tiene un átomo de atraer electrones de enlace. La tendencia comparativa de un átomo a mostrar un comportamiento electropositivo o electronegativo se puede cuantificar asignando a cada elemento un número de electronegatividad.

1.7.2 Radio atómico: debido a que el radio atómico sigue una función de onda no podemos hablar de un radio atómico exacto, además el radio atómico puede cambiar dependiendo de la hibridación.

1.8 Enlaces

1.8.1 Enlace Metálico: este tipo de enlace se presenta en los metales sólidos. Se supone que los electrones de valencia por estar más lejos del núcleo no se encuentran tan ligados al átomo por lo tanto se les considera como electrones libres. Un sólido metálico está compuesto por iones metálicos positivos y electrones de valencia de los átomos. Estos electrones rodean a los iones positivos como si fueran una nube de carga.

La movilidad de electrones de valencia le da al metal propiedades como conductividad térmica y eléctrica altas.

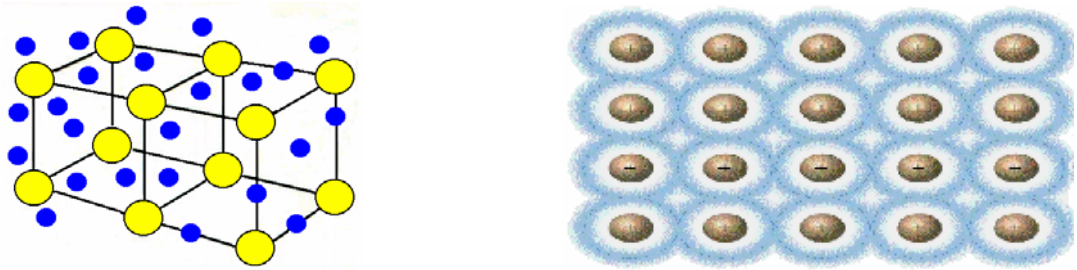


Figura 1.3 Enlace metálico

1.8.2 Enlace Covalente: El enlace covalente se forma entre átomos con pequeñas diferencias de electronegatividad y próximos en la tabla periódica. El enlace covalente generalmente los átomos comparten sus electrones externos que se hallan en sus niveles s y p con otros átomos, de tal modo que cada átomo alcanza la configuración electrónica de gas noble.

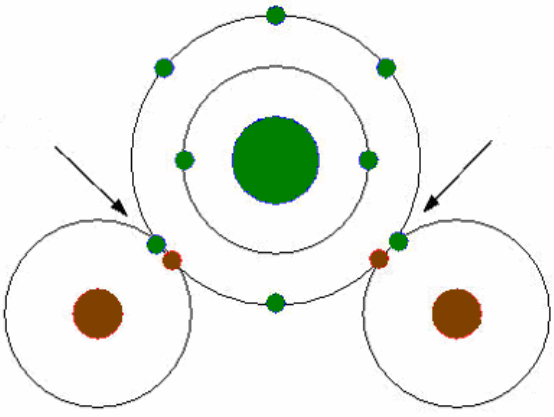


Figura 1.4 Enlace covalente

1.8.3 Enlace iónico: los enlaces iónicos se pueden formar entre elementos altamente electronegativos (no metálicos) y compuestas altamente electropositivos (metálicos).En el proceso de ionización se transfieren electrones desde los átomos del elemento electropositivo a los átomos del elemento electronegativo produciendo aniones y cationes. Las fuerzas de enlace iónico son debidas a la acción de fuerzas electrostáticas [28].

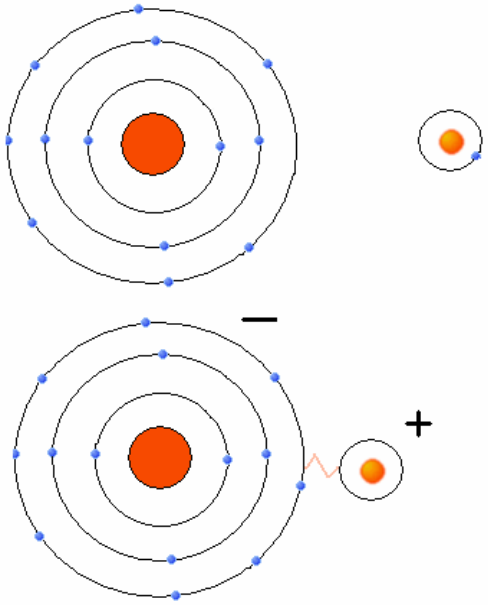


Figura 1.5 Enlace iónico

1.8.4 Enlaces mixtos

1.8.5 Enlace iónico covalente: la mayoría de las moléculas con enlace covalente poseen cierto carácter iónico y viceversa .El carácter iónico parcial puede ser interpretado en términos de la escala de electronegatividades, cuanto mayor es la diferencia de electronegatividad de los elementos involucrados en un enlace mixto iónico-covalente mayor es el grado del carácter iónico del enlace. Para determinar el porcentaje de carácter iónico utilizamos la ecuación de Pauling:

$$\text{\% CARÁCTER IONICO} = (1 - e^{((-1/4)*(X_A - X_B)^2)}) * 100\,\%$$

Donde $\mathbf{X_A}$ y $\mathbf{X_B}$ son las electronegatividades de los átomos de los átomos A y B en el compuesto.

1.8.6 Enlace metálico covalente: Los Metales de transición (Zirconio) tienen enlaces mixtos metálicos-covalentes que involucran orbítales enlazantes dsp.

1.8.7 Enlace metálico iónico: hay una diferencia significativa de electronegatividad entre los elementos que forman un compuesto intermetálico, puede haber una cantidad significativa de transferencia electrónica (enlace iónico en el compuesto) [26].

1.9 Clasificación de los Carburos

Los carburos pueden ser clasificados en cuatro categorías las cuales son comúnmente identificadas como:

1. Carburos intersticiales
2. Carburos covalentes
3. carburos intermedios
4. carburos tipo salinos

1.9.1 Carburos Intersticiales

La diferencia en electronegatividad entre los dos elementos de un carburo intersticial es grande .El átomo del carbón tiene un tamaño mucho mas pequeño, en comparación con el de los otros átomos, lo cual permite la existencia de intersticios en la red. El enlace es parte covalente- iónico, pero sobre todo metálico que explica porque los carburos intersticiales se asemejan a los metales. Como las aleaciones metálicas, su composición es a menudo indeterminada y sus

conductividades eléctrica y térmica son altas. Además tienen altos puntos de fusión, alta dureza y son químicamente inertes.

Los carburos intersticiales son compuestos cristalinos de una matriz metálica y carbón. Los átomos de la matriz se arreglan generalmente en una estructura compacta y el carbón ocupa específicos sitios intersticiales en la estructura.

Las características principales de los carburos intersticiales son:

- resuelven completamente los criterios refractarios
- sus estructuras intersticiales conducen a una combinación de enlaces metálicos, covalentes y iónicos.
- Son sobre todo fases no estequiométricas, y el ordenamiento de los átomos es común.
- Combinan las características físicas de los cerámicos y las características electrónicas de los metales, es decir, alta dureza, con bajas conductividades eléctricas y térmicas.
- Tienen los puntos de fusión mas altos que cualquier otro grupo de materiales.
- Tiene alta estabilidad térmica y química.

1.9.2 Carburos Covalentes

La diferencia en electronegatividad entre los dos elementos del carburo covalente es pequeña. El átomo es ligeramente más pequeño que el otro átomo. El enlace es esencialmente covalente.

1.9.3 Carburos Intermedios

Algunos metales de transición de los grupos VII y VIII como son el manganeso, Hierro, Cobalto y Níquel, También forman carburos pero sus radios atómicos son también pequeños para acomodar el átomo de carbón en posiciones intersticiales sin muchas distorsiones de la red. Los átomos de carbón están bastante cercanos para que los enlaces de Carbón-Carbón y las cadenas carbón se formen.

1.9.4 Carburos tipo Sal

Los carburos Tipo sal (o salínicos) son formados por carbón y los elementos mas electropositivos, que se encuentran en los grupos I, II y III a la izquierda de la tabla periódica. Estos elementos tienen una diferencia de electronegatividad de 2 o más el cual corresponde a un enlace atómico que es por lo menos 50% iónico.

1.9.5 Carburo de Zirconio

El Carburo de Zirconio es un carburo intersticial. El Zirconio es un metal de transición del grupo **IV B**, y el carbón es un elemento del grupo **IVA**. El **Zirconio** (o zirconio) es un elemento químico de número atómico 40 situado en el grupo 4 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Zr, Es un metal duro, resistente a la corrosión, similar al acero. Los minerales más importantes en los que se encuentra son el circón ($ZrSiO_4$) y la badeleyita (ZrO_2), aunque debido al gran parecido entre el circonio y el hafnio (no hay otros elementos que se parezcan tanto entre sí) realmente estos minerales son mezclas de los dos; los procesos geológicos no han sido capaces de separarlos. Se utiliza sobre todo en reactores nucleares (por su baja sección de captura de neutrones) y para formar parte de aleaciones con alta resistencia a la corrosión [28].

El **carbono** es un elemento químico de número atómico 6 y símbolo **C**. Es sólido a temperatura ambiente. Dependiendo de las condiciones de formación, puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas, carbono amorfo y cristalino en forma de grafito o diamante. Es el pilar básico de la química orgánica; se conocen cerca de 10 millones de compuestos de carbono, y forma parte de todos los seres vivos conocidos [28].

Los carburos del grupo IV (TiC, **ZrC**, HfC) solamente cristalizan en la estructura cúbica NaCl. La estructura NaCl (B1) es común en mono carburos esta estructura

puede ser considerada como una combinación de dos redes cúbica centrada en las caras (fcc)-y una con una base de un átomo metálico por sitio de red y una con un átomo por sitio de red. La estructura NaCl según la notación de la densidad de empaquetamiento es descrita por **AcBaCbAcBaCb** (la letra en mayúscula para los sitios de metal y la letra en minúscula para los sitios de red no metálicos).Note que todos los sitios intersticiales deben ser ocupados por átomos no-metálicos.

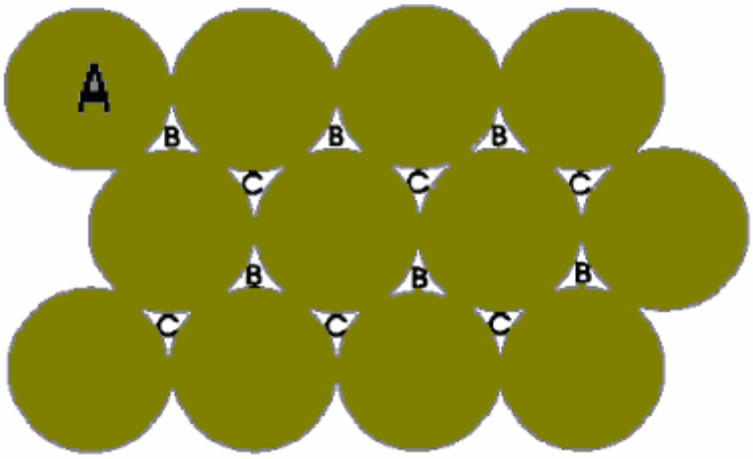


Figura 1.6 Estructura Intersticial ABCABC que corresponde a una estructura FCC

La primera parte del enlace, el enlace iónico, es caracterizado por una transferencia de carga del átomo metálico al átomo no metálico que conlleva a las interacciones electrostáticas. Segundo, la estructura cúbica del NaCl es común en muchos carburos de metales de transición, el átomo metálico es octahedricamente coordinado por los enlaces del átomo del carbón. Así los d-electrones centrados en un sitio de metal pueden ser clasificados de acuerdo a la simetría T_{2g} y e_g donde los orbitales e_g apuntan hacia las esquinas del octaedro formado por los enlaces del no metal (**C**) los orbitales T_{2g} apuntan hacia las caras del octaedro. Tercero, el solapamiento entre los orbitales d del metal con los orbitales d del metal vecino. Los enlaces de carburo en carburos de metales de transición se han mostrado como una competición entre un debilitado enlace d-d del metal de

transición por dilatación de la red y el incremento de enlaces debido ala ocupación de los estados híbridos de interacción entre los orbitales d del metal y s del no metal con enlaces p [23-27].

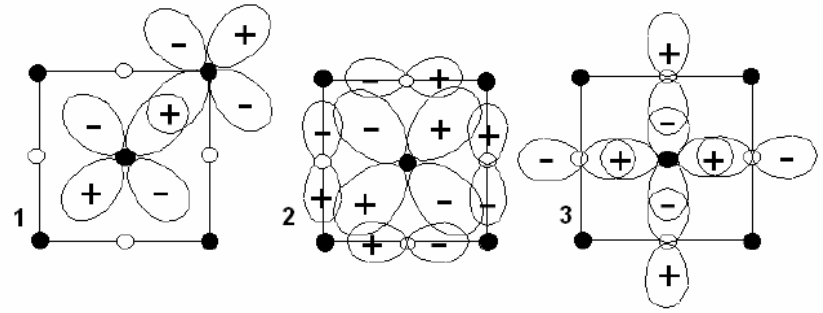


Figura 1.7 Esquema del traslapamiento entre orbítales metal-d con metal-d, y no metal-p con metal-d para la estructura NaCl. Las figuras 1 y 2 muestran la simetría e_g, la figura 3 muestra la simetría T_{2g}. [27].

1.10 Propiedades de películas delgadas

1.10.1 Adherencia: La adherencia puede ser definida como la condición en la cual dos superficies se mantiene juntas por fuerzas de valencia, anclaje mecánico o ambas. Aunque es una propiedad muy importante en una película desde el punto de vista funcional, esta no esta aún bien entendida. Sin embargo existen diferentes modelos que explican diferentes tratamientos teóricos para la adherencia.

Entre ellos tenemos la adhesión fundamental la cual se expresa como la suma de todas las interacciones intermoleculares entre los materiales en contacto. La adhesión termodinámica que se define como el trabajo W_A requerido para separar una unidad de área de dos superficies formando una interfase y la adhesión practica es la fuerza necesaria para desprender una película del sustrato [23].

1.10.2 Interfases: el tipo de interfases que se forman no solo dependen de W_A sino de: la morfología del sustrato, de la interacción química, de la tasa de difusión y de los procesos de nucleación de las películas. Cuatro tipos de interfases al menos se pueden distinguir:

1. La interfase abrupta presenta un cambio súbito entre la película y el sustrato del orden del espaciamiento interatómico. Existe una baja interacción entre la película y el sustrato donde dominan esencialmente fuerzas de Van der Waals y una baja interdifusión [29]. debido a que no hay afinidad química entre la película y el sustrato, en consecuencia la interfase queda limitada a una delgada región de unas pocas dimensiones de espesor [24]. Las tensiones y defectos son confinados en la interfase produciendo gradientes de tensiones altas y baja adhesión, las pequeñas rugosidades tienden a promover mejor adhesión.
2. La interfase compuesta esta caracterizada por una capa o multicapas de muchas dimensiones atómicas que es creada por reactividad química entre los átomos de ambos componentes del sistema e interdifusión entre los átomos de la película y el sustrato. Estos compuestos formados son frecuentemente frágiles debido a las altas tensiones generadas por cambios volumétricos que acompañan las reacciones. [23,24]
3. Si el efecto dominante es la difusividad se tiene una interfase por difusión y se caracteriza por un cambio gradual en la composición entre la película y el sustrato. La solubilidad de la película y el sustrato excluye la formación de compuestos interfaciales. Las interfases de difusión tiene una alta adherencia y en ciertos casos es posible producirlas intencionalmente en base a bombardeo del sustrato con iones, de esta manera átomos retrodispersados del sustrato se mezclan con los átomos de vapor que llegan a la película, el condensado puede ser pensado como una fase metastable en la cual la solubilidad de los componentes exceden el límite de equilibrio. Generalmente las altas concentraciones de defectos

puntuales y desorden estructural introducidas por estos procesos amplían la difusión entre materiales que naturalmente no se mezclan o adhieren [23,24].

4. La interfase mecánica es caracterizada por un enganche entre el material depositado cuando la rugosidad del sustrato es importante. La intensidad de la adhesión depende primeramente sobre las propiedades mecánicas de la película y el sustrato y sobre la geometría interfacial. Una superficie fracturada por la rugosidad y el anclaje mecánico conduce a un a alta adhesión.[23,24]

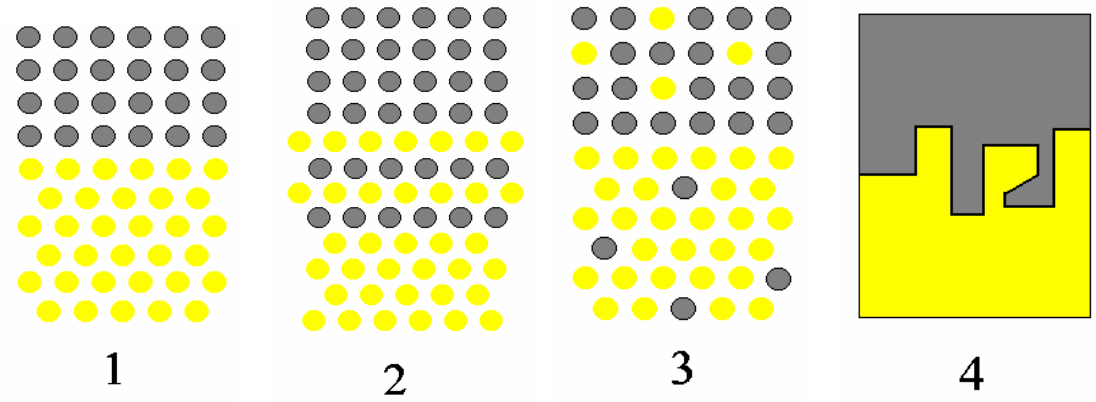


Figura 1.8 Tipos de Interfases. 1. Abrupta, 2. Compuesta, 3. Por interdifusión, 4. Anclaje mecánico

1.10.3 Dureza: la dureza de un material puede definirse conceptualmente como su resistencia a una deformación plástica superficial localizada producida por otro material más duro (indentador). La dureza de un recubrimiento es una propiedad importante por cuanto condiciona su comportamiento tribológico (desgaste, fricción,…) y esta determinada principalmente por la magnitud de las fuerzas de unión interatómicas del material y por su microestructura.

Desde el punto de vista de las fuerzas interatómicas, una alta energía de cohesión, una corta longitud de enlace y un alto grado de enlaces covalentes aumentan la dureza de un material. [24]

Desde el punto de vista de la microestructura, el tamaño de grano, el efecto de borde del grano, estructuras metaestables, impurezas. En líneas generales puede decirse que la dureza del recubrimiento esta directamente relacionada con la mayor o menor facilidad de deslizamiento de dislocaciones en la microestructura resultante. [24]

REFERENCIAS

[1] H.Holleck, Basic Principles of Specifics Applications of Ceramics Materials as protective Layers, Surf. Coat. Technol. (1990), 43-44, 240-250.

[2] M. Ohring. The Materials Science of Thin Films, Academic Press, (New York, 1992).

[3] B.Podgornik, Coated machine elements, fiction or reality. Surf. Coat. Technol. (2001) ,146-147, 318-323.

[4] Milantiev V., Temko S. Física del Plasma. Editorial Mir Moscú 1983.

[5] Bunshanh R.F. Hanbook of Deposition Technologies for Films and Coatings Noyes Publication.

[6] HUGH O. PIERSON. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Properties, Characteristics, processing and Aplications. Noyes Publications.

[7] ADOLFO RODRIGO. Caracterización de Dureza, Adherencia y Espesor de recubrimientos duros. Sexto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires Argentina. Agosto de 2003.

[8] www.ifp.uba.ar/Kelly/curso HK.htm

[9]- WILLIAM F. SMITH. Fundamentos de la Ciencia e ingeniería de Materiales. Tercera Edición. Mc Graw Hill.

[10]- RAYMOND CHANG. Química Inorgánica. Mc. Graw Hill. 1998.

[11]- F.A. COTTON, G. WILKINSON. Química Inorgánica Básica. Editorial Limusa, México 2001.

[12]- HAKAM WILHELM HUGOSSON. A Theoretical Treatise on the Electronic Structure of Designer Hard Materials. Acta Universitatis Upsaliensis. Uppsala 2001.

[13] K. Wasa and S. Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Aplications,Noyes, New Jersey, (1992).

[14] W.D. Westwood, Progress in Surface Science, (1976), vol. 7, pág. 71.

[15] Gilmour, A. S. Jr., Lockwood, D. L., Proc. IEEE, (1972), 60.No. 8,977-991.

[16] K. Reichelt, Vacuum, (1988), vol. 38, pag. 1083.

[17] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, and M. Hanbcken, Rept. Prog. Physcis, (1984) ,vol 47, pag. 399.

[18] Sokolowski M, Sokolowska A, Michalski A, Romanowski Z, Rusek Mazurek and Wronikowski, Thin Solid Films, (1981), Vol 80, Pag. 249,

[19] P.J. Martín, Handbook of Vacuum Arc Science and Technology, pág. 367-368,

[20] B.A Movahn and A.V. Demchishin, Fiz. Metallov Metalloved., (1969), vol 28:6653-660.

[21] J.E. Greene, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. pág. 711-712.

[22] J. A. Thornton, J.Vac. Sci. Technol., (1971), vol.11, 666-670

[23] R. Messier, J. Vac. Sci. Technol., (1986), vol. A4, pag .490-495.

[24] R. Messier, A.P. Giri and R.A. Roy, J. Vac. Sci. Technol., (1984), vol. A2, pag. 500-503.

[25]- www.elprisma.com/apuntes/ apuntes.asp

[26]- icc.ucv.cl/materiales/trabajos_investigacion/ceramicos/resumen.htm

[27]- L. KARLSSON, L. HULTMAN, M.P. JOHANSSON, J.E. SUNDGREN, H. LJUNGCRANTZ. Growth, microstructure and mechanical properties of arc evaporated TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) films. Surface and Coatings Technology (2000), vol.126, 1-14.

[28] www.wikipedia.org

[29]- J.M. ABELLA. Tema 16: Mecanismos, Aplicaciones Mecánicas de los Recubrimientos.

CAPITULO 2

Desarrollo Experimental

2.1 Sistema

Para el crecimiento de películas delgadas el laboratorio de física del plasma (LAFIP) cuenta con reactores que funcionan bajo la técnica PAPVD por arco pulsado. El sistema por arco es del tipo "arco catódico", quiere decir que el material de aporte o target es el cátodo; y el ánodo es el portamuestras donde va la muestra a recubrir (en este caso acero inoxidable 304).

El sistema esta compuesto por:

- Sistema de vacío: este sistema se compone de dos tipos de bombas de vacío, una bomba mecánica (tipo diafragma) y una bomba turbomolecular, la bomba mecánica alcanza vacíos del orden de 10^{-2} mbar y la bomba turbomolecular del orden de 10^{-6} mbar.

- Circuito RLC (serie): el circuito RLC tiene 15 capacitores en paralelo que suman una capacitancia de 0.54 mF. Una inductancia de 2.3 mH y una resistencia de 0.46mΩ. estos valores lo hacen operar como un RLC críticamente amortiguado (Descarga críticamente amortiguada).

- Sensores de presión: para medir la presión de vacío se tienen dos sensores, uno de ellos es el sensor pirani el cual funciona hasta presiones del orden de 10^{-3} mbar y el sensor de cátodo frío funciona hasta 10^{-6} mbar.

- Fuente trigger: el trigger es la ignición del arco. Consiste en una fuente de aproximadamente 20 KV. El ánodo del trigger va completamente aislado dentro del cátodo del reactor.

- Fuente DC (Glow): esta fuente es la encargada de producir la descarga Glow o luminosa, es una fuente de muy baja corriente 50mA y relativamente alto voltaje 2000 V.

- Fuente DC (Arco): el objetivo de esta fuente es cargar el banco de capacitores.

- Horno: incrementar controladamente la temperatura del sustrato es el objetivo del horno, se compone de una fuente de alimentación (fuente DC), el sensor y registro de temperatura, la resistencia y el sistema aislante. Como se observa en el siguiente gráfico el horno es el electrodo anódico y por ello el aislamiento de la parte eléctrica de este con respecto al arco es muy importante.

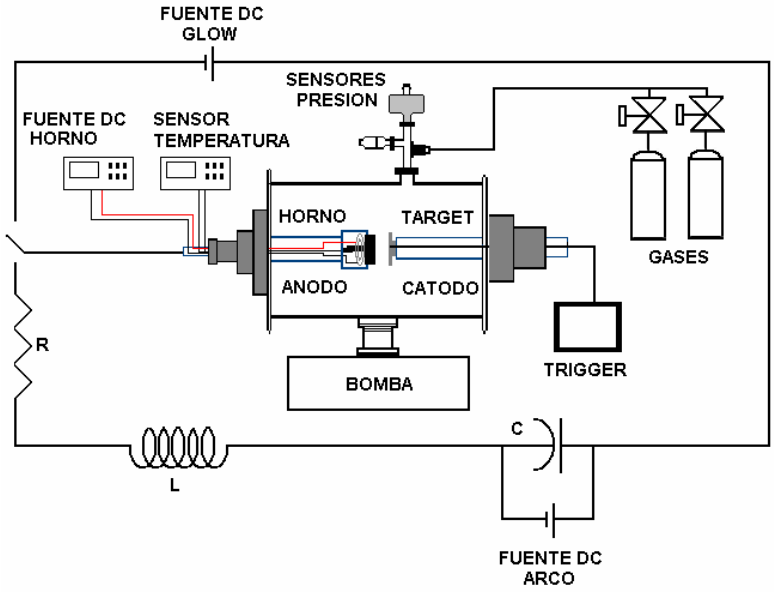


Figura 2.1 Esquema del sistema de Deposición

2.2 Diseño y construcción del horno.

En el sistema tradicional se tenía el ánodo como electrodo y portamuestras solamente. Debido a la necesidad de calentar el sustrato para mejorar propiedades en el crecimiento de los recubrimientos se diseño un horno de tal manera que quedara aislado completamente de la descarga por arco.

Para este objetivo se perforo interiormente el electrodo anódico y se forro completamente en mica, este material es un buen aislante eléctrico.

La resistencia es del tipo thermocoax, la cual no necesita ser aislada entre espiras por cerámicas debido a que la resistencia esta envuelta en un polímero que tiene una cubierta en un material conductor [1]. Esto es una gran ventaja ya que la resistencia ocupara poco espacio, lo cual trae importantes consideraciones en el diámetro exterior del electrodo que para nuestros propósitos es preferiblemente que sea del mismo diámetro del cátodo.

Un thermocoax calienta hasta 1000ºC, pero, para poder conectarlo a la alimentación se necesitan terminales fríos; en este caso se soldaron terminales de cable siliconado calibre #14 con soldadura de plata y luego cubiertos los puntos con vidrio pirex.

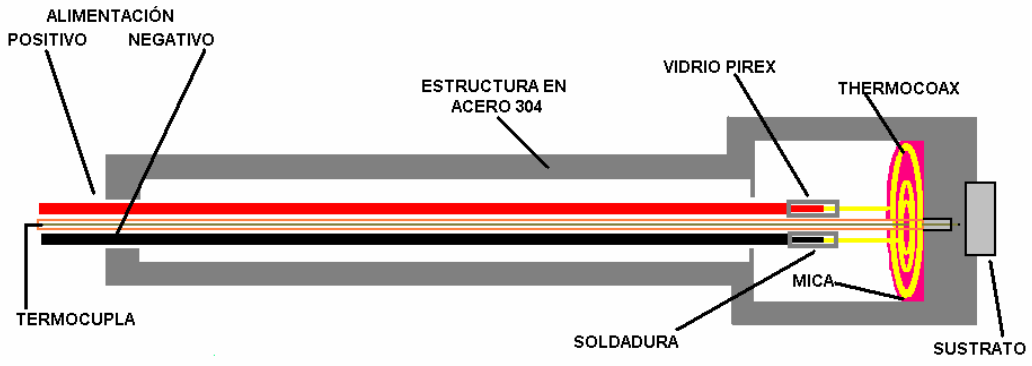


Figura 2.2 Esquema del Horno (Arriba), Vistas Horno Construido.

La termocupla es tipo J (500°C) Diámetro de 1/16*50 cm., 20 cm. de cable teflón, calibre 24, encapsulado en acero inoxidable 316. La termocupla va aislada en un tubo de alumina, la distancia de separación entre la termocupla y la muestra es de 3mm aproximadamente.

La fuente de alimentación para la resistencia es HP Agilent modelo E3632A programable. 105W/120W para un rango de salida dual. Bajo ruido y excelente regulación. Rango de 0-25Vcc [2].

El nanovoltimetro es un Keithley 2000 multimeter. Es un instrumento rápido, preciso, fiable. Incorpora funciones de medida que incluyen Vc.c., Vc.a., Ic.c., Ic.a., Ohm 2h, Ohm 4h, temperatura, frecuencia, periodo, da, dBm, continuidad y medida de diodos [3].

Figura 2.3 Fuente de Voltaje para la alimentación y Nano-voltímetro para registrar la Temperatura

El diseño y la fabricación del horno se hicieron en el laboratorio de Física del plasma, el aporte del autor en estos procesos fue la calibración y ensamblaje del Horno.

2.3 Condiciones de Deposición

Se cortaron probetas de acero inoxidable 304 de ½´ de diámetro y 2mm de espesor. La superficie de la muestra es muy irregular lo cual puede afectar en alguna manera las propiedades del recubrimiento.

Lo primero que se hizo es pulir la muestra con lija #80 para eliminar irregularidades muy profundas y muy marcadas sobre la superficie como por ejemplo señales de corte con cierra o marcas de buril. Debido a que los granos de la lija son muy gruesos se pule ahora la superficie con lija #120 para desbastar la superficie y formar ahora marcas de esta lija. Lijamos en el sentido de vai-ven por lo que veremos sobre la superficie una serie de rayas en un solo sentido. Al cambiar de lija giramos la muestra 90 grados y el objetivo en adelante es que desaparezcan las rayas anteriores y queden las nuevas y así hasta la lija #1500 luego se hace un tratamiento de la superficie de las probetas hasta llevarlas a espejo, esto se hace con paño.

Las condiciones de deposición fueron: se utilizo como de Gas de trabajo, Metano, con una presión de 7 milibares en la cámara, la separación de los electrodos fue de 7 mm y el voltaje de descarga entre los electrodos fue de 260 voltios, se hicieron 5 deposiciones, con 4 descargas cada una, se vario la temperatura del sustrato desde ambiente, 50 °C ,100 °C ,150 °C y 200 °C.

2.4 Técnicas de Caracterización

2.4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Figura 2.4. Difractómetro D8 Bruker AXS Advance. Fuente de rayos X de Cu kα (λ=1.5406 Å), monocromador secundario de grafito.

Las técnicas de difracción de rayos X brindan una gran información sobre las estructuras cristalinas de los materiales, como las fases presentes, tamaño del cristalito, microtensiones y macrotensiones, parámetro de red, distancia entre planos. Esto es posible ya que algunas de las longitudes de onda de los rayos X son de la misma longitud de onda que la distancia interplanar de la red cristalina en cuestión [5].

Rayos X

Para producir rayos X en el laboratorio, se utilizan los tubos al vacío de rayos X los cuales son una mejora de los tubos de Coolidge. Se suministra un voltaje alrededor de 40 KV entre un cátodo, emisor de electrones, y un ánodo metálico o blanco. Cuando se calienta el filamento del cátodo se liberan electrones por emisión termoiónica y son acelerados a través del vacío por la diferencia de potencial entre el cátodo y ánodo, con lo que aumenta su energía cinética. [5-6]

En estas colisiones se pueden desplazar electrones de las capas profundas del material del ánodo, generando estados excitados. La desexcitación de los átomos da lugar a la producción de rayos X característicos de ese material.
Según la notación de Siegbahn una letra mayúscula indica la capa a la que llega el electrón (capa aceptora): K para n=1, L para n=2, M para n=3 etc. Una letra griega para indicar la capa de procedencia del electrón (capa donora) α si es la inmediatamente superior y β si es la siguiente etc. Un numero natural, escrito como subíndice para el posible desdoble debido al numero cuántico azimutal. [8]

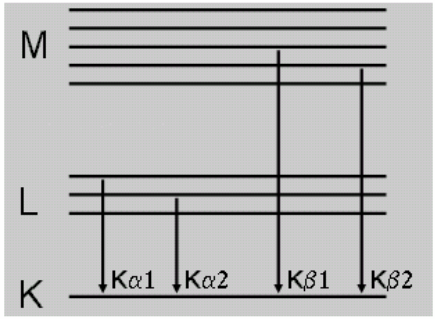


Figura 2.5 niveles electrónicos de energía K, L, M y subniveles

Difracción de Rayos X

A la interferencia de las dispersiones individuales de cada uno de los átomos con el que tropieza un frente de onda se le denomina difracción. Puesto que algunas de las longitudes de onda de los rayos X son aproximadamente iguales a la distancia interplanar en sólidos cristalinos, se producen picos de difracción de intensidades variables cuando un haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino. En 1913, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg desarrollaron una manera sencilla para entender y predecir fenómenos de difracción de un cristal. Cuando un haz incidente de rayos X monocromático de longitud de onda incide sobre un conjunto

de planos a un ángulo tal que las ondas que abandonan los diferentes planos no están en fase, no se produce un reforzamiento del haz. Si las ondas reflejadas en los diferentes planos están en fase, tiene lugar un reforzamiento del haz o interferencias constructivas.

La condición para interferencia constructiva tiene que ser:

$$n\lambda = 2d_{hkl}Sen\theta \qquad \textbf{(10)}$$

Esta ecuación se conoce como ley de Bragg donde **n** es el orden de difracción, $\mathbf{d_{hkl}}$ es el espaciamiento o distancia interplanar de los planos de cristal de índices (hkl), **λ** es la longitud de onda de los rayos x incidentes y **θ** es el ángulo de Bragg o ángulo de incidencia. [5-6-7]

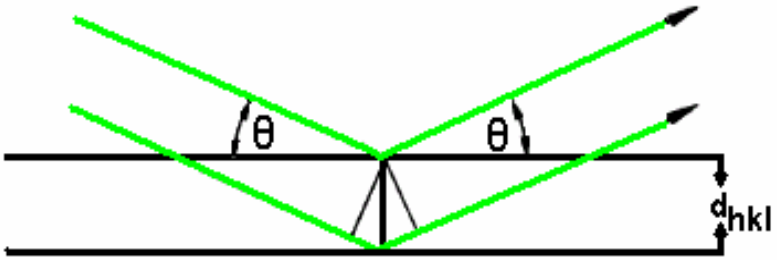


Figura 2.6 Difracción de Bragg

Geometría Bragg-Brentano

Esta geometría es utilizada en los difractómetros de polvo cristalino. Fue desarrollada por Debye y Scherrer e independientemente por Hull entre 1914-1919. El experimento consiste en variar θ utilizando radiación monocromática (λ fijo). Todos los planos (h,k,l), con distancias interplanares d_{hkl} que cumplen la ecuación de Bragg, producen intensidad en un cono que forma un ángulo 2θ con el haz incidente. [6-7]

Geometría de haces paralelos

En esta geometría los rayos X que salen en toda dirección llegan al espejo de Göbel en el cual los haces incidentes salen paralelos.

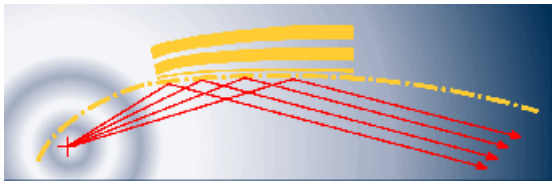


Figura 2.7 Espejo de Göbel

La Difracción por incidencia razante (GID) del haz sobre la muestra se entiende que se hace utilizando esta geometría. Lo que se hace es dejar θ (fuente de rayos x) fijo y variar θ del detector. El ángulo θ de la fuente es pequeño del orden de 1-5 grados. La difracción por incidencia razante es una geometría de dispersión que combina la condición de Bragg con las condiciones para la reflexión externa total de los rayos X en las superficies cristalinas. Esto proporciona características superiores de GID con respecto a otros esquemas de difracción en los estudios de capas superficiales delgadas, puesto que la profundidad de penetración de los rayos X dentro de la lámina es reducida en tres órdenes de magnitud. [8]

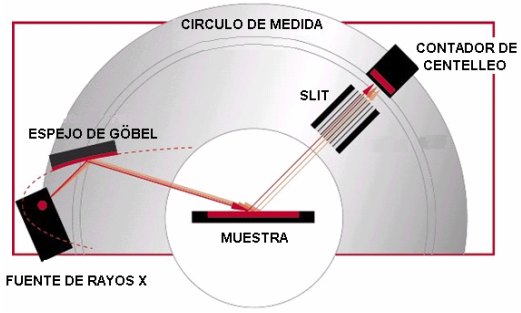


Figura 2.8 Geometría de Haces Paralelos.

2.4.2 Microscopia de Barrido por Sonda (SPM)

Figura 2.9 Microscopio de Barrido por Sonda

El Microscopio de Barrido por Sonda (SPM) es un instrumento que sirve para caracterizar los materiales localmente desde el punto de vista superficial midiendo propiedades tales como conductividad superficial, distribución de carga estática, fricción localizada, campos magnéticos, módulo elástico y cambios de fase, características morfológicas como rugosidad y tamaño de grano.

El principio físico es la interacción de los átomos de un elemento fino (radio de curvatura de 5 nm a 50 nm) con los átomos de la superficie que rastrea. Dicha interacción es de tipo de fuerza de Van der Waals, corriente túnel, fuerzas electroestáticas, fuerzas magnéticas entre otros, se obtendrán parámetros en forma de señales eléctricas las cuales a través de circuitos electrónicos especializados y programas de computador serán interpretados para generar imágenes correspondientes a diferentes características de la muestra con una magnificación que va desde los 2.000X hasta los 10.000.000X. Dependiendo de dichas interacciones, el SPM cuenta con varios modos de microscopia las cuales son microscopia de Barrido Tunel (STM), microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia de fuerza magnética (MFM), microscopia de modulación de fuerza

(FMM), microscopia de detección de fase (PDM) y microscopia de fuerza lateral (LFM).

Para los análisis de las películas se trabajó en microscopia de fuerza atómica y microscopia de fuerza lateral. Con AFM se caracterizan los recubrimientos desde el punto de vista morfológico, obteniendo información de rugosidad, tamaño de grano y espesores. Con LFM, se realizaran mapas de coeficiente de fricción e identificando fronteras de capas [14].

Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

En microscopia de fuerza atómica, se rastrea la superficie con una punta que tiene una longitud de unas cuantas micras cuyo radio de curvatura es de 100Å. La punta está acoplada a la parte final de un cantilever cuya longitud oscila entre 100 mm 200 micras.

Las fuerzas que se presentan entre la punta y la superficie de la muestra hacen que se deflecte el cantilever, dicha deflexión es medida por medio de un detector y con ayuda de un computador genera una imagen topográfica de la superficie

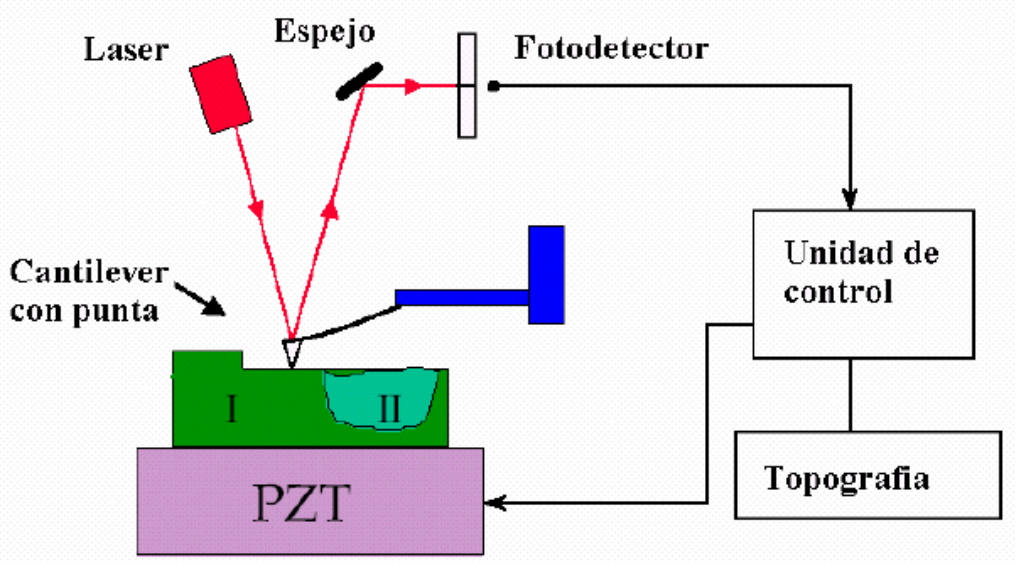


Figura 2.10 Representación Esquemática del funcionamiento del AFM.

La fuerza más común asociada a la microscopía de fuerza atómica es la fuerza de Vander Waals. En la figura 2.11 se observa la dependencia de la fuerza de Van der Waals con la distancia que hay entre la punta y la superficie de la muestra.

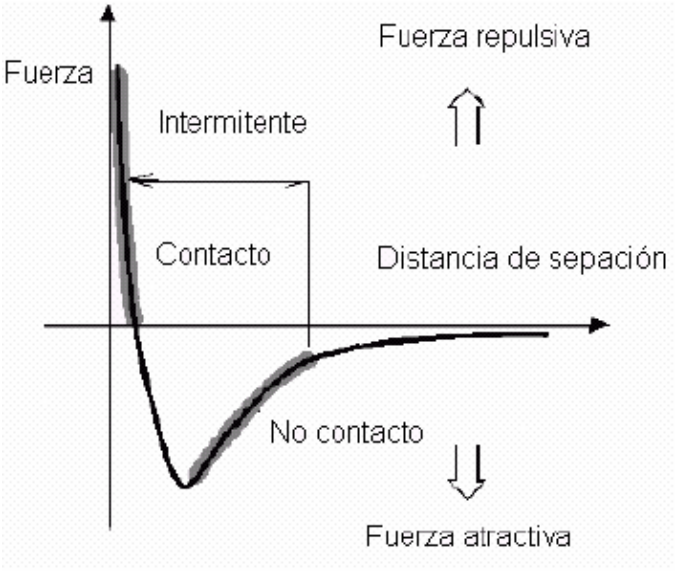


Figura 2.11 regimenes de fuerza

En el régimen de fuerza repulsiva la distancia entre la punta y la muestra está entre 10 Å y 100 Å, y en el régimen de fuerza atractiva, la distancia entre la punta y la muestra está entre 100 Å y 1000 Å. En el régimen de fuerza repulsiva se está trabajando con microscopia de fuerza atómica en modo contacto (AFM-C) y en la atractiva se está utilizando el modo no contacto (AFM-NC) [14].

2.4.3 Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)

El microscopio de barrido electrónico puede obtener imagen y analizar especimenes en bloque. La emisión de electrones del cátodo se da por efecto Schottky o emisión de campo y emisión termoiónica. Los electrones son acelerados a una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo que puede ser tan bajo como 0.1 KeV o tan alto como 50 KeV. Un 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 permite una gran estabilidad y control de

Figura 2.12 Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental E-SEM Phillips XL 30.

los parámetros esenciales. La velocidad de los electrones aumenta linealmente con la tensión de aceleración hasta un límite relativista, segundo: en determinadas aplicaciones es necesario conseguir un haz de sección muy fina, por lo que la divergencia inherente del haz debe ser corregida. [11]

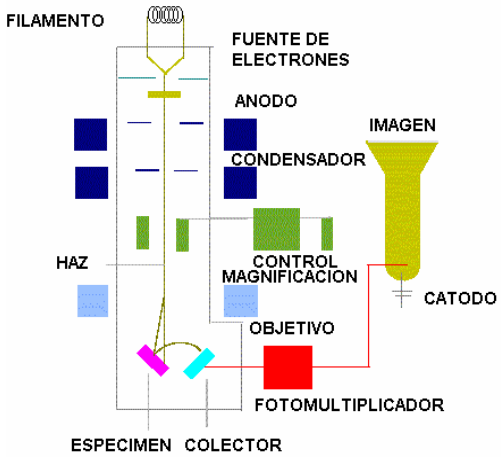


Figura 2.13 Esquema de funcionamiento SEM

La naturaleza eléctrica de los electrones facilita la modificación de la energía externa del haz, en principio divergente y rectilínea, 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:

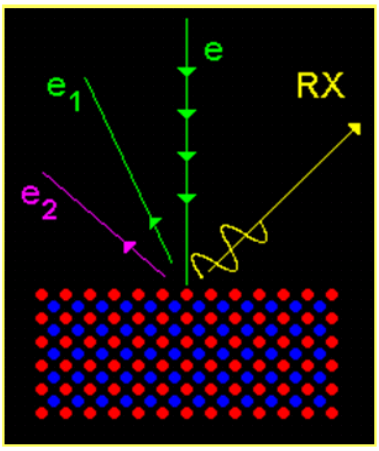


Figura 2.14 Fenómenos presentes en interacción haz- muestra.

Electrones Retrodispersados (e_1):

Por convención, la energía de los electrones mayor a 50eV se dice son retrodispersados. La excitación del material puede traducirse en un simple aumento de las energías térmicas del material o en un cambio en la estructura química de los átomos de ciertos compuestos.

Una pequeña parte de los electrones incidentes rebota al chocar con la superficie del material. El espectro de energía de estos electrones retrodispersados también depende del número atómico del material, en especial de su superficie, así como del ángulo de incidencia y de la energía del electrón. A mayor numero atómico mayor intensidad. Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico.

Electrones Secundarios (e_2):

La emisión de electrones secundarios tiene lugar con energías menores de 50eV. El flujo de electrones secundarios depende del material a procesar, en especial de su superficie, así como del ángulo de incidencia y de la energía del electrón. Se emplean normalmente para obtener una imagen de la muestra.

Rayos X:

Cuando la energía del haz de electrones puede ser transferida parcialmente a los átomos de la muestra arrancando los electrones de las distintas orbitas, las vacancias electrónicas así creadas son inmediatamente llenadas por algún electrón de las orbitas superiores y la diferencia de energías es radiada en forma de fotones X. La energía de esta radiación igual a la diferencia de energías entre ambos niveles, es característica del átomo considerado (EDS).

Si un electrón del haz incidente arranca un electrón de la orbita atómica K, un electrón de la orbita siguiente L puede ocupar su lugar, radiando la diferencia de energías entre ambas orbitas como un fotón X denominado Kα.

Mapas de rayos-X:

El sistema electrónico de todo dispositivo de microanálisis, permite la obtención de la distribución de un elemento dado en la zona observada de la muestra, llamados mapas de rayos X.

Las cuentas de líneas características del espectro de rayos-X pueden ser seleccionadas en un analizador multicanal por un conjunto de ventanas de energía en estas líneas para producir mapas de distribución del elemento correspondiente.

Es decir, el pico de energía de un elemento se busca en una región especifica y se le asigna un punto brillante (color), cuando se barre sobre toda la muestra aparecerá una parte de la región con el color asignado y nos muestra la distribución espacial del elemento en esa región. [9-10-11]

2.4.4 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

La Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) conocida también como ESCA(Espectroscopia de Electrones para Análisis Químico) se basa en el análisis de la energía de los electrones emitidos por una sustancia al ser irradiada con rayos X.

Sobre una muestra en estudio se hace incidir un haz de fotones monoenergéticos de rayos X, de energía *hv* fija. Estos fotones son absorbidos por la muestra, perdiendo energía en el proceso de fotoemisión; parte de esta energía es empleada en arrancar electrones de los distintos orbitales atómicos, superando la energía de enlace que los une al núcleo, E_B, y el resto es cedida a los mismos como energía cinética, E_C. El balance de energía está dado por la ecuación (2.1):

$$hv = E_C + E_B \quad (\mathbf{2.1})$$

Para el caso de átomos libres. Dado que *hv* es conocida y E_C se mide, se puede determinar E_B. Cada elemento químico posee una estructura electrónica propia por lo que la determinación de la energía de enlace de uno o más orbitales de cada elemento permite la inmediata identificación del mismo (análisis composicional cualitativo).

En el caso de sólidos, las muestras están conectadas eléctricamente al espectrómetro por lo que se genera un potencial de contacto relacionado con la diferencia entre las funciones de trabajo de la muestra y del espectrómetro, que acelera o retarda los electrones. El balance de energía resulta:

$$hv = E_C + E_{FB} + \Phi_{esp} \quad (\mathbf{2.2})$$

donde E_C es la energía cinética medida por el espectrómetro, energía de enlace medida respecto al nivel de Fermi y Φ_{esp} es la función trabajo del material con que

está construido el espectrómetro. Al tomar como referencia el nivel de Fermi no es necesario conocer la función trabajo de la muestra para determinar E_{FB}.

Los electrones emitidos por una muestra son analizados en función de su energía y cuentas, dando lugar a Espectros de Energía, en el que se observa una distribución de picos netos montados sobre un fondo continuo. Las energías cinéticas son mayores para los niveles menos ligados y la ubicación de los picos en el eje de energías permite la inmediata identificación del elemento que les dio origen.

La principal característica de la técnica XPS es su posibilidad de brindar información del estado de combinación química de los elementos que constituyen las superficies. Las energías de enlace de los electrones son sensibles al entorno químico que rodean al átomo del cual provienen y sus valores difieren si se trata de un elemento puro o si se halla combinado con otros [12,13].

Los análisis se hicieron en un XPS ESCALAB 250 Thermo VG Scientific XPS/ISS, analizador hemiesférico, cañón de iones de Argón, cañón de electrones para compensación de carga, fuente de aluminio α. Los espectros amplios se hicieron con una resolución de 1 eV y de 0.2 eV para los espectros angostos figura 2.17.

Figura 2.15 XPS ESCALAB 250 Thermo VG Scientific XPS/ISS

REFERENCIAS

[1]- www.thermocoax.com/defaults.htm

[2]- www.avalontest.com/shop/hp_e3632a_av_.htm

[3]- www.idm-instrumentos.es/Medidores/multimetros.htm

[4]- www.matscicf.ucdavis.edu/metallography_laboratory.htm

[5]- WILLIAM F. SMITH. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Editorial Mc Graw Hill.1999.

[6]- www.uniovi.es/qcg/qcg-doc0.html

[7]- R.JENKINS, R.SNYDER. Introduction a X-ray Powder Diffractometry. Chemical Analysis vol. 138, John Wiley & sons. 1996.

[8]- WWW.ESFM.IPN.MX/~FCRUZ/OTROS/INTRODUCTION-TO-**XRD**.PPT

[9]- LUDWIG REIMER. Scaning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis. Segunda edición. Springer- Verlag.1998.

[10]- FRANCISCO SANTAMARIA DE LAS CUEVAS, IÑAKI SAN JOSE SANTAMARTA. La Tecnología de haz de electrones y sus aplicaciones. Serie Electrotecnologias .Editorial Mc. Graw Hill.1993, vol. 5.

[11]- MIGUEL IPOHORSKI. Técnicas de Microscopia Electrónica. Sexto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires Argentina. Agosto de 2003.

[12] C. Oviedo, Procesamiento de Materiales por Plasma, Sexto curso Latinoamericano, (2003) Pág. 263-265.

[13] L.C. Feldman, J.W. Mayer, Fundamentals of Surface and TiN film nitruros, (1986) Pág. 13-220

[14] User's Guide to Autoprobe CP and LS, 1995

CAPITULO 3

Resultados y Análisis

A nivel industrial existe una gran Interés de proteger piezas de maquinaria y herramientas que en muchos casos son costosas y que están expuestas a fuertes condiciones de trabajo. Por esta razón se está explorando continuamente la producción de nuevos materiales que permitan suplir estas necesidades. Los recubrimientos son una alternativa económica y viable para estas aplicaciones y es por eso que se hace necesario realizar investigaciones en esta área.

El uso de nitruros y carburos con metales de transición formando cerámicos metálicos ha mostrado ser una alternativa eficaz en las aplicaciones industriales debido a las excelentes propiedades de estos materiales, esto es gracias a la naturaleza del enlace químico el cual es el resultado de una mezcla de enlaces covalente, iónico y metálico ofreciendo grandes ventajas como elevadas durezas, conductividad eléctrica, carácter refractario, estable químicamente a ambientes agresivos [1].

En este capitulo se presentan los resultados y los análisis de las películas de ZrC. Con XRD se identificaron las fases presentes, las orientaciones y se calcularon el tamaño del cristalito y las microtensiones presentes en las películas.

Con XPS se hizo un espectro amplio para identificar los elementos presentes, y se tomaron los respectivos espectros angostos para confirmar la existencia del enlace Zr-C y para hallar los efectos de la contaminación, esto se hizo en la película crecida a 50ºC.

Con SPM en el modo AFM, se tomaron imágenes de la topografía de las películas de las cuales calcularon tamaño de grano, rugosidad y espesor. Mediante la

técnica de SEM/EDAX se hizo un mapeo químico superficial sobre cada una de las muestras identificando los elementos presentes.

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción se tomaron en un rango 2 theta entre 30º- 80º, ángulo de incidencia α de 2º, velocidad 2 seg/paso e incremento 0.02

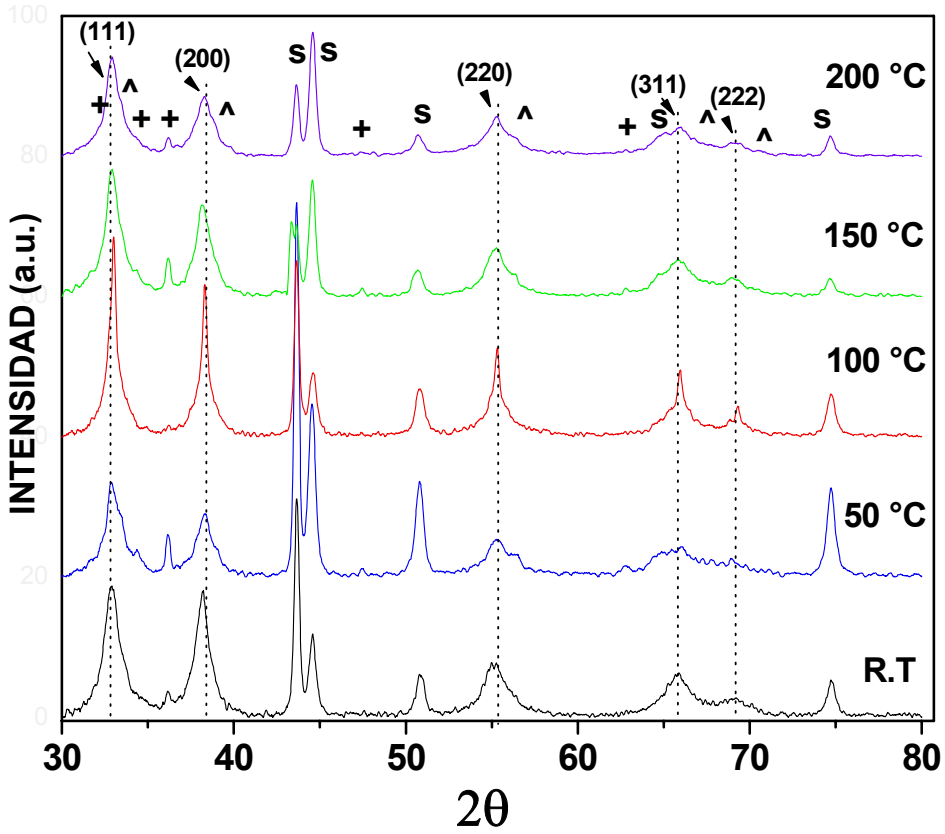


Figura 3.1 Patrones XRD en función de la temperatura. La fase ZrC, Zr_3O (+), ZrO (^) y el sustrato (S).

En la figura 3.1 se observa, que a temperatura ambiente el compuesto ZrC se ha formado lo cual es característico de la técnica de deposición por arco que es muy reactiva [3]. Además, se encontraron dos fases correspondientes a óxidos de circonio, la fase Zr_3O (ICSD 27023) [9] y la fase ZrO (ICSD 76019) [9]. Estas dos

fases se formaron en todas las películas. El oxido Zr_3O cristaliza en una estructura cristalina romboédrica y el oxido ZrO cristaliza en una estructura cristalina cúbica FCC. Se calculó el parámetro de red de las películas utilizando el software Topas R utilizando el método Rietveld, no se encuentran diferencias muy grandes en los parámetros de red a pesar de que el ángulo de Bragg cambia. Esto puede asociarse a las diferentes concentraciones de óxidos de circonio formados en la película como por ejemplo, a 100ºC aparecen picos de estos óxidos con bajas intensidades, pero en las otras temperaturas son mucho más intensos, También se observa una variación de las intensidades de los picos en el ángulo 2θ:43,66 y 44.54 esto se debe básicamente a la absorción de rayos X (fluorescencia) de los componentes del acero 304 los cuales son Fe, Cr y Ni, se descartan cambios de fase debido a la temperatura, por que esta no es lo suficientemente grande para generar óxidos, el acero 304 y el 304L admiten un incremento gradual de temperatura hasta 816ºC sin presentarse oxidación[18].

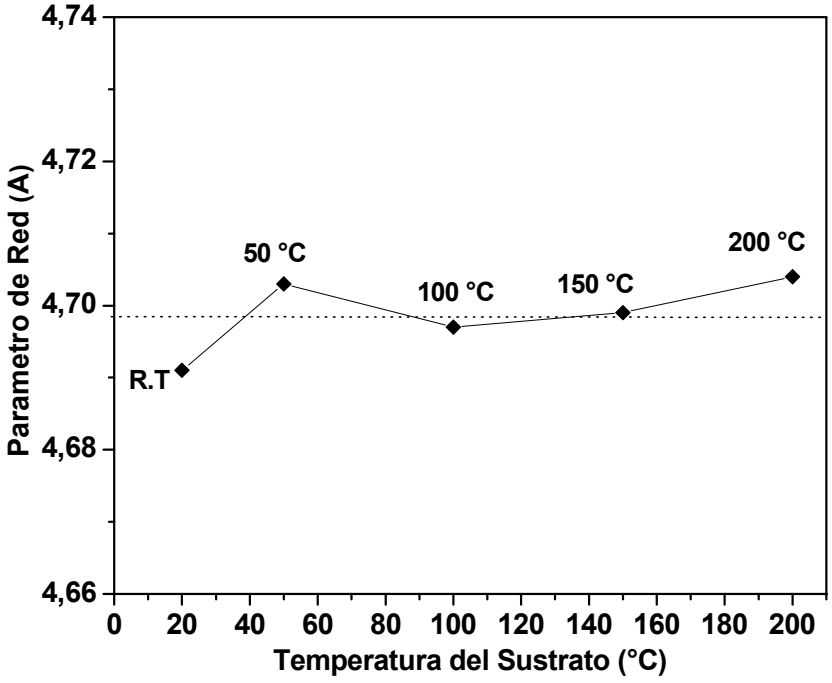


Figura 3.2 Parámetro de red en función de la temperatura. Valor teórico del parámetro de red del **ZrC** [1] **(--)**.

Además, con los incrementos de temperatura la intensidad del pico (111) se incrementa con respecto al pico (200) que se puede explicar como un mejor proceso termodinámico en las etapas de nucleación [6].Este incremento es mayor para la muestra a 100 ºC, lo que puede ser atribuido al coarsening de grano y a la re-organización de los planos cristalinos de menor energía [13], pero, al calcular el coeficiente de textura cristalográfico (TC) utilizando la ecuación **(3.1)**:

$$TC = \frac{I_{111}}{I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311} + I_{222}} \qquad \textbf{(3.1)}$$

Se observa que a 100 ºC el TC para el plano (111) no es el mayor como se observa en la figura 3.3. El aumento de las intensidades de los planos (200), (220), (311) y (222) con respecto a las otras muestras se debe posiblemente a que esta película es la de mayor espesor según lo explica Valvoda et.al. en los cuales relaciona proporcionalmente el espesor de las películas con la intensidad de los picos obtenidos de los espectros de difracción de Rayos X [14].

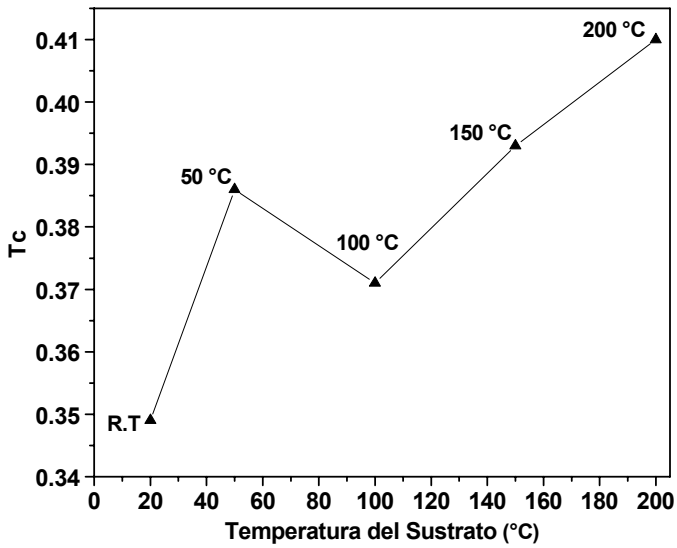


Figura 3.3. Evolución del coeficiente de textura en función de la temperatura del sustrato

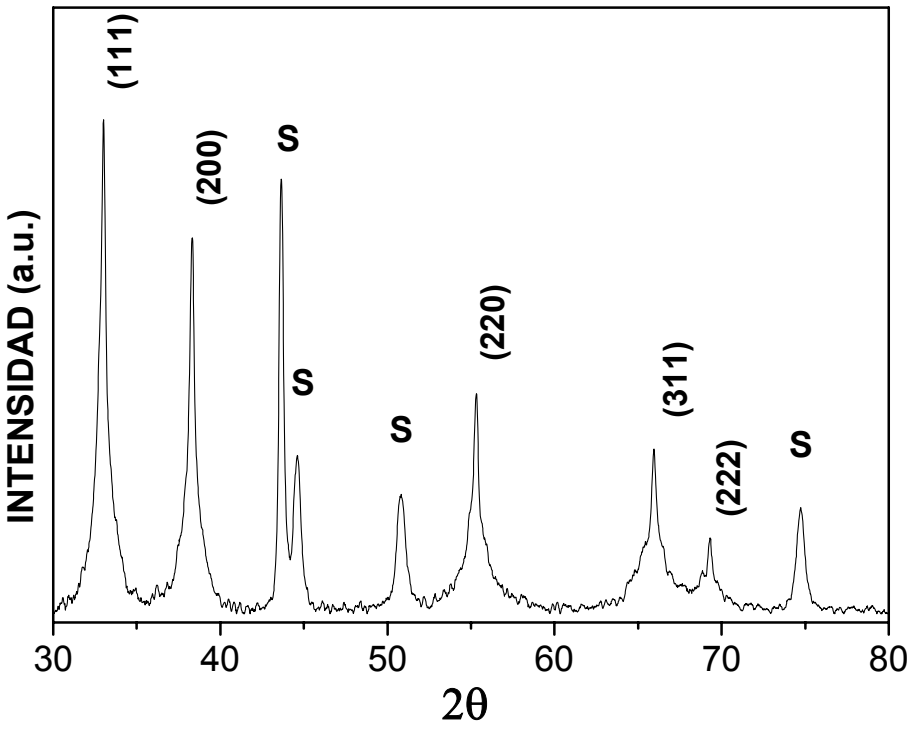


Figura 3.4 Patrón de difracción de la película de ZrC crecida a 100 °C

En la figura 3.4 se muestra el patrón de difracción de la película de ZrC crecida a 100 ºC. Se identificaron las fases presentes, encontrando el compuesto ZrC de estructura cristalina cúbica FCC, grupo espacial fm-3m de acuerdo a la tarjeta ICSD 044730 [9], los picos denotados por (**s**) corresponden al sustrato. No se encontró corrimientos de los picos en 2θ de Bragg, sugiriendo que las películas están libres de un stress residual [10]. Según Bilek et al, en las técnicas de evaporación iónica la energía de los iones incidentes contribuyen considerablemente en el stress residual de la película. Si los iones tienen grandes energías se establecerá un stress compresivo y si los iones tienen baja energía se tendrá un stress tensíl [11]. Utilizando la ecuación de Scherrer (3.2) se calculó el tamaño del cristalito (D) y el microstrain (ε) de las películas.

$$\beta^2 = (\frac{0.9\lambda}{D\cos\theta})^2 + (4\varepsilon\tan\theta)^2 + \beta_0^2 \quad \textbf{(3.2)}$$

El FWHM (β) fue resuelto mediante el software Topas P y el método Rietveld con una función de ajuste Pseudo-Voight para poder deconvolucionar los picos debido a la superposición de las fases de óxidos y del carburo de Zirconio como se muestra en la figura 3.5. El valor β_0, el ensanchamiento instrumental del equipo es de 0.03514º.

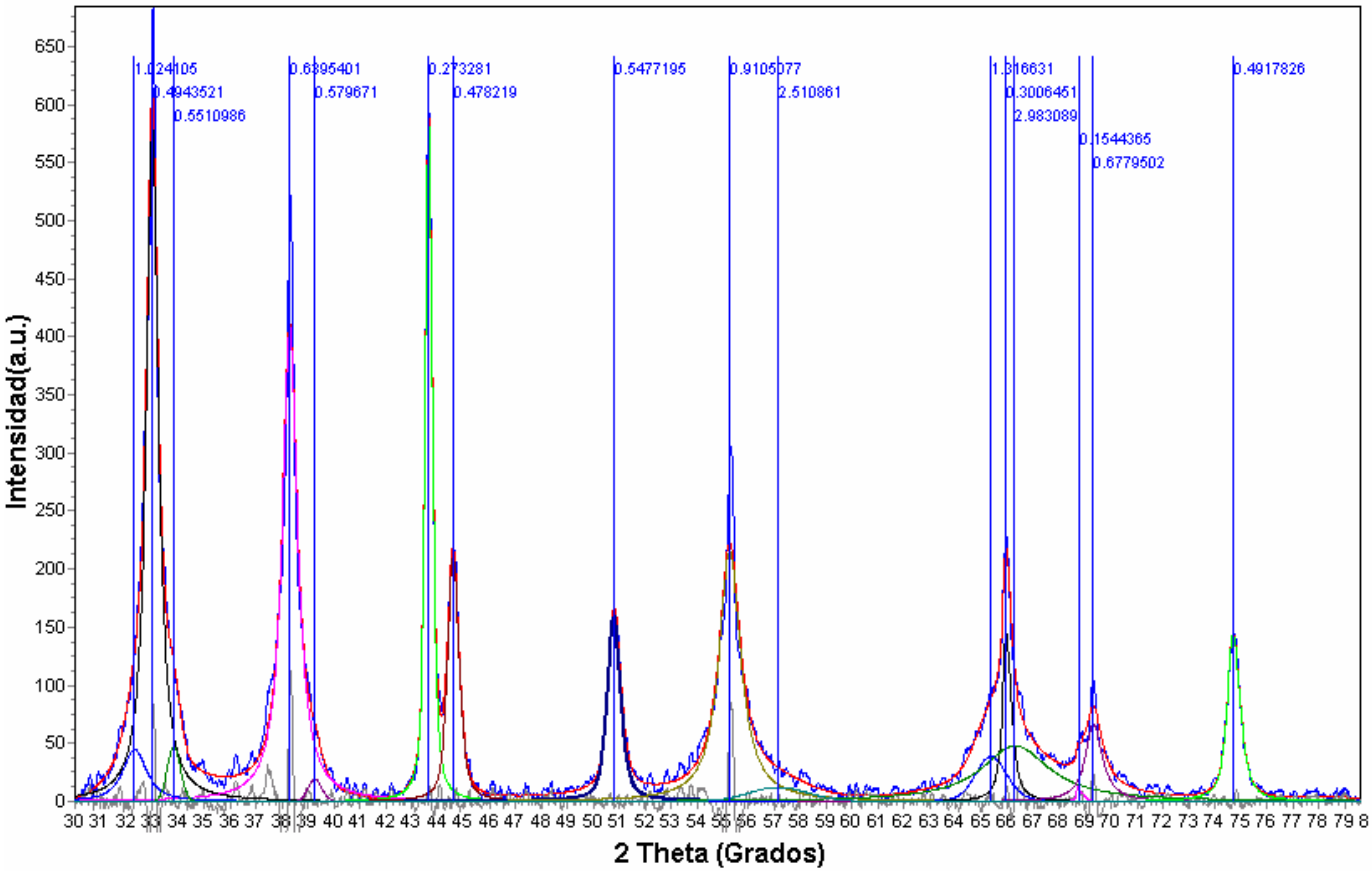


Figura 3.5. Deconvolución del patrón de difracción de la muestra a 100°C

Se tomaron los FWHM con su respectivo Angulo de Bragg para el ZrC, Zr_3O y ZrO se ajustaron estadísticamente a la ecuación 3.2. La correlación estadística mostró un chi^2 de 1.7572E-6, esto no solamente da indicios de un buen ajuste en la gráfica (figura 3.6) sino también de la deconvolución en el patrón de difracción (figura 3.5).

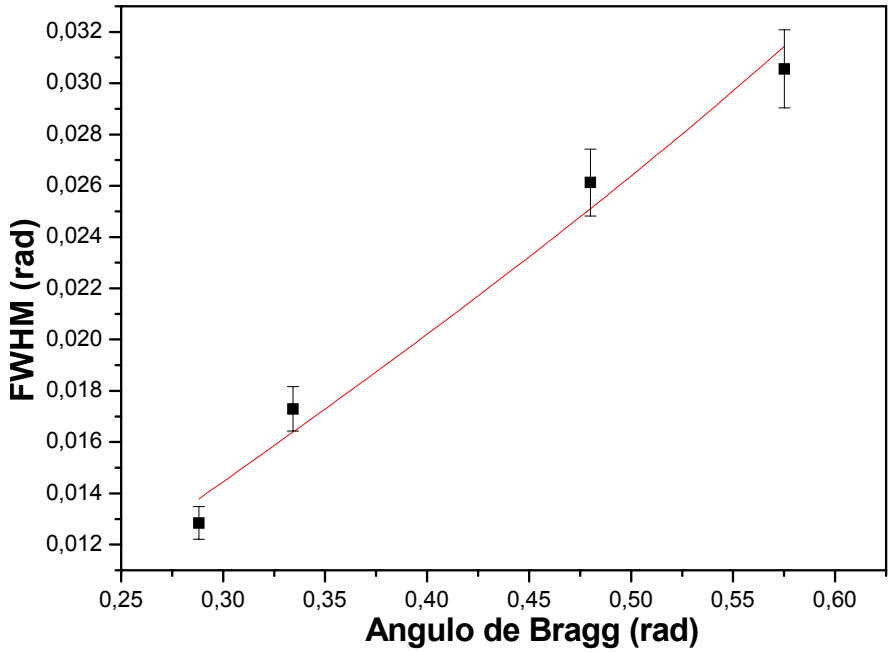


Figura 3.6 Datos experimentales y curva de ajuste con la ecuación de Scherrer

En la tabla 3.1 se muestran estos valores, Se puede observar que el tamaño del cristalito y el microstrain no presentan una tendencia en función de la temperatura, sin embargo, la reducción del microstrain puede atribuirse a una disminución de defectos de la red [10]. El valor mas bajo del microstrain se da para una temperatura de 100 ºC, pero también en este valor de temperatura se encuentra cristalitos de gran tamaño.

Tabla 3.1. Tamaño de cristalito y microstrain en función de la temperatura

Temperatura	Ambiente	50ºC	100ºC	150ºC	200ºC
D (nm)	31.003	31.003	69.597	11.718	75.381
ε	0.012	0.0137	0.0078	0.0080	0.0137

En la figura 3.4 el patrón XRD tiene características que se pueden explicar a partir de los resultados encontrados, por ejemplo, el gran valor del cristalito que es medido en la dirección normal al plano de difracción contribuye a incrementar la densidad de la película y teniendo en cuenta los bajos valores de microstrain la película posee menos defectos de la red.

3.2 Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X

El recubrimiento de ZrC se caracterizó químicamente con esta técnica las condiciones experimentales para la adquisición son: rango de barrido espectral de -10 a 1200 eV, 0.5eV por paso en el espectrómetro de 150 eV.

En el espectro que se muestra en la figura 3.7 se observa claramente la presencia de los siguientes elementos, Carbono (C) y Zirconio (Zr) y Oxigeno (O), la presencia de este ultimo elemento se debe posiblemente a contaminación durante los procesos de deposición y la exposición de la muestra al ambiente.

Para verificar la presencia de enlaces Zirconio-Carbón se realizaron espectros angostos lo cuales son de alta resolución energética de cada uno de los picos en cuestión. Para realizar la Deconvolución se utilizó una combinación de ajustes Gaussianos y Lorentzianos. Las condiciones de adquisición fueron: resolución de 0.05eV por paso y energía de paso de 60 eV.

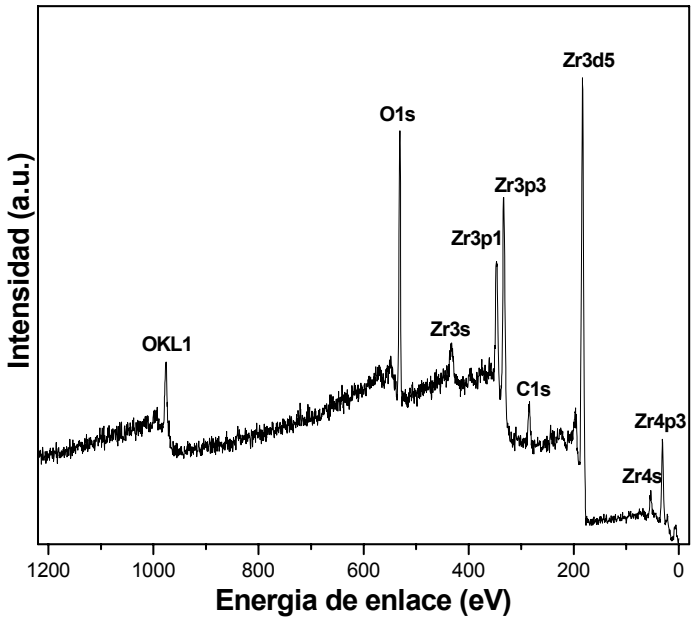


Figura 3.7 Espectro amplio de la película de ZrC crecida a 50 °C.

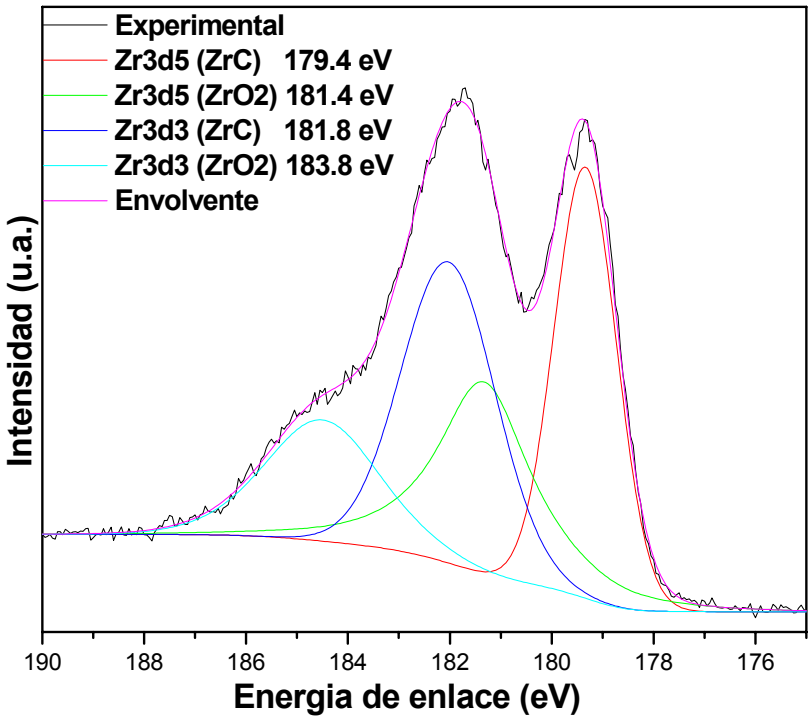


Figura 3. 8 Espectro angosto del Zr3d

Se observa en la figura 3.8 que se presentan dos interacciones espin-orbital para el Zr 3d, por lo tanto se hace una deconvolución para hallar las energías de los dos picos por separado, el primero es Zr3d5/2 y la otra Zr3d3/2 los cuales forman un doblete para el Zirconio, cuya energía es 2.4 eV, cuyos picos se ubican por separado en 179.4 eV [15] y 181.8 eV respectivamente.

También aparecen picos del Zr3d correspondientes al enlace donde se observa el doblete Zr3d5/2 y Zr3d3/2, cuyas energías son 181.4eV [16] y 183.8eV respectivamente y su diferencia es de 2.4eV.

Las condiciones experimentales del etching son energía de iones de argón 3keV, la corriente de bombardeo iónico de 2.7μA y presión del orden de 10^{-8} mbar.

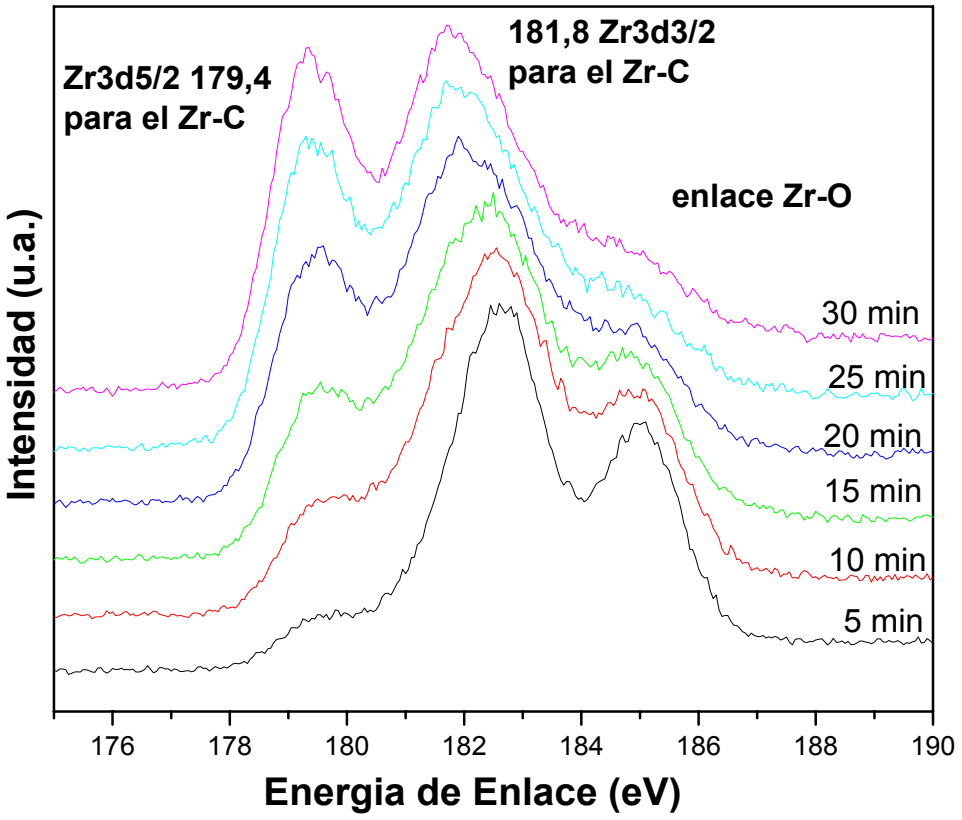


Figura 3.9 Espectros de XPS a diferentes tiempos de etching para Zr 3d

La figura 3.9 muestra la variación de los espectros de XPS en función del tiempo de etching, se observa que a medida que aumenta el tiempo de etching en la película la intensidad los picos que se encuentran en las siguientes energías de enlace 179.4 eV y 181.8 eV pertenecientes al enlace Zr-C aumenta considerablemente y los otros picos tienden a desaparecer o a unirse con los picos del ZrC y también se evidencian corrimientos de energías de los óxidos a las del carburo de Zirconio, posiblemente estos picos son de óxidos superficiales de la muestra, la presencia de estos óxidos se debe a contaminación en la atmósfera de la cámara en el momento de hacer la deposición o exposición al ambiente.

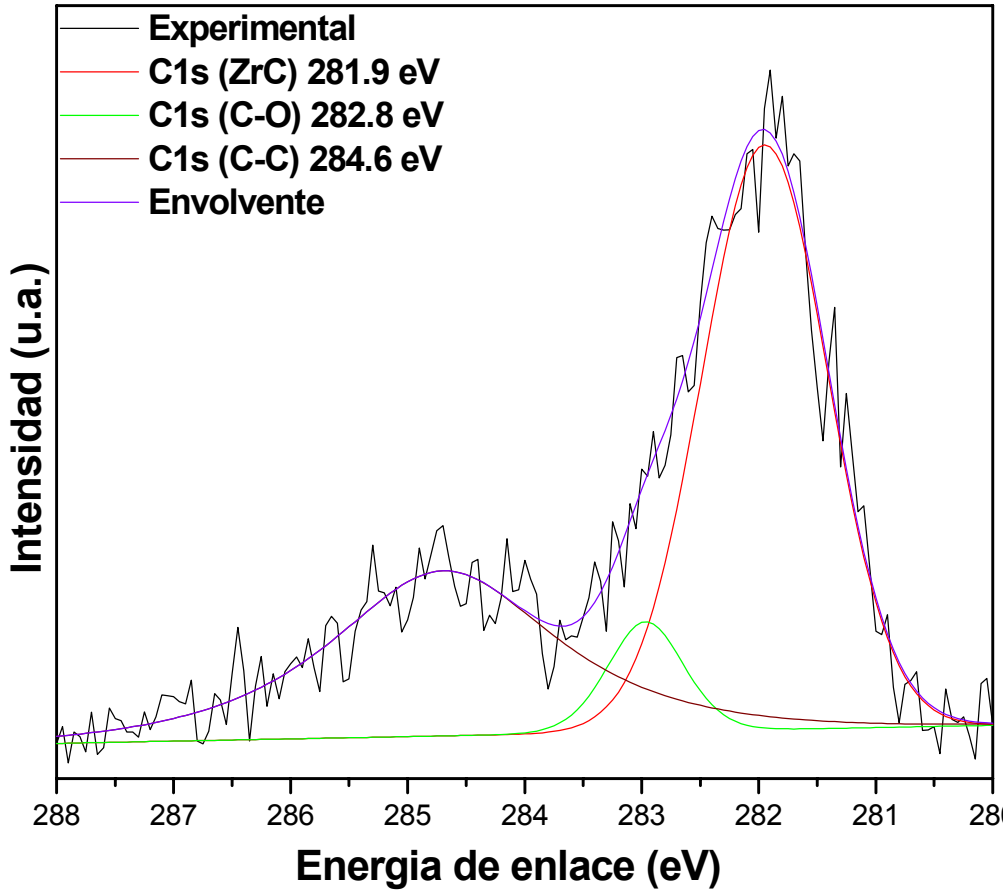


Figura 3.10 Espectros angosto para el pico del C1s

En la Figura 3.10 se muestra el espectro angosto para el pico C 1s, se detallan 3 contribuciones para este pico, entre los cuales están, C 1s para el Zr-C cuya energía de enlace es de 281.9 [15], el C 1s para el C-O cuya energía de enlace es de 282.8 y el C1s para el C-C cuya energía de enlace es de 284.8 [16]. Estos dos enlaces se crean debido a que para la producción del ZrC se trabaja con un ambiente enriquecido con metano (CH_4), en el momento de la evaporación por arco hay una disociación de la molécula del metano, en la cual el carbono reacciona en su mayoría con el Zirconio evaporado del cátodo para formar el ZrC pero también el carbono reacciona con el oxigeno para formar el C-O. También se forma enlaces de C-C, pertenecientes al carbón gráfitico. Lo cual es usual en la formación de carburos por técnicas PAPVD.

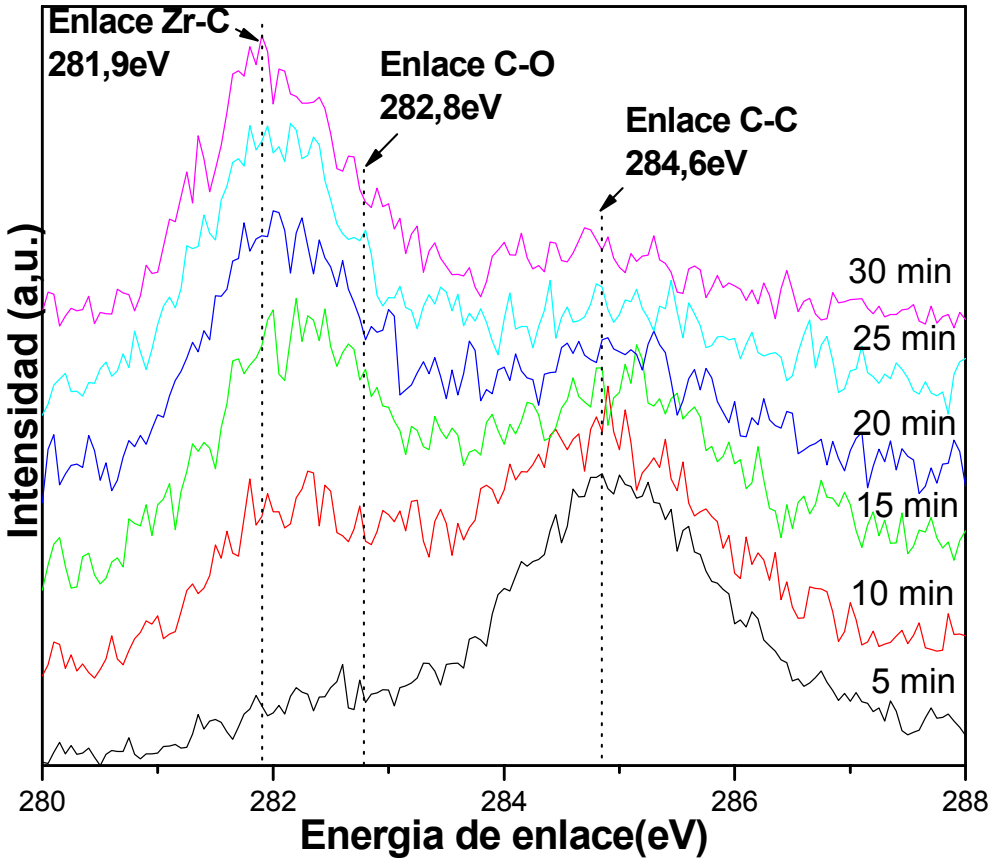


Figura 3.11 Espectros de XPS a diferentes tiempos de etching para C 1s

La figura 3.11 muestra la variación de los espectros de XPS en función del tiempo de etching, se observa que a medida que aumenta el tiempo de etching en la película la intensidad del pico correspondiente al enlace Zr-C aumenta, y el pico de la contaminación superficial, correspondiente al enlace C-C, disminuye. Este pico se presenta debido a que no hay una completa disociación de todas las moléculas de metano y estos restos se depositan sobre la superficie, esto se infiere de los espectros de XPS donde se observa la evolución de estos picos.

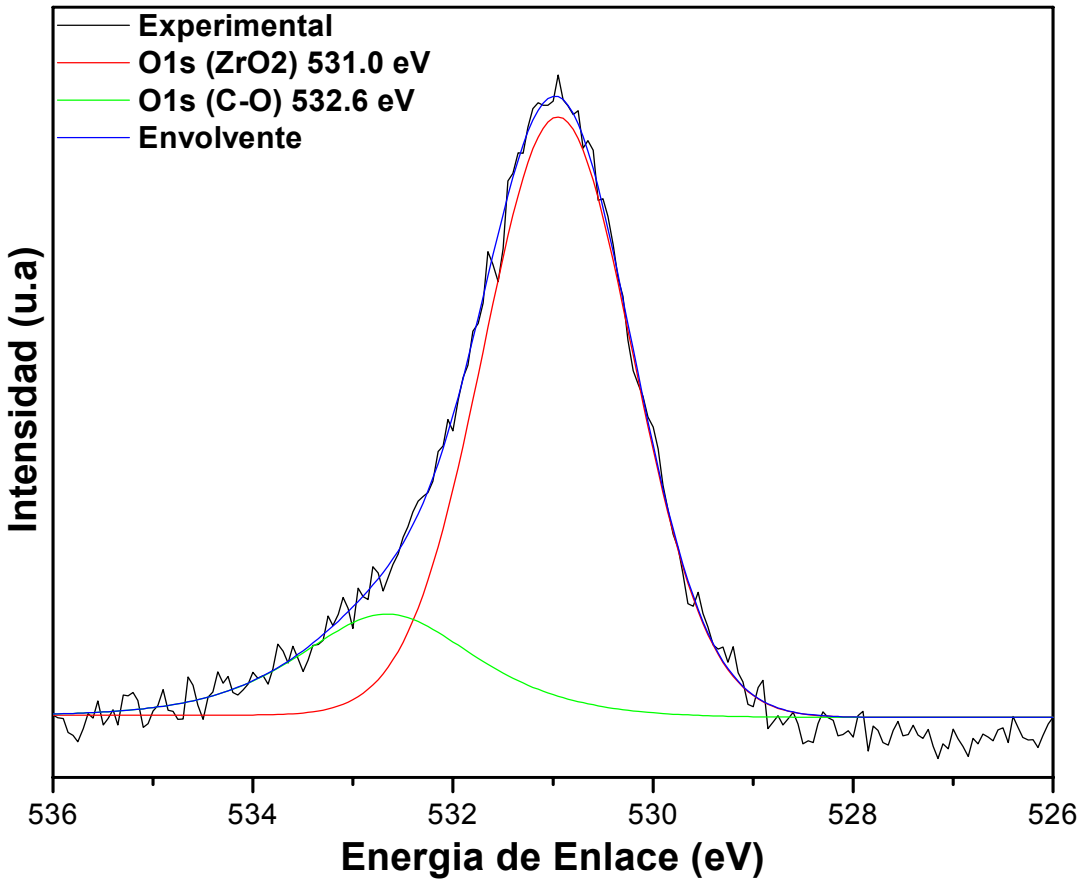


Figura 3.12 Espectro Angosto de O 1s

En la figura 3.12 se presenta el espectro angosto para el O 1s se detallan dos contribuciones para este pico, el O 1s para el enlace Zr-O_2 y O 1s para el enlace

C-O cuyas energías se encuentran en los siguientes valores 531.0 eV y 532.6 eV, este resultado se obtiene debido a la contaminación dentro de la cámara y también a la presencia de carbono debido al separación de la molécula del metano durante la deposición.

Durante todas las descargas estuvo presente el oxigeno, infiere entonces que la contaminación dentro de la cámara es la principal fuente para la formación de los óxidos, siendo muy poca la oxidación por exposición al ambiente.

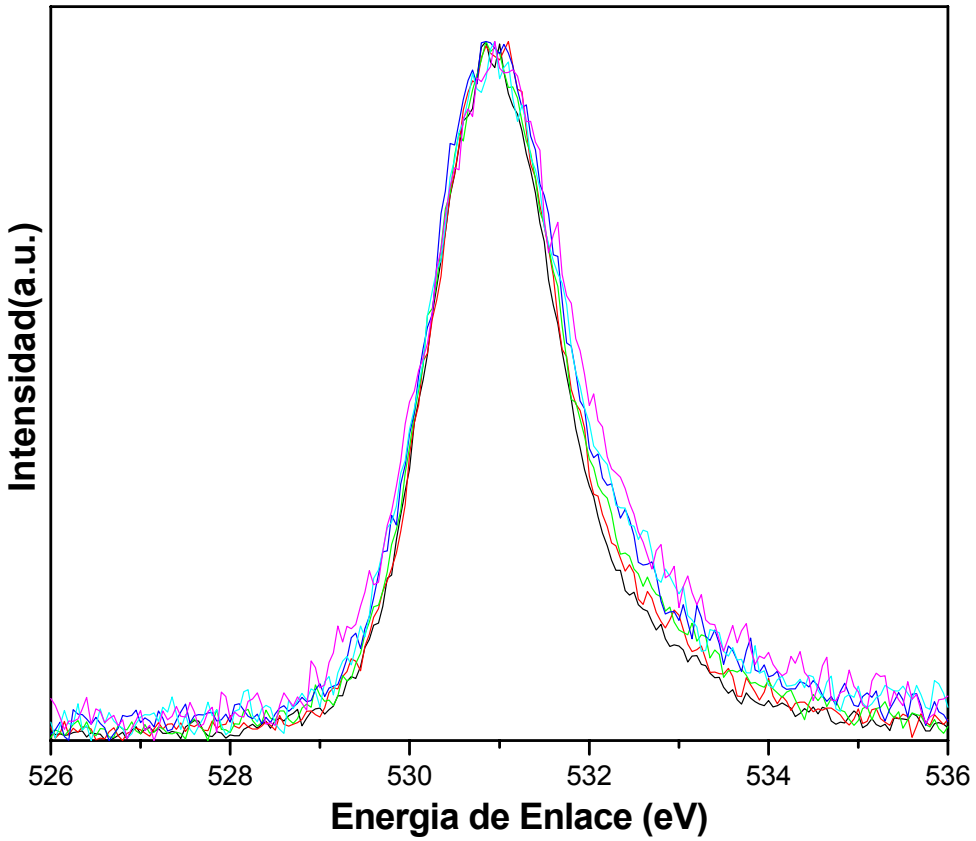


Figura 3.13 Espectros de XPS a diferentes tiempos de etching para O 1s

La figura 3.10 muestra la variación de los espectros de XPS en función del tiempo de etching para el oxigeno 1s, se muestra que la variación del oxigeno fue muy

poca, se infiere que la contaminación en la cámara fue constante, siempre la cantidad de oxigeno se conservo durante todas las descargas.

3.3 Microscopia de Barrido por Sonda (SPM)

Empleando el microscopio de barrido por sonda en el modo de microscopia de fuerza atómica (AFM), se hizo un análisis morfológico de los recubrimientos de multicapas obteniendo resultados del tamaño del grano y espesor. Todas las imágenes fueron tomadas con un área de 1μm^2.

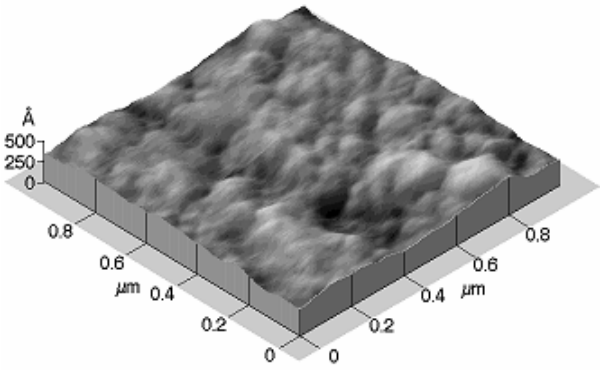


Fig. 3.14 Imagen de AFM de la muestra Crecida a temperatura ambiente

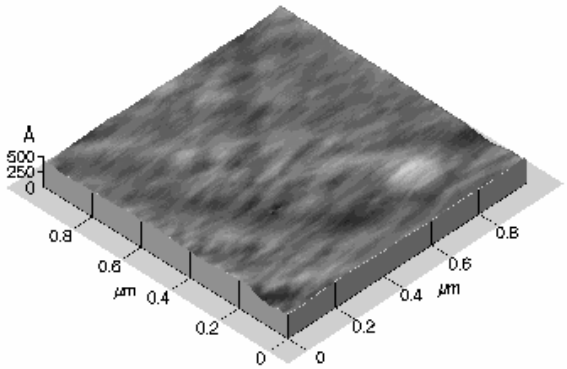


Fig.3.15 Imagen de AFM de la muestra crecida a 50°C

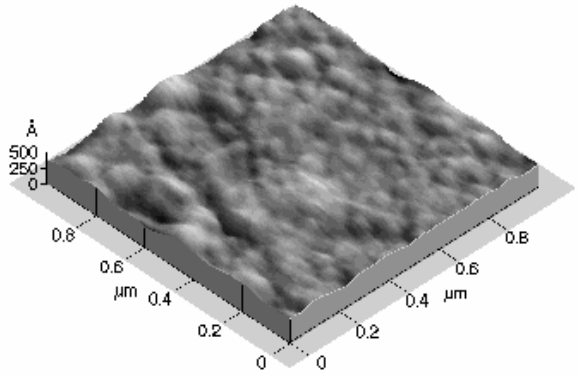


Fig. 3.16 Imagen de AFM de la muestra Crecida a 100°C

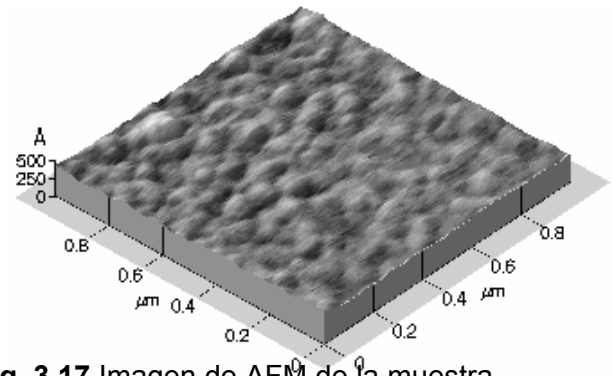


Fig. 3.17 Imagen de AFM de la muestra crecida a 150 °C

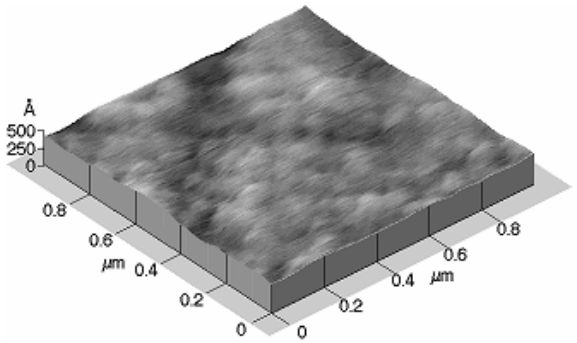


Fig. 3.18 imagen de AFM de la muestra crecida a 200°C

En las figuras 3.14, 3.15 ,3.16, 3.17 y 3.18 se observa la evolución de la topografía de las películas a medida que se va incrementando la temperatura de deposición, se nota una gran diferencia entre el tamaño de grano de la muestra crecida a ambiente y las otras muestras, esto se debe básicamente a la acción de la temperatura, esta favorece la creación y distribución de los centros de nucleación, lo cual permite dejar muy poco espacio cuando se presenta la aglomeración de las islas, lo cual genera granos de tamaño mucho mas pequeño. El crecimiento de las monocapas es de tipo columnar y el aumento del diámetro de las columnas nos sindica que su estructura corresponde a la zona T, según la clasificación de zonas propuestas por Thornton.

Para medir el tamaño de grano de cada una de las muestras se tomaron medidas de 4 zonas diferentes de las imágenes de AFM, (Figuras 3.16 y 3.17) y se saco un promedio estos valores para cada una de las muestras.

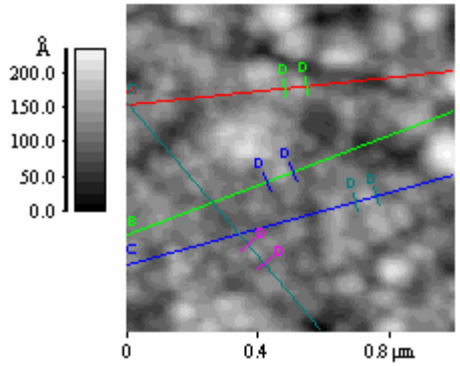


Figura 3.19 Imagen Topográfica en 2D de la muestra a100 ^{o}C señalando las 4 zonas en las cuales se tomó la medida.

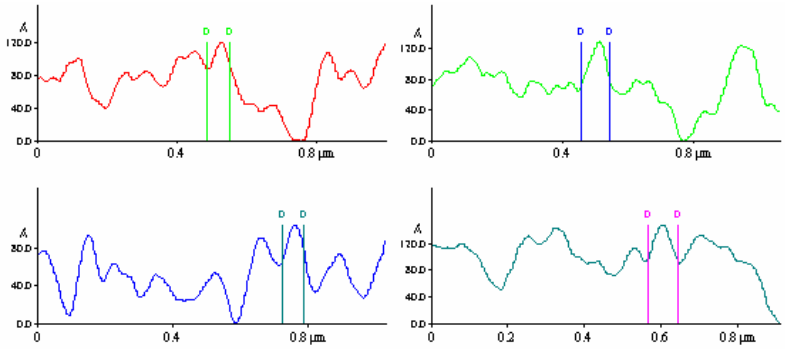


Figura 3.20 Perfiles de las Zonas donde se toman las medidas para determinar el tamaño de grano

Para determinar la distancia se mide la separación Horizontal que hay entre las líneas que definen un Perfil como se señala en las figura 3.12.

Este mismo procedimiento se hizo para las demás muestras, cuyos valores se pueden observar en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Tamaños de grano para cada una de las muestras a crecidas a diferentes temperaturas del sustrato

Temperatura	Ambiente	50°C	100°C	150°C	200°C
T. de grano	276 ± 49nm	153 ± 38nm	73.8 ± 7.38nm	87.9 ± 6.1nm	108 ± 8.5nm

No se infiere ningún tipo de relación entre el aumento de la temperatura y el tamaño de grano, pero si se detalla que la muestra crecida a 100°C es la que tiene menor tamaño de grano, esto quiere decir que la película crecida a 100°C es mas dura que las otras.

Se determino la rugosidad cuadrática media (RMS) para cada una de las muestras crecidas a diferentes temperaturas, para este fin se tomaron 5 imágenes de AFM de diferentes zonas de cada una de las películas, luego se saca un

promedio para dar un valor aproximado de la rugosidad, estos valores se observan en la tabla 3.3

Tabla 3.3 Rugosidad cuadrática media (RMS) para cada una de las muestras a crecidas a diferentes temperaturas del sustrato

Temperatura	Ambiente	50°C	100°C	150°C	200°C
Rugosidad	9.7 ± 1.8 nm	3.2 ± 0.17nm	5.9 ± 0.7 nm	4.8 ± 0.8 nm	7 ± 0.6 nm

No se detalla ningún tipo de relación entre el aumento de la temperatura y la rugosidad, pero se observa que la muestra crecida a 50°C es la que registra menor rugosidad, este resultado concuerda con lo observado en la figura 3.15 cuando se compara con las figuras 3.14, 3.16, 3.17 y 3.18.

Se determinaron los espesores para cada una de las películas crecidas a diferentes temperaturas, este calculo se hizo tomando imágenes de AFM de zonas donde se visualizaban las fronteras entre el sustrato y el recubrimiento (figura 3.18).

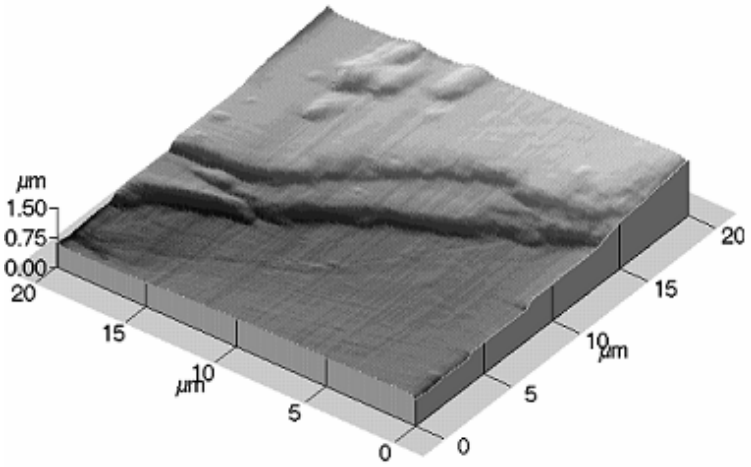


Figura 3.21 Imagen de AFM en 3D de la muestra crecida a 50°C

Se tomaron cuatro medidas a lo largo de toda la frontera,(figura 3.19) y se midió la diferencia de alturas entre el parte del sustrato y el recubrimiento (figura 3.20),

para así determinar un valor promedio del espesor del recubrimiento, este procedimiento se hizo para cada una de las muestras.

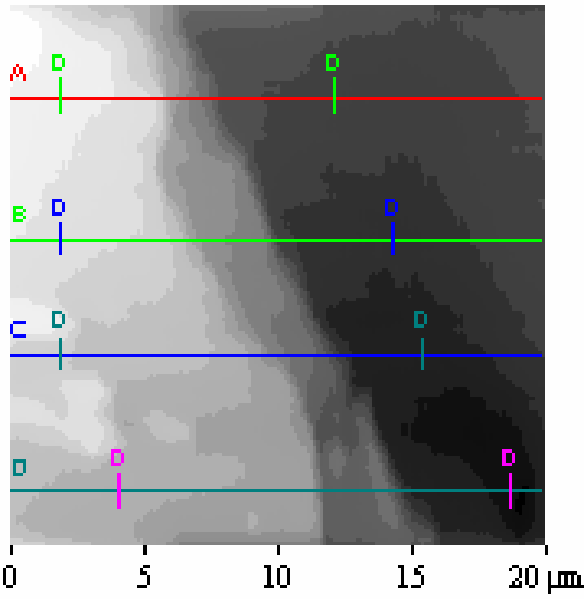


Figura 3.22 Imagen topográfica en 2D donde se visualizan las 4 zonas para determinar el espesor.

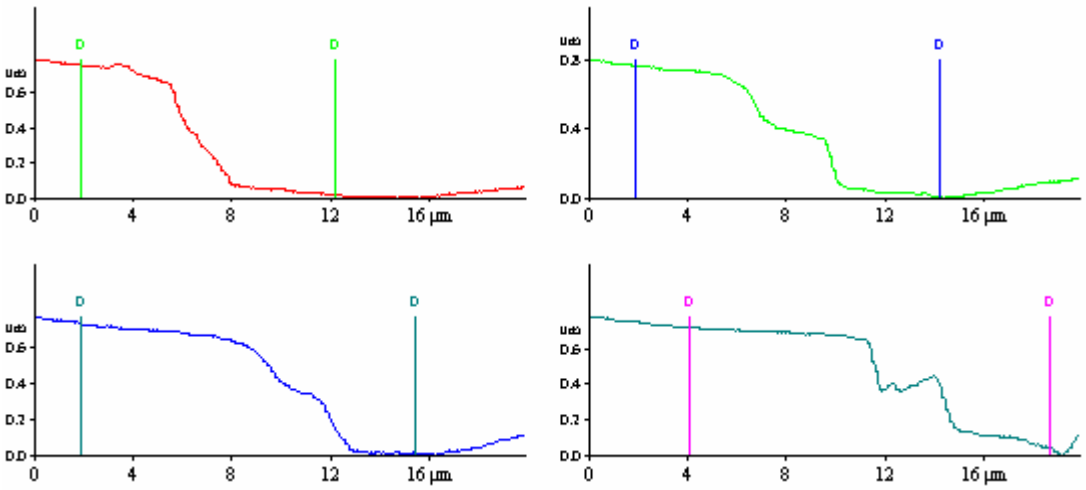


Figura 3.23 Perfiles verticales de las 4 Zonas que se utilizan para calcular el espesor

Los valores de cada uno de los espesores para cada una de las películas se visualizan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Espesor para cada una de las muestras a crecidas a diferentes temperaturas del sustrato.

Temperatura	Ambiente	50°C	100°C	150°C	200°C
Espesor	682 ± 39 nm	728 ± 26 nm	757 ± 44 nm	655 ± 7 nm	562 ± 28 nm

De esto cálculos se infiere que la muestra que posee mayor espesor es la muestra crecida a 100°C.

3.4 Microscopio de Barrido Electrónico (SEM/EDS)

Por medio de la energía dispersiva de rayos X (EDS) se hizo un análisis elemental de las películas de Carburo de Zirconio, crecidas a diferentes temperaturas del sustrato, en todas ellas se pudo identificar los elementos constituyentes del recubrimiento tales como C, Zr y O, y los elementos constituyentes del sustrato de acero inoxidable 304, en la figura 3.24 se muestra un espectro de energías de rayos X emitidos cuando haz de electrones de 30 KeV incide sobre la película crecida sobre acero inoxidable.

Los mapas de rayos X muestran como están distribuidos los elementos en la región analizada para los espectros de EDS, La parte roja muestra el Carbono, la parte azul muestra el Zirconio y la parte verde muestra el Oxigeno.

Las imágenes mostradas en la figura 3.25 tienen un aumento de tienen un aumento de 162x.

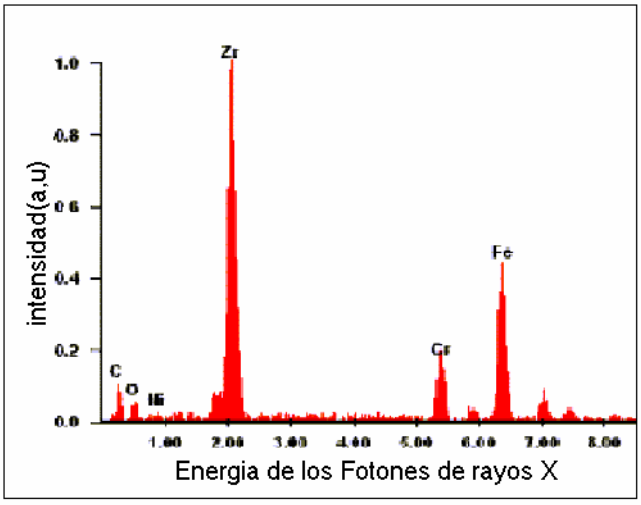


Figura 3.24 Espectro de energía dispersiva de la muestra crecida a 50 ° C

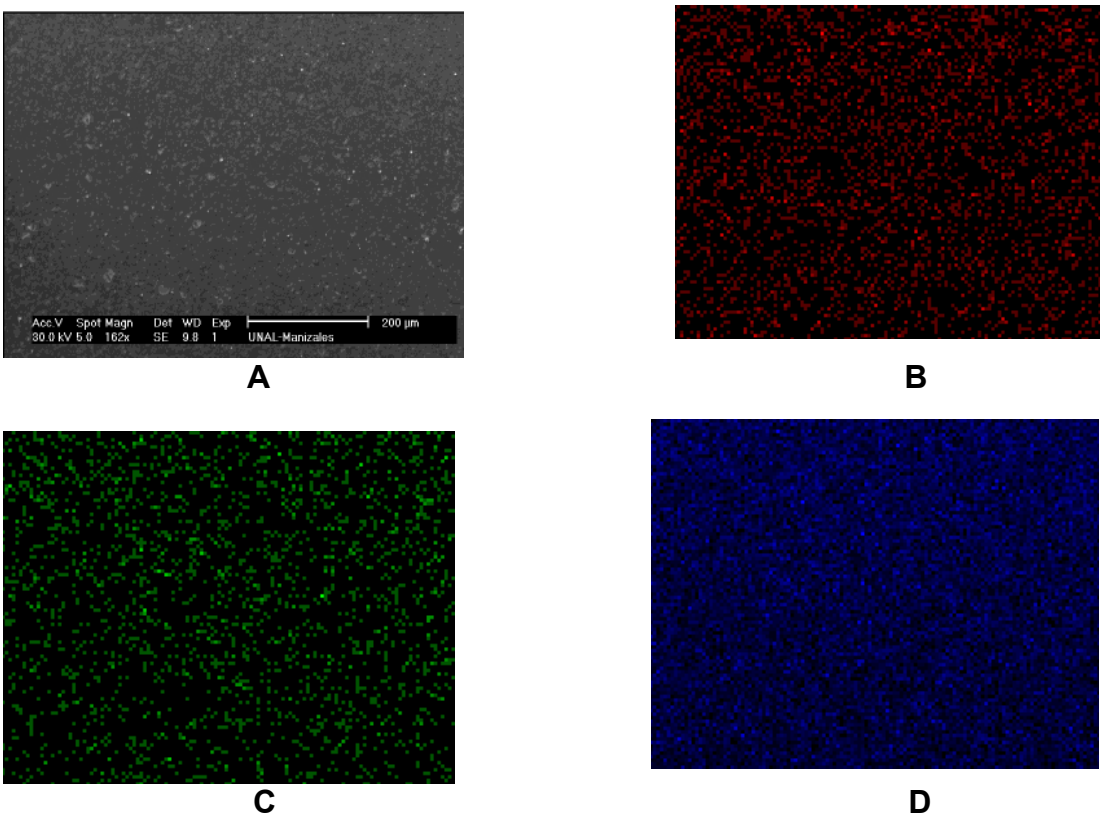
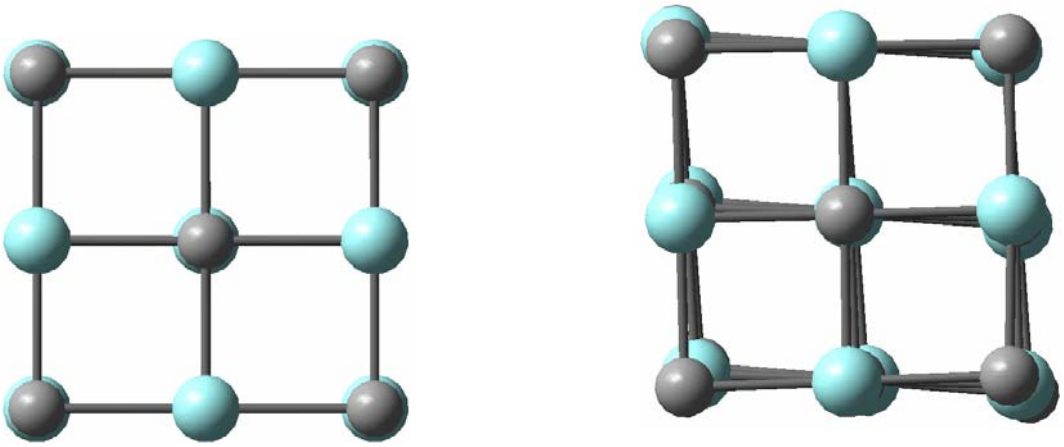


Figura 3.25. Mapeo químico superficial de la muestra crecida a 50°C .**A** Imagen SEM, **B** Carbono, **C** Oxigeno, **D** Zirconio.

El mapeo químico muestra la presencia del oxigeno superficial, Carbono y Zirconio, en todas las muestras se hizo el mismo mapeo químico encontrando resultados similares en lo que tienen que ver con la presencia de los elementos antes mencionados.

3.5 Descripción de la celda cúbica centrada en las caras (FCC) del Carburo de Zirconio (ZrC) por métodos computacionales.

El parámetro de red obtenido para la película fue de a = 4.63 Å, que es inferior al parámetro de red del patrón de referencia (a = 4.669 Å) corroborando la existencia de stress compresivo. A partir del parámetro de red calculado y la información cristalográfica para una red FCC se diseñaron las celdas ideal (F1) y distorsionada (F2) como se muestra en la figura 3.26



(a) **(b)**

Figura 3.26 celda FCC ideal F1 (a), celda FCC distorsionada F2 (b)

El modelamiento de las dos celdas se llevo a cabo en un equipo DELL server poweredge 1850 procesador Intel Xeon 3.6 Ghz. Se utilizaron los software

Gaussian98W® para realizar los cálculos mediante el método de Hartree-Fock con una base set 3-21G* y GaussianView 2.1® para visualizar los resultados.

la simulación de la distribución de carga de la celda F1 mostrada en la figura 3.27a es coherente con la electronegatividad de los átomos de Zr y C. Se encontró también que la sumatoria de cargas de Mulliken, tabla 3.5, dentro de la celda es cero verificando la neutralidad del compuesto [17].

Para la celda F2 la distribución de carga no cambia lo cual se evidencian en la figura 3.27b y la tabla 3.6 respectivamente, la única diferencia entre las celdas son los valores de las cargas de Mulliken átomo por átomo.

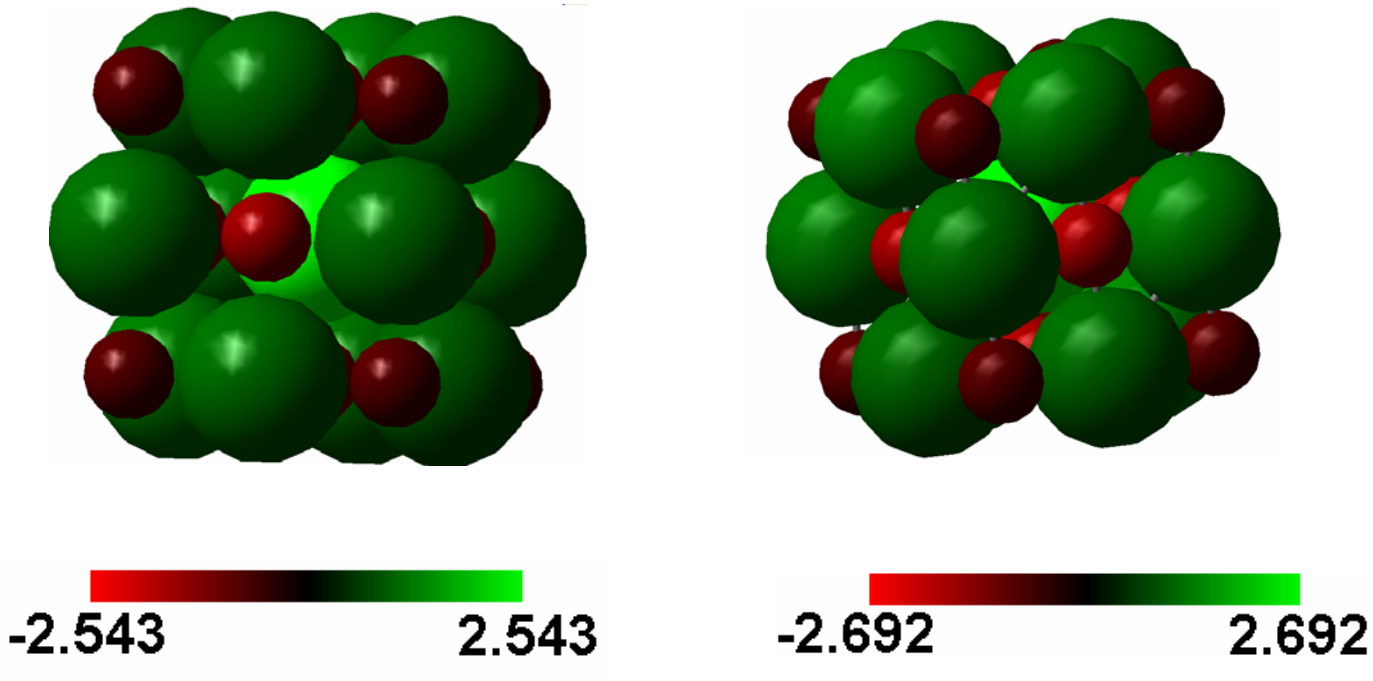


Figura 3.27 Distribución de cargas. Celda FCC ideal. (a), Celda FCC distorsionada (b)

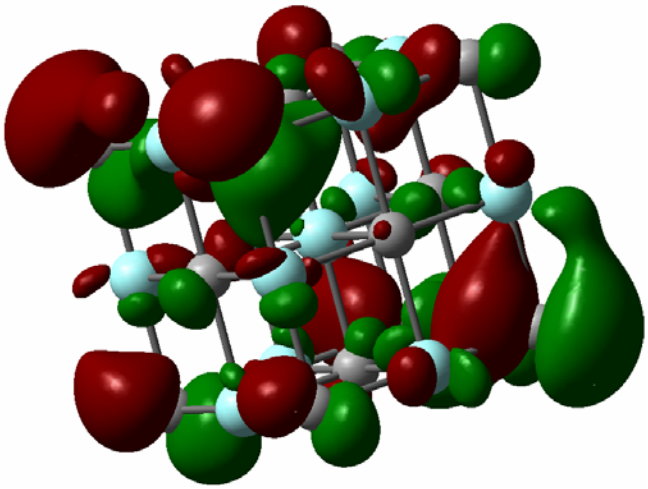
Tabla 3.5. Distribución de cargas de la Celda F1. (Hartress)

Elemento	Cargas atómicas totales
C	-0.724906
C	-1.250601
C	-1.248565
C	-0.730786
C	-0.729084
C	-1.248918
C	-1.249728
C	-0.726676
C	-0.723066
C	-1.251220
C	-0.718910
C	-1.243980
C	-0.734151
C	-0.728616
Zr	0.894913
Zr	0.841835
Zr	0.876697
Zr	0.892816
Zr	0.898067
Zr	0.925801
Zr	0.983191
Zr	0.981782
Zr	0.786074
Zr	0.874953
Zr	2.542577
Zr	0.810630
Zr	0.999867
Suma de las cargas de Mulliken: 0.000000	

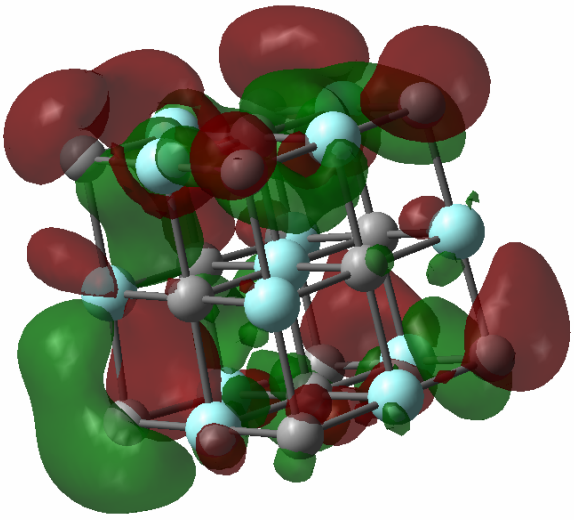
Tabla 3.6 Distribución de cargas de la Celda F2. (Hartress)

Elemento	Cargas atómicas totales
C	-0.822883
C	-0.797004
C	-0.780794
C	-0.801131
C	-0.772879
C	-0.785244
C	-0.774154
C	-0.801271
C	-1.428703
C	-1.388891
C	-1.414743
C	-1.388540
C	-1.439471
C	-1.418555
Zr	1.125095
Zr	0.956078
Zr	1.198372
Zr	0.904141
Zr	1.014172
Zr	0.992565
Zr	1.045076
Zr	0.936387
Zr	1.023528
Zr	0.919273
Zr	1.041131
Zr	0.966271
Zr	2.692174
Suma de las cargas de Mulliken: 0.000000	

Para la configuración electrónica molecular (orbitales moleculares), para la celda F1, figura 3.28a, se observa que los orbítales del Carbono (C) y del Circonio (Zr) se solapan. Este solapamiento se da entre el orbital $4d^2$ del Circonio y el orbital sp del carbono. Para la celda F2, figura 3.28b, se detalla que existe mayor área de solapamiento entre los orbitales moleculares del Carbono (C) y del Circonio (Zr) sugiriendo un posible aumento de enlaces covalentes, que para este compuesto se vería reflejado en incrementos de dureza.



(a)



(b)

Figura 3.28 Orbítales Moleculares. Celda FCC ideal. (a), Celda FCC distorsionada (b)

REFERENCIAS

[1] Pierson H. Handbook de carbides and nitrides. Noyes 2000.

[2] Waits R. Thin film deposition and patterning. AVS monograph series. 1998.

[3] Devia A. Benavides V. Restrepo E. Arias D.F, Ospina R. Vacuum, (2006) ,vol. 81, pag. 378-384.

[4] Minato K, Fukuda K, Sekino H, Ishikawa A, Ojeda E, J. Nucl.Mater. (1998), vol.13, pag.252.

[5] Mackie W, Davis P. IEEE Trans. Electron Devices,(1989), vol. 36, pag. 220.

[6] Chen C.-S, Liu C.P, Tsao C. Thin Solid Films. (2005), vol.479, pag.130– 136.

[7] D'Alessioa L, Santagataa A, Teghila R, Zaccagninoa M, Zaccardoa I, Marottab V, Ferroc D, De Mariad G. Applied Surface Science (2000), vol. 168, pag. 284-287.

[8] Berndt H, Zeng A, Stock H, Mayer P. Surf. Coat. Technol. (1995),vol.74/75. pag 369.

[9] ICSD Database Files. ZrC: ICSD 44730, Zr_3O: ICSD 27023, ZrO: ICSD 76019.

[10] Klug H, Alexander L. X-Ray Diffraction Procedures. Second Edition 1965.

[11] Bilek M., McKenzie D.R. Surface & Coatings Technology (2006) vol.200, pag. 4345 – 4354.

[12] Noda T, Nakane T, Ozawa K, Edamoto K, Tanaka S. and Otani S. Solid State Communications (1998),vol.107- 4, pag.145-148.

[13] Petrov I, Barna P, Hultman L, Greene J. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. (2003), vol.21- 5, pag. S117-S128.

[14] Lhotka J, Kuzel R, Cappuccio G, Valvoda V. Surface and Coatings Technology. (2001), vol.148, 95-100.

[15] Kaufmann R, Klewe-Nebenius H., Moers H., Pfenning G., Jenett H., Ache H. J. Surf. Interface Anal. (1988), vol.11, pag.502.

[16] Taylor J.A. Appl. Surf. Sci. (1978), vol. 1, pag.506.

[17] C-S Chen, C-P Liu, C.-Y. Tsao. Thin Solid Films. (2005) ,vol. 479, pag.130-136.

[18] AK Steel, 304/304L Stainless Steel Data sheet

CONCLUSIONES

- Se crecieron monocapas de carburo de Zirconio por la técnica PAPVD por arco pulsado variando la temperatura del sustrato.

- El diseño y construcción del sistema de calentamiento fue el más adecuado para el sistema de deposición de recubrimientos gracias a la resistencia del thermocoax de pequeño tamaño y alto poder calorífico.

- Los resultados de XRD muestran que el incremento de la temperatura del sustrato favorece la formación de la orientación preferencial en el plano (111) de las películas de carburo de Zirconio, lo cual va es beneficioso para las propiedades mecánicas de los recubrimientos, especialmente la dureza.

- Se pudo deconvolucionar los patrones de difracción de manera aceptable para calcular el tamaño del cristalito y el microstrain, estos cálculos no revelaron una tendencia en función de la temperatura, en la muestra crecida a 100 ºC, hay una reducción de los defectos de la red y tamaños de cristalitos grandes .

- Los resultados de XPS, complementaron los resultados obtenidos por XRD en cuanto a la formación de las películas de carburo de Zirconio y también a la formación de los óxidos superficiales, esto se infiere de los análisis con Etching en función del tiempo realizados a cada uno de los espectros angostos

- Los resultados del análisis por SPM trabajado en el modo AFM revelan que el tamaño de grano, la rugosidad y el espesor de las películas no hay una tendencia bien definida en función de la temperatura.

- Los resultados obtenidos de la caracterización por SEM/EDS dan evidencia de la presencia de elementos constituyentes de la película de carburo de Zirconio, como son Carbono y Zirconio y también da evidencia de la presencia de oxigeno el puede estar formando óxidos con Zirconio o con el carbono, lo es consecuente con los resultados obtenidos por las técnicas DRX y XPS.

- Los resultados obtenidos por la descripción de celda por métodos computacionales, dejan un camino abierto hacia la simulación de cómo afectaría la película determinados valores de tensiones superficiales (stress), en lo que tiene que ver con propiedades estructurales y mecánicas (Dureza)

Participación en eventos

- ✓ Presentación del poster **Effect of substrate temperature in the structural properties of ZrC films produced in a pulsed arc plasma system,** en el XVIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES MEXICO 2006).

- ✓ Presentación oral **FACE CENTER CUBIC (FCC) CELL TIPE DESCRIPTION OF ZICONIUM CARBIDE (ZrC) BY COMPUTATIONAL METHODS,** en el evento nanotech 2006 llevado a cabo en Puebla (México).