



Revista Mexicana de Física

ISSN: 0035-001X

rmf@ciencias.unam.mx

Sociedad Mexicana de Física A.C.

México

García González, L.; Morales Hernández, J.; Bartolo Pérez, J.P.; Ceh Soberanis, O.; Muñoz Saldaña, J.; Espinoza Beltrán, F. J.

Estudio de películas amorphas de TiAIN preparadas por erosión catódica reactiva por radiofrecuencias

Revista Mexicana de Física, vol. 50, núm. Re3, junio, 2004, pp. 311-318

Sociedad Mexicana de Física A.C.

Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57062714>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

## Estudio de películas amorfas de TiAlN preparadas por erosión catódica reactiva por radiofrecuencias

L. García-González

*Programa de Posgrado en Materiales del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,  
Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente No. 2000,  
Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, Qro., 76230, México*

J. Morales-Hernández

*Programa de Posgrado en Ingeniería de la Facultad de Ingeniería de la  
Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, Qro. México*

J.P. Bartolo-Pérez y O. Ceh-Soberanis

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,  
Unidad Mérida, Km. 6 Antigua Carretera a Progreso,  
Apartado Postal 73Cordemex 97310 Mérida Mérida, Yucatán, México*

J. Muñoz-Saldaña y F.J. Espinoza-Beltrán

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,  
Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente No. 2000, Fracc. Real de Juriquilla,  
Querétaro, Qro., 76230, México*

Recibido el 25 de septiembre de 2003; aceptado el 8 de diciembre de 2003

Empleando la técnica de erosión catódica reactiva por radiofrecuencias (rf) asistida por un magnetrón, se prepararon películas de TiAlN con estructura amorfa sobre sustratos de acero y de vidrio Corning en una atmósfera de Ar + N<sub>2</sub>, usando un blanco de Ti-Al (40/60 % en peso). La temperatura de sustrato se mantuvo a temperatura ambiente (~25°C) con el fin de obtener películas amorphas. La razón de presión parcial de nitrógeno a argón, P<sub>N</sub>/P<sub>Ar</sub>, se varió considerando tres valores: 0.14, 0.28, y 0.43; manteniendo constantes estas razones durante toda la evaporación. Así mismo, se fabricaron películas introduciendo nitrógeno en pulsos periódicos con valores máximos de P<sub>N</sub>/P<sub>Ar</sub> ≈ 4.7 durante 45 s, con períodos fijos de 10, 15 y 20 min. En todos los casos se obtuvieron películas con estructura amorfa, de acuerdo con mediciones de difracción de rayos X (DRX). La composición química de las muestras se obtuvo a partir de mediciones de espectroscopía de energía dispersada (EED), mostrando una clara dependencia con las condiciones de evaporación. No obstante la estructura amorfa del material, mediciones de microscopía de fuerza atómica (MFA) indican una morfología superficial dependiente del contenido de nitrógeno. Para la identificación de enlaces químicos se realizaron mediciones de espectroscopía electrónica para análisis químico (EEAQ) y espectroscopía de dispersión Micro-Raman (EDMR). Las propiedades mecánicas de las muestras obtenidas (dureza, módulo de elasticidad y tenacidad a la fractura) se realizaron por nanoindentación y micro-dureza Vickers.

**Descriptores:** Películas amorphas; erosión catódica reactiva; enlaces químicos; TiAlN.

Using the reactive magnetron rf sputtering technique, we prepared TiAlN films with amorphous structure on Corning glass and steel substrates in a reactive atmosphere of nitrogen and argon using a target of Ti-Al (40/60 wt. %). The average temperature of the substrates was about 25°C, with the purpose of obtaining amorphous films. The ratio of partial pressure of nitrogen to argon, P<sub>N</sub>/P<sub>Ar</sub>, was varied according to these values: 0.14, 0.28, and 0.43; fixing these values during whole the evaporation. Further on, films were prepared introducing nitrogen in periodic pulses with maximum values of P<sub>N</sub>/P<sub>Ar</sub> ≈ 4.7 during 45 seconds, with fixed periods of 10, 15 and 20 minutes. In all cases amorphous films were obtained, according to X-ray Diffraction. The chemical composition of the samples was measured by electron dispersive spectroscopy, showing a clear dependence with the evaporation conditions. In spite of the amorphous structure of the material, atomic force microscopy measurements showed a surface morphology dependent on the nitrogen content. Additionally, measurements of electronic spectroscopy for chemical analysis and Raman scattering spectroscopy for identification of chemical bonds were carried out. Measurements of mechanical properties of the samples were carried out using nanoindentation and micro-hardness Vicker's tests.

**Keywords:** Amorphous films; reactive sputtering; chemical bonds; TiAlN.

PACS: 81.15.C; 31.10; 78.30.L; 61.43.D; 61.16.C

### 1. Introducción

Hoy en día las películas de TiAlN son ampliamente utilizadas en herramientas de corte y de formado debido a sus sobresalientes propiedades, como lo son la alta resistencia a la oxidación a altas temperaturas y su baja conductividad térmica [1,2]. Estas películas son obtenidas principalmente por

técnicas físicas de deposición de vapor (cuyas siglas en inglés son PVD, *physical vapor deposition*) tales como erosión catódica o *sputtering* [3-4], implantación iónica [5] o evaporación por arco eléctrico reactivo [6]. Recientemente las películas de TiAlN han sido también estudiadas para el control de temperaturas en satélites espaciales [7]. Entre las ven-

tajas que proporcionan las películas de TiAlN está que pueden formar una película protectora densa con una adherencia muy alta de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la superficie de la película cuando ésta es calentada, previniendo así una difusión de oxígeno dentro del material recubierto [8]. Estas películas también presentan baja conductividad térmica y por ello son muy empleadas en aplicaciones de maquinado. Las propiedades de las películas de TiAlN son actualmente muy superiores a las de las películas binarias convencionales y por ello son preferidas para recubrir herramientas de corte, siendo preferidas en procesos de corte de alta velocidad [9]. Otra aplicación interesante de las películas de TiAlN es en el campo de los circuitos integrados, donde son utilizadas como barreras aislantes depositadas sobre aluminio [10]. Así mismo, se utilizan como películas decorativas, donde industrialmente han sido empleadas por muchos años [11].

Recientemente Musil y Hrubý mostraron que las películas nanocomuestas de TiAlN con proporciones de Ti/Al de alrededor de 20/25 en porcentaje atómico, presentan un comportamiento superduro entre 42 y 47 GPa [12], fabricadas por erosión catódica con temperatura de sustrato en el intervalo de 100 a 400°C, y un potencial de polarización del sustrato de -200V. Sin embargo, usando sustratos con potencial flotado, Musil y Hrubý obtuvieron durezas en el intervalo de 9.5 a 32.8 GPa, considerablemente menor a las durezas del primer caso [12]. La razón de este comportamiento no ha sido explicado satisfactoriamente, por ejemplo en cuanto a la formación de enlaces en el sistema o a su microestructura. Rebholz y colaboradores, estudiando películas de TiAlN, analizaron la formación de enlaces de Ti, Al, B y N utilizando la técnica EEAQ en la fase amorfa y nanoestructurada [13]. A pesar del creciente interés de varios investigadores en estudiar el sistema Ti-Al-N [12,14], se observa un apreciable desconocimiento de la formación de los enlaces entre los átomos de Ti, Al, O y N en películas amorfas, y la correspondiente correlación con sus propiedades mecánicas.

En este trabajo se estudia la estructura, morfología superficial y las propiedades mecánicas de películas amorfas de TiAlN fabricadas por erosión catódica reactiva por radiofrecuencias, variando la razón  $P_N/P_{Ar}$ , haciendo énfasis en la formación de enlaces entre los elementos Ti, Al y N, por medio de las técnicas de EEAQ y EDR.

## 2. Procedimiento experimental

### 2.1. Preparación de las películas

Las películas de TiAlN fueron depositadas a temperatura ambiente sobre sustratos de acero al carbón y de vidrio Corning, utilizando un blanco de titanio-aluminio en una razón de Ti/Al de 40/60 en porcentaje atómico. El blanco utilizado tiene un área de 5.07 cm<sup>2</sup> y en él se encuentran presentes las fases de d-titánio (hexagonal), a-titánio (cúbico), Al (cúbico) y  $\text{Al}_3\text{Ti}$  (cúbico). Para el crecimiento de las películas se utilizó un sistema de erosión catódica por radiofrecuencias (rf), asistido por magnetrón, modelo CrC-100 *sputtering System*.

Este sistema alcanza un vacío menor a 10<sup>-4</sup> mTorr en aproximadamente 15 min, utilizando una bomba turbomolecular. Una vez alcanzado este vacío se introduce argón (Ar) a la cámara, hasta alcanzar una presión de 7.0 mTorr. Se realiza una pre-erosión durante 10 min con el fin de remover contaminantes adsorbidos en la superficie del sustrato, aplicando una potencia rf de 120 W y manteniendo cubierto el sustrato con un obturador. Posteriormente, se remueve el obturador y se deposita durante 15 min una capa metálica de Ti-Al. Esta capa tiene el objetivo de proveer de una interfase metálica entre el nitróro y el sustrato, lo que permite lograr una buena adherencia de la película de TiAlN. Posteriormente se inició el crecimiento de la película TiAlN introduciendo un flujo de una mezcla de nitrógeno y argón, el cual es controlado por medio de las presiones parciales en la cámara. Las películas de TiAlN se evaporaron siguiendo dos métodos diferentes, manteniendo una presión parcial de argón de 7.0 mTorr:

- 1) Método continuo, donde se introduce un flujo constante de nitrógeno que define una presión parcial de nitrógeno con valores de 0, 1.0, 2.0 y 3.0 mTorr.
- 2) Método pulsado, que consiste en introducir un flujo de nitrógeno hasta alcanzar una presión parcial de 33.0 mTorr en aproximadamente 45 s, para posteriormente suspender el suministro de nitrógeno. Con esto, en la cámara se tiene una mezcla de argón-nitrógeno variable. Este pulso se repite periódicamente en períodos de 10, 15 y 20 min.

En la Tabla I se listan los parámetros de fabricación de cada una de las películas depositadas. Las primeras dos muestras MSN1 y MSN2 (MSN: Muestra-Sin-Nitrógeno) fueron crecidas sobre sustratos de acero y de vidrio Corning. MSN1 con una temperatura de sustrato de 25°C y MSN2 a 180°C. El segundo juego de muestras MC1-MC3 (MC: Método-Continuo), corresponde a las muestras evaporadas con una razón de presión parcial de nitrógeno a presión parcial de argón,  $P_N/P_{Ar}$ , de 0.43 (MC1), 0.29 (MC2) y 0.14 mTorr (MC3). Las muestras MP1-MP3 (MP: Método-Pulsado) se fabricaron con períodos de pulso de 10.0 (MP1), 15.0 (MP2) y 20.0 min (MP3) con una razón  $P_N/P_{Ar}$  de 4.71.

TABLA I. Parámetros de crecimiento empleados para las 8 muestras.

Muestra	Flujo de Nitrógeno	$T_S$ (°C)	Tiempo (h)	$P_N/P_{Ar}$
<b>MSN1</b>	0	25	1.5	0
<b>MSN2</b>	0	180	3.0	0
<b>MC1</b>	Continuo	25	1.5	0.43
<b>MC2</b>	Continuo	25	1.5	0.29
<b>MC3</b>	Continuo	25	6.0	0.14
<b>MP1</b>	Períodos de 10 min	25	5.0	4.71
<b>MP2</b>	Períodos de 15 min	25	6.0	4.71
<b>MP3</b>	Períodos de 20 min	25	5.0	4.71

La técnica de difracción de rayos X (DRX) fue empleada para estudiar la estructura de las películas de TiAlN, trabajando en la configuración para películas utilizando el equipo marca RIGAKU, modelo DMAX, trabajando con la línea Cu-K con longitud de onda de 1.5406 Å. Las mediciones de morfología superficial de las películas fueron realizadas por un microscopio de fuerza atómica (MFA), Dimension 3100 - Nanoscope IV de Digital Instruments.

La dureza Vickers ( $Hv_f$ ) y tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) de las películas se obtuvieron utilizando un microdorímetro BRUEHLER Micromet 2100 series con un indentador Vickers, aplicando cargas de 0.098, 0.245, 0.49, 0.98, 1.96 y 2.94 N (equivalente a 10, 25, 50, 100, 200 y 300 gramos fuerza), realizándose al menos 3 indentaciones para cada carga. Para obtener el valor de la dureza de la película de TiAlN se aplicó el modelo de medio efectivo llamado *modelo de dureza de trabajo efectivo de indentación*, el cual permite modelar la dureza del compuesto sustrato-película [15] a partir de la fórmula,

$$Hv_c = Hv_s + \frac{Hv_f - Hv_s}{1 + \kappa\beta^2}, \quad (1)$$

donde  $Hv_c$ ,  $Hv_f$  y  $Hv_s$  son la dureza Vickers del compuesto, de la película y del sustrato, respectivamente.  $\kappa$  es un parámetro adimensional que relaciona la respuesta del material a la indentación y depende del espesor de la película  $t$ , y  $\beta$  es la profundidad de penetración relativa, definida como la razón de profundidad de penetración máxima del indentador al espesor de la película [16-19], para el caso de indentaciones Vickers. Korsunsky *et al.* proponen  $\kappa$  como una función del espesor de la forma  $\kappa = t/\alpha$  [15], donde el parámetro  $\alpha$  tiene dimensiones de longitud y depende de una combinación de las propiedades mecánicas de la película y del sustrato. Las imágenes y dimensiones de las huellas de indentación y de las grietas producidas sobre las muestras por el indentador fueron obtenidas por un microscopio electrónico de barrido modelo PHILIPS XL30 ESEM, trabajando en alto vacío, aplicando una diferencia de potencial al haz de electrones de 20 keV, en los modos de electrones retrodispersados y secundarios. Además, se realizaron mediciones de nanoindentación utilizando un nanoindentador comercial Triboscope de Hysitron, el cual está montado en un microscopio de fuerza atómica Nanoscope IIIa de Digital Instruments. Durante la nanoindentación la carga se incrementa en diez pasos hasta alcanzar un valor máximo  $P_{max}$ . Despues de cada paso la carga decrece por un 75 %. Simultáneamente se capturan la profundidad y la carga de nanoindentación *versus* tiempo. Esto permitió obtener valores de dureza y de módulo de elasticidad para diez diferentes profundidades de indentación en cada medida. Como nanoindentador se utilizó una pirámide de base triangular conocido como indentador Berkovich.

Para obtener el valor de la tenacidad a la fractura de las películas de TiAlN se utilizaron los resultados de microindentación Vickers y se aplicó el método ICL (*indentation crack length*), el cual se basa en la ecuación siguiente, propuesta por Lawn y Evans [20]:

$$K_{IC} = Y \left( \frac{E_f}{H_f} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (2)$$

donde  $Y$ , es un factor dependiente de la geometría del indentador utilizado y en nuestro caso es 0.016 [21]. En la Ec. (2),  $H_f$  y  $E_f$  son la nanodureza y el módulo de elasticidad de la película,  $P$  es la carga de indentación y  $c$  es la longitud de la grieta, que crece en direcciones colineales con las diagonales y es medida a partir del centro de la huella Vickers. La justificación para la utilización de este método en recubrimientos duros fue proporcionada por Karimi *et al.* [22] y Scharf *et al.* [23], la cual sólo es válida cuando la profundidad máxima de indentación, que involucra la deformación plástica y la fractura no rebasa el espesor total de la película.

El microscopio electrónico de barrido está provisto de una microsonda EDS-EDAX, que nos permitió obtener la composición química de las películas. El análisis de la formación de enlaces en TiAlN se realizó utilizando las técnicas de espectroscopía electrónica para análisis químico, mediante un sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin Elmer, equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso. La presión del sistema durante los análisis fue de  $1.0 \times 10^{-9}$  Torr. Antes de realizar los análisis de la superficie, las muestras se limpian mediante erosión con un cañón de iones de argón durante 30 min, haciendo un barrido del haz de iones sobre una región de  $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$ . Los análisis de EEAQ se realizaron usando rayos X proveniente de un ánodo de Mg- $\kappa\alpha$  con una energía de 1253.6 eV. Las mediciones de dispersión Raman se realizaron en una geometría de dispersión de ángulo recto convencional a temperatura ambiente. Las muestras se excitaron con la línea 632.8 nm de un láser de helio-neón con una potencia de salida de 20 mW, empleando un tiempo de integración de 5 seg. sobre un área aproximada de  $2 \mu\text{m}$  de diámetro.

### 3. Resultados y discusion

#### 3.1. Estructura, composición y morfología

En la Fig. 1 se presentan los patrones de DRX de las muestras a) MC1-MC3, y b) MP1-MP3. Se analizaron películas sobre sustratos de acero y en ninguno de los difractogramas se observaron picos de difracción debido a TiAlN, sólo una señal de baja intensidad y extendida en una amplia región de  $2\theta$  que corresponde a una estructura amorfa. Las curvas presentadas muestran picos angostos de difracción que son debidos al sustrato de acero, los cuales cambian su intensidad por efecto de la diferencia de espesor de las películas. El comportamiento ascendente del difractograma de la muestra MC1 para bajos valores de  $2\theta$  es debido a la emisión del sustrato de acero, que no es filtrada por el sistema de DRX.

Las imágenes de morfología superficial de las muestras a) MC1, b) MC2 c) MC3, d) MP1, e) MP2 y f) MP3 se presentan en la Fig. 2, en un área de  $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$  para una velocidad de barrido de 1.0 Hz. La escala vertical es la misma para todas las imágenes. El valor de la rugosidad cuadrática

TABLA II. Resultados obtenidos por las diferentes caracterizaciones realizadas a las 8 muestras.

Muestra	RCM (nm)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	% at. N	% at. Al	% at. Ti
MSN1	3.33	1.14	0.0	75.5	24.5
MSN2 (Ts 180°C)	2.02	3.50	0.0	69.2	30.8
MC1	2.88	0.56	51.8	35.8	12.4
MC2	2.19	1.19	34.4	52.1	13.5
MC3	4.72	4.45	25.7	55.0	19.3
MP1	4.71	1.91	36.1	45.8	18.1
MP2	4.22	1.74	30.2	52.3	17.5
MP3	4.86	3.60	24.1	55.1	20.8

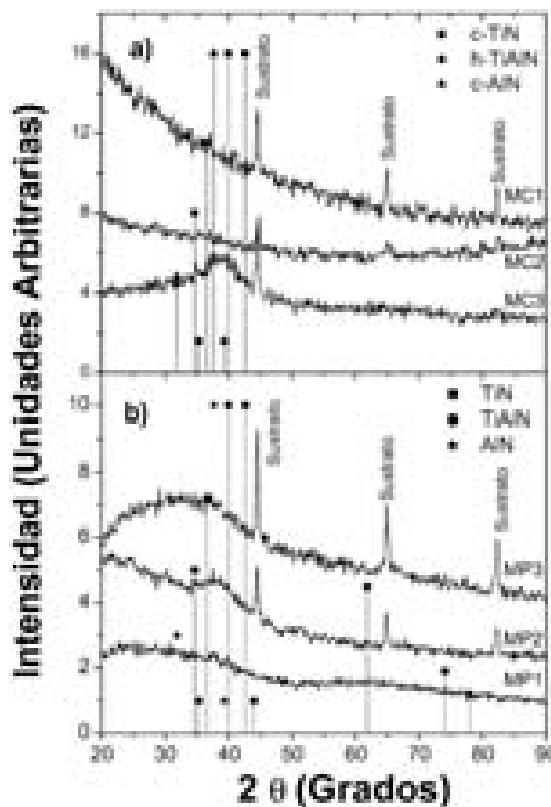


FIGURA 1. Patrones de DRX de las muestras a) MC1-MC3, y b) MP1-MP3.

media (RCM) de cada una de las imágenes se encuentra en el intervalo de 2.0 a 4.9 nm, como se lista en la Tabla II. En ésta se presentan los resultados de composición química de cada una de las muestras obtenidas por EED y el espesor de cada muestra obtenidos a partir de mediciones de cortes transversales de las películas por medio de microscopía electrónica de barrido. Para la medición de espesor usando el perfilómetro fue necesario erosionar químicamente las películas, para lo cual se probaron varios reactivos (HF, HCl, NaOH, y KOH), resultando que el KOH fue el que mejor funcionó. La pelícu-

la MC3 fue la que opuso mayor resistencia al ataque químico, seguida de las muestras crecidas con pulsos de nitrógeno. Así el espesor obtenido por MEB presenta una pequeña variación respecto a la medición obtenida con el perfilómetro.

### 3.2. Propiedades mecánicas: micro y nanodureza, y tenacidad a la fractura

Las imágenes de la Fig. 3 obtenidas por microscopía electrónica de barrido, muestran huellas representativas de micro-

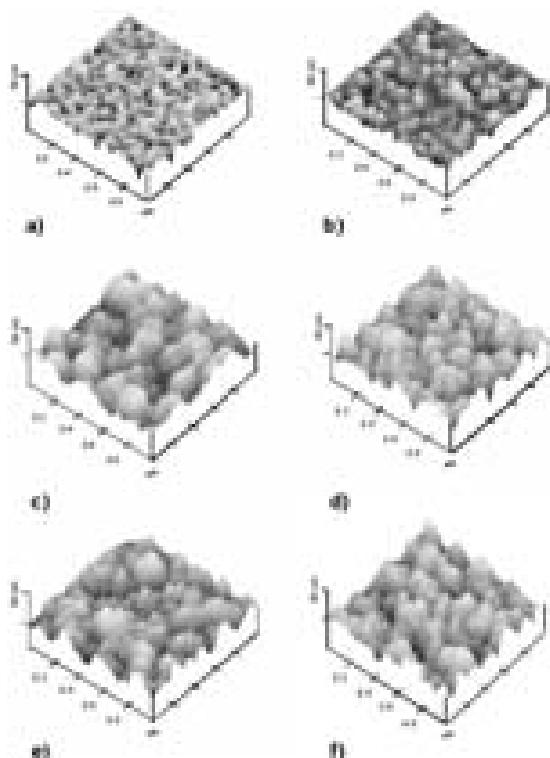
FIGURA 2. Imágenes de morfología superficial de las muestras a) MC1, b) MC2, c) MC3, d) MP1, e) MP2 y f) MP3, en un área de  $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$  para una velocidad de barrido de 1.0 Hz. La escala vertical es 60 nm para todas las imágenes.

TABLA III. Resultados de propiedades mecánicas para las 8 muestras.

Muestra	Dureza Vickers Efectiva, $H_{vc}$ (GPa)	Dureza Vickers de la Película (GPa) $H_{vf}$	Nano-dureza (GPa) $H_f$	Modulo de Young Reducido (GPa) $E_f$	Tenacidad a la Fractura (MPa $\sqrt{m}$ )
MSN1	2.68	$3.7 \pm 2.1$	-	-	-
MSN2 (Ts 180°C)	4.91	$6.5 \pm 0.1$	-	-	-
MC1	2.70	$3.1 \pm 0.2$	-	-	-
MC2	3.42	$4.4 \pm 1.5$	-	-	-
MC3	4.34	$5.3 \pm 0.1$	$8.3 \pm 0.1$	$139.4 \pm 6.1$	0.66
MP1	3.60	$4.7 \pm 0.1$	$10.1 \pm 0.4$	$151.4 \pm 5.4$	0.96
MP2	5.29	$8.1 \pm 0.7$	$11.9 \pm 0.8$	$173.8 \pm 11.9$	0.81
MP3	4.14	$6.3 \pm 0.1$	$9.4 \pm 0.3$	$145.4 \pm 8.3$	0.92

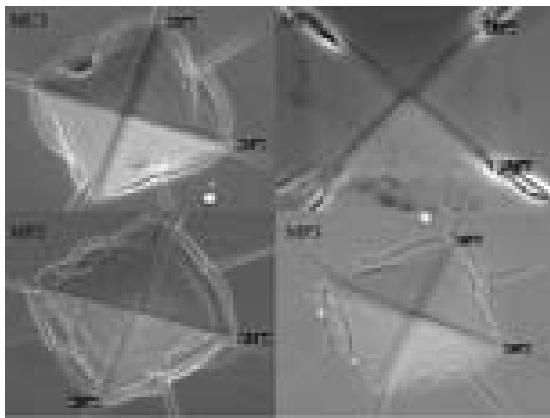


FIGURA 3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las huellas de microindentación de las muestras MC3, MP1, MP2 y MP3, obtenidas aplicando la carga de 2.94 N.

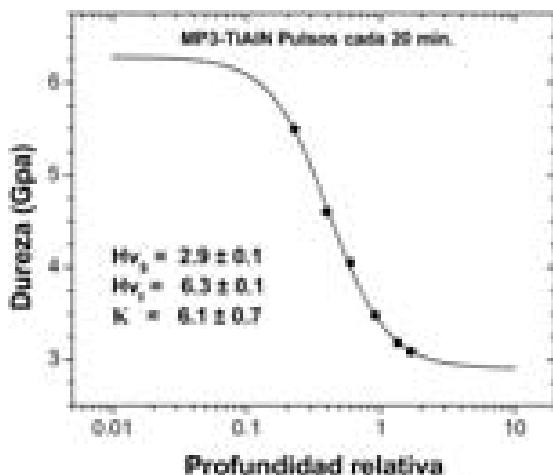


FIGURA 4. Curva dureza versus penetración de indentación en la muestra MP3, que muestra el cambio de dureza respecto a la profundidad relativa de indentación Vickers.

indentación Vickers de las muestras MC3, MP1, MP2 y MP3, obtenidas aplicando la carga de 2.94 N. En estas imágenes se señalan los valores de las longitudes de las diagonales de cada huella, los cuales fueron utilizados en los cálculos de dureza Vickers. La Fig. 4 muestra los resultados promedio de dureza Vickers,  $H_{vc}$ , que presentan el comportamiento de la dureza del compuesto película-sustrato para diferentes profundidades relativas de micro-indentación, normalizadas con el espesor de la película. La curva continua corresponde al ajuste teórico usando el modelo de trabajo efectivo de indentación, lo que permite predecir la dureza de película,  $H_{vf}$ . Este comportamiento se observa en todas las muestras y permite obtener una estimación de la dureza de las películas independientemente de la dureza del sustrato. En la Tabla III se listan los resultados de la dureza Vickers efectiva de cada muestra y la dureza calculada de la película obtenida a partir del modelo de trabajo efectivo. Con el fin de tener una referencia de los valores de nanodureza de las muestras MP1-MP3 y MC3, se realizaron mediciones de nanoindentación. A partir del análisis de las curvas carga versus penetración, se obtuvieron valores de la nanodureza de la película ( $H_f$ ) y de su módulo de elasticidad o módulo de Young ( $E_f$ ). El procedimiento seguido para obtener estas propiedades mecánicas fue el método de Oliver y Pharr [22]. Particularmente, se utilizó el criterio del valor máximo de cada experimento de nanoindentación, el cual se presentó a valores cercanos a la décima parte del espesor de la película, para emitir el valor promedio de  $E_f$ .

En la Tabla III se reportan los valores de tenacidad a la fractura de las muestras que cumplen una condición mínima de espesor, de tal manera que el volumen de deformación plástica y de formación de grietas no alcance al sustrato [23,24]. En nuestro caso este espesor mínimo fue de  $1.7\mu\text{m}$  (ver Tabla II) para las muestras MC3, MP1, MP2 y MP3. Los resultados de  $K_{IC}$  son en general bajos (menores a  $1 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ) para todas las muestras, siendo la muestra MP1, la que presenta los valores más elevados ( $0.96 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ). Haciendo referencia nuevamente a las imágenes de la Fig. 3, se corroboran estos resultados de tenacidad a la fractura. Parti-

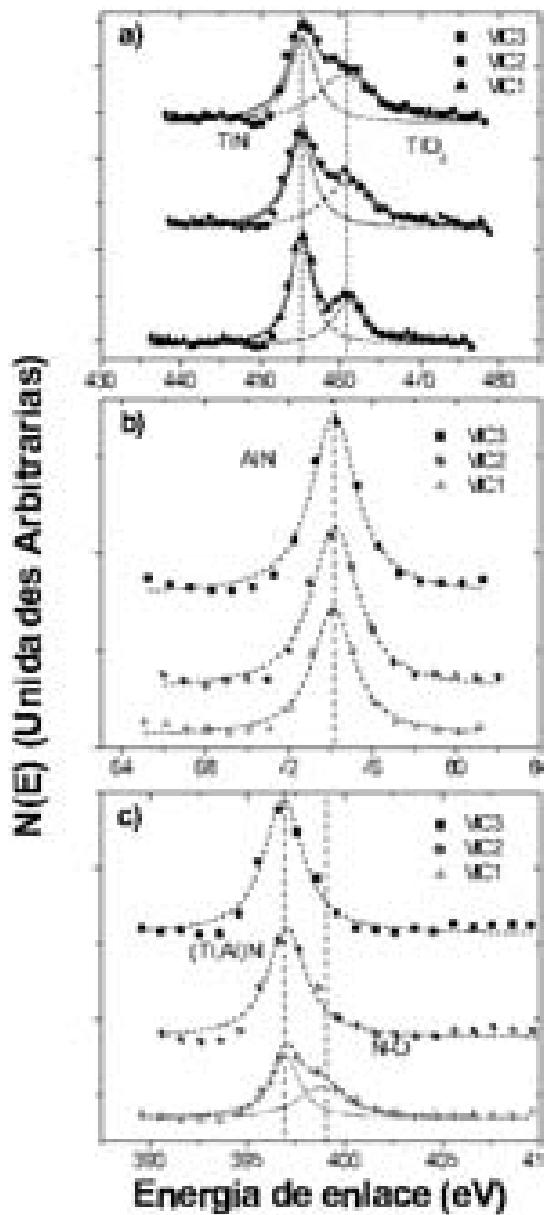


FIGURA 5. Espectros de energía de enlace obtenidas por espectroscopía electrónica para análisis químico de las películas MC1-MC3 en las regiones de Ti 2p, Al 2p, y N 1s.

cularmente, se puede observar que las imágenes muestran la formación de diferentes tipos de fractura en la película, con el incremento de la carga. A cargas no mayores a 0.49 N se observaron en todas las muestras preferentemente grietas primarias del tipo *half-penny*, que son grietas colineales con las diagonales de la huella. A cargas mayores a 0.49 N se presentan adicionalmente grietas secundarias clasificadas como “laterales”, que consisten en grietas alrededor de la huella Vickers en las muestras MC3, MP2 y MP3. Sólo en la mues-

tra MP1 se conserva la morfología de grietas primarias colineales con las diagonales de la huella incluso hasta la carga máxima de 2.94 N. Este resultado sugiere también una mejor adherencia y resistencia a la fractura  $\sigma_f$ , de las películas MP1 con respecto a las demás películas. Este comportamiento coincide con el hecho de que esta película tiene un mayor contenido de nitrógeno.

### 3.3. Relaciones estructura-propiedades mecánicas

En general, los resultados de propiedades estructurales mencionados pueden explicar, adicionalmente, la diferencia en la dureza entre los dos grupos de muestras, donde se observa que las muestras crecidas por el método pulsado prácticamente duplica la dureza de las muestras del método continuo. Se observa que la muestra evaporada con el período de pulsos de flujo de nitrógeno intermedio (15 min) muestra una señal de enlaces TiAlN mayor en los espectros Raman, que las similares de períodos superior e inferior. Sin embargo, todas las muestras fabricadas por el método de flujo de nitrógeno pulsado, presentan valores de dureza similares. Así mismo, las imágenes de indentación Vickers de las películas MP1-MP3, Fig. 3, muestran una marcada diferencia de la huella de la muestra MP1, la cual presenta menor concentración de fracturas fuera de las direcciones colineales con las diagonales. Esto indica que el mayor contenido de nitrógeno en la muestra MP1 la convierte en una muestra más resistente a la formación de fracturas, es decir de mayor tenacidad a la fractura.

### 3.4. Enlaces químicos

La Fig. 5 muestra los espectros de energía de enlace de las películas MC1-MC3 en las regiones de Ti 2p, Al 2p, y N 1s [25,26]. Estos espectros evidencian que en las muestras de TiAlN hay tanto enlaces de tipo TiN, AlN y de enlaces  $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$  [27], así como en algunos casos enlaces  $\text{Ti}-\text{O}$  [25] del tipo  $\text{TiO}_2$ . La proporción de estos enlaces es afectada tanto por el contenido de nitrógeno como por el contenido de los demás elementos en las películas. En la Fig. 6 se presentan los espectros EEAQ de las muestras MP1-MP3 en las regiones de Al 2p, Ti 2p, O 1s, y N 1s [25,26]. Los espectros muestran la presencia de enlaces tipo TiN,  $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$ , AlN y  $\text{TiO}_2$ .

Por último, en la Fig. 7 se muestran los espectros de dispersión Micro-Raman de las películas: MC1-MC3 y MP1-MP3 en el intervalo de 400 a 900  $\text{cm}^{-1}$ . En estas curvas se señalan con líneas verticales las posiciones de los modos de vibración conocidos de TiN, AlN y de TiAlN [28,30]. Las variaciones en la forma de los espectros indican el efecto del cambio de composición con la variación del flujo de nitrógeno durante la evaporación. Es evidente la presencia de enlaces asociados al  $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$ , así como de tipo TiN y AlN, lo que coincide con los resultados de EEAQ.

La variación de parámetros de evaporación nos permitió obtener películas con diferentes concentraciones de Ti (12.5 – 20.8 % atómico), Al (35.8 – 55.1 % atómico),

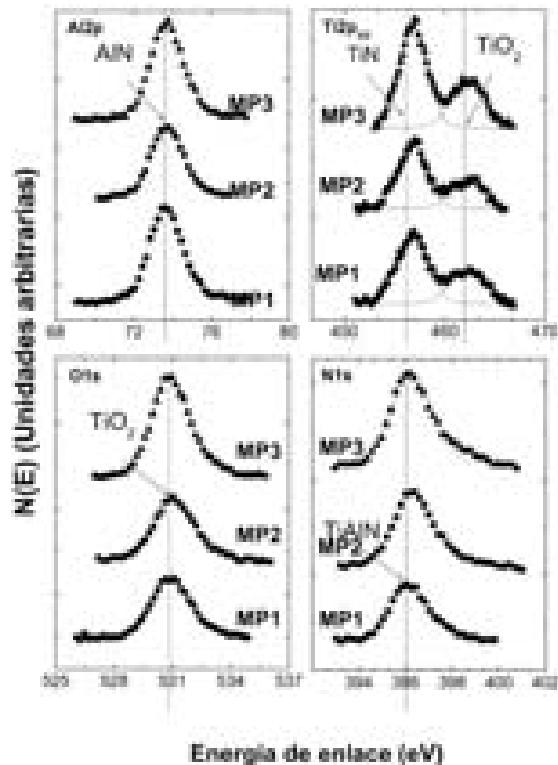


FIGURA 6. Espectros de energía de enlace obtenidas por espectroscopía electrónica para análisis químico de las películas MP1-MP3 en las regiones de Al 2p, Ti 2p, O 1s y N 1s.

y N (24.1 – 51.8 % atómico). En la Fig. 8 se señala la ubicación de cada una de las muestras en el diagrama de fases del ternario Ti-Al-N, donde la región central corresponde a una fase amorfa metaestable, de acuerdo con los resultados reportados por S. Anderbouhr y coautores [30]. Esta región de equilibrio es estable entre 20 y 1300°C [30].

Las mediciones de EDR y EEAQ permiten identificar los enlaces químicos presentes en la estructura amorfa de las muestras de TiAlN. La formación de los enlaces TiAlN, TiN y AlN fue confirmada por EEAQ, donde el cambio de energía de enlace de los niveles Ti 2p, Al 2p, y N 1s para las tres muestras MC's es afectado principalmente por el contenido de nitrógeno, ya que una cantidad baja de este elemento favoreció la formación de enlaces tipo TiN (muestra MC3). Cuando hay una alta concentración de nitrógeno (muestra MC1), se favorece la formación de enlaces tipo TiO<sub>2</sub> y algunos enlaces N-O. El hecho de que no se observa oxígeno en la composición química medida por EED de la muestra MC1 y MP'S, y que por EEAQ se identifican enlaces tipo Ti-O y N-O, se puede explicar considerando que, a diferencia de EED, la medida de EEAQ es muy superficial y de alta sensibilidad, de manera que posiblemente se está midiendo una concentración muy baja de óxidos. Las bandas de dispersión Raman debidas a los modos vibracionales en las películas crecidas por el método pulsado son diferentes a las observadas en las

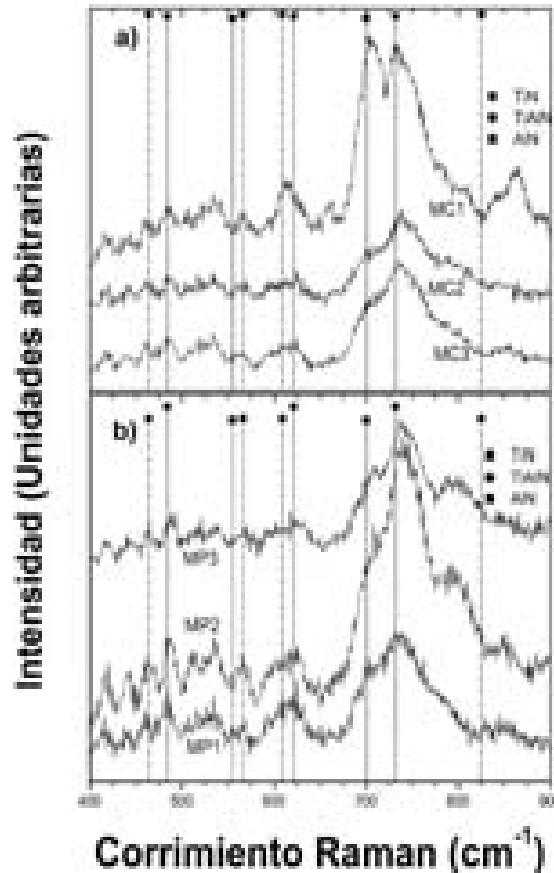


FIGURA 7. Espectros de dispersión Raman de las películas: MC1-MC3 y MP1-MP3 en el intervalo de 400 a 900 cm⁻¹.

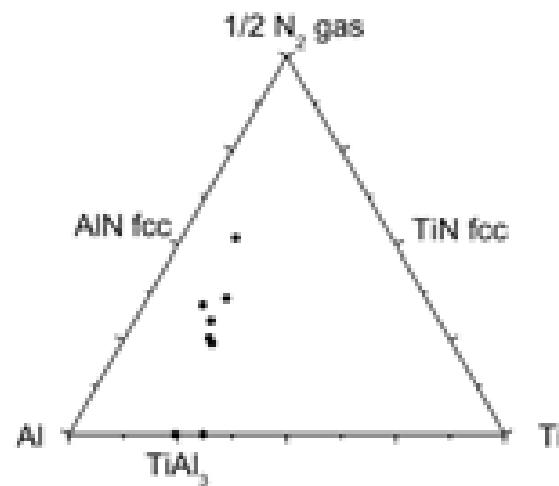


FIGURA 8. Ubicación de las muestras MC1-MC3 y MP1-MP3 en el diagrama de fases del ternario Ti-Al-N. La región central corresponde a una fase amorfa metaestable de (Ti,Al)N.

películas crecidas por el método continuo. Las muestras evaporadas por el método pulsado tienen una composición elemental que varía gradualmente en el espesor de la muestra, de manera periódica. Mientras, las muestras crecidas por el método continuo, tienen una composición elemental uniforme en todo el espesor de las películas.

#### 4. Conclusiones

Se fabricaron películas de TiAlN, trabajando en la región de composición de una fase metaestable amorfa reportada en la literatura para un intervalo de 20 a 1300°C. Los análisis realizados permitieron verificar que todas las muestras obtenidas son de estructura amorfa. Para la obtención de estas películas se utilizaron dos métodos de suministro de nitrógeno a la cámara de crecimiento: método de flujo continuo y método de flujo pulsado. Los enlaces identificados por las técnicas de EEAQ y EDR fueron del tipo TiN, TiAlN, TiO<sub>2</sub>, AlN y N-O. Se observa que el método de deposición afecta la propor-

ción de enlaces en las muestras. El método pulsado permite que los enlaces tipo TiAlN sean los dominantes. La presencia de enlaces tipo TiAlN en las películas amorfas permite obtener mayores valores de dureza, módulo de elasticidad y tenacidad a la fractura. La muestra MP1 presentó mayor k<sub>IC</sub> (0.96 MPa $\sqrt{m}$ ) y mejor adherencia, ya que solo presentaron grietas primarias del tipo "half-penny" después de las indentaciones Vickers de hasta 3N.

#### Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por medio de los proyectos G33178-U y 38667-E. Los autores agradecen al Dr. Sergio Jiménez Sandoval, así como el apoyo de los auxiliares: Ing. José Eleazar Urbina Álvarez, Q en A Martín Adelaida Hernández Landaverde, Ing. Pedro García Jiménez, Ing. Rivelino Flores Farias, Q en A Cyntia Ivet Zúñiga Romero, Ing. Joaquín Marqués Marín y al Ing Wilian Cauich.

- 
1. S.K. Wu, H.C. Lin y D.L. Liu, *Surf. Coat. Technol.* **124** (2000) 97.
  2. M. Brogren *et al.*, *Thin Solid Film* **370** (2000), 2681.
  3. D. McIntyre, J.E. Greene, G. Hakansson, J.E. Sundgren y W.D. Munz, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 1542.
  4. B.Y. Shew, J.L. Huang y D.F. Lii, *Thin Solid Films* **293** (1997) 212.
  5. Ming-Hua Shiao, Sui-An Kao, Fuh-Sheng Shieh, *Thin Solid Films* **375** (2000) 163.
  6. R.J. Rodríguez *et al.*, *Vacuum* **67** (2002) 509.
  7. S. Ikeda, S. Gilles y B. Chenevier, *Thin Solid Films* **315** (1998) 257.
  8. K. Chakrabarti, J.J. Jeong, S.K. Hwang, Y.C. Yoo y C.M. Lee, *Thin Solid Films* **406** (2002) 159.
  9. D.F. Lii, *J. Mater Sci.* **33** (1998) 2137.
  10. A.S. Bhansali, R. Sinclair, A.E. Morgan, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1043.
  11. M. Maidhof, D. Hofmann, S. Hunkel y H. Schluessler, in *39<sup>th</sup> Anual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, Albuquerque, 109 (1996).
  12. J. Musil y H. Hrubý, *Thin Solid Films* **365** (2000) 104.
  13. C. Rebholz *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **113** (1999) 126.
  14. A. Rayha, D.Z. Rosen, R. Shneck y M. Weiss, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999) 2001.
  15. A.M. Korsunsky, M.R. McGurk, S.J. Bull y T.F. Page, *Surf. Coat. Technol.* **99** (1998) 171.
  16. B.W. Mott, *Micro-Indentation Hardness Testing*, Butterworths (London, 1957).
  17. M. Samandi, T.J. Bell y M.V. Swain, *Proc. MRS* **239** (1992) 355.
  18. B. Jonsson y S. Hogmark, *Thin Solid films* **114** (1984) 257.
  19. P.J. Burnett y D.S. Rickerby, *Thin Solid films* **148** (1987) 41.
  20. B.R. Lawn, A.G. Evans y D.B. Marschall, *J. Am. Ceram. Soc.* **63** (1980) 574.
  21. G.R. Anstis, *J Am Ceram Soc* **64** (1981) 533.
  22. W.C. Oliver y G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564.
  23. A. Karimi, Y. Wang, T. Cselle y M. Morstein, *Thin Solid Films* **420-421** (2002) 275.
  24. T.W. Scharf, H. Deng y J.A. Barnard, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997) 963.
  25. Y. Murakami, M.B. Takeyama y A. Noya, *Elec. and Commun. Japan* **83** (2000) 848.
  26. A. Mahmood *et al.*, *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 1315.
  27. M.A. Baker, S. Klose, C. Rebholz, A. Leyland y A. Matthews, *Surface and Coatings Technology* **151-152** (2002) 338.
  28. W. Spengler y R. Kaiser, *Solid State Commun.* **18** (1976) 881.
  29. C.P. Constable, J. Yarwood y W.-D. Münz, *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 155.
  30. H. Harima *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 191.
  31. S. Anderbouhr, S. Gilles, E. Blanquet, C. Bernard y R. Madar, *Chem. Vap. Deposition* **5** (1999) 109.