



# Desarrollo de Nanocompuestos de Base Carbono en Capa Fina por Arco Catódico para Aplicaciones Mecánicas y Biomédicas

Luis Ángel Yate Gómez

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



---

Universitat de Barcelona

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA Y ÓPTICA

Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona

Desarrollo de Nanocompuestos de Base  
Carbono en Capa Fina por Arco Catódico para  
Aplicaciones Mecánicas y Biomédicas

Luis Ángel Yate Gómez

Programa de Doctorado en Física

Director: Arturo Lousa Rodríguez

Memoria presentada para optar al grado de Doctor

Barcelona 2013





Este trabajo se realizó en el Grupo de Capas Finas e Ingeniería de Superficies del Departamento de Física Aplicada y Óptica de la Universidad de Barcelona bajo la dirección del Dr. Arturo Lousa Rodríguez, en el marco del proyecto Programa Nacional de Materiales MAT2006-13006-C02-02 y el programa CONSOLIDER INGENIO 2010 bajo el proyecto CSD2008-00023 Surface Functionalization of Materials for High Added Value Applications (FUNCOAT).



## Resumen

Esta tesis se enfoca en el crecimiento y caracterización estructural y funcional de capas finas de carburo de cromo y con el fin de establecer las relaciones entre la síntesis, estructura y propiedades.

La tecnología de depósito empleada en este estudio fue el arco catódico filtrado a partir de un blanco de cromo en una atmósfera reactiva de argón y acetileno ( $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2$ ). Además, se diseñó un filtro lineal magnético para reducir el número de macropartículas que se depositan en las capas y que son inherentes al proceso de arco catódico.

Las capas se depositaron sobre diferentes tipos de sustratos, silicio, vidrio y acero con el fin de realizar diferentes caracterizaciones. Las principales caracterizaciones realizadas fueron espectroscopias de foto-electrones de rayos-X (XPS), Raman y de infra-rojo (FTIR), difracción de rayos-X (XRD), microscopia de transmisión electrónica (TEM), así como nanoindentación y ball-on disk.

Durante el desarrollo de esta tesis se ha logrado obtener por primera vez estructuras nanocompuestas formadas por nanocristales de carburo de cromo embebidas en una matriz de carbono amorfo hidrogenado, nc-CrC/a-C:H, y también estructuras nanocompuestas formadas por nanocristales de cromo embebidas en una matriz de carburo de cromo amorfo, nc-Cr/a-CrC depositadas por medio de la técnica de arco catódico filtrado. Se analizó principalmente el efecto de la presión total y presión parcial de acetileno y el voltaje de polarización aplicado a los sustratos sobre la composición química y la microestructura de las capas.

Los parámetros con mayor influencia en la composición química de las muestras resultaron ser la presión total y la presión parcial de acetileno, lo que permitió obtener capas con contenidos de carbono desde 13.1 hasta 72.4 at.%. El voltaje de polarización tuvo también una gran importancia en la composición química pero se encontró que principalmente tiene una fuerte influencia en la estructura cristalina de las capas. Las capas depositadas a altas presiones,  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar, y ricas en carbono presentaron una estructura amorfa y/o con estructura de nanocompuesto consistente en nanocristales de carburo de cromo embebidos en una matriz de carbono amorfo hidrogenado,

nc-CrC/a-C:H. Las capas depositadas a una presión intermedia,  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar, presentaron composiciones químicas cercanas a la estequiometría del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y estructuras amorfas, nanocompuestas o altamente cristalinas en función del voltaje de polarización. Las capas depositadas a baja presión,  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar, y ricas en cromo presentaron estructuras amorfas, estructuras nanocompuestas consistentes en nanocristales de cromo embebidos en una matriz de carburo de cromo amorfo, nc-Cr/a-CrC, y estructuras altamente cristalinas en función del voltaje de polarización.

Las capas presentaron diferentes combinaciones de dureza y coeficientes de fricción en función del contenido de carbono. Las capas depositadas a altas presiones y que fueron ricas en carbono presentaron los mejores valores de coeficientes de fricción, hasta 0.15, combinados con relativamente bajos valores de dureza, entre 3 y 8 GPa. Las capas depositadas a una presión intermedia, con composiciones químicas cercanas a la estequiometría del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  presentaron los mejores resultados de dureza, hasta 33 GPa y a su vez buenos resultados de coeficiente de fricción, del orden de 0.3.

La combinación de buenas propiedades mecánicas y tribológicas proporciona un material en forma de capa fina con un futuro prometedor para el desarrollo de aplicaciones mecánicas, tribológicas y biomédicas.

## Abstract

This thesis is focused in the growth and structural and functional characterization of chromium carbide thin films with the aim to establish synthesis, structure and property performance relations.

The deposition technique employed in this study was filtered cathodic arc from a chromium target in a reactive atmosphere of argon and acetylene (Ar + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). A linear magnetic filter was designed in order to reduce the number of macroparticles that reach the substrates and that are inherent to the arc cathodic process.

The thin films were deposited on silicon, glass and steel in order to perform different characterizations. The more important characterizations performed in this thesis were X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman and infra-red (FTIR) spectroscopies, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), as well as nanoindentation and ball-on disk.

During the development of this thesis it was reported for the first time the deposition of nanocomposite structures consisting of chromium carbide nanocrystals embedded in an amorphous hydrogenated carbon matrix, nc-CrC/a-C:H, and also nanocomposite structures consisting of chromium nanocrystals embedded in an amorphous chromium carbide matrix, deposited by filtered cathodic arc technique. The effect of the deposition pressure, acetylene partial pressure and applied bias voltage on the chemical composition and microstructure of the films was mainly studied.

The main parameters that influenced the chemical composition of the samples were the total pressure and acetylene partial pressure, which allowed to deposit thin films with carbon contents from 13.1 to 72.4 at.%. The bias voltage also had a remarkably effect on the chemical composition, but it was found that it affects mainly to the crystalline structure of the films. The films deposited at a high total pressure,  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar, were rich in carbon and presented an amorphous and/or nanocomposite structure consisting of chromium carbide nanocrystals embedded en in amorphous hydrogenated carbon matrix, nc-CrC/a-C:H. The films deposited at an intermediate pressure,  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar, presented chemical compositions near to the Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> stoichiometry and amorphous,

nanocomposite or highly crystalline structures as function of the bias voltage. The films deposited at a low pressure,  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar, were rich in chromium and presented amorphous or nanocomposite structures consisting of chromium nanocrystals embedded in an amorphous chromium carbide matrix, nc-Cr/a-CrC, or highly crystalline structures as function of the bias voltage.

The deposited thin films presented different combinations of hardness and friction coefficients as function of the carbon content. The films deposited at high pressures, which were rich in carbon, presented the best friction coefficients, until 0.15 combined with a relatively low hardness, between 3 and 8 GPa. The films deposited at an intermediate pressure, with chemical compositions near to the  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  stoichiometry, presented the best hardness results, up to 33 GPa and at the same time good results of friction coefficient, in the order of 0.3

The combination of good mechanical and tribological properties provides thin film materials with a promising future for mechanical, tribological and biomedical applications.

## **Agradecimientos**

Esta tesis no habría sido posible de no haber sido por la ayuda y participación de mucha gente que me ayudó, guió y acompañó durante los últimos años.

En primer lugar tengo que agradecer al Dr. Arturo Lousa por haberme dado la oportunidad de ser parte del grupo de investigación de Capas Finas e Ingeniería de Superficies y tuvo la paciencia y dedicación para ofrecerme horas y horas de su tiempo y por enseñarme no solo a ser un buen científico sino también a ser persona. Muchas gracias profe, espero no olvidar ninguna de las lecciones.

Agradezco también al Dr. Joan Esteve por sus consejos y apoyo durante todo el tiempo que estuve en la Universidad de Barcelona y por siempre mostrar una cara amable.

Un agradecimiento muy especial a los profesores del Departamento de Física Aplicada y Óptica que influyeron y aportaron en mi formación durante estos años; Dr. Cèsar Ferrater, Dr. Enric Bertran, Dr. José-Luis Morenza, y a los posdocs Paolo Frigeri y Aldrin Antony por sus consejos e interés en mi trabajo.

También tengo que agradecer a mis compañeros y sobretodo amigos del Grupo de Capas Finas e Ingeniería de Superficies; Leyre Martínez de Olcoz, que además de hacer cientos de medidas de dureza en mis muestras me abrió las puertas de su hogar, intento que me sintiera como en casa y dedico un día entero y mucha paciencia a que lograra bajar una montaña esquiando sin caerme. A David Cano, que también dedicó mucho tiempo midiendo la fricción de mis muestras. Gracias por las discusiones científicas y por los cafés cuando necesitaba un descanso.

A todos los demás compañeros, colegas y amigos del Departamento. Un recuerdo muy especial de todos; Damarys Serrano, Dani Ibarz, Oriol Nos, Jordi Cespedes, Maria Jose “Coté”, Freddy Rojas, Julián “Rojo”, Noemí Aguiló, Oriol Arteaga, Adrian Patrascioiu, Rubén Roldán, Eric Langenberg, Jofre Ventura y Javier Díez. Y como no, a los dos que más echo de menos después de tantos años de amistad; Jorge Montes y Emerson Coy.

Un saludo muy especial al personal de la Secretaría del Departamento por ayudarme y hacerme siempre las cosas más fáciles; Mayte, Dolores y Jordi.



A todo el personal del taller mecánico por su colaboración y prontitud y sobre todo al personal de los Serveis Científico-Tècnics por la ayuda con las medidas y la interpretación de los resultados; en TEM a Quim Portillo, Joan Mendoza, Felix Mata y Sonia Estradé, del SEM a Eva Prats y Aranzazu Villuendas, del XPS a Lorenzo Calvo, del Raman a Tariq Jawhari, del FTIR a Núria Ferrer, del XRD a Xavi Alcobe y Pep Bassas y de SIMS a Francisco López. Muchas gracias por hacer posible todo el trabajo de esta tesis.

Para terminar el más profundo agradecimiento por haberme dado las fuerzas y el impulso para llegar hasta aquí a mi mamá Esther y a mi hermana Claudia, quienes siempre han confiado en mí y estoy seguro que en la distancia estarán orgullosas. También a Liuba, con la que he compartido los últimos años y que me ha hecho todo más fácil poniendo una pizca de alegría y mucho amor a mi vida.

# Tabla de Contenido

Resumen/Abstract.....	i
Agradecimientos.....	v
Tabla de Contenido.....	vii
1. Introducción.....	1
1.1. Estado del Arte de los Recubrimientos y Capas Finas.....	1
1.1.1. Recubrimientos Nano-Estructurados, Multicapas y Nanocompuestos.....	2
1.1.2. Origen de la Alta Dureza en Materiales Nanocompuestos.....	5
1.2. Recubrimientos Basados en Carbono, Me-C.....	8
1.3. Recubrimientos del Sistema Cr-C.....	12
1.3.1. Nanocompuestos del Sistema Cr-C.....	21
1.4. Objetivos de la Tesis.....	26
2. Depósito de Capas Finas por PVD.....	35
2.1. Técnicas de Depósito PVD.....	35
2.2. Arco Catódico.....	36
2.2.1. Influencia de Campos Magnéticos Externos.....	40
2.2.2. Macropartículas y Filtros.....	43
2.3. Magnetron Sputering.....	46
3. Montaje Experimental.....	51
3.1. Sistema de Vacío.....	51
3.2. Sistema de Depósito.....	53
3.2.1. Configuración Magnética en el Cátodo.....	54
3.2.2. Filtro Lineal Magnético.....	56
3.3. Proceso de Depósito.....	59
4. Técnicas de Caracterización.....	67
4.1. Caracterización Superficial.....	67
4.1.1. Microscopia confocal.....	67
4.1.2. Microscopia de Fuerza Atómica, AFM.....	68
4.2. Composición Química.....	69
4.2.1. Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos-X, XPS.....	69
4.2.2. Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones, EELS.....	71
4.2.3. Espectroscopia de Masas de Iones Secundarios, SIMS.....	72
4.2.4. Espectroscopia Vibracional (Raman, FTIR).....	73
4.2.4.1. Espectroscopia Raman.....	73
4.2.4.2. Espectroscopia Infra-roja con Transformada de Fourier, FTIR.....	75
4.3. Estructura de las Capas.....	75

4.3.1. Difracción de rayos-X, XRD.....	75
4.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido, SEM.....	79
4.3.3. Microscopia Electrónica de Transmisión, TEM.....	79
4.4. Propiedades Mecánicas y Tribológicas.....	82
4.4.1. Perfilometría (Espesor, Ritmo de Depósito y Estrés Residual).....	82
4.4.2. Nanoindentación, Dureza y Modulo de Young.....	83
4.4.3. Ball-on Disk, Coeficiente de Fricción y Desgaste.....	86
5. Recubrimientos de Cr-C.....	91
5.1. Efectividad del Filtro Lineal y Ritmo de Depósito .....	91
5.2. Composición Química.....	97
5.2.1. Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos-X, XPS.....	97
5.2.2. Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones, EELS.....	107
5.2.3. Espectroscopia de Masas de Iones Secundarios, SIMS.....	112
5.2.4. Espectroscopia Vibracional (Raman, FTIR).....	114
5.2.4.1. Espectroscopia Raman.....	114
5.2.4.2. Espectroscopia FTIR.....	120
5.3. Estructural.....	124
5.3.1. Difracción de rayos-X, XRD.....	124
5.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido, SEM.....	142
5.3.3. Microscopia Electrónica de Transmisión, TEM.....	145
5.4. Propiedades Mecánicas y Tribológicas.....	155
5.4.1. Estrés residual.....	155
5.4.2. Dureza y Modulo de Young, Nanoindentación.....	157
5.4.3. Coeficiente de Fricción y Desgaste, Ball-on Disk.....	164
6. Conclusiones.....	185
Anexos:.....	189
A1 Caracterización del equipo de vacío.....	191
A2 Recubrimientos decorativos de CrC sobre planchas.....	195
A3 Comparativa TEKNIKER.....	199
Publicaciones y Participaciones en Eventos Científicos.....	235

# 1. Introducción

*Este capítulo brinda una introducción a los principales tópicos de la tesis. La primera parte trata del estado del arte de los recubrimientos duros y capas finas y los avances tecnológicos que han conducido al desarrollo de capas finas con estructura multicapa y de nanocompuesto. La segunda parte trata sobre el estado del arte de los recubrimientos basados en carbono y del sistema del carburo de cromo, Cr-C. Finalmente, los objetivos de la tesis son presentados.*

## 1.1 Estado del Arte de los Recubrimientos y Capas Finas

Los esfuerzos de optimizar las propiedades de los materiales son tan antiguos como lo son las actividades en que los humanos empezaron a trabajar por primera vez con herramientas metálicas. Desde hace varios miles de años las técnicas empleadas han sido por ejemplo la generación de aleaciones o la creación de diferentes tipos de materiales estructurados. Hoy en día el desarrollo de nuevos materiales se basa prácticamente en las mismas técnicas. Durante la edad de bronce el cobre fue el metal mayormente usado. Las aleaciones del cobre con estaño permitieron disminuir la temperatura de fusión haciendo mucho más fácil los procesos de fundido y moldeado. Durante la edad de hierro, se creó el acero aleando una cierta cantidad de carbono con hierro, lo que permitió la producción de herramientas más complejas y resistentes. Mucho después y debido a la relativa baja dureza del acero, se empezaron a producir recubrimientos protectores sobre herramientas fabricadas en acero. Las principales características de estos recubrimientos son una buena adherencia y una alta dureza y resistencia al desgaste (Corbella, 2005). Estas propiedades son las que han impulsado el desarrollo de la tecnología de capas finas y recubrimientos.

Las capas finas o recubrimientos pueden ser tan finos como unos pocos nanómetros, como en el caso de capas para aplicaciones de contactos semiconductores, o tan gruesas como cientos de micrómetros, como en el caso de recubrimientos cerámicos para la protección de las hélices de una turbina. Para cubrir este amplio rango de requerimientos se han desarrollado un gran número de técnicas de depósito. Casi todas las técnicas de depósito requieren vacío para reducir la introducción de elementos contaminantes de la atmósfera, favorecer la transición de sólido a vapor y para controlar

## 1.Introducción

---

la evolución de la composición y la estructura de las capas. El depósito de capas finas por medio de la tecnología de vacío se puede enmarcar en dos grandes grupos, los depósitos químicos en fase vapor o depósitos físicos en fase vapor, CVD o PVD, por sus siglas en inglés.

En la tecnología CVD, el depósito de las capas se basa en reacciones químicas entre los llamados “precursores” que se encuentran en fase gaseosa y que reaccionan o se descomponen sobre la superficie de los sustratos. En la mayoría de los casos estas reacciones químicas se activan térmicamente por lo que los sustratos deben ser calentados a altas temperaturas. Esta técnica es bastante útil para recubrir grandes muestras puesto que todas las áreas expuestas al gas se recubrirán, aunque la tecnología de CVD también puede ser usada para la producción de materiales en bloque de alta pureza y polvos (Park & Sudarshan, 2001). El primer tipo de recubrimiento comercial depositado sobre herramientas de corte por la tecnología de CVD fue el TiC a finales de 1960 (Hauert & Patscheider, 2000).

La tecnología PVD abarca un amplio rango de procesos en fase de vapor en los que se depositan capas finas o recubrimientos por medio de la condensación de un vapor de un material sólido sobre una superficie. La tecnología PVD comprende la expulsión o eyección física de material en forma de átomos o moléculas de un material blanco y la posterior condensación y nucleación de estos átomos sobre un sustrato. El material en fase vapor puede formar un plasma que contiene elementos neutros o iones que pueden reaccionar con gases, en un proceso llamado deposición reactiva. Los procesos PVD comprenden (Martin, 2005):

- Evaporación térmica
- Evaporación por haz de electrones
- Pulverización catódica (sputtering)
- Deposición por arco catódico
- Deposición por láser pulsado

### 1.1.1 Recubrimientos Nano-Estructurados, Multicapas y Nanocompuestos

Alrededor de 1980 se hicieron disponibles comercialmente los primeros recubrimientos de TiN y TiC depositados por diferentes tecnologías PVD. A estos les siguieron los

recubrimientos de CrN, BN y carbono amorfo, a-C o DLC.

En las últimas décadas, se han desarrollado varios tipos de recubrimientos duros con propiedades únicas. Estos se pueden diferenciar básicamente en dos grupos de recubrimientos. El primero incluye materiales que tienen propiedades únicas intrínsecas, especialmente una muy alta dureza, como por ejemplo lo son el nitruro de boro en fase cúbica, c-BN (con una dureza alrededor de 45-48 GPa) y el diamante (con una dureza entre 70-100 GPa), Figura 1.1. En estos materiales las propiedades mecánicas están determinadas por su microestructura. El segundo grupo incluye los recubrimientos nanoestructurados en el que se encuentran los recubrimientos tipo multicapa que pueden alcanzar durezas por encima de los 50 GPa. También en este segundo grupo se encuentran los recubrimientos nanocompuestos que podrían llegar a superar incluso la dureza del diamante, 100 GPa (Veprek & Reiprich, 1995), (Veprek, 1999).

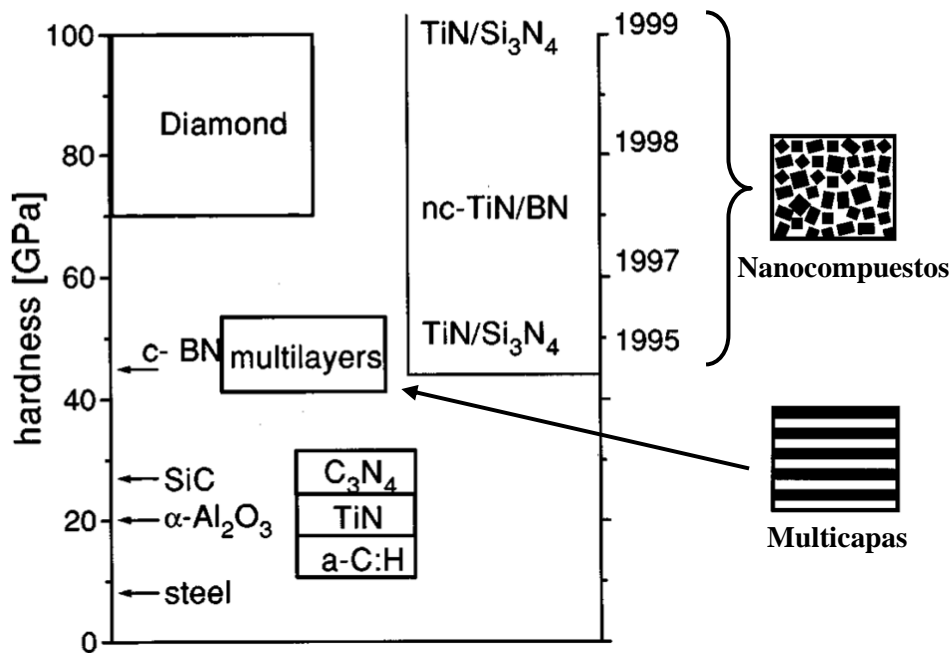


Figura 1.1. Dureza de varios materiales seleccionados en comparación con estructuras multicapas y nanocompuestos, (Veprek, 1999).

Los materiales nanoestructurados están formados al menos por dos fases separadas con una estructura nanocrystalina y/o amorfa. En los materiales nanoestructurados el tamaño característico, al menos en una dirección, es de unos pocos nanómetros. Generalmente  $\leq 10$  nm para el espesor de cada una de las capas en una estructura multicapa o para el

## 1.Introducción

---

tamaño de nanocrystal en una estructura tipo nanocompuesto. Los pequeños tamaños que existen en un material nanoestructurado generan que las interfaces y regiones de bordes de grano tengan una gran importancia comparado con los materiales convencionales, en donde el tamaño característico es mayor de 100 nm, por lo que estos materiales presentan propiedades completamente diferentes (Gleiter, 1995), (Musil & Vlcek, 1998).

A mediados de los años 90 Gleiter et al. (Gleiter, 1995) realizó la clasificación más general de los diferentes tipos de nanoestructuras de acuerdo a su composición química y la forma o dimensionalidad de los constituyentes estructurales, Figura 1.2.

De acuerdo a la forma de los nanocristales, se pueden distinguir tres categorías de materiales nanoestructurados (NSM, por sus siglas en inglés): estructura multicapas, estructura de barras y nanoestructuras formadas por nanocristales, siendo estos últimos a los que nos referimos usualmente como nanocompuestos. Dependiendo de la composición química de las capas o nanocristales, las tres categorías de nanoestructuras se pueden agrupar en cuatro familias. En el caso más simple, las capas y/o nanocristales y las regiones interfaciales que no son cristalinas tienen la misma composición química. En la segunda familia de materiales nanoestructurados, las capas y/o nanocristales presentan diferentes composiciones químicas entre ellas. En la tercera familia, las capas y/o nanocristales tienen una composición química distinta a la de las regiones interfaciales o bordes de grano. En este caso, solo un tipo de átomos o moléculas se segregan preferencialmente a las regiones interfaciales. La cuarta familia está formada por capas o nanocristales del orden de unos pocos nanómetros dispersos en una matriz de diferente composición química. Generalmente, en esta cuarta familia, uno o varios de los constituyentes son amorfos.

Según esta clasificación, la cuarta familia de nanoestructuras es la más interesante. La primera categoría de la cuarta familia corresponde a las estructuras multicapa como las que se muestran en la Figura 1.1, y la tercera categoría de la cuarta familia corresponde a las estructuras nanocompuestas o comúnmente llamados nanocompuestos.

Los nanocompuestos que presentan una elevada dureza consisten por lo general de nanocristales de carburo o nitruro embebidos en una matriz nanocristalina o amorfa:

- nc-MeN/a-MeN
- nc-MeN/nc-MeN

- nc-MeC/a-MeC
- nc-MeC/nc-MeC
- nc-MeC/a-C

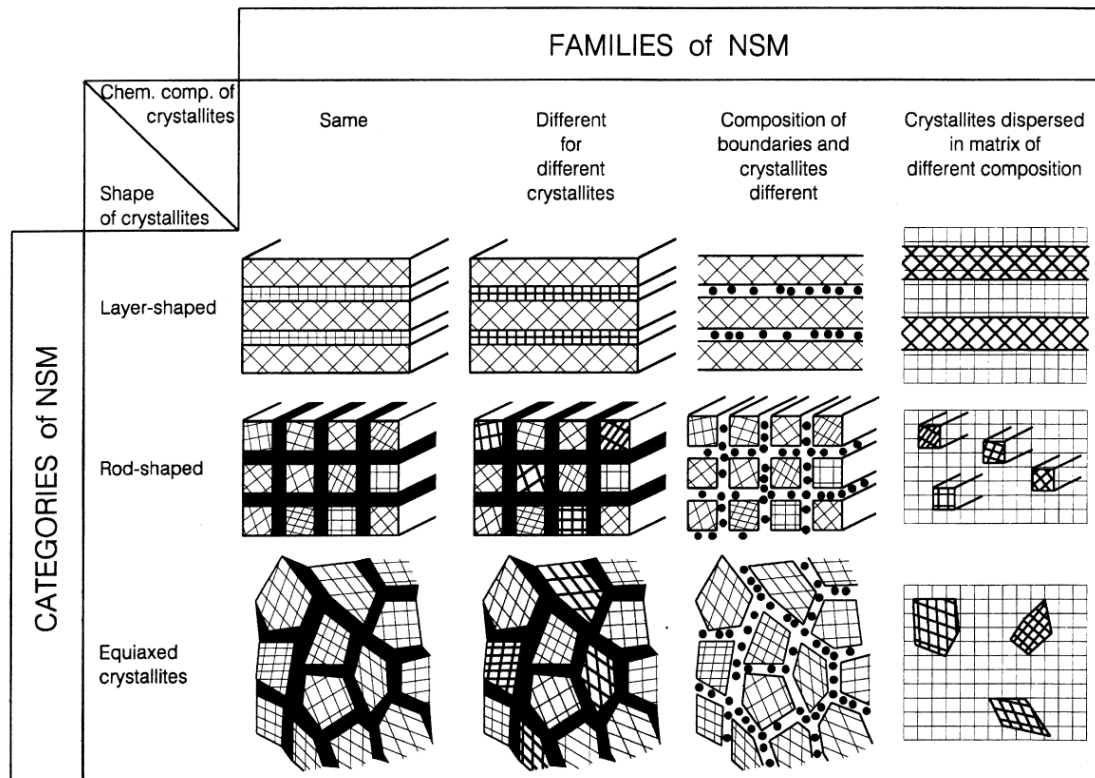


Figura 1.2. Clasificación de los diferentes tipos de nanoestructuras de acuerdo a su composición química y la forma o dimensionalidad de los constituyentes estructurales propuesto por Gleiter et al. (Gleiter, 1995).

### 1.1.2 Origen de la Alta Dureza en Materiales Nanocompuestos

Como se mostró en la Figura 1.1, una de las características más atractivas de los materiales nano-estructurados es el efecto de aumento de dureza, este efecto es especialmente fuerte en las capas finas nanocompuestas que consisten de nanocristales de carburo o nitruro embebidos en una matriz nanocristalina o amorfa. Los principales mecanismos responsables del aumento de la dureza son (Veprek & Reiprich, 1995), (Veprek, 1997), (Patscheider, 2003), (Veprek, Veprek-Heijman, Karvankova, & Prochazka, 2005), (Musil, 2006):



## 1.Introducción

---

1. Las dislocaciones son determinadas por deformaciones plásticas
2. Las fuerzas de cohesión entre los átomos
3. La nanoestructura, y
4. Los valores de estrés compresivos generados durante la formación de las capas

La magnitud del aumento de la dureza depende de los procesos que operan en un determinado rango de tamaños de los granos nanocristalinos. En la Figura 1.3 se observa la curva de dureza para nanocristales de nitruro de titanio embebidos en una matriz de nitruro de silicio amorfo, nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en función del nitruro de silicio obtenida por Patscheider et al. (Patscheider, Zehnder, & Diserens, 2001), (Patscheider, 2003). Existe un valor crítico para el contenido de la fase amorfa, entre 10 y 20 at.%, correspondiente a valores de tamaño de nanocristal entre 10 y 5 nm, respectivamente, en el cual se obtiene una dureza máxima. El máximo en la dureza se puede explicar en términos del modelo de Hall-Petch en el que las dislocaciones se mueven a través de un material nanocompuesto. La región alrededor de la dureza máxima corresponde a una transición continua de una zona que se rige por procesos inter-granulares (contenidos de fase amorfa menores al 10% y tamanos de nanocristal mayores a 10 nm) dominada por deslizamientos entre en los bordes de grano, a una zona que se rige por procesos intra-granulares (contenidos de fase amorfa mayores al 10% y tamanos de nanocristal menores a 10 nm) dominada por la actividad de las dislocaciones y descrita por la relación de Hall-Petch,  $H \sim d^{-1/2}$  (Hall, 1951), (Petch, 1953), (Veprek & Reiprich, 1995).

La curva de dureza en función del contenido de fase amorfa se observa en la Figura 1.3 para capas finas nanocompuestas de nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositado a partir de la pulverización catódica de blancos de titanio y silicio en una atmósfera reactiva de argón y nitrógeno (Zehnder & Patscheider, 2000), (Patscheider et al., 2001), (Patscheider, 2003), (Zehnder, Schwaller, Munnik, Mikhailov, & Patscheider, 2004).

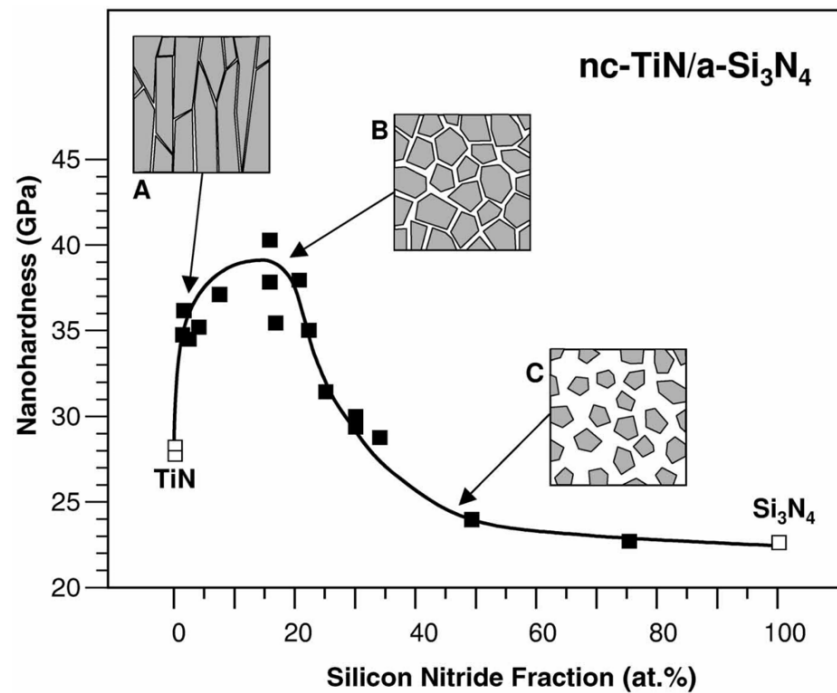


Figura 1.3. Dureza del nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en función del contenido de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Patscheider, 2003).

En este ejemplo, el nitrato de titanio forma largos cristalitas de varios cientos de nanómetros de largo y decenas de ancho, recuadro A en la Figura 1.3. Un ligero aumento del contenido de nitrato de silicio genera un aumento considerable de la dureza. El nitrato de silicio recubre parcialmente los cristalitas de nitrato de titanio interrumpiendo el crecimiento de los granos y forzando la formación de nuevos granos y más pequeños. Al aumentar aún más el contenido de nitrato de silicio los cristalitas de nitrato de titanio ya no pueden crecer más y se fuerza aún más la formación de nuevos granos. A contenidos de nitrato de silicio alrededor de 15-20%, el tamaño medio de los granos de nitrato de titanio no superan los 7 nm. Como se ha descrito previamente, este tamaño es muy pequeño para que haya dislocaciones entre granos por lo que se observa un aumento en la dureza, recuadro B en la Figura 1.3. A altos contenidos de nitrato de silicio, la separación entre los granos de nitrato de titanio es tan grande que empieza a regir la propagación de grietas y dislocaciones en el nitrato de silicio. En este punto la dureza es prácticamente la del nitrato de silicio puro, recuadro C en la Figura 1.3.

### 1.2 Recubrimientos Basados en Carbono, Me-C.

La síntesis de capas finas de Me-DLC (carbono tipo diamante y carbono hidrogenado con contenidos metálicos) o Me:a-C:H se reportó desde los inicios de la década de 1980 cuando Dimigen y Hubsch (Dimigen & Hubsch, 1983),(Dimigen & Hubsch, 1985) sugirieron que la incorporación de metales en DLC o a-C:H podría reducir los problemas de elevado estrés y baja adhesión, típicos de las capas de DLC y que restringe sustancialmente sus aplicaciones. La investigación inició con el uso de varios metales como Au, Cu, Ag, Cr, Ti, W, Ta y Ru (Varshni Singh, 2004).

La síntesis de las capas de Me-DLC en las que se incorporan diferentes metales se ha realizado por varios métodos de depósito. Las capas se pueden depositar a partir de materiales sólidos como por ejemplo la evaporación simultanea de un blanco metálico y otro de grafito, o materiales en forma gaseosa, por la evaporación de un blanco metálico en una atmósfera de argón e hidrocarburos (generalmente acetileno,  $C_2H_2$ , o metano,  $CH_4$ ). De esta forma se producen capas que presentan un amplio rango de propiedades físicas. Las combinaciones de metales y carbono que mayor estudio han generado son la de metales que pueden formar carburos. Uno de los carburos más investigados ha sido el carburo de titanio o Ti-DLC. Las capas finas de Ti-DLC se han depositado principalmente por la técnica de magnetron sputtering a partir de un blanco de titanio metálico en una mezcla de argón y acetileno (M. Wang, Schmidt, Reichelt, Dimigen, & Hübsch, 1992), (Meng & Gillispie, 1998), (Zehnder & Patscheider, 2000), (Patscheider et al., 2001), (Pei, Galvan, & De Hosson, 2005), (Y. Wang, Zhang, Wu, & Zhang, 2008)]. Wang et al (M. Wang et al., 1992) realizó experimentos de forma simultánea con capas de Ti-DLC y Ta-DLC y encontró que existe un contenido óptimo de metal en las capas para el cual estas presentan las mejores propiedades mecánicas. Qiu y Ji [(Qiu et al., 2005), (Ji, Li, Zhao, Chen, & Zhou, 2008)] depositaron capas de carburo de molibdeno, Mo-DLC a partir de blancos de molibdeno en una atmósfera de argón e hidrocarburos por arco eléctrico y magnetron sputtering, respectivamente. Sus resultados indicaron que se formaron estructuras nanocristalinas. También se depositaron capas de W-DLC por Meng, Voevoding, Rincón y Sánchez-López (Meng & Gillispie, 1998), (Voevodin, O'Neill, Prasad, & Zabinski, 1999), (Rincón et al., 2001), (Sánchez-López, Martínez-Martínez, Abad, & Fernández, 2009) a partir de blancos metálicos en atmósferas de argón e hidrocarburos o bien a partir de blancos de

compuestos de WC en una atmósfera de argón. En todos los casos al disminuir el contenido de tungsteno se observó una transición en las capas que pasaban de ser cristalinas a nanocristalinas/amorfas, mientras que las propiedades mecánicas alcanzaban un máximo a ciertas concentraciones de carbono.

Las principales técnicas que se usan para el estudio de la composición y la estructura de las capas de Me-DLC son XPS, XRD, espectroscopia Raman y TEM.

La espectroscopia de fotoelectrones, XPS, es especialmente útil porque cuando un metal que es capaz de formar carburos es introducido en el DLC la espectroscopia de fotoelectrones revela que coexisten las componentes correspondientes al carbono amorfo y al carburo. Por ejemplo, para el Ti-DLC (Zehnder & Patscheider, 2000) se encontró que los espectros C1s del carbono presentan componentes correspondientes al carbono amorfo y al carburo de titanio, y además que al incrementar el contenido de titanio desde 0% hasta 77% el espectro evoluciona y ocurre una transición desde un espectro para un material DLC puro, con una energía de enlace alrededor de 284.4 eV, hasta un carburo de titanio, con una energía de enlace alrededor de 281.8 eV, Figura 1.4. Una transición similar ocurre en el espectro Ti2p del titanio, donde a medida que se aumenta el contenido de titanio el pico se desplaza desde la energía atribuida al carburo de titanio, 454.9 eV, hasta la energía del titanio puro, 453.8 eV.

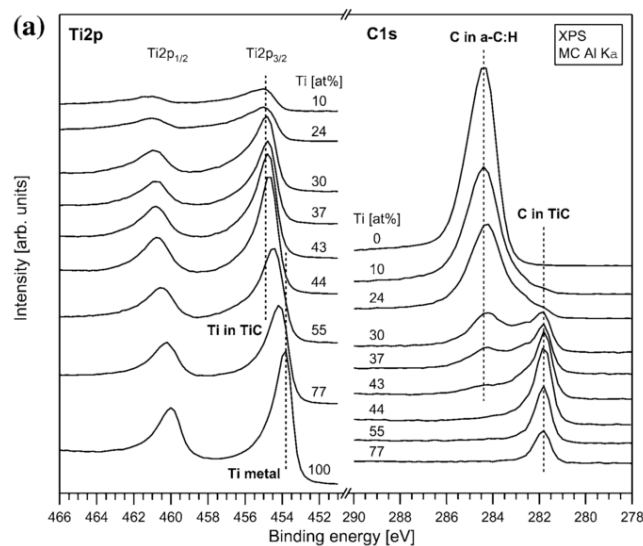


Figura 1.4. Espectros XPS Ti2p y C1s de capas de Ti-DLC con diferentes contenidos de Ti, donde se pueden apreciar los diferentes estados químicos para el titanio y el carbono (Zehnder & Patscheider, 2000).

Los análisis de XRD de capas de Me-DLC sugieren que para ciertos contenidos de

## 1.Introducción

metal se forman aglomeraciones de carburos dentro de la matriz de DLC, formando un nanocompuesto. Meng et al (Meng & Gillispie, 1998) encontró que en capas de W-DLC la presencia de la reflexión (110) del tungsteno superpuesto con el pico más ancho (111) del carburo de tungsteno es un indicativo de la presencia de cristalitas de WC en la matriz de DLC, Figura 1.5. Por su parte, en capas de Ti-DLC, Wang et al. (Y. Wang et al., 2008) encontró que los difractogramas de las capas presentan picos cristalinos del carburo de titanio, TiC y que además las intensidades de estos picos varían con la relación de argón y acetileno que se usó para el depósito. También se han reportado algunos resultados similares con otros metales que también forman carburos como el molibdeno, el niobio y el tungsteno (Qiu et al., 2005), (Ji et al., 2008), (Corbella et al., 2004), (Sánchez-López et al., 2009). Por otro lado, existe otro grupo de metales que no forman carburos (Au, Ag, Pt) y que la combinación con carbono resulta en aglomeraciones metálicas distribuidas a lo largo de la matriz de DLC (Varshni Singh, 2004).

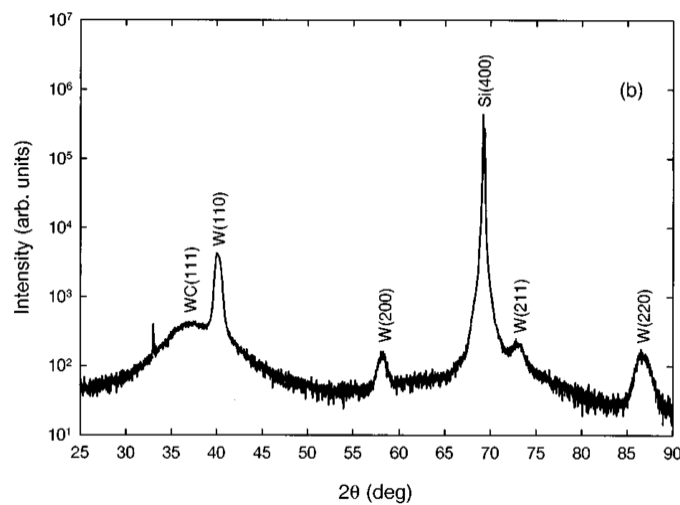


Figura 1.5. Difractograma de una capa de W-DLC/W/Si(100) con un contenido de tungsteno de 26.1% (Meng & Gillispie, 1998).

En la actualidad, la investigación se ha dirigido al desarrollo de capas nanoestructuradas con mejores propiedades físicas que los materiales policristalinos o amorfos convencionales. El estudio de estos materiales inició con la aparición de las estructuras multicapas depositadas principalmente con magnetron sputtering, donde se encontró que las capas presentaban un máximo en sus propiedades cuando el espesor de cada capa individual no superaba los 100 nm (Leyland & Matthews, 2000). Veprek (Veprek & Reiprich, 1995) demostró posteriormente que los materiales nanocompuestos con

tamaños de nanocrystal menores a 100 nm presentan un comportamiento similar al de las estructuras multicapa.

Algunos autores demostraron que se pueden formar diferentes nanoestructuras con materiales basados en carbono (Pei et al., 2005), (Qiu et al., 2005), (Corbella et al., 2005), (Abrasonis et al., 2009). Pei et al y Qiu et al observaron para el Ti-DLC (Pei et al., 2005) y Mo-DLC (Qiu et al., 2005), respectivamente, que se forman nanocristales de carburo embebidos en una matriz de carbono amorfo, DLC, Figura 1.6. En estos casos los nanocristales se encuentran uniformemente distribuidos en la matriz de carbono y presentan tamaños que pueden variar entre 1 y 5 nm.

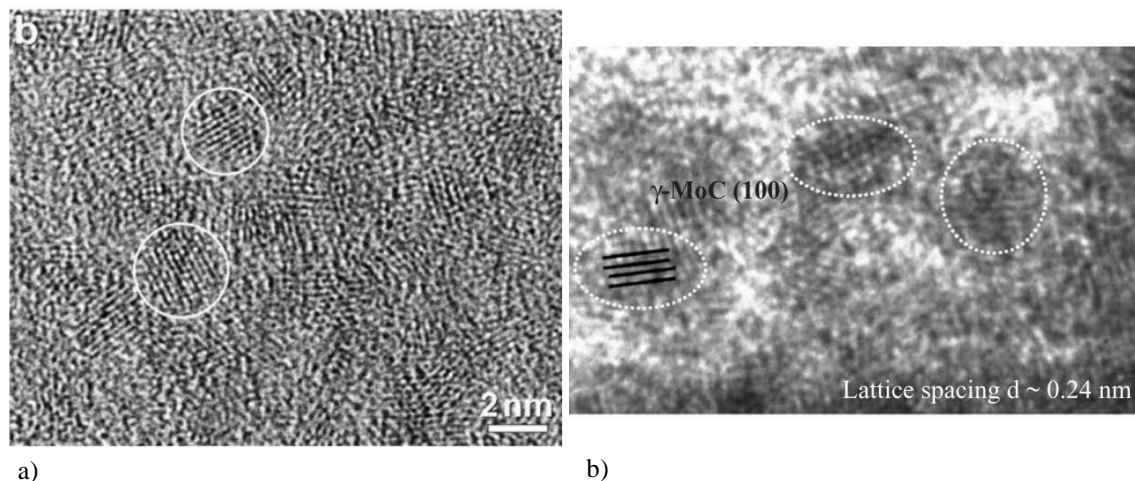


Figura 1.6. Imágenes de HRTEM de capas nanocompuestas con nanocristales de tamaños entre 1 y 2 nm de a) TiC y b) MoC embebidos en una matriz de DLC.

Corbella et al y Chen et al. (Corbella et al., 2005), (C. . Chen, Pei, Shaha, & De Hosson, 2010) encontraron que la introducción de titanio en DLC podía generar capas alternadas auto-ensambladas, unas ricas en titanio y otras en carbono, en forma de estructura multicapa, Figura 1.7a. También se han reportado estructuras de este tipo cuando se usan otros metales como Ni, Au, Cu y Pt (Abrasonis et al., 2009), (Zutz et al., 2007). En la Figura 1.7b, se muestra la estructura de multicapas auto-ensambladas de Ni y DLC, y se aprecia además que la estructura multicapa se pierde a partir de cierto espesor. El mecanismo por el cual se generan estas multicapas no es claro aún, pero se han propuesto varios modelos de crecimiento como el de *descomposición spinodal*, *nucleación y crecimiento* y otros procesos de difusión (Corbella et al., 2005), (C. . Chen et al., 2010).

## 1.Introducción

---

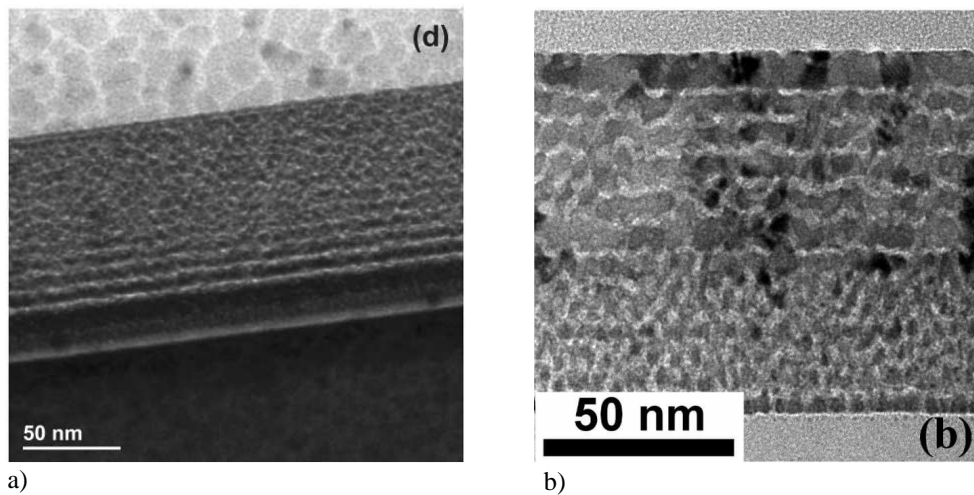


Figura 1.7. Imágenes de TEM de nanocompuestos con capas alternadas de a) TiC y DLC y b) Ni y DLC.

### 1.3 Recubrimientos del Sistema Cr-C

Al igual que la síntesis de capas de Me-DLC, el depósito de capas finas de CrC se reportó desde finales de la década de 1970 (Spalvins, 1978a). La combinación de cromo y carbono da lugar a diferentes compuestos que se conocen como carburos de cromo, y pertenecen al grupo de los carburos de metales de transición. El interés en el depósito de las capas de CrC radicó en sus propiedades debido a que son materiales duros, de baja reactividad química y que a diferencia de otros materiales refractarios presenta buena conductividad térmica (Toth, 1971), (Detroye, Reniers, Buess-Herman, & Vereecken, 1997). Es por esto que el CrC ha alcanzado un gran número de aplicaciones industriales como en herramientas de corte y piezas que están sometidas al desgaste y a altas temperaturas o como recubrimientos resistentes a la corrosión (Detroye et al., 1997), (Ziegele et al., 1997), (Gampp, Oelhafen, Gantenbein, Brunold, & Frei, 1998), (D.-Y. Wang, Weng, Chang, & Ho, 1999), (X. Chen et al., 2010).

El diagrama de fases del sistema binario Cr-C se muestra en la Figura 1.8. Se pueden formar tres compuestos del carburo de cromo con diferentes contenidos de carbono, uno cúbico  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , y dos ortorrómbicos  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Estos compuestos se forman en un rango muy estrecho de contenidos de carbono. Especialmente el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  que se forma alrededor de un 40% de contenido atómico de carbono lo que hace que su síntesis no sea trivial. Se aprecia además que de los tres compuestos que forman el cromo y el carbono,

el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  presenta la temperatura de fusión más alta. Es de resaltar en el diagrama de fases la limitada miscibilidad que tienen los distintos compuestos. Por ejemplo, a contenidos de carbono atómico por encima del 40%, es posible obtener una mezcla de fases de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y carbono. Esta es una ventaja muy importante en el sistema Cr-C y fundamental para la síntesis de materiales con estructura de nanocompuesto.

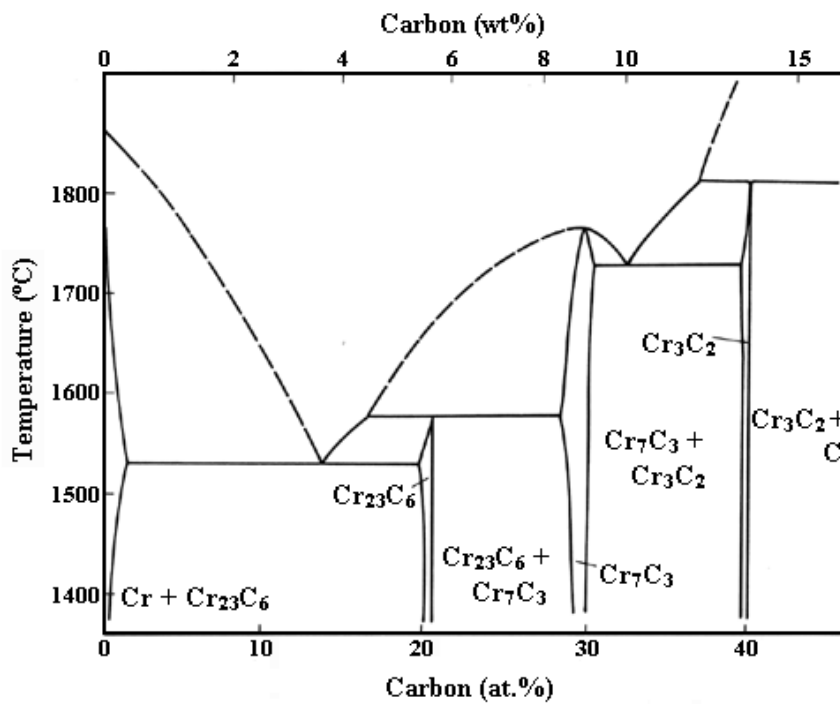


Figura 1.8. Diagrama de fases del sistema binario Cr-C.

A diferencia de otros carburos de metales de transición como el molibdeno y el tungsteno, el cromo forma carburos con estructuras complejas, debido a que los átomos de cromo, que son relativamente más pequeños que los de molibdeno o tungsteno, sufren una mayor deformación de la red cristalina cuando se introduce el carbono (Detroye et al., 1997). Las diferentes estructuras cristalinas que puede formar el carburo de cromo de acuerdo al diagrama de fases se muestran en la Figura 1.9. también se muestra la estructura cristalina del cromo a efectos de comparación.



## 1.Introducción

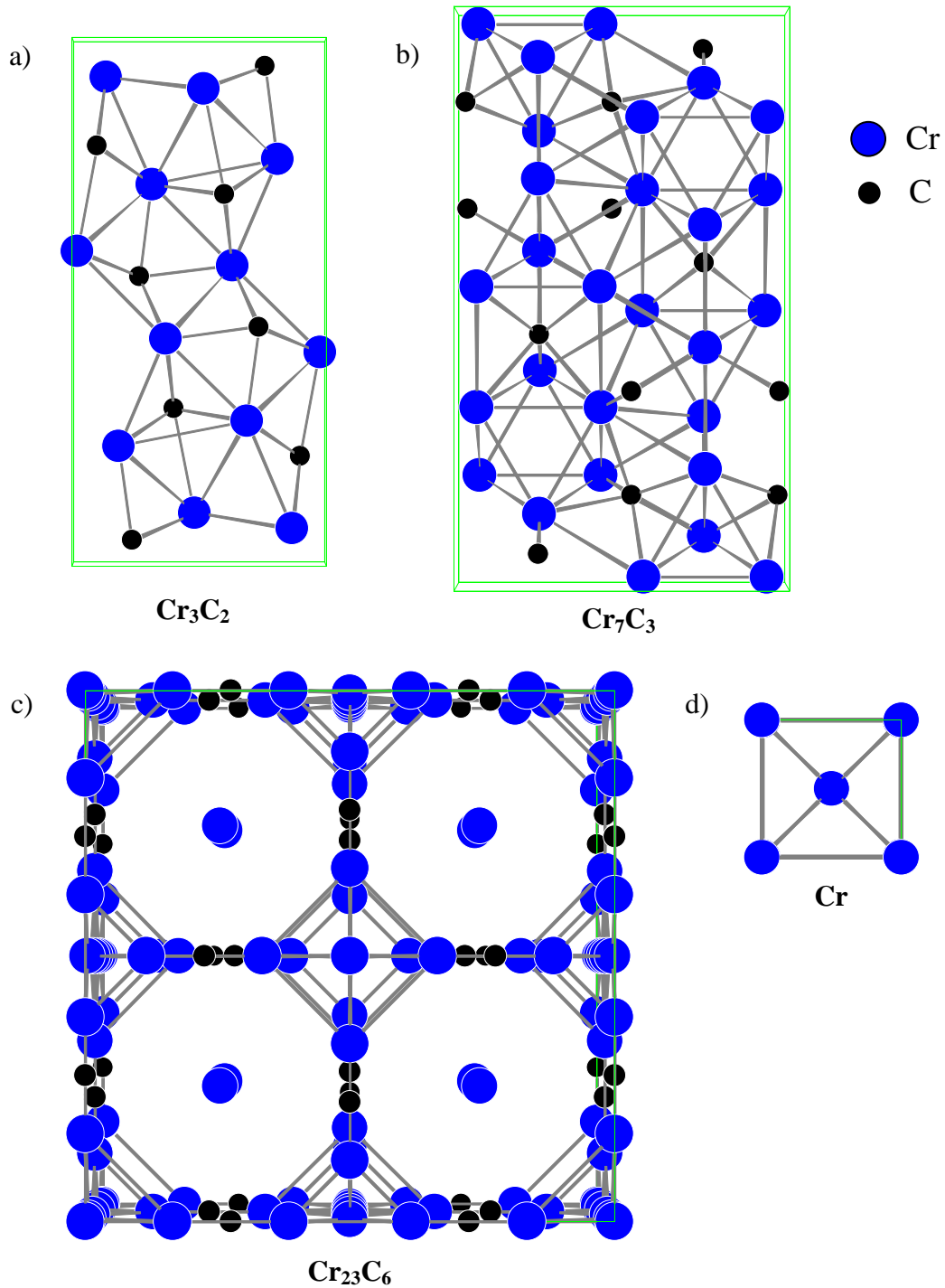


Figura 1.9. Estructuras cristalinas formadas por el carburo de cromo y el cromo, a)  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y b)  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  ortorrómbicas y c)  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  y d) Cr cúbicas.

Algunos autores han reportado la existencia de otros compuestos poco usuales con estructuras cristalinas metaestables como la cúbica, c-CrC o  $\text{CrC}_{1-x}$  (Bewilogua, Heinitz,

Rau, & Schulze, 1988), (Liu & Cheng, 1992), (Panjan et al., 2003), (Cekada, Macek, Merl, & Panjan, 2003), ortorrómbica,  $\text{Cr}_3\text{C}$  y hexagonal, h-CrC (Jiang, 2008), (Li et al., 2011) y el cromo A-15 (Granqvist, Milanowski, & Buhrman, 1975), (Onozawa & Takayanagi, 1996), (Chu, Chang, Lee, Wu, & Wang, 1998), (Saraf, Wang, Engelhard, & Baer, 2003). En la Figura 1.10 se muestran las diferentes estructuras cristalinas metaestables propuestas.

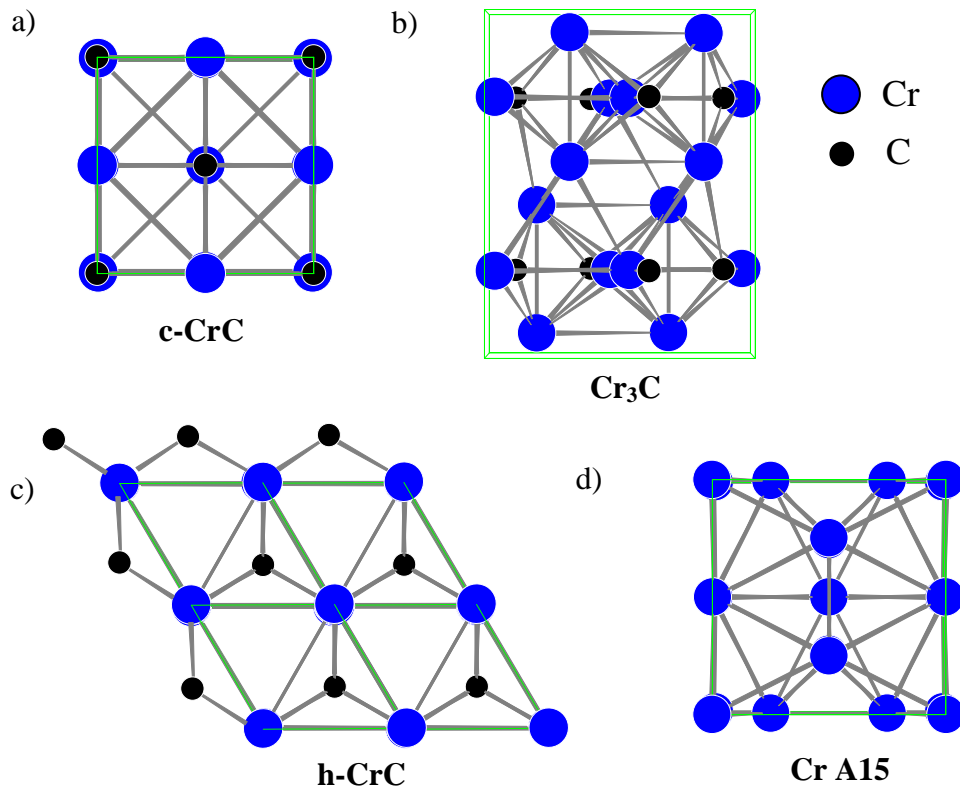


Figura 1.10. Posibles estructuras cristalinas formadas por el carburo de cromo, a) c-CrC cúbica, b)  $\text{Cr}_3\text{C}$  ortorrómbica, c) h-CrC hexagonal y d) el Cr A15.

Los primeros usos que tuvo el carburo de cromo, especialmente el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , fueron en aplicaciones que requerían de alta resistencia al desgaste y a temperaturas de hasta  $820^\circ\text{C}$ . Inicialmente el carburo de cromo se depositó por la técnica de plasma spray a partir de polvos de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (Lai, 1978), (Reardon, Mignogna, & Longo, 1981). El uso de las tecnologías PVD para el depósito del CrC se reporta desde 1978 cuando Spalvins (Spalvins, 1978a) depositó capas de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  por la técnica de sputtering. En este trabajo se evaluaron las propiedades tribológicas pero no se estudio a fondo la microestructura ni la composición de las capas depositadas. Las capas de carburo de cromo se han aplicado desde entonces como recubrimiento protector debido a su resistencia a la

## 1.Introducción

---

corrosión, a la oxidación y al desgaste, además de su relativa alta dureza (Ziegele et al., 1997), (D.-Y. Wang et al., 1999), (Salas, Kearns, Carrera, & Moore, 2003), (Romero, Lousa, Martínez, & Esteve, 2003), (Su, Liu, Su, Yur, et al., 2004), (Lin, Chang, & Shih, 2007), (Gassner, Mayrhofer, Patscheider, & Mitterer, 2007), (Mitterer et al., 2009), (X. Chen et al., 2010). Uno de los principales obstáculos a superar con las técnicas PVD es la pobre calidad cristalina, el poco control de la composición y la mezcla indeseada de fases.

La técnica PVD de depósito más comúnmente empleada para la síntesis del CrC ha sido la técnica de magnetron sputtering (Spalvins, 1978b), (Agarwal, Vankar, & Chopra, 1989), (Detroye et al., 1997), (Gantenbein et al., 1999), (D.-Y. Wang et al., 1999), (Groudeva-Zotova, Vitchev, & Blanpain, 2000), (Panjan et al., 2003), (Su, Liu, Su, & Cho, 2004), (Kok, Hovsepian, Haasch, & Petrov, 2005), (Hovsepian et al., 2005), (V Singh, Jiang, & Meletis, 2005), (Gassner, Mayrhofer, Mitterer, & Kiefer, 2005), (Xiang, Cheng-biao, Yang, De-yang, & Zhi-qiang, 2006), (Wilson, Saied, & Field, 2007), (Jellad, Labdi, Malibert, & Renou, 2008), (Zalar, Kovač, Praček, Panjan, & Čeh, 2007), (Mitterer et al., 2009), (Zhou, Ross, Rainforth, & Hovsepian, 2010), (Dai, Wu, & Wang, 2010), (Dai, Ke, & Wang, 2011) e incluso se ha logrado depositar exitosamente en nuestro laboratorio (Romero et al., 2003), (Romero, Martínez, Esteve, & Lousa, 2004), (Romero, 2009). Mientras que el depósito por arco no se ha estudiado ampliamente, entre otras cosas, debido a la dificultad para el control de las propiedades de las capas a través de los parámetros del proceso del arco. Este hecho dificulta la obtención de capas finas con propiedades controlables y reproducibles, dificultando la posibilidad de emplear las capas de CrC en aplicaciones puntuales.

Hasta hace poco, los estudios sobre el carburo de cromo se centraban únicamente en la obtención de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> debido a que presenta una gran resistencia a la corrosión, una relativa alta dureza y buena resistencia al desgaste (D.-Y. Wang et al., 1999), (Lin, Lee, et al., 2006), (Jellad et al., 2008), (Bertóti, Mohai, Kereszturi, Tóth, & Kálmán, 2009). Sin embargo, y a pesar del gran interés en el Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> en muy pocos trabajos se lograron sintetizar capas de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> puro, y el único estudio en el que se reportó una visión completa del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> se realizó en nuestro laboratorio usando la técnica de magnetron sputtering (Romero, 2009). En la Figura 1.11 se muestran los difractogramas de las muestras de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> cristalinas obtenidas en nuestro laboratorio por la técnica de magnetron sputtering. Hoy en día, el interés de los recubrimientos nanocompuestos de

carburo de cromo (nc-CrC/a-C), en los que se tiene una estructura con nanocristales de carburo de cromo (nc-CrC) embebidos en una matriz de carbono amorfo (a-C) ha llamado gran atención. Aunque se han dedicado muy pocos esfuerzos a estudiar las condiciones necesarias para la formación de la estructura de este tipo de nanocompuestos, especialmente por la técnica de arco catódico.

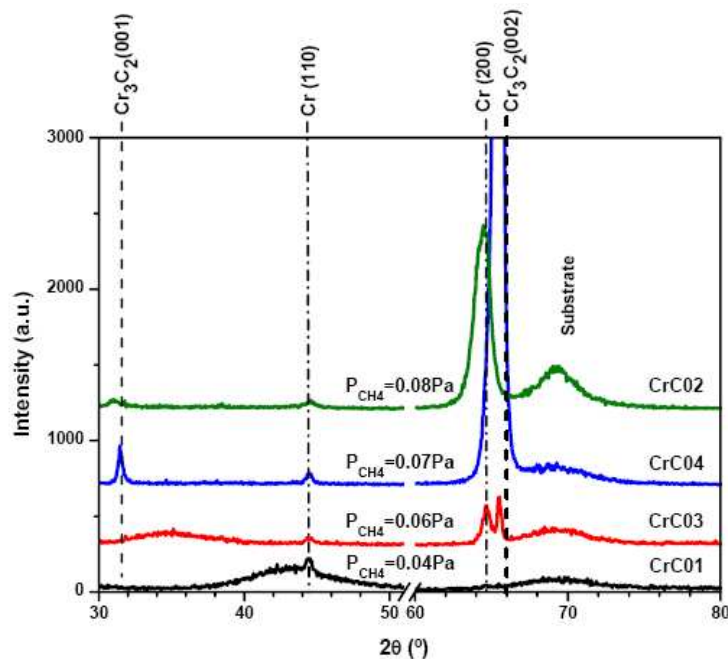


Figura 1.11. Difractogramas de las muestras de  $Cr_3C_2$  depositadas en nuestro grupo de investigación (Romero, 2009).

Uno de los primeros estudios detallados sobre capas de CrC depositadas por la técnica PVD de magnetron sputtering en una atmosfera de argón y acetileno fue realizado por Agarwal et. al. (Agarwal et al., 1989). Variando el flujo de gases de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y la temperatura de los sustratos los autores obtuvieron capas constituidas de combinaciones de carbono, cromo y la fase Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. En la Figura 1.12a se muestran los difractogramas obtenidos a varias temperaturas del sustrato obtenidos en este estudio. Los análisis XPS del pico C1s del carbono demostraron que co-existían las componentes asociadas al carbono amorfo y al CrC, como se observa en la Figura 1.12b. Es posible que en este estudio hayan depositado nanocompuestos con la estructura de Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>/a-C:H pero no supieron interpretar los resultados.

# 1.Introducción

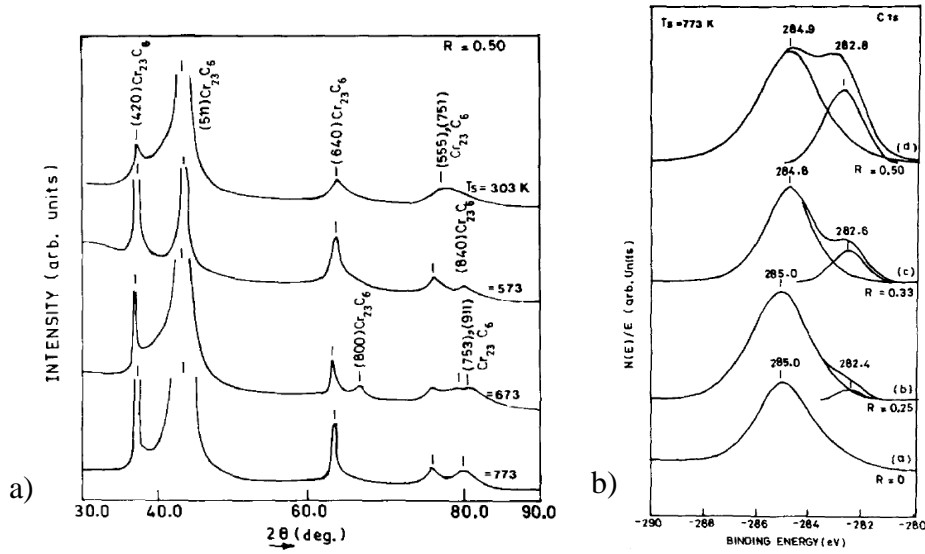


Figura 1.12. a) difractogramas de las muestras de  $Cr_{23}C_6$  depositadas por Agarwal et. al. a varias temperaturas del sustrato, b) Espectros de XPS a varias razones del flujo de gas  $Ar/C_2H_2$ .

Posteriormente Maury et. al. (Maury et al., 1990) depositó capas de CrC por la técnica de Low-Pressure CVD y encontró que dependiendo de la temperatura se formaron capas de carbono amorfo y cristalinas, con la estructura del  $Cr_7C_3$ . Aunque en este trabajo no hay un estudio cristalográfico profundo. En estas capas también co-existían dos componentes en el pico C1s del carbono asociadas al carbono amorfo y al CrC. En la Figura 1.13 se presenta una imagen de TEM y su respectivo patrón de difracción de electrones de una muestra depositada a 525°C y los espectros de XPS de muestras depositadas a 510 y 400°C

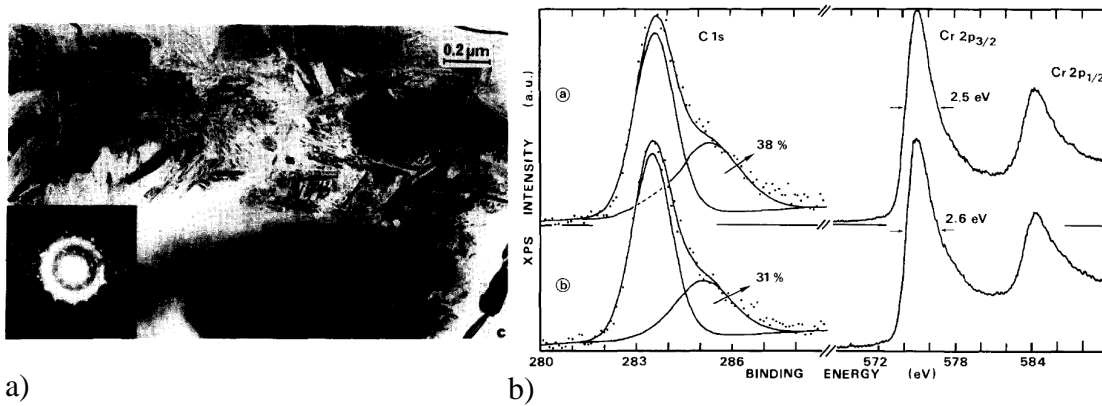


Figura 1.13. a) Imagen de TEM de una muestra depositada a 525°C y difracción de electrones de una muestra con la estructura del  $Cr_7C_3$  depositadas por Maury et. al. b) Espectros de XPS a varias temperaturas del sustrato, 510 y 400°C.

D.Y. Wang et al (D.-Y. Wang et al., 1999) depositó capas de CrC usando las técnicas de magnetron sputtering y arco catódico a partir de blancos de Cr en atmósfera de  $C_2H_2$  variando la presión total. Las muestras depositadas por arco catódico fueron cristalinas asignándoles la estructura del  $Cr_3C_2$ . Por otro lado, las muestras depositadas por magnetron sputtering resultaron amorfas. Los difractogramas son de baja calidad cristalina y un análisis detallado de las posiciones de los picos del  $Cr_3C_2$  en el difractograma que presenta D.Y. Wang et al. puede indicar que en realidad se trata de  $Cr_7C_3$ , Figura 1.14. Esto concuerda además con la composición atómica de estas capas calculado por GDS, alrededor de 70% de Cr y 30% de C, la misma composición teórica del  $Cr_7C_3$ .

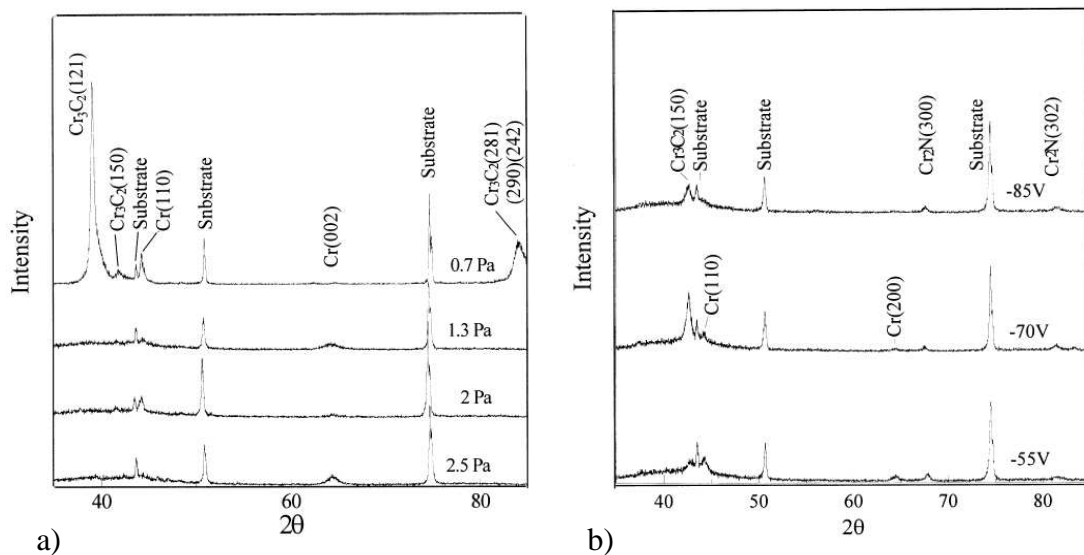


Figura 1.14. Difractogramas de las muestras depositadas por D.Y. Wang et al. a) a partir de evaporación por arco catódico y b) por magnetron sputtering.

C. Lin et al. también reportó el depósito de capas de CrC por arco catódico variando el voltaje de polarización negativo (Lin, Hsieh, et al., 2006) y también la presión total por medio de la relación de gases  $Ar/C_2H_2$  (Lin et al., 2007). Encontró que a bajos voltajes de negativos de polarización (50 – 150 V) y altas presiones ( $1.2 \cdot 10^{-2}$  Torr) se formaban estructuras amorfas. Y un posterior aumento en el voltaje de polarización negativo entre 350 y 550 V o una disminución de la presión entre  $4.5 \cdot 10^{-3}$  y  $9.4 \cdot 10^{-4}$  Torr conducía a la formación de estructuras con una relativa mejor cristalinidad, Figura 1.15. El autor atribuyó la presencia de los picos en el difractograma a la estructura del  $Cr_3C_2$ , sin embargo, la calidad cristalina de los difractogramas es baja y los patrones de difracción

## 1.Introducción

de electrones que muestran no se encuentran indexados.

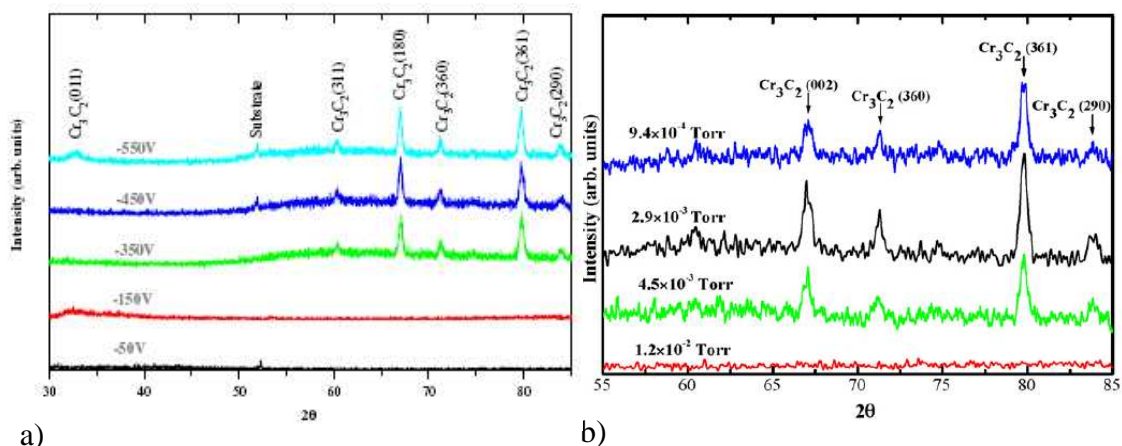


Figura 1.15. Difractogramas de las muestras depositadas por C. Lin et al. por magnetron sputtering a) variando el voltaje de polarización negativo y b) variando la presión por medio de la relaciones de gases Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Sin duda alguna, las muestras de CrC con mejor cristalinidad fueron depositadas por J. Esteve et al (Esteve, Romero, Gómez, & Lousa, 2004), en nuestro grupo de investigación. Estas muestras se depositaron por arco catódico, a partir de un blanco de cromo en una atmósfera de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. En este estudio, se encontró como la variación de la presión parcial de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> produjo diferentes estructuras cristalinas de gran calidad, pasando de una mezcla de las fases Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, hasta muestras de Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> puro, Figura 1.16.

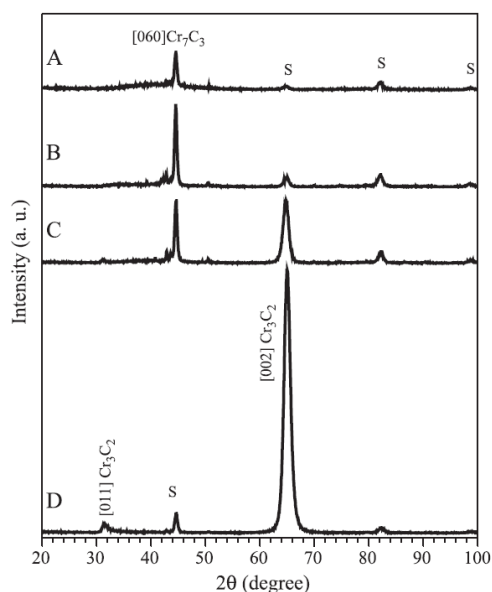


Figura 1.16. Difractogramas de las muestras depositadas por Esteve et al. por arco catódico a varias presiones de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

El interés en la obtención de materiales con estructura de nanocompuestos basados en nanocristales con tamaños menores a 20 nm embebidos en una matriz amorfa es relativamente reciente e inicio con los primeros trabajos publicados por Veprek et al (Veprek & Reiprich, 1995), (Veprek, 1997), (Veprek, 1998), (Veprek, Nesládek, Niederhofer, & Glatz, 1998), (Veprek, Nesládek, Niederhofer, Glatz, et al., 1998), (Niederhofer et al., 1999).

### 1.3.1 Nanocompuestos del Sistema Cr-C

El estudio de los nanocompuestos basados en nanocristales de CrC embebidos en una matriz de carbono amorfo es aún más reciente y solo se ha estudiado con cierta profundidad por la técnica de magnetrón sputtering (Panjan et al., 2003), (V Singh et al., 2005), (Gassner et al., 2006), (Mitterer et al., 2009), (Romero, 2009), (Zhou et al., 2010), (Moskalewicz, Wendler, & Czyrska-Filemonowicz, 2010). Los nanocompuestos de CrC se depositan por lo general a partir de un blanco de cromo en una atmósfera de Ar y CH<sub>4</sub>. Aunque también se ha reportado el uso de blancos de grafito y cromo simultáneamente (Hovsepián et al., 2004), (Hovsepián et al., 2005). En la mayoría de los trabajos se ha estudiado un rango de contenidos de carbono relativamente pequeño. En general, aún se echa de menos un estudio profundo y sistemático sobre la formación de la estructura del nanocompuesto en función de los parámetros tecnológicos (voltaje de polarización y presión de trabajo).

Los estudios más amplios acerca del depósito de nanocompuestos de nc-CrC/a-C:H se han reportado por Gassner et al. (Gassner et al., 2005), (Gassner et al., 2006), (Gassner, Patscheider, et al., 2007), (Gassner, Mayrhofer, et al., 2007). Gassner et al. analizó en sus trabajos el efecto de la variación de la presión parcial de CH<sub>4</sub> entre 0.24 y 0.50 Pa en una mezcla de gases Ar/CH<sub>4</sub> a dos voltajes de polarización negativo, 50 y 150 V. En sus estudios obtuvo muestras con contenidos de carbono entre 35 y 55% at. y contenidos de hidrógeno alrededor del 20% at. Las muestras depositadas al voltaje de polarización negativo más bajo, 50 V, fueron amorfas independiente de la presión. Mientras que un aumento de la presión parcial de CH<sub>4</sub> en las muestras depositadas a un voltaje de polarización negativo de 150 V condujeron a una leve mejora en la cristalinidad (Gassner et al., 2005), Figura 1.17a. Las imágenes de HRTEM para la muestra depositada a una relativa baja energía y una presión parcial de CH<sub>4</sub> de 0.24 Pa



## 1.Introducción

mostraron la presencia de una estructura amorfa y la difracción de electrones mostró anillos difusos probablemente asociados al  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  y/o  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Un posterior aumento en la presión parcial de  $\text{CH}_4$  hasta 0.42 y 0.50 Pa produjo estructuras con forma de nanocompuesto con nanocristales de CrC del orden de 4 nm embebidos en una matriz de carbono amorfo. En su estudio por difracción de electrones afirman que los nanocristales corresponden a la fase metaestable del CrC cúbico con estequiometría C/Cr de 1/1 (Gassner et al., 2006), Figura 1.17b. Sin embargo, esta identificación no es concluyente e incluso se superpone con la indexación para el cromo. Una forma de identificar la estructura de los nanocristales habría sido realizar una FFT (fast Fourier transform) sobre una de las imágenes de HRTEM, ya que este análisis permite estudiar una zona mucho más pequeña y por consiguiente facilita la identificación de incluso solo uno de los nanocristales.

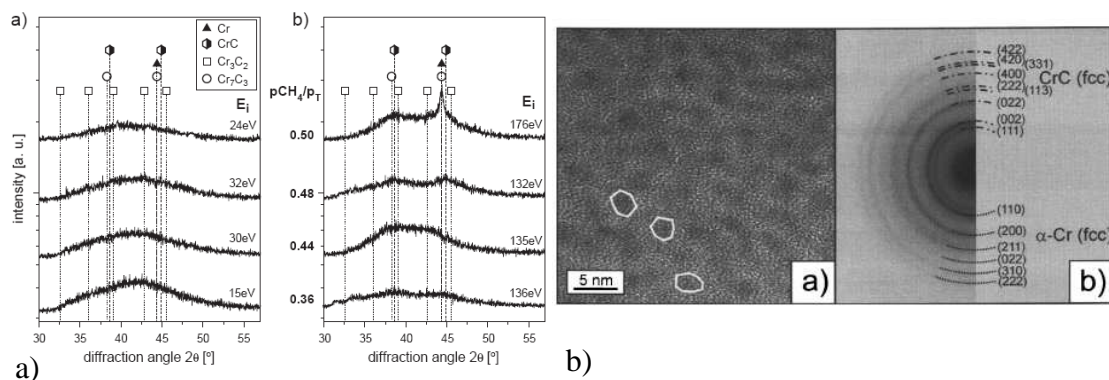


Figura 1.17. a) Difractogramas de las muestras depositadas por Gassner et al. a 50 V (izquierda) y 150 V (derecha) y varias presiones parciales de  $\text{CH}_4$  (Gassner et al., 2005) y b) Imagen de HRTEM y su correspondiente patrón de difracción de electrones, para la muestra depositada una presión parcial de  $\text{CH}_4$  de 0.42 Pa.

Por su parte, Singh et al. (V Singh et al., 2005) uso una técnica híbrida entre magnetron sputtering y un haz de iones. La descarga se realizo en una atmósfera de  $\text{Ar}/\text{CH}_4$  a una presión total de 2.66 Pa y un voltaje de polarización negativo de 1000 V y se analizó el efecto de la variación de la corriente aplicada al magnetron, entre 150 y 360 mA. En su estudio obtuvo muestras con contenidos de carbono e hidrógeno alrededor de 50 y 40% at., respectivamente, y cromo entre 1 y 17% at. Los análisis de XRD indicaron la formación de una estructura amorfa con una banda ancha alrededor de  $2\theta = 40^\circ$ , mientras que las imágenes de HRTEM demostraron la presencia de nanocristales de CrC del orden de 3-6 nm embebidos en una matriz de carbono amorfo, Figura 1.18a. A

partir del estudio de difracción de electrones afirman que los nanocristales corresponden a la fase metaestable del CrC cúbico con estequiometría Cr/C de 1. Esto difiere de sus resultados, puesto que solo alcanzan una razón Cr/C máxima de 0.36. Por otro lado, los anillos de difracción que presentan son muy difusos lo que impide una clara indexación del material. Al igual que en los trabajos de Gassner et al. una FFT sobre uno de los nanocristales habría sido fundamental para identificar la estructura cristalina de los nanocristales. En sus espectros C1s de XPS se aprecia un pico alrededor de 283 eV correspondiente a enlaces C-Cr y otros dos picos alrededor de 284.5 eV correspondientes al carbono amorfo ( $sp^2+sp^3$ ), aunque no hay una cuantificación del contenido de carbono amorfo hidrogenado en sus muestras.

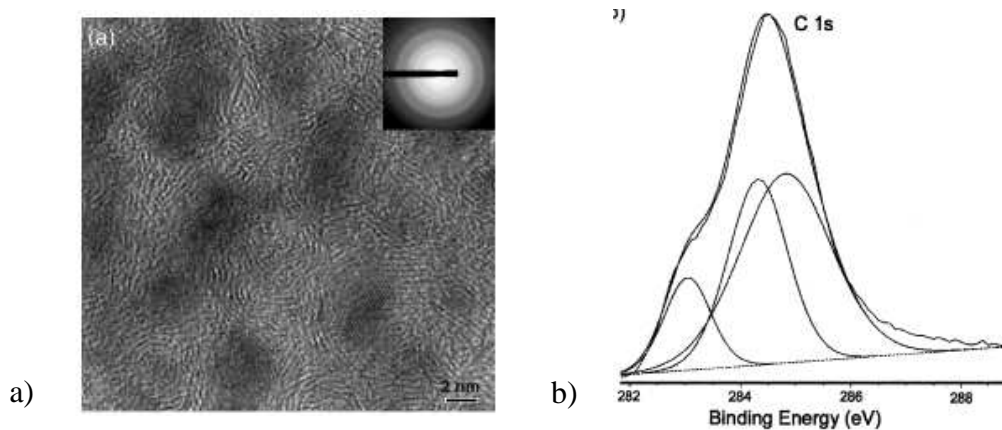


Figura 1.18. a) Imagen de HRTEM y su correspondiente patrón de difracción de electrones y b) Espectro XPS C1s con el pico alrededor de 283 eV correspondiente a enlaces C-Cr y los picos alrededor de 284.5 eV correspondientes al carbono amorfo.

En un trabajo más reciente, Moskalewicz et al. reportó el depósito de nc-MeC/a-C, entre ellos el nc-CrC/a-C, (Moskalewicz et al., 2010) a partir de magnetron sputtering. En su reporte ni en las referencias que proporciona aclara las condiciones específicas bajo las cuales depositó las muestras. En las imágenes de HRTEM se observa la estructura de un nanocompuesto, con nanocristales de CrC del orden de 4 nm embebidos en una matriz de carbono amorfo, Figura 1.19. Los estudios de GIXRD y de FFT sobre los nanocristales, indicaron que estos podrían corresponder al  $Cr_7C_3$  y al  $Cr_{23}C_6$ . En todo caso, es imposible concluir nada respecto de sus resultados puesto que no presentan ninguna caracterización de composición química y además estudiaron solo una muestra.

## 1.Introducción

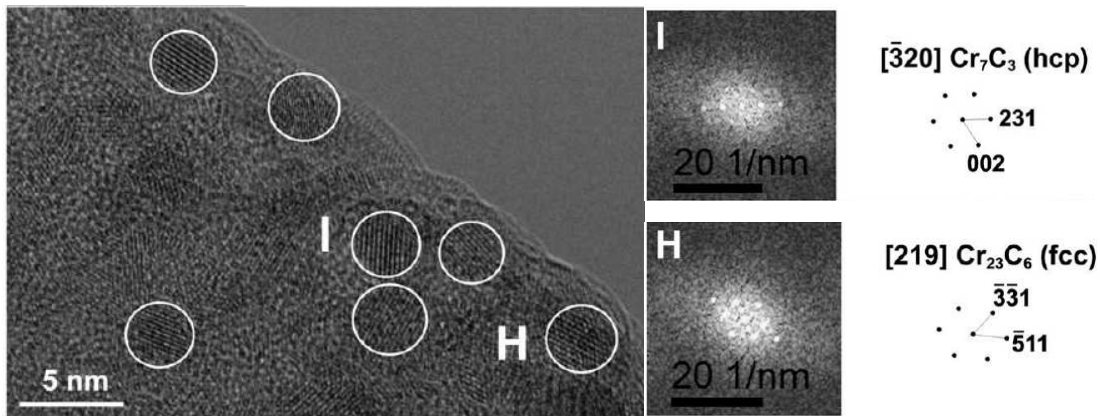


Figura 1.19. Imagen de HRTEM de la muestra de CrC depositada por Moskalewicz et al. (Moskalewicz et al., 2010). Se observan nanocristales de CrC del orden de 4 nm en una matriz de carbono amorfo. Según la indexación realizada por la FFT, los nanocristales corresponden a  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  y  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

En un estudio más específico, Zhou et al. (Zhou et al., 2010) reportó la obtención de nanocompuestos de nc-CrC/a-C al hacer recocidos sobre muestras con estructura de multicapas autoensambladas depositadas por magnetron sputtering (Hovsepian et al., 2005). Encontraron que un aumento en la temperatura de recocido hasta 750°C transforma una pequeña fracción de la capa con estructura de multicapas auto-ensambladas en una estructura con nanocristales de CrC, Figura 1.20a. Las imágenes de HRTEM mostraron que los nanocristales de carburo de cromo tienen tamaños del orden de 4-6 nm y el patrón de difracción de electrones indica que el material podría tratarse de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , Figura 1.20b.

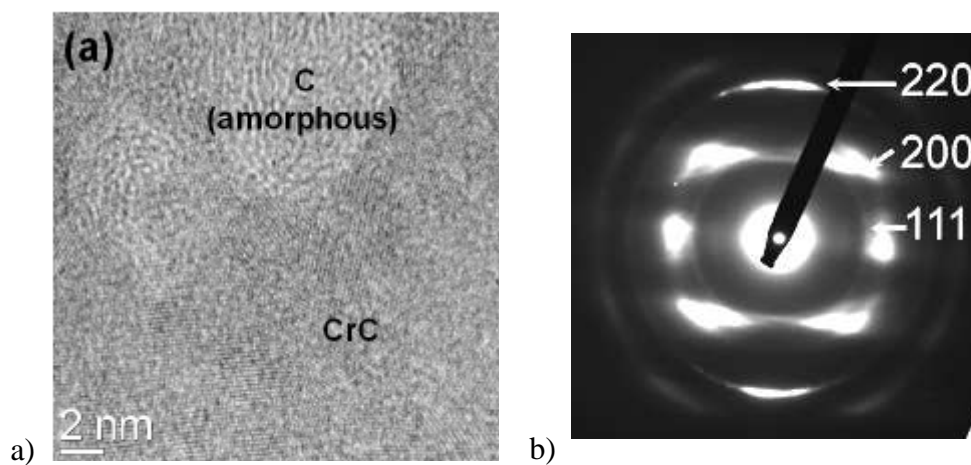


Figura 1.20. a) Imagen de HRTEM de una muestra depositada por Zhou et al. (Zhou et al., 2010). Se observan cristales de CrC del orden de 4-6 nm en una matriz de carbono amorfo y b) Patrón de difracción de electrones correspondiente probablemente al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Finalmente, Magnuson et al. (Magnuson, Andersson, Lu, Hultman, & Jansson, 2012) y Andersson et al. (Andersson et al., 2012) reportaron la obtención de nanocompuestos amorfos de  $\text{CrC}_x$  depositadas por magnetron d.c. no reactivo a partir de un blanco de carbono y uno de cromo a una temperatura de depósito de  $300^\circ\text{C}$  y un voltaje de polarización negativo de  $50\text{ V}$  variando la potencia aplicada al blanco de cromo. Encontraron que las muestras con bajos contenidos de carbono, alrededor de  $25\% \text{at.}$  fueron amorfas. Las muestras con contenidos de carbono alrededor de  $47, 67$  y  $85\% \text{at.}$  presentaron granos amorfos con un aumento en el ordenamiento de corto alcance en función del contenido de carbono. Las imágenes de HRTEM mostraron que las capas con relativamente altos contenidos de carbono presentaron una estructura de una fase amorfa de carburo de cromo embebida en una matriz de carbono amorfo, Figura 1.21.

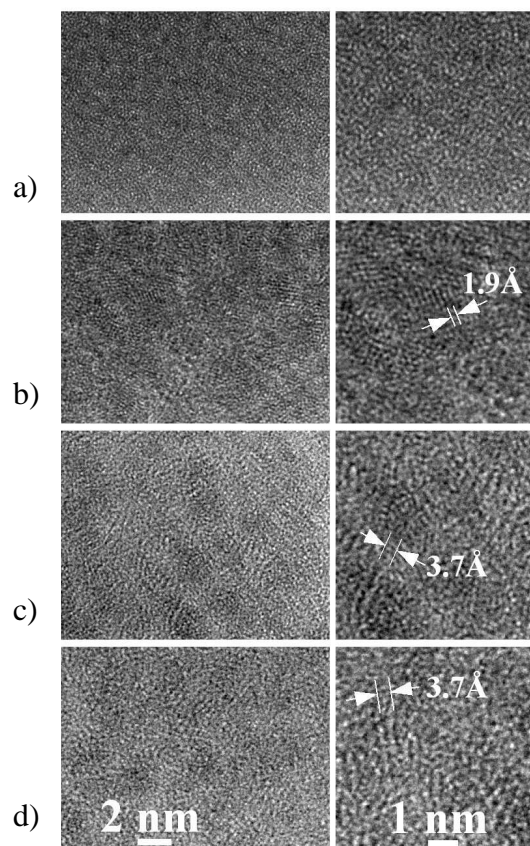


Figura 1.21. Imágenes de HRTEM de muestra depositadas por Magnuson et al. (Magnuson et al., 2012) con diferentes contenidos de carbono, a)  $25\% \text{at.}$ , b)  $47\% \text{at.}$ , c)  $67\% \text{at.}$  y d)  $85\% \text{at.}$

Después de realizar una exhausta revisión bibliográfica respecto al depósito de carburo de cromo por arco catódico, hemos encontrado que hay muy pocos experimentos

## 1.Introducción

---

relacionados con el depósito de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  con una alta cristalinidad. Por otro lado, existen muchos menos o ningún experimento que conduzcan a la formación de estructuras nanocompuestas basadas en nanocristales de carburo de cromo embebidas en una matriz de carbono amorfo depositadas por arco catódico. La mayoría de esfuerzos se han dedicado al estudio de nanocompuestos de carburo de cromo por la técnica de magnetron sputtering y en todo caso, hasta nuestro conocimiento, no existe ningún estudio sistemático en función del voltaje de polarización. Por esto, un estudio profundo del depósito de capas de carburo de cromo por arco catódico es interesante y además necesario para el entendimiento de los mecanismos de formación de los carburos en los procesos por arco y para su uso como recubrimiento protector de una forma controlada.

### 1.4 Objetivos de la Tesis

El objetivo general de la presente tesis fue estudiar y establecer las relaciones entre la síntesis, estructura y propiedades de capas finas de carburo de cromo depositadas por arco catódico filtrado. La influencia de los parámetros de depósito en la estructura de capas finas de carburo de cromo depositadas por magnetron sputtering todavía no es clara. Esta falta de conocimiento es aún mayor para capas de carburo de cromo depositadas por arco catódico. Especialmente la variedad de estructuras (amorf, cristalinas, nanocompuestas) que se pueden formar en determinadas ventanas de proceso es una gran dificultad a la hora de encontrar los parámetros óptimos de depósito para aplicaciones específicas. Además, el efecto de los diferentes rangos de contenidos de carbono, bajo, medio y alto, que es esencial para correlacionar los parámetros de proceso con propiedades de las capas no ha sido completamente abordado.

Por las razones mencionadas anteriormente se dedico especial atención a los siguientes puntos:

- Establecer los parámetros de proceso clave para la formación de estructuras nanocompuestas de carburo de cromo.
- Determinar el efecto de los parámetros de depósito tales como la presión total y presión parcial de acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) y el voltaje de polarización aplicado a los sustratos en la composición química y estructura de las capas finas de carburo de cromo.

- Investigar los diferentes rangos de contenido de carbono y su efecto en la estructura de las capas de carburo de cromo.
- Caracterizar las propiedades mecánicas y tribológicas de las capas de carburo de cromo y correlacionarlas con su composición química y estructura.

## Referencias

- Abrasonis, G., Kovács, G. ., Ryves, L., Krause, M., Mucklich, A., Munnik, F., Oates, T. W. ., et al. (2009). Phase separation in carbon-nickel films during hyperthermal ion deposition. *Journal of Applied Physics*, *105*(8), 083518. doi:10.1063/1.3110187
- Agarwal, V., Vankar, V. ., & Chopra, K. . (1989). Reactive-magnetron-sputtered chromium carbide films. *Thin Solid Films*, *169*(2), 281–288.
- Andersson, M., Högström, J., Urbonaitė, S., Furlan, A., Nyholm, L., & Jansson, U. (2012). Deposition and characterization of magnetron sputtered amorphous Cr–C films. *Vacuum*, *86*(9), 1408–1416. doi:10.1016/j.vacuum.2012.01.021
- Bertóti, I., Mohai, M., Kereszturi, K., Tóth, A., & Kálmán, E. (2009). Carbon based Si- and Cr-containing thin films: Chemical and nanomechanical properties. *Solid State Sciences*, *11*(10), 1788–1792. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.02.029
- Bewilogua, K., Heinitz, H.-J., Rau, B., & Schulze, S. (1988). A chromium carbide phase with B1 structure in thin films prepared by ion plating. *Thin Solid Films*, *167*(1-2), 233–244. doi:10.1016/0040-6090(88)90500-7
- Cekada, M., Macek, M., Merl, D. K., & Panjan, P. (2003). Properties of Cr(C,N) hard coatings deposited in Ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> plasma. *Thin Solid Films*, *433*(1-2), 174–179. doi:10.1016/S0040-6090(03)00328-6
- Chen, C. ., Pei, Y. ., Shaha, K. ., & De Hosson, J. T. . (2010). Tunable self-organization of nanocomposite multilayers. *Applied Physics Letters*, *96*(7), 073103. doi:10.1063/1.3318262
- Chen, X., Peng, Z., Fu, Z., Yue, W., Yu, X., & Wang, C. (2010). Influence of individual Cr–C layer thickness on structural and tribological properties of multilayered Cr–C/a-C:Cr thin films. *Surface and Coatings Technology*, *204*(20), 3319–3325. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.03.047
- Chu, J. ., Chang, J. ., Lee, P. ., Wu, J. ., & Wang, J. . (1998). On the formation of nonequilibrium A15 crystal structure chromium thin films by sputter deposition. *Thin Solid Films*, (312), 78–85.
- Corbella, C. (2005). *Thin film structures of diamond-like carbon prepared by pulsed plasma techniques. Thesis, Universitat de Barcelona, 2005.* Universitat de Barcelona.
- Corbella, C., Echebarria, B., Ramírez-Piscina, L., Pascual, E., Andújar, J. ., & Bertran, E. (2005). Spontaneous formation of nanometric multilayers of metal-carbon films by up-hill diffusion during growth. *Applied Physics Letters*, *87*(21), 213117. doi:10.1063/1.2135385
- Corbella, C., Vives, M., Pinyol, A., Bertran, E., Canal, C., Polo, M. ., & Andújar, J. . (2004). Preparation of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing a-C:H films by reactive magnetron sputtering. *Surface and*

## 1.Introducción

---

*Coatings Technology*, 177-178, 409–414. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.09.017

- Dai, W., Ke, P., & Wang, A. (2011). Microstructure and property evolution of Cr-DLC films with different Cr content deposited by a hybrid beam technique. *Vacuum*, 85(8), 792–797. doi:10.1016/j.vacuum.2010.11.013
- Dai, W., Wu, G., & Wang, A. (2010). Structure and elastic recovery of Cr-C:H films deposited by a reactive magnetron sputtering technique. *Applied Surface Science*, 257(1), 244–248. doi:10.1016/j.apsusc.2010.06.076
- Detroye, M., Reniers, F., Buess-Herman, C., & Vereecken, J. (1997). Synthesis and characterisation of chromium carbides. *Applied Surface Science*, 120, 85–93.
- Dimigen, H., & Hubsch, H. (1983). Applying low-friction wear-resistant thin solid films by physical vapour deposition. *Philips Technical Review*, 41(6), 186–197.
- Dimigen, H., & Hubsch, H. (1985). Preparation and tribological properties of metal-carbon films. *IPAT 85. 5th International Conference on Ion and Plasma Assisted Techniques*, 24–25.
- Esteve, J., Romero, J., Gómez, M. ., & Lousa, A. (2004). Cathodic chromium carbide coatings for molding die applications. *Surface and Coatings Technology*, 188-189, 506–510. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.064
- Gampp, R., Oelhafen, P., Gantenbein, P., Brunold, S., & Frei, U. (1998). Accelerated aging tests of chromium containing amorphous hydrogenated carbon coatings for solar collectors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54(1-4), 369–377. doi:10.1016/S0927-0248(98)00088-9
- Gantenbein, P., Brunold, S., Frei, U., Geng, J., Schüler, A., & Oelhafen, P. (1999). Chromium in amorphous hydrogenated carbon based thin films prepared in a PACVD process. *Carbon*, 37(5), 843–846. doi:10.1016/S0008-6223(98)00282-6
- Gassner, G., Mayrhofer, P., Mitterer, C., & Kiefer, J. (2005). Structure–property relations in Cr-C/a-C:H coatings deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 200(1-4), 1147–1150. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.186
- Gassner, G., Mayrhofer, P., Patscheider, J., & Mitterer, C. (2007). Thermal stability of nanocomposite CrC/a-C:H thin films. *Thin Solid Films*, 515(13), 5411–5417. doi:10.1016/j.tsf.2006.12.149
- Gassner, G., Patscheider, J., Mayrhofer, P., Hegedus, E., Tóth, L., Kovacs, I., Pécz, B., et al. (2006). Structure of sputtered nanocomposite CrC/a-C:H thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 24(4), 1837. doi:10.1116/1.2216713
- Gassner, G., Patscheider, J., Mayrhofer, P., Šturm, S., Scheu, C., & Mitterer, C. (2007). Tribological Properties of Nanocomposite CrC/a-C:H Thin Films. *Tribology Letters*, 27(1), 97–104. doi:10.1007/s11249-007-9221-1
- Gleiter, H. (1995). Nanostructured materials: state of the art and perspectives. *Nanostructured Materials*, 6, 3–14.
- Granqvist, C. ., Milanowski, G. ., & Buhrman, R. . (1975). A15 type structure of chromium films and particles. *Physics Letters A*, 54(3), 245–246. doi:10.1055/s-0031-1283740
- Groudeva-Zotova, S., Vitchev, R. ., & Blanpain, B. (2000). Phase composition of Cr-C thin films deposited by a double magnetron sputtering system. *Surface and Interface Analysis*, 30(1), 544–548. doi:10.1002/1096-9918(200008)30:1<544::AID-SIA814>3.0.CO;2-7

- Hall, E. . (1951). The Deformation and Ageing of Mild Steel. *Proc. Phys. Soc. B*, 747, 747–753.
- Hauert, R., & Patscheider, J. (2000). From Alloying to Nanocomposites - Improved Performance of Hard Coatings. *Advanced Engineering Materials*, 2(5), 247–259.
- Hovsepian, P. E., Kok, Y., Ehiasarian, A., Erdemir, A., Wen, J., & Petrov, I. (2004). Structure and tribological behaviour of nanoscale multilayer C/Cr coatings deposited by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering technique. *Thin Solid Films*, 447-448, 7–13. doi:10.1016/j.tsf.2003.09.009
- Hovsepian, P. E., Kok, Y., Ehiasarian, A., Haasch, R., Wen, J., & Petrov, I. (2005). Phase separation and formation of the self-organised layered nanostructure in C/Cr coatings in conditions of high ion irradiation. *Surface and Coatings Technology*, 200(5-6), 1572–1579. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.095
- Jellad, A., Labdi, S., Malibert, C., & Renou, G. (2008). Nanomechanical and nanowear properties of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> thin films deposited by rf sputtering. *Wear*, 264(9-10), 893–898. doi:10.1016/j.wear.2007.02.026
- Ji, L., Li, H., Zhao, F., Chen, J., & Zhou, H. (2008). Microstructure and mechanical properties of Mo/DLC nanocomposite films. *Diamond and Related Materials*, 17(11), 1949–1954. doi:10.1016/j.diamond.2008.04.018
- Jiang, C. (2008). First-principles study of structural, elastic, and electronic properties of chromium carbides. *Applied Physics Letters*, 92(4), 041909. doi:10.1063/1.2838345
- Kok, Y., Hovsepian, P. E., Haasch, R., & Petrov, I. (2005). Raman spectroscopy study of C/Cr coatings deposited by the combined steered cathodic ARC/unbalanced magnetron sputtering technique. *Surface and Coatings Technology*, 200(1-4), 1117–1122. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.023
- Lai, G. . (1978). Evaluation of sprayed chromium carbide coatings for gas-cooled reactor applications. *Thin Solid Films*, 53(3), 343–351. doi:10.1016/0040-6090(78)90227-4
- Leyland, A., & Matthews, A. (2000). On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*, 246(1-2), 1–11. doi:10.1016/S0043-1648(00)00488-9
- Li, Y., Gao, Y., Xiao, B., Min, T., Yang, Y., Ma, S., & Yi, D. (2011). The electronic, mechanical properties and theoretical hardness of chromium carbides by first-principles calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(17), 5242–5249. doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.009
- Lin, C.-C., Chang, K., & Shih, H. C. (2007). Corrosive behavior of chromium carbide-based films formed on steel using a filtered cathodic vacuum arc system. *Applied Surface Science*, 253(11), 5011–5016. doi:10.1016/j.apsusc.2006.11.016
- Lin, C.-C., Hsieh, W.-J., Lin, J.-H., Chen, U.-S., Guo, X.-J., & Shih, H. C. (2006). Formation and characterization of chromium carbide films deposited using a 90° bend magnetic filtered cathodic vacuum arc system. *Surface and Coatings Technology*, 200(16-17), 5052 – 5057. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.05.027
- Lin, C.-C., Lee, J. ., Chang, K., Hsieh, W., Wang, C., Chang, Y.-S., & Shih, H. C. (2006). The effect of the substrate bias voltage on the mechanical and corrosion properties of chromium carbide thin films by filtered cathodic vacuum arc deposition. *Surface and Coatings Technology*, 200(8), 2679–2685. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.01.029



## 1.Introducción

---

- Liu, B.-X., & Cheng, X. . (1992). A metastable Cr carbide of NaCl structure formed by carbon-ion implantation into chromium films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4, L265–L268.
- Magnuson, M., Andersson, M., Lu, J., Hultman, L., & Jansson, U. (2012). Electronic structure and chemical bonding of amorphous chromium carbide thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(22), 225004. doi:10.1088/0953-8984/24/22/225004
- Martin, P. M. (2005). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Second., p. 936). Oxford, UK: William Andrew.
- Maury, F., Oquab, D., Manse, J. ., Morancho, R., Nowak, J. ., & Gauthier, J. . (1990). Structural characterization of chromium carbide coatings deposited at low temperature by low pressure chemical vapour decomposition using dicumene chromium. *Surface and Coatings Technology*, 41(1), 51–61. doi:10.1016/0257-8972(90)90129-Z
- Meng, W. ., & Gillispie, B. . (1998). Mechanical properties of Ti-containing and W-containing diamond-like carbon coatings. *Journal of Applied Physics*, 84(8), 4314. doi:10.1063/1.368650
- Mitterer, C., Lechthaler, M., Gassner, G., Fontalvo, G., Tóth, L., Pécz, B., Raible, M., et al. (2009). Self-lubricating chromium carbide/amorphous hydrogenated carbon nanocomposite coatings: a new alternative to tungsten carbide/amorphous hydrogenated carbon. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 223(5), 751–757. doi:10.1243/13506501JET635
- Moskalewicz, T., Wendler, B., & Czyska-Filemonowicz, A. (2010). Microstructural characterisation of nanocomposite nc-MeC/a-C coatings on oxygen hardened Ti-6Al-4V alloy. *Materials Characterization*, 61(10), 959–968. doi:10.1016/j.matchar.2010.06.005
- Musil, J. (2006). Hard nanostructured and nanocomposite thin films. *3rd Mikkeli International Industrial Coatings Seminar*.
- Musil, J., & Vlcek, J. (1998). Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size. *Materials Chemistry and Physics*, 54, 116–122.
- Niederhofer, A., Nesládek, P., Männling, H.-D., Moto, K., Veprek, S., & Jilek, M. (1999). Structural properties, internal stress and thermal stability of nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nc-TiN/TiSi<sub>6</sub> and nc-(Ti<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>Si<sub>6</sub>)N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond. *Surface and Coatings Technology*, 120-121, 173–178.
- Onozawa, T., & Takayanagi, K. (1996). A15 type structure of ultrafine chromium particles studied by UHV-HRTEM. *Surface Science*, 357-358, 228–232.
- Panjan, P., Čekada, M., Merl, D. K., Maček, M., Navinšek, B., Jesih, A., Zalar, A., et al. (2003). Carbon-containing Ti–C:H and Cr–C:H PVD hard coatings. *Vacuum*, 71(1-2), 261–265. doi:10.1016/S0042-207X(02)00748-0
- Park, J.-H., & Sudarshan, T. . (2001). *Chemical Vapor Deposition* (Vol. 2, p. 476). Materials Park, OH: ASM International. doi:10.1016/B0-08-043152-6/00219-9
- Patscheider, J. (2003). Nanocomposite hard coatings for wear protection. *Materials Research Society Bulletin*, (March), 180–183.
- Patscheider, J., Zehnder, T., & Diserens, M. (2001). Structure–performance relations in nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 146-147(1), 201–208. doi:10.1016/S0257-8972(01)01389-5

- Pei, Y. ., Galvan, D., & De Hosson, J. T. . (2005). Nanostructure and properties of TiC/a-C:H composite coatings. *Acta Materialia*, 53(17), 4505–4521. doi:10.1016/j.actamat.2005.05.045
- Petch, N. . (1953). Hall-Petch. *J. Iron Steel Inst.*, 174, 25.
- Qiu, T., Wu, X., Fu, R. K. ., Fan, J. ., Yang, L., Chu, P. K., & Siu, G. (2005). Mo-containing diamond-like carbon films with blue emission. *Journal of Crystal Growth*, 281(2-4), 538–542. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.04.063
- Reardon, J. D., Mignogna, R., & Longo, F. N. (1981). Plasma- and vacuum-plasma-sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> composite coatings. *Thin Solid Films*, 83(3), 345–351. doi:10.1016/0040-6090(81)90637-4
- Rincón, C., Zambrano, G., Carvajal, A., Prieto, P., Galindo, H., Martínez, E., Lousa, A., et al. (2001). Tungsten carbide/diamond-like carbon multilayer coatings on steel for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 148(2-3), 277–283. doi:10.1016/S0257-8972(01)01360-3
- Romero, J. (2009). *Cr-based Nanometric Multilayered Coatings for Protective Applications by r.f. Magnetron Sputtering*. University of Barcelona.
- Romero, J., Lousa, A., Martínez, E., & Esteve, J. (2003). Nanometric chromium/chromium carbide multilayers for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 163-164, 392–397.
- Romero, J., Martínez, E., Esteve, J., & Lousa, A. (2004). Nanometric chromium nitride/chromium carbide multilayers by r.f. magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 180-181, 335–340. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.082
- Salas, O., Kearns, K., Carrera, S., & Moore, J. (2003). Tribological behavior of candidate coatings for Al die casting dies. *Surface and Coatings Technology*, 172(2-3), 117–127. doi:10.1016/S0257-8972(03)00322-0
- Sánchez-López, J. ., Martínez-Martínez, D., Abad, M. ., & Fernández, A. (2009). Metal carbide/amorphous C-based nanocomposite coatings for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 204(6-7), 947–954. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.05.038
- Saraf, L., Wang, C., Engelhard, M. H., & Baer, D. R. (2003). Temperature-induced phase separation in chromium films. *Applied Physics Letters*, 82(14), 2230. doi:10.1063/1.1565686
- Singh, V., Jiang, J. ., & Meletis, E. . (2005). Cr-diamondlike carbon nanocomposite films: Synthesis, characterization and properties. *Thin Solid Films*, 489(1-2), 150–158. doi:10.1016/j.tsf.2005.04.104
- Singh, Varshni. (2004). *Synthesis, structure and tribological behavior of nanocomposite DLC based thin films*. Thesis, Louisiana State University, 2004. Louisiana State University.
- Spalvins, T. (1978a). Microstructural and wear properties of sputtered carbides and silicides. *Wear*, 46(1), 295–304.
- Spalvins, T. (1978b). Coatings for wear and lubrication. *Thin Solid Films*, 53(3), 285–300. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609078902225>
- Su, Y., Liu, T., Su, C., & Cho, T. (2004). Effect of chromium content on the dry machining performance of magnetron sputtered Cr<sub>x</sub>C coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 364(1-2), 188–197. doi:10.1016/j.msea.2003.08.010
- Su, Y., Liu, T., Su, C., Yur, J., Kao, W., & Yao, S. (2004). Tribological characteristics and cutting performance of Cr<sub>x</sub>%C-coated carbide tools. *Journal of Materials Processing Technology*, 153-

## 1.Introducción

---

154, 699–706. doi:10.1016/j.jmatprotec.2004.04.093

- Toth, L. (1971). *Transition Metal Carbides and Nitrides* (p. 179). Academic Press.
- Veprek, S. (1997). Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials. *Surface and Coatings Technology*, 97, 15–22.
- Veprek, S. (1998). New development in superhard coatings: the superhard nanocrystalline-amorphous composites. *Thin Solid Films*, 317(1-2), 449–454. doi:10.1016/S0040-6090(97)00665-2
- Veprek, S. (1999). The search for novel, superhard materials. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(5), 2401. doi:10.1116/1.581977
- Veprek, S., Nesládek, P., Niederhofer, A., & Glatz, F. (1998). Search for superhard materials: Nanocrystalline composites with hardness exceeding 50 GPa. *Nanostructured Materials*, 10(5), 679–689. doi:10.1016/S0965-9773(98)00106-8
- Veprek, S., Nesládek, P., Niederhofer, A., Glatz, F., Jílek, M., & ŠíMa, M. (1998). Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness. *Surface and Coatings Technology*, 108-109, 138–147. doi:10.1016/S0257-8972(98)00618-5
- Veprek, S., & Reiprich, S. (1995). A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films*, 268, 64–71.
- Veprek, S., Veprek-Heijman, M. G. J., Karvankova, P., & Prochazka, J. (2005). Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*, 476(1), 1–29. doi:10.1016/j.tsf.2004.10.053
- Voevodin, A. ., O'Neill, J. ., Prasad, S. ., & Zabinski, J. . (1999). Nanocrystalline WC and WC/a-C composite coatings produced from intersected plasma fluxes at low deposition temperatures. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(3), 986–992. doi:10.1116/1.581674
- Wang, D.-Y., Weng, K.-W., Chang, C.-L., & Ho, W.-Y. (1999). Synthesis of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 120-121, 622–628. doi:10.1016/S0257-8972(99)00430-2
- Wang, M., Schmidt, K., Reichelt, K., Dimigen, H., & Hübsch, H. (1992). Characterization of metal-containing amorphous hydrogenated carbon films. *Journal of Materials Research*, 7(3), 667–676. doi:10.1557/JMR.1992.0667
- Wang, Y., Zhang, X., Wu, X., & Zhang, H. (2008). Superhard nanocomposite nc-TiC/a-C:H film fabricated by filtered cathodic vacuum arc technique. *Applied Surface Science*, 254(16), 5085–5088. doi:10.1016/j.apsusc.2008.02.011
- Wilson, G. ., Saied, S. ., & Field, S. . (2007). Mechanical and physical properties of C and C–Cr sputter coatings measured at the nano-scale. *Thin Solid Films*, 515(20-21), 7820–7828. doi:10.1016/j.tsf.2007.04.020
- Xiang, Y., Cheng-biao, W., Yang, L., De-yang, Y., & Zhi-qiang, F. (2006). Cr-doped DLC films in three mid-frequency dual-magnetron power modes. *Surface and Coatings Technology*, 200(24), 6765–6769. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.10.018
- Zalar, A., Kovač, J., Praček, B., Panjan, P., & Čeh, M. (2007). Ion sputtering rates of C, Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, and Cr at

different Ar<sup>+</sup> ion incidence angles. *Vacuum*, 82(2), 116–120. doi:10.1016/j.vacuum.2007.07.015

Zehnder, T., & Patscheider, J. (2000). Nanocomposite TiC/aC:H hard coatings deposited by reactive PVD. *Surface and Coatings Technology*, 133-134(1), 138–144. doi:10.1016/S0257-8972(00)00888-4

Zehnder, T., Schwaller, P., Munnik, F., Mikhailov, S., & Patscheider, J. (2004). Nanostructural and mechanical properties of nanocomposite nc-TiC/a-C:H films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 95(8), 4327. doi:10.1063/1.1650898

Zhou, Z., Ross, I., Rainforth, W., & Hovsepian, P. E. (2010). Tracing C changes in a C/CrC PVD coating using Raman spectroscopy and EELS. *Journal of Physics: Conference Series*, 241, 012108. doi:10.1088/1742-6596/241/1/012108

Ziegele, H., Rebholz, C., Voevodin, A. ., Leyland, A., Rohde, S. ., & Matthews, A. (1997). Studies of the tribological and mechanical properties of laminated CrC–SiC coatings produced by r.f. and d.c. sputtering. *Tribology International*, 30(12), 845–856.

Zutz, H., Gerhards, I., Ronning, C., Seibt, M., Wu, W., & Ting, J. (2007). Self-organized nanoscale multilayer growth during the deposition of hyperthermal species. *Reviews on Advanced Materials Science*, 15, 241–246.

## **1.Introducción**

---

## 2. Depósito de Capas Finas por PVD

*En este capítulo se introducen las técnicas PVD principalmente usadas para el depósito de capas finas, especialmente la evaporación por arco catódico, CAE, para la cual se presenta una descripción detallada.*

### 2.1. Técnicas de Depósito PVD

Las técnicas PVD (depósitos físicos en fase vapor) se refieren a procesos en los cuales los átomos o moléculas de un material se arrancan desde un cátodo o blanco y luego son transportados en fase de vapor en vacío o a través de una atmósfera de gas a baja presión o plasma donde se condensan sobre la superficie de un sustrato (Mattox, 2010). Las técnicas PVD difieren de las técnicas CVD (depósito mediante medios químicos en fase vapor) en que en CVD las capas se producen a partir de reacciones químicas de precursores en fase gaseosa. Con las técnicas PVD se pueden depositar capas finas con espesores que varían desde unos cuantos nanómetros hasta varias micras. Además se pueden formar diversos tipos de estructuras; tipo multicapa, nanoestructurados o con gradientes de composición.

Se puede considerar que las técnicas PVD surgieron por primera vez a mediados del siglo XIX cuando W.R. Grove y M. Faraday reportaron el depósito de materiales en un tubo de descarga luminiscente, en lo que posteriormente sería conocido como la técnica de pulverización catódica o sputtering (Mattox, 2003). En la actualidad los procesos por PVD enmarcan una gran variedad de técnicas para el depósito de capas finas, entre las cuales las más importantes son: evaporación, donde los átomos se remueven de la fuente por medios térmicos (evaporación térmica, evaporación por arco catódico, evaporación por haz de electrones, vaporización por láser pulsado), y pulverización catódica, donde los átomos son expulsados de la fuente sólida por impactos con iones (en corriente directa, DC, o corriente alterna de radiofrecuencias, RF, reactivo, y con asistencia de campos magnéticos como en magnetron sputtering) (Ohring, 1992), (Bunshah, 2001).

## 2. Depósito de Capas Finas por PVD

---

En general, las técnicas PVD ofrecen un buen control sobre los parámetros del proceso que a su vez determinan el ritmo de depósito y el tipo de microestructura de cada capa, los cuales pueden variar mucho en cada técnica.

Una de las características que hace interesante el uso de las técnicas PVD (al igual que en CVD) es que involucra procesos en los cuales los materiales se depositan fuera del equilibrio termodinámico, resultando en el depósito de materiales con fases metaestables y/o con propiedades distintas cuando se comparan con materiales en bloque, lo que hace el uso de estas técnicas atractivo para el desarrollo de nuevos materiales (Schneider, Rohde, Sproul, & Matthews, 2000).

Por otro lado, otra ventaja de las técnicas PVD es su gran versatilidad que permite depositar una amplia variedad de materiales como metales, aleaciones, semiconductores, superconductores, polímeros y nanocompuestos de varios tipos (con una fase embebida dentro de otra o en forma de multicapa). Haciendo posible de esta forma el diseño de capas finas o recubrimientos con aplicaciones muy específicas. Estas características hacen que las técnicas PVD sean más que adecuadas para el depósito de capas finas y justifican su uso en muchas aplicaciones (Bunshah, 2001).

### 2.2. Arco Catódico

El arco catódico es una descarga de plasma de bajo voltaje y alta corriente que se genera entre dos electrodos en una atmósfera de vacío o gas a baja presión. El uso del arco catódico en vacío para depositar recubrimientos fue planteado por Thomas Edison desde finales del siglo XIX. Sin embargo, no fue hasta la década de los 50 cuando se retomaron los trabajos de Edison. Posteriormente en los años 70 y 80 se generaliza el uso del arco como técnica para el depósito de capas (Boxman, 2007), (Brown, 1998), (Sanders & Anders, 2000).

Cuando la descarga de arco se enciende esta se auto sostiene a sí misma y puede transportar corrientes muy grandes debido a su propio mecanismo de emisión de electrones desde el cátodo. El medio conductor para el transporte de corriente entre los electrodos es el plasma altamente ionizado que se genera del material del cátodo vaporizado (Boxman, 2007). El arco catódico se diferencia de otras técnicas de depósito PVD como por ejemplo la de sputtering en la forma en que se generan los electrones que sostienen la descarga. En una descarga luminiscente creada por sputtering, la mayor

componente de electrones existentes en el plasma proviene de electrones secundarios que se forman durante los procesos de ionización. Si la descarga de corriente es suficientemente grande, un proceso alternativo para la generación de electrones ocurre si la corriente de emisión electrónica se concentra en una pequeña área del cátodo. Este proceso crea emisión termoiónica y electrónica y debido a las pequeñas dimensiones sobre las que se produce incluso una pequeña diferencia de potencial (10-100 V) puede producir un gran campo, que a su vez puede generar una alta emisión de electrones de la superficie del cátodo y se obtiene así una descarga de arco. Esta pequeña área del cátodo donde ocurre la emisión de electrones se llama "spot" (Boxman, 2007).

La formación de spots es una característica fundamental de las descargas de arco catódico y una de las más estudiadas. Sin embargo, los procesos que ocurren en los spots aún no están totalmente entendidos debido a la heterogeneidad del proceso y a que en cada spot se producen distintas regiones no muy bien diferenciadas las unas de las otras, Figura 2.1. Modelar el comportamiento de los spots en el cátodo es difícil debido a que la mayoría de procesos involucrados son no-lineales. Actualmente se han aceptado dos aproximaciones diferentes, el modelo estacionario y el no-estacionario. Ambos describen el proceso de formación de los spots aunque presentan muchas simplificaciones y tratan problemas muy específicos.

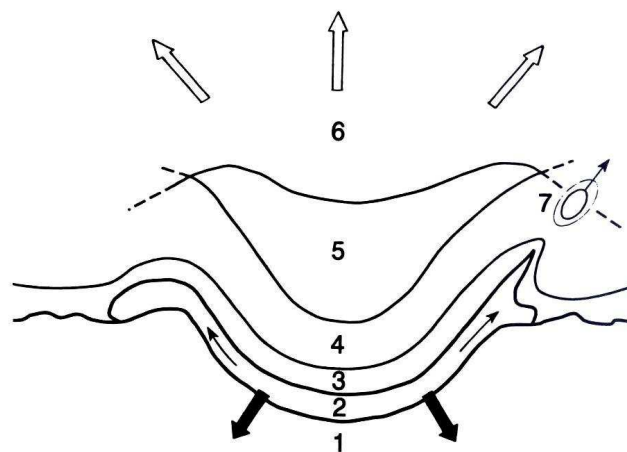


Figura 2.1. Esquema de las distintas regiones encontradas en un spot: 1. Cátodo (las flechas negras indican el flujo de corriente), 2. Capa de metal fundido (Espesor 0.2-0.5  $\mu\text{m}$ ), 3. Espacio de carga (Espesor 0.005-0.01  $\mu\text{m}$ ), 4. Capa de ionización y termalización (Espesor 0.1-0.5  $\mu\text{m}$ ), 5. Plasma, 6. Región de expansión del plasma (las flechas blancas indican el flujo del plasma), 7. Macropartícula.



## 2. Depósito de Capas Finas por PVD

---

Los spots se mueven sobre la superficie del cátodo en un proceso inherente al arco y a velocidades que están determinadas por el material del cátodo, el vacío residual y la presencia de campos magnéticos externos. El tiempo de vida de un spot en una ubicación específica es del orden de 10 ns a 1  $\mu$ s. El tamaño del spot se estima entre 1 a 10  $\mu$ m, y la densidad de corriente en ellos es del orden de  $10^6$ - $10^8$  A/cm<sup>2</sup> (Glocker & Martin, 1995), (Brown, 1998), (Sanders & Anders, 2000), (Boxman, 2007). La alta densidad de corriente está asociada a una densidad de potencia muy alta, del orden de  $10^9$  W/cm<sup>2</sup>, lo cual crea las condiciones adecuadas para una transformación de fase localizada de sólido (el material del cátodo) a un plasma casi totalmente ionizado y además muy denso lo que genera que el plasma tome un aspecto de pluma (Brown, 1998),(Sanders & Anders, 2000).

Se distinguen básicamente dos tipos de spots (Figura 2.2); el de tipo I que presenta mayor movilidad, tiempos de vida más cortos y menores tamaños que el de tipo II. Por lo general los spots más ocurrentes son los de tipo I. Los spots de tipo II se generan cuando se usan cátodos con geometrías especiales, o en cátodos que están a elevadas temperaturas.

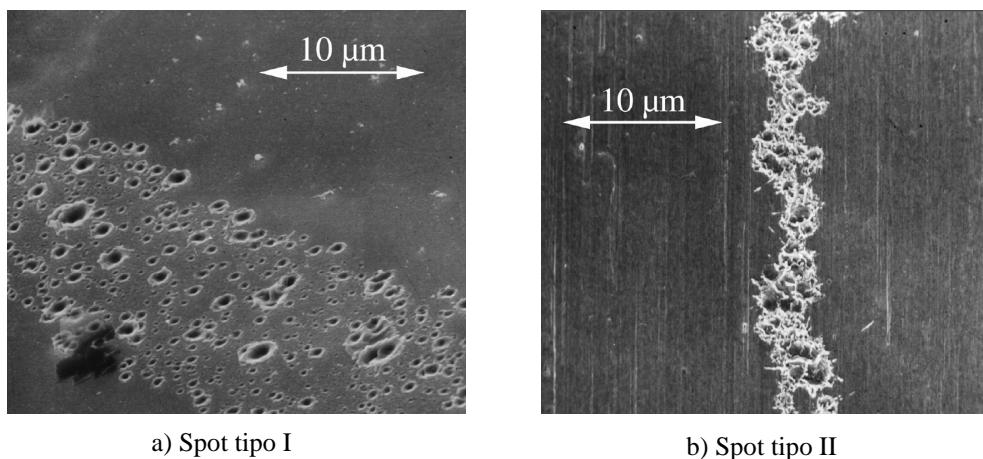


Figura 2.2. Cráteres formados por spots a) Tipo I y b) Tipo II (Anders, 2005).

El aparente movimiento del spot sobre la superficie del cátodo, como se aprecia en la Figura 2.2, es el resultado de la aparición de nuevos spots contiguos, que se generan a una distancia que es comparable al radio del cráter del spot.

Los iones del plasma que se generan en los spots se mueven desde el cátodo con una velocidad en el rango de 1 a  $2 \cdot 10^4$  m/s, que corresponde a una energía de deriva de los

## 2. Depósito de Capas Finas por PVD

iones de entre 10 y 200 eV. La alta energía de los iones que llegan a la superficie de la capa en crecimiento provoca un incremento de su temperatura aumentando la movilidad de los átomos superficiales, mejorando la adhesión al sustrato, eliminando impurezas y átomos superficiales pobremente enlazados. Esto conduce a la densificación de la capa y desfavorece el crecimiento columnar (Glocker & Martin, 1995), (Brown, 1998). La energía promedio de los iones en arco catódico es aproximadamente de 40 eV por partícula, mucho mayor que las energías de los iones en otros procesos de depósito, como por ejemplo evaporación térmica (0.1 eV) o pulverización catódica (hasta 10 eV). Además, el uso de voltajes de polarización negativos (bias) permite aumentar la energía de dichos iones.

En la Figura 2.3 se observa la distribución energética de iones de Ti en función de la presión parcial de nitrógeno en el depósito por arco catódico reactivo de capas de TiN (Boxman, 2007). La distribución energética se hace más ancha y la energía de promedio de los iones disminuye ligeramente, desde aproximadamente 50 a 40 eV, con el aumento de la presión parcial de nitrógeno debido principalmente a la disipación de energía por choques en el plasma.

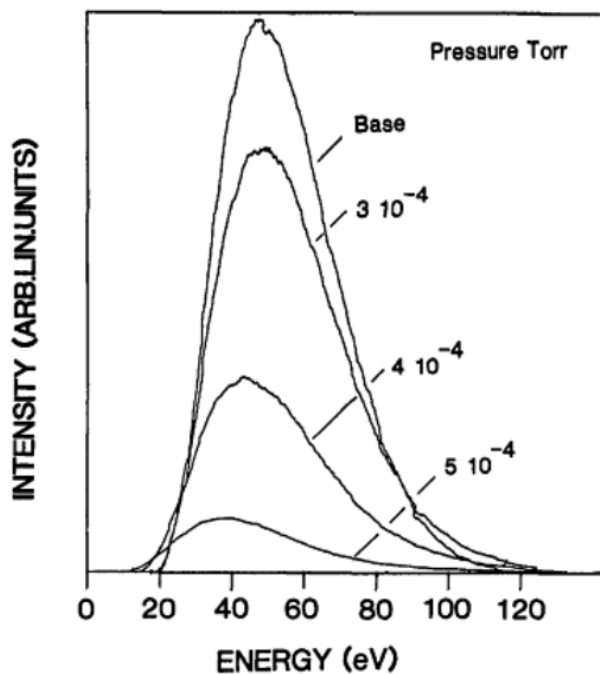


Figura 2.3. Distribución energética de iones de Ti en función de la presión parcial de nitrógeno en el depósito de arco catódico reactivo de TiN.

## **2. Depósito de Capas Finas por PVD**

---

La alta energía de los iones en los procesos de arco catódico es la principal razón por la cual las capas que se producen tienen propiedades distintas en comparación a las obtenidas con otras técnicas de depósito. Además de la formación de un plasma casi totalmente ionizado, en contraste con otras técnicas como la evaporación por haz de electrones y la pulverización catódica, donde las especies que se depositan en las capas son principalmente átomos neutros (Sanders & Anders, 2000). El alto grado de ionización del plasma es una ventaja en procesos reactivos, donde la capa que se deposita se forma por una reacción química entre el material del cátodo y el gas que se introduce a la cámara de vacío, puesto que mejora la reactividad y favorece la formación de carburos, nitruros y óxidos entre otros (Glocker & Martin, 1995). Otra de las ventajas de un plasma altamente ionizado es que facilita el control de la energía de los iones que se depositan si se polariza el sustrato. Esto a su vez tiene una fuerte influencia en la microestructura del recubrimiento. Además, un alto flujo de iones puede producir un alto ritmo de depósito, lo cual es económicamente favorable (Boxman, 2007). Siendo estas algunas de las razones por las cuales se usó la técnica PVD de arco catódico para el depósito de las muestras en esta tesis.

### **2.2.1. Influencia de Campos Magnéticos Externos**

Los campos magnéticos externos pueden presentar varias configuraciones dentro o fuera del sistema de depósito por arco catódico, pero su efecto es básicamente el mismo; mover los spots que se generan sobre la superficie del cátodo y/o guiar o confinar el plasma proveniente del cátodo. La influencia de los campos es muy importante puesto que en la ausencia de campos externos, los spots quedarían fijos sobre un punto de la superficie del cátodo erosionando una zona determinada y el plasma se expandiría por igual en todas las direcciones reduciendo el flujo de iones hacia los sustratos.

En el cátodo, los spots producidos durante la descarga de arco y el plasma generado en los spots pueden ser altamente influenciados por campos magnéticos que determinan el movimiento de los spots y la distribución del plasma (Brown & Galvin, 1989), (Falabella & Sanders, 1992), (Coll & Sanders, 1996), (Zhitomirsky, Alterkop, Kinrot, Boxman, & Goldsmith, 1996), (Aksenov, Vasilev, Omarov, & Strel'nitskij, 2002), (Anders, 2010). Ubicando imanes o bobinas en la parte posterior del cátodo, los campos magnéticos pueden atravesar la superficie del cátodo con líneas elípticas, circulares o en

una configuración equiaxial, como se observa en la Figura 2.4. En todos los casos el movimiento de los spots se rige por un movimiento retrogrado debido a que la fuerza magnética por unidad de volumen,  $\mathbf{F}'$ , conduce los spots en dirección contraria a la que predice el producto del vector de densidad de corriente,  $\mathbf{J}$ , y el campo magnético,  $\mathbf{B}$ , ( $\mathbf{F}' = -\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ ).

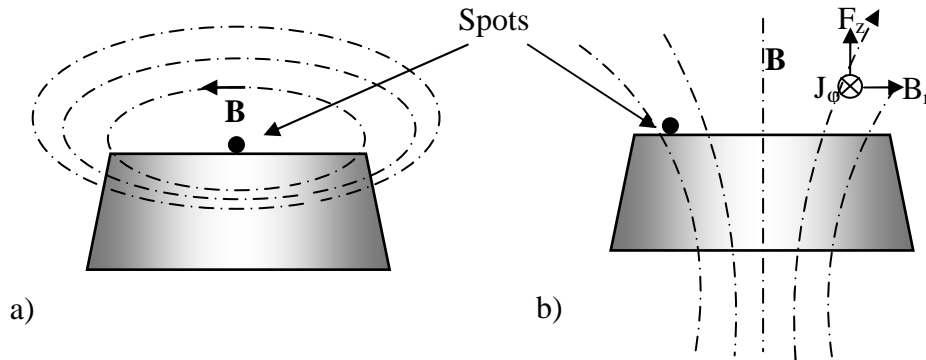


Figura 2.4. Esquema mostrando diferentes configuraciones de líneas de campo magnético sobre el cátodo: a) líneas axiales y b) líneas elípticas o circulares.

Cuando se usa una configuración en la que el campo magnético atraviesa la superficie con líneas circulares o elípticas (Figura 2.4a), los spots del cátodo dejan de llevar un movimiento caótico y se mueven a la posición en la que la componente del campo magnético normal a la superficie es cero (Falabella & Sanders, 1992). La principal ventaja de esta configuración es que permite controlar la ubicación del spot sobre el cátodo cambiando el campo magnético. Esto se puede convertir en una desventaja, ya que si no se mueve el spot el cátodo se erosionará en un solo punto. Otra desventaja es que debido a que el flujo de electrones que sostiene el arco debe atravesar las líneas de campo magnético, el arco tiende a extinguirse y entonces es necesario tener un mayor flujo de electrones.

En una configuración equi-axial (Figura 2.4b) el movimiento retrogrado que conduce los spots se puede describir en coordenadas cilíndricas como:

$$\mathbf{F}' = -(J_\phi \cdot B_z) \hat{r} + (J_r \cdot B_z - J_z \cdot B_r) \hat{\phi} + (J_\phi \cdot B_r) \hat{z} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Los dos primeros términos de la ecuación son los responsables de mover y confinar los spots del arco en la superficie del cátodo. Los spots tienden a moverse hacia el ángulo agudo que forma la superficie del cátodo y las líneas de campo. Esta configuración

## 2. Depósito de Capas Finas por PVD

tiende a dirigir el spot del arco hacia los bordes de la superficie del cátodo. En los bordes del cátodo los spots se mueven de forma aleatoria erosionando el cátodo de tal forma que la superficie sea normal a las líneas de campo, lo que asegura una erosión uniforme (Falabella & Sanders, 1992), (Glocker & Martin, 1995), (Zhitomirsky et al., 1996), (Aksenov et al., 2002), (Boxman, 2007). El tercer término de la ecuación (2.1) acelera y guía el plasma en la dirección axial. El uso de campos magnéticos más grandes no solo aumenta el flujo de iones y el confinamiento (Figura 2.5) (Cohen, Boxman, & Goldsmith, 1989), sino que también aumenta la energía promedio de los iones de 40 eV hasta 100-150 eV para valores de campo magnético comprendidos entre 30 y 50 G (Glocker & Martin, 1995).

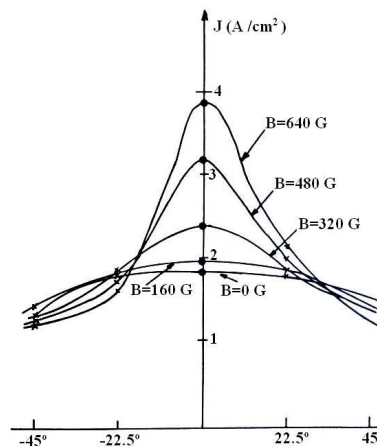


Figura 2.5. Distribución angular de corriente iónica para varios valores de campo magnético axial.

En el plasma, la interacción de los campos magnéticos con los iones y electrones puede ser aprovechada para guiar el plasma a través de las líneas de campo magnético. Esto puede generar una mayor eficiencia de ionización (debido al aumento de la densidad de electrones a lo largo de las líneas de campo), un mayor confinamiento del plasma y como consecuencia un aumento del bombardeo iónico sobre los sustratos.

En la Figura 2.6a se muestra el esquema de un sistema de arco con bobinas situadas a lo largo de la distancia entre el cátodo y el sustrato (Coll & Sanders, 1996). Ajustando los valores del campo magnético axial es posible confinar el plasma y asegurar el depósito de capas finas con espesores muy uniformes sobre una gran área del sustrato.

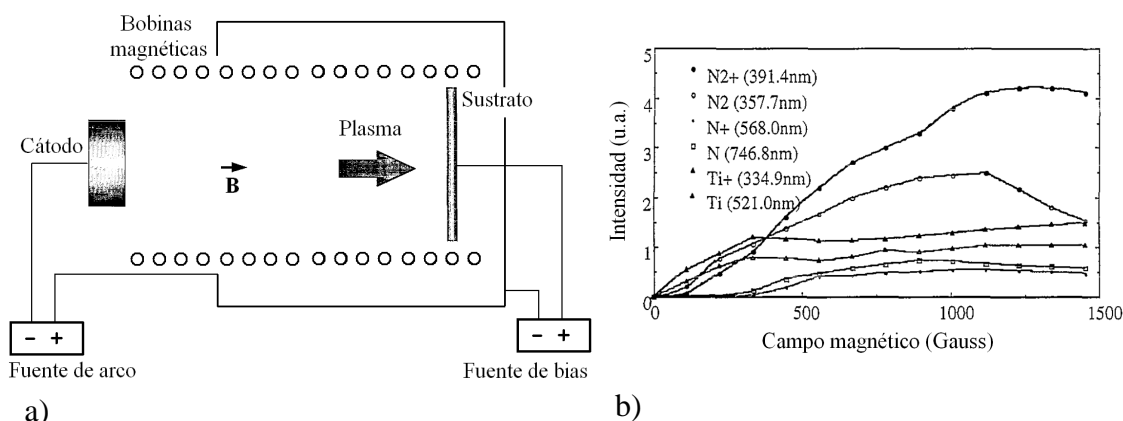


Figura 2.6. a) Esquema de un sistema de arco con bobinas magnéticas situadas a lo largo de la distancia entre el cátodo y el sustrato, b) Intensidad de los diferentes iones generados durante el depósito reactivo de TiN en función del campo magnético axial generado por unas bobinas.

Como en el caso de los imanes situados en la parte posterior del cátodo, también es posible incrementar la intensidad y energía de los iones con el campo magnético axial generado por las bobinas. En la Figura 2.6b se observa el aumento de intensidad de los diferentes iones de nitrógeno y titanio generados durante el depósito reactivo de capas finas de nitruro de titanio y usando diferentes valores de campo magnético generado con unas bobinas magnéticas a lo largo de la distancia entre el cátodo y el sustrato (Coll & Sanders, 1996).

### 2.2.2. Macropartículas y Filtros

Además del intenso flujo de plasma que se genera en los spots del cátodo hay también una componente de partículas del cátodo en forma de “microgotas” usualmente llamadas macropartículas, que son la mayor desventaja en el depósito por arco catódico (Glocker & Martin, 1995), (Swift, 1996), (Glocker & Martin, 1995), (Anders 1999), (Boxman & Zhitomirsky, 2006). Las macropartículas son indeseables en el depósito de capas finas debido a que restringen el rango de aplicaciones a dispositivos o herramientas en los que no es necesario un acabado superficial muy fino.

Las macropartículas son eyectadas desde el cátodo en estado fundido y en pequeños ángulos respecto al plano de la superficie ( $\approx 20^\circ$ ) y solidifican rápidamente en vuelo, adquiriendo diámetros de entre 0.1 y 100  $\mu\text{m}$ . En la Figura 2.7 se muestra una imagen de una macropartícula generada durante un proceso de arco catódico.

## 2. Depósito de Capas Finas por PVD

---

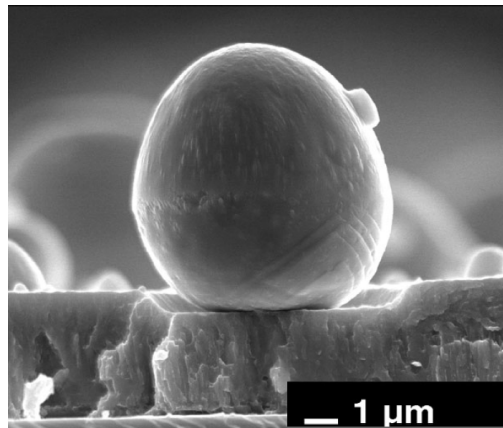


Figura 2.7. Macropartícula sobre una capa depositada por arco catódico (Anders, 2005).

La eliminación de las macropartículas que se depositan sobre las capas ha sido uno de los temas más estudiados en los sistemas de depósito por arco catódico a lo largo de muchos años (Boxman & Zhitomirsky, 2006). Se han propuesto diversos métodos para lograrlo (Falabella & Sanders, 1992), (Boxman et al., 1996), (Glocker & Martin, 1995), (Swift, 1996), (Anders & MacGill, 2000), (Anders, 2010). Entre ellos el uso de campos magnéticos para incrementar la velocidad de movimiento de los spots sobre la superficie del cátodo. El principio básico de este método es que si se reduce el tiempo medio de residencia de un spot sobre un punto determinado de la superficie del cátodo la emisión de macropartículas en el spot disminuye (Swift, 1996). Otra forma de reducir las macropartículas consiste simplemente en situar un obstáculo o escudo entre el cátodo y el sustrato, de forma que las macropartículas no tengan una trayectoria libre hasta las capas en crecimiento (Taki, Kitagawa, & Takai, 1997), (Takikawa, Kawakami, & Sakakibara, 1999), (Takikawa, Kimura, Miyano, & Sakakibara, 2000), Figura 2.8a. La desventaja de este método es que se reduce significativamente el ritmo de depósito. Uno de los métodos más usados para la remoción de macropartículas es el uso de filtros magnéticos. El principio de estos filtros se basa en la posibilidad de guiar el plasma a lo largo de líneas de campo magnético hacia el sustrato, mientras que las macropartículas, incluso si están cargadas, son demasiado masivas para ser desviadas por campos eléctricos o magnéticos. En la actualidad existen muchas formas y geometrías de filtros magnéticos. Los más simples combinan el uso de obstáculos que obstruyen el paso de las macropartículas con campos magnéticos que transportan el plasma alrededor del obstáculo (Bolt, Koch, Rodet, Karpov, & Menzel, 1999), (Takikawa, Nagayama, Miyano, & Sakakibara, 2003), (Takikawa et al., 2003), Figura 2.8b. Sin embargo, los

filtros más ampliamente estudiados son los filtros con forma de toroide, Figura 2.8c. Este tipo de filtro fue originalmente desarrollado por Aksenov et al. en los años 70 (Aksenov, Belous, Padalka, & Khoroshikh, 1978). En este diseño, el conducto toroidal dirige el plasma con el campo magnético creado por unas bobinas alrededor de un conducto. El diseño de este filtro ha sufrido muchas variaciones y modificaciones y se pueden encontrar en la literatura más de 20 ejemplos distintos de filtros magnéticos en forma de toro, de “S”, con doble curvatura, etc (Boxman et al., 1996), (Anders, 1997), (Brown, 1998), (Anders, 1999), (Anders & MacGill, 2000), (Gorokhovskiy, Bhattacharya, & Bhat, 2001), (Martin & Bendavid, 2001), (Takikawa & Tanoue, 2007), (Anders, 2010).

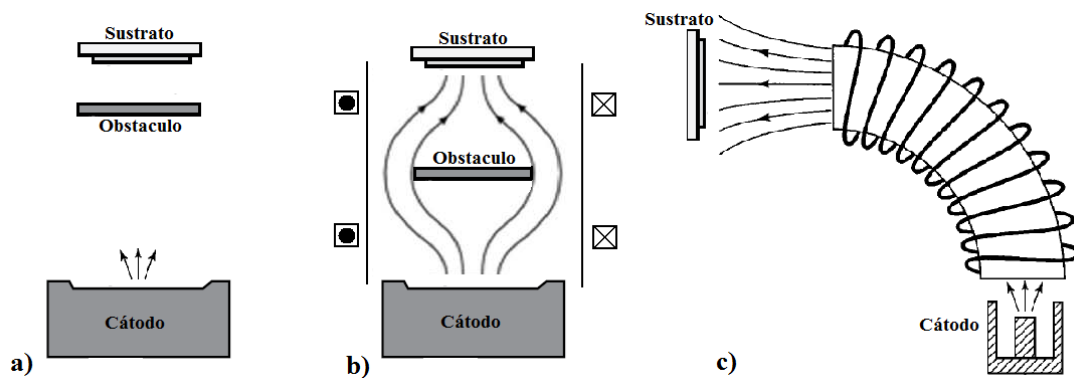


Figura 2.8. Esquemas de los tres tipos básicos de filtros usados para eliminar las macropartículas: a) obstáculo sin desviación magnética (shielded); b) obstáculo con desviación magnética; c) filtro magnético a 90°.

Incluso los filtros más complejos y sofisticados difícilmente alcanzan una efectividad del 100% para la eliminación total de las macropartículas, debido a que estas rebotan con las paredes de la cámara y algunas pueden alcanzar los sustratos. Otra forma en que las macropartículas suelen alcanzar los sustratos es debido al flujo del plasma, en el que la transferencia de momento de los iones puede transportar pequeñas macropartículas, de forma análoga a como el viento transporta partículas de polvo (Anders, 2010). El parámetro más importante entonces para evaluar la efectividad de un filtro no es solo que evite la incorporación de macropartículas, sino que no disminuya significativamente el flujo de plasma y ritmo de depósito.



## 2. Depósito de Capas Finas por PVD

---

### 2.3. Magnetron sputtering

Esta técnica se introduce brevemente debido a que el depósito de recubrimientos por magnetron sputtering se ha reportado ampliamente, e incluso se ha conseguido depositar en nuestro laboratorio con éxito capas de carburos y nitruros de cromo (Romero, 2009).

El proceso de depósito por sputtering se lleva a cabo por medio del impacto de partículas de alta energía sobre la superficie de un material o blanco. En este proceso se usa un plasma para generar iones y las partículas de alta energía encargadas del proceso de arrancar partículas del blanco. La base del proceso es que las especies, ya sean iones o neutras que bombardean el blanco deben tener suficiente energía para remover los átomos e iones de la superficie del blanco en estado de vapor. La remoción o eyección del material del blanco se rige por la transferencia de momento y ocurre cuando la energía cinética de las especies es lo suficientemente alta para superar la energía de enlace del material. Generalmente en un proceso de sputtering se usa argón como la fuente de iones. Cuando se hace sputtering sobre un blanco metálico en una atmósfera de argón se obtienen capas metálicas. Cuando se introducen gases reactivos como O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>, se pueden depositar compuestos como óxidos y nitruros metálicos. Este proceso se denomina sputtering reactivo.

El proceso de sputtering DC es el proceso más común para el depósito de capas finas, sin embargo, es necesario que el material del blanco sea eléctricamente conductor. Si el blanco no es lo suficientemente conductor se puede formar una carga positiva en la superficie del blanco y no es posible hacer sputtering. Para depositar materiales no conductores, es necesario usar el proceso de sputtering RF, que permite el uso de blancos aislantes. Una de las mejoras que se aplicaron al proceso de sputtering se conoce como magnetron sputtering. Este se basa en la ubicación de imanes en la parte posterior del blanco, lo cual genera un plasma más denso y a su vez mejora la eficiencia de sputtering (Ohring, 1992), (Mattox, 2010).

## Referencias

- Aksenov, I. I., Belous, V. ., Padalka, V. ., & Khoroshikh, V. . (1978). Apparatus to rid the plasma of a vacuum arc of macroparticles. *Instruments and Experimental Techniques*, 21(5), 1416–1418.

- Aksenov, I. I., Vasilev, V. V., Omarov, A. O., & Strel'nitskij, V. E. (2002). Magnetic field influence on the shape of eroding surface of graphite cathodes. *Problems of Atomic Science and Technology*, (5), 142–144.
- Anders, A. (1997). Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review. *Surface and Coatings Technology*, 93, 158–167.
- Anders, A. (1999). Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro- and nanoparticles: a review. *Surface and Coatings Technology*, 120-121, 319–330. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897299004600>
- Anders, A. (2005). Cathodic arc plasma deposition: From fractal spots to energetic condensation. *14th International scholl on vacuum, electron and ion technologies*. Sunny Beach, Bulgaria.
- Anders, A. (2010). Unfiltered and Filtered Cathodic Arc Deposition. doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00010-7
- Anders, A., & MacGill, R. A. (2000). Twist filter for the removal of macroparticles from cathodic arc plasmas. *Surface and Coatings Technology*, 133-134(1), 96–100. doi:10.1016/S0257-8972(00)00881-1
- Bolt, H., Koch, F., Rodet, J. ., Karpov, D., & Menzel, S. (1999). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by filtered vacuum arc — characterization of high temperature properties. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 956–962. doi:10.1016/S0257-8972(99)00180-2
- Boxman, R. . (2007). *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*. (R. . Boxman, P. Martin, & D. Sanders, Eds.) (p. 710). Tel Aviv, Israel: Noyes publications.
- Boxman, R. ., & Zhitomirsky, V. . (2006). Vacuum arc deposition devices. *Review of Scientific Instruments*, 77(2), 021101. doi:10.1063/1.2169539
- Boxman, R. ., Zhitomirsky, V. ., Alterkop, B., Gidalevich, E., Beilis, I., Keidar, M., & Goldsmith, S. (1996). Recent progress in filtered vacuum arc deposition. *Surface and Coatings Technology*, 86-87, 243–253. doi:10.1016/S0257-8972(96)03023-X
- Brown, I. . (1998). Cathodic Arc Deposition of Films. *Annual Review of Materials Science*, 28(1), 243–269. doi:10.1146/annurev.matsci.28.1.243
- Brown, I. ., & Galvin, J. . (1989). Measurements of vacuum arc ion charge-state distributions. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 17(5), 679–682. doi:10.1109/27.41181
- Bunshah, R. (2001). *Handbook of Hard Coatings: Deposition Technologies , Properties and Applications* (p. 560). Norwich, NY: William Andrew.

## 2. Depósito de Capas Finas por PVD

---

- Cohen, Y., Boxman, R. ., & Goldsmith, S. (1989). Angular distribution of ion current emerging from an aperture anode in a vacuum arc. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 17(5), 713–716. doi:10.1109/27.41187
- Coll, B. F., & Sanders, D. M. (1996). Design of vacuum arc-based sources. *Surface and Coatings Technology*, 81(1), 42–51. doi:10.1016/0257-8972(95)02654-1
- Falabella, S., & Sanders, D. (1992). Comparison of two filtered cathodic arc sources. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 10(2), 394. doi:10.1116/1.578062
- Glocker, D., & Martin, P. (1995). Handbook of thin film process technology. In R. L. Boxman, P. J. Martin, & D. Sanders (Eds.), *Handbook of thin film process technology* (p. 1050). Institute of Physics Publishing. Retrieved from <http://www.annualreviews.org/doi/full/10.1146/annurev.matsci.28.1.243>
- Gorokhovskiy, V. I., Bhattacharya, R., & Bhat, D. G. (2001). Characterization of large area filtered arc deposition technology: part I — plasma processing parameters. *Surface and Coatings Technology*, 140(2), 82–92. doi:10.1016/S0257-8972(01)01022-2
- Martin, P. ., & Bendavid, A. (2001). Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition. *Thin Solid Films*, 394(1-2), 1–14. doi:10.1016/S0040-6090(01)01169-5
- Mattox, D. . (2003). *The Foundations of Vacuum Coating Technology*. Coating (1th ed., p. 156). Albuquerque, NM: Noyes publications.
- Mattox, D. . (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* (Second., p. 771). Burlington, MA: William Andrew.
- Ohring, M. (1992). *The Materials Science of Thin Films* (1st ed., p. 742). San Diego, CA: Academic Press.
- Romero, J. (2009). *Cr-based Nanometric Multilayered Coatings for Protective Applications by r.f. Magnetron Sputtering*. University of Barcelona.
- Sanders, D., & Anders, A. (2000). Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium. *Surface and Coatings Technology*, 133-134(1), 78–90. doi:10.1016/S0257-8972(00)00879-3
- Schneider, J., Rohde, S. ., Sproul, W. ., & Matthews, A. (2000). Recent developments in plasma assisted physical vapour deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(18), 173–186.
- Swift, P. . (1996). Macroparticles in films deposited by steered cathodic arc. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29, 2025–2031.

- Taki, Y., Kitagawa, T., & Takai, O. (1997). Preparation of diamond-like carbon thin films by shielded arc ion plating. *Journal of materials science letters*, *16*, 553–556.
- Takikawa, H., Kawakami, N., & Sakakibara, T. (1999). Synthesis of a-axis-oriented AlN film by a shielded reactive vacuum arc deposition method. *Surface and Coatings Technology*, *120-121*, 383–387. doi:10.1016/S0257-8972(99)00389-8
- Takikawa, H., Kimura, K., Miyano, R., & Sakakibara, T. (2000). ZnO film formation using a steered and shielded reactive vacuum arc deposition. *Thin Solid Films*, *377-378(1-2)*, 74–80. doi:10.1016/S0040-6090(00)01387-0
- Takikawa, H., Nagayama, M., Miyano, R., & Sakakibara, T. (2003). Enhancement of shielded cathodic arc deposition. *Surface and Coatings Technology*, *169-170*, 49–52. doi:10.1016/S0257-8972(03)00079-3
- Takikawa, H., & Tanoue, H. (2007). Review of Cathodic Arc Deposition for Preparing Droplet-Free Thin Films. *IEEE Transactions on Plasma Science*, *35(4)*, 992–999. doi:10.1109/TPS.2007.897907
- Zhitomirsky, V. ., Alterkop, B., Kinrot, U., Boxman, R. ., & Goldsmith, S. (1996). Role of the magnetic field in the cathode region during vacuum arc operation. *XVIIth International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum* (pp. 876–880). Berkeley: IEEE.

## **2. Depósito de Capas Finas por PVD**

---

## 3. Montaje Experimental

*En este capítulo se presenta una descripción detallada del sistema experimental que se uso para depositar las capas de CrC presentando además los parámetros tecnológicos. La técnica de depósito que se empleó en esta tesis es el depósito por arco catódico filtrado. La descripción de la configuración del sistema de depósito se realizó teniendo en cuenta por separado el sistema de vacío y el sistema de depósito que comprende el cátodo y el filtro magnético.*

### 3.1 Sistema de Vacío

El sistema de vacío consiste básicamente de la cámara de depósito, las bombas de vacío y el sistema de gases, como se aprecia en la Figura 3.1. La cámara de depósito es una cámara cilíndrica de acero inoxidable de 50 cm de diámetro que hace de ánodo con un cátodo de cromo de 6 cm de diámetro. La base y la tapa de la cámara también son de acero inoxidable y presentan varios orificios que permiten conectar diferentes dispositivos, entre ellos la entrada de gases, medidores de vacío y pasa-muros para las conexiones eléctricas. La conexión principal con el sistema de vacío se controla por medio de una válvula mecánica (high vacuum valve) que comunica la cámara y las bombas de vacío.

El sistema de vacío se compone de una bomba mecánica y una difusora, la primera es la encargada de generar el vacío primario o de funcionar como bomba auxiliar para la difusora, mientras que la bomba difusora se encarga de obtener el alto vacío ( $\sim 10^{-6}$  mbar). Para generar el vacío primario, se abre la válvula “roughing” mientras las demás válvulas permanecen cerradas. Para el alto vacío, se cierra la válvula “roughing”, se abre la válvula “backing” y posteriormente la válvula “high vacuum”.

### 3. Montaje Experimental

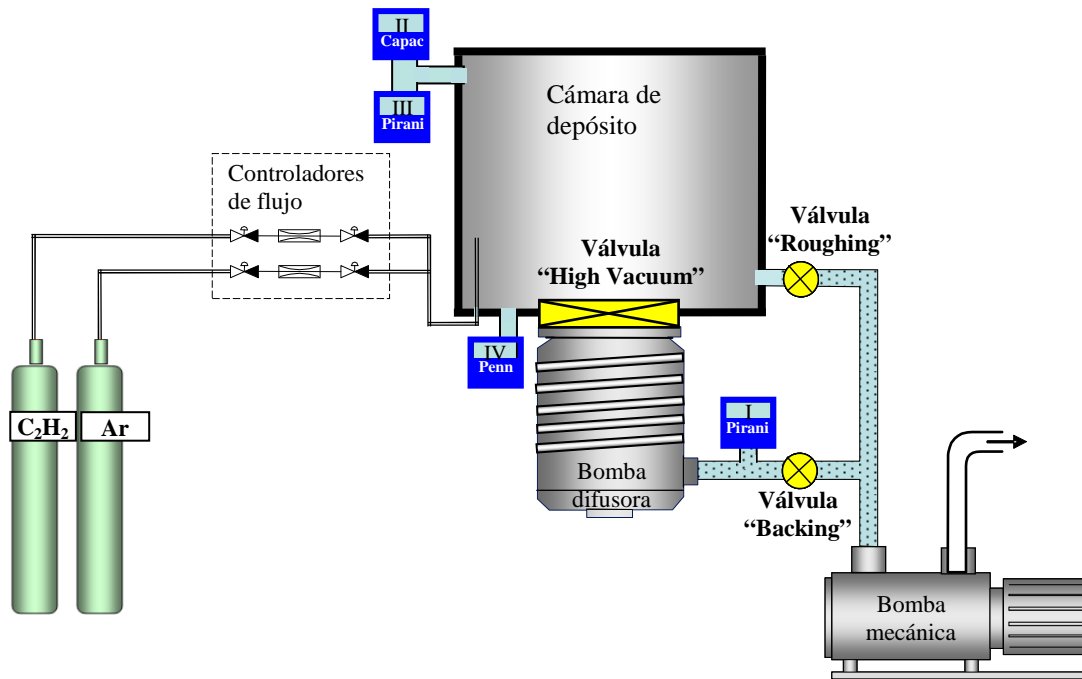


Figura 3.1. Esquema del sistema de vacío que se usó para depositar las capas.

El sistema de vacío cuenta con varios medidores de presión que permiten controlar la presión durante cada uno de los periodos del proceso. Específicamente, el sistema cuenta con cuatro medidores de presión ubicados en diferentes posiciones en el sistema de vacío:

- Un medidor Pirani (I) para controlar el vacío primario en la base de la bomba difusora, ( $10^1 - 10^{-2}$  mbar).
- Un medidor Capacitivo (II) y otro Pirani (III) para controlar la presión del gas de trabajo durante el proceso de depósito, ( $10^1 - 10^{-4}$  mbar) para el Capacitivo, y ( $10^3 - 10^{-4}$  mbar) para el Pirani, y
- Un medidor Penning (IV) para controlar el nivel de alto vacío que se obtiene previo al proceso de depósito ( $10^{-3} - 10^{-7}$  mbar).

El sistema de entrada de gases permite el flujo de dos gases diferentes hacia la cámara de depósito por medio de dos controladores de flujo másico. Usualmente se trabaja con Ar, para los procesos de plasma de limpieza y para ayudar a mantener el plasma del arco, y con C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, para formar las capas de carburos. Los dos controladores de flujo másico son independientes y se regulan por medio de un control manual que permite

incrementar gradualmente el flujo, necesario para el depósito de capas en forma de gradiente, como en nuestro caso.

## 3.2 Sistema de Depósito

El sistema de depósito de evaporación por arco catódico filtrado se enseña en la Figura 3.2. En el sistema se distinguen principalmente cinco partes: I. el portasustratos, II. el calefactor, III. el obturador, IV. el cátodo, y V. el filtro lineal magnético.

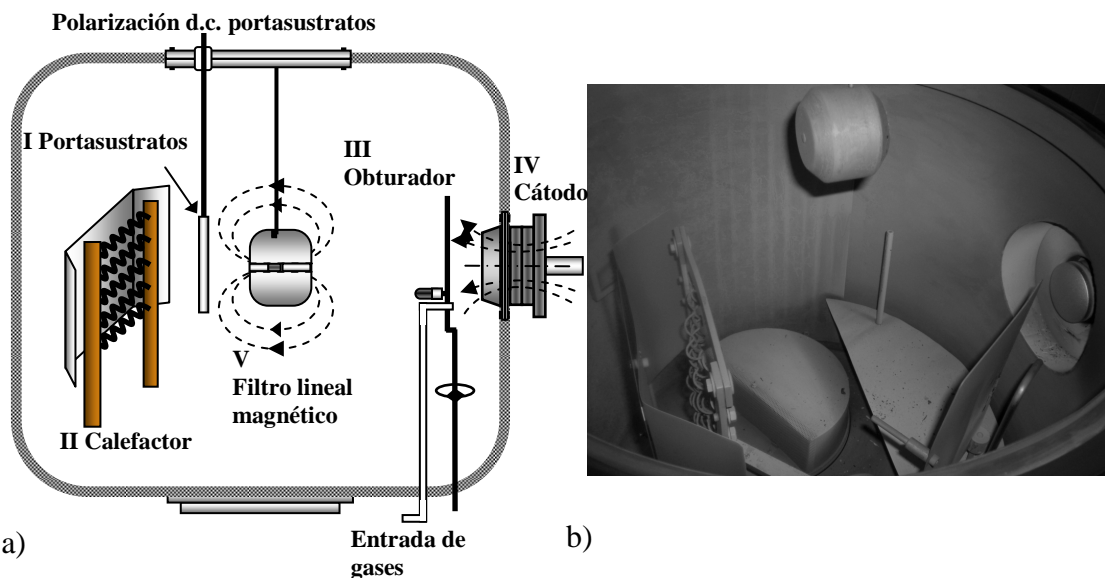


Figura 3.2 Sistema de depósito por arco catódico a) esquema, b) fotografía del interior de la cámara (en la fotografía el filtro magnético está ligeramente desplazado hacia arriba de su posición final).

A continuación se describe cada una de las partes del sistema de depósito de evaporación por arco catódico filtrado

- I. El portasustratos es un disco de aluminio de 10 cm de diámetro que está eléctricamente aislado y que permite una polarización d.c. por medio de una fuente de voltaje Advanced Energy MDX 500W. La separación entre el portasustratos y el cátodo es de 31.5 cm.
- II. El calefactor consiste de un juego de resistencias de nicrom y un reflector de acero diseñado para concentrar la radiación hacia el portasustratos.
- III. El obturador, que se controla externamente y que adicionalmente contiene una punta de grafito que actúa como generador del arco cuando se pone en contacto con el cátodo.



### 3. Montaje Experimental

---

- IV. El cátodo de cromo de 6 cm de diámetro, que está refrigerado por un circuito de agua, aislado eléctricamente de la cámara de depósito y conectado a una fuente de corriente continua, típica para procesos de soldadura por arco con una corriente máxima de 145 A.
- V. El filtro magnético hecho de aluminio y de 6 cm de diámetro que se sitúa a una distancia de 21.5 cm del cátodo y de 4.0 cm del portasustratos.

#### 3.2.1 Configuración Magnética en el Cátodo

En la parte posterior del cátodo se pueden posicionar varios imanes permanentes con forma de disco hueco que crean un campo magnético con una configuración de líneas de campo como se observa en la Figura 3.2a. El campo magnético creado por estos imanes tienen el fin de lograr una mejor distribución de los spots sobre el cátodo y guiar el plasma a lo largo de las líneas de campo (Falabella & Sanders, 1992), (Glocker & Martin, 1995), (Zhitomirsky, Alterkop, Kinrot, Boxman, & Goldsmith, 1996), (Aksenov, Vasilev, Omarov, & Strel'nitskij, 2002), (Boxman, 2007). Como se mencionó en la sección 2.2.1. la influencia de los imanes es muy importante puesto que en la ausencia de campos magnéticos, los spots quedarían fijos sobre un punto de la superficie del cátodo erosionando una zona determinada y el plasma se expandiría por igual en todas las direcciones reduciendo el flujo de iones hacia los sustratos. En la Figura 3.3 se observa el efecto de la presencia de campos magnéticos en la movilidad de los spots sobre la superficie de un cátodo de cromo. La Figura 3.3a corresponde al cátodo sin ningún imán externo, en el cual los spots se concentran sobre uno de los extremos del cátodo, mientras que la Figura 3.3b corresponde al cátodo con nuestro diseño de 3 imanes situados en la parte posterior del cátodo. En el último caso se puede observar que nuestro diseño ofrece una mejor distribución de los spots alrededor del cátodo generando una erosión más homogénea.

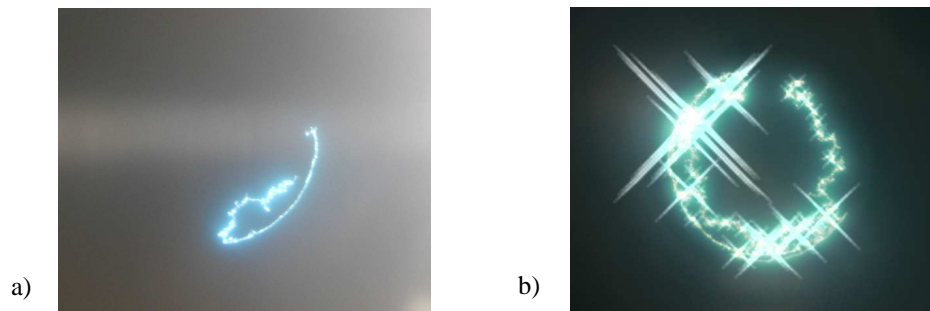


Figura 3.3. Efecto de campos magnéticos externos en el cátodo. a) Distribución de los spots sobre el cátodo de cromo sin ningún imán externo y b) con tres imanes situados en la parte posterior.

La configuración de las líneas de campo se observa en la Figura 3.4 (Figura 3.4a teórica y Figura 3.4b visualizada con ayuda de limadura de hierro y posicionando tres imanes en la parte posterior del cátodo).

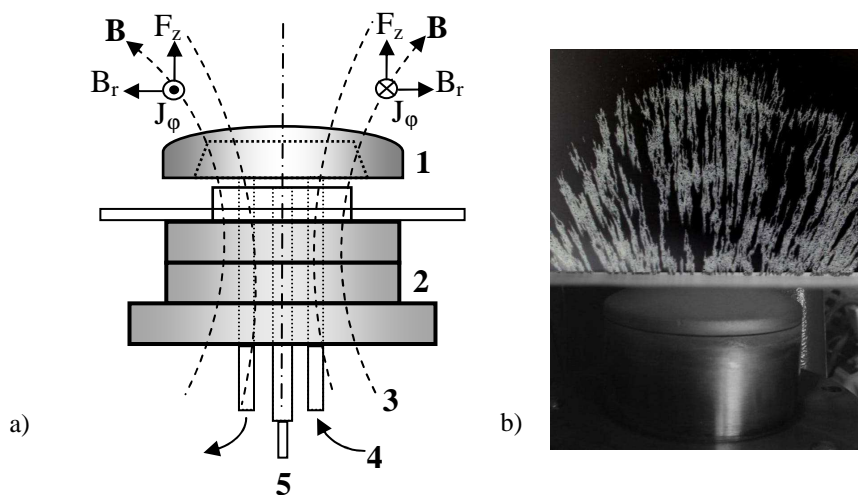


Figura 3.4. a) Diagrama esquemático del cátodo y los imanes. 1. Cátodo de Cr, 2. Imanes, 3. Líneas de campo magnético, 4. Circuito de refrigeración por agua, 5. Conexión a la fuente de corriente. b) Visualización de la configuración del campo magnético con limadura de hierro.

En la Figura 3.5 se muestra la distribución de los valores del campo magnético posicionando tres imanes en el cátodo en función de la distancia al centro de los imanes ( $X = 0$  cm) y de la distancia radial. La superficie del cátodo está a  $X = 8$  cm del centro de los imanes.

### 3. Montaje Experimental

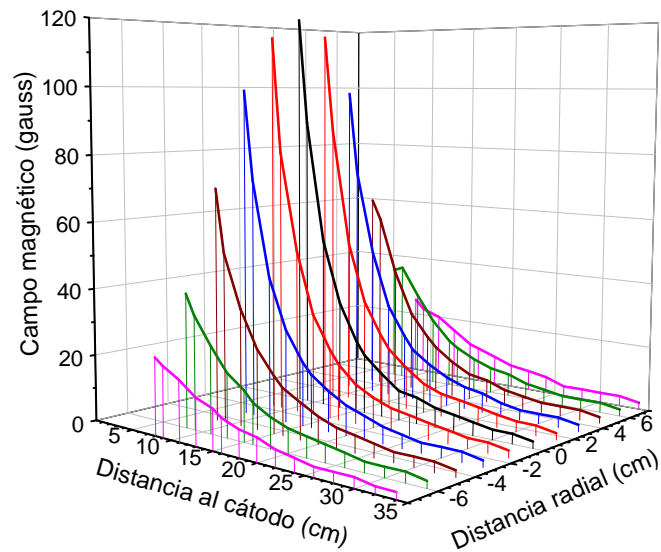


Figura 3.5. Valores del campo magnético de los imanes del cátodo (Desde la superficie del cátodo y usando tres imanes).

#### 3.2.2 Filtro Lineal Magnético

Como se mencionó previamente en el Capítulo 2 la principal desventaja del proceso de depósito por arco catódico es la emisión de macropartículas desde el cátodo (Glocker & Martin, 1995), (Swift, 1996), (Glocker & Martin, 1995), (Anders 1999), (Boxman & Zhitomirsky, 2006). En la presente tesis se diseñó un filtro lineal magnético (Yate, Martínez De Olcoz, Esteve, & Lousa, 2010), combinando las ideas de los filtros lineales que se usan para bloquear el paso de las macropartículas y de campos magnéticos que se usan para guiar el plasma hacia los sustratos y así incrementar el flujo del plasma y el ritmo de depósito. Esto se hizo ubicando un imán permanente de aleación de Nd en el interior de un cilindro de aluminio que hace de escudo. Un esquema con las dimensiones del filtro se muestra en la Figura 3.6.

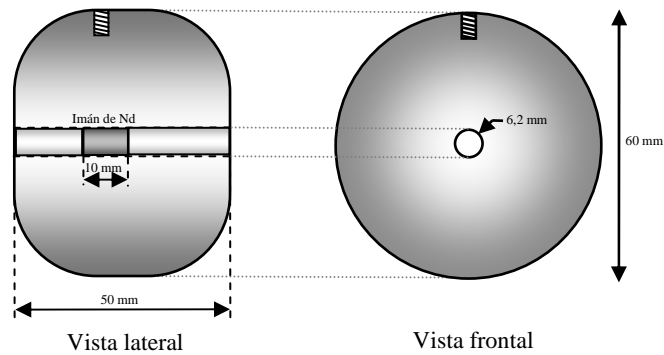


Figura 3.6. Esquema del diseño del filtro lineal magnético con el imán de aleación de Nd en el interior.

El imán en el centro del filtro se ubicó con el propósito de que las líneas de campo magnético creadas por este fueran en sentido opuesto a las líneas de campo creadas por los imanes detrás del cátodo, de tal forma que la superposición de los campos de los imanes del filtro y cátodo dieran lugar a una configuración espacial del campo magnético que converja hacia la posición del sustrato.

En la Figura 3.7 se observan diferentes simulaciones con posibles configuraciones magnéticas y diferentes valores de campos magnéticos:

Las configuraciones denominadas “High-Zero” y “Low-Zero” corresponden a valores altos de campo magnéticos en el cátodo (con el uso de tres imanes en la parte posterior del cátodo) y bajos (con el uso de 1 imán en la parte posterior del cátodo) y sin el uso del filtro magnético. Como se observa, el uso de tres imanes en la parte posterior del cátodo incrementa los valores de campo magnético aunque no aumenta la densidad de líneas de campo.

Las configuraciones denominadas “High-High” y “High-Low” corresponden a valores altos de campo magnético en el cátodo (usando tres imanes) y a valores altos y bajos de campo magnético en el filtro. Los valores altos de campo magnético en el filtro se obtuvieron con un imán nuevo y los bajos se obtuvieron con un imán degradado. La configuración “High-High” crea una gran densidad de líneas de campo alrededor del filtro, mientras que la configuración “High-Low” conduce más efectivamente las líneas de campo en dirección a los sustratos.

### 3. Montaje Experimental

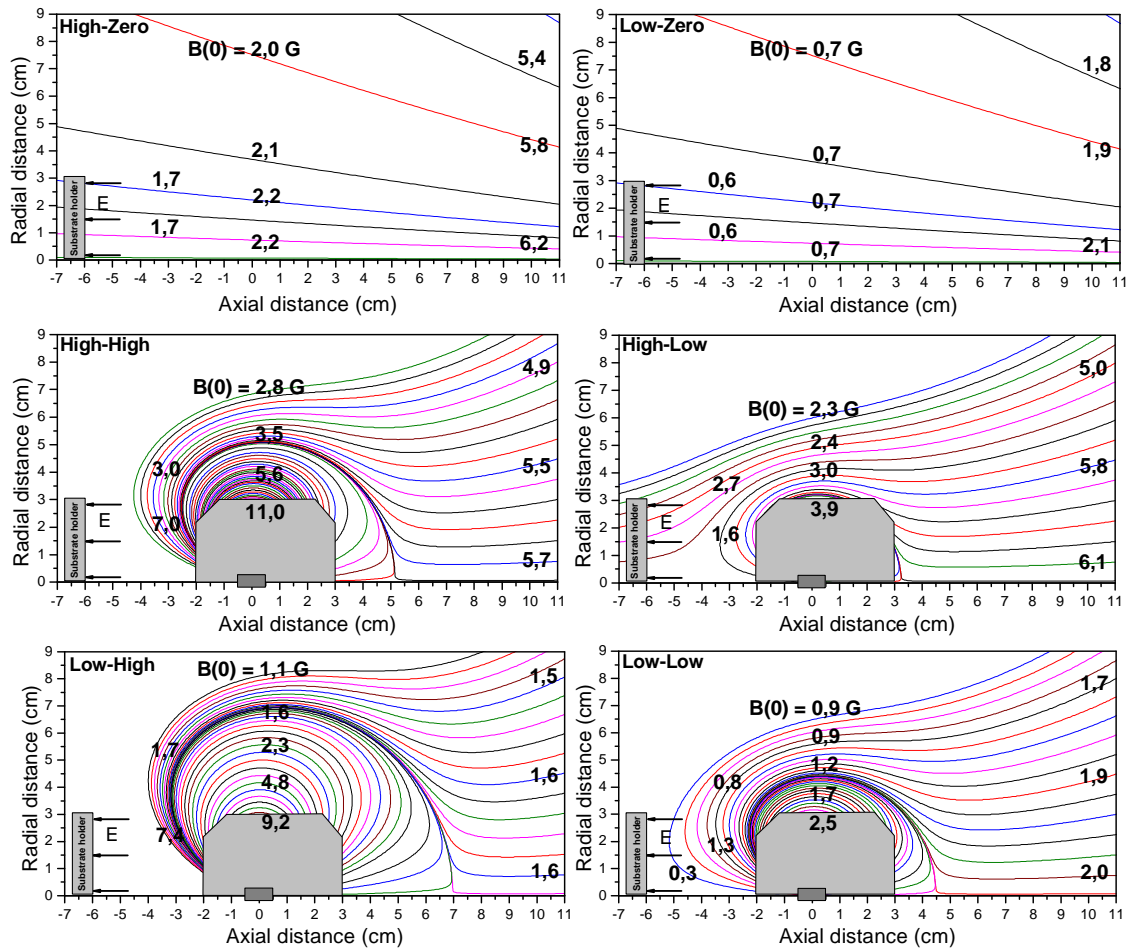


Figura 3.7. Esquemas con diferentes configuraciones magnéticas de los imanes en el cátodo y el filtro magnético.

Por último, las configuraciones denominadas “Low-High” corresponden a valores bajos de campo magnético en el cátodo (usando un solo imán) y a valores altos de campo magnético en el filtro, y “Low-Low” a valores bajos de campo magnético tanto en el cátodo como en el filtro. La configuración “Low-High” crea una relativa gran densidad de líneas de campo que se abren en mayor amplitud alrededor del filtro que las demás configuraciones, mientras que la configuración “Low-Low” también genera una gran densidad de líneas de campo alrededor del filtro y además genera líneas de campo en las cercanías de los sustratos.

Como se observa en la Figura 3.7, cuando se usa el filtro magnético no solo se impide el flujo de macropartículas hacia los sustratos, sino que también se incrementa en diferentes grados la densidad de las líneas de campo en las proximidades de los sustratos generando un efecto de confinamiento del plasma que no sucede sin el filtro magnético.

### 3.3 Proceso de depósito

El procedimiento de depósito estándar para la obtención de los recubrimientos está dividido en varias etapas:

- La primera parte en el proceso consiste en la limpieza de los sustratos. Se usaron diferentes tipos de sustratos, silicio, vidrio Corning y acero. La limpieza de los sustratos de silicio y vidrio se realizó con baños en agua desionizada y etanol en ebullición combinados con ultrasonidos y posteriormente se secaron con nitrógeno. Los sustratos de acero, se limpiaron en baños de acetona y etanol en ebullición combinado con ultrasonidos, terminando en un baño con agua desionizada y un secado con nitrógeno. Las muestras sobre sustratos de silicio se usaron para la caracterización química, estructural y de dureza, mientras que los sustratos de vidrio se emplearon para la medición de los perfiles de espesor. Por su parte, los sustratos de acero fueron utilizados para los análisis tribológicos.

La disposición en la que se ubicaron las muestras en el portasustratos para el depósito de los recubrimientos se muestra en la Figura 3.8.

- Después de insertar las muestras en la cámara depósito, se inició el proceso de evacuación de la cámara para generar las condiciones de vacío para el depósito. Para el primer grupo de muestras (series 1 a 3), la presión base que se alcanzó en la cámara fue de alrededor de  $8 \cdot 10^{-6}$  mbar. En este primer grupo de muestras no se realizó ningún proceso de degasado a la cámara de vacío. En el segundo grupo de muestras (series 4 a 6), se efectuó un proceso de degasado de varias horas para favorecer el proceso de desorción de las moléculas de agua y aire de las paredes de la cámara de vacío. Después del proceso de degasado se lograron alcanzar presiones base del orden de  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar.

### 3. Montaje Experimental

---

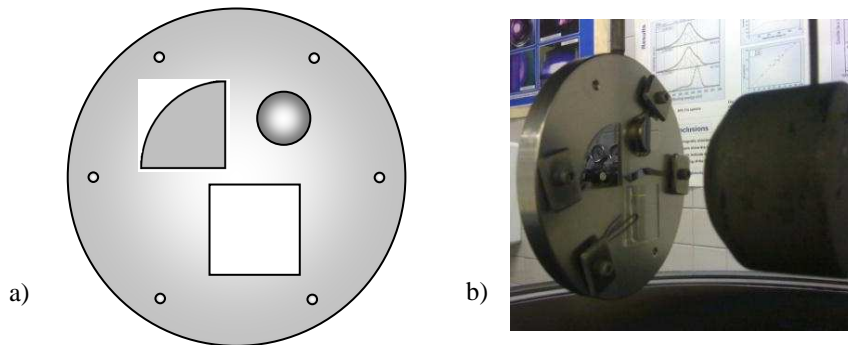


Figura 3.8. a) Esquema de la configuración típica de las muestras en el portasustratos para el depósito de las capas y b) fotografía del portasustratos y el filtro magnético antes de un depósito.

- Después de alcanzar las condiciones de vacío, se introdujo argón en la cámara hasta una presión de una presión de  $2.2 \cdot 10^{-1}$  mbar para realizar un proceso de plasma de limpieza sobre los sustratos.

Para esto se generó un plasma polarizando el portasustratos a un voltaje de -450 V durante 10-15 min, Figura 3.9a. Este proceso ayuda a remover óxidos e impurezas de la superficie de los sustratos por medio del bombardeo iónico y además activa la superficie con lo que se consigue mejorar la adhesión de las capas a los sustratos.

- Al terminar el plasma de limpieza el argón se evacua y se alcanza de nuevo la presión base. Posteriormente, se introduce argón hasta una presión de  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar para el depósito de una capa de adhesión de Cr.

- Seguido a esto, se enciende el plasma de arco con un obturador en el cátodo de tal forma que la superficie del cátodo también se limpie de impurezas y hasta que la presión y el arco se estabilicen.

La corriente de arco que se uso en todos los experimentos fue de 65 A. En la Figura 3.9b se aprecia una fotografía del arco estabilizado sobre la superficie del cátodo en nuestro sistema. Después de lograr establecer la presión durante varios minutos, se polariza el portasustratos a -500 V y se abre el obturador para depositar la capa de adhesión de cromo.

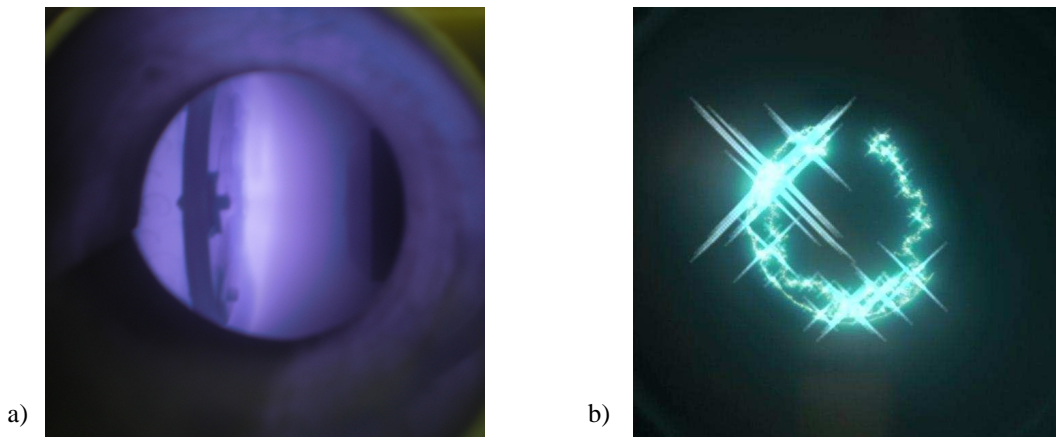


Figura 3.9. a) Fotografía del portasustratos durante un proceso de plasma de limpieza con Ar y b) fotografía del cátodo y el arco moviéndose sobre su superficie durante un proceso de depósito.

- En las muestras en las que se realizó el proceso de degasado, la capa de cromo se depósito en caliente, siguiendo los mismos pasos descritos anteriormente, pero con una temperatura en los sustratos de alrededor de 200 °C que se estabilizó durante varias horas antes del plasma de limpieza y el depósito de la capa de cromo. Después del depósito de la capa de cromo, se apagó la calefacción de los sustratos.
- Al finalizar la capa de cromo, sin cortar el paso de Ar, se ajusta el voltaje de polarización deseado (entre 50 y 450 V), se introduce gradualmente acetileno,  $C_2H_2$ , y se inicia el depósito de un gradiente de composición de carbono. El acetileno se introduce hasta la presión de depósito deseada y el proceso de depósito de la capa empieza. El depósito puede durar en total entre 30 y 45 min dependiendo de las condiciones del proceso.

En la Figura 3.10 se aprecia la evolución de la presión en las etapas típicas durante un proceso de depósito de una capa de CrC, y la imagen insertada corresponde al diseño esperado de las muestras; una capa de adhesión de cromo, seguida de un gradiente de carbono y finalmente la capa de CrC.

- El proceso termina cortando la corriente del cátodo y cerrando el paso de gases a la cámara. Finalmente se enfría la cámara hasta la temperatura ambiente para poder presurizar y retirar las muestras.



### 3. Montaje Experimental

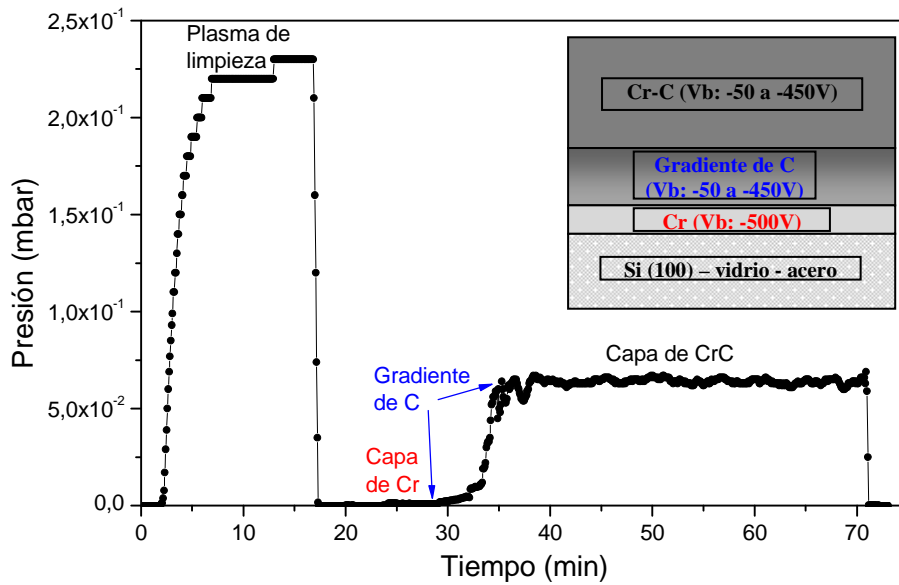


Figura 3.10. Evolución de la presión en las etapas típicas durante un proceso de depósito de una capa de CrC. La imagen insertada corresponde al diseño esperado en la estructura de las muestras.

Los parámetros de depósito se variaron en seis series diferentes. Estas series difieren principalmente en la presión y relación de  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  y el voltaje de polarización negativo aplicado a los sustratos.

Adicionalmente, en las primeras dos series, cuando el cátodo de cromo estaba nuevo y tenía una superficie plana fue necesario remover dos de los tres imanes ubicados en la parte posterior del cátodo con el fin de garantizar la estabilidad del arco formado sobre su superficie.

La configuración magnética para las dos primeras series se denomina entonces LH (Low-High), bajo campo magnético en el cátodo y alto campo magnético en el filtro debido a que este estaba nuevo. El uso prolongado del cátodo después de las dos primeras series erosionó el cátodo, pasando de tener una superficie plana a una superficie esférica. Este efecto se describió en el Capítulo 2, en el que se mostró como los campos magnéticos influyen el movimiento del arco sobre la superficie del cátodo y así mismo generan una erosión uniforme sobre este. De esta forma fue posible instalar los tres imanes en la parte posterior del cátodo para todas las series restantes. Las series 3 y 4 corresponden entonces a una configuración magnética HH (High-High) que corresponde a tres imanes en el cátodo y al imán del filtro en un estado casi nuevo. Finalmente, en las series 5 y 6 se detectó una disminución en la intensidad de campo magnético en el filtro debido al calentamiento al que este estaba sometido por el intenso

plasma proveniente del cátodo. Esta última configuración se denomina HL (High-Low), tres imanes en el cátodo y el imán del filtro en un estado deteriorado.

En las primeras cuatro series no hubo calentamiento intencional de los sustratos. Se detectó que el intenso plasma proveniente del cátodo calentaba los sustratos hasta temperaturas cercanas a los 100°C. En las últimas dos series, con el fin de mejorar la adhesión de las muestras, la capa de cromo se depositó a 200°C. El posterior gradiente de carbono y la capa de CrC se depositaron con la calefacción apagada.

La Tabla 3.1. muestra los parámetros de depósito usados para el depósito de las capas de CrC de todas las series.

### 3. Montaje Experimental

Tabla 3.1. Parámetros de depósito usados para el depósito de las capas de CrC en todas las series.

Serie	Muestra	Configuración Magnética	Presión de depósito ( $10^{-2}$ mbar)	Relación Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm/sccm)	Temperatura (°C)	Voltaje bias negativo (V)	Potencia bias (W)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Ritmo de depósito (μm/h)
1	CrC07	LH	6	3/100 (0.03)	< 100	50	0,53	0,21	2,40
	CrC05		6	3/100 (0.03)	< 100	150	1,59	0,21	2,10
	CrC09		6	3/100 (0.03)	< 100	250	2,65	0,21	1,74
	CrC03		6	3/100 (0.03)	< 100	350	3,71	0,21	1,40
	CrC08		6	3/100 (0.03)	< 100	450	4,77	0,21	1,20
2	CrC13	LH	0,6	3/7 (0.43)	< 100	50	2,85	1,12	0,42
	CrC16		0,6	3/7 (0.43)	< 100	150	8,55	1,12	0,33
	CrC15		0,6	3/7 (0.43)	< 100	250	14,25	1,12	0,33
	CrC17		0,6	3/7 (0.43)	< 100	350	19,95	1,12	0,27
	CrC14		0,6	3/7 (0.43)	< 100	450	25,65	1,12	0,22
3	CrC30	HH	6	20/100 (0.2)	< 100	50	1,18	0,30	1,80
	CrC45		6	20/100 (0.2)	< 100	150	3,54	0,30	1,50
	CrC32		6	20/100 (0.2)	< 100	250	5,90	0,30	1,36
	CrC44		6	20/100 (0.2)	< 100	350	8,26	0,30	1,12
	CrC31		6	20/100 (0.2)	< 100	450	10,62	0,30	1,10
4	CrC41	HH	0,6	3/7 (0.43)	100	50	7,30	1,87	0,72
	CrC40		0,6	3/7 (0.43)	100	250	36,50	1,87	0,41
	CrC43		0,6	3/7 (0.43)	100	450	65,70	1,87	0,28
5	CrC48	HL	3	22/37 (0.6)	200	50	4,57	1,17	1,03
	CrC58		3	22/37 (0.6)	200	100	9,14	1,17	0,93
	CrC52		3	22/37 (0.6)	200	150	13,71	1,17	0,85
	CrC50		3	22/37 (0.6)	200	250	22,85	1,17	0,73
	CrC53		3	22/37 (0.6)	200	350	31,99	1,17	0,73
	CrC51		3	22/37 (0.6)	200	450	41,13	1,17	0,69
6	CrC54	HL	6	25/36 (0.7)	200	50	1,84	0,47	0,74
	CrC56		6	25/36 (0.7)	200	250	9,18	0,47	0,58
	CrC66		6	25/36 (0.7)	200	300	11,01	0,47	0,54
	CrC59		6	25/36 (0.7)	200	350	12,85	0,47	0,51
	CrC57		6	25/36 (0.7)	200	450	16,52	0,47	0,51
	CrC65		6	25/36 (0.7)	200	550	20,19	0,47	0,51

## Referencias

- Aksenov, I. I., Vasilev, V. V., Omarov, A. O., & Strel'nitskij, V. E. (2002). Magnetic field influence on the shape of eroding surface of graphite cathodes. *Problems of Atomic Science and Technology*, (5), 142–144.
- Anders, A. (1999). Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro- and nanoparticles □: a review. *Surface and Coatings Technology*, 120-121, 319–330. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897299004600>
- Boxman, R. . (2007). *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*. (R. . Boxman, P. Martin, & D. Sanders, Eds.) (p. 710). Tel Aviv, Israel: Noyes publications.
- Boxman, R. ., & Zhitomirsky, V. . (2006). Vacuum arc deposition devices. *Review of Scientific Instruments*, 77(2), 021101. doi:10.1063/1.2169539
- Falabella, S., & Sanders, D. (1992). Comparison of two filtered cathodic arc sources. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 10(2), 394. doi:10.1116/1.578062
- Glocker, D., & Martin, P. (1995). Handbook of thin film process technology. In R. L. Boxman, P. J. Martin, & D. Sanders (Eds.), *Handbook of thin film process technology* (p. 1050). Institute of Physics Publishing. Retrieved from <http://www.annualreviews.org/doi/full/10.1146/annurev.matsci.28.1.243>
- Swift, P. . (1996). Macroparticles in films deposited by steered cathodic arc. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29, 2025–2031.
- Yate, L., Martínez De Olcoz, L., Esteve, J., & Lousa, A. (2010). Diseño y caracterización de un filtro lineal para la reducción de macropartículas en capas finas depositadas por arco catódico. *XI Congreso Nacional de Materiales*. Zaragoza, Spain.
- Zhitomirsky, V. ., Alterkop, B., Kinrot, U., Boxman, R. ., & Goldsmith, S. (1996). Role of the magnetic field in the cathode region during vacuum arc operation. *XVIIth International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum* (pp. 876–880). Berkeley: IEEE.

### 3. Montaje Experimental

---

### 4. Técnicas de Caracterización

*En este capítulo se describen brevemente las principales técnicas analíticas que se usaron en la caracterización de las capas de carburo de cromo, empezando por las técnicas para determinar la calidad superficial de las muestras, seguido de la composición y el tipo de enlaces, la microestructura y las propiedades mecánicas y tribológicas.*

#### 4.1. Caracterización Superficial

##### 4.1.1. Microscopia confocal

La microscopia confocal, o microscopia confocal de barrido laser, al igual que la microscopia de fuerza atómica, permite estudiar la topografía superficial. La resolución que se puede lograr en esta técnica está en el límite de resolución teórico que se puede obtener con un haz de luz.

En un microscopio óptico estándar, las limitaciones en la calidad de imágenes que se pueden obtener radican en al menos dos problemas fundamentales, la dispersión de la luz y la luz que es detectada de zonas por debajo y sobre el plano focal. Cuando esto ocurre las imágenes pueden resultar borrosas y confusas. En un microscopio confocal estos problemas son drásticamente reducidos. El principio de funcionamiento básico de un microscopio confocal se basa en la presencia de dos pequeñas aperturas u orificios en la trayectoria del haz de luz, Figura 4.1. El orificio de iluminación produce un punto de iluminación muy intenso y agudo. Por su parte, el orificio del detector solo permite la entrada del haz de luz del punto que se ilumina, filtrando los haces de luz provenientes de puntos fuera del plano (línea de puntos en la Figura 4.1.). Este principio también puede ser usado para el estudio de muestras fluorescentes. En esta técnica solo se produce la imagen de un punto de la superficie a la vez, por lo cual es necesario barrer o escanear la superficie creando una imagen completa (Mongan, Gormally, Hubbard, Lacey, & Ockleford, 1999).

La morfología superficial y la eficacia del filtro magnético en la reducción de las macropartículas se evaluaron con un microscopio confocal Sensofar Plμ 2300 equipado con una fuente de luz LED.

## 4. Técnicas de Caracterización

---

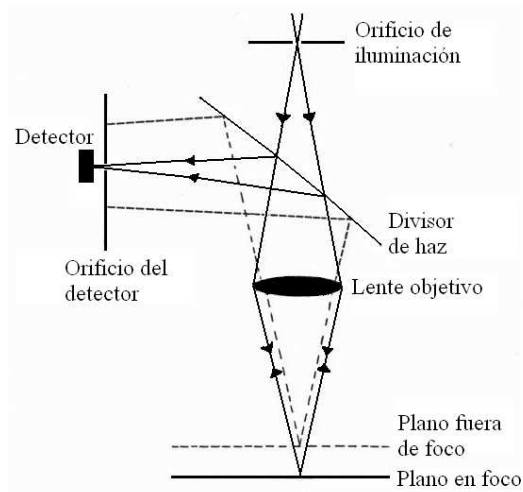
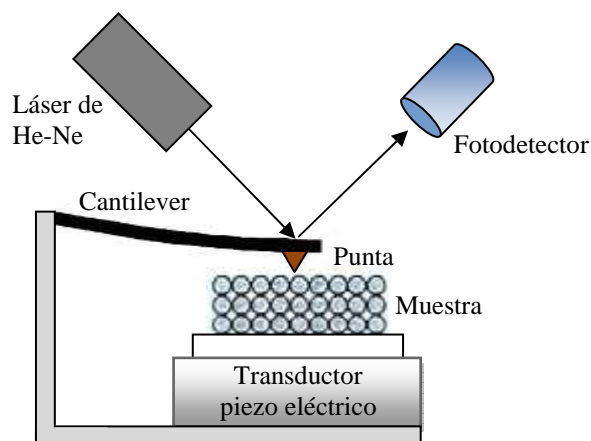


Figura 4.1. Esquema de funcionamiento de un microscopio confocal (Mongan et al., 1999).

### 4.1.2. Microscopia de Fuerza Atómica, AFM

La microscopia de fuerza atómica permite estudiar la topografía superficial de una muestra en una escala nanométrica. La evaluación de la superficie es importante si se requieren muestras con superficies poco rugosas para aplicaciones tecnológicas que requieran contactos tribológicos. Esta técnica se basa en las fuerzas atómicas de atracción y repulsión que experimenta un cantiléver que lleva una punta que está muy próxima a la superficie de una muestra, moviendo ya sea la muestra por medio de transductores piezo-eléctricos o bien moviendo la punta del AFM. De esta forma es posible generar un mapa en detalle de la superficie.

Las mediciones de las deflexiones laterales y verticales del cantiléver producido por la topografía superficial se realizan por medio de un haz láser reflejado sobre el cantiléver. Posteriormente, los desplazamientos del haz se registran con un fotodiodo sensible, Figura 4.2.



*Figura 4.2. Principio de operación esquemático de un AFM. La deformación del cantiléver transmite las características de la superficie al fotodetector por medio de un láser.*

Existen básicamente tres modos de operación para un AFM: modo de contacto, de no contacto y de tapping. En el modo de contacto la punta toca la superficie y la flexión en el cantiléver debido a la superficie se transmite por medio del haz deflectado. En el modo de no contacto, la punta escanea la superficie con una separación de unos cuantos nanómetros. En este caso las principales interacciones (electromagnéticas y de van der Waals) son atractivas por lo que las medidas deben realizarse cuidadosamente para evitar que la punta se pegue a la superficie. Otro de los modos usados es el modo de tapping, en el cual el cantiléver oscila a una frecuencia de resonancia característica, con una amplitud de cientos de nanómetros. Este modo brinda información sobre la superficie y disminuye el daño de la punta porque el contacto no es constante sino intermitente.

La morfología superficial y la eficacia del filtro magnético se evaluaron con un microscopio de fuerza atómica Park Systems XE-70 en el modo de no contacto.

## 4.2. Composición Química

### 4.2.1. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X, XPS

La espectroscopia de fotoelectrones, XPS, se ha usado ampliamente en la caracterización química superficial de capas de carbono (Gelius et al., 1970) y carburo de cromo (Agarwal, Vankar, & Chopra, 1989), (Maury et al., 1990). La técnica de XPS



#### 4. Técnicas de Caracterización

---

no solo brinda información acerca de la composición química sino que también proporciona información sobre el tipo de enlaces presente en todas las especies.

En esta técnica se hacen incidir fotones de rayos-X, generalmente provenientes de la radiación de Mg o Al  $k_{\alpha}$  a una energía de 1253.6 y 1486.6 eV, respectivamente, sobre la superficie de la muestra (con una profundidad de penetración de 5-10 nm) lo que genera que los electrones internos de los átomos más superficiales sean expulsados en la muestra, Figura 4.3. Los electrones expulsados llevan una energía cinética,  $E_c$ , que corresponde a la energía inicial del fotón,  $h\nu$ , menos la función de trabajo,  $\phi$ , que depende de cada espectrómetro y menos una barrera de potencial que el electrón tiene que superar para escapar del material que se denominan energía de enlace,  $E_B$ . La energía de enlace se puede expresar por medio de la siguiente ecuación (Brundle, Evans, & Wilson, 1992):

$$E_B = h\nu - \phi - E_c \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

La energía cinética del fotoelectrón,  $E_c$ , se puede medir con un analizador cilíndrico coaxial o hemisférico concéntrico y la función de trabajo se calibra usando un material de referencia, lo que permite extraer así la energía de enlace,  $E_B$ .

La energía de enlace,  $E_B$ , no solo depende de la configuración electrónica del átomo sino también del entorno químico. Esto quiere decir que habrá un cambio en la carga efectiva y así en la energía de enlace en un átomo debido a una redistribución de electrones entre varios átomos diferentes en términos de la electronegatividad de cada uno. Además, los huecos más internos que dejan los electrones que son expulsados que representan una carga efectiva positiva y los diferentes tiempos de relajación asociados a cada uno de estos huecos también podrían inducir cambios en la energía de enlace, siendo este uno de los procesos responsables de poder distinguir entre dos tipos de enlaces distintos en un mismo átomo.

La variedad de información de relativamente fácil acceso en XPS hace que esta técnica sea muy útil para el análisis químico. Sin embargo, está limitada por su sensibilidad superficial de solo unas cuantas capas atómicas debido a que solo los electrones más superficiales pueden escapar.

Las medidas de XPS se realizaron en un espectrómetro Multitécnica Perkin-Elmer ESCA-PHI 5500 con una fuente de rayos-X monocromática (Al  $K_{\alpha}$  1486.6 eV) después

de un breve proceso de decapado con iones de  $\text{Ar}^+$  sobre la superficie para remover cualquier contaminación.

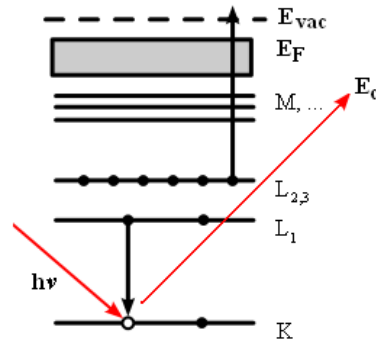


Figura 4.3. Proceso de emisión en XPS.

## 4.2.2. Espectroscopia de pérdida de energía de electrones, EELS

La técnica de espectroscopia de pérdida de energía de electrones se basa en el análisis de la distribución de la energía de electrones inicialmente mono energéticos que atraviesan una muestra. El espectrómetro de EELS se encuentra por lo general instalado en algunos microscopios de transmisión electrónica (TEM), Figura 4.4, y consiste comúnmente de un prisma magnético encargado de filtrar los electrones de acuerdo a su energía y un detector. En las medidas de TEM las muestras deben tener un espesor lo suficientemente delgado como para que gran parte del haz de electrones que atraviesa la muestra se transmita. Debido a esto es posible coleccionar los electrones que interactúan inelásticamente y generar un espectro de la pérdida de energía de los electrones. Este espectro brinda información sobre las propiedades químicas y estructurales de la muestra. La región de mayor interés en nuestro caso es la región de alta pérdida de energía, por encima de 100 eV. En esta zona se encuentran picos que son generados por procesos de ionización. Cada uno de estos picos corresponde a la energía necesaria para que uno de los electrones de la capa electrónica más interna sea promovido al nivel de energía más bajo desocupado. Estos picos de ionización aparecen a valores de pérdida de energía de los electrones específicos lo que permite un análisis cualitativo de los

## 4. Técnicas de Caracterización

elementos presentes. El posterior análisis de la relación de áreas entre los diferentes picos permite un análisis cuantitativo.

Los análisis de EELS se realizaron en un microscopio JEOL JEM-2010F operando en el modo STEM (scanning transmission electron microscopy) a 200 kV y equipado con un espectrómetro EELS GIF2000 (Gatan Imaging Filter). Los espectros se tomaron en la región entre 230 y 650 eV donde se encuentra las líneas K y L del carbono y cromo, respectivamente.

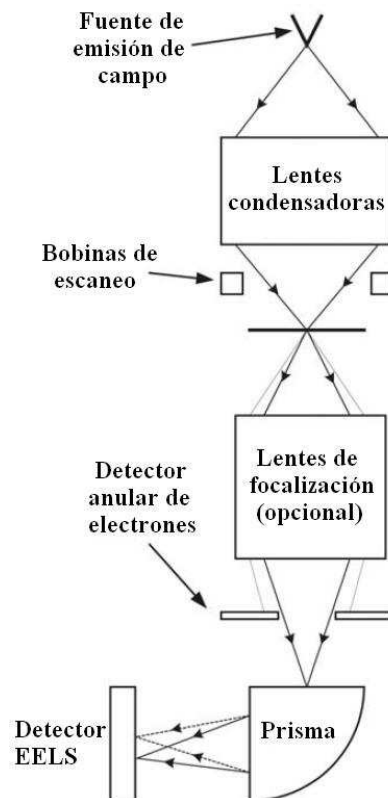


Figura 4.4. Esquema de un espectrómetro EELS acoplado a un TEM.

### 4.2.3. Espectroscopia de Masas de Iones Secundarios, SIMS

La técnica de espectroscopia de masas de iones secundarios se usa para determinar la composición de una muestra analizando las especies emitidas, tanto en superficie como en profundidad, durante un bombardeo iónico. Generalmente durante el bombardeo se usan iones de  $O^+$  y  $Ar^+$ , cuyas energías varían de entre 2 a 10 keV. Este bombardeo

produce la remoción de material y la emisión de la superficie de especies secundarias que pueden ser neutrales o iones con carga positiva o negativa que luego son detectadas mediante un espectrómetro de masas. El espectrómetro de masas analiza las señales de intensidad en función de la relación carga/masa de los iones emitidos por lo que las especies neutrales no son detectadas. De esta forma, la remoción progresiva de material genera un perfil en profundidad de composición de la muestra lo que permite evaluar la homogeneidad de las capas depositadas en nuestro caso.

El SIMS es una de las técnicas más sensibles, capaz de detectar elementos ligeros (< 1 ppm) y con una muy buena resolución topográfica, sin embargo, esta técnica no permite una cuantificación directa de la composición. Esto es debido a que solo se analizan las especies ionizadas y porque en general, la probabilidad de ionización no se conoce. Aunque se han desarrollado algunos modelos que resultan útiles al menos cualitativamente (López, 1993).

Los análisis de SIMS se realizaron en un espectrómetro Atomika A-DIDA 3000-30 en el que se usó un haz de iones de  $O^+$  con una energía de 9 keV y una corriente de 500 nA.

### 4.2.4. Espectroscopia Vibracional (Raman, FTIR)

Las espectroscopias vibracionales, como Raman y la espectroscopia infra-roja con transformada de Fourier, FTIR, se usan comúnmente para determinar la estructura de los materiales analizando sus modos de vibración. Esto es posible debido a que las respectivas frecuencias de vibración pueden ser relacionadas con el tipo de enlace (Gauglitz & Vo-Dinh, 2003). Las dos técnicas son complementarias debido a que no todas las vibraciones son activas en Raman o en FTIR.

#### 4.2.4.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una de las técnicas de mayor uso para el estudio de materiales basados en carbono y el tipo de enlaces presentes en estos materiales (Ferrari & Robertson, 2000). También se ha usado para intentar cuantificar el contenido de hidrógeno en capas de carbono amorfo hidrógenado (Marchon, Gui, Grannen, Rauch, & Robertson, 1997), (Casiraghi, Ferrari, & Robertson, 2005), (Buijnsters et al., 2009). En

#### 4. Técnicas de Caracterización

esta técnica un haz de luz monocromática con energía  $h\nu_0$  se hace incidir directamente sobre la muestra y posteriormente se mide la luz reflejada. De esta manera, tres formas de dispersión de la luz pueden ocurrir cuando un fotón colisiona con una molécula. En el primer caso, la mayoría de la luz dispersada se irradia a la misma frecuencia de la luz de excitación incidente. Esta componente producida por colisiones elásticas se conoce como dispersión Rayleigh y genera una intensa línea central en el espectro de dispersión (Figura 4.5). En un segundo caso, una molécula que se encuentra inicialmente en un estado fundamental de vibración es promovida a un estado excitado debido a que recibe energía del fotón incidente. La radiación emitida tiene una energía igual a  $h(\nu_0 - \nu)$ , que es la radiación que se mide en un espectro Raman y corresponde a un proceso de dispersión Raman (Stokes). El tercer caso corresponde a la dispersión Raman anti-Stokes y es el proceso en el cual la energía dispersada es mayor que la energía incidente. Este último es de muy baja intensidad y no se analiza.

La relaciones de intensidad para la dispersión Rayleigh y Raman son de alrededor de  $10^{-3}$  y  $10^{-6}$ , respectivamente, por lo que se hace necesario el uso de potencias incidentes lo suficientemente altas para generar una señal apreciable. Esto puede generar una degradación en el material debido al calentamiento (Brundle et al., 1992).

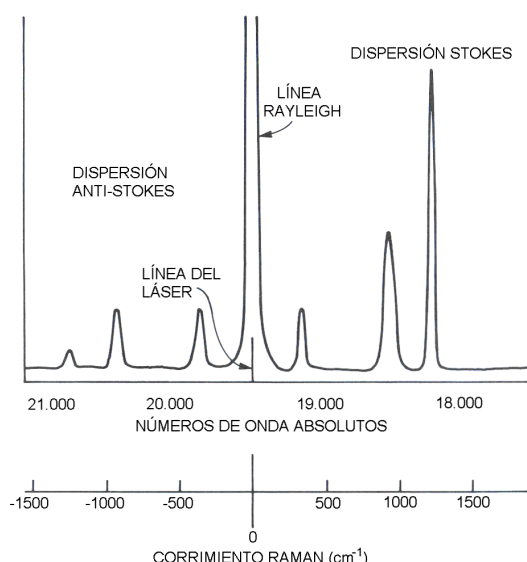


Figura 4.5. Espectro de dispersión Raman. Se observan las líneas Rayleigh y las líneas de dispersión Raman (Stokes y anti-Stokes).

Las capas de CrC fueron analizadas por micro-Raman usando un espectrómetro Jobin-Yvon T64000 con un láser de Ar<sup>+</sup> con una longitud de onda de 488 nm y un doble monocromador, en un rango de 700 a 1900 cm<sup>-1</sup>. El espectrómetro Raman está acoplado a un microscopio estándar Olympus. La región analizada se visualizó a aumentos de 50 y 100X y para evitar degradación en la muestra la potencia incidente se varió entre 1.8 y 2.5 mW y el diámetro del spot del láser fue 2 μm.

### 4.2.4.2. Espectroscopia infra-roja con transformada de Fourier, FTIR

Al igual que en Raman, la espectroscopia FTIR es una de las técnicas de mayor empleo para el estudio de los enlaces presentes en materiales basados en carbono y también para el estudio cualitativo del hidrógeno enlazado al carbono (Robertson, 2002), (Buijnsters et al., 2009). Esta técnica consiste en la detección de los enlaces químicos analizando la absorción de la radiación en el rango del infra-rojo medio (400 – 4000 cm<sup>-1</sup>). Para esto se hace incidir sobre el material radiación infrarroja de diferentes frecuencias. La energía infrarroja incidente puede inducir vibraciones en las moléculas de la red que absorben energía a ciertas frecuencias. Posteriormente un espectro de absorción de energía se registra. Las frecuencias a las que se producen estas vibraciones son características de los diversos enlaces existentes en el material, lo que permite llevar a cabo un análisis cualitativo acerca de los grupos de átomos existentes.

Las medidas de FTIR se realizaron en un espectrómetro FTIR BOMEM DA3 en el modo de reflexión del espectrómetro a un ángulo de 15° bajo condiciones de vacío y usando un espejo de oro como referencia.

## 4.3. Estructura de las Capas

### 4.3.1. Difracción de rayos-X, XRD

Los análisis de difracción de rayos-X son comúnmente empleados para realizar la caracterización estructural de capas finas. La técnica de XRD se basa en el hecho de que la longitud de onda de los rayos-X es del orden de las distancias interplanares de los cristales que actúan como una red de difracción. Cuando se hacen incidir rayos-X sobre

## 4. Técnicas de Caracterización

un material, estos son difractados con determinadas intensidades y direcciones. De esta forma se puede obtener un difractograma con información acerca de la estructura cristalina. En el difractograma, se observaran picos de difracción a los ángulos que cumplan la Ley de Bragg:

$$2d \cdot \text{Sen}\theta = m\lambda \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

Donde  $d$  es la distancia entre planos atómicos,  $\theta$  es el ángulo del haz de rayos-X incidente,  $m$  es un número entero denominado como el orden de la difracción y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente, Figura 4.6.

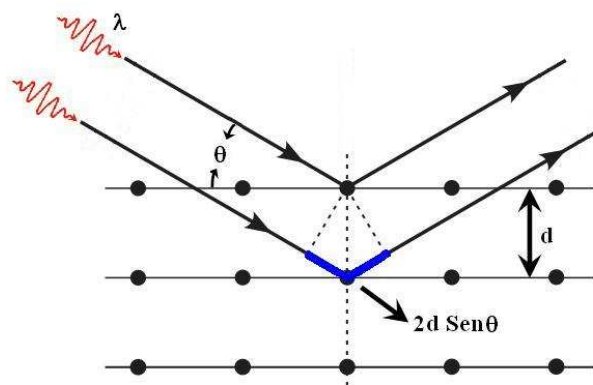


Figura 4.6. Representación esquemática de la difracción de rayos-X en una estructura cristalina.

La configuración estándar para la obtención de difractogramas de rayos-X es la configuración Bragg-Brentano. En esta configuración el ángulo  $\theta$  varía en pasos regulares y de igual forma para la fuente de rayos-X y para el detector. Un detalle sobre esta configuración es que la información que registra proviene solo de los planos cristalinos paralelos a la superficie. Esto es favorable si se quiere estudiar la texturización del material, pero así mismo es imposible ver información acerca de otros planos cristalinos orientados en diferentes posiciones respecto a la superficie. Otra desventaja es que debido a que la penetración del haz puede alcanzar varias micras de profundidad, es posible que la información resultante sea una combinación de las señales provenientes de la capa fina y el sustrato.

Una configuración diferente que es más útil cuando se trata de capas muy finas o muy orientadas es la difracción de rayos-X de ángulo rasante (GI-XRD). En este caso el ángulo de incidencia del haz de rayos-X es muy pequeño, del orden de  $1^\circ$  y además se

mantiene fijo mientras el detector realiza barridos en un ángulo  $\theta$  del haz difractado. En este caso, se observarán picos de difracción si se cumple la siguiente ecuación:

$$\omega + \psi = \theta \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

Donde  $\omega$  es el ángulo de incidencia del haz respecto a la superficie,  $\psi$  es el ángulo que hay entre una familia de planos y la superficie y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Una ventaja de esta configuración es que aumenta la señal detectada proveniente de la capa puesto que, debido al bajo ángulo de incidencia, el volumen de capa fina que contribuye a la difracción es mayor. Además, se consigue una disminución en la contribución del sustrato a la señal detectada debido que el haz se absorbe en su mayoría por la capa.

Un análisis más detallado de la microestructura de las capas se puede realizar también por medio de otras configuraciones en el sistema de rayos-X. En la Figura 4.x se observa un esquema de las posibles configuraciones de un goniómetro presente en la mayoría de difractómetros actuales (Birkholz, 2005).

Una de estas configuraciones consiste en hacer barridos del ángulo de incidencia del haz de rayos-X,  $\omega$ , teniendo un ángulo  $\theta$  fijo para el detector en la configuración de Bragg-Brentano. Esto permite obtener las curvas rocking de un determinado pico en una posición  $2\theta$  establecida. Analizando el ancho de estos picos es posible investigar el grado de orientación preferencial de muestras policristalinas, es decir, tener información de cómo están orientados los cristales en una dirección determinada respecto al plano de la muestra. Un estudio análogo y complementario al de las curvas rocking se logra con una configuración similar, pero variando el ángulo  $\psi$  de inclinación de la muestra a un ángulo  $\theta$  fijo del detector en la configuración de Bragg-Brentano. Este análisis también ofrece información sobre el grado de orientación preferencial de muestras policristalinas. El uso de ambas configuraciones no solo permite evaluar el grado de orientación preferencial de un determinado pico en las muestras, sino que también permite inferir el grado de orientación de los cristales en direcciones paralelas al plano de la muestra.

Otra configuración comúnmente usada para evaluar la texturización de la muestras consiste en la variación tanto del ángulo  $\phi$  de rotación como el ángulo  $\psi$  de inclinación de la muestra a un ángulo  $\theta$  fijo, Figura 4.7. Esto con el fin de establecer la distribución



#### 4. Técnicas de Caracterización

de las orientaciones de los diferentes cristalitas presentes en muestras policristalinas. De esta forma es posible obtener las denominadas figuras de polos.

Una configuración que también permite extraer información acerca de materiales texturados y además identificar fases complejas consiste en hacer medidas en la configuración estándar de Bragg-Brentano para varios ángulos pre-establecidos de  $\psi$ . Este último método se uso exitosamente en nuestro grupo anteriormente para la identificación de la fase  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en capas finas (Romero, 2009).

Por último, otra configuración que se uso en este trabajo fue la de medidas *in-plane*. En éstas, se fija el ángulo  $\psi$  de inclinación de la muestra en un valor muy cercano a  $90^\circ$  y se realiza una medida barriendo el ángulo  $\theta$  tanto en la fuente de rayos-X como en el detector. A diferencia de la configuración estándar de Bragg-Brentano, esta configuración permite obtener información sobre los planos cristalinos perpendiculares a la superficie de la muestra.

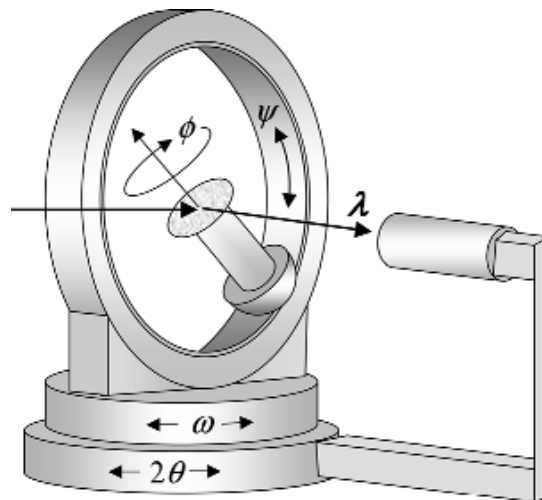


Figura 4.7. Esquema con las posibles configuraciones de un goniómetro en un experimento de difracción de rayos-X (Birkholz, 2005).

Las medidas de difracción de rayos-X, las curvas de rocking, figuras de polos y los barridos en  $\psi$ , así como las medidas *in-plane* se realizaron en un difractómetro PANalytical X'Pert-PRO DY 3197, operando a una longitud de onda de  $1.540598 \text{ \AA}$ . Las medidas en la configuración de incidencia rasante, con ángulos de incidencia entre  $0.5$  y  $1^\circ$  se realizaron en un difractómetro Siemens D-500.

### 4.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido, SEM

El principio del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en el uso de un haz de electrones con energías entre 5 y 30 kV que incide sobre la superficie de una muestra. El haz puede escanear la superficie y así es posible obtener imágenes de topografía y/o mapeos de composición dependiendo del tipo de interacción de los electrones con la superficie. Analizando los electrones secundarios que provienen de la zona más superficial de la muestra se logran imágenes topográficas de alta resolución. Los electrones retro dispersados que provienen de interacciones entre los electrones del haz y los núcleos de los átomos en la muestra permiten obtener también imágenes superficiales y además información química cuantitativa. Otras señales también suelen producirse en las muestras cuando se bombardean con electrones como por ejemplo rayos-X, electrones Auger y fotones (Brundle et al., 1992).

Las imágenes de SEM se tomaron con un microscopio Hitachi S-4100FE que cuenta con un cañón de emisión de electrones por efecto de campo de cátodo frío y con una resolución de 1.5 nm a 30 kV.

### 4.3.3. Microscopia Electrónica de Transmisión, TEM

En microscopia electrónica de transmisión se usan electrones monoenergéticos con energías entre 100 y 1000 keV, que son capaces de atravesar una muestra muy delgada ( $\leq 200$  nm de espesor). Los electrones transmitidos forman imágenes de contrastes de pequeñas regiones de la muestra que ocurren debido a varios mecanismos de dispersión generados durante las interacciones entre los electrones y los átomos de la muestra. En este proceso los electrones difractados también se pueden emplear para realizar análisis estructurales y de identificación de fases. Esta técnica se conoce como difracción de electrones (SAD por sus siglas en inglés) y permite obtener una imagen en el espacio recíproco de los cristales de la red.

La gran amplificación obtenida por medio del TEM es un resultado de las pequeñas longitudes de onda empleadas. De acuerdo a la relación de de Broglie,

$$\lambda = h / \sqrt{2mqV} \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

#### 4. Técnicas de Caracterización

---

Donde  $m$  y  $q$  son la masa y la carga del electrón,  $h$  es la constante de Planck, y  $V$  es la diferencia de potencial que acelera los electrones. Electrones con energías del orden de 200 keV tienen longitudes de onda,  $\lambda$ , del orden de  $10^{-3}$  nm y son capaces de transmitirse a través de 600 nm de Si (Ohring, 1992). Tales longitudes de onda, son mucho más pequeñas que las de la luz, rayos-X o neutrones usados en otras técnicas analíticas lo que permite una muy alta resolución.

Los dos modos básicos de operación en TEM se muestran en los diagramas de la Figura 4.8. Los patrones de difracción se obtienen usando lentes de difracción para desenfocar el haz y producir una iluminación paralela en la muestra y luego se usa una apertura de área seleccionada para limitar el volumen estudiado. Un monocristal producirá puntos de difracción sobre la pantalla, mientras que una muestra policristalina producirá anillos bien definidos, y un material amorfo dará una serie de anillos o halos difusos (Brundle et al., 1992).

Por otro lado, el modo imagen se logra colectando el haz transmitido que ha sufrido interacciones inelásticas en la muestra con heterogeneidades tales como bordes de grano, dislocaciones, defectos, variaciones de densidad, etc., creando mecanismos de absorción y dispersión. Esto genera variaciones espaciales de intensidad del haz transmitido que posteriormente se proyecta en una pantalla. Este tipo de imágenes son llamadas imágenes de *campo claro*. También se pueden obtener imágenes tomando solo los haces difractados a ángulos específicos. Estas se denominan imágenes de *campo oscuro* (Brundle et al., 1992).

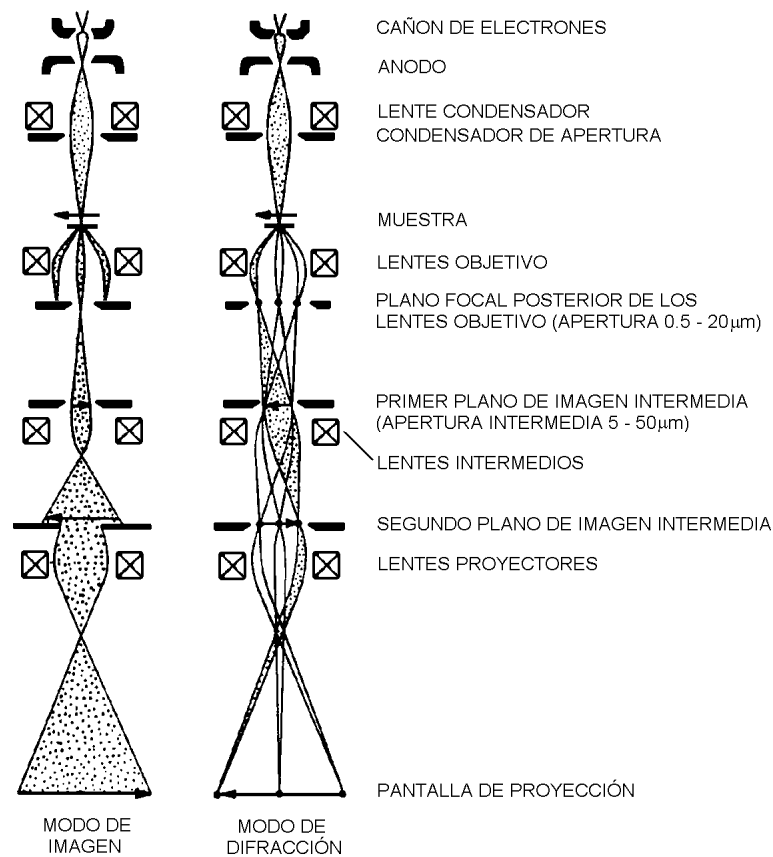


Figura 4.8. Trayectorias de los haces de electrones en TEM en condiciones de imagen y difracción (Ohring, 1992)

Uno de los inconvenientes en TEM es la limitada resolución en profundidad. La información proveniente de la dispersión de los electrones se origina en una muestra tridimensional y luego es proyectada en una pantalla en dos dimensiones. Pero, probablemente el aspecto más difícil y al mismo tiempo el más importante en TEM, sea el de la preparación de las muestras lo suficientemente delgadas y de alta calidad. En algunos casos las capas finas pueden ser depositadas sobre sustratos que luego son removidos por alguna técnica que involucre su disolución. La situación más frecuente es el depósito de capas sobre sustratos que no se pueden disolver fácilmente, generalmente silicio. En este caso las muestras deben ser cortadas en trozos muy pequeños y luego pulidas cuidadosamente con procesos mecánicos y de erosión iónica hasta que la muestra sea lo suficientemente delgada para que los electrones puedan transmitirse por ella.

## 4. Técnicas de Caracterización

---

Las imágenes de TEM de las muestras en sección transversal se tomaron en un microscopio JEOL JEM 2100 operando a 200 kV y con una resolución lateral de 0.2 nm.

### 4.4. Propiedades Mecánicas y Tribológicas

#### 4.4.1. Perfilometría (Espesor, Ritmo de Depósito y Estrés Residual)

La perfilometría puede ser usada para determinar el espesor de las capas finas midiendo la altura de un escalón formado intencionalmente en la superficie de una muestra, y también el ritmo de depósito, dividiendo el espesor por el tiempo total de depósito. En nuestro caso, los escalones sobre las muestras se produjeron poniendo un sustrato de vidrio que actuaba como máscara.

En un perfilómetro mecánico, una punta de diamante transmite las características de la topografía a un capacitor, que actúa como un transductor eléctrico. Un perfilómetro puede presentar una gran resolución vertical, alcanzando valores del orden de 0.1 nm. La resolución lateral, por otro lado, es pobre por lo que se toman barridos del orden de los milímetros.

La perfilometría puede ser empleada también para medir la curvatura inducida en los sustratos por el estrés mecánico de las capas depositadas. Este aparece en los recubrimientos principalmente debido a diferencias en los coeficientes de dilatación de la capa y el sustrato. De esta forma es posible determinar el estrés de acuerdo a la ecuación de Stoney (Stoney, 1909):

$$\sigma = \frac{Y_s \cdot t_s^2}{6 \cdot (1 - \nu_s) \cdot t} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

Donde  $\sigma$  es el estrés intrínseco de la capa,  $Y_s$ ,  $t_s$  y  $\nu_s$  son el módulo de Young, el espesor y el coeficiente de Poisson del sustrato, respectivamente.  $t$  es el espesor de la capa,  $R$  es la curvatura provocada por el estrés en capa, y  $R_0$  es la curvatura inicial del sustrato sin capa, Figura 4.7. Si se cumple que  $b \ll R$ , entonces se puede aproximar el cálculo de la curvatura como:

$$R \cong \frac{a^2}{2b} \quad (\text{Ecuación 4.6})$$

Los parámetros geométricos  $a$  y  $b$  se muestran en la Figura 4.9. De la Ecuación 4.5 es posible inferir que el estrés tensil (cóncavo) es positivo y que el estrés compresivo (convexo) es negativo.

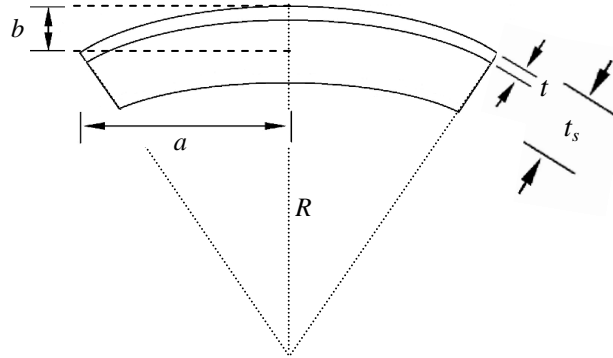


Figura 4.9. Esquema de la curvatura sufrida por un sustrato debido al estrés compresivo de la capa.

La medición del estrés intrínseco es importante ya que es un parámetro que puede afectar la dureza y principalmente la adhesión de las capas a los sustratos. Un estrés tensil podría generar grietas y por ende disminuir la dureza, mientras que un alto estrés compresivo genera delaminación y reduce notablemente la adherencia de los sustratos a las capas.

Las medidas de espesores y de la curvatura se realizaron en un perfilómetro Dektak 3030. Para el cálculo del estrés los parámetros que se usaron para el sustrato de silicio fueron:  $Y_s = 130$  GPa,  $\nu_s = 0.29$ . Los sustratos de silicio tienen un espesor de  $325 \mu\text{m}$ . La distancia de barrido en el perfilómetro fue de  $5 \text{ mm}$  ( $a = 2.5 \text{ mm}$ ).

#### 4.4.2. Nanoindentación, Dureza y Modulo de Young

La dureza y el modulo de elasticidad a escala macroscópica se pueden obtener fácilmente por ensayos mecánicos de tensión e indentación plástica (indentaciones a cargas grandes) (Shackelford, 2005). Estas propiedades tienen mucha importancia en materiales en capa fina, sin embargo, su evaluación no es inmediata debido a las dimensiones y la pequeña cantidad de volumen analizado en materiales en forma de capa fina. Este problema se puede solucionar parcialmente con el uso de nanoindentación, donde la carga y el desplazamiento de un indentador puede ser registrado en escalas de solo  $\mu\text{N}$  y  $\text{nm}$  (Bunshah, 2001), (Fischer-Cripps, 2004).

#### 4. Técnicas de Caracterización

En la nanoindentación, la carga de un indentador con una forma conocida se incrementa/reduce en pequeños pasos mientras que el desplazamiento es registrado para cada incremento. En la Figura 4.10 se muestra un esquema de una curva de carga-descarga en función del desplazamiento. Esta curva contiene información como el porcentaje de recuperación elástica del material ( $h_r/h_{max}$ ), trabajo plástico ( $E_{pl}$ ) y elástico ( $E_{el}$ ) y la rigidez  $S$ .

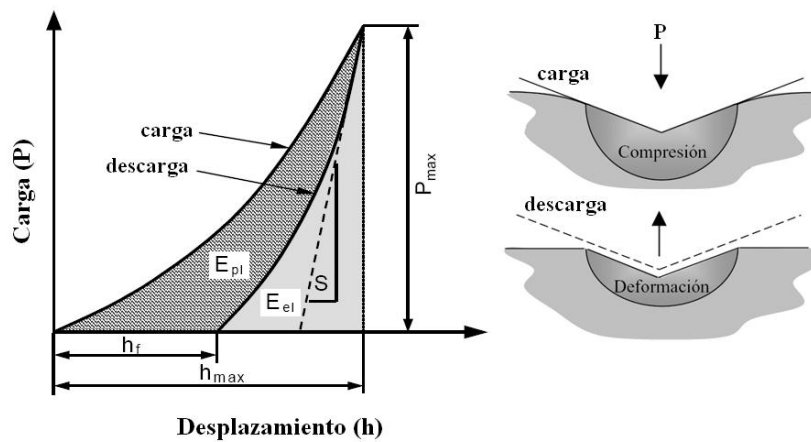


Figura 4.10. Esquema de una curva de carga-descarga y efectos de la carga y la descarga sobre el material.

El método más común de análisis para obtener valores para el módulo y la dureza a partir de las curvas de carga-descarga es el método de Oliver y Pharr (Oliver & Pharr, 1992). El módulo reducido ( $E_r$ ) de un material se puede determinar experimentalmente a partir de la rigidez ( $S$ ) usando la forma modificada de la ecuación de Sneddon (Sneddon, 1965):

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (\text{Ecuación 4.7})$$

Donde  $A$  es el área de contacto entre el indentador y la superficie (se define por la geometría y la profundidad de contacto) y  $E_r$  es el módulo reducido que se define a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (\text{Ecuación 4.8})$$

Aquí,  $E$  y  $\nu$  son el módulo de Young o módulo elástico y la razón de Poisson de la muestra y  $E_i$  y  $\nu_i$  el módulo de Young y la razón de Poisson para el indentador. De esta forma, conociendo la razón de Poisson de la muestra y del indentador, así como el módulo de Young del indentador, es posible extraer el módulo para la muestra.

La dureza ( $H$ ) se define generalmente como la carga máxima ( $P_{max}$ ) sobre el área de contacto a la carga máxima, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (\text{Ecuación 4.9})$$

En el estudio de capas finas se debe controlar en todo momento la profundidad máxima de penetración ( $h_{max}$ ) debido a que el campo de tensiones y deformaciones inducidas por el indentador puede extenderse hasta el sustrato. En este caso las propiedades mecánicas serían una combinación de la capa y el sustrato. Para evitar esto el desplazamiento máximo del indentador tiene que ser lo suficientemente pequeño, generalmente este valor es el 10-15% del valor del espesor total de la capa. Este valor debe ser menor del 5% para capas muy elásticas (Neidhardt, 2004). Los indentadores que se usan pueden variar en su geometría, pero la geometría tipo Berkovich de pirámide de tres lados es por lo general la más aceptada para la medición de dureza en capas finas.

Otra forma para minimizar la influencia del sustrato y evitar ambigüedades al aplicar el método de Oliver y Pharr debidas principalmente a la rugosidad, macropartículas sobre la superficie y la incerteza sobre la forma real del indentador se consigue empleando el modelo de Korsunsky (Korsunsky, McGurk, Bull, & Page, 1998). Este modelo describe la disipación del trabajo total de una indentación entre el sustrato y la capa para cada tamaño de indentación. De esta forma, realizando varias indentaciones incrementando la carga es posible representar una transición de las propiedades mecánicas entre la zona dominada por la capa y la zona dominada por el sustrato de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$H_C = H_S + \frac{H_F - H_S}{1 + k\beta^2} \quad (\text{Ecuación 4.10})$$

Donde  $H_C$  es la dureza compuesta (la dureza obtenida por el indentador),  $H_F$  y  $H_S$  son la dureza de la capa y el sustrato, respectivamente,  $k$  es una constante que depende de las propiedades de la capa y  $\beta$  es el desplazamiento total del indentador normalizado al espesor del sustrato ( $\beta = h/t$ ). La ecuación anterior es equivalente para el módulo



## 4. Técnicas de Caracterización

elástico o de Young. Los valores de  $H$  y  $E$  se pueden encontrar ajustando la ecuación para cuando  $\beta$  tiende a cero.

Las medidas de nanoindentación se realizaron en un nanoindentador NanoTest 550 (Micro Materials, Ltd) que cuenta con un indentador tipo Berkovich y con una resolución de  $1 \mu\text{N}$  y  $1 \text{ nm}$  en carga y desplazamiento, respectivamente, Figura 4.11.

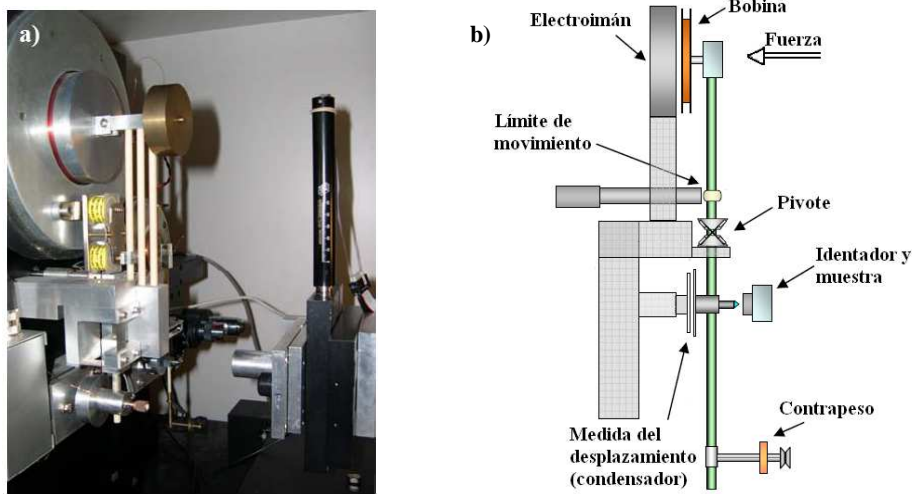


Figura 4.11. a) Foto y b) esquema del indentador Nano Test 550.

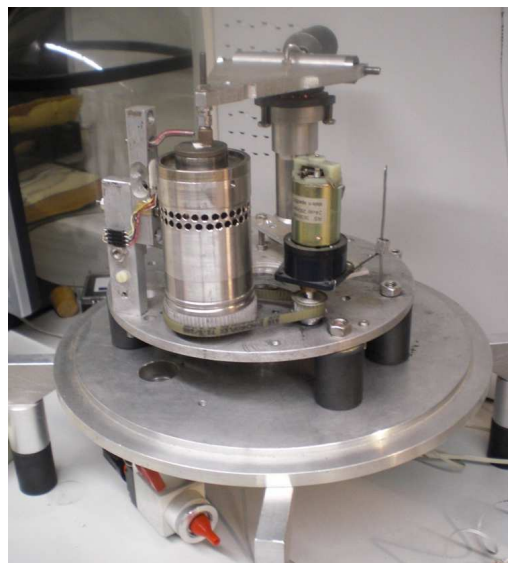
### 4.4.3. Ball-on disk, Coeficiente de Fricción

Las propiedades tribológicas como el coeficiente de fricción y el desgaste son de gran importancia y fundamentales para evaluar la capacidad de protección que puede tener una capa fina o recubrimiento con miras a aplicaciones tecnológicas.

Solo unas pocas teorías pueden ser aplicadas para predecir e interpretar el comportamiento de un par tribológico (dos o más superficies en movimiento relativo). Una de ellas es la teoría elasto-plástica, que se refiere a la deformación que sufren dos superficies en contacto cuando están sometidas a una presión (Rabinowicz, 1995). La otra es la teoría tribo-química, en la cual se consideran las interacciones químicas entre dos superficies en un contacto. Estas interacciones pueden conducir a modificaciones químicas superficiales y a la formación de debris (partículas de desgaste). Sin embargo, la ciencia de la tribología en términos de la caracterización de un sistema capa/sustrato

sigue siendo compleja y los modelos solo simulan aproximadamente lo que pasa en la realidad.

Las medidas tribológicas se realizan por lo general con ensayos donde un pin o esfera se desliza aplicando cierta carga sobre una muestra realizando un movimiento continuo. En nuestro caso el coeficiente de fricción se obtuvo usando un sistema de ball-on disk construido en nuestro laboratorio, Figura 4.12.



*Figura 4.12. Tribómetro de ball-on disk construido en nuestro laboratorio y usado para obtener las propiedades tribológicas de las capas.*

El sistema de ball-on disk construido en nuestro laboratorio usa una configuración de rotación en el que la contraparte es una bola de alúmina de 6 mm de diámetro. La fuerza de fricción se registra con un transductor calibrado que actúa como sensor de fuerza lateral. Los ensayos se realizaron en condiciones ambientales de 30-50% de humedad relativa y alrededor de 25° de temperatura. Los parámetros usados en el sistema de ball-on disk fueron: carga de 1 N, velocidad angular de 46 rpm y el diámetro de la huella de desgaste fue alrededor de 2 mm.

El desgaste de las capas ( $K$ ) se determinó por medio de la siguiente ecuación:

$$K = \frac{V_{des}}{F_N \cdot l} \quad (\text{Ecuación 4.11})$$

## 4. Técnicas de Caracterización

---

Donde  $V_{des}$  es el volumen desgastado (que fue calculado a partir del perfil desgastado por medio de perfilometría),  $F_N$  la fuerza normal aplicada y  $l$  la distancia de deslizamiento total del ensayo.

También se realizaron ensayos de nano-desgaste sobre algunas muestras seleccionadas usando un sistema Tribo-Indenter Hysitron TI 950 pasando una punta de diamante con un radio de alrededor de 50 nm sobre un área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  a una carga constante de 0.3 mN y a una frecuencia de 2 Hz durante 5 ciclos. En este caso el nano-desgaste se define como la diferencia en valores absolutos de la altura media en dentro y fuera del área de barrido.

## Referencias

- Agarwal, V., Vankar, V. ., & Chopra, K. . (1989). Reactive-magnetron-sputtered chromium carbide films. *Thin Solid Films*, 169(2), 281–288.
- Birkholz, M. (2005). *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering* (p. 381). Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi:10.1002/3527607595
- Brundle, C., Evans, C. A., & Wilson, S. (1992). *Materials characterization. Materials Characterization* (p. 782). Greenwich, CT: Manning Publications.
- Buijnsters, J. ., Gago, R., Jiménez, I., Camero, M., Agulló-Rueda, F., & Gómez-Aleixandre, C. (2009). Hydrogen quantification in hydrogenated amorphous carbon films by infrared, Raman, and x-ray absorption near edge spectroscopies. *Journal of Applied Physics*, 105(9), 093510. doi:10.1063/1.3103326
- Bunshah, R. (2001). *Handbook of Hard Coatings□: Deposition Technologies , Properties and Applications* (p. 560). Norwich, NY: William Andrew.
- Casiraghi, C., Ferrari, A., & Robertson, J. (2005). Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, 72(8), 1–14. doi:10.1103/PhysRevB.72.085401
- Ferrari, A., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095–14107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095
- Fischer-Cripps, A. . (2004). *Nanoindentation*. (F. . Ling, Ed.) (Second., p. 260). Lindfield, Australia: Springer.

- Gauglitz, G., & Vo-Dinh, T. (2003). *Handbook of Spectroscopy*. Weinheim: WILEY-VCH.
- Gelius, U., Hedén, P. F., Hedman, J., Lindberg, B. J., Manne, R., Nordberg, R., Nordling, C., et al. (1970). Molecular Spectroscopy by Means of ESCA III. Carbon compounds. *Physica Scripta*, 2(1-2), 70–80. doi:10.1088/0031-8949/2/1-2/014
- Korsunsky, A. ., McGurk, M. ., Bull, S. ., & Page, T. . (1998). On the hardness of coated systems. *Surface and Coatings Technology*, 99, 171–183.
- López, F. (1993). *Espectrometría de masas de iones secundarios: Aportaciones a la técnica y caracterización de capas finas de a-C:H y de a-Si:H*, Thesis, 1993. University of Barcelona.
- Marchon, B., Gui, J., Grannen, K., Rauch, G., & Robertson, J. (1997). Photoluminescence and raman spectroscopy in hydrogenated carbon films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 33(5), 3148–3150.
- Maurly, F., Oquab, D., Manse, J. ., Morancho, R., Nowak, J. ., & Gauthier, J. . (1990). Structural characterization of chromium carbide coatings deposited at low temperature by low pressure chemical vapour decomposition using dicumene chromium. *Surface and Coatings Technology*, 41(1), 51–61. doi:10.1016/0257-8972(90)90129-Z
- Mongan, L. C., Gormally, J., Hubbard, A. R. D., Lacey, C., & Ockleford, C. D. (1999). Confocal microscopy. Theory and applications. In D. . Lambert (Ed.), *Calcium Signaling Protocols* (Vol. 114, pp. 51–74). Leicester: Springer. doi:10.1385/1-59259-250-3:51
- Neidhardt, J. (2004). *Fullerene-like Carbon Nitride Thin Solid Films*. Thesis, Linköping University, 2004. Linköping University.
- Ohring, M. (1992). *The Materials Science of Thin Films* (1st ed., p. 742). San Diego, CA: Academic Press.
- Oliver, W. ., & Pharr, G. . (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(06), 1564–1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564
- Rabinowicz, E. (1995). *Friction and Wear of Materials* (Second., p. 336). John Wiley & Sons.
- Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R*, 37(4-6), 129–281. doi:10.1016/S0927-796X(02)00005-0
- Romero, J. (2009). *Cr-based Nanometric Multilayered Coatings for Protective Applications by r.f. Magnetron Sputtering*. University of Barcelona.

#### 4. Técnicas de Caracterización

---

Shackelford, J. F. (2005). *Introduction to Materials Science for Engineers* (p. 896). Prentice Hall.

Sneddon, I. N. (1965). the total depth of penetration of the tip of the punch, and for. *International Journal of Engineering Science*, 3(1), 47–57. doi:10.1016/0020-7225(65)90019-4

Stoney, G. G. (1909). The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proceedings of the Royal Society A*, 82(553), 172–175. doi:10.1098/rspa.1909.0021

### 5. Recubrimientos de Cr-C

*El presente capítulo trata sobre los resultados de las caracterizaciones realizadas a las muestras de CrC depositadas por arco catódico. Se presentan la efectividad del filtro y el ritmo de depósito, así como la composición química y las propiedades estructurales, mecánicas y tribológicas. La discusión está focalizada en la influencia de los parámetros de depósito (presión y condiciones de bombardeo iónico) sobre las propiedades.*

#### 5.1. Efectividad del Filtro Lineal y Ritmo de Depósito

La primera característica que se evaluó en las capas de CrC fue la efectividad del filtro magnético para reducir el contenido de las macropartículas sin disminuir drásticamente el ritmo de depósito. Para esto se estudio la morfología superficial y el ritmo de depósito a lo largo de la muestra, desde el centro del portasustratos, que está alineado con el filtro, hasta el extremo del portasustratos donde la muestra está expuesta y puede ver directamente el cátodo (~4 cm desde el centro del portasustratos).

En la Figura 5.1 se observan micrografías ópticas y perfiles de rugosidad típicos de un recubrimiento de CrC tomadas en el centro y el extremo de una muestra. Esta muestra se depositó a una relación Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> de 3/100 y un voltaje de polarización negativo de 350 V (serie 1). En la zona más externa, el filtro no alcanza a proteger la muestra y por lo tanto el recubrimiento recibe todo el flujo de partículas que provienen del cátodo. En esta zona se observan macropartículas con tamaños entre 0.5 y 10 μm. Por otro lado, en el centro de la muestra se aprecia una reducción importante en el contenido de macropartículas sobre la superficie. Los perfiles de alturas que se tomaron con un perfilómetro en un rango de 5 mm también revelan el efecto del filtro magnético. Mientras que en el centro de la muestra no se observan macropartículas, en el extremo se hace evidente la aparición de varias macropartículas de hasta 1.4 μm de altura y casi 20 μm de ancho.

## 5. Recubrimientos de CrC

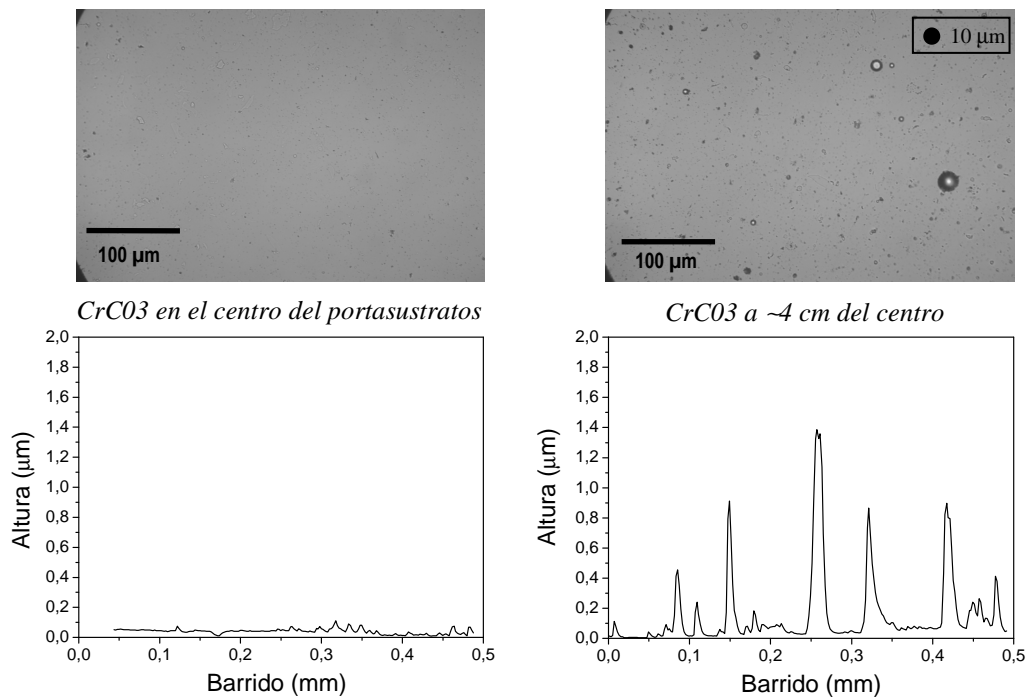


Figura 5.1. Micrografías ópticas y perfiles de rugosidad superficiales en el centro y extremo de la muestra CrC03 depositada a  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar ( $Ar/C_2H_2 = 3/100$ ) y 350 V.

La efectividad del filtro lineal también se evaluó por medio de microscopia confocal y microscopia de fuerza atómica, AFM.

En la Figura 5.2 se aprecia la rugosidad medida con un microscopio confocal en función de la distancia radial desde el centro del filtro magnético, para una muestra depositada a una relación  $Ar/C_2H_2$  de 25/36 (serie 6) y un voltaje de polarización de 50 V. En la Figura 5.2 se aprecian también las fotos de microscopia confocal tomadas en las zonas del centro y el extremo de la muestra.

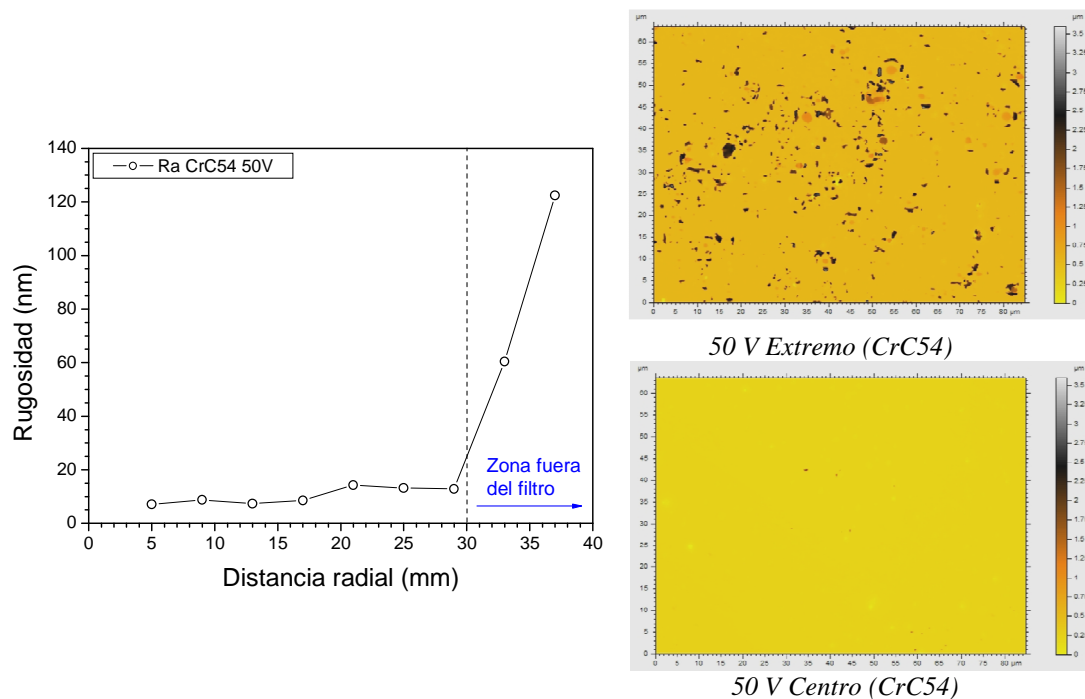


Figura 5.2. Rugosidades en función de la distancia radial desde el centro del filtro magnético e imágenes de microscopía confocal de la muestra CrC54 depositada a 450 V.

Se observa claramente que el filtro tiene un efecto muy fuerte en la topografía y especialmente en la rugosidad de las muestras que se ve reducida en más de un factor 10 cuando se compara con la zona fuera del filtro. En las fotos de microscopía confocal también se aprecia que hay una drástica disminución de la presencia de macropartículas en la muestra.

En la Figura 5.3 se puede observar el efecto del voltaje de polarización en la rugosidad medida con AFM tanto en el centro como en el extremo de las muestras depositadas a una relación  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  de 3/100 (serie 1). También se muestran imágenes de AFM tomadas en el centro y el extremo fuera del filtro de la muestra depositada a 450 V (CrC08). En las imágenes de AFM no solo se observa una fuerte disminución en la densidad de macropartículas con el uso del filtro sino que además la superficie presenta un aspecto mucho más fino. Se estimó el número de macropartículas en las imágenes de AFM de  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ . En el extremo de la muestras, el promedio de macropartículas es de más de 80, mientras que en el centro, el uso del filtro eliminó la presencia de las macropartículas más grandes y disminuyó la presencia de las macropartículas más pequeñas (menos de 20 en el peor de los casos, y alrededor de 5 en promedio).



## 5. Recubrimientos de CrC

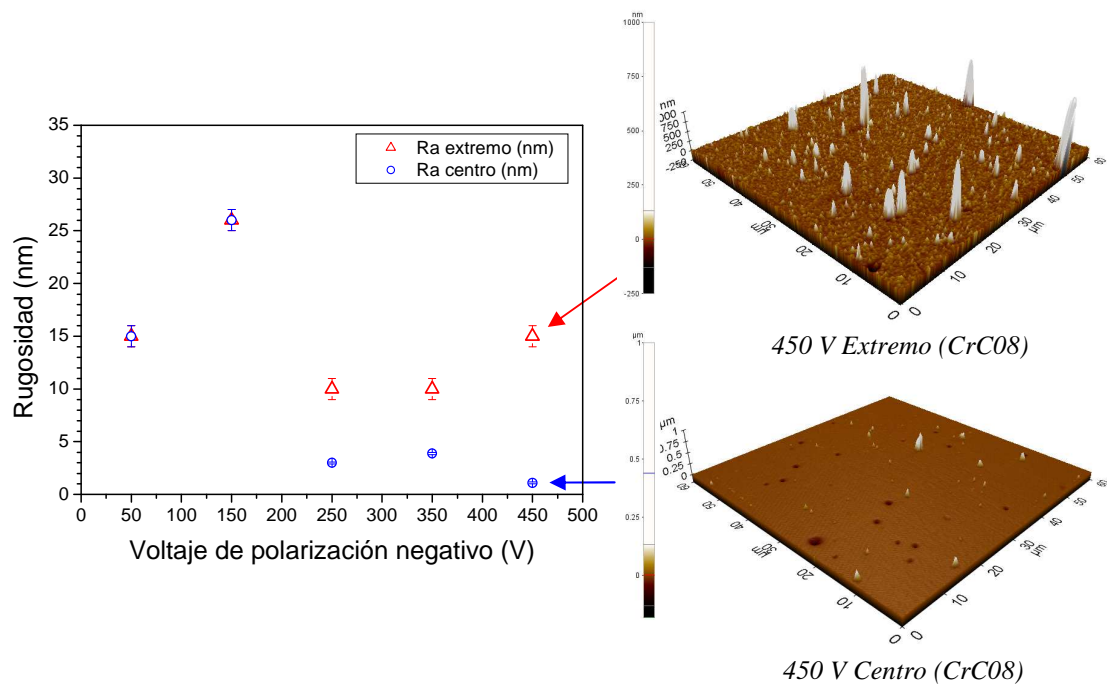


Figura 5.3. Rugosidades en el centro y extremo de las muestras de la serie 1 en función del voltaje de polarización e imágenes AFM de la muestra depositada 450 V.

El cálculo de los valores de rugosidad promedio superficial, Ra, en la Figura 5.3 se hizo sin incluir la presencia de las macropartículas. A bajos valores de voltaje de polarización la rugosidad es similar, sin embargo, cuando el voltaje de polarización negativo se incrementa de 150 a 450 V la rugosidad tiende a disminuir y alcanza valores tan bajos como 1.1 nm. Esto indica que hay dos comportamientos, uno a bajos voltajes de polarización con rugosidades por encima de 15 nm y otro a valores de voltaje por encima de -150 V, donde la rugosidad se mantiene por debajo de 4 nm. Esto puede explicarse desde el punto de vista del bombardeo iónico sobre la superficie; con el aumento del voltaje de polarización la energía de los iones de  $\text{Cr}^+$  y  $\text{Ar}^+$  que impactan contra la capa aumenta y así los iones con suficiente energía pueden eliminar asperezas y generar superficies más lisas y estructuras más densas. Este comportamiento se ha reportado para capas de base carbono (Peng, Barber, & Clyne, 2001), (C.-C. Lin et al., 2006), (Capote, Prioli, & Freire, 2006), (Dai, Zheng, Wu, & Wang, 2010). Estos datos confirman la importancia de la intensidad del bombardeo iónico en las propiedades superficiales de las capas.

Como se mencionó anteriormente en el Capítulo 2, una de las características que definen un buen filtro no es solo que minimice la presencia de macropartículas en las capas. También es importante que ni el flujo de plasma ni el ritmo de depósito se vean reducidos drásticamente.

En la Figura 5.4 se muestra la distribución del ritmo de depósito para las muestras depositadas a un voltaje de polarización negativo de 50 V de todas las series. El ritmo de depósito se presenta en función de la distancia radial al centro del portasustratos que está alineado coaxialmente con el filtro. El ritmo de depósito se calculó a partir del espesor medido con perfilometría y el tiempo de depósito. El ritmo de depósito aumenta radialmente debido probablemente a que las líneas de campo magnético no convergen de una forma uniforme sobre los sustratos. Sin embargo, el ritmo de depósito se mantiene aproximadamente constante en un área de 30x30 mm<sup>2</sup> en el centro del portasustratos. Esta área con el espesor y ritmo de depósito más homogéneo en las muestras es la que se usó en todos los análisis posteriores.

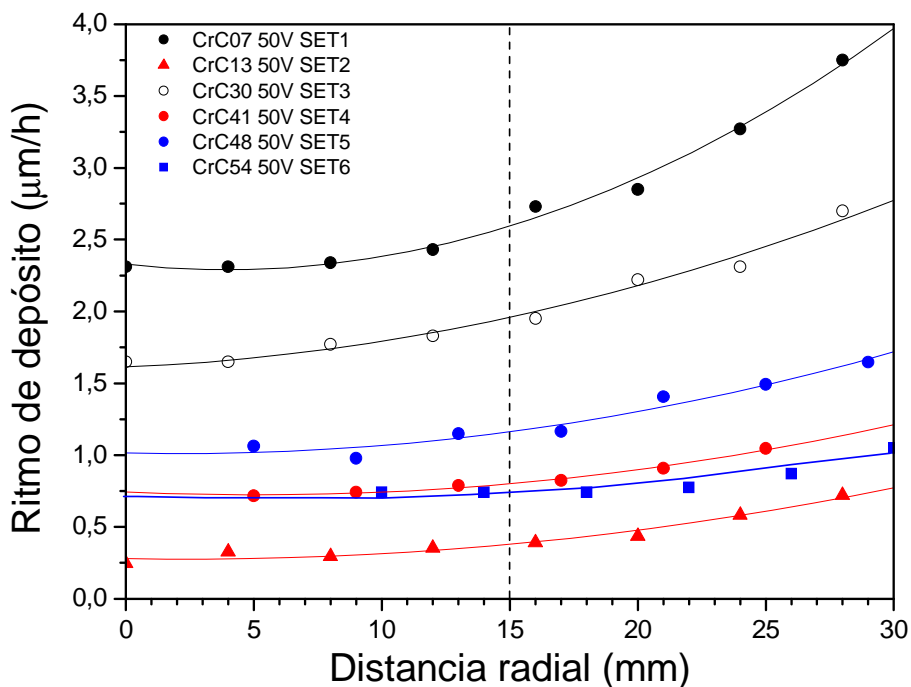


Figura 5.4. Ritmo de depósito en función de la distancia radial para las muestras depositadas a un voltaje de polarización negativo de 50 V de todas las series.

En la Figura 5.5 se observa el ritmo de depósito en función del voltaje de polarización negativo para las muestras de todas las series, medido en el centro del portasustratos (distancia radial = 0 mm). Como tendencia general, el ritmo de depósito disminuye con el aumento del voltaje de polarización. Este comportamiento es típico y es atribuido al efecto de re-sputtering debido a los iones más energéticos que colisionan con la superficie (Romero et al., 2006), (Tan et al., 2008).

## 5. Recubrimientos de CrC

En las series 1 y 3 (círculos rellenos y abiertos en la Figura 5.5), depositadas a relaciones de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bajas y una presión alta, el ritmo de depósito es alto. Esto es probablemente debido a que la alta presión parcial de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en el plasma promueve el depósito de carbono e hidrocarburos. Al aumentar el voltaje de polarización, el ritmo de depósito decae rápidamente. Esto se puede atribuir a que el bombardeo iónico actúa efectivamente removiendo los átomos más ligeros y débilmente enlazados y además comprimiendo y densificando la estructura.

Las series 2 y 4 (círculos rellenos y triángulos rojos en la Figura 5.5), se depositaron a relaciones de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> altas y a una baja presión. En estas condiciones hay una baja presión parcial de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, el bombardeo iónico es intenso y las especies que se depositan provienen en su mayoría del cátodo de cromo. En este caso, la serie 2 se depositó con un solo imán en el cátodo, mientras que la serie 4 se depositó con tres imanes en el cátodo. El ritmo de depósito relativamente mayor de la serie 4 indica que los tres imanes en el cátodo focalizan el plasma proveniente del cátodo en la dirección axial más efectivamente, lo que conduce a un mayor flujo de iones hacia los sustratos. Las series 5 y 6 (círculos y cuadrados azules rellenos en la Figura 5.5) se depositaron a altas relaciones de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y a altas presiones y corresponden a casos intermedios entre los dos últimos.

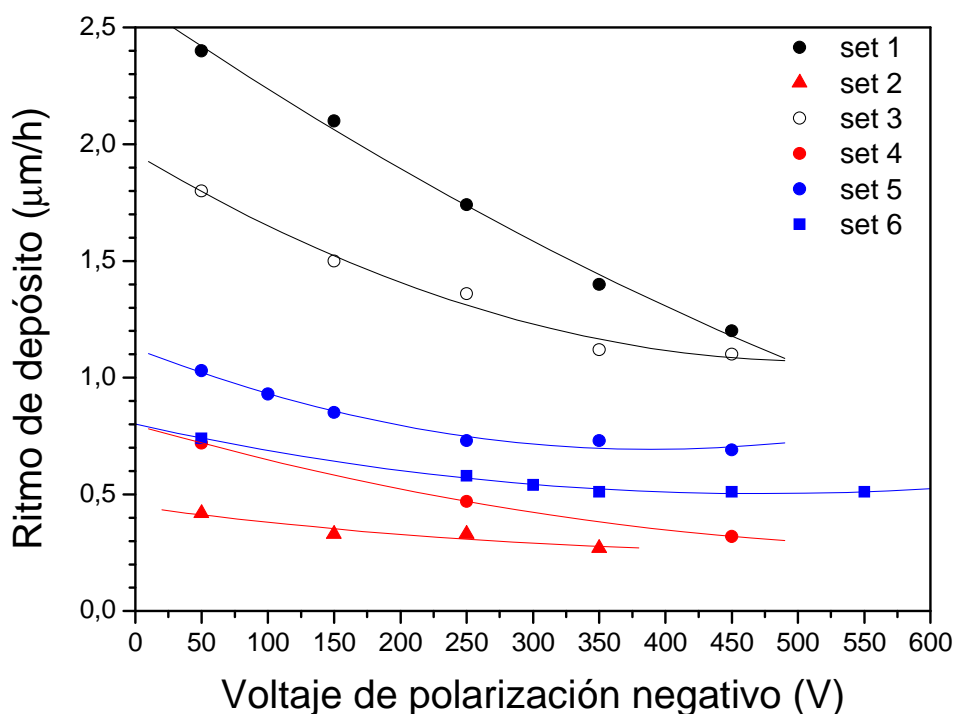


Figura 5.5. Ritmo de depósito en función del voltaje de polarización para las muestras de todas las series en el centro de la muestras (distancia radial = 0 mm).

## 5.2. Composición Química

### 5.2.1. Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos-X, XPS

El análisis de composición química y del tipo de enlaces de las capas se estudio por medio de espectroscopia de fotoelectrones, XPS. En la siguiente tabla se muestran las composiciones atómicas de C, Cr y O de todas las muestras así como los parámetros de depósito. Los datos de composición que se muestran en la Tabla 5.1 corresponden a medidas en superficie después de un decapado de 3 min con iones de Ar<sup>+</sup>.

Tabla 5.1. Parámetros de depósito de las muestras de CrC. También se muestra el espesor y ritmo de depósito obtenido por perfilometría y la composición química obtenida por XPS.

Serie	Muestra	Condiciones de presión		Temp. (°C)	Condiciones de bombardeo iónico		Perfilometría		Composición por XPS		
		Presión ( $\cdot 10^{-2}$ mbar)	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm/sccm)		J (mA/cm <sup>2</sup> )	Voltaje bias (-V)	Espesor centro ( $\mu$ m)	Ritmo dep. ( $\mu$ m/h)	C (at. %)	Cr (at. %)	O (at. %)
1	CrC07	6	3/100 (0,03)	< 100	~0,2	50	0,80	2,40	51,7	23,1	25,3
	CrC05					150	0,70	2,10	50,7	21,3	28
	CrC09					250	0,58	1,74	59,2	21,7	19,1
	CrC03					350	0,35	1,40	66,0	31,5	2,5
	CrC08					450	0,40	1,20	72,4	25,1	2,5
2	CrC13	0,6	3/7 (0,43)	< 100	~1,1	50	0,14	0,42	15,0	49,7	35,6
	CrC16					150	0,11	0,33	26,2	41,2	32,5
	CrC15					250	0,11	0,33	27,3	43,2	29,5
	CrC17					350	0,09	0,27	22,8	45,3	31,9
	CrC14					450	-	-	34,2	62,5	3,1
3	CrC30	6	20/100 (0,2)	< 100	~0,3	50	0,60	1,80	41,9	29,5	28,5
	CrC45					150	0,75	1,50	53,3	21,4	25,3
	CrC32					250	0,68	1,36	57,1	32,5	10,4
	CrC44					350	0,56	1,12	62,1	32,8	5,1
	CrC31					450	0,55	1,10	60,0	36,9	3,1
4	CrC41	0,6	3/7 (0,43)	100	~1,9	50	0,54	0,72	15,8	76	8,2
	CrC40					250	0,35	0,41	13,1	80,4	6,5
	CrC68					350	0,3	0,40	13,4	79,1	7,5
	CrC43					450	0,24	0,28	13,5	79,4	7,1
5	CrC48	3	22/37 (0,6)	200	~1,2	50	0,60	1,03	38,2	58,4	3,4
	CrC58					100	0,42	0,93	39,7	59,1	1,2
	CrC52					150	0,34	0,85	40,1	57,1	2,8
	CrC50					250	0,29	0,73	42,9	54,5	2,6
	CrC53					350	0,23	0,73	40,4	58,6	1
	CrC51					450	0,22	0,69	37,8	60,5	1,7
6	CrC54	6	25/36 (0,7)	200	~0,5	50	0,32	0,74	49,1	47,2	3,7
	CrC56					250	0,30	0,58	46,4	52,4	1,2
	CrC66					300	0,38	0,54	46,5	52,5	1
	CrC59					350	0,24	0,51	45,4	53,5	1,1
	CrC57					450	0,23	0,51	44,8	54,1	1,1
	CrC65					550	0,36	0,51	39,0	58,3	2,7

## 5. Recubrimientos de CrC

---

Se observa que tanto las condiciones de presión como de bombardeo iónico tienen un gran efecto en la composición de las muestras. Las series 1 y 3 presentan elevados contenidos de carbono hasta 72.4 % at., las series 5 y 6 presentan una estequiometría cercana a la del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , y las series 2 y 4 son ricas en metal, con contenidos de cromo de hasta el 80.4 % at. En general, se logró variar la composición de carbono en todas las muestras en un amplio rango, entre el 13.1 y el 72.4% at.

Los espectros C 1s normalizados de las muestras de todas las series se presentan en la Figura 5.6. Los espectros presentan dos componentes principales alrededor de 283.2 y 284.5 eV que corresponden a los enlaces C-Cr característicos del carburo de cromo (Singh, Jiang, & Meletis, 2005), (Chang, Yang, & Wang, 2007) y a los enlaces C-C ( $\text{sp}^2$  y  $\text{sp}^3$ ) (Tan et al., 2008), (Chen et al., 2009), (Dai, Zheng, et al., 2010) característicos del carbono amorfo (a-C o a-C:H), respectivamente. Esto indica la coexistencia de dos fases en las capas, carburo de cromo y carbono amorfo libre. También se aprecian otras contribuciones del carbono correspondientes al C-O y C=O alrededor de 286.4 y 288.6 eV, respectivamente (Tan et al., 2008), (H.-S. Zhang, Endrino, & Anders, 2008). En las muestras depositadas a alta presión y con una baja relación  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  (series 1 y 3) los enlaces C-C muestran una contribución relativa mayor respecto a los enlaces C-Cr del carburo, mientras que en las series 2, 4, 5 y 6 depositadas con mayores relaciones  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  la componente mayoritaria es la de los enlaces C-Cr.

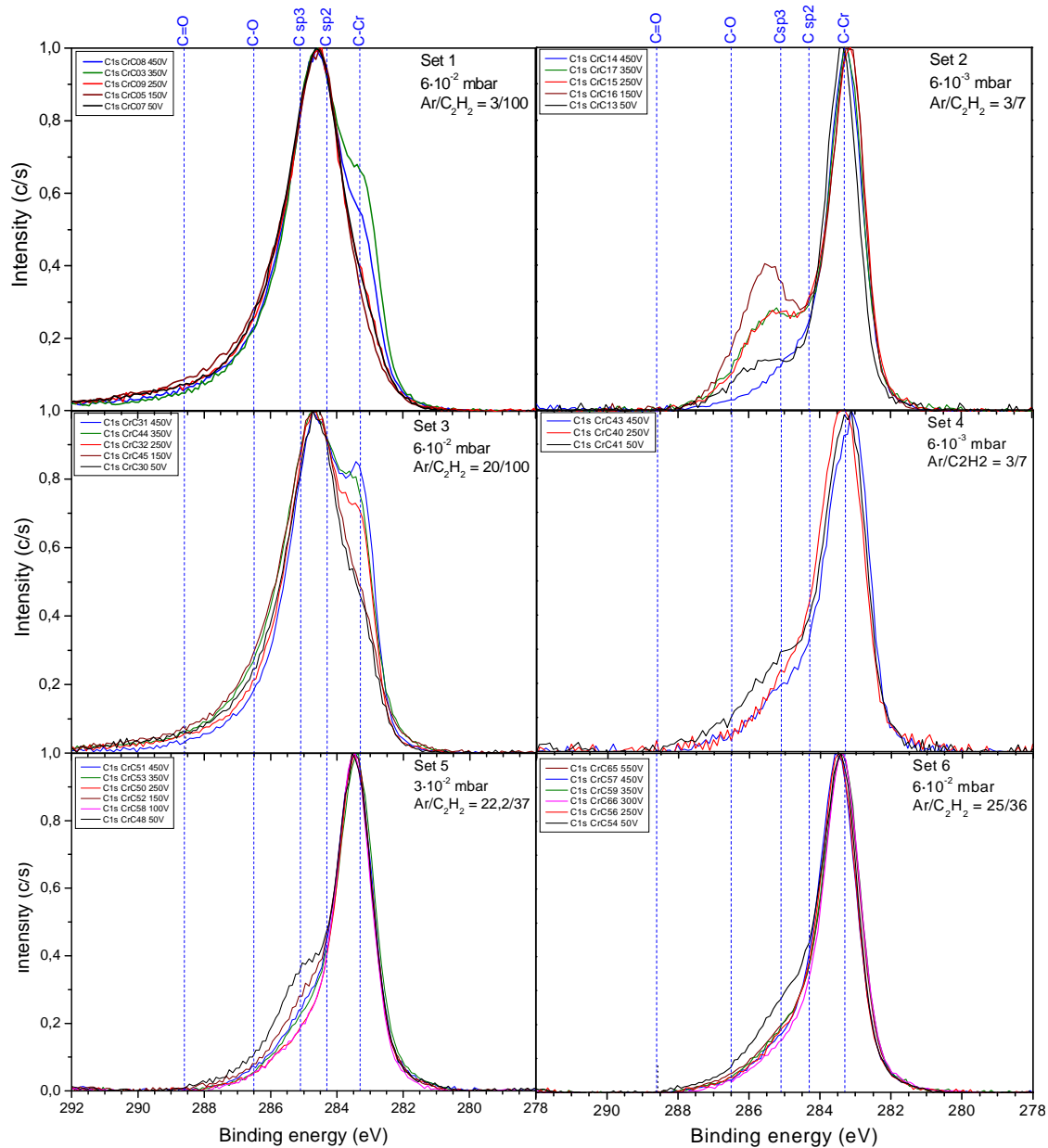


Figura 5.6. Espectros XPS C1s normalizados. Se observa la presencia de componentes asociadas a carbono amorfo y al carburo de cromo.

Los espectros Cr 2p normalizados de las muestras de todas las series se presentan en la Figura 5.7. Los espectros indican la presencia de los picos de cromo metálico Cr 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub> alrededor de 574.4 y 583.6 eV, respectivamente (Detroye, Reniers, Buess-Herman, & Vereecken, 1999), (Teghil, Santagata, De Bonis, Galasso, & Villani, 2009). Los espectros presentan picos de forma asimétrica típicos de algunos materiales conductores (Briggs, 2003). En los espectros Cr 2p las energías de enlace de los picos Cr 2p<sub>3/2</sub> del cromo metálico y del carburo de cromo están muy cerca, 574.4 y 574.5 eV, respectivamente, por lo cual no es

## 5. Recubrimientos de CrC

---

posible separar las distintas contribuciones. En las tres primeras series, se observan además las componentes Cr  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  asociadas al óxido de cromo,  $Cr_2O_3$ , alrededor de 576.7 y 586.0 eV, respectivamente (Biesinger, Brown, Mycroft, Davidson, & McIntyre, 2004), (Weaver, Hagelin-Weaver, Hoflund, & Salaita, 2006). Esto indica que el exceso de oxígeno en las muestras se encuentra enlazado preferentemente con el cromo y no con el carbono. Esto es debido a la alta afinidad química entre el cromo y el oxígeno para formar  $Cr_2O_3$ , Tabla 5.2. El alto contenido de oxígeno en las tres primeras series se puede asociar a que no se realizó ningún proceso de degasado previo al depósito de estas muestras. El efecto del degasado se evidencia al encender el plasma del arco, momento en el cual la temperatura de la campana sube rápidamente y el vapor de aire que se desprende de las paredes de la campana genera un incremento en la presión desde  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar (presión obtenida con un flujo de 3 sccm de Ar) hasta  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar. En las series 4, 5 y 6 se realizó un proceso de degasado de varias horas previo a cada uno de los depósitos, con lo que se consiguió disminuir en gran medida el contenido de oxígeno incorporado a las muestras.

En las tres primeras series se observa claramente que al incrementar el voltaje de polarización el oxígeno disminuye drásticamente y la componente asociada al óxido de cromo,  $Cr_2O_3$ , en los espectros Cr 2p tiende a desaparecer. Esto se puede asociar básicamente a dos efectos; el primero, es que el aumento en la energía de los iones que llegan a la superficie desfavorece la formación de enlaces Cr-O. El segundo efecto es que, los iones cada vez más energéticos impactando sobre la superficie inducen la eliminación de oxígeno por sputtering preferencial. En todos los casos, las muestras depositadas al voltaje de polarización más alto presentan bajos contenidos de oxígeno.

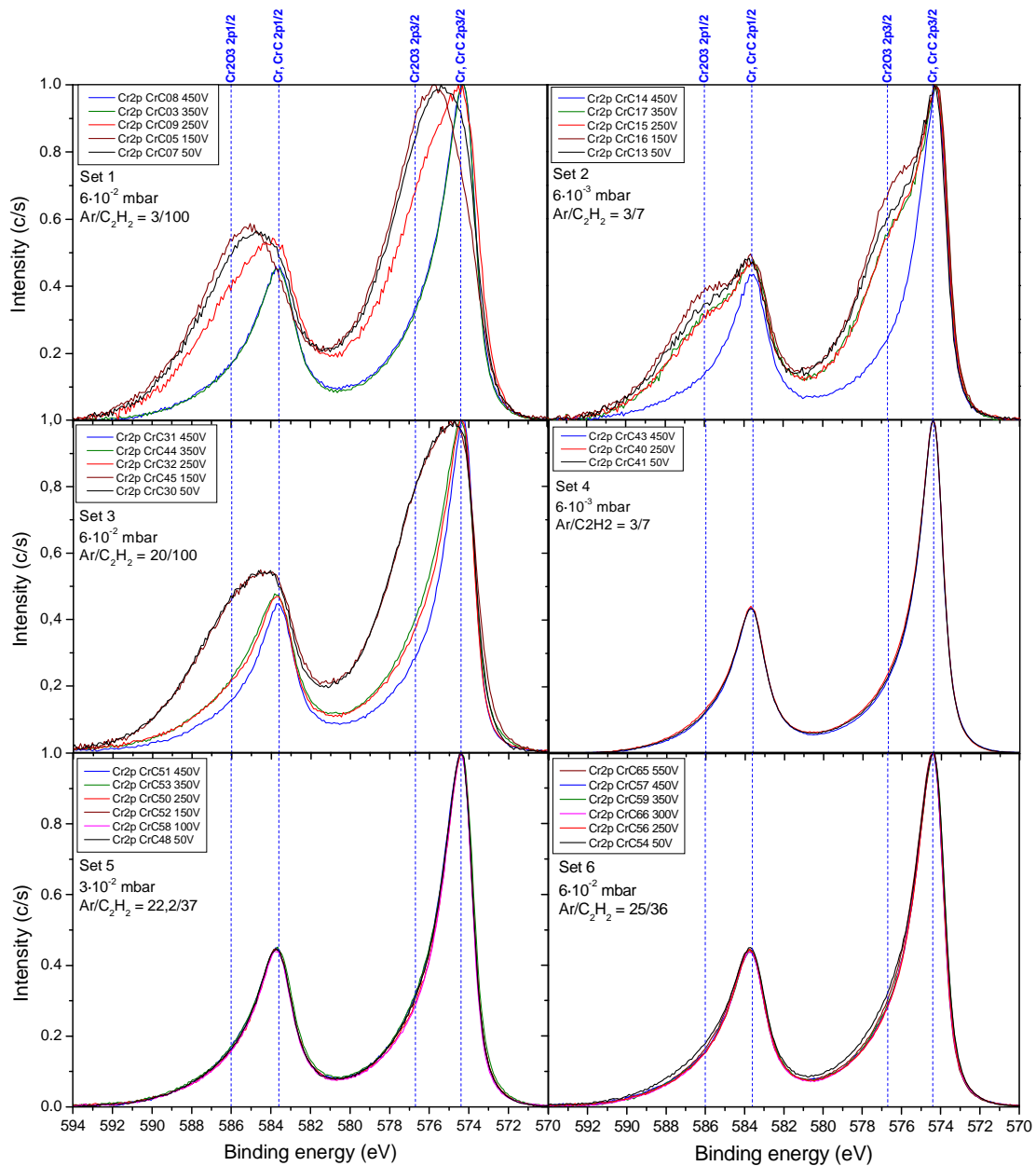


Figura 5.7. Espectros XPS Cr<sub>2</sub>p normalizados. En las tres primeras series se observa la presencia de componentes asociadas al cromo metálico y al óxido de cromo, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Es posible obtener información cuantitativa de las fracciones de las fases de carbono amorfo y de carburo realizando un proceso de ajuste de los espectros C 1s del carbono para separar las diferentes contribuciones. El análisis de los espectros C 1s se logró deconvolucionando cada espectro en cuatro picos Gaussianos, uno para el C-Cr, otro para el C-C y dos para los óxidos de carbono. Durante el proceso de ajuste el fondo se sustrajo por medio de una función de Shirley y se fijaron las posiciones de los picos del C-O y el C=O. El pico de



## 5. Recubrimientos de CrC

carbono amorfo a energías alrededor de 284.5 eV puede ser separado en dos picos con energías de enlace entre 284.4 – 284.5 eV y 285.0 – 285.2 eV que corresponden a los enlaces C=C  $sp^2$  y C-C  $sp^3$  del carbono (Tan et al., 2008), (Chen et al., 2009), (Dai, Zheng, et al., 2010). Sin embargo, estos picos presentan energías muy cercanas lo que dificulta separarlos en un ajuste, por lo que no se hizo en este estudio. En la Figura 5.8 se observan los espectros C 1s ajustados de la serie 1.

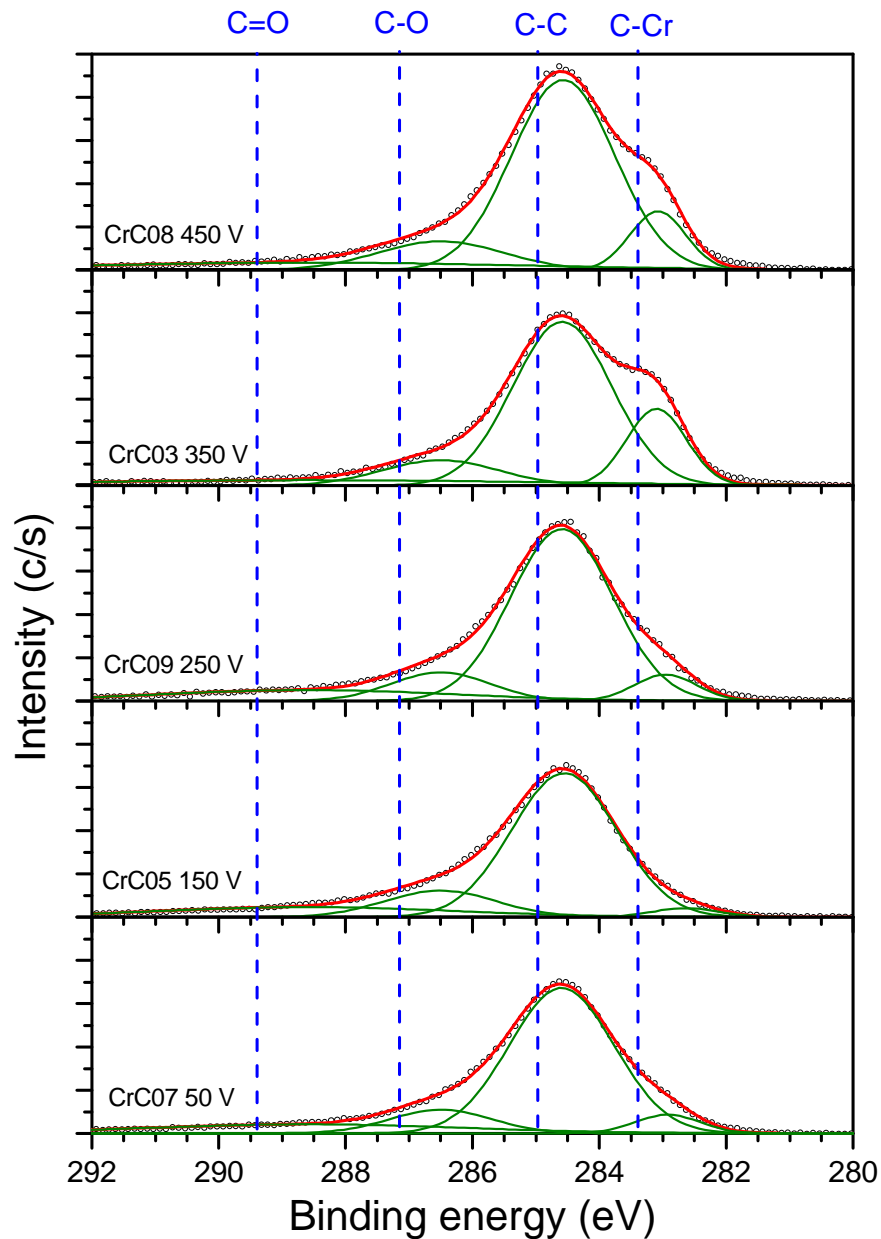


Figura 5.8. Espectros C 1s de la serie 1.

Tabla 5.2. Energías de formación de compuestos de C y Cr (Berkane, Gachon, Charles, & Hertz, 1987), (Firstov, Rohul, Svechnikov, & Dub, 2006). Incrementos en la energía favorecen la formación de carbono amorfo y carburos.

Compuesto	- ΔH(kJ/mol)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1139,7
C-C sp <sup>2</sup>	615,4
Cr-Cr	397,7
O=C=O	394,0
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	364,8
C-C sp <sup>3</sup>	347,9
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	161,9
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	80,8

A partir de los ajustes de los espectros de XPS se calculó el contenido de carbono amorfo libre (C-C) y de carbono enlazado con cromo (C-Cr) en todas las muestras, Figura 5.9. Se observa que existen dos comportamientos diferentes para los contenidos de la fase de C-C y C-Cr en función del voltaje de polarización para las series 1, 2 y 3 y para las series 4, 5 y 6.

En las series 1 y 3 depositadas a una relación de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> < 0.2, la proporción de enlaces C-C aumenta con el voltaje de polarización. De acuerdo a la Tabla 5.2, un aumento en la energía de los iones que bombardea la capa, favorece termodinámicamente la formación de enlaces C-C y C-Cr (desfavoreciendo la formación de enlaces Cr-O). En la serie 2, depositada con una relación de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> igual a 0.43 (con lo que se tiene una mayor densidad de corriente de iones, 1.12 mA/cm<sup>2</sup>) la proporción de enlaces C-C aumenta solo entre 50 y 150 V y se mantiene prácticamente constante a voltajes más altos. En las series 1, 2 y 3 el aumento del voltaje de polarización favorece la formación de enlaces C-Cr.

En las series 4, 5 y 6, depositadas con una relación de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> entre 0.43 y 0.7, la densidad de corriente de iones en los sustratos es relativamente alta, entre 0.47 y 1.87 mA/cm<sup>2</sup>. En este caso un aumento en el voltaje de polarización produce una disminución en la formación de enlaces C-C debido a efectos de re-sputtering de los átomos más livianos. En el caso de los enlaces C-Cr, su formación se ve afectada directamente por las condiciones de bombardeo iónico; a la densidad de corriente de iones más baja, 0.47 mA/cm<sup>2</sup>, un aumento en el voltaje de polarización negativo hasta 450 V favorece la formación de enlaces C-Cr. Un posterior incremento en el voltaje de polarización negativo hasta 550 V genera un mayor efecto de re-sputtering de los átomos más livianos, por lo que disminuye el carbono y la fracción de

## 5. Recubrimientos de CrC

enlaces C-Cr. Al aumentar la densidad de corriente de iones hasta  $1.17 \text{ mA/cm}^2$ , es necesaria menos energía (voltaje de polarización) para generar re-sputtering de los átomos de carbono, y la fracción de enlaces C-Cr disminuye a partir de 250 V. En la serie 4, con la densidad de corriente de iones más alta,  $1.87 \text{ mA/cm}^2$ , incluso a bajos voltajes de polarización se generan efectos de re-sputtering de los átomos de carbono y disminuyen las fracciones de enlaces C-C y C-Cr.

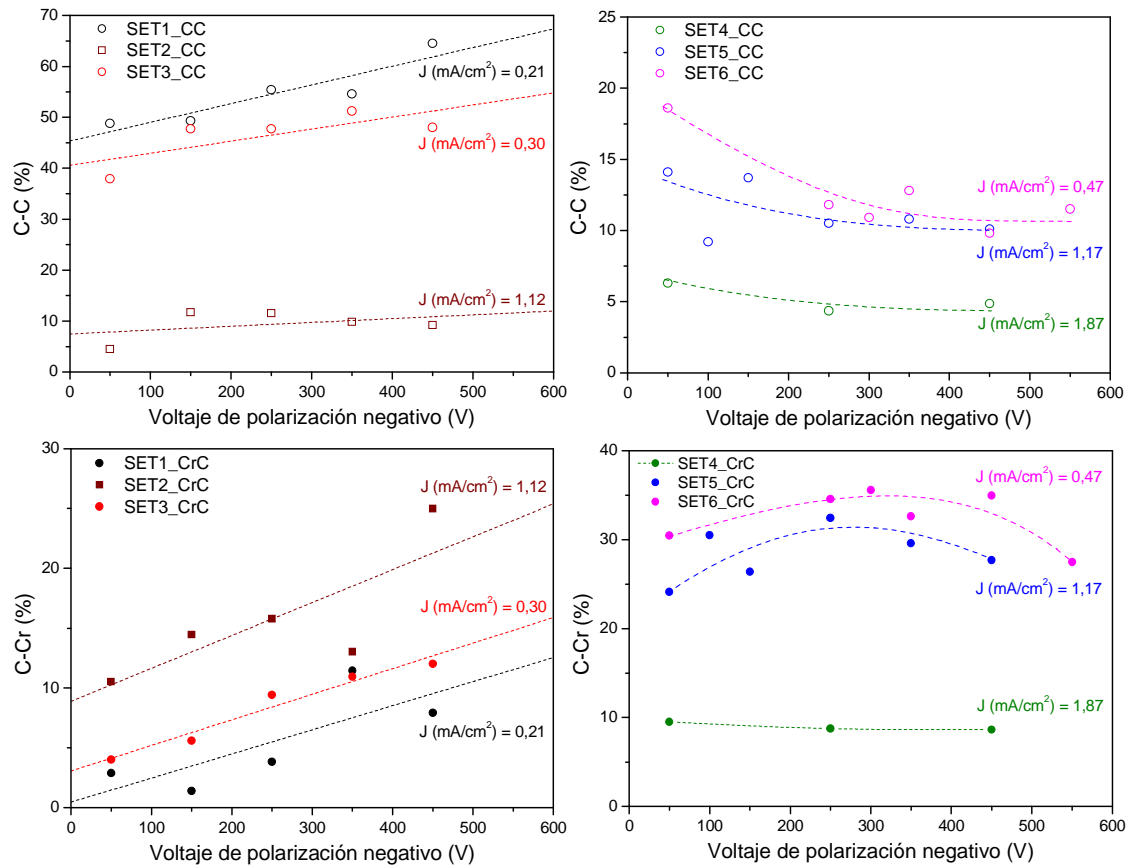


Figura 5.9. Variación de las fases de C-C y C-Cr para todas las series en función del voltaje de polarización y la densidad de corriente,  $J$ .

La Figura 5.10 resume el análisis descrito en la Figura 5.9 y muestra el efecto de la densidad de corriente,  $J$ , en el contenido promedio de carbono y cromo y de las fases C-C y C-Cr para cada una de las seis series. La densidad de corriente puede ser un parámetro más general para describir el bombardeo iónico al que están sometidas las capas finas durante su crecimiento debido a que enmarca el voltaje de polarización, la presión y relación de  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ , y también el flujo de plasma desde el cátodo influenciado por su configuración magnética, siendo estos los parámetros que variaron entre todas las muestras depositadas.

Como se observo anteriormente, el aumento de la densidad de corriente genera un incremento en el contenido de cromo y una disminución en el contenido de carbono debido a efectos de re-sputtering, Figura 5.10a. En la Figura 5.10b se observa por su parte que el contenido de la fase de C-Cr aumenta con la densidad de corriente hasta alcanzar un valor máximo. A partir de aproximadamente  $0.7 \text{ mA/cm}^2$ , los contenidos de carbono que se incorporan a las capas en crecimiento empiezan a ser menores que los contenidos de cromo. Esto ocasiona que el contenido de la fase C-Cr también empiece a disminuir a valores de densidad de corriente mayores a  $0.7 \text{ mA/cm}^2$ .

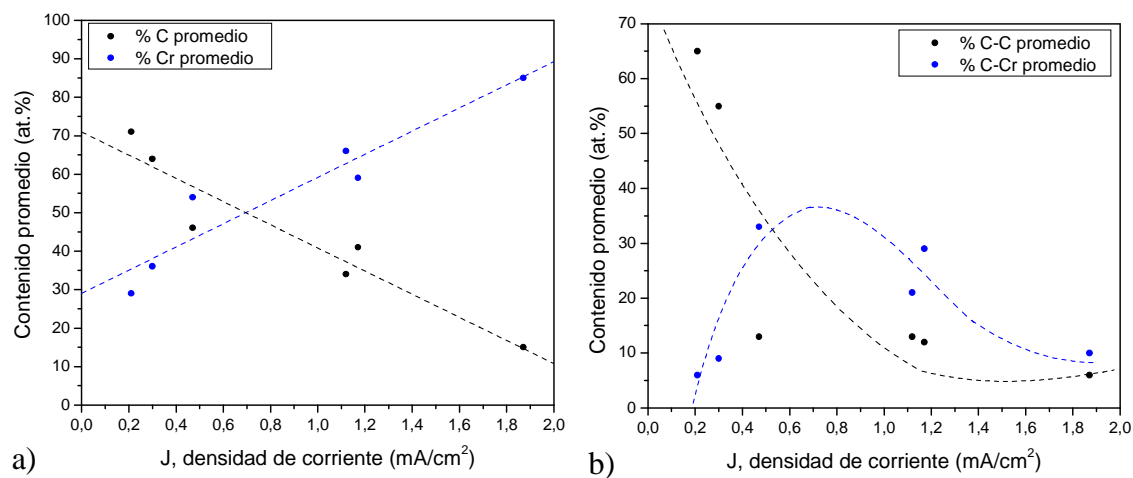


Figura 5.10. a) Variación del contenido promedio de C y Cr y b) de las fases C-C y C-Cr en función de la densidad de corriente, J.

Finalmente, la Figura 5.11 presenta el diagrama de fases ternario para el sistema cromo (Cr), carbono amorfo (C-C) y el carburo de cromo (C-Cr), y compara los contenidos de estas fases para las muestras de todas las series con muestras de carburo de cromo reportadas en la literatura. La región a rayas enmarca las diferentes composiciones que pueden presentar el cromo y el carbono, desde 100% de cromo, hasta  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (60% cromo + 40% carbono) y 100% de carbono. Las líneas continuas marcan la composición de los diferentes carburos que se pueden formar ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) con diferentes proporciones de carbono amorfo. Nuestros resultados muestran la formación de estructuras con diversos contenidos de Cr, C-C y C-Cr. Las series 1 y 3 presentan altos contenidos de carbono amorfo, las series 5 y 6 presentan altos contenidos de carburo con una composición cercana a la del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , y las series 2 y 4 son ricas en cromo. Estos resultados coinciden con las composiciones de otras

## 5. Recubrimientos de CrC

muestras de carburo de cromo depositadas por magnetron sputtering (Gantenbein et al., 1999), (Groudeva-Zotova, Vitchev, & Blanpain, 2000), (Romero, 2009), (Dai, Wu, & Wang, 2010a). Las muestras depositadas por Gassner et al. por la técnica de magnetron sputtering y que corresponden a un nanocomposite con nanocristales que presentan la estructura metaestable del CrC cúbico con estequiometria Cr/C aproximadamente igual a 1 se encuentran por fuera de la región marcada a rayas (Gassner, Mayrhofer, Mitterer, & Kiefer, 2005), (Gassner et al., 2006), (Gassner, Patscheider, et al., 2007), (Gassner, Mayrhofer, Patscheider, & Mitterer, 2007).

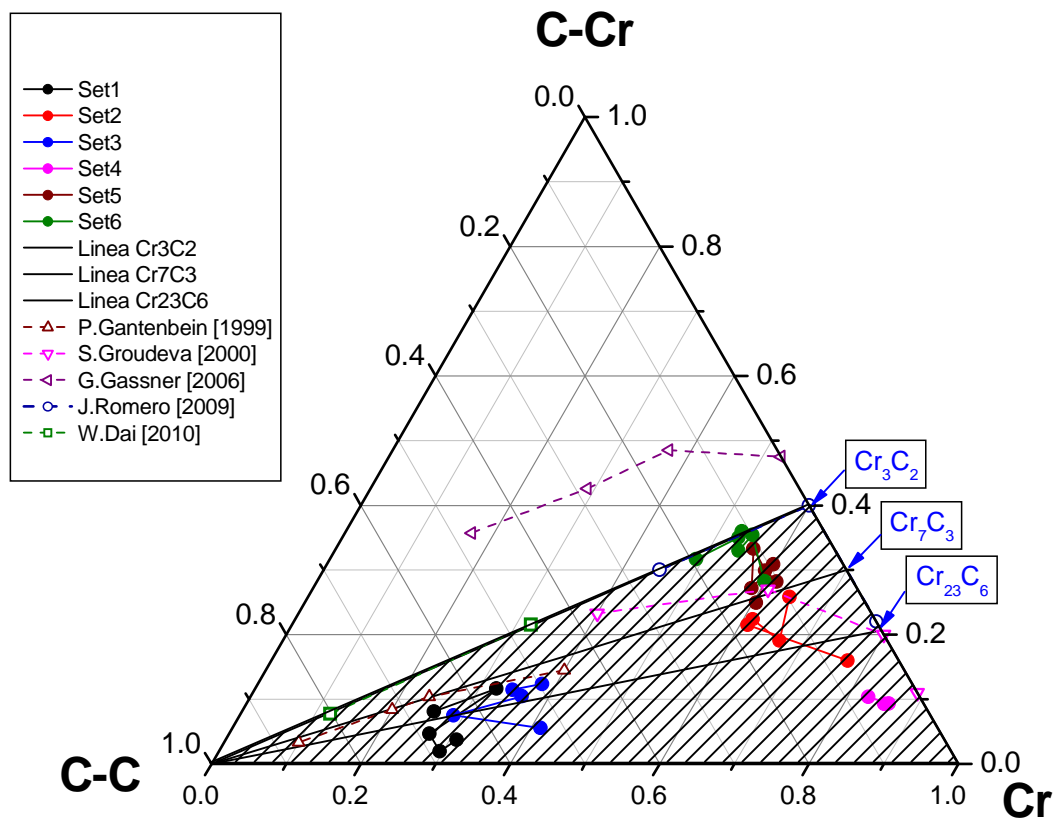


Figura 5.11. Diagrama de fases ternario para el sistema Cr, carbono amorfo (C-C) y carburo de cromo (C-Cr). El área a rayas corresponde a la composición de los distintos tipos de compuestos de carburo de cromo que se pueden formar. Los triángulos fuera de esta área corresponden a las muestras depositadas por Gassner et al. (Gassner et al., 2006) por magnetron sputtering con la fase metaestable c-CrC.

## 5.2.2. Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones, EELS

También se hizo un análisis del tipo de enlaces presentes en las capas por espectroscopia de pérdida de energía de electrones, EELS, para dos muestras representativas; la muestra CrC03 de la serie 1 con un alto contenido de carbono amorfo, y la muestra CrC50 de la serie 5 con una estequiometría cercana a la del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. En la Figura 5.12 se observan los espectros EELS en la región de los picos C-K y Cr-L alrededor de 285 y 580 eV, respectivamente, de la muestra CrC03 de la serie 1. El fondo en los espectros de los picos C-K y Cr-L se sustrajo usando el modelo estándar  $AE^{-r}$  (Leapman, Grunes, & Fejes, 1982). El pico de oxígeno O-K alrededor de 525 eV no se observó en los espectros. Los espectros fueron medidos sobre varios puntos a lo largo del espesor de la muestra, imagen de STEM en la Figura 5.12. El punto 1 en la imagen de STEM corresponde al sustrato de silicio (no se muestra su espectro).

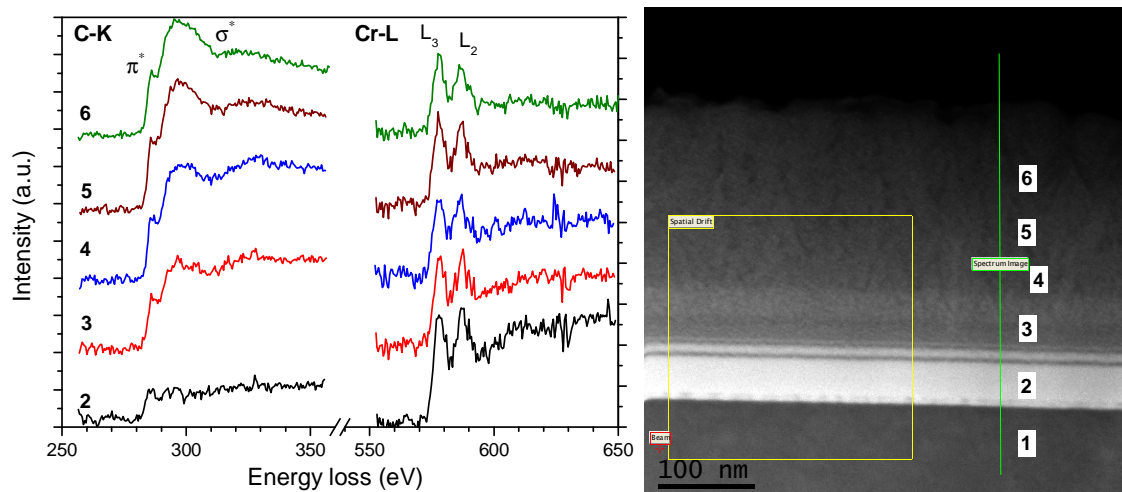


Figura 5.12. Espectros C-K y Cr-L de la muestra CrC03 de la serie 1 tomados en varios puntos a lo largo del espesor de la muestra.

Los espectros C-K del carbono muestran los picos  $\pi$  y  $\sigma$  característicos de los enlaces  $sp^2$  del grafito y  $sp^3$  del DLC, respectivamente. Los espectros C-K se calibraron alrededor de 285 eV en la posición del pico  $\pi$  de una muestra de carbono amorfo de referencia (Sánchez-López, Erdemir, Donnet, & Rojas, 2003).

Se observa una evolución en los espectros a medida que nos movemos de una zona rica en cromo (2) hasta una zona rica en carbono (6), especialmente en el espectro del carbono. En la

## 5. Recubrimientos de CrC

---

muestra CrC03 de la serie 1, el espectro en el punto 2 (zona rica en cromo) la señal del carbono es baja y solo se aprecia la componente  $\pi$  asociada a enlaces  $sp^2$  tipo grafito. Al moverse hacia zonas ricas en carbono aparece la componente  $\sigma$  asociada al carbono amorfo tipo  $sp^3$ . En el caso de los puntos 3, 4, 5 y 6 la componente correspondiente al pico  $\sigma$  es mucho mayor que la del pico  $\pi$ , lo que indica una gran contribución de conglomerados de carbono amorfo con enlaces tipo  $sp^3$  (Zhou, Ross, Rainforth, & Hovsepian, 2010). Además, la forma de los espectros C-K en los puntos 3, 4, 5 y 6 es prácticamente la misma. Según Fan et al. (Fan, Dickey, Pennycook, & Sunkara, 1999), en un carburo con un relativo alto contenido de cromo, el carbono tiende a comportarse como tipo grafito (enlaces  $\pi$ ), mientras que en carburos con altos contenidos de carbono amorfo, el carbono tiende a comportarse como tipo DLC (enlaces  $\sigma$ ). Esto podría explicar porque en el punto 2 (zona rica en cromo) el espectro C-K presenta solo una componente asociada a enlaces  $\pi$ , mientras que en las zonas más ricas en carbono amorfo, la componente asociada a los enlaces  $\sigma$  es mayoritaria. Un comportamiento similar se observó también para los espectros C-K del carbono en la muestra CrC50 de la serie 5.

Se espera que los espectros C-K presenten contribuciones correspondientes a las fases del carburo ( $Cr_3C_2$ ) y del carbono amorfo (a-C), por lo cual se realizó un ajuste de los espectros C-K para las muestras CrC03 y CrC50 combinando espectros del carbono amorfo (a-C) y el  $Cr_3C_2$  puros en diferentes proporciones. En la Figura 5.13 se aprecian los espectros del C-K del a-C y el  $Cr_3C_2$  puros, así como las combinaciones lineales de los dos espectros, de esta forma se aprecia la evolución de un hipotético material desde a-C hasta  $Cr_3C_2$ .

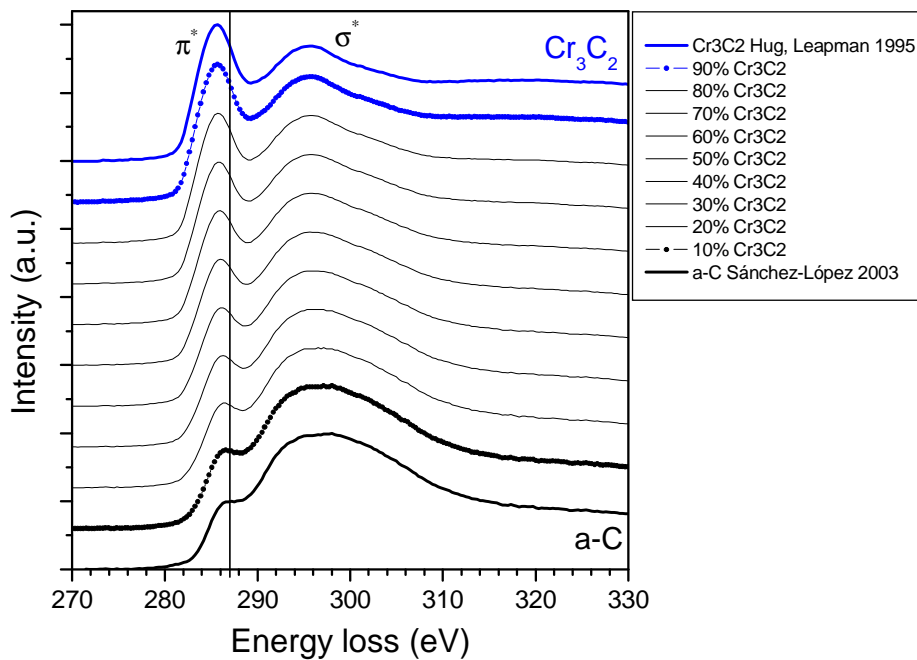


Figura 5.13. Espectros EELS C-K del carbono amorfo (Sánchez-López et al., 2003), el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (Hug, Leapman, & Jaouen, 1995) y sus combinaciones lineales.

En la Figura 5.14 se muestra el ajuste lineal del espectro C-K del carbono para la muestra  $\text{CrC03}$  de la serie 1 tomado en el punto 6, cerca a la superficie. El ajuste lineal para el espectro C-K se realizó con una combinación lineal de los espectros de referencia del a-C y el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en una proporción relativa del 95 y 5%, respectivamente. Esto significa que esta muestra presenta una proporción muy alta de carbono amorfo, lo que concuerda con los resultados encontrados previamente por XPS.

A partir de 310 eV el ajuste no es bueno debido principalmente a efectos relacionados con el espesor de la muestra que genera procesos adicionales de dispersión de electrones y plasmones.

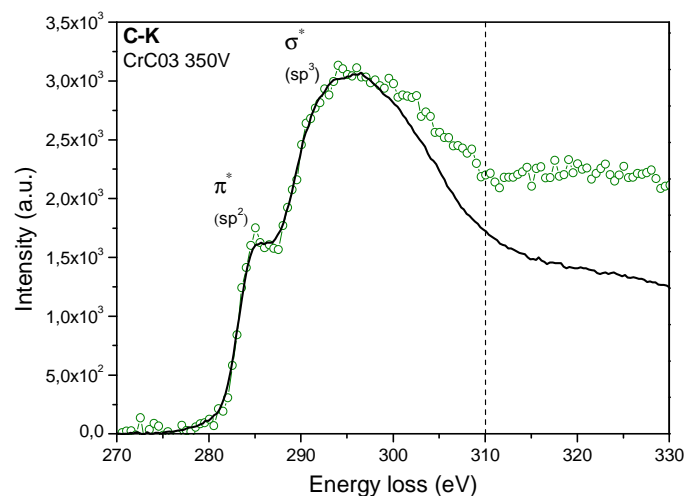


Figura 5.14. Ajuste lineal del espectro EELS C-K de la muestra  $\text{CrC03}$  de la serie 1.



## 5. Recubrimientos de CrC

En la muestra CrC50 (250 V) el ajuste lineal se obtuvo con unas proporciones relativas de a-C y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  de 64 y 36%, respectivamente, Figura 5.15, lo que también concuerda con los resultados encontrados previamente por XPS.

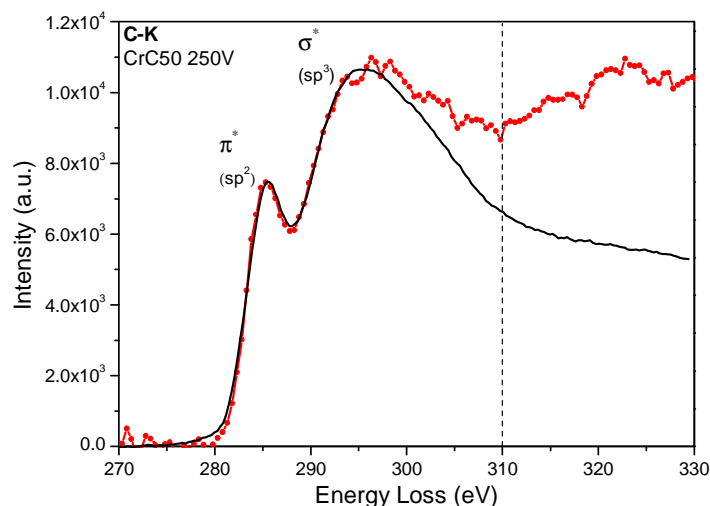


Figura 5.15. Ajuste lineal del espectro EELS C-K de la muestra CrC50 de la serie 5.

No es posible realizar el cálculo de la proporción absoluta debido a que no se conoce el factor de peso de las funciones generadas para el a-C y el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

A modo de comparación, la proporción de la fase de carburo que se calculó con XPS para la muestra CrC03 fue del 11% y para la muestra CrC50 del 32%, valores del mismo orden que los calculados por EELS.

Los análisis de EELS confirman entonces la coexistencia de dos fases distintas, a-C y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , lo que revalida el hecho de que se tratan de materiales con estructura nanocompuesta.

En los espectros Cr-L del cromo se aprecian los picos  $L_3$  y  $L_2$  presentes en los metales de transición 3d, conocidos como líneas blancas. Los picos  $L_3$  y  $L_2$  resultan de transiciones entre los niveles 2p y los niveles 3d desocupados. Las variaciones de la razón  $L_3/L_2$  se deben a interacciones entre el cromo y los átomos circundantes y a los diferentes estados de valencia que puede presentar el cromo. De acuerdo a X. Fan et al. (Fan et al., 1999) la razón  $L_3/L_2$  es alrededor de 1.63 para el cromo metálico y 1.35 para el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Se calculó la razón  $L_3/L_2$  después de sustraer el fondo de forma escalonada y haciendo la relación entre las áreas de los picos  $L_3$  y  $L_2$ , de acuerdo al método propuesto por Pearson

(Pearson, Ahn, & Fultz, 1993). En la Figura 5.16 se observa el espectro Cr-L de la muestra CrC03 con el fondo escalonado.

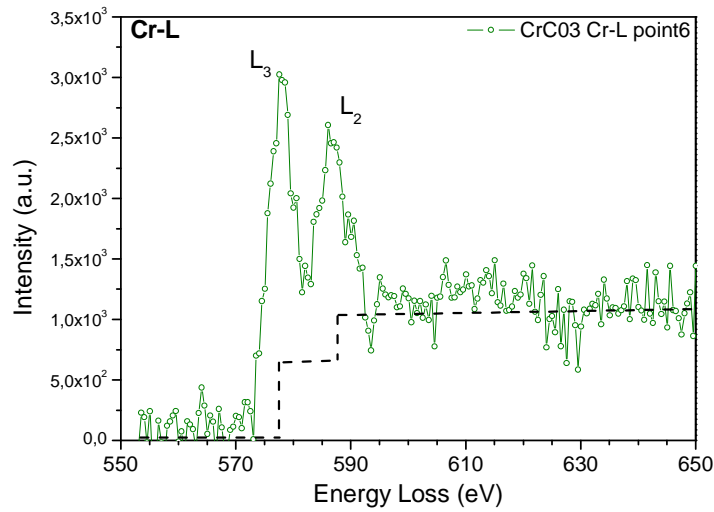


Figura 5.16. Ajuste lineal del espectro EELS Cr-L de la muestra CrC03 de la serie 1.

Las valores de la razón  $L_3/L_2$  para las muestras CrC03 y CrC50 a lo largo del espesor de las muestras se presenta en la Figura 5.17. La razón  $L_3/L_2$  varía aproximadamente entre 1.4 y 1.6, dentro de los valores presentados por Fan et al. (Fan et al., 1999) para el cromo y el  $Cr_3C_2$  y cerca de los valores presentados por Leapman et al. (Leapman et al., 1982) y Daulton et al. (Daulton & Little, 2006).

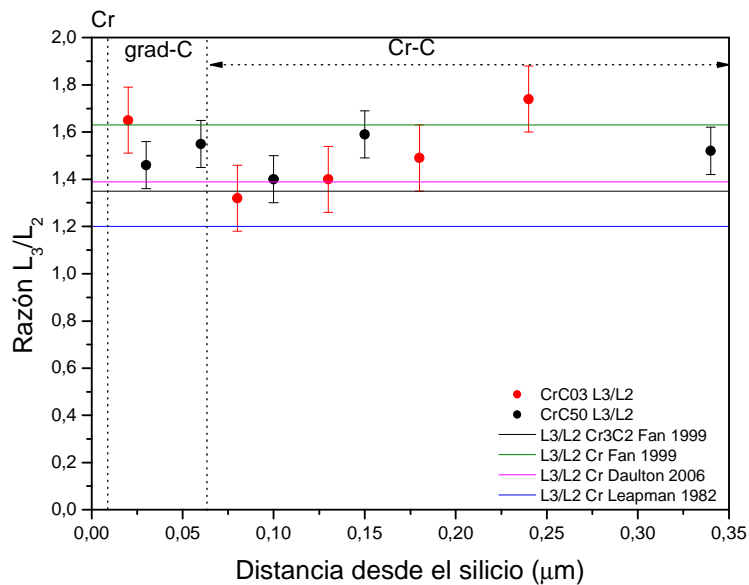


Figura 5.17. Variación de la razón  $L_3/L_2$  para las muestras CrC03 y CrC50 a lo largo del espesor.

## 5. Recubrimientos de CrC

También se calculó la separación entre las posiciones de los picos  $L_3$  y  $L_2$ ,  $\Delta E_{L_3-L_2}$ , para ambas muestras, Figura 5.18. Se observa una ligera tendencia a la disminución en la separación de los picos a medida que nos movemos en la muestra desde la zona del gradiente rica en cromo hasta una zona de composición homogénea y más rica en carbono. Esto indica que la introducción de carbono en el gradiente afecta directamente el entorno de los átomos de cromo, modificando la separación entre los picos  $L_3$  y  $L_2$ . En la zona donde la composición de la capa es homogénea, la separación entre los picos se mantiene prácticamente constante y con valores entre 8.5 y 9.0 eV. Estos valores concuerdan bien con los reportados por Hug et al. para el  $Cr_3C_2$  (Hug et al., 1995). Sin embargo, algunos valores encontrados en la literatura para el Cr y algunos carburos varían en un amplio rango y generan cierta ambigüedad en la interpretación de los resultados.

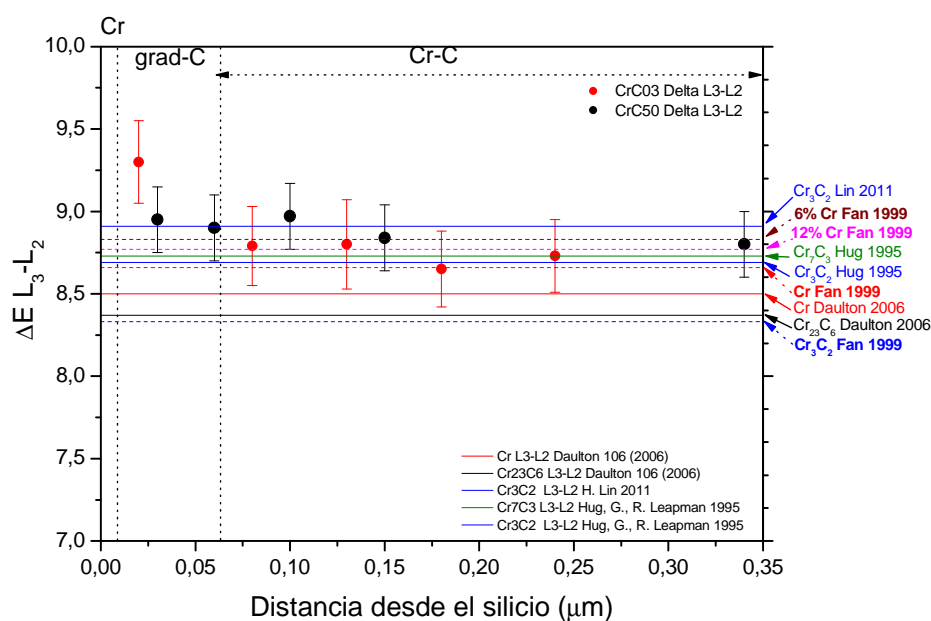


Figura 5.18. Variación de la separación entre los picos  $L_3$  y  $L_2$  para las muestras CrC03 y CrC50 a lo largo del espesor. Se muestran también como referencia, las separaciones entre los picos  $L_3$  y  $L_2$  reportados por varios autores (Fan et al., 1999), (Hug et al., 1995), (Daulton & Little, 2006), (H.-T. Lin, Nayak, Wang, Chang, & Huang, 2011).

### 5.2.3. Espectroscopia de Masas de Iones Secundarios, SIMS

La uniformidad y los perfiles de composición química de las muestras se estudiaron por espectroscopia de masas de iones secundarios, SIMS. En la Figura 5.19 se observa el perfil de SIMS de la muestra CrC09 depositada a un voltaje de polarización negativo de 250 V de la

serie 1. En el perfil de composición se pueden distinguir tres zonas distintas a medida que observamos desde el sustrato hasta la superficie de la capa, confirmando también el diseño de capa descrito en los detalles experimentales; una delgada capa de cromo que funciona como capa de adhesión, una zona de gradiente composicional donde aumenta el contenido de carbono y una zona de composición uniforme. En esta última zona, los perfiles de Cr y C muestran la presencia de una capa de CrC con composición homogénea.

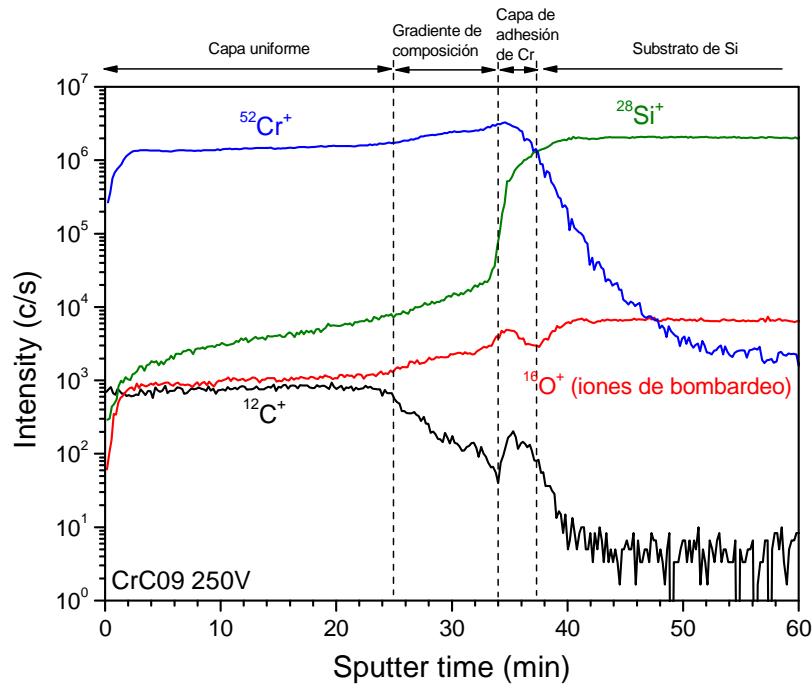


Figura 5.19. Perfil de composición SIMS de la muestra CrC09 depositada a un voltaje de polarización negativo de 250 V de la serie 1.

La Figura 5.20 muestra en una sola grafica a efectos de comparación las medidas de SIMS para diferentes muestras con contenidos de carbono alto, medio y bajo. En todos los casos la intensidad de la señal de carbono se normalizo con la señal de oxígeno. Los tres perfiles de la señal de carbono corresponden a cada una de las muestras y solo se presentan un perfil para los iones de Cr y Si debido a que el nivel de sus señales es muy parecido en todos los casos.

Los niveles de las señales de los iones de carbono, <sup>12</sup>C<sup>+</sup>, para las muestras CrC08 y CrC31 con contenidos de carbono de 72.4 y 60.0 %at. (obtenidos por XPS) son muy similares y son un orden mayor que para la muestra CrC51 con un contenido de carbono de 37.8 %at. Una característica de la señal del <sup>12</sup>C<sup>+</sup> es la variación del tiempo de pulverización (sputter time) para las diferentes muestras, que no se corresponde directamente con el espesor de las capas. Este efecto también ha aparecido para muestras de CrC depositadas por magnetron sputtering

## 5. Recubrimientos de CrC

(Romero, 2009) y puede ser atribuido a efectos de matriz, comunes en todos los estudios de SIMS, en los que los enlaces C-C parecen ser separados más fácilmente por los iones de oxígeno que los enlaces formados por el cromo y el carbono, C-Cr. Otra característica que se observa en los perfiles de SIMS es la aparición de un pico en la señal de carbono entre el sustrato y la capa de adhesión de cromo. La explicación de este pico se basa en la posible inclusión de átomos de carbono por el impacto de los iones energéticos de oxígeno durante el análisis de SIMS o a la posible presencia de contaminación de carbono en la superficie de los sustratos (Romero, 2009).

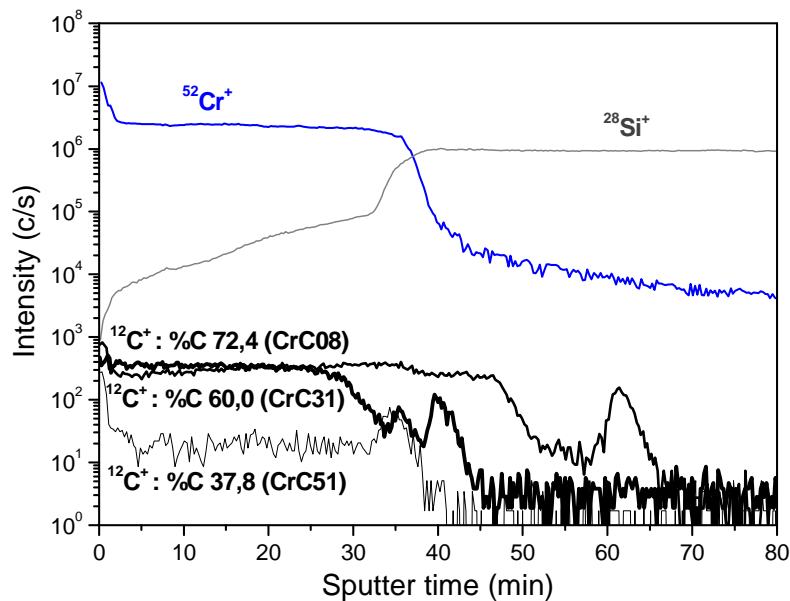


Figura 5.20. Perfiles SIMS para las muestras CrC08, CrC31 y CrC51 depositadas a 450 V y varias relaciones de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 3/100, 20/100 y 22/37, respectivamente, y con diferentes contenidos de carbono como se puede ver en los diferentes niveles de la señal de carbono.

### 5.2.4. Espectroscopia Vibracional (Raman, FTIR)

#### 5.2.4.1. Espectroscopia Raman

El carbono tiene varias estructuras y puede existir en un amplio rango de formas amorfas o desordenadas. En general, el carbono amorfo puede tener una combinación de enlaces  $sp^3$ ,  $sp^2$  o incluso  $sp^1$ , con la posible presencia de hasta un 60% de hidrógeno. La espectroscopia Raman es sensible a estas estructuras y a los cambios que perturban las simetrías de las muestras analizadas. La espectroscopia Raman en el visible se usa extensamente para el

análisis del carbono y para obtener información directa de los enlaces  $sp^2$ , e indirecta de la fracción de enlaces  $sp^3$  debido a que en el rango de longitudes de onda del visible no hay suficiente energía para excitar los sitios  $sp^3$ , lo que si se logra en espectroscopia Raman en el ultravioleta excitando sitios  $sp^2$  y  $sp^3$  al mismo tiempo (Ferrari & Robertson, 2000), (Dillon & Woollam, 1984). El análisis de espectroscopia Raman se usó para estudiar la presencia de carbono libre en las muestras de CrC (la matriz de carbono amorfo en el nanocomposite). Las condiciones de presión como de bombardeo iónico tienen un gran efecto en los espectros Raman. Los espectros Raman de las muestras de CrC depositadas a voltajes de polarización negativo entre 50 y 450 V y varios valores de presión y relaciones de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> se muestran en la Figura 5.21.

Las muestras de las series 1, 3 y 6, presentan las contribuciones de los característicos modos de vibración “G” (grafito) alrededor de 1585 cm<sup>-1</sup> y “D” (desorden) alrededor de 1350 cm<sup>-1</sup> presentes en el carbono amorfo. El modo G del grafito presenta una simetría E<sub>2g</sub> e implica el movimiento de los enlaces  $sp^2$  de carbono en un mismo plano (Figura 5.21). Este modo no requiere la presencia de anillos de carbono tipo grafito y puede ocurrir en otros sitios con configuración  $sp^2$ . El modo D de desorden del grafito tiene una simetría A<sub>1g</sub> y está correlacionado con la presencia de anillos de carbono (Figura 5.21). Este modo está prohibido en el grafito cristalino y solo es activo en carbono amorfo (Ferrari & Robertson, 2000), (Tamor & Vassell, 1994), (Tuinstra & Koenig, 1970), (Oral, Hauert, Müller, & Ernst, 1995).

Se observa claramente que solo las muestras de las series 1, 3 y 6, con contenidos de carbono amorfo libre por encima del 18% (ver apartado de XPS), presentan las bandas características D y G del carbono amorfo. Un resultado muy similar encontró Gassner et al. (Gassner et al., 2006) el cual depositó capas de a-CrC/a-C:H por la técnica de magnetron sputtering y obtuvo señal Raman solo cuando el carbono amorfo en sus muestras superó el 20%. Por debajo de este valor “umbral” no hay suficiente carbono amorfo para producir señal Raman, como es el caso de las muestras de las series 2, 4, 5 y las muestras de la serie 6 depositadas a voltajes mayores a 50 V.

## 5. Recubrimientos de CrC

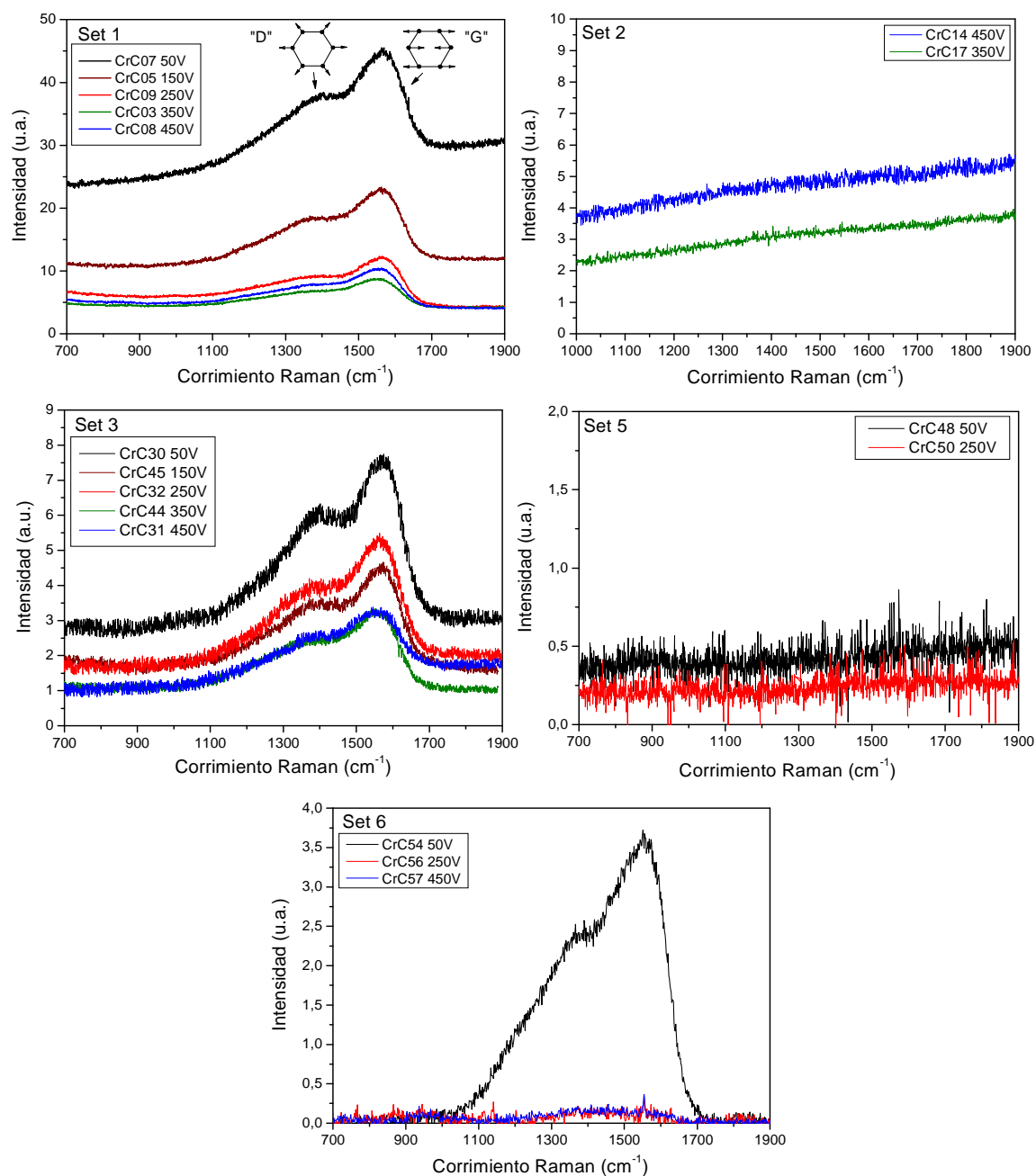


Figura 5.21. Espectros Raman de las muestras de CrC depositadas a diferentes voltajes de polarización, presiones y relaciones Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> de las series 1, 2, 3, 5 y 6.

En la Figura 5.21 la disminución de la intensidad de la señal Raman con el voltaje de polarización se relaciona con una disminución en el espesor (series 1 y 3) tal como se ha reportado previamente (Anders, Ager III, Pharr, Tsui, & Brown, 1997), y probablemente con un ligero incremento en el contenido de enlaces de Cr-C promoviendo la formación de nanocristales de CrC y disminuyendo la intensidad total de la luz dispersada. Por otro lado, la

disminución de la señal Raman con el voltaje de polarización en la serie 6 está directamente relacionada con la disminución del contenido de carbono amorfo libre.

Los análisis de los espectros Raman se hicieron primero eliminando el fondo de las medidas ajustando un polinomio de grado dos como se observa en el siguiente ejemplo para las muestras de la serie 1, Figura 5.22.

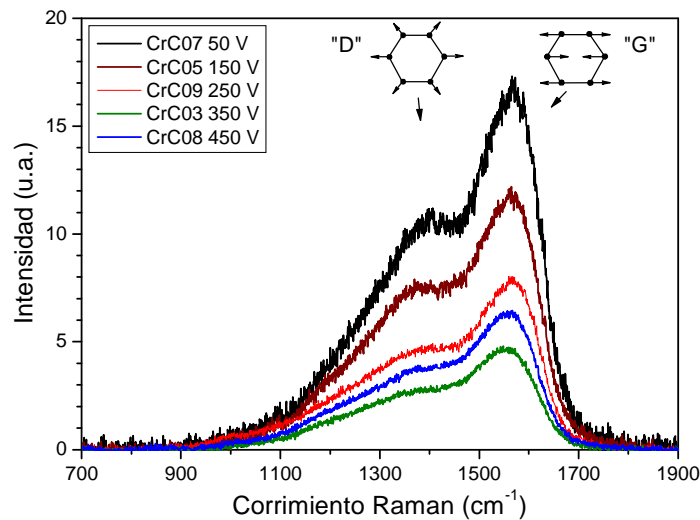


Figura 5.22. Espectros Raman de las muestras de CrC de la serie 1 con el fondo corregido.

Como primera aproximación, se ajustaron los espectros Raman con dos Gaussianas. En la Figura 5.23 se aprecia el espectro Raman de la muestra CrC08 de la serie 1 depositada a un voltaje de polarización negativo de 450 V ajustado con dos Gaussianas.

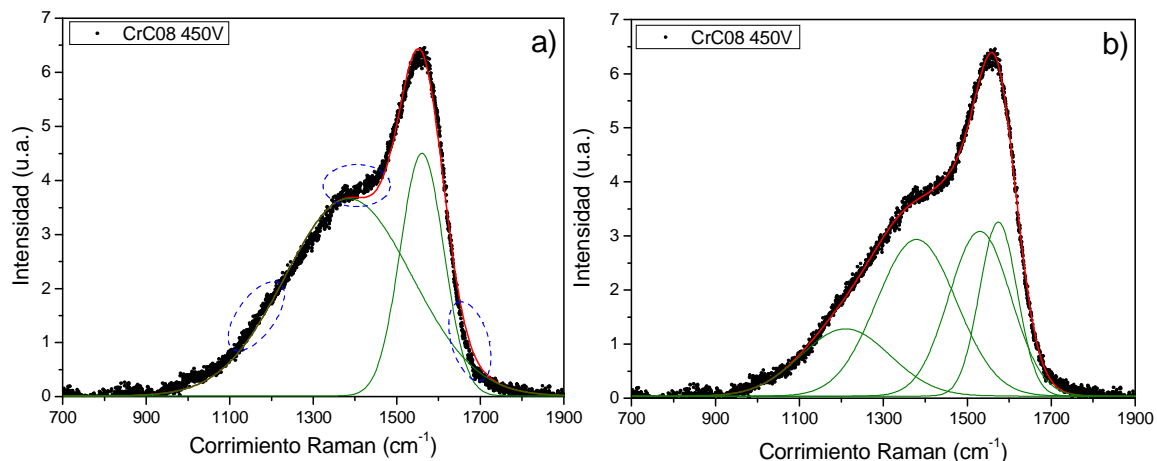


Figura 5.23. Espectro Raman de la muestras de CrC08 ajustado con a) dos Gaussianas y b) cuatro Gaussianas.

Se aprecia que el ajuste del espectro Raman en la Figura 5.23a usando solo dos Gaussianas no es el mejor, como se resalta en las líneas a puntos. Para optimizar el ajuste, se han



## 5. Recubrimientos de CrC

descompuesto los espectros en 4 Gaussianas de acuerdo a los propuesto en la literatura (Marcus, Fayette, Mermoux, Abello, & Lucazeau, 1994), (Müller, Hauert, Oral, & Tobler, 1995), (Oral et al., 1995), (Patscheider, Zehnder, & Diserens, 2001), (Gassner et al., 2005), (Kromka, Breza, Kadlecikova, Janik, & Balon, 2005). En la Figura 5.23b se aprecia la misma muestra (CrC08) con un ajuste de cuatro Gaussianas. Se observa que las cuatro Gaussianas son necesarias para ajustar todo el espectro Raman. El pico a la frecuencia más alta alrededor de  $1585\text{ cm}^{-1}$ , llamado G1, corresponde al modo  $E_{2g}$  del grafito cristalino. El segundo pico a  $1490\text{ cm}^{-1}$ , G2, se origina debido a clusters  $sp^2$  de grafito amorfo o desordenado. El pico alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , D1, corresponde al modo,  $A_{1g}$ , desordenado o policristalino del grafito. Por último, el cuarto pico entre  $1130$  y  $1210\text{ cm}^{-1}$  es atribuido a enlaces  $sp^3$  o  $sp^2$  desordenados con una posible contribución de cadenas poliméricas de *trans*-poliacetileno (Kuzmany, Pfeiffer, Salk, & Gunther, 2004), (Gassner et al., 2005). Los picos G1 y D1 corresponden a los típicos picos G y D que se usan normalmente en ajustes con solo dos curvas. El área y la posición de los picos se obtuvieron de los ajustes. La Tabla 5.3 resume la información de los cuatro picos.

Tabla 5.3. Posición e identificación de los picos usados en la descomposición de los espectros Raman.

<i>Pico</i>	<i>Posición (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Identificación</i>
G1	1580	Grafito cristalino
G2	1490	Grafito desordenado (cristales desordenados)
D1	1350	Grafito desordenado (policristalino)
D2	1130-1210	carbono desordenado ( $sp^3$ o $sp^2$ desordenado) y <i>trans</i> -poliacetileno

En la Figura 5.24 se muestran los espectros Raman de la serie 1 ajustados con cuatro Gaussianas. La razón de las intensidades  $I(D)/I(G)$  se calculó como la razón del área de las Gaussianas (Dillon & Woollam, 1984), (Müller et al., 1995). Generalmente, el cálculo de la razón de las intensidades  $I(D)/I(G)$  con las intensidades y las áreas de los picos D y G siguen la misma tendencia (S. Zhang, Zeng, Xie, & Hing, 2000). En nuestro caso  $I(D)/I(G)$  es la suma de las áreas de los picos D1, D2 y G1, G2,  $I(D)/I(G) \equiv A(D1+D2)/A(G1+G2)$  (Müller et al., 1995), (Patscheider et al., 2001), (Zehnder, Schwaller, Munnik, Mikhailov, & Patscheider, 2004), (Gassner et al., 2005).

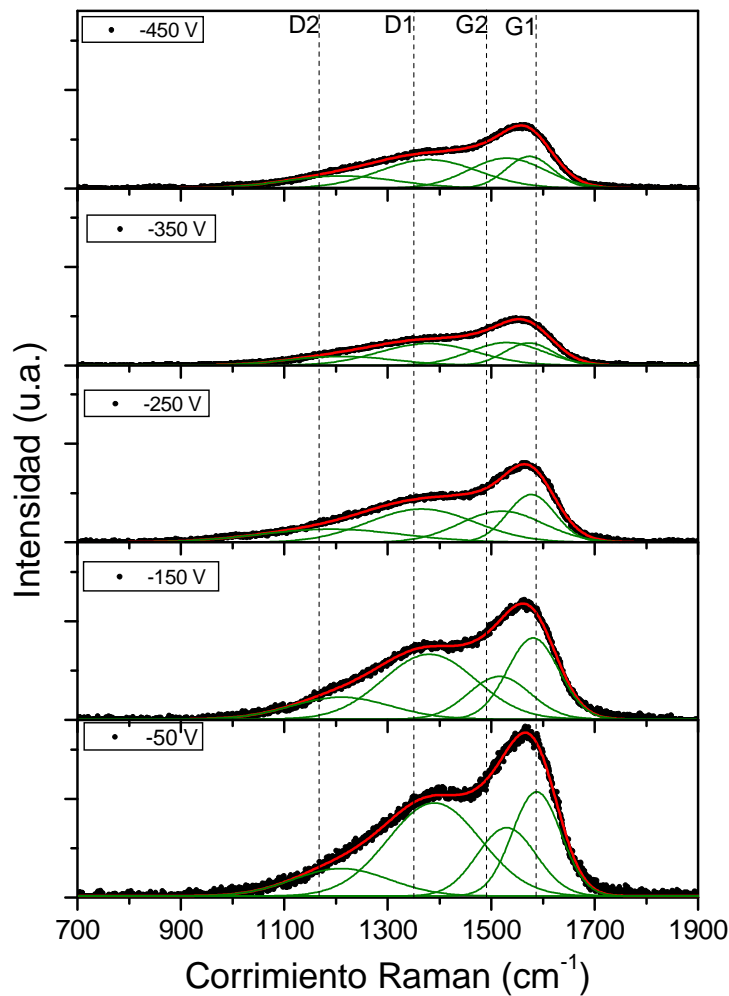


Figura 5.24. Espectros Raman de las muestras de la serie 1.

La variación de la relación de intensidades  $I(D)/I(G)$  y la posición del pico G en función del voltaje de polarización negativo se realizó para las series 1 y 3 y se presenta en la Figura 5.25. Se observa que tanto la razón de intensidades  $I(D)/I(G)$  como la posición del pico G1 tienden a disminuir cuando se aumenta el voltaje de polarización, lo cual es una señal indirecta de un aumento en el contenido de enlaces tipo  $sp^3$  y una transición de una estructura tipo-grafito a una estructura amorfa en las capas (Ferrari & Robertson, 2000).

## 5. Recubrimientos de CrC

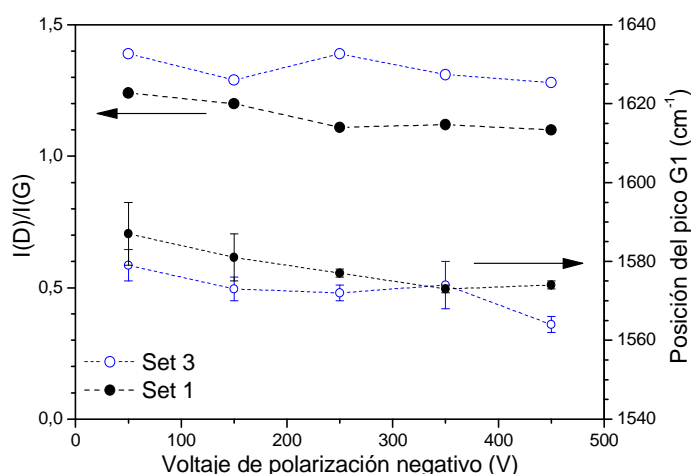


Figura 5.25. Razón de intensidades  $I(D)/I(G)$  y posición del pico  $G1$  en función del voltaje de polarización negativo.

### 5.2.4.2. Espectroscopia FTIR

Por medio de la espectroscopia de infra-rojo es posible obtener información cualitativa del contenido de hidrógeno presente en la matriz de carbono amorfo. Es importante estudiar la presencia de hidrogeno en la matriz de carbono para lograr un buen control de la microestructura y las propiedades mecánicas de las muestras.

En la Figura 5.26. se muestran los espectros de infra-rojo de todas las muestras. Las series 1 y 3 con altos contenidos de carbono amorfo presentan el típico comportamiento con interferencias de capas absorbentes depositadas sobre una capa conductora. Se observan algunos picos de absorción que proporcionan información semi-cuantitativa acerca de los órdenes de magnitud de los diferentes enlaces presentes. Las series 2, 4, 5 y 6 presentan espectros prácticamente planos correspondientes a capas con un comportamiento metálico, con una reflectancia entre el 70 y el 90%, a excepción de la muestra depositada a 50 V de la serie 6 que alcanza valores de reflectancia del 50% a números de onda altos. Debido al relativo alto contenido de carbono amorfo libre (~18% determinado por XPS), es también la única en presentar señal Raman de la serie 6 y se aleja del comportamiento metálico.

La banda alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$  aparece solo en las series 1 y 3 y corresponde a las vibraciones de extensión (stretching) características de los enlaces C-H del carbono amorfo hidrogenado (Robertson, 2002): el pico a  $2870\text{ cm}^{-1}$  corresponde a modos de extensión simétricos  $\text{sp}^3\text{ CH}_2$ , el pico a  $2920\text{ cm}^{-1}$  se debe a modos de extensión asimétricos  $\text{sp}^3\text{ CH}_2$ , el

pico a  $2960\text{ cm}^{-1}$  se debe al  $\text{sp}^3\text{ CH}_2$  (oleofinico) y a modos de extensión asimétricos  $\text{sp}^3\text{ CH}_3$  y el pico alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo oleofinico  $\text{sp}^2\text{ CH}$ . También se observan en las series 1 y 3 otras dos bandas anchas e intensas en las muestras depositadas a bajos voltajes de polarización. La banda entre  $1300$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  se asigna a modos de flexión  $\text{sp}^3\text{ CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  en  $1375$  y  $1460\text{ cm}^{-1}$ , modos aromáticos de  $\text{C}=\text{C}\text{ sp}^2$  en  $1580\text{ cm}^{-1}$  y a enlaces  $\text{C}=\text{O}$  en  $1705\text{ cm}^{-1}$  (Robertson, 2002), (Ferrari, Rodil, & Robertson, 2003), (Xiao & Jiang, 2008), y la segunda banda entre  $3100$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con los enlaces de extensión de O-H inter e intramoleculares entre  $3200$  y  $3550\text{ cm}^{-1}$  y  $3400$  and  $3600\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Xiao & Jiang, 2008). Estas dos bandas son características de capas de carbono amorfo hidrogenado tipo polimérico. La presencia de la banda de enlaces  $\text{C}=\text{C}$  se puede relacionar con el depósito de una fase de hidrocarburo polimérico debido a la disociación de las moléculas de  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ) en el plasma. La presencia de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  y O-H se puede atribuir a contaminación con oxígeno durante el depósito o a la subsecuente exposición a la atmosfera de las capas poliméricas de baja densidad.

En las series 2, 4, 5 y 6 solo se aprecia la presencia de un pico relativamente pequeño asociado a los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  que se puede atribuir a contaminación debido a la exposición a la atmósfera de las muestras.

## 5. Recubrimientos de CrC

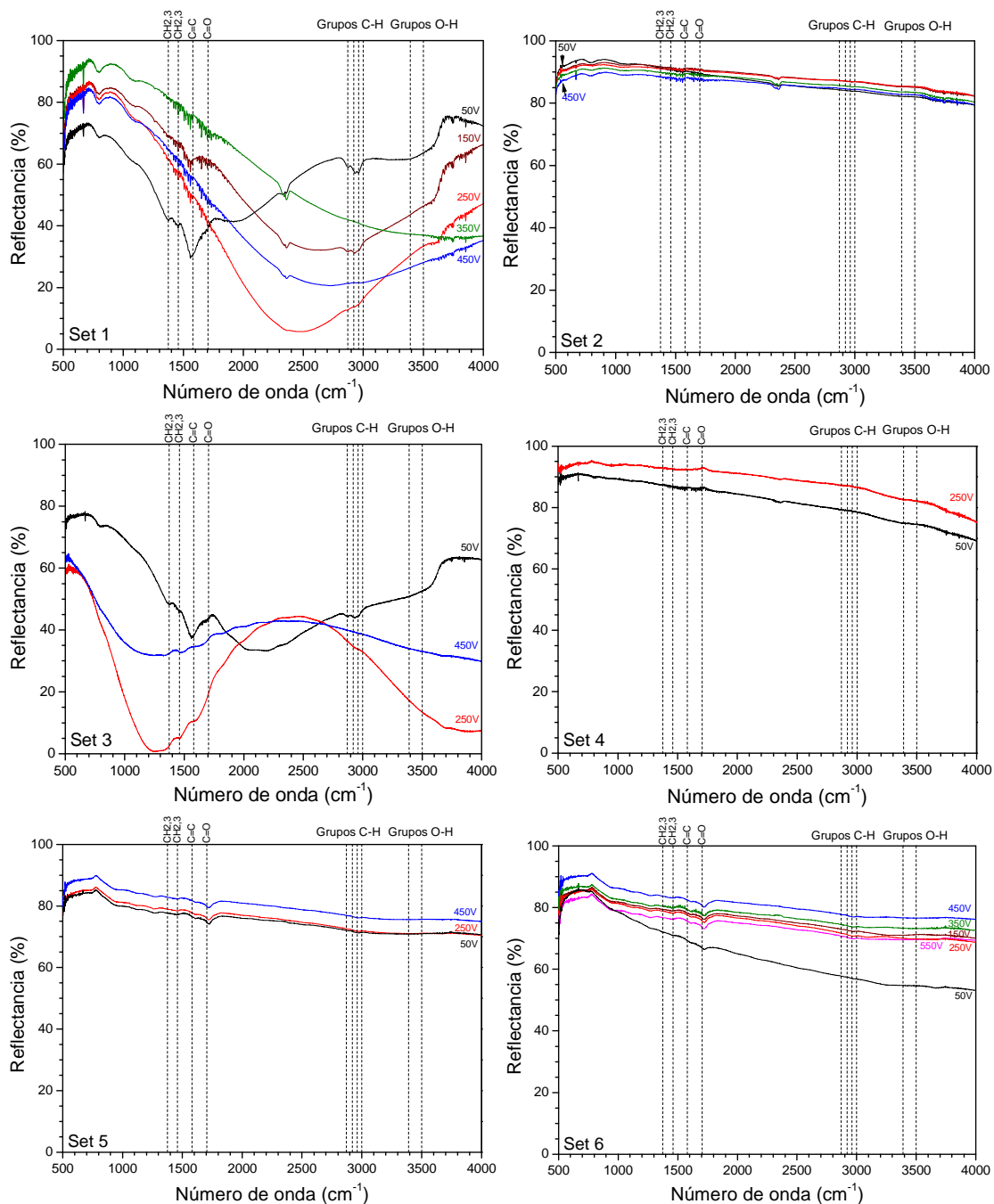


Figura 5.26. Espectros de infra-rojo medidos de las muestras de CrC.

Para realizar el análisis en los espectros de las series 1 y 3, se convierten los espectros de reflectancias a coeficiente de absorción,  $\alpha$ .

De acuerdo a la ley de Lambert-Beer, la reflectividad,  $R$ , de la luz viajando a través de un medio homogéneo se define por la siguiente expresión:

$$R = R_0 e^{-\alpha d} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Donde  $R_0$  es la reflectividad de un medio que no presenta absorciones,  $d$  el espesor de la muestra y  $\alpha$  está relacionada con la parte imaginaria del índice de refracción (el coeficiente de extinción,  $k$ ) del medio con  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ .

En los espectros experimentales  $R$  corresponde al espectro experimental y  $R_0$  a la línea base, y  $d$  es el espesor de cada muestra. De esta forma el coeficiente de absorción se obtiene transformando la anterior ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{R_0}{R}\right) \quad \text{Ecuación 5.2}$$

El coeficiente de absorción,  $\alpha$ , de las capas de las series 1 y 3 en el rango entre 1200 a 3800  $\text{cm}^{-1}$  se muestra en la Figura 5.27.

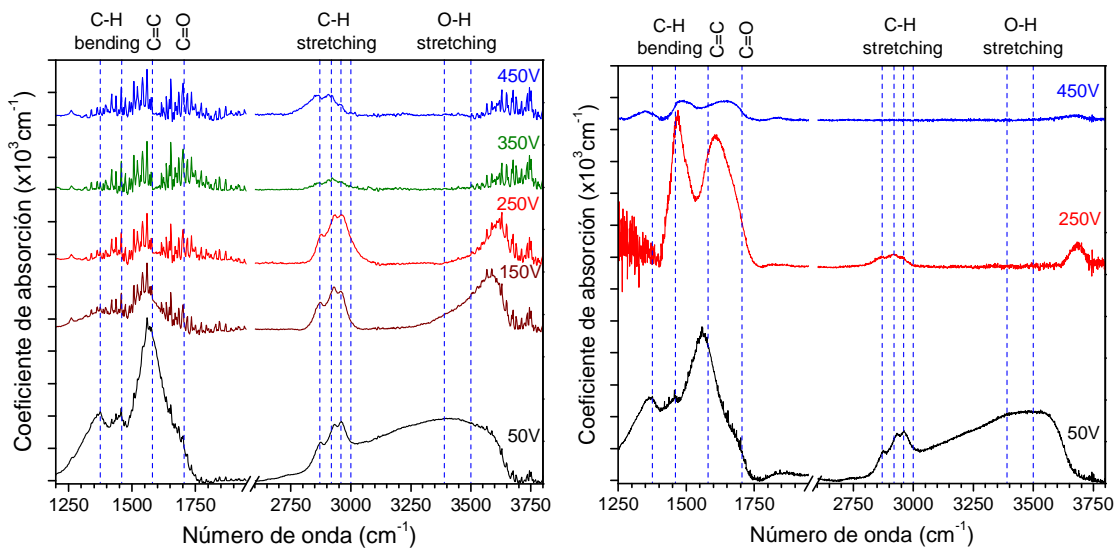


Figura 5.27. Coeficiente de absorción de las muestras de las series 1 y 3.

La disminución en la intensidad de la banda de C-H a medida que aumenta el voltaje de polarización negativo está relacionada con la reducción del contenido de hidrógeno en el carbono amorfo (Robertson, 2002) y prácticamente desaparece para la muestra depositada a 450 V de la serie 3. El efecto del voltaje de polarización es más marcado en la serie 3 puesto que presenta una mayor relación de  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  (20/100 contra 3/100 de la serie 1) y por lo tanto un mayor efecto de bombardeo iónico a voltajes relativamente altos. La forma de la banda de C-H es también muy sensible a la estructura de la capa. Las capas poliméricas depositadas a los voltajes de polarización más bajos (50 – 250 V) no solo presentan una banda de C-H muy

## 5. Recubrimientos de CrC

---

intensa alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$  sino que también presentan unos picos muy bien definidos. Las muestras depositadas a voltajes más altos (350 – 450 V) muestran una banda de C-H con una relativa baja intensidad y con picos muy poco definidos, característica de capas de carbono amorfo hidrogenado, a-C:H. También se observa que a los voltajes más altos, los enlaces  $\text{sp}^2$  CH alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$  tienden a desaparecer y los grupos  $\text{sp}^3$  CH entre  $2870$  y  $2960\text{ cm}^{-1}$  se ven favorecidos.

Por otro lado, el aumento del voltaje de polarización reduce la intensidad de las bandas entre  $1300$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $3100$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$  la cual prácticamente desaparece para voltajes mayores a  $350\text{ V}$ . Este efecto se puede explicar por el incremento del bombardeo iónico sobre la capa en crecimiento el cual genera el re-sputtering de los enlaces más débiles (C=O y O-H) y una densificación y amorfización del carbono depositado, mientras que la disminución de la banda de C=C se atribuye a una disminución en el contenido de carbono  $\text{sp}^2$  (Ferrari et al., 2003). En general, los iones con suficiente energía puede bombardear la superficie en crecimiento más eficazmente, incrementando la densidad local e induciendo la remoción de hidrógeno y convirtiendo enlaces  $\text{sp}^2$  en  $\text{sp}^3$  (Robertson, 1994), (Ferrari et al., 2003). Los iones durante el proceso a bajos voltajes de polarización no tienen la energía suficiente para bombardear la superficie en crecimiento tan eficazmente, lo que resulta en capas ricas en  $\text{sp}^2$  o de tipo polimérico.

### 5.3. Estructural

#### 5.3.1. Difracción de rayos-X, XRD

Los difractogramas de todas las series se encuentran en la Figura 5.28. Se han obtenido muestras con una estructura amorfa típica de materiales nanocomposite (series 1, 2 y 3) las cuales presentan una banda ancha centrada alrededor de  $2\theta = 42\text{-}43^\circ$  asociada a carburos de cromo. Por otro lado, las series 4, 5 y 6 presentan muestras con estructura cristalina donde los picos de difracción corresponden al Cr para la serie 4, y al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  con un ligero exceso de carbono para las series 5 y 6. En todos los casos los picos cristalinos están desplazados hacia la izquierda indicando que las muestras presentan estrés compresivo. Se observa que el incremento del voltaje de polarización conlleva a una evolución cristalina de las capas como se muestra a continuación.

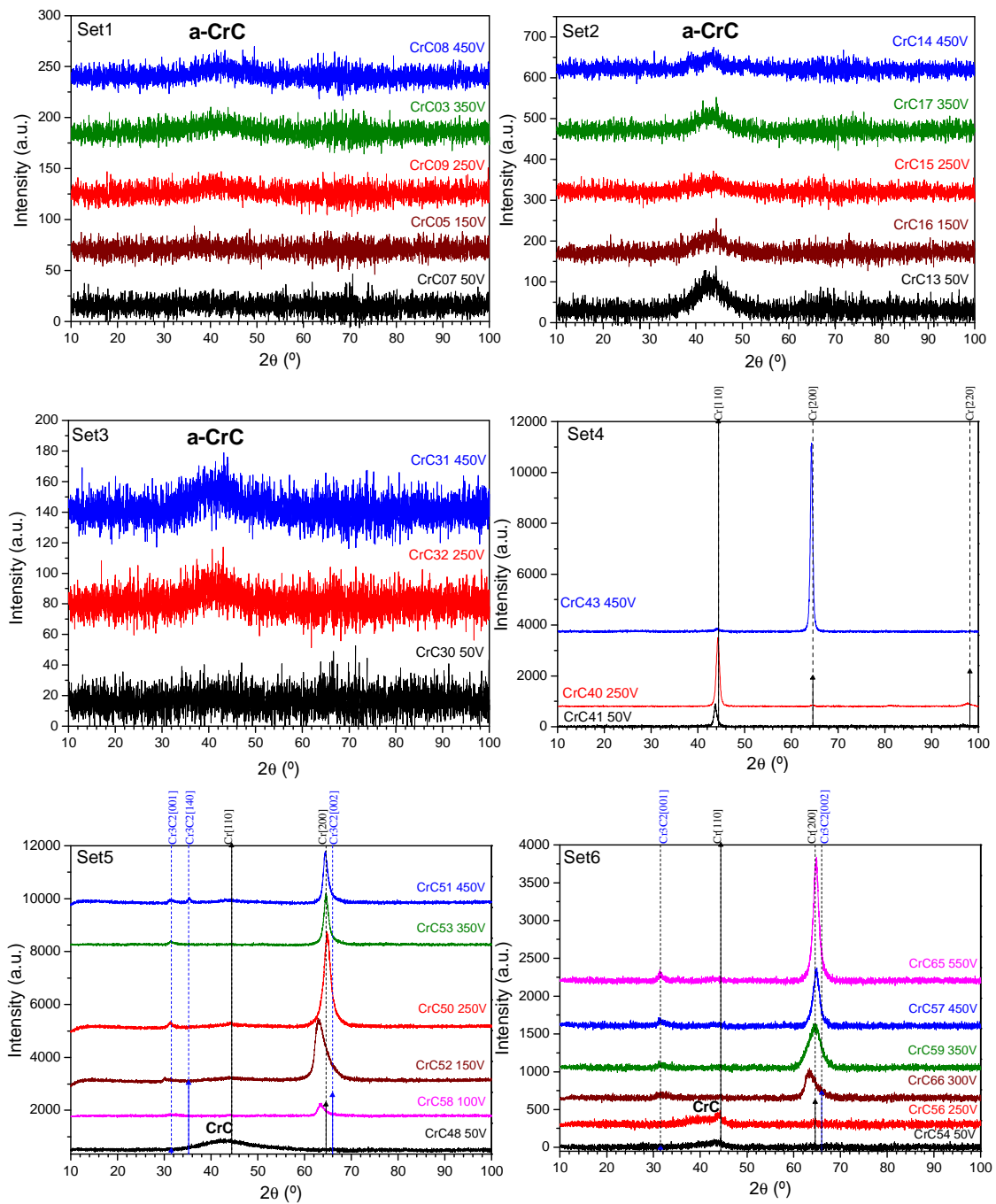


Figura 5.28. Difractogramas XRD de todas las series.

En las series 1 y 3 depositadas a una alta presión y baja relación  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ , se observa que un aumento del voltaje de polarización induce un leve incremento en intensidad de la banda amorfa alrededor de  $42\text{-}43^\circ$  asociada a carburos de cromo. Este comportamiento también se aprecia en los análisis de XPS, en donde un aumento en el voltaje genera un incremento en la



## 5. Recubrimientos de CrC

---

proporción de enlaces C-Cr. Esto indica que un aumento en la intensidad del bombardeo iónico (aumento en la energía de los iones) favorece la formación de carburos.

Las muestras de las series 2 y 4 se depositaron en las mismas condiciones de presión y relación de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, pero con una configuración magnética diferente. Las muestras de la serie 4 que se depositaron con tres imanes en el cátodo presentan una alta calidad cristalina, mientras que las muestras de la serie 2 depositadas con solo con un imán son amorfas. Esto evidencia una fuerte influencia de los campos magnéticos en el flujo del plasma (como se describió en el Capítulo 3) y la energía de los iones que alcanzan los sustratos.

En la Figura 5.29 se muestran los difractogramas de la serie 4. Se observa una fuerte evolución en la cristalinidad de las muestras con el voltaje de polarización. A 50 V solo aparece un pico alrededor de 43.8°, que se puede asociar a la reflexión (110) del Cr e indica que la muestra tiene un crecimiento preferencial en esta dirección. Este pico se encuentra un poco desplazado hacia la izquierda de su posición teórica, lo que se atribuye a la presencia de estrés compresivo.

A un voltaje de polarización negativo de 250 V, la intensidad del pico aumenta y la posición del pico se desplaza a la derecha, hasta 44.2°, indicando una disminución en el estrés compresivo. En esta muestra también aparecen picos de poca intensidad, alrededor de 64.6 y 97.5°, asociados a las reflexiones (200) y (220) del Cr.

Al aumentar el voltaje hasta 450 V ocurre un cambio en la orientación preferencial de la muestra, que pasa de la dirección (110) a un pico muy intenso con la orientación (200) del Cr. Este tipo de cambio en la orientación preferencial de capas de cromo, de la orientación (110) a la (200), se ha reportado previamente en función del incremento de la temperatura del sustrato (Norenberg & Neumann, 1991) y en función del aumento del contenido del contenido de nitrógeno en capas de cromo dopadas con nitrógeno (Guilbaud-Massereau, Celerier, & Machet, 1995). En la Figura 5.29 también se presenta un recuadro con la zona ampliada alrededor de  $2\theta = 44^\circ$  de la muestra depositada a 450 V. En esta zona, además de la presencia de un remanente del pico (110) del cromo alrededor de 44.1°, el ajuste del pico indica la presencia de una banda ancha y poco intensa alrededor de 43.5° asociada probablemente a la formación de carburo de cromo amorfo (Gassner et al., 2005), (C.-C. Lin et al., 2006).

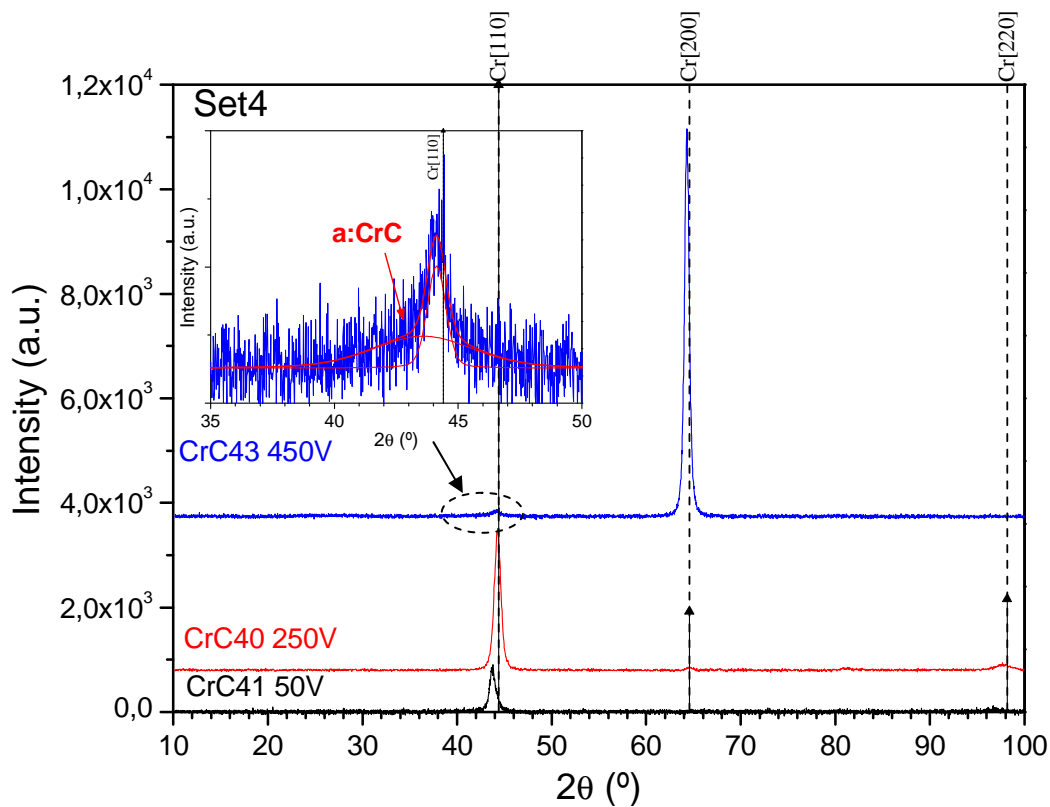


Figura 5.29. Difractogramas de las muestras de CrC de la serie 4.

Con el fin de profundizar en el estudio de la identificación cristalina de las muestras de la serie 4 se realizaron estudios de difracción de rayos-x en incidencia rasante, GIXRD, con ángulos de incidencia alrededor de  $1^\circ$  para las muestras depositadas a voltajes de polarización negativo de 250 y 450 V, Figura 5.30. Los picos en los difractogramas confirman claramente la presencia de cromo. Al igual que en los difractogramas estándar  $\theta/2\theta$ , se observa una banda ancha y poco intensa alrededor de  $44^\circ$  superpuesta con el pico (110) del cromo, confirmando la presencia de carburo de cromo amorfo, Figuras 5.31a y 5.316b.

## 5. Recubrimientos de CrC

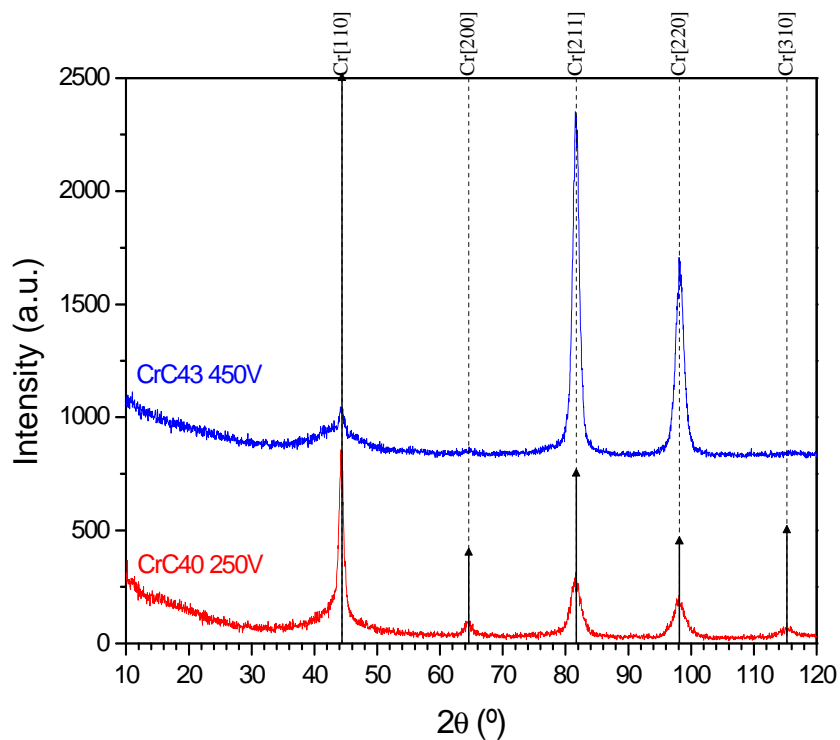


Figura 5.30. Difractogramas en incidencia rasante de las muestras de CrC depositadas a 250 y 450 V.

En el difractograma de la muestra depositada a un voltaje de polarización negativo de 450 V, Figura 5.31c, se observa una pequeña contribución alrededor de  $2\theta = 78^\circ$  y que podría corresponderse a la estructura metaestable A15 del cromo. Esta estructura metaestable del cromo se ha obtenido previamente por evaporación térmica (Granqvist, Milanowski, & Buhrman, 1975), (Birjega, Popescu-Pogrion, Sarbu, & Topa, 1979), (Saraf, Wang, Engelhard, & Baer, 2003) y mediante magnetron sputtering r.f. (Chu, Chang, Lee, Wu, & Wang, 1998) a presiones de depósito alrededor de  $10^{-2}$  mbar y a temperaturas de sustrato menores a  $350^\circ\text{C}$ , temperatura por encima de la cual existe una transformación irreversible a la fase bcc normal del cromo.

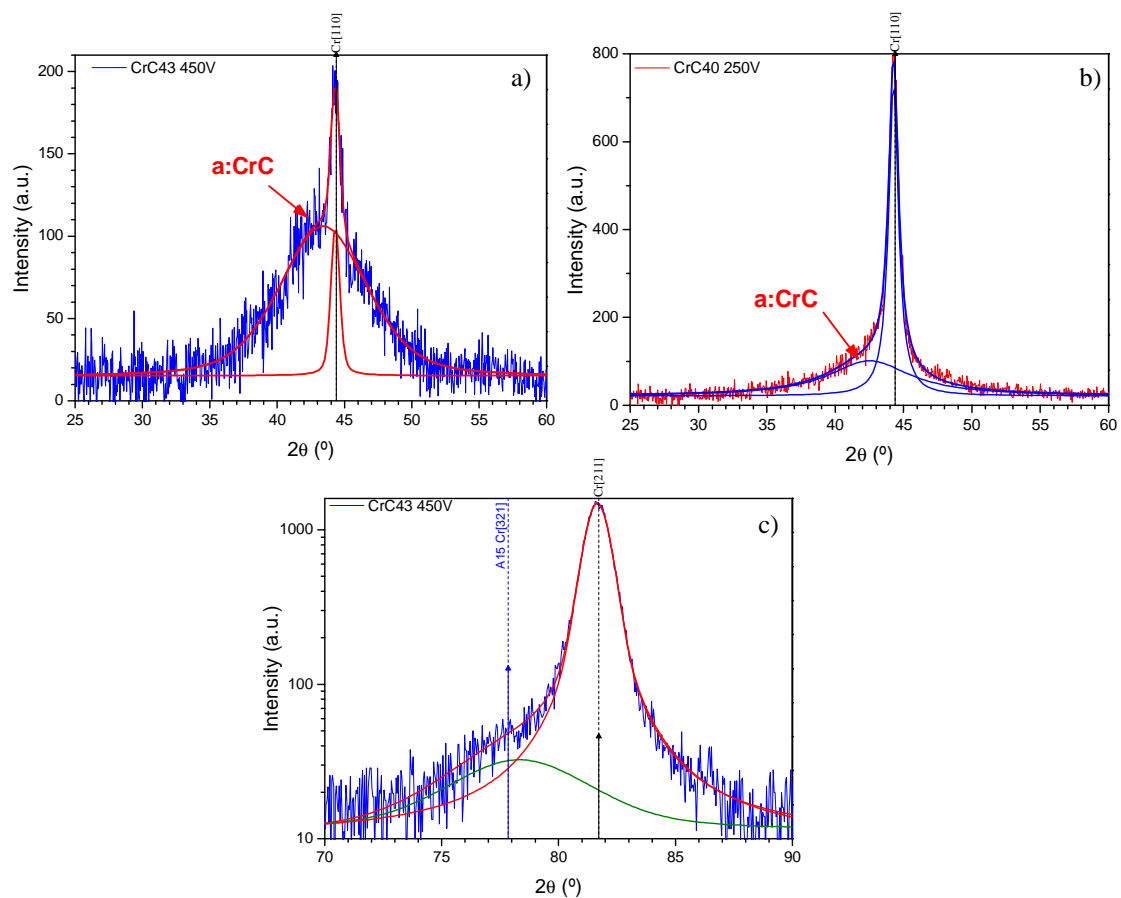


Figura 5.31. Detalle de los difractogramas en incidencia rasante alrededor de  $44^\circ$  para las muestras de CrC depositadas a a) 250 y b) 450 V y c) alrededor de  $80^\circ$  para la muestra depositada a 450 V.

En la Figura 5.32 se muestran los difractogramas de las muestras de la serie 5. Se observa que el voltaje de polarización tiene un fuerte efecto en la evolución de la microestructura. La muestra depositada al voltaje de polarización negativo más bajo, 50 V, presenta una banda ancha centrada alrededor de  $2\theta = 43^\circ$ , típica de una estructura amorfa/nanocrystalina y asociada a la presencia de picos que pertenecen a varias reflexiones del carburo de cromo (Gassner et al., 2005), (C.-C. Lin et al., 2006).

Cuando el voltaje de polarización negativo se incrementa hasta 100 V hay una leve mejora en la cristalinidad de la muestra; la banda amorfa/nanocrystalina desaparece y se observa un pico ancho y de poca intensidad alrededor de  $64^\circ$  que por si solo no se puede atribuir a ninguna fase debido a que en esa posición se pueden encontrar por lo menos dos reflexiones distintas, el cromo y el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

## 5. Recubrimientos de CrC

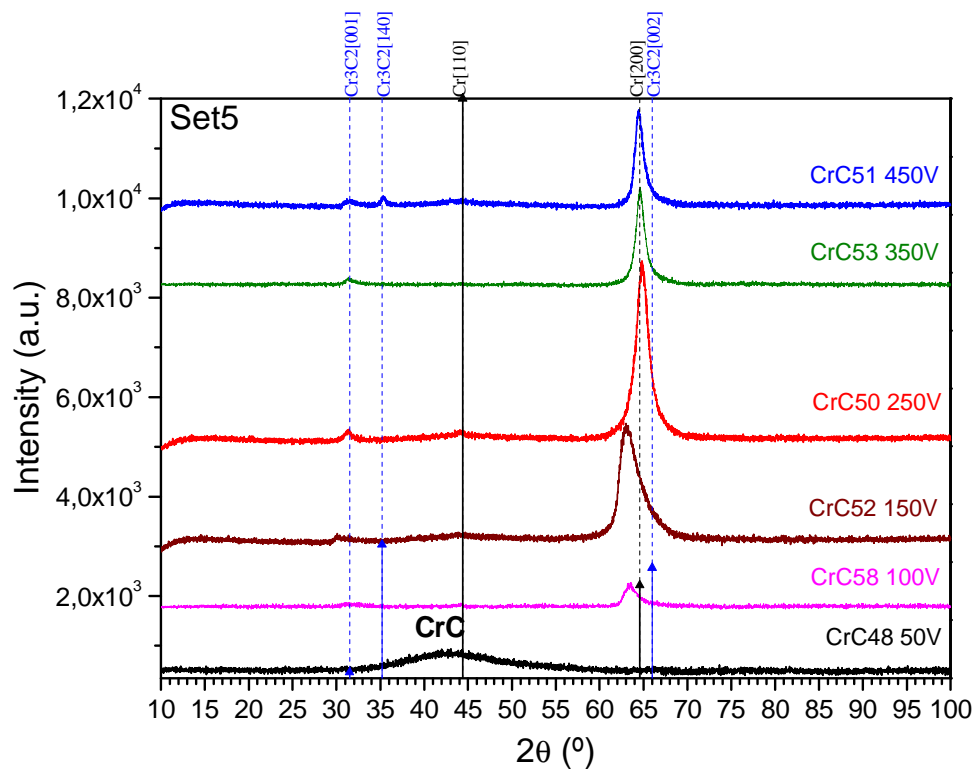


Figura 5.32. Difractogramas de las muestras de CrC de la serie 5.

Con un aumento del voltaje de polarización hasta 150 V, el pico alrededor de 64° se hace más intenso y toma una forma asimétrica probablemente relacionada con la presencia de dislocaciones y otros defectos cristalinos en la estructura. Este pico se puede relacionar como la reflexión (200) del cromo o la reflexión (002) del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. En esta muestra aparece un pequeño pico alrededor de 31° probablemente relacionado con el plano (001) del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Al incrementar el voltaje hasta 250 V la cristalinidad mejora notablemente, la muestra presenta una fuerte orientación preferencial y la intensidad del pico alrededor de 65° que posteriormente se identificó como la reflexión (002) del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> aumenta considerablemente. Este pico se desplaza hacia ángulos mayores y desaparece la asimetría, lo que indica la disminución de micro estreses y la menor presencia de defectos cristalinos. El pico que estaba centrado alrededor de 31° en la muestra depositada a 150 V se desplaza a ángulos mayores, 31.4°, y también presenta una relativa mayor intensidad y una forma simétrica. Esto refuerza la teoría de que se trata de la reflexión (001) del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> relacionada con la reflexión (002).

En la muestra depositada a 350 V la intensidad del pico (002) del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> disminuye y la posición se desplaza hacia la izquierda. Esto indica que un aumento del voltaje de

polarización negativo de 250 a 350 V va en decremento de la calidad cristalina. En la muestra depositada a 450 V también hay una disminución en la intensidad del pico (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y además aparece un nuevo pico alrededor de  $35.3^\circ$  asociado al plano (140) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , lo que también indica una disminución de la calidad cristalina.

La evolución de la posición y ancho de los picos alrededor de  $31^\circ$  (001) y  $65^\circ$  (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (Figura 5.33) se analizaron en función del voltaje de polarización y se compararon con el contenido de carbono enlazado al cromo (C-Cr) y con el contenido de carbono amorfo libre (C-C). Como se observa en la Figura 5.33, tanto la posición y el ancho de los picos alrededor de  $31^\circ$  y  $64^\circ$  están estrechamente relacionados y presentan comportamientos similares en función del voltaje de polarización negativo. Al aumentar el voltaje desde 150 hasta 250 V la posición de los picos se corre hacia ángulos más altos y se hacen más estrechos. Un subsecuente aumento del voltaje induce un leve corrimiento del pico (002) hacia ángulos más bajos mientras que el pico (001) permanece prácticamente invariable.

El ancho del pico (002) disminuye con un posterior aumento del voltaje indicando indirectamente la formación de cristalitos de CrC cada vez más grandes. Este comportamiento es casi el mismo para el pico (001).

El ancho de los picos podría estar relacionado directamente con el contenido de carbono amorfo libre. A bajos voltajes (150 V) el ancho de los picos es relativamente grande (por lo tanto el tamaño de los cristales de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  es pequeño) y el contenido de carbono amorfo entre los cristalitos es mayor.

## 5. Recubrimientos de CrC

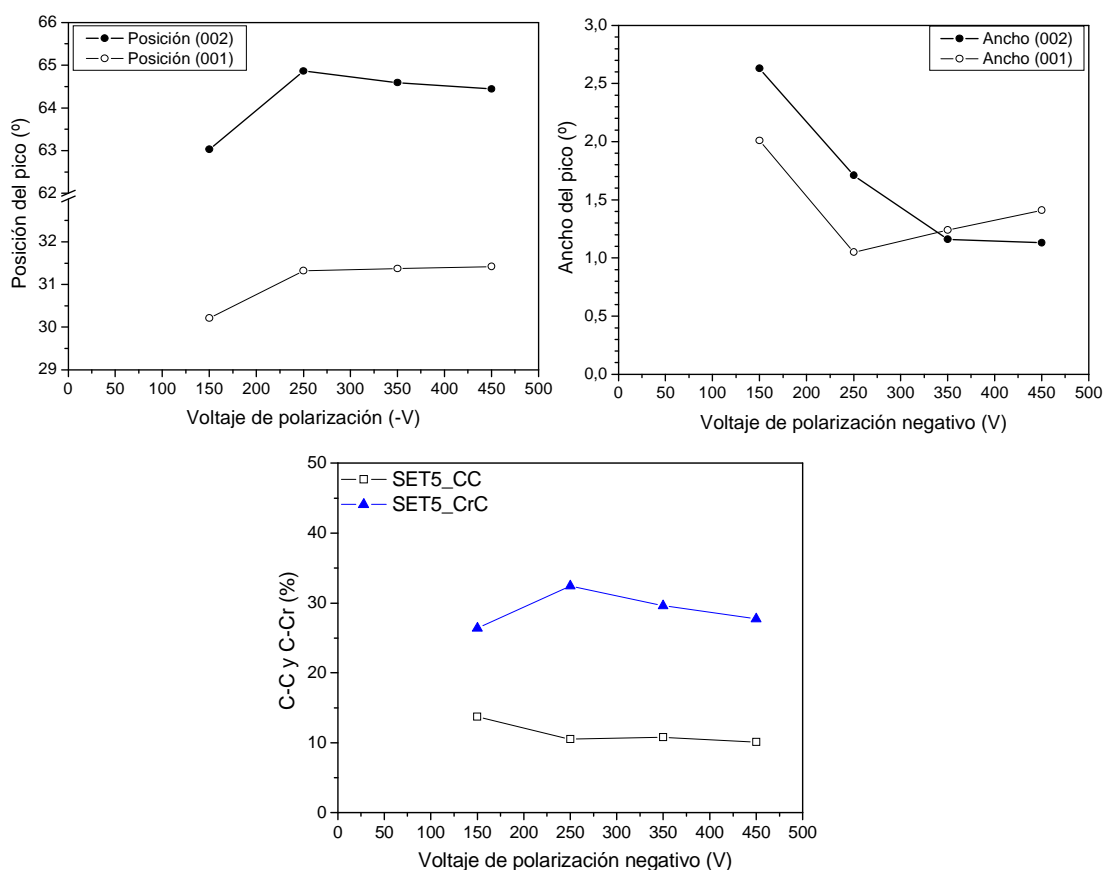


Figura 5.33. Posición y ancho de los picos (002) y (001) a partir de XRD y contenidos de carburo (C-Cr) y carbono libre (C-C) de las muestras de la serie 5.

La hipótesis inicial es que el pico alrededor de  $65^\circ$  corresponde a la reflexión (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , sin embargo, muy próxima a esta posición también se encuentran las reflexiones (200) del Cr y (081) del  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Para identificar con precisión este pico se llevo a cabo un estudio detallado de difracción de rayos-X en la muestra de la serie 5 depositada a un voltaje de polarización negativo de 250 V, la cual presenta el pico (002) con mayor intensidad.

La primera parte del estudio consistió en el análisis de las posiciones de los picos de XRD que se obtienen al variar tanto el ángulo  $2\theta$  como el ángulo de inclinación,  $\psi$ , respecto al plano de la muestra. De esta forma, al inclinar la muestra un ángulo  $\psi$  y hacer barridos  $\theta/2\theta$  se deberían observar picos correspondientes a diferentes familias de planos de los mismos cristalitos que producen la reflexión alrededor de  $2\theta = 65^\circ$  cuando la muestra no está inclinada ( $\psi = 0$ ). Estos picos deberían aparecer a ciertos ángulos  $\psi$  bien definidos y también a ciertas posiciones  $2\theta$  correspondientes a sus distancias interplanares.

En la Figura 5.34 se aprecian los difractogramas a diferentes ángulos de inclinación  $\psi$ . Se hicieron medidas con la configuración  $\theta/2\theta$  incrementando el ángulo de inclinación  $\psi$  sucesivamente entre 0 y 54°.

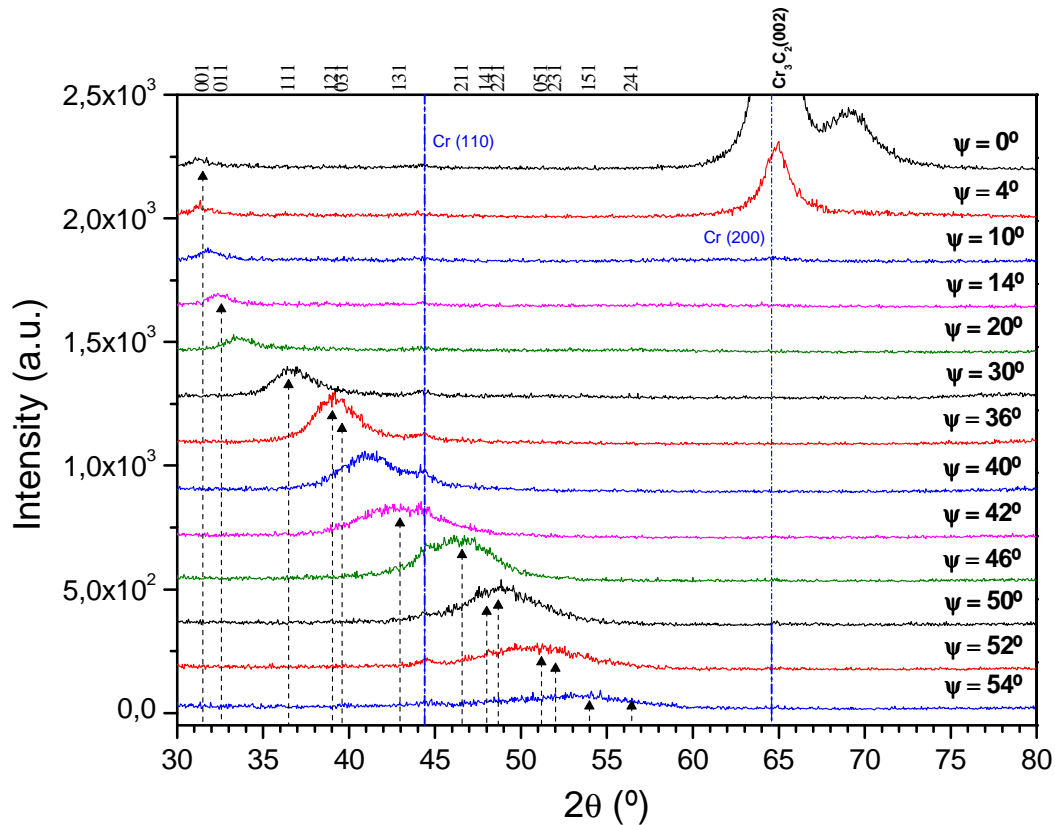


Figura 5.34. Difractogramas  $\theta/2\theta$  a diferentes ángulos de inclinación  $\psi$  (0 - 54°) para la muestra de la serie 5 depositada a 250 V. Las flechas indican las posiciones a las que la señal debe aparecer si se supone que el pico alrededor de 65° corresponde a los planos (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Las líneas discontinuas indican las posiciones del cromo.

Las líneas discontinuas corresponden a las orientaciones (110) y (200) del cromo. La reflexión del pico (110) es apreciable para los ángulos de  $\psi$  entre 14 y 54° y presenta una muy baja intensidad. La presencia del pico (110) indica que el pico (200) del cromo podría tener una pequeña contribución, alrededor de  $2\theta = 64.5^\circ$ , en el pico (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  de mayor intensidad y alrededor de  $2\theta = 65^\circ$  a  $\psi = 0^\circ$ .

En la Figura anterior, las líneas con flechas indican las posiciones del ángulo  $2\theta$  y el ángulo de inclinación  $\psi$  respecto al plano (002) de las distintas familias de planos del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en los cuales se espera que aparezcan los distintos picos. Como se observa, todos los picos



## 5. Recubrimientos de CrC

coinciden con las condiciones esperadas y además con una relativa alta intensidad, lo que revela el alto grado de cristalinidad de la muestra. Los ángulos  $2\theta$  y  $\psi$  correspondientes a los distintos picos que se observan en la Figura 5.34. se muestran en la Tabla 5.4. Esto permite afirmar sin lugar a dudas que el pico alrededor de  $65^\circ$  corresponde a la reflexión (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , y que la capa está fuertemente orientada en esa dirección.

En la Tabla 5.4 se muestran los distintos planos cristalinos del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y los ángulos  $\psi$  que hacen con el plano (002). Los valores se obtuvieron a partir de la ficha JCPDS (35-0804) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Tabla 5.4. Índices de los planos cristalinos, ángulo  $2\theta$  e intensidad relativa de los distintos planos del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . El ángulo  $\psi$  corresponde al ángulo entre los planos correspondientes y los planos (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Planos cristalinos			$2\theta$ (°)	$\psi$ (°)	Intensidad	Picos observados
$h$	$k$	$l$				
0	1	1	32,582	13,83	18	Si
1	1	1	36,502	29,59	9	Si
1	2	1	39,023	35,38	100	Si
0	3	1	39,58	36,45	10	Tal vez
1	3	1	42,961	41,94	10	Si
2	1	1	46,582	46,47	45	Si
1	4	1	48,011	47,98	34	Tal vez
2	2	1	48,676	48,64	49	Si
0	5	1	51,182	50,91	26	Si
2	3	1	52,016	51,61	8	Si
1	5	1	53,972	53,13	25	Si
2	4	1	56,458	54,85	6	Tal vez

Ninguno de los otros picos a los que posiblemente se les podría atribuir el pico intenso a  $2\theta = 65^\circ$ , por ejemplo el (200) del Cr y (081) del  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  puede explicar la aparición de todos los picos que aparecen en la Tabla 5.4.

Con el fin de profundizar en el estudio de la identificación cristalina de las muestras de la serie 5 se realizaron estudios de difracción de rayos-x en incidencia rasante, GIXRD, para las muestras depositadas a voltajes de polarización negativo entre 150 y 450 V. En el caso de GIXRD, la ecuación que determina si un pico es observable es la siguiente:

$$\omega + \psi = \theta \quad \text{Ecuación 5.2}$$

donde  $\omega$  es el ángulo de incidencia entre el haz de rayos-X y la superficie,  $\psi$  es el ángulo de una familia de planos respecto al plano de la superficie, y  $\theta$  es el ángulo de difracción relacionado con la distancia interplanar de la familia de planos a un ángulo  $\psi$  respecto a la superficie. Los difractogramas en incidencia rasante de las muestras de la serie 5 estudiadas se muestran en la Figura 5.35. En este estudio se parte con el conocimiento de que las muestras presentan la estructura del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y con una fuerte orientación en la dirección (002) como se determinó en los análisis anteriores. De esta forma,  $\psi$  sería el ángulo entre las diferentes familias de planos y la dirección (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . El ángulo de incidencia de las medidas se muestra en Figura 5.35 y varió entre  $0.5$  y  $1.0^\circ$  de tal forma que se optimizara la señal proveniente de la capa. Las flechas azules corresponden a las reflexiones del cromo y muestra la presencia del cromo en todas las muestras. Todas las muestras presentan un pico alrededor de  $2\theta = 34.4^\circ$ , que corresponde a un  $\psi$  de aproximadamente  $15-16^\circ$  que está muy cerca del  $\psi$  esperado,  $14.1^\circ$ , que corresponde al plano (011) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Por otro lado, la banda ancha centrada alrededor de  $2\theta = 82.5^\circ$  ( $\psi \sim 40^\circ$ ) podría corresponder a una suma de las contribuciones de los picos (232) y (062) con ángulos de inclinación  $\psi$  respecto al plano (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  de  $32.7$  y  $37.0^\circ$ , respectivamente y también posiblemente a la contribución del pico (211) del cromo.

La posición del pico (011) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en la muestra depositada a un voltaje de polarización negativo de  $150$  V se encuentra desplazada a la izquierda al igual que en las medidas  $\theta/2\theta$  lo que indica un mayor grado de estrés compresivo en esta muestra respecto a las demás. También se observa el efecto del voltaje de polarización en el ancho y la forma del pico alrededor de  $2\theta = 34.4^\circ$ . El ancho y la asimetría del pico disminuye de  $150$  a  $250$  V indicando una mejora de la cristalinidad, con un posterior aumento del voltaje de polarización hasta  $350$  y  $450$  V la asimetría del pico alrededor de  $2\theta = 34.4^\circ$  aumenta, lo que indica un aumento en dislocaciones cristalinas y otros tipos de defectos presentes en la estructura de la capa posiblemente introducidas por el exceso de bombardeo iónico.

En la muestra depositada a un voltaje negativo de  $450$  V se observan picos alrededor de  $2\theta = 23, 35$  y  $42^\circ$  provenientes de la señal del sustrato de silicio monocristalino.

Estos resultados confirman por otro método, que las capas corresponden a  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  con una fuerte orientación preferencial en la dirección (002).

## 5. Recubrimientos de CrC

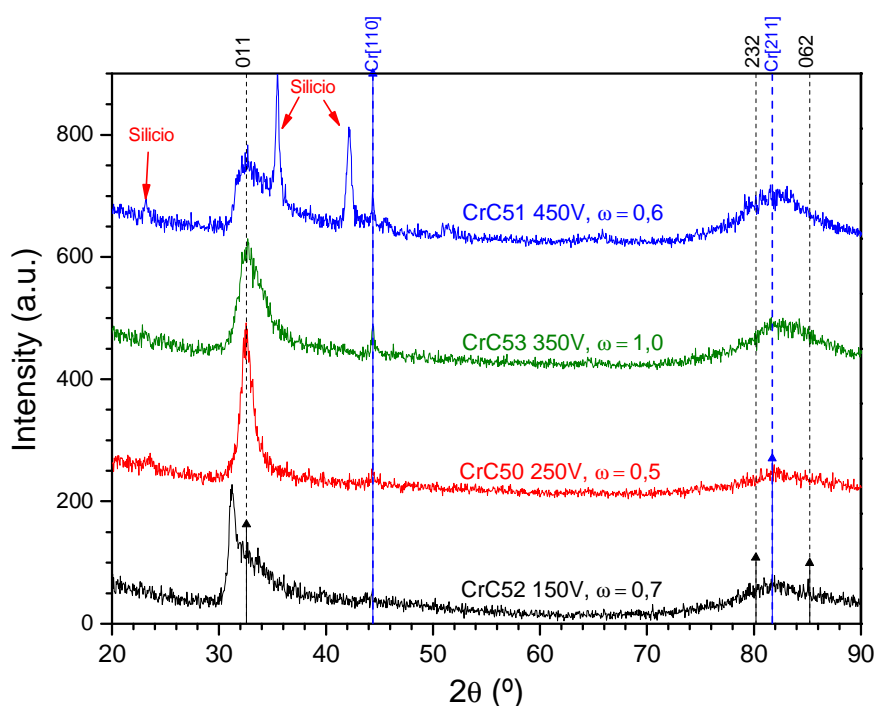


Figura 5.35. Difractogramas en incidencia rasante para las muestras de la serie 5 depositadas a voltajes de polarización negativo entre 150 y 450 V. Las flechas negras indican las posiciones de los picos (011), (232) y (062) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Las líneas azules indican las posiciones del cromo.

Para evaluar el grado de orientación preferencial del pico (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en las capas de la serie 5 se realizaron estudios de curvas rocking,  $\psi$ -scans y de figuras de polos.

En la Figura 5.36 se muestran las curvas rocking del pico y  $\psi$ -scans de la reflexión (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  de las muestras depositadas a voltajes de polarización negativos entre 100 y 450 V. Para tomar las curvas rocking y  $\psi$ -scans se varía el ángulo  $\omega$  y  $\psi$ , respectivamente, en el que se realiza el escaneo de la señal. Para más detalle de estas técnicas, mirar la sección 4.2.1.

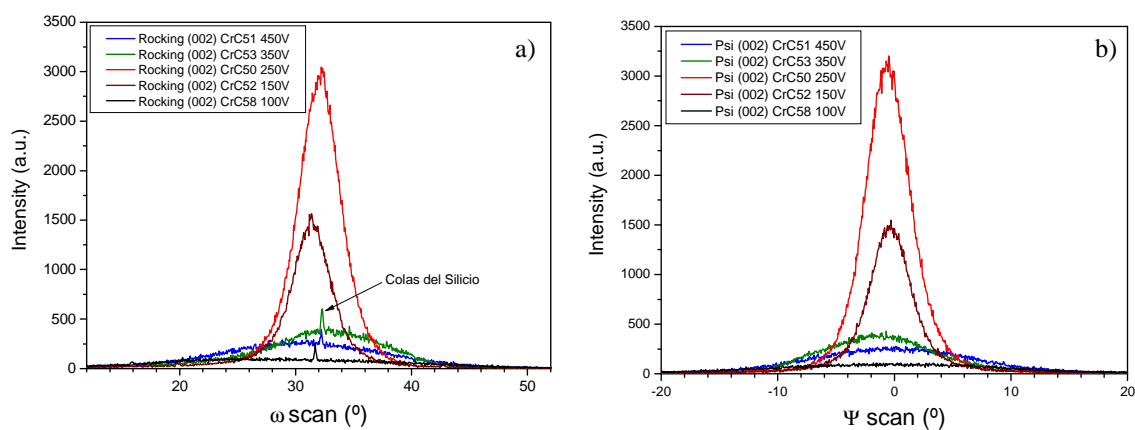


Figura 5.36. a) Curvas rocking y b)  $\psi$ -scans de las muestras de la serie 5.

El efecto del voltaje de polarización en la orientación preferencial de las muestras es claramente visible. A 100 V el ancho de los picos de las curvas rocking y  $\psi$ -scans es alrededor de  $20^\circ$  lo que indica que esta muestra no presenta orientación preferencial (Figura 5.37). Al aumentar el voltaje hasta 150 y 250 V el ancho de las curvas rocking y  $\psi$ -scans del pico (002) disminuye hasta alrededor de  $4^\circ$ , un valor típico para capas finas con una alta calidad cristalina (Naik, Reif, Lutsky, & Sodini, 1999). Este valor de ancho para las curvas indica que las muestras presentan una fuerte orientación preferencial aunque no es tan pequeño como el ancho que presentan las capas epitaxiales, como por ejemplo de AlN entre  $0.2$  y  $2^\circ$  (Engelmark et al., 2000; Ishihara, Nakamura, Kokai, & Koga, 2002). Al aumentar el voltaje de 250 hasta 450 V el ancho de los picos de las curvas rocking y  $\psi$ -scans aumenta gradualmente desde  $4$  hasta  $16^\circ$ , lo que corrobora que la calidad cristalina de las muestras disminuye con el aumento del voltaje.

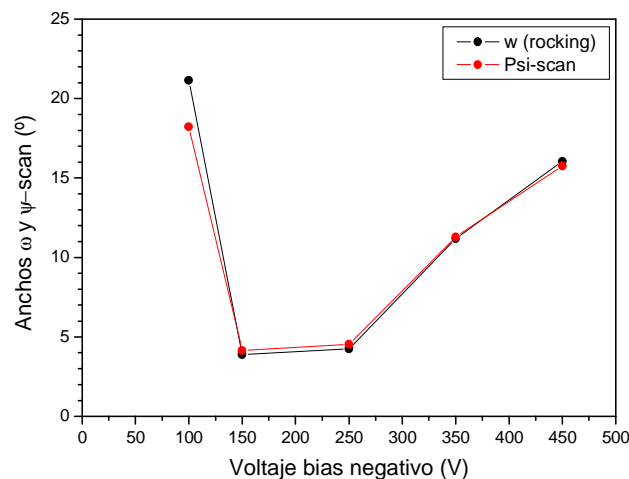


Figura 5.37. Anchos de los picos en las curvas rocking y  $\psi$ -scans de las muestras de la serie 5.

En la Figura 5.37 se observa que tanto los anchos de los picos en las curvas rocking y  $\psi$ -scans es prácticamente el mismo para todos los valores de voltaje de polarización negativo. Esto quiere decir que aunque las muestras estén orientadas en el eje  $c$  existe simetría en el plano y los ejes  $a$  y  $b$  están orientados al azar.

Con el fin de estudiar a fondo la texturización de las muestras se realizaron análisis de figuras de polos a las muestras depositadas a voltajes de polarización negativos de 250 y 450 V. En este análisis se varían los ángulos  $\phi$  de rotación respecto al eje perpendicular al plano de la muestra y  $\psi$  de inclinación respecto al plano de la muestra simultáneamente y se obtiene una señal de intensidad en función de los ángulos. Por lo general las figuras de polos se

## 5. Recubrimientos de CrC

representan de forma circular de tal forma que un punto P tiene coordenadas  $(\phi, \psi)$ , donde los dos ángulos están restringidos al rango  $0 \leq \phi \leq 360^\circ$  y  $0 \leq \psi \leq 90^\circ$ .

Para la realización de este análisis se parte, de acuerdo a los resultados de XRD estándar en configuración  $\theta/2\theta$  que las muestras están orientadas en la dirección (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Para el análisis se seleccionaron planos con un ángulo  $2\theta$  determinado y un ángulo  $\psi$  respecto al plano (002) conocido. La selección de los planos a analizar en las figuras de polos requiere que se cumplan ciertas condiciones:

Si la muestra está orientada en una reflexión  $(h k 0)$ , por ejemplo, el plano que se quiera fijar debe corresponder a otra familia de planos. Preferiblemente debe pertenecer a una familia  $(h 0 l)$ ,  $(0 k l)$  o en un caso general a la familia  $(h k l)$  y preferiblemente de alta intensidad. Además, la relación entre los índices  $k/l$  o  $h/l$  debe ser relativamente alta. Otra condición para optimizar los resultados de la figura de polos es que no haya muchas reflexiones cercanas a la reflexión que se escoja. En el caso del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  esto resulta difícil, puesto que hay múltiples reflexiones y todas muy cercanas entre ellas.

Se escogieron 3 planos para hacer las figuras de polos para las dos muestras de la serie 5; los planos (011), (121) y (151) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

En la Figura 5.38, el plano (011) que debería aparecer a un ángulo  $\psi$  teórico de  $13.8^\circ$  de inclinación respecto al plano (002) (ver Tabla 5.4) aparece con un máximo de intensidad aproximadamente a  $15-16^\circ$  en la medida experimental formando un anillo simétrico alrededor de  $(\phi, \psi) = (0, 0)$ .

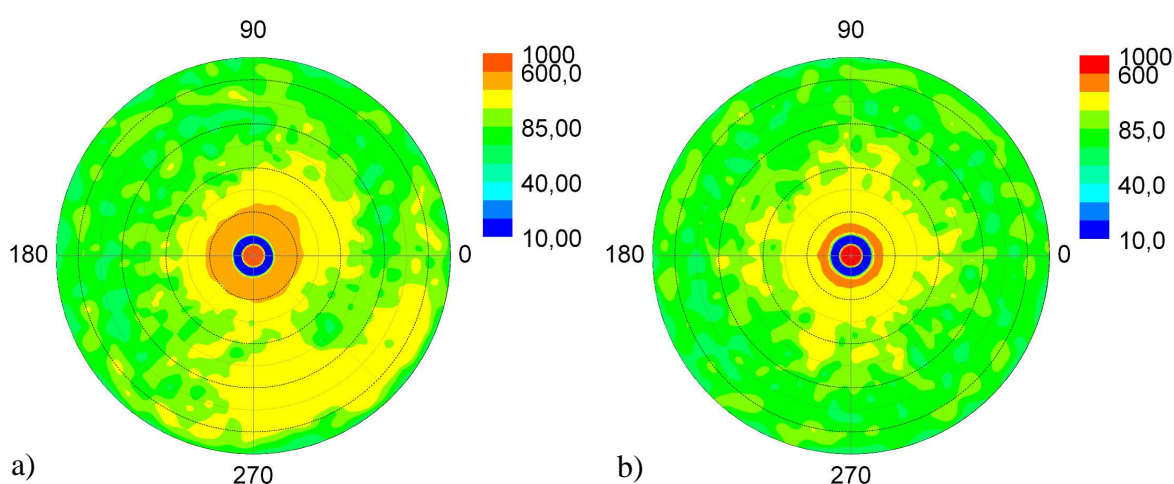


Figura 5.38. Figuras de polos respecto al plano (011) a una posición  $2\theta$  de  $32.57^\circ$ , a) muestra depositada a 250 V, b) muestra depositada a 450 V.

En la Figura 5.39, el plano (121) aparece también formando un anillo simétrico con un máximo de intensidad alrededor de un ángulo  $\psi$  de 34-35°, muy cerca del ángulo de inclinación teórico entre este plano y el plano (002), 35.38°.

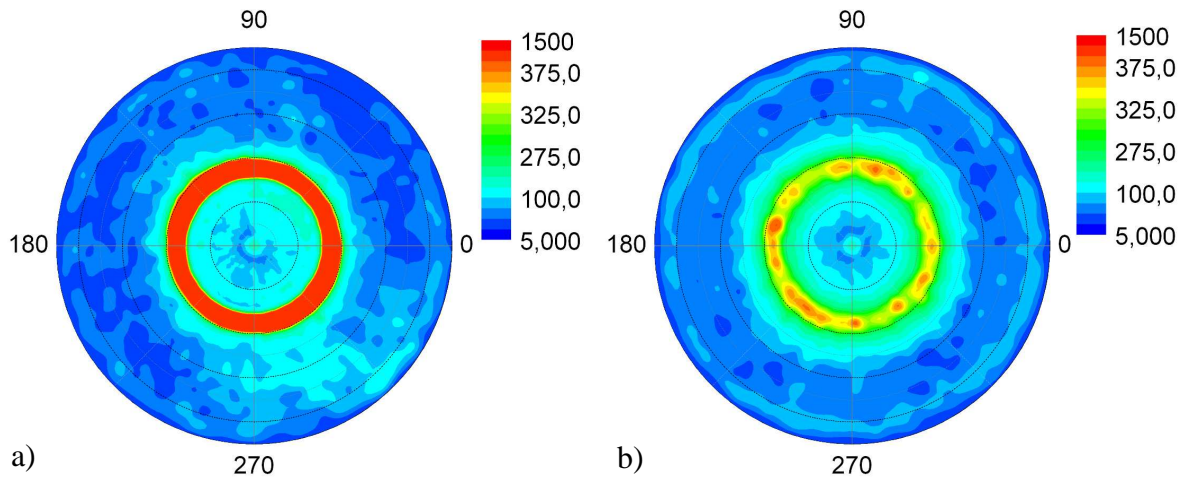


Figura 5.39. Figura de polos respecto al plano (121) a una posición  $2\theta$  de 39.02°, a) muestra depositada a 250 V, b) muestra depositada a 450 V.

Por último, en la Figura 5.40, se observa un anillo correspondiente al plano (151) con un máximo de intensidad alrededor de 53-55°, en prácticamente la misma posición en que se encuentra el ángulo  $\psi$  teórico de inclinación entre este plano y el plano (002), 53.13°. También se observan 4 puntos al interior del anillo generado por el plano (151) que corresponden a la señal del plano (113) del silicio que es visible debido a que las posiciones  $2\theta$  del plano (151) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y (113) del silicio están relativamente cerca, 53.98 y 56.12°, respectivamente.

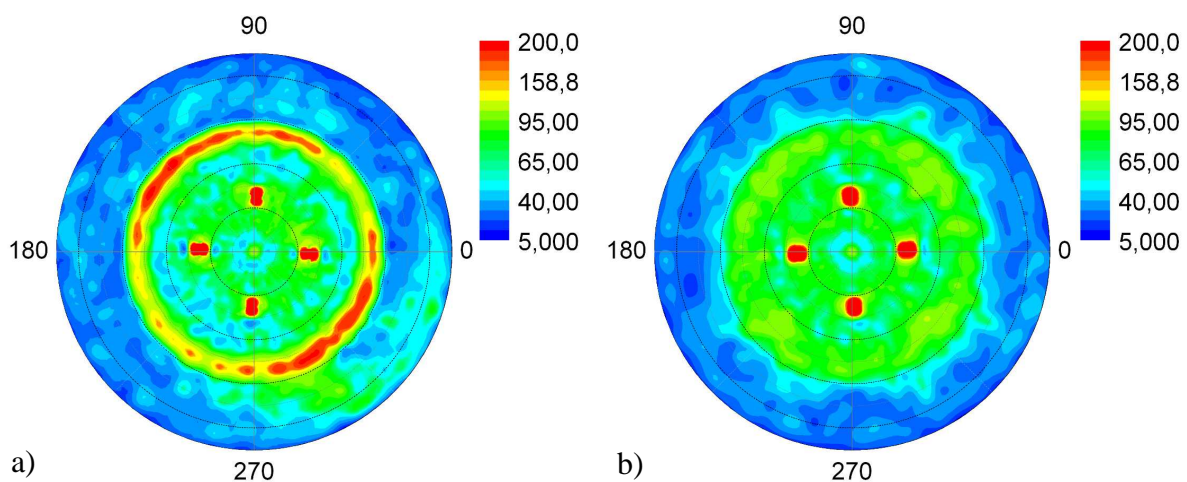


Figura 5.40. Figura de polos respecto al plano (151) a una posición  $2\theta$  de 53.98°, a) muestra depositada a 250 V, b) muestra depositada a 450 V.

## 5. Recubrimientos de CrC

Las figuras de polos con forma de anillo en todos los casos indican que las muestras son isotropas y corroboran definitivamente que se trata de muestras de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  con una fuerte orientación en la dirección (002). También confirman los resultados encontrados con las curvas de rocking y  $\psi$ -scans; las muestras están orientadas en el eje  $c$ , pero en el plano, los ejes  $a$  y  $b$  están orientados al azar en todas las direcciones. Por otro lado, al comparar las figuras de polos de las muestras depositadas a 250 y 450 V en todos los casos, se observa que la intensidad de los anillos es siempre mayor en la muestra depositada a 250 V, lo que indica también que esta muestra posee un mayor grado de orientación preferencial y una mejor calidad cristalina.

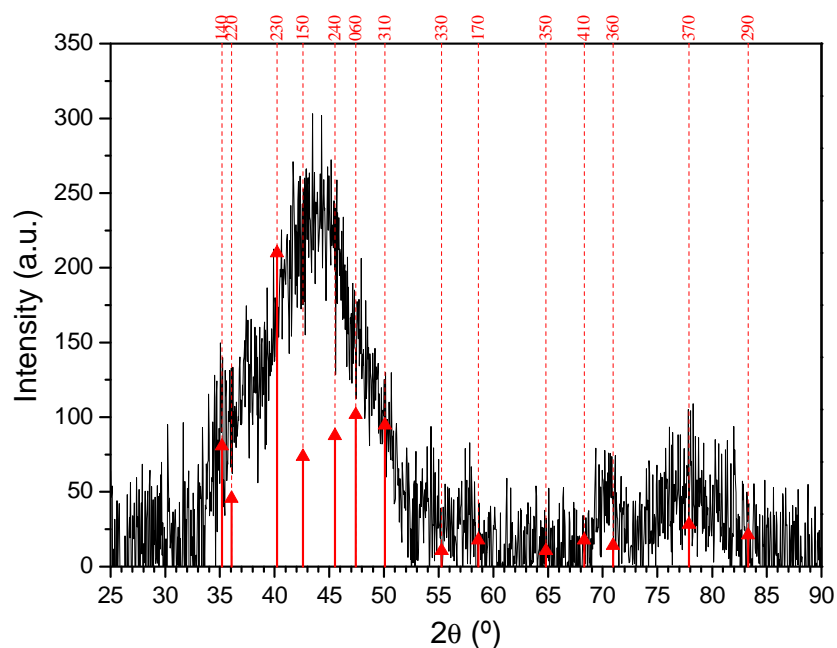


Figura 5.41. Medida de difracción de rayos-X en el plano para la muestra depositada a un voltaje de polarización negativo de 250 V. Las flechas indican las posiciones e intensidades de todos los planos del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  perpendiculares al plano (002).

Finalmente, para completar el estudio sobre la muestra depositada a un voltaje de polarización negativo de 250 V de la serie 5, la muestra con mejor cristalinidad y con mayor orientación preferencial, se realizó un estudio de difracción de rayos-X en el plano (in-plane XRD). Esta medida consiste en inclinar el ángulo  $\psi$  hasta aproximadamente  $90^\circ$  ( $90.5^\circ$  en este caso) y realizar un barrido  $\theta/2\theta$ . Si la muestra presenta una orientación preferencial en la dirección (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  entonces al hacer medidas de difracción de rayos-X en el plano, solo serán visibles los planos perpendiculares al plano (002). Este es precisamente nuestro

caso y en la Figura 5.41 se observa el difractograma de la muestra depositada a 250 V con todos los planos perpendiculares al plano (002) indexados, según la ficha JCPDS (35-0804). La forma del difractograma sigue aproximadamente la distribución de intensidades del patrón del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  lo que se corresponde con el resultado esperado.

En la Figura 5.42 se muestran los difractogramas de las muestras de la serie 6. El análisis de las muestras de la serie 6 es análogo al de las muestras en la serie 5. En esta serie el voltaje de polarización también tiene un fuerte efecto en la evolución de la microestructura. La muestra depositada al voltaje de polarización negativo más bajo, 50 V, presenta una banda ancha centrada alrededor de  $43^\circ$ , típica de una estructura amorfa/nanocrystalina y asociada a la presencia de picos que pertenecen a varias reflexiones del carburo de cromo.

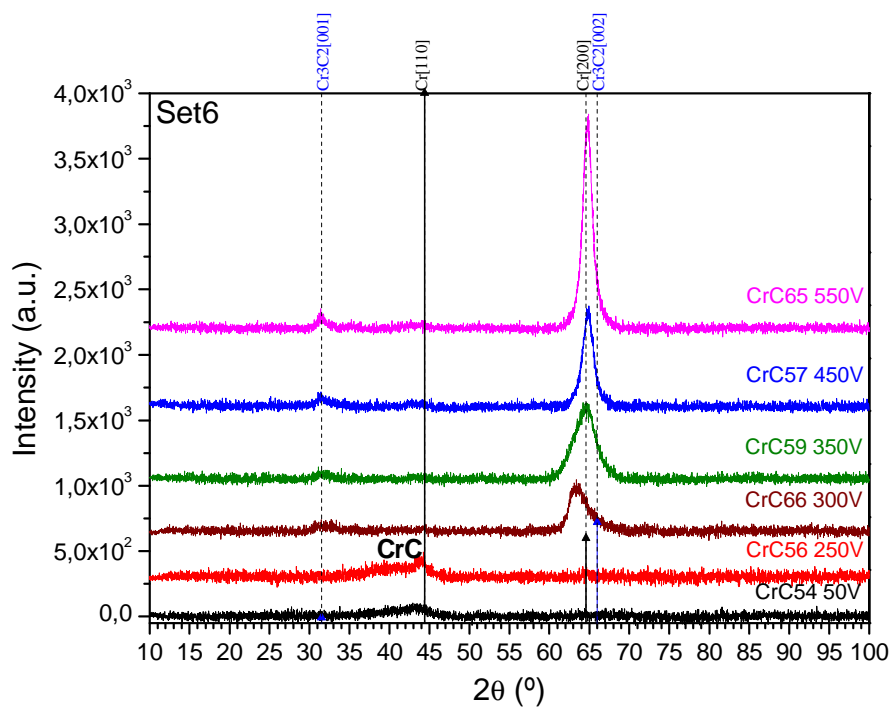


Figura 5.42. Difractogramas de las muestras de CrC de la serie 5.

Cuando el voltaje de polarización negativo se incrementa hasta 250 V la banda ancha alrededor de  $43^\circ$  permanece, pero aparece un pico de baja intensidad alrededor de  $2\theta = 44^\circ$  que corresponde al pico (110) del cromo.

Con un aumento del voltaje de polarización hasta 300 V mejora la cristalinidad de la muestra; la banda amorfa/nanocrystalina desaparece y se observa un pico ancho, de forma asimétrica y



## 5. Recubrimientos de CrC

---

de relativamente baja intensidad alrededor de  $64^\circ$  que de acuerdo al análisis hecho en la serie 5, se atribuye al plano (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Al igual que en las muestras de la serie 5, aparece un pequeño pico alrededor de  $31^\circ$  relacionado con el plano (001) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Al incrementar el voltaje hasta 350, 450 y 550 V la cristalinidad mejora notablemente, las muestras presentan una fuerte orientación preferencial y la intensidad del pico (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  alrededor de  $65^\circ$  aumenta. Desaparece la asimetría, lo que indica la menor presencia de defectos cristalinos. El pico (001) centrado alrededor de  $31^\circ$  también aumenta en intensidad, lo cual es lógico debido a que el pico (001) está ligado al (002). A diferencia de las muestras en la serie 5 depositadas a menor presión ( $3 \cdot 10^{-2}$  mbar), en la serie 6 (depositada  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar) se necesita un mayor aumento del voltaje de polarización, hasta 550 V, para incrementar la calidad cristalina de las muestras. Esto quiere decir que al aumentar la presión de  $3 \cdot 10^{-2}$  a  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar es necesario aportar más energía para generar la transición de un material amorfo a uno cristalino.

### 5.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido, SEM

La estructura cristalina también se estudió con microscopia electrónica de barrido, SEM. En la Figura 5.43 se observan las micrografías en sección transversal con las morfologías representativas de los diferentes tipos de muestras con diferentes composiciones y en las que se observa buena adhesión a los sustratos.

En las micrografías se aprecia una evolución en la estructura con el contenido de carbono amorfo libre. En la Figura 5.43a se aprecia la muestra depositada a un bajo voltaje (CrC07 50 V) y una baja relación de  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  (3/100). La topografía que se observa es la de una muestra con microestructura nodular. Bajo las condiciones de depósito mencionadas, el bombardeo iónico es pobre por lo que se favorece una nucleación heterogénea y por consiguiente la formación de nódulos (Mattox & Kominiak, 1971), (Eser, Ogilvie, & Taylor, 1980). Esta muestra es poco densa y con un contenido de carbono amorfo polimérico (*polymer-like-C:H*) alrededor de 48.8%, que como se verá en el apartado 5.6.2 de propiedades mecánicas se refleja en su muy baja dureza ( $\sim 4$  GPa).

La Figura 5.43b corresponde a la muestra depositada a un voltaje alto (CrC31 450 V) y con una relación de  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  igual a 20/100. Como consecuencia del incremento en el bombardeo iónico en esta muestra, que controla directamente la microestructura puesto que incrementa la difusividad de los átomos debido al incremento en la temperatura del sustrato y el momento

transferido (Eser et al., 1980), se forman granos alargados. La dureza de esta muestra aumenta en relación a la muestra anterior (~7 GPa).

En la Figura 5.43c se aprecia la muestra CrC40 depositada a 250 V con una relación de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> igual a 3/7. Esta muestra presenta una microestructura de tipo columnar. En estas condiciones de depósito la movilidad superficial de los átomos es probablemente aún baja y durante la nucleación los granos tienden a crecer en la dirección del flujo en el que llegan los iones y átomos desde el plasma (Thornton, 1974). El contenido de carbono amorfo disminuye desde 48.8% en la muestra con estructura nodular hasta el 11.5% en esta muestra, lo que indica que ocurre una densificación en este material cuando se reduce el contenido de carbono amorfo libre. Acompañado de los cambios microestructurales, la dureza aumenta hasta alrededor de 23 GPa.

La Figura 5.43d corresponde a la muestra CrC65 depositada a 550 V y a una relación Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> igual a 25/36. El contenido de carbono amorfo es el mismo que para la muestra depositada a 250 V y con una relación Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> de 0.43 sin embargo la microestructura pierde su carácter columnar. Esto indica que una variación en la relación de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y el aumento en el bombardeo iónico inhibe el crecimiento columnar y la nucleación preferencial (Mattox & Kominiak, 1971), (Bland, Kominiak, & Mattox, 1974), (Eser et al., 1980).

Por último, la muestra CrC50 en la Figura 5.43e depositada a 250 V y a una relación Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> igual a 22/37, se aprecia una microestructura densa y compacta en la que el contenido de carbono amorfo disminuye hasta 10.5%. Bajo estas condiciones de depósito en las que se estima un aumento en la cantidad y energía de las especies que bombardean el sustrato se obtiene la dureza más alta, 25 GPa. Este tipo de cambios en la microestructura cuando se varían las condiciones de depósito, especialmente el bombardeo iónico, se han observado previamente en la literatura primero para capas metálicas (Mattox & Kominiak, 1971), (Bland et al., 1974) y posteriormente en carburos (Eser et al., 1980), (Pei, Galvan, & De Hosson, 2005), (Dai, Wu, et al., 2010a).

## 5. Recubrimientos de CrC

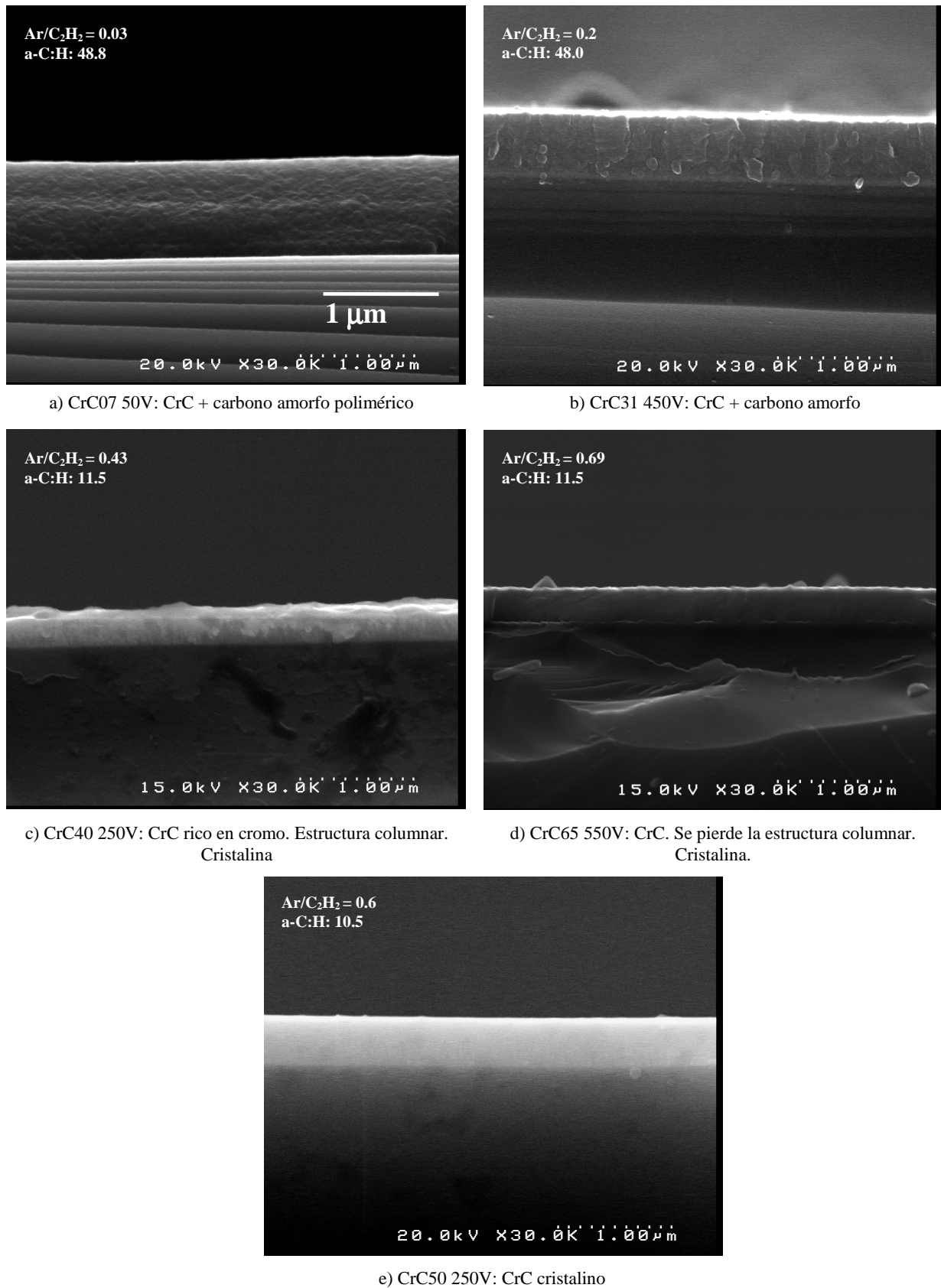


Figura 5.43. Micrográficas SEM en sección transversal de varias muestras representativas con distintos contenidos de carbono amorfo, a-C: a) 48.8%, b) 48.0%, c) 11.5%, d) 11.5%, e) 10.5%.

### 5.3.3. Microscopia Electrónica de Transmisión, TEM

Con el fin de profundizar en el estudio de la microestructura y de confirmar la obtención de un nanocompuesto se estudiaron algunas muestras representativas con microscopia de transmisión electrónica, TEM. En la Figura 5.44 se muestran micrografías de TEM e imágenes de difracción de electrones, SAD, de las muestras CrC07 (50V), CrC03 (350V) de la serie 1, CrC40 (250V) de la serie 4 y CrC50 (250V) de la serie 5. Las muestras seleccionadas para este estudio presentan altos contenidos de carbono, alrededor del 50-70% at., serie 1; contenidos medios de carbono, alrededor del 40% at., serie 5; y bajos contenidos de carbono, hasta 13% at., serie 4.

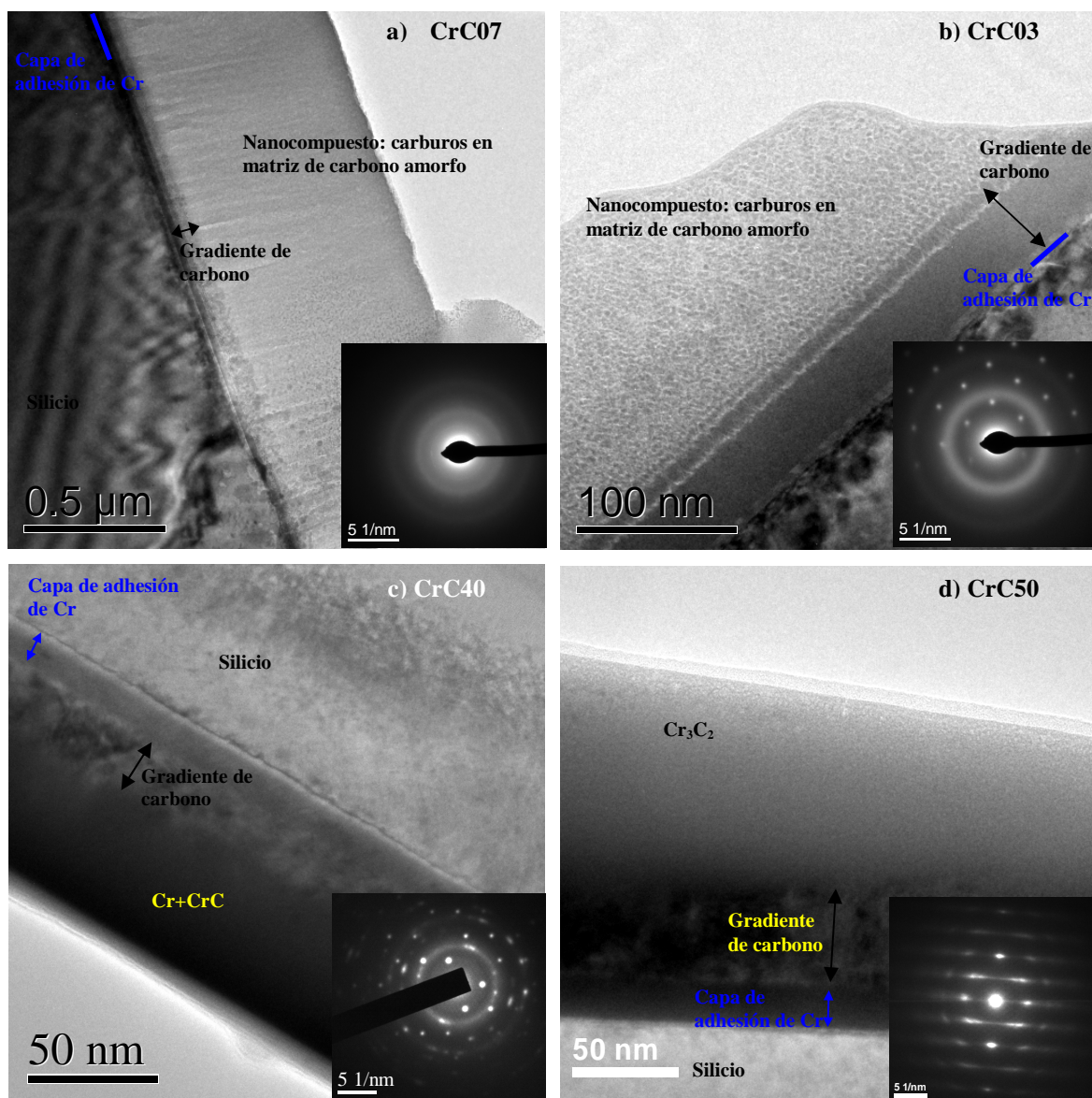


Figura 5.44. Micrografías de TEM de las muestras a) CrC07, b) CrC03, c) CrC40 y d)

## 5. Recubrimientos de CrC

---

En todas las imágenes de TEM se observa la estructura de las muestras; el sustrato de silicio, la capa de adhesión de cromo, el gradiente composicional de carbono y la capa de composición uniforme de CrC. Los patrones de difracción de electrones ofrecen información estructural de las muestras lo cual complementa la información obtenida por difracción de rayos-X en la sección 5.3.1.

En la Figura 5.45 se observan las imágenes de difracción de las muestras CrC07 y CrC03 de la serie 1 depositadas a voltajes de polarización negativo de 50 y 350 V, muestras con altos contenidos de carbono, entre 52 y 72 at.%. En ambas imágenes se observan halos difusos de difracción que corresponden a un material amorfo y que no permiten una identificación estructural del material. Este resultado concuerda perfectamente con los análisis de rayos-X de la sección 5.3.1 en el que los difractogramas mostraron la formación de una banda ancha y de poca intensidad típica de un material amorfo. Los puntos de difracción en la Figura 5.45b corresponden al sustrato de silicio. El espaciamiento promedio de halo difuso más intenso es alrededor de 0.23 nm que se corresponde con la banda amorfa alrededor de  $2\theta = 42^\circ$  que se observa en los análisis de difracción de rayos-X en la Figura 5.28 de la sección 5.3.1.

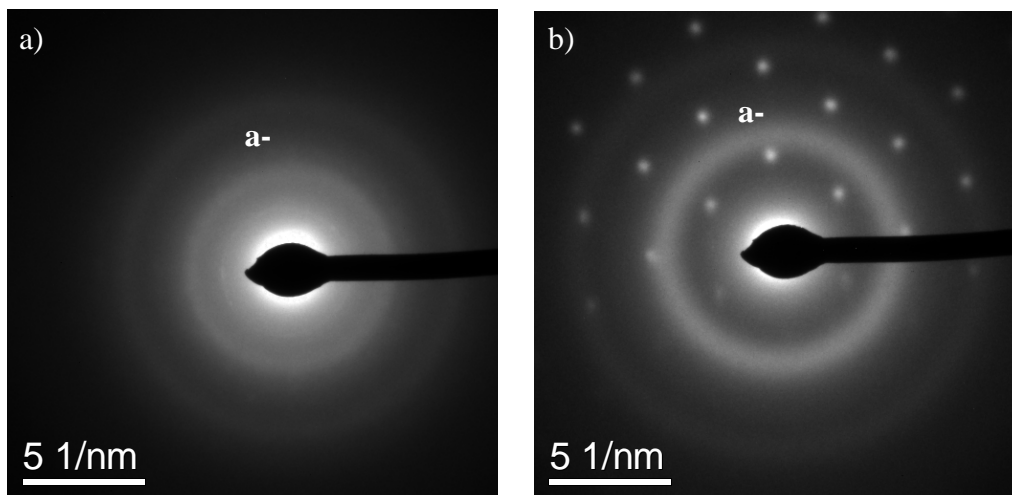


Figura 5.45. Imágenes de SAD de las muestras a) CrC07 y b) CrC03 de la serie 1.

En la Figura 5.46 se muestra en detalle el patrón de difracción de la muestra CrC40 de la serie 4 que se depositó a un voltaje de polarización negativo de 250 V y que presenta un bajo contenido de carbono, alrededor de 13.1% at. En el patrón de difracción, el haz de electrones del microscopio se focalizó sobre un área que cubría la capa y una pequeña parte del sustrato de silicio, por lo que en la Figura se superponen los diferentes puntos de difracción de la capa

con los del sustrato de silicio. Para diferenciar los puntos que corresponden al sustrato, se generó un patrón de difracción con el programa Carine (los puntos rojos en la Figura 5.46). El patrón de difracción del silicio corresponde al eje de zona [110] en el que además se indica la orientación preferencial del sustrato, la dirección (100).

En la Figura 5.46 también se observan varios puntos de difracción relativamente intensos que coinciden con los espaciamientos de los planos (110), (200) y (211) del cromo, representados por las distintas líneas punteadas. El patrón de difracción muestra claramente una estructura policristalina para el cromo con una dirección preferencial de crecimiento en la dirección (110) del cromo, ligeramente desorientada respecto de la dirección (100) del sustrato de silicio. También se aprecia un anillo ancho y difuso correspondiente a la formación de carburo de cromo amorfo, a-CrC.

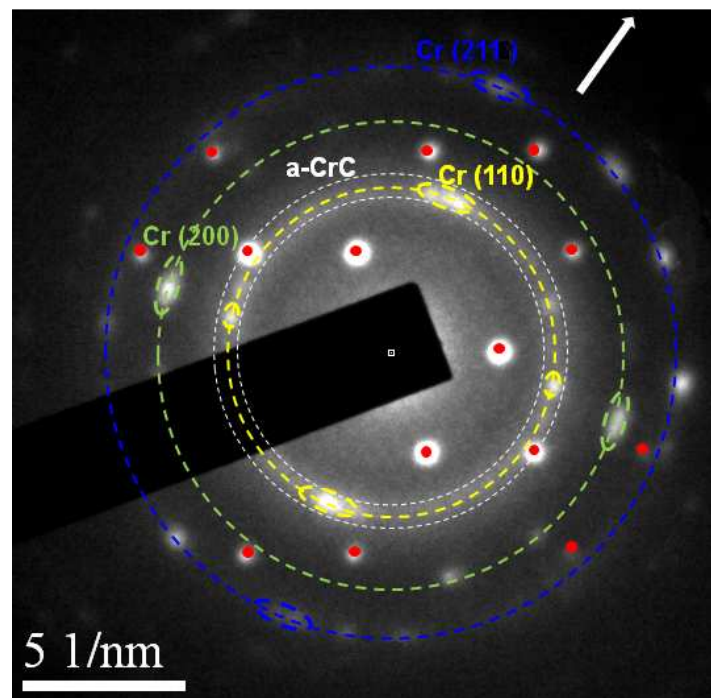


Figura 5.46. Imagen de SAD de la muestra CrC40 depositada a un voltaje negativo de polarización de 250 V de la serie 4.

Este resultado concuerda perfectamente con los análisis de rayos-X de la sección 5.3.1 en el que el difractograma de la muestra CrC40, depositada a un voltaje negativo de polarización de 250 V, en la configuración estándar,  $\theta/2\theta$ , indica una orientación preferencial en la dirección (110) del cromo. También concuerda con el difractograma en incidencia rasante, en

## 5. Recubrimientos de CrC

---

el cual se observa la presencia de los planos (200) y (211) además del (110) y una banda ancha y de baja intensidad alrededor de  $2\theta = 40-42^\circ$  correspondiente al a-CrC.

Por otro lado, la identificación del patrón de difracción obtenido por SAD para las muestras CrC48, CrC50 y CrC51 de la serie 5 depositadas a voltajes de polarización negativos de 50, 250 y 450 V, respectivamente, se observan en la Figura 5.47. Para efectos de comparación, también se enseña el patrón de difracción del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en el eje de zona [100] generado con el programa Carine. Al igual que en los difractogramas que se mostraron en la Figura 5.32 de la sección 5.3.1. se aprecia una evolución en la estructura cristalina de las muestras en función del voltaje de polarización. La muestra CrC48 depositada al voltaje de polarización negativo más bajo, 50 V, presenta un patrón de difracción con halos difusos, Figura 5.47a. El halo difuso más intenso se corresponde al a-CrC y concuerda con la banda ancha alrededor de  $2\theta = 42^\circ$  que se encontró en el difractograma de la sección 5.3.1 para esta muestra.

En la Figura 5.47b se observa el patrón de difracción de la muestra CrC50 depositada a un voltaje de polarización negativo de 250 V. Esta muestra presenta un patrón de difracción con puntos muy definidos que corresponden al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  orientado en la dirección (002) visto desde el eje de zona [100]. El patrón de difracción coincide con el patrón de difracción generado con el programa Carine para el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en la Figura 5.47d. La dirección de crecimiento es la (002) tal como se determinó previamente en los extensivos análisis de difracción de rayos-X, sección 5.5.1.

Por último, el patrón de difracción de la muestra CrC51 depositada a un voltaje de polarización negativo de 450 V se muestra en la Figura 5.47c. En este caso en el patrón de difracción se observan además de los puntos de difracción que corresponden al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en la dirección de crecimiento (002) varios anillos de difracción y que evidencian además la formación de una estructura amorfa/policristalina de carburo de cromo. Esto también se aprecia en el difractograma de rayos-X para esta muestra en el que disminuye la intensidad del pico alrededor de  $2\theta = 65^\circ$  correspondiente al plano (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y aparece otro pico alrededor de  $2\theta = 35^\circ$  asociado al plano (140) también del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , sección 5.3.1.



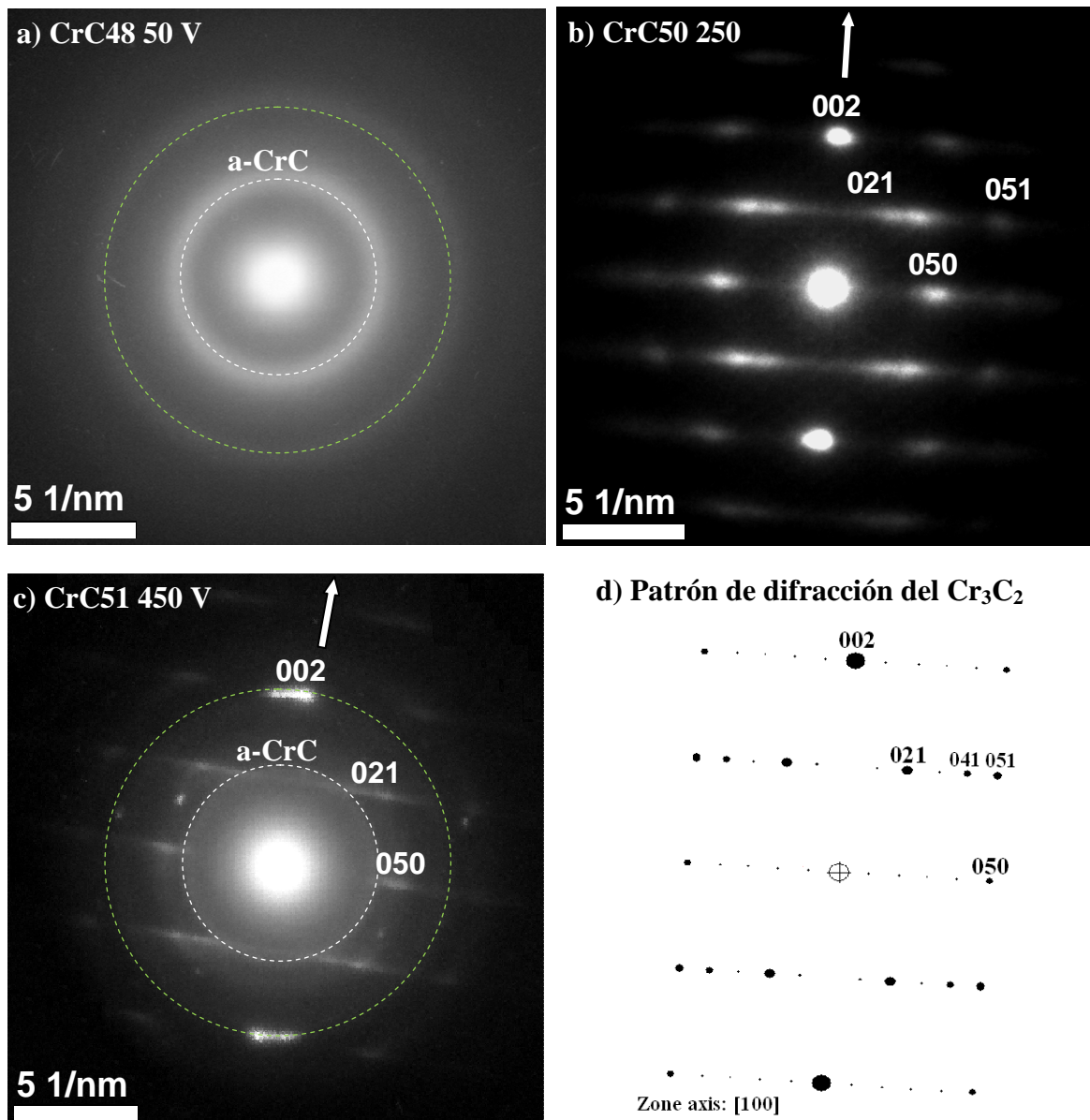


Figura 5.47. Imágenes de SAD de las muestras a) CrC48, b) CrC50, c) CrC51 de la serie 5 y d) patrón de difracción simulado del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en el eje de zona [100].

Analizando en detalle la imagen de SAD de la muestra CrC51 depositada a 450 V se puede observar que el spot más intenso generado por la difracción de los planos (002) presenta una elongación que forma una amplitud angular de alrededor de  $16^\circ$ . Este valor se puede correlacionar con las curvas de rocking y  $\psi$ -scan para esta muestra que presentan un ancho de  $16.02^\circ$  y  $15.76^\circ$ , respectivamente, Figura 5.48. Los resultados corroboran que la muestra CrC51 presenta una relativa baja orientación preferencial en la dirección de los planos (002).



## 5. Recubrimientos de CrC

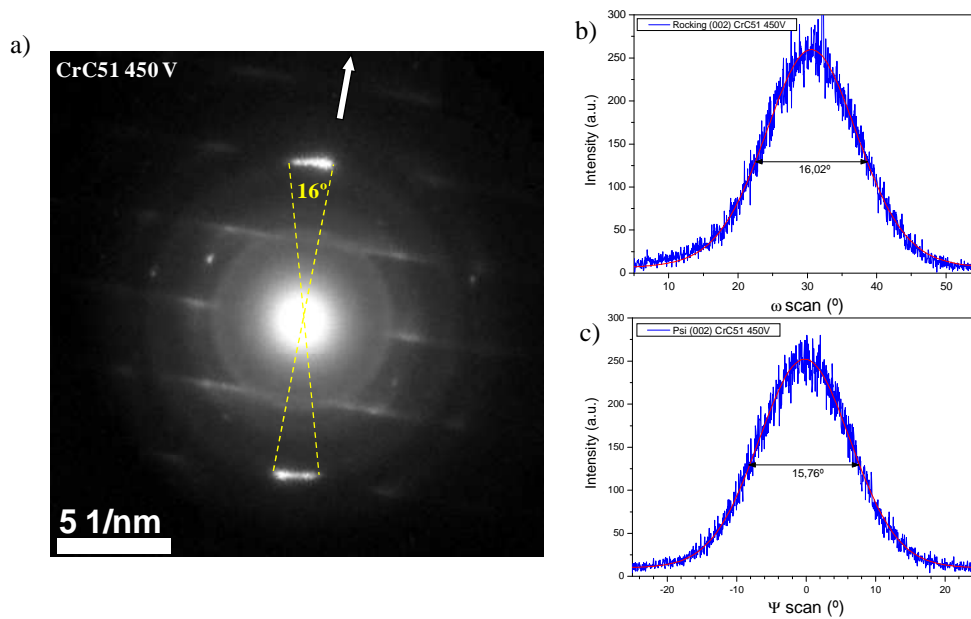


Figura 5.48. a) Imagen de SAD de la muestra CrC51 de la serie 5 en la que se aprecia que el spot más intenso correspondiente al plano (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  presenta una amplitud angular de alrededor de  $16^\circ$ , b) curvas rocking y c)  $\psi$ -scan de la muestra CrC51 de la serie 5.

La identificación de la estructura de las capas se logró mediante la toma de imágenes de TEM en alta resolución, HRTEM. En la Figura 5.49 se observa la imagen de HRTEM de la muestra CrC03 de la serie 1 depositada a un voltaje de polarización negativo de 350 V. Se observa la formación de lo que posteriormente se confirmó son nanocristales de carburo de cromo con tamaños de alrededor de 4 nm orientados en direcciones aleatorias y embebidos en una matriz de carbono amorfo, a-C:H. En la Figura 5.49 los nanocristales presentan un contraste más oscuro que el de la matriz de carbono amorfo debido al mayor número atómico del cromo. Estos nanocristales son demasiado pequeños para ser detectados en los análisis de difracción de rayos-X, lo que concuerda con los resultados reportados por Gassner et al. (Gassner et al., 2006) y Singh et al. (Singh et al., 2005). Estos autores depositaron carburo de cromo por la técnica de magnetron sputtering y encontraron que los difractogramas de rayos-X presentaban una banda ancha y de baja intensidad alrededor de  $2\theta = 40\text{-}42^\circ$  y nanocristales con tamaños de alrededor de 4 nm. La presencia de los nanocristales de carburo de cromo y la matriz de carbono amorfo concuerda con los análisis de XPS (sección 5.2.1) en el que se encontró la presencia de ambas fases. La Figura 5.49 también revela la presencia de algunos planos curvados en la matriz de carbono formando estructuras tipo “onion-like”. Hasta nuestro conocimiento, somos los primeros en la literatura en reportar con imágenes de

TEM de alta resolución, HRTEM, la formación de una estructura nanocompuesta de carburo de cromo depositada por arco catódico (Yate, Martínez-de-Olcoz, Esteve, & Lousa, 2012).

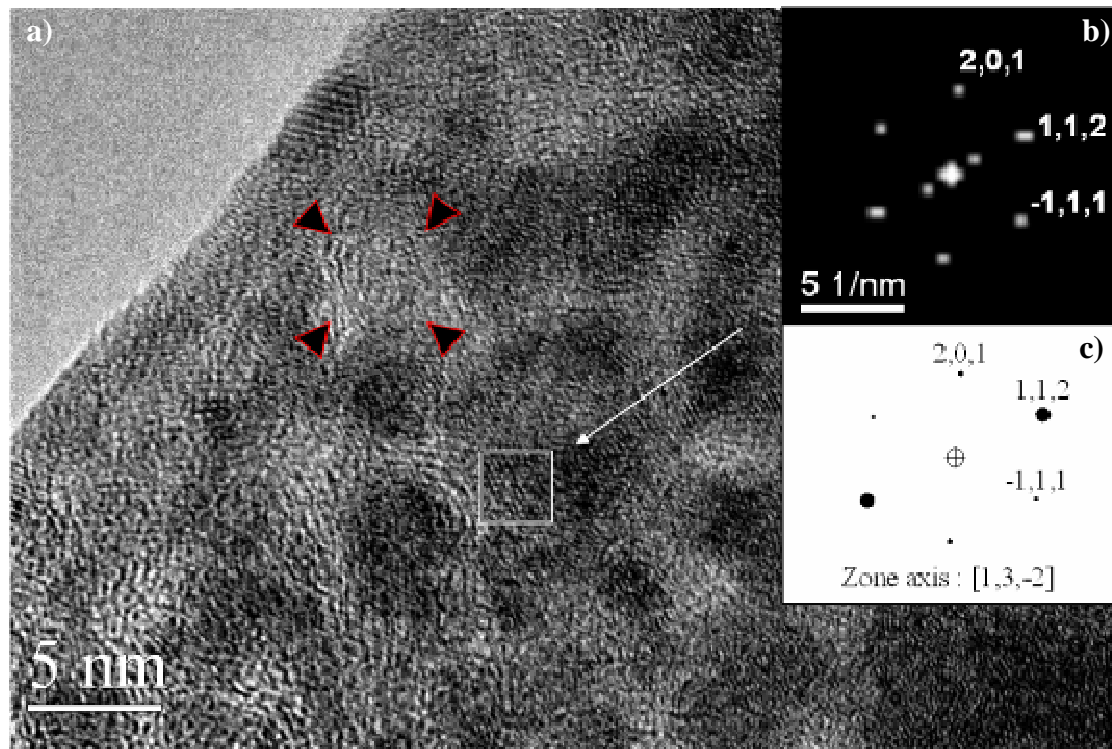


Figura 5.49. Micrografía HRTEM de la muestra CrC03 depositada a un voltaje de polarización negativo de 350 V y su correspondiente patrón de difracción (FFT) indexado.

En la imagen de HRTEM de la Figura 5.49 además se realizó un análisis de los nanocristales. Se generó un patrón de difracción sobre uno de los nanocristales por medio de una FFT (fast Fourier transform) en la zona seleccionada por medio del programa Digital Micrograph™ 3.7.0. El brillo y el contraste de la imagen de FFT se ajustaron de tal forma que se minimizara la señal de ruido de fondo. De acuerdo a los espaciamientos y los ángulos entre los distintos puntos en el patrón de difracción, la estructura se identificó como el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en el eje de zona  $[13-2]$ . En la Figura 5.49 también se aprecia un patrón de difracción simulado generado con el programa Carine. Los dos puntos menos intensos y más cercanos al spot central en la FFT de la Figura 5.49 estarían asociados a la familia de planos (100) del  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

En la Figura 5.50 se presenta la imagen de HRTEM de la muestra CrC41 de la serie 4 depositada a un voltaje de polarización negativo de 50 V. Se observa la presencia de

## 5. Recubrimientos de CrC

diferentes nanocristales de cromo con tamaños del orden de decenas de nanómetros rodeados por carburo de cromo. La estructura de uno de los nanocristales se identificó por medio de una FFT (fast Fourier transform) en la zona seleccionada por medio del programa Digital Micrograph™ 3.7.0. De acuerdo a los espaciamientos y los ángulos entre los distintos puntos en el patrón de difracción, la estructura se identificó como el Cr en el eje de zona [100]. En la Figura 5.50 las regiones con un contraste más claro comparados con los nanocristales de Cr corresponden a zonas ricas en carbono que presenta un menor número atómico. La presencia de las pequeñas zonas ricas en carbono puede estar relacionado con el pico de a-CrC encontrado en los análisis de XRD (sección 5.3.1). La presencia de la fase de carburo de cromo también concuerda con los resultados de XPS (sección 5.2.1) en donde se encontró la presencia de carburo de cromo. Los resultados de HRTEM sugieren que la capa consiste de nanocristales de Cr con carburo de cromo amorfo entre los granos de cromo formando una estructura tipo nanocompuesto, nc-Cr/a-CrC, siendo esta la primera vez que este tipo de estructuras se reporta en la literatura a partir técnicas PVD.

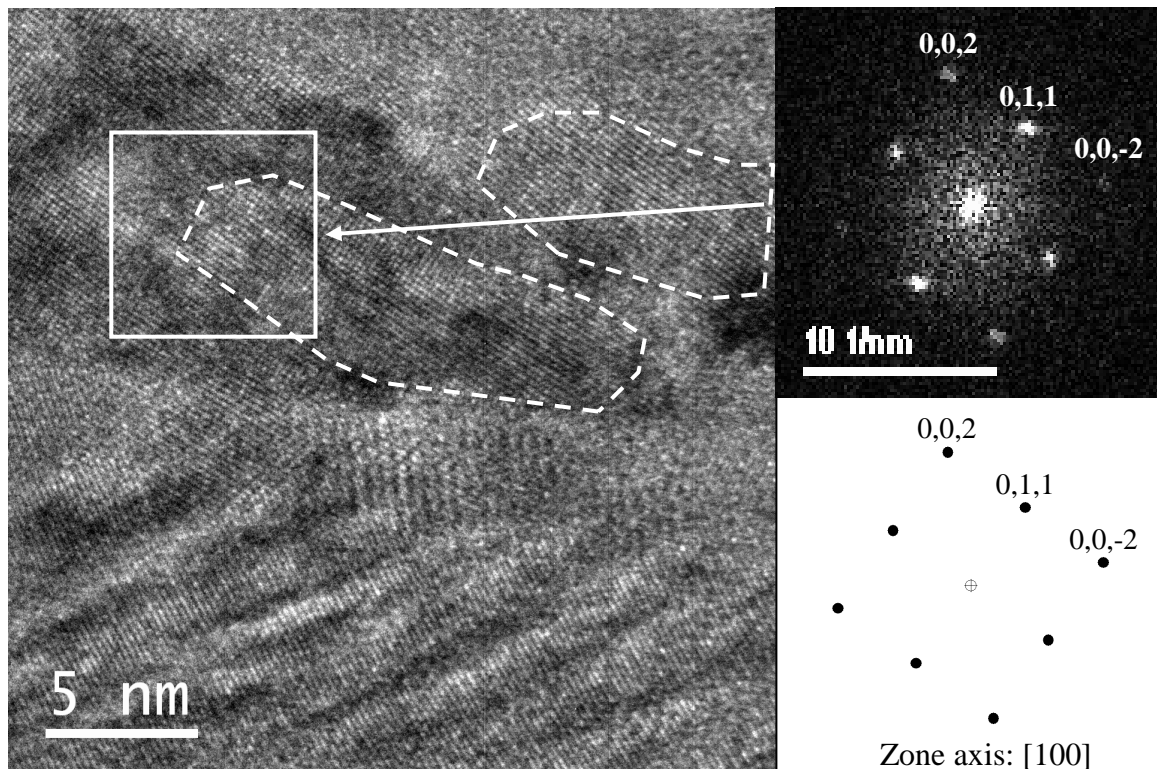


Figura 5.50. Micrografía HRTEM de la muestra CrC41 depositada a un voltaje de polarización negativo de 50 V y su correspondiente patrón de difracción (FFT) indexado.

En la Figura 5.51 se observa la imagen de HRTEM de la muestra CrC50 de la serie 5 depositada a un voltaje de polarización negativo de 250 V. En la imagen se observa una estructura cristalina en la que prácticamente todos los planos están orientados en la misma dirección, lo que se corresponde con una muestra con una alta orientación preferencial, tal como se encontró previamente con los estudios de difracción de rayos-X de la sección 5.3.1. y en las imágenes de SAD en la Figura 5.47.



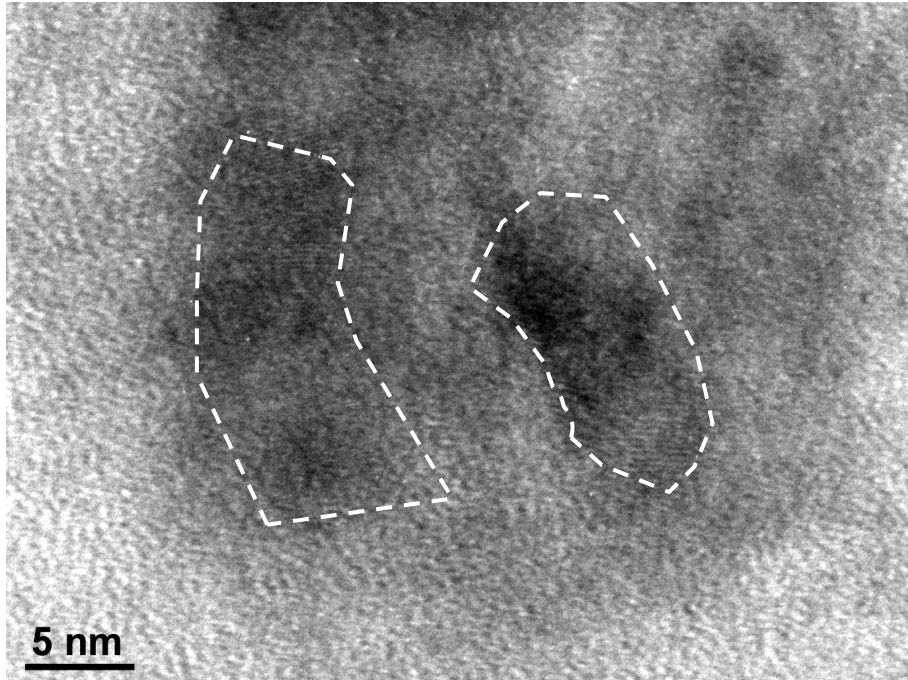
*Figura 5.51. Micrografía HRTEM de la muestra CrC50 depositada a un voltaje de polarización negativo de 250 V.*

Por último, en la Figura 5.52 se observa la imagen de HRTEM de la muestra CrC51 de la serie 5 depositada a un voltaje de polarización negativo de 450 V. En esta imagen se observa una estructura con granos cristalinos de tamaños de alrededor de 10 nm que presentan una baja orientación preferencial, en concordancia con los análisis de SAD de la Figura 5.47.

## 5. Recubrimientos de CrC

---

También se observa una estructura amorfa rodeando los granos cristalinos, lo que podría explicar la aparición de los anillos en el patrón de difracción de la Figura 5.47.



*Figura 5.52. Micrografía HRTEM de la muestra CrC51 depositada a un voltaje de polarización negativo de 450 V.*

Los resultados químicos y estructurales confirman que el contenido de carbono es el factor más importante que rige el tipo microestructura obtenido en los recubrimientos de CrC. Tanto la presión parcial de  $C_2H_2$  como voltaje de polarización tienen una influencia en el contenido de carbono. En este caso, el principal parámetro que condiciona el contenido de carbono que se introduce en las capas es la presión parcial de  $C_2H_2$ , mientras que el voltaje de polarización tiene un efecto más leve en la composición química, pero tiene una influencia fundamental en el control de la estructura cristalina.

El buen control de los parámetros de depósito nos ha permitido lograr el depósito de un amplio espectro de capas finas de carburo de cromo por medio de la técnica de arco catódico; capas amorfas, con estructura de nanocompuestos en donde se encuentran nanocristales de  $Cr_3C_2$  embebidos en una matriz de carbono amorfo (serie 1), y también capas con una estructura altamente cristalina en la que se obtuvieron cristales de  $Cr_3C_2$  (series 5 y 6) y Cr (serie 4).

## 5.4. Propiedades Mecánicas y Tribológicas

### 5.4.1. Estrés residual

El efecto del voltaje de polarización en el estrés residual de todas las muestras se muestra en la Figura 5.53 y también en la Tabla 5.5. Se observan diferentes comportamientos para las series con altos contenidos de carbono (series 1 y 3), con composiciones químicas cercanas a la estequiometría del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (series 5 y 6) y para las series ricas en cromo (series 2 y 4). Las series 1 y 3 con altos contenidos de carbono presentan valores relativamente bajos de estrés compresivo, entre 0 y -1,5 GPa. En estas series de presión alta y baja relación  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ , el voltaje de polarización tiene un efecto leve en la variación del estrés residual. Las series 5 y 6 presentan pequeños valores de estrés a bajas energías y luego aumenta drásticamente con el voltaje de polarización y luego se mantiene estable a las energías más altas. El fuerte aumento del estrés con el voltaje de polarización podría estar directamente relacionado con la transición de una estructura amorfa a una estructura cristalina con granos cristalinos bien definidos, tal como se determinó en los análisis de rayos-X. Por su parte, en las series 2 y 4 el estrés tiende a disminuir con el voltaje de polarización, llegando a presentar estrés tensil para las muestras de la serie 2 a altos voltajes de polarización.

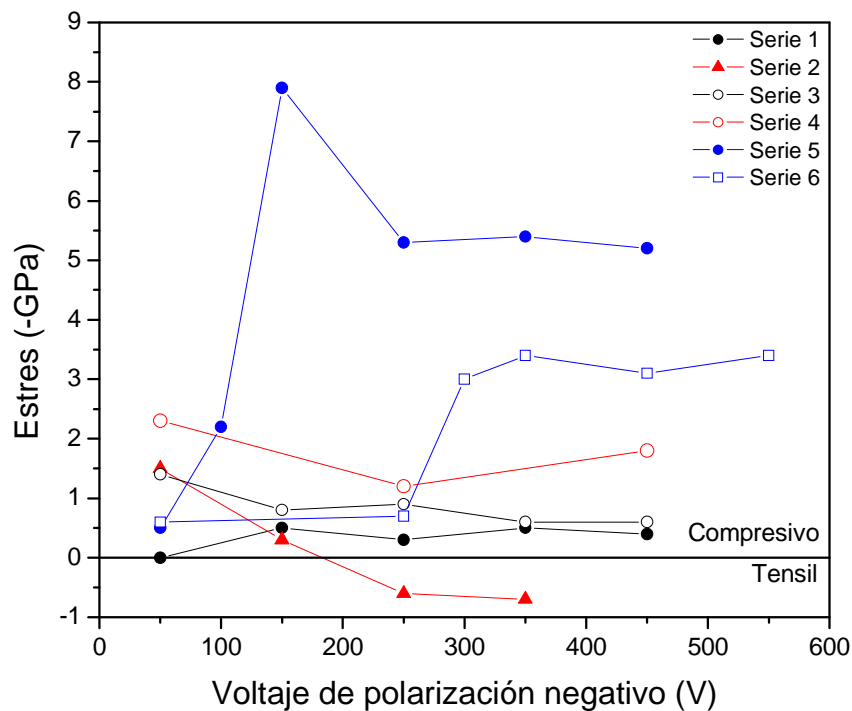


Figura 5.53. Variación del estrés residual en función del voltaje de polarización negativo para todas las series.

## 5. Recubrimientos de CrC

La evolución de los valores de estrés con el voltaje de polarización se ajusta perfectamente con el desplazamiento del pico (002) del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  para las series 5 y 6 y los picos (110) y (200) del Cr para la serie 4 hacia ángulos más pequeños, tal como se observó en los análisis de rayos-X de la sección 5.3.1.

En la Figura 5.54 se presenta la variación del estrés en función del contenido de carbono amorfo, C-C, determinado a partir de los análisis de XPS de la sección 5.2.1. El estrés en función del contenido de carbono amorfo muestra un comportamiento análogo al comportamiento típico presentado por la dureza en función de la fase amorfa para materiales nanocompuestos en los que una fase dura se encuentra embebida dentro de una fase amorfa y más blanda (Veprek, 1997), (Veprek, Nesládek, Niederhofer, & Glatz, 1998), (Corbella, 2005), (Veprek & Veprek-Heijman, 2007).

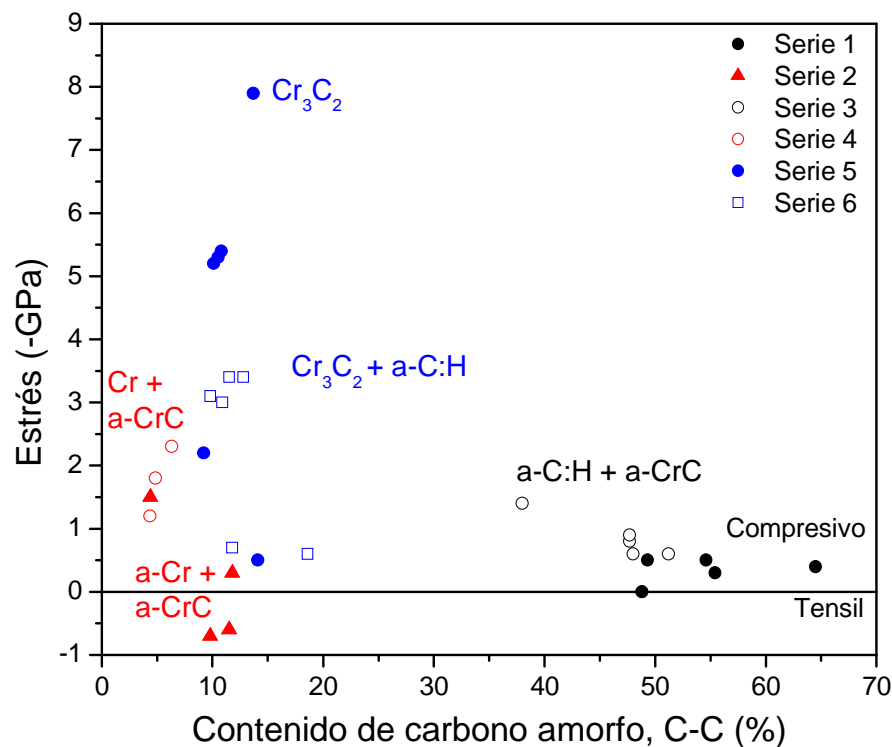


Figura 5.54. Variación del estrés residual en función del contenido de carbono amorfo, C-C, para todas las series.

Las variaciones en el estrés en las capas de CrC están asociadas a los cambios estructurales generados con las variaciones en el contenido de la fase de carbono amorfo. En la Figura 5.54 se observa que las muestras ricas en Cr presentan valores de estrés relativamente bajos, tal como se ha propuesto en la literatura para materiales metálicos con una estructura columnar (Shen et al., 2000). Al aumentar el contenido de carbono amorfo, el estrés alcanza un valor



máximo de -7.9 GPa alrededor de un 12% del contenido de la fase amorfa. En este caso, el aumento del estrés se puede asociar a la aparición de la fase cristalina que presenta una alta dureza, y la formación de grandes cristales de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Finalmente, un posterior aumento del contenido de carbono amorfo, a-C:H, que presenta una relativa baja dureza induce la formación de nanocristales de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  más pequeños generando una estructura más relajada y conduciendo a una disminución de los valores de estrés hasta alrededor de -1 GPa. Además es muy importante resaltar que a pesar de que las muestras alcanzan elevados valores de estrés, de hasta -7.9 GPa, la adherencia es muy buena y no hubo problemas de delaminación.

#### 5.4.2. Dureza y Modulo de Young, Nanoindentación

La Figura 5.55 muestra un ejemplo de las curvas de carga y descarga para diferentes cargas máximas, entre 1 y 10 mN, que se obtuvieron en las medidas de dureza para las muestras CrC31 de la serie 3 y CrC 50 de la serie 5. Se tomaron varias medidas de nanoindentación a cada una de las cargas máximas con el fin de tener resultados más representativos.

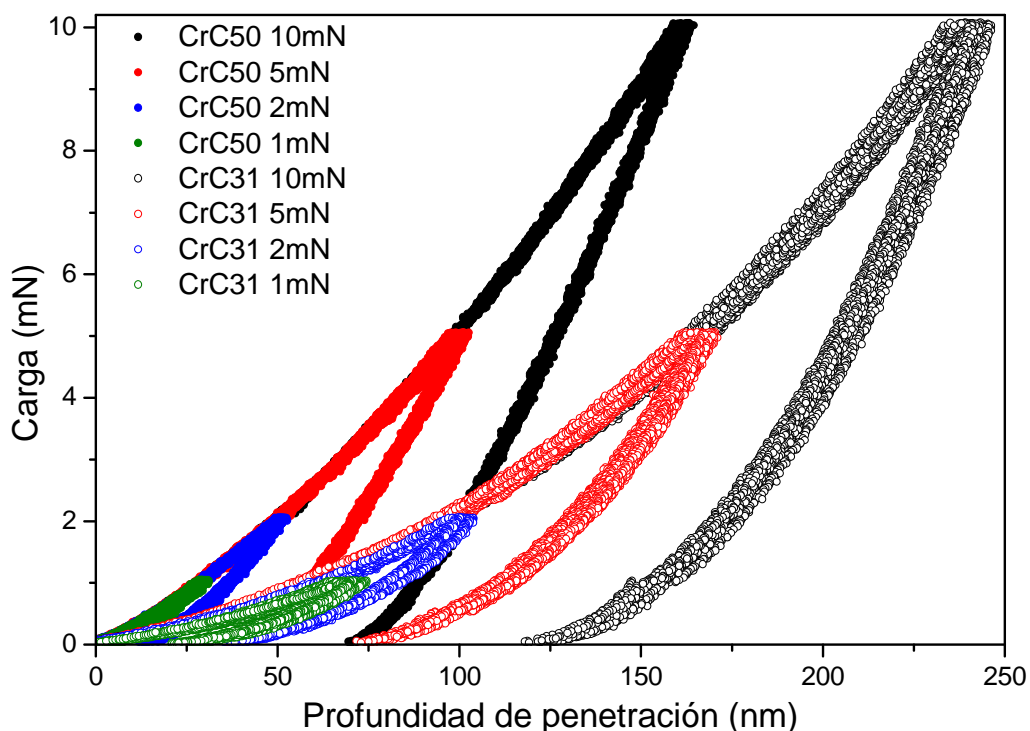


Figura 5.55. Comparación de las curvas de carga y descarga obtenidas durante un ensayo de nanoindentación, para las muestras CrC31 de la serie 3 y CrC50 de la serie 5, depositadas a un voltaje de polarización negativo de 450 V y 250 V, respectivamente.



## 5. Recubrimientos de CrC

---

Las curvas presentan diferentes formas para la muestra CrC31 y la muestra CrC50. A la misma carga máxima el indentador en la muestra CrC31, con un alto contenido de carbono, a-C:H, alcanza una mayor profundidad de penetración que la muestra CrC50 con una composición química muy cercana a la del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

El análisis de las curvas de indentación de todas las muestras se realizó siguiendo el método propuesto por Oliver y Pharr (Oliver & Pharr, 1992), el cual permite obtener de forma cuantitativa la dureza y el modulo de Young de las muestras a partir de los parámetros de las curvas de carga y descarga. Sin embargo, debido al relativo bajo espesor de las muestras (<1 μm) y al efecto de la rugosidad generado por las macropartículas que alcanzan a llegar a la superficie de las muestras, junto con la incertidumbre de no conocer la forma real de la punta del indentador, es necesario aplicar el modelo propuesto por Korsunsky et al (Korsunsky, McGurk, Bull, & Page, 1998) para un análisis más acertado de los valores de dureza y modulo de Young. Este modelo describe la disipación del trabajo total de indentación entre la capa y el sustrato para una profundidad dada de indentación. La razón entre los volúmenes de la capa y el sustrato para las indentaciones realizadas a cargas que aumentan progresivamente que representan la transición de una zona dominante por el sustrato a una zona en el que el comportamiento es solo el de la capa se define por la siguiente ecuación:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k\beta^2} \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

En donde la constante  $k$  representa fuerzas de cohesión y adhesión.  $H_c$  es la dureza compuesta del sistema capa/sustrato y  $H_s$  y  $H_f$  son las durezas del sustrato y la capa respectivamente. Y  $\beta$  es la profundidad total de indentación ( $d$ ) normalizada al espesor de las capas ( $t$ );

$$\beta = \frac{d}{t} \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

Para el análisis de las capas de CrC, la dureza y el modulo de Young para una serie de indentaciones desde un rango dominado por el sustrato hasta un rango influenciado por la capa, fueron ajustadas de acuerdo al modelo descrito por Korsunsky et al. En este caso, los valores de dureza y modulo de Young solo de capa se obtienen cuando se extrapola el modelo a  $\beta \rightarrow 0$ . La Figura 5.56 muestra dos ejemplos típicos de curvas de dureza en función de la profundidad relativa de indentación para muestras de las series 3 y 4 depositadas a voltajes de

polarización de 450 V y 50 V, respectivamente. A altos valores de profundidad relativa de indentación, la dureza es medida se aproxima a los valores de dureza del sustrato de silicio, alrededor de 12 GPa.

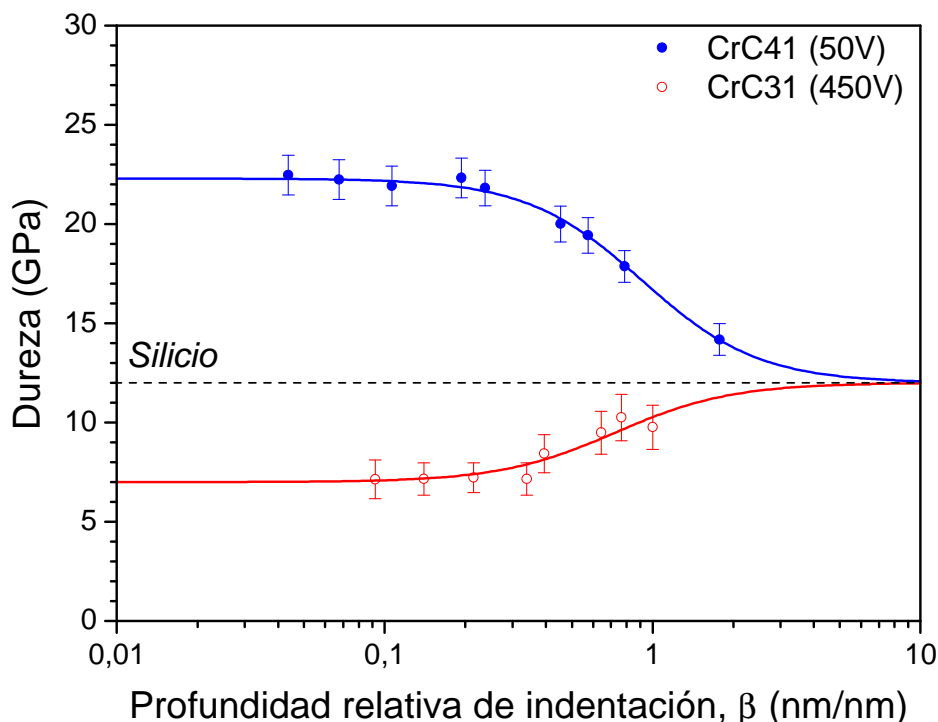


Figura 5.56. Curvas de durezas en función de la profundidad relativa de indentación para las muestras CrC31 de la serie 3 y CrC41 de la serie 4. Las líneas continuas representan el ajuste de acuerdo a la Ecuación 5.3.

La Tabla 5.5 resume los valores de estrés, dureza y módulo de Young de todas las muestras, así como los valores de espesor y contenidos de carbono total y amorfo hallado por XPS. Se observa que los valores de dureza y módulo de Young están fuertemente influenciados por los contenidos de carbono amorfo. Se observan diferentes valores de dureza y módulo de Young para las series con altos contenidos de carbono total y carbono amorfo (series 1 y 3), con composiciones químicas cercanas a la estequiometría del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  con relativo bajo contenido de carbono amorfo (series 5 y 6) y para las series ricas en cromo (series 2 y 4).

Las series 1 y 3 presentan valores bajos de dureza, entre 2.7 y 8.4 GPa. En estas series depositadas a presión alta y baja relación de  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  las muestras presentan una estructura amorfa/nanocompuesta donde predomina la matriz blanda de carbono amorfo hidrogenado. La dureza y el módulo de Young tienden a aumentar con el voltaje de

## 5. Recubrimientos de CrC

polarización. Este aumento relativo de dureza y módulo de Young está relacionado con el efecto del bombardeo iónico densificando la fase blanda de carbono amorfo hidrogenado (Kok et al., 2005), (Xiang, Cheng-biao, Yang, & De-yang, 2006) e incrementando el contenido de la fase de carburo, tal como se determinó en los análisis de XPS.

*Tabla 5.5. Propiedades mecánicas de las muestras de CrC. También se incluye el espesor medido por perfilometría y el contenido de carbono total y contenido de carbono amorfo hallado por XPS.*

Serie	Muestra	Voltaje de polarización (-V)	Espesor centro ( $\mu\text{m}$ )	C total (at. %)	C-C (%)	Estres (-GPa)	Dureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)
1	CrC07	50	0,80	51,7	48,8	~ 0	2,7	33
	CrC05	150	0,70	50,7	49,3	0,4	3,6	46
	CrC09	250	0,58	59,2	55,4	0,3	5,2	49
	CrC03	350	0,35	66,0	54,6	0,4	7,6	118
	CrC08	450	0,40	72,4	64,5	0,4	8,4	90
2	CrC13	50	0,14	15,0	4,4	1,5	-	-
	CrC16	150	0,11	26,2	11,8	0,3	-	-
	CrC15	250	0,11	27,3	11,5	-0,6	-	-
	CrC17	350	0,09	22,8	9,8	-0,7	-	-
	CrC14	450	-	34,2	9,4	-	-	-
3	CrC30	50	0,60	41,9	38	1,4	5,0	58
	CrC45	150	0,75	53,3	47,7	0,8	-	-
	CrC32	250	0,68	57,1	47,7	0,9	6,0	62
	CrC44	350	0,56	62,1	51,2	0,6	-	-
	CrC31	450	0,55	60,0	48	0,6	7,0	66
4	CrC41	50	0,54	15,8	6,3	2,3	22,3	227
	CrC40	250	0,35	13,1	4,4	1,2	18,3	225
	CrC68	350	0,3	13,4	-	-	-	-
	CrC43	450	0,24	13,5	4,9	1,8	22,0	230
5	CrC48	50	0,60	38,2	14,1	0,5	15,2	200
	CrC58	100	0,42	39,7	9,2	2,2	16,0	228
	CrC52	150	0,34	40,1	13,7	7,9	30,4	260
	CrC50	250	0,29	42,9	10,5	5,3	33,4	284
	CrC53	350	0,23	40,4	10,8	5,4	31,4	270
	CrC51	450	0,22	37,8	10,1	5,2	30,0	250
6	CrC54	50	0,32	49,1	18,6	0,6	10,4	210
	CrC56	250	0,30	46,4	11,8	0,7	21,0	250
	CrC66	300	0,38	46,5	10,9	3,0	24,0	262
	CrC59	350	0,24	45,4	12,8	3,4	29,0	220
	CrC57	450	0,23	44,8	9,8	3,1	25,0	230
	CrC65	550	0,36	39,0	11,5	3,4	24,0	200

Las series 5 y 6 presentan valores altos de dureza, entre 10.4 y 33.4 GPa. En estas series depositadas a presión y relación de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> intermedias las muestras presentan una evolución de una estructura amorfa a una estructura cristalina donde predomina la fase dura cristalina del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Los valores de dureza y módulo de Young están fuertemente ligados con la microestructura de las capas y también con su contenido de carbono amorfo. Las muestras depositadas a bajos valores de voltaje de polarización (< 150 V)

que son amorfas presentan las durezas más bajas. A medida que el voltaje de polarización aumenta hasta valores intermedios (250 – 350 V) se genera una transición de un material amorfo a un material altamente cristalino y la dureza aumenta hasta valores máximos, 33.4 GPa para la serie 5 y 29.0 GPa para la serie 4, respectivamente. Un posterior aumento del voltaje de polarización en la serie 5 genera una pérdida de calidad cristalina en las muestras, como se determinó en los análisis de XRD, y los valores de dureza disminuyen.

La serie 2 con espesores del orden de 100 nm presentó muchas dificultades para la obtención de valores certeros de dureza, por lo que no se reportan en la Tabla 5.5.

Por su parte, la serie 4 presenta valores de dureza altos, entre 18.3 y 22.3 GPa. En esta serie depositada a presión y relación de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> baja las muestras presentan una estructura rica en cromo altamente cristalina. Las durezas de las muestras de la serie 4 son alrededor de 2.5 a 3 veces mayores que los valores de dureza esperados para capas finas de cromo puro, 7 GPa (Romero, Esteve, & Lousa, 2004). Como se observa en la Tabla 5.5, la variación de la dureza está relacionada con el voltaje de polarización y la estructura cristalina obtenida tal como se observó en los análisis de XRD. Al aumentar el voltaje de 50 a 250 V mejora la calidad cristalina de la muestra relajando la muestra y disminuyendo el estrés y como resultado, la dureza disminuye de 22.3 a 18.0 GPa. Al aumentar el voltaje hasta 450 V, ocurre un cambio en la orientación preferencial, que pasa de Cr(110) a Cr(200), aumenta el estrés y también aumenta la dureza hasta 22.0 GPa. Se ha reportado previamente que la inclusión de carbono como elemento dopante en capas finas de cromo, en las cuales no se reportó la formación de carburos, condujo a altos valores de dureza, entre 15 y 26 GPa (Aubert, Gillet, Gaucher, & Terrat, 1983), (Aubert, Danroc, Gaucher, & Terrat, 1985). También se ha reportado capas finas de cromo con una alta dureza con otros elementos dopantes como nitrógeno (Guilbaud-Massereau et al., 1995) y oxígeno (Firstov et al., 2006). En todos los casos, los autores asumieron que la alta dureza obtenida es el resultado de la penetración de los átomos dopantes en los bordes de grano de los granos de cromo. En nuestro caso, basados en los resultados de XPS, XRD y HRTEM, es muy probable que los valores de alta dureza y relativos bajos valores de estrés de las capas de la serie 4 ricas en cromo es el resultado de la presencia de una fase de CrC amorfo actuando como matriz entre los bordes de grano de los granos de cromo. Este mecanismo concuerda con las nociones de

## 5. Recubrimientos de CrC

desarrollo de materiales nanocompuestos, en donde las dislocaciones no pueden moverse a través de la matriz amorfa entre los bordes de grano (Veprek & Reiprich, 1995), (Veprek, 1997).

En la Figura 5.57 se muestra la variación de la dureza en función del estrés para todas las muestras medidas. Como se puede apreciar, los valores de dureza y de estrés en todas las muestras están estrechamente relacionados y a medida que aumenta el estrés también aumenta la dureza. Este comportamiento ha sido ampliamente documentado en la literatura para capas finas (Veprek, Veprek-Heijman, Karvankova, & Prochazka, 2005), (Niu et al., 2007), (Weng et al., 2008), (Dai, Zheng, et al., 2010).

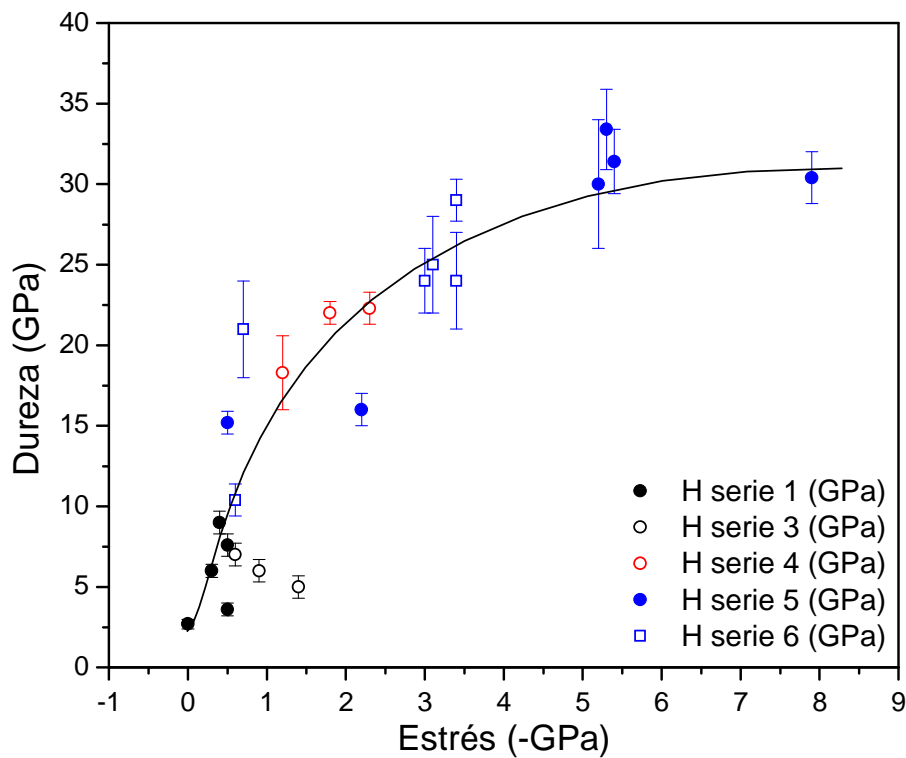


Figura 5.57. Variación de la dureza en función del estrés para todas las muestras.

Finalmente, en la Figura 5.58 se presenta la variación de la dureza en función del contenido de carbono amorfo, C-C, determinado a partir de los análisis de XPS de la sección 5.2.1. La dureza en función del contenido de carbono amorfo muestra el comportamiento típico presentado por la dureza en función de la fase amorfa para materiales nanocompuestos en los que una fase dura se encuentra embebida dentro de una fase amorfa y más blanda (Veprek, 1997), (Veprek et al., 1998), (Veprek & Veprek-

Heijman, 2007) y reafirma la idea de que nuestro material se trata de un material nanocompuesto.

A bajos contenidos de carbono amorfo, la dureza tiende a parecerse a la dureza del cromo, mientras que a elevados contenidos de carbono amorfo la dureza tiende a parecerse a la dureza del carbono amorfo hidrogenado. Existe un valor para la fase amorfa, alrededor de 12%, en el cual el material nanocompuesto presenta un valor de dureza máximo. En este último caso, los nanocristales deben tener un tamaño de entre 3 a 10 nm y separados entre 1 a 5 nm por la matriz amorfa. En nuestro caso, que los nanocristales estén orientados en la misma dirección, como sucede en algunas de las muestras de las series 4, 5 y 6 altamente cristalinas, puede generar una interacción entre los nanocristales a través de la matriz y maximizar el efecto de aumento de dureza (Voevodin & Zabinski, 2000).

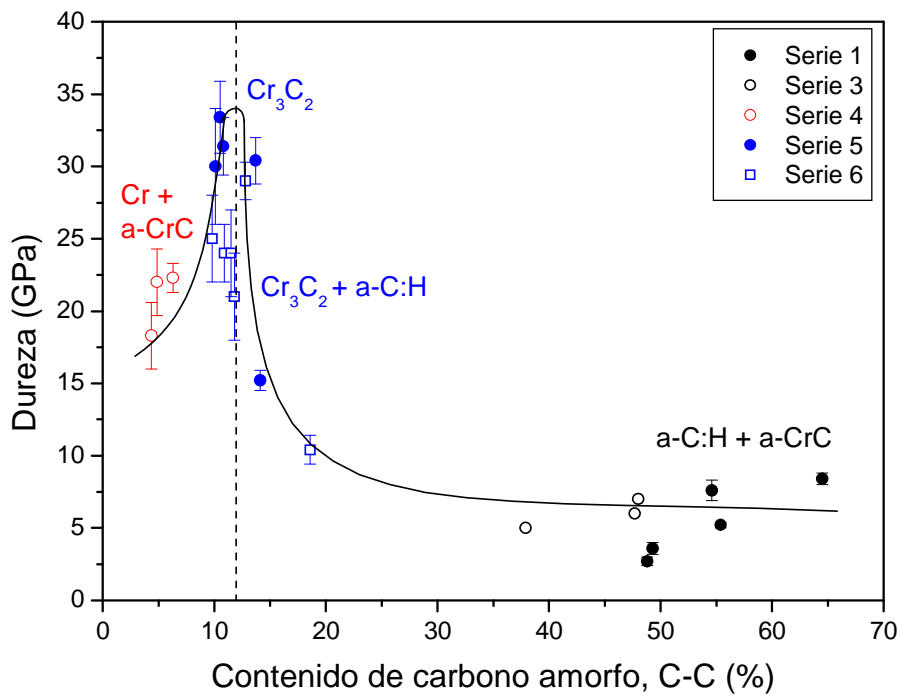


Figura 5.58. Variación de la dureza en función del contenido de carbono amorfo, C-C, para todas las series.

La variación de la dureza en función del contenido de fase amorfa se ha reportado para diversos sistemas de fase nanocristalina y matriz amorfa, entre ellos los más ampliamente estudiados han sido TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, W<sub>2</sub>N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, VN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN/c-BN, TiN/a-(TiB<sub>2</sub>+TiB+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), TiN/TiB<sub>2</sub>, TiC/TiB<sub>2</sub>, TiN/MoS<sub>2</sub>, TiN/Ni, ZrN/Cu, ZrN/Y,

## 5. Recubrimientos de CrC

TiAlN/AlN, CrN/Ni, Mo<sub>2</sub>C/a-(carbon+Mo<sub>2</sub>N), TiC/a-C y WC/a-C (Hauert & Patscheider, 2000), (Voevodin, Zabinski, & Muratore, 2005). Como se observa, los estudios en carburos se han concentrado principalmente para el TiC y para el WC, por lo que nuestro estudio con CrC/a-C cobra una mayor importancia, aunque hay que matizar que en nuestro caso los parámetros de depósito son distintos para todas las muestras y que cada estructura obtenida depende del contenido de carbono pero también de los parámetros de depósito empleados (presión de depósito, relación Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, voltaje de polarización, etc...).

### 5.4.3. Coeficiente de Fricción y Desgaste, Ball-on Disk

La caracterización de la fricción de las muestras se realizó por medio del método de ball-on disk. Para los experimentos se usa una bola fija de alúmina de 4 mm de diámetro que realiza un movimiento circular con una velocidad de 46 ciclos/min sobre la superficie de las muestras depositadas sobre sustratos de acero y aplicando una carga de aproximadamente 1 N. La Figura 5.59 muestra las curvas de fricción para las muestras CrC03, CrC31 y CrC57 de las series 1, 3 y 6 con diferentes contenidos de carbono amorfo. Como una tendencia general, se puede observar que el coeficiente de fricción disminuye con el contenido de carbono amorfo libre en las muestras.

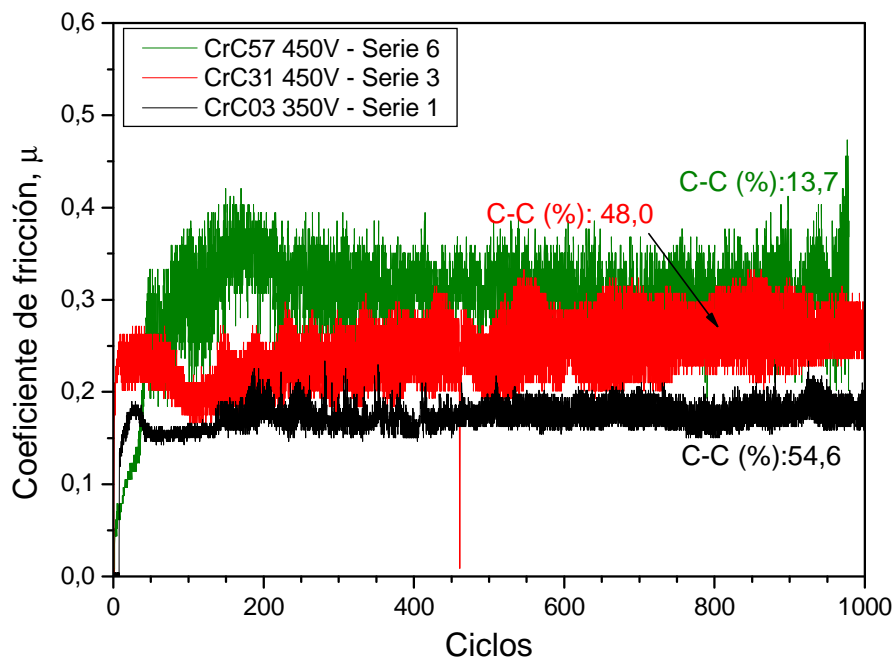


Figura 5.59. Curvas de coeficiente de fricción para las muestras CrC03, CrC31 y CrC57 de las series 1, 3 y 6, respectivamente.

## 5. Recubrimientos de CrC

El coeficiente de fricción de todas las muestras se presenta en la Tabla 5.6. Se encontraron tres comportamientos del coeficiente de fricción en función del contenido de carbono amorfo libre.

Tabla 5.6. Coeficiente de fricción de las muestras de CrC. También se incluye el espesor medido por perfilometría y el contenido de carbono total y contenido de carbono amorfo hallado por XPS.

Serie	Muestra	Voltaje de polarización (-V)	Espesor centro ( $\mu\text{m}$ )	C total (at. %)	C-C (%)	Coefficiente de fricción <sub>inicial</sub>	Coefficiente de fricción <sub>estac</sub>
1	CrC07	50	0,80	51,7	48,8	--	0.70*
	CrC05	150	0,70	50,7	49,3	0,26	0.36
	CrC09	250	0,58	59,2	55,4	0,24	0.36
	CrC03	350	0,35	66,0	54,6	0,15	0.18
	CrC08	450	0,40	72,4	64,5	0,22	0.32
2	CrC13	50	0,14	15,0	4,4		0.40*
	CrC16	150	0,11	26,2	11,8		0.42*
	CrC15	250	0,11	27,3	11,5		0.48*
	CrC17	350	0,09	22,8	9,8		0.48*
	CrC14	450	-	34,2	9,4		0.47*
3	CrC30	50	0,60	41,9	38	0.26	0.41*
	CrC45	150	0,75	53,3	47,7	0.36	0.55*
	CrC32	250	0,68	57,1	47,7	0.21	0.27
	CrC44	350	0,56	62,1	51,2	0.16	0.24
	CrC31	450	0,55	60,0	48	0.19	0.27
4	CrC41	50	0,54	15,8	6,3	0.29	1*
	CrC40	250	0,35	13,1	4,4		
	CrC68	350	0,3	13,4	-		
	CrC43	450	0,24	13,5	4,9	0.29	0.9*
5	CrC48	50	0,60	38,2	14,1		0.30
	CrC58	100	0,42	39,7	9,2		0.37
	CrC52	150	0,34	40,1	13,7		0.37
	CrC50	250	0,29	42,9	10,5		0.39
	CrC53	350	0,23	40,4	10,8		0.28
	CrC51	450	0,22	37,8	10,1		0.50
6	CrC54	50	0,32	49,1	18,6		0.36
	CrC56	250	0,30	46,4	11,8		0.42
	CrC66	300	0,38	46,5	10,9		0.33
	CrC59	350	0,24	45,4	12,8		0.29
	CrC57	450	0,23	44,8	9,8		0.30
	CrC65	550	0,36	39,0	11,5		0.38

\* medida de fricción de la capa después de romper

Las muestras con alto contenido de carbono amorfo (series 1 y 3) presentan primero un coeficiente de fricción inicial con valores bajos y luego aumentan alcanzando un coeficiente de fricción estacionario. Este comportamiento se observa en la Figura 5.60 para la muestra CrC09 depositadas a un voltaje de polarización negativo de 250 V. El coeficiente de fricción inicial es de alrededor de 0.24 y luego aumenta hasta alrededor de 0.36.



## 5. Recubrimientos de CrC

Para estudiar el proceso tribológico generado por la fricción de la bola de alúmina contra las capas durante el proceso de fricción de la muestra, el proceso se detuvo varias veces para observar la evolución de la huella de desgaste por medio de microscopía óptica, Figura 5.61.

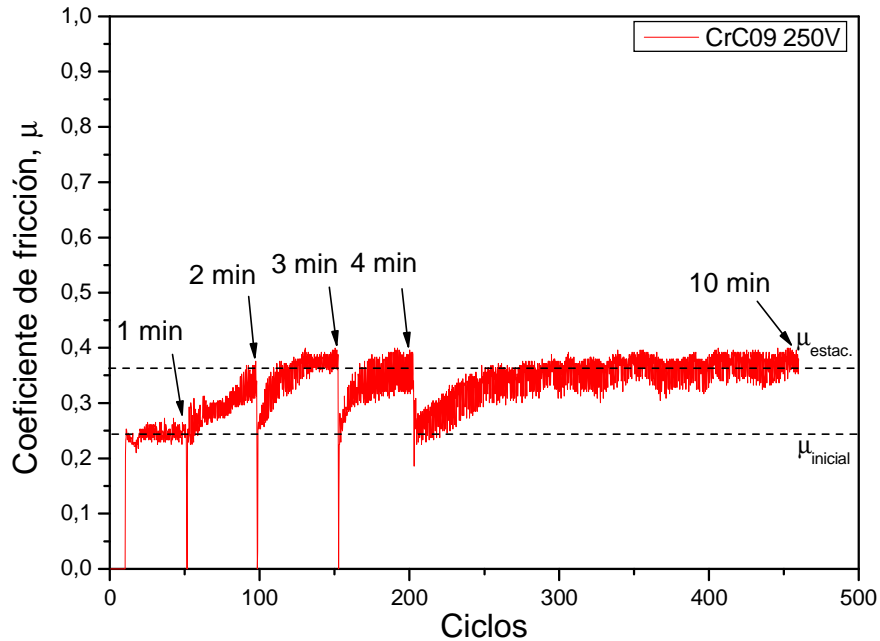
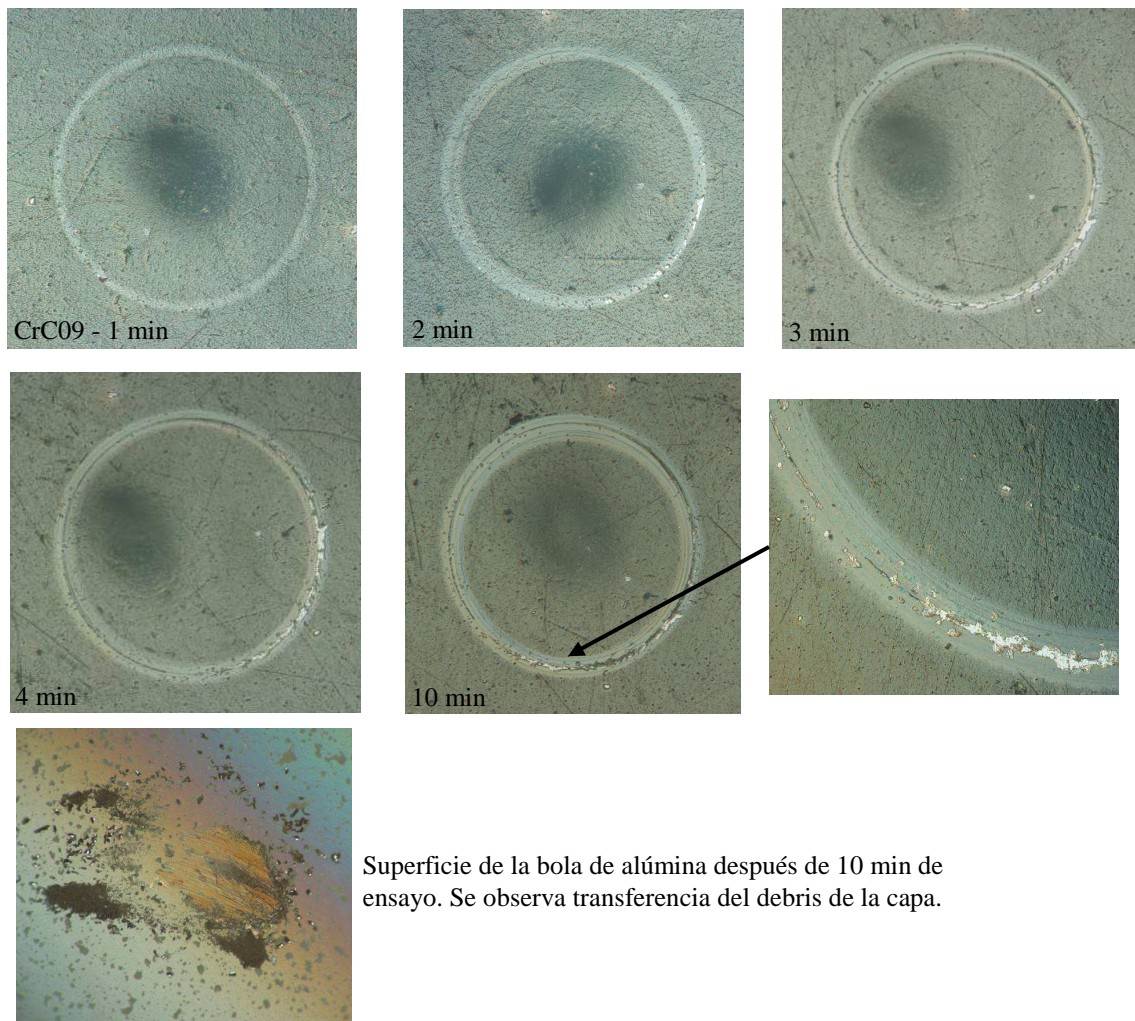


Figura 5.60. Curva de coeficiente de fricción para la muestra CrC09 de la serie 1 depositada a un voltaje de polarización negativo de 250 V.

Durante el primer minuto el coeficiente de fricción se mantiene bajo, alrededor de 0.24. La foto tomada después del primer minuto de ensayo muestra que la capa se mantiene sin roturas ni delaminación, Figura 5.61. Durante el segundo minuto de ensayo, la fricción subió hasta valores cercanos a 0.36. La fotografía después del segundo minuto muestra que una zona de la capa se ha roto dejando expuesto el sustrato de acero. Después de tomar la foto, las superficies de la muestra y de la bola de alúmina se limpiaron removiendo el debris o restos de la capa generados. Posteriormente, se reiniciaron las medidas de fricción y los valores de fricción medidos correspondieron al valor de la fricción inicial. El proceso se repitió después de los 3 y 4 minutos y en todos los casos después de limpiar la superficie de la muestra y de la bola el coeficiente de fricción medido correspondía al coeficiente de fricción inicial pero subía rápidamente hasta el coeficiente de fricción estacionario. Esto quiere decir que el aumento en la fricción se debe al proceso de formación del debris y que el coeficiente de fricción estacionario en estas series con alto contenido de carbono amorfo, corresponde al

sistema tribológico muestra/debris/bola. En la Figura 5.61 también se observa la superficie de la bola de alúmina después de 10 min de ensayo en la que se observa que el debris generado por la capa durante el proceso de fricción es transferido a la bola. En este caso, el debris formado tiene un efecto positivo debido a que está mayormente formado por carbono amorfo, auto-lubricando y además rellenando las zonas de la capa que se han roto o desprendido.

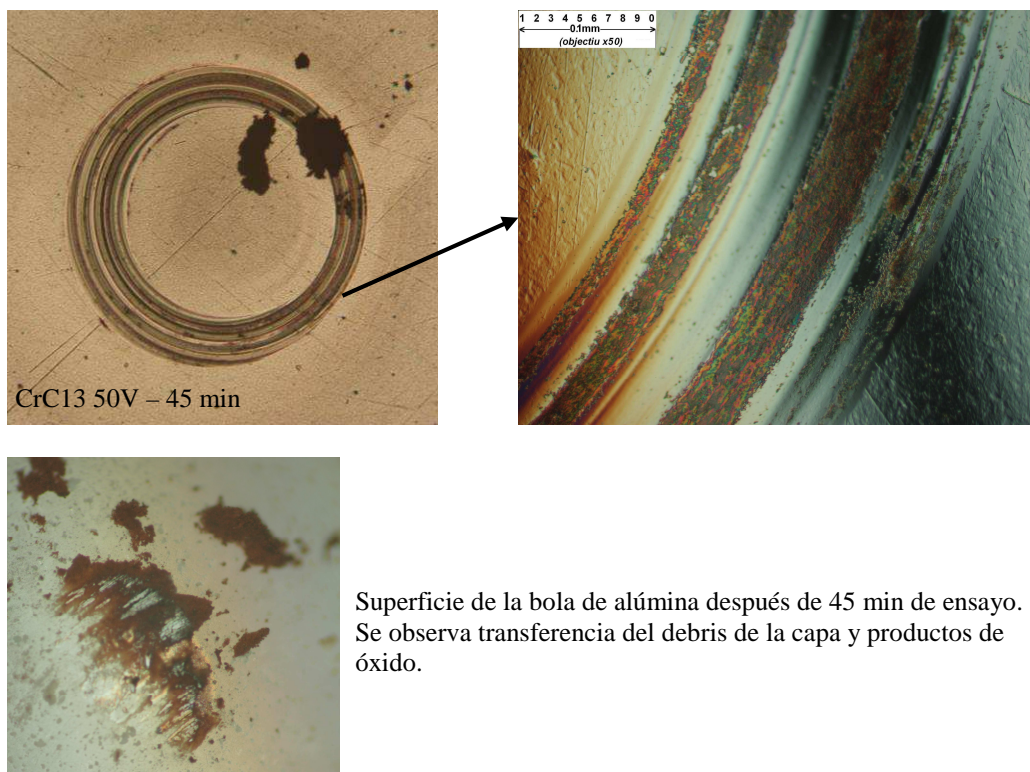


*Figura 5.61. Evolución de la huella de fricción para la muestra CrC09 de la serie 1 depositada a un voltaje de polarización negativo de 250 V. También se muestra la superficie de la bola de alúmina después de 10 min de ensayo.*

Las muestras con el contenido de carbono amorfo más bajo y elevado contenido de cromo (series 2 y 4) alcanzaron valores de coeficiente de fricción de alrededor de 0.4 para la serie 2 y hasta 1 para la serie 4. En la Figura 5.62 se observa por medio de microscopia óptica la huella de desgaste para la muestra CrC13 depositada a 50 V de la

## 5. Recubrimientos de CrC

serie 1 y la bola de alúmina después de finalizar el ensayo de fricción. La huella de desgaste muestra la formación de debris de color marrón atribuible a óxidos de cromo y de hierro del sustrato. La imagen ampliada sobre una zona de la huella de desgaste muestra la formación de óxidos sobre la superficie desgastada donde el sustrato de acero está totalmente expuesto. La bola de alúmina también muestra la transferencia de debris y productos de óxido desde la muestra. El alto valor de coeficiente de fricción se atribuye a la rápida formación de los productos de óxido sobre la superficie de la muestra después de romper la capa y a la transferencia de estos a la bola de alúmina. En este caso, el debris formado es negativo puesto que conduce a un aumento del coeficiente de fricción.



*Figura 5.62. Evolución de la huella de fricción para la muestra CrC13 de la serie 2 depositada a un voltaje de polarización negativo de 50 V. También se muestra la superficie de la bola de alúmina después de 45 min de ensayo.*

Las muestras con bajo contenido de carbono amorfo libre pero con una composición química cercana a la estequiometría del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (series 5 y 6) alcanzaron rápidamente valores estables de coeficiente de fricción estacionarios entre 0.30 y 0.50. En la Figura 5.63 se observa por medio de microscopía óptica la huella de desgaste sobre la muestra



CrC59 de la serie 6 depositada a 350 V y la bola de alúmina después de finalizar el ensayo de fricción. La huella de desgaste muestra que la capa resistió prácticamente durante todo el proceso de fricción y solo en pequeñas zonas de la huella de desgaste se observa la posible formación de óxidos de cromo y posiblemente también de óxidos de hierro del sustrato. La formación de abundante debris, probablemente en su mayoría carbono amorfo, se atribuye al desgaste de la capa. La bola de alúmina también muestra la transferencia de debris y probablemente productos de óxido desde la muestra. En este caso, el debris formado tiene un efecto positivo puesto que no favorece el desgaste excesivo de la capa sirviendo de autolubricante.



*Figura 5.63. Evolución de la huella de fricción para la muestra CrC59 de la serie 6 depositada a un voltaje de polarización negativo de 350 V. También se muestra la superficie de la bola de alúmina después de 25 min de ensayo.*

Para confirmar la naturaleza del debris generado durante el proceso de fricción, se hicieron experimentos de espectroscopia Raman sobre el debris producido por el desgaste y que es transferido a la bola. Los espectros Raman, Figura 5.64, se tomaron para las muestras CrC03 depositada a 350 V de la serie 1 y CrC48 depositada a 50 V de la serie 5, con contenidos de carbono amorfo libre de 55 % y 14% y coeficientes de fricción de 0.18 y 0.30, respectivamente. Los espectros para las muestras CrC03 y

## 5. Recubrimientos de CrC

CrC48, muestran una banda ancha entre 1200 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  atribuible a los picos D y G típicos del carbono amorfo (Ferrari & Robertson, 2000). El espectro Raman de la muestra CrC48 de la serie 5 también presenta varios picos atribuibles a la formación de óxidos de cromo por reacciones tribo-químicas entre la bola y la capa. La posición de los picos entre 300 y 600  $\text{cm}^{-1}$  coincide con la formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Maslar et al., 2001), (H.-T. Lin et al., 2011). En todos los casos, la generación del debris con carbono amorfo puede estar contribuyendo a que las muestras presenten un mejor comportamiento tribológico.

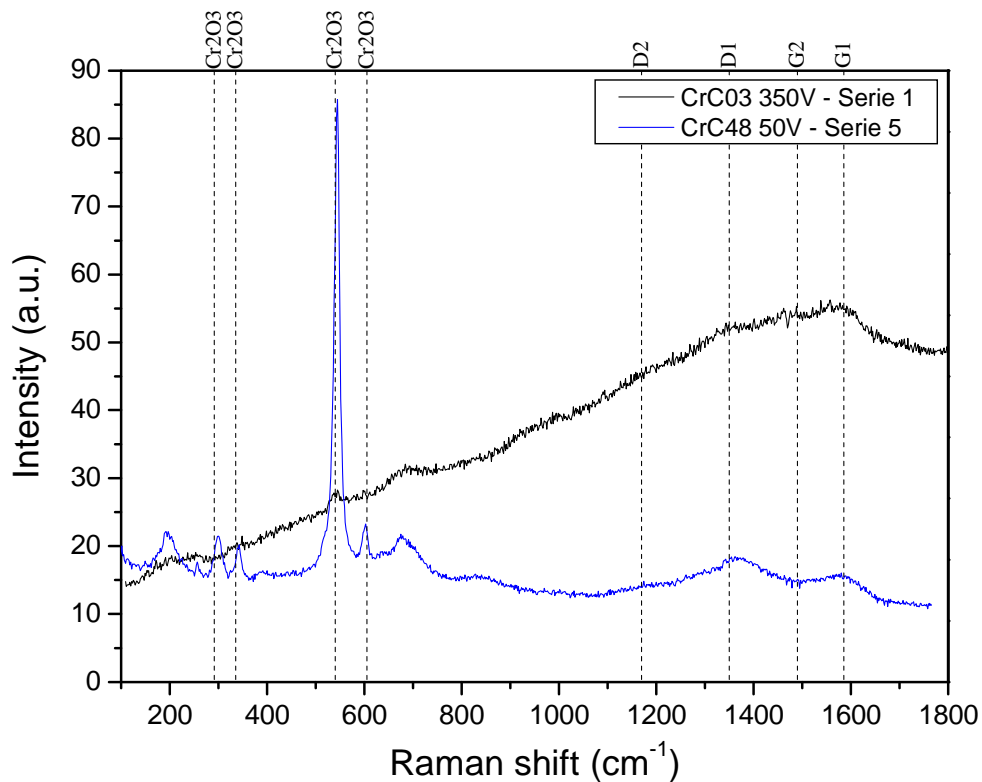


Figura 5.64. Espectros Raman tomado del debris transferido a la bola durante el proceso de fricción para las muestras CrC03 de la serie 1 y CrC48 de la serie 5.

La Figura 5.65 muestra los valores de coeficiente de fricción estacionario,  $\mu_{\text{estacionario}}$ , en función del contenido de carbono amorfo libre para las series 1, 3, 5 y 6. Las muestras de las series 2 y 4 rompieron antes de poder obtener los valores de fricción de las capas. Se observa una tendencia general del coeficiente de fricción a disminuir con el contenido de carbono amorfo tal como se ha reportado previamente para capas de carburo de cromo depositadas por arco catódico (Esteve, Romero, Gómez, & Lousa, 2004) y magnetrón sputtering (Su et al., 2004), (Singh et al., 2005), (Gassner et al.,

2006). Las muestras de las series 5 y 6 con una composición química cercana a la estequiometría del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  presentaron valores de coeficiente de fricción entre alrededor de 0.28 y 0.50. Estos valores de fricción coinciden con los valores reportados por otros autores para capas de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (Esteve et al., 2004), (Gassner et al., 2006), (Jellad, Labdi, Malibert, & Renou, 2008). Por otro lado, las muestras de las series 1 y 3 con altos contenidos de carbono amorfo libre, mayor al 45%, presentaron valores de coeficiente de fricción entre 0.18 y 0.36. De acuerdo a la literatura, valores de coeficientes de fricción tan bajos como 0.18 se han logrado en capas finas de carburo de cromo con contenidos de cromo menores a 30 %at. (Hovsepien et al., 2004), (Su et al., 2004), (Gassner et al., 2006), (Dai, Wu, & Wang, 2010b).

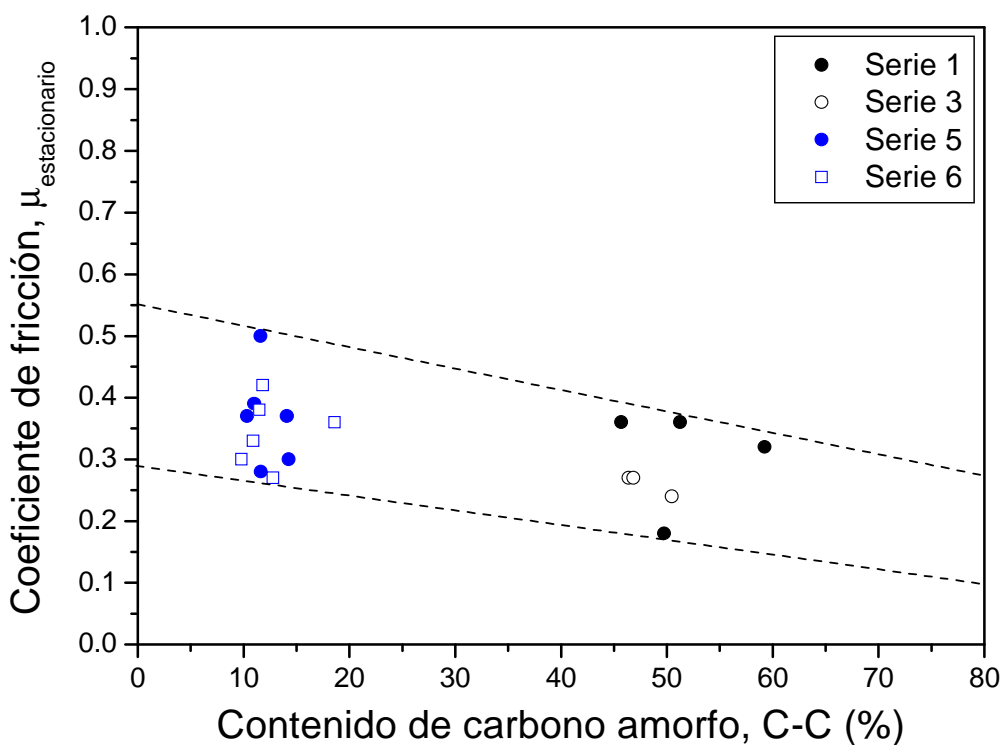


Figura 5.65. Variación del coeficiente de fricción estacionario en función del contenido de carbono amorfo, C-C, para las series 1, 3, 5 y 6.

El desgaste se determinó al finalizar los ensayos de fricción de la bola de alúmina contra la superficie de las muestras. La Figura 5.66 muestra el perfil de la huella de desgaste generado por la bola de alúmina durante el proceso de fricción para la muestra CrC66 depositada a un voltaje de polarización negativo de 300 V de la serie 6. Las huellas de

## 5. Recubrimientos de CrC

desgaste producidas en las muestras presentan alrededor de  $0.4 \mu\text{m}$  de profundidad. Los perfiles de las huellas de desgaste muestran algunos productos de debris del desgaste alrededor de la huella.

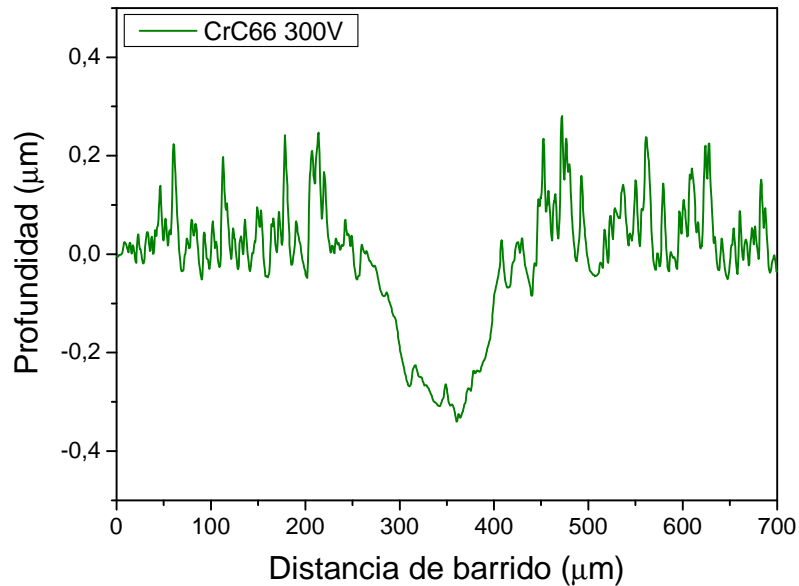


Figura 5.66. Perfil de la huella de desgaste generado por la bola de alúmina durante el proceso de fricción para la muestra CrC66 depositada a 300 V de la serie 6.

La Figura 5.67 muestra los valores de desgaste para las muestras de la serie 6 en función del voltaje de polarización negativo y para las muestras depositadas a un voltaje de polarización negativo de 50 V en función de su contenido de carbono total y carbono amorfo, C-C. En la Figura 5.67a se observa que el desgaste en la serie 6, con la estructura del  $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{a-C}$ , disminuye con el voltaje de polarización entre  $1 \cdot 10^{-14}$  y  $1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  lo que indica el efecto positivo del voltaje de polarización en la estructura de las muestras. Este efecto puede estar conectado con el aumento de la fase de carburo de cromo inducido por el bombardeo iónico con el voltaje de polarización.

Por otro lado, en la Figura 5.67b se observa que el desgaste aumenta entre  $1 \cdot 10^{-15}$  y  $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  con el contenido de carbono. En este caso el aumento de los valores de desgaste pueden deberse a que los recubrimientos de las series 5 y 6, con una estructura cercana a la del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , son más fácilmente desgastados debido a su naturaleza cerámica más frágil. Sin embargo, los menores valores de coeficiente de fricción para las series 5 y 6 pueden atribuirse al debris rico en carbono, como se demostró anteriormente, que podría estar actuando como un auto-lubricante.

En general, bajo ciertas condiciones el desgaste alcanza valores más bajos que otros materiales comúnmente usados como recubrimientos protectores como por ejemplo el TiN ( $4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ), CrN ( $4.9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ) y TiC:H ( $6.9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ), aunque no tan bajos como los valores reportados para recubrimientos de DLC ( $1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ) (Voevodin, Rebholz, & Matthews, 1995), (Corbella, 2005).

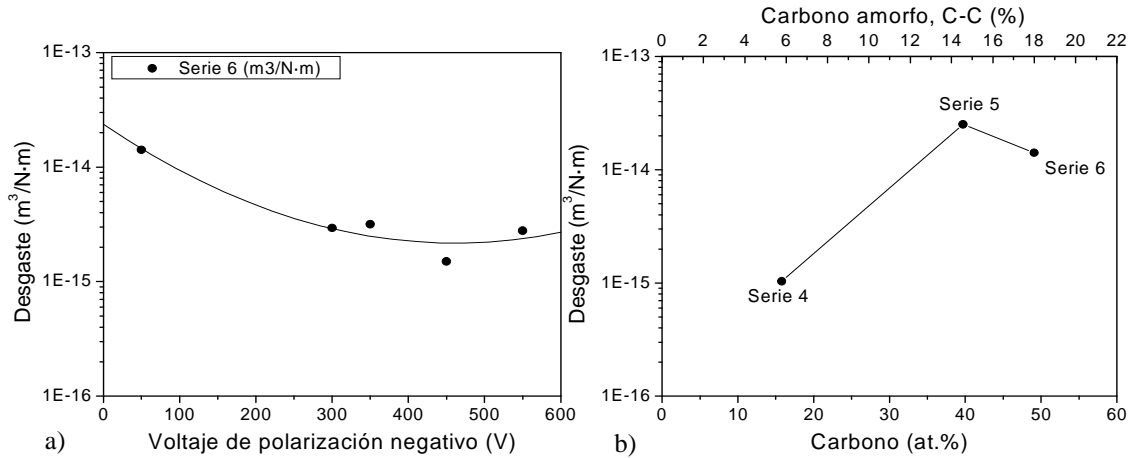


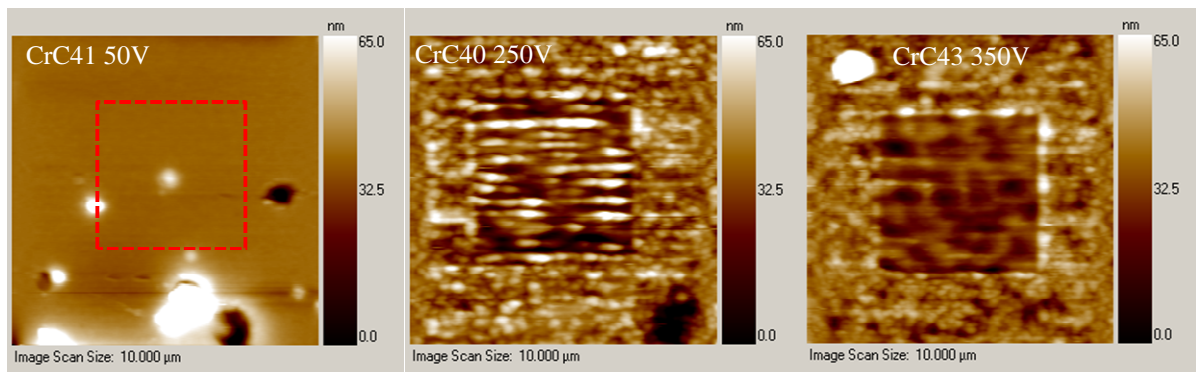
Figura 5.67. Desgaste para las muestras de CrC, a) serie 6 en función del voltaje de polarización y b) muestras depositadas a 50 V de las series 4, 5 y 6 en función de su contenido de carbono total y amorfo.

Finalmente, se realizaron ensayos de nano-desgaste usando una punta de diamante tipo “cube-corner” para muestras seleccionadas de la serie 4. El nano-desgaste se define como la diferencia entre los valores absolutos de la altura media en el interior y exterior del área escaneada.

Cada ensayo consistió en 5 barridos con la punta en un área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  a una velocidad de barrido de  $20 \mu\text{m/s}$ . Los análisis de nano-desgaste se realizaron a una carga de 0.3 mN. Después de cada análisis de desgaste, se obtuvieron imágenes de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  de las áreas desgastadas, Figura 5.68.



## 5. Recubrimientos de CrC



Muestras serie 4

Figura 5.68. Imágenes de nano-desgaste de las muestras seleccionadas de la serie 4. La línea roja punteada indica el área que en la se hizo el ensayo de desgaste de la muestra CrC41 depositada a un voltaje de polarización negativo de 50 V.

Las imágenes muestran que no hubo fractura ni delaminación de las capas. Los resultados de nano-desgaste se resumen en la Tabla 5.7. La muestra depositada a un voltaje de polarización negativo de 50 V prácticamente no presenta ningún desgaste y se observa que el nano-desgaste aumenta ligeramente con el voltaje de polarización. El ligero aumento en el nano-desgaste se atribuye a la leve disminución en el contenido de carbono. El nano-desgaste para las muestras de la serie 4 es tan bajo que alcanza valores del mismo orden que para capas finas de Ta-C (carbono amorfo tetraédrico) que presentan muy bajos coeficientes de fricción, menores a 0.1, (Liu, Benstetter, & Lodermeier, 2003), (Miyake, Shindo, & Suzuki, 2013).

Tabla 5.7. Valores de nano-desgaste obtenidos para muestras seleccionadas de la serie 4. También se incluye el espesor medido por perfilometría y el contenido de carbono total y contenido de carbono amorfo hallado por XPS.

	Voltaje bias negativo (V)	Espesor (nm)	C total (at. %)	C-C (%)	Profundidad de desgaste (nm/5 ciclos)
	50	540	15,8	6,3	0
Serie 4	250	350	13,1	4,4	5,7
	450	240	13,5	4,9	11,5

La combinación de las diferentes propiedades mecánicas y tribológicas en las muestras de carburo de cromo depositadas en esta tesis muestran un excelente potencial como

recubrimiento protector real para diferentes tipos de aplicaciones y diferentes entornos que requieran altas durezas, bajos coeficientes de fricción y/o bajos valores de desgaste.

Se han conseguido diferentes tipos de estructuras:

- Nanocompuestas que consisten en carburo de cromo nanocristalino embebidos en una matriz de carbono amorfo hidrogenado, nc-CrC/a-C:H, series 1 y 3. Estas estructuras presentan una baja dureza pero al mismo tiempo muy bajos coeficientes de fricción, de hasta 0.15-0.18.
- Cristalinas que consisten en carburo de cromo, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, con un exceso de carbono amorfo, a-C, entre los bordes de grano, formando una estructura nanocompuesta de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/a-C, en las que el carbono amorfo entre los bordes de grano hace de matriz, series 5 y 6. Estas estructuras presentan una muy alta dureza, de hasta 33.4 GPa, relativamente altos valores de fricción y bajos de desgaste.
- Nanocompuestas que consisten en cromo cristalino embebido en una matriz de carburo de cromo, Cr/a-CrC, serie 4. Estas estructuras presentan relativamente altas durezas, de hasta 22 GPa, y muy bajos valores de desgaste.

## Referencias

- Anders, S., Ager III, J. W., Pharr, G. M., Tsui, T. Y., & Brown, I. . (1997). Heat treatment of cathodic arc deposited amorphous hard carbon films. *Thin Solid Films*, 308-309, 186–190.
- Aubert, A., Danroc, J., Gaucher, A., & Terrat, J. . (1985). Hard chrome and molybdenum coatings produced by physical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 126(1-2), 61–67.
- Aubert, A., Gillet, R., Gaucher, A., & Terrat, J. . (1983). Hard chrome coatings deposited by physical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 108(2), 165–172.
- Berkane, R., Gachon, J. ., Charles, J., & Hertz, J. (1987). A thermodynamic study of the chromium-carbon system. *Calphad*, 11(4), 375–382. doi:10.1016/0364-5916(87)90035-6
- Biesinger, M. ., Brown, C., Mycroft, J. ., Davidson, R. ., & McIntyre, N. . (2004). X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds. *Surface and Interface Analysis*, 36(12), 1550–1563. doi:10.1002/sia.1983

## 5. Recubrimientos de CrC

---

- Birjega, M. ., Popescu-Pogrion, N., Sarbu, C., & Topa, V. (1979). Particularities in the growth behaviour of vacuum-evaporated chromium thin films. *Thin Solid Films*, 58, 217–221.
- Bland, R. ., Kominiak, G. ., & Mattox, D. . (1974). Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11(4), 671–674. doi:10.1116/1.1312733
- Briggs, D. (2003). XPS: Basic principles, spectral features and qualitative analysis. In D. Briggs & J. . Grant (Eds.), *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (pp. 31–56). Chichester: IM Publications.
- Capote, G., Prioli, R., & Freire, F. . (2006). Effects of the growth conditions on the roughness of amorphous hydrogenated carbon films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 24(6), 2212. doi:10.1116/1.2362723
- Chang, Y.-Y., Yang, S., & Wang, D.-Y. (2007). Structural and mechanical properties of Cr–C–O thin films synthesized by a cathodic-arc deposition process. *Surface and Coatings Technology*, 202(4-7), 941–945. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.05.041
- Chen, Y.-C., Weng, K.-W., Chao, C.-H., Lien, S.-Y., Han, S., Chen, T.-L., Lee, Y.-C., et al. (2009). Effects of CPII implantation on the characteristics of diamond-like carbon films. *Applied Surface Science*, 255(16), 7216–7220. doi:10.1016/j.apsusc.2009.03.067
- Chu, J. ., Chang, J. ., Lee, P. ., Wu, J. ., & Wang, J. . (1998). On the formation of nonequilibrium A15 crystal structure chromium thin films by sputter deposition. *Thin Solid Films*, (312), 78–85.
- Corbella, C. (2005). *Thin film structures of diamond-like carbon prepared by pulsed plasma techniques. Thesis, Universitat de Barcelona, 2005*. Universitat de Barcelona.
- Dai, W., Wu, G., & Wang, A. (2010a). Preparation, characterization and properties of Cr-incorporated DLC films on magnesium alloy. *Diamond and Related Materials*, 19(10), 1307–1315. doi:10.1016/j.diamond.2010.06.018
- Dai, W., Wu, G., & Wang, A. (2010b). Structure and elastic recovery of Cr–C:H films deposited by a reactive magnetron sputtering technique. *Applied Surface Science*, 257(1), 244–248. doi:10.1016/j.apsusc.2010.06.076
- Dai, W., Zheng, H., Wu, G., & Wang, A. (2010). Effect of bias voltage on growth property of Cr-DLC film prepared by linear ion beam deposition technique. *Vacuum*, 85(2), 231–235. doi:10.1016/j.vacuum.2010.06.001

- Daulton, T. ., & Little, B. . (2006). Determination of chromium valence over the range Cr(0)–Cr(VI) by electron energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy*, *106*(7), 561–573. doi:10.1016/j.ultramicro.2006.02.005
- Detroye, M., Reniers, F., Buess-Herman, C., & Vereecken, J. (1999). AES–XPS study of chromium carbides and chromium iron carbides. *Applied Surface Science*, *144-145*(1-4), 78–82. doi:10.1016/S0169-4332(98)00769-7
- Dillon, R. ., & Woollam, J. A. (1984). Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. *Physical Review B*, *29*(6), 3482–3489.
- Engelmark, F., Fuentes, G. ., Katardjiev, I. ., Harsta, A., Smith, U., & Berg, S. (2000). Synthesis of highly oriented piezoelectric AlN films by reactive sputter deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *18*(4), 1609. doi:10.1116/1.582394
- Eser, E., Ogilvie, R. ., & Taylor, K. . (1980). The effect of bias on d.c. and r.f. sputtered WC-Co coatings. *Thin Solid Films*, *67*(2), 265–277. doi:10.1016/0040-6090(80)90459-9
- Esteve, J., Romero, J., Gómez, M. ., & Lousa, A. (2004). Cathodic chromium carbide coatings for molding die applications. *Surface and Coatings Technology*, *188-189*, 506–510. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.064
- Fan, X., Dickey, E. ., Pennycook, S. ., & Sunkara, M. . (1999). Z-contrast imaging and electron energy-loss spectroscopy analysis of chromium-doped diamond-like carbon films. *Applied Physics Letters*, *75*(18), 2740–2742. doi:10.1063/1.125134
- Ferrari, A., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, *61*(20), 14095–14107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095
- Ferrari, A., Rodil, S., & Robertson, J. (2003). Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Physical Review B*, *67*(15), 1–20. doi:10.1103/PhysRevB.67.155306
- Firstov, S. ., Rohul, T. ., Svechnikov, V. ., & Dub, S. . (2006). Concept of “useful” impurities and mechanical properties of nanostructured chromium and molybdenum films. *Materials Science*, *42*(1), 121–126.
- Gantenbein, P., Brunold, S., Frei, U., Geng, J., Schüler, A., & Oelhafen, P. (1999). Chromium in amorphous hydrogenated carbon based thin films prepared in a PACVD process. *Carbon*, *37*(5), 843–846. doi:10.1016/S0008-6223(98)00282-6
- Gassner, G., Mayrhofer, P., Mitterer, C., & Kiefer, J. (2005). Structure–property relations in Cr–C/a-C:H coatings deposited by reactive magnetron sputtering.

## 5. Recubrimientos de CrC

---

*Surface and Coatings Technology*, 200(1-4), 1147–1150.  
doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.186

Gassner, G., Mayrhofer, P., Patscheider, J., & Mitterer, C. (2007). Thermal stability of nanocomposite CrC/a-C:H thin films. *Thin Solid Films*, 515(13), 5411–5417.  
doi:10.1016/j.tsf.2006.12.149

Gassner, G., Patscheider, J., Mayrhofer, P., Hegedus, E., Tóth, L., Kovacs, I., Pécz, B., et al. (2006). Structure of sputtered nanocomposite CrC<sub>x</sub>/a-C:H thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 24(4), 1837. doi:10.1116/1.2216713

Gassner, G., Patscheider, J., Mayrhofer, P., Šturm, S., Scheu, C., & Mitterer, C. (2007). Tribological Properties of Nanocomposite CrC<sub>x</sub>/a-C:H Thin Films. *Tribology Letters*, 27(1), 97–104. doi:10.1007/s11249-007-9221-1

Granqvist, C. ., Milanowski, G. ., & Buhrman, R. . (1975). A15 type structure of chromium films and particles. *Physics Letters A*, 54(3), 245–246. doi:10.1055/s-0031-1283740

Groudeva-Zotova, S., Vitchev, R. ., & Blanpain, B. (2000). Phase composition of Cr-C thin films deposited by a double magnetron sputtering system. *Surface and Interface Analysis*, 30(1), 544–548. doi:10.1002/1096-9918(200008)30:1<544::AID-SIA814>3.0.CO;2-7

Guilbaud-Massereau, V., Celerier, A., & Machet, J. (1995). Study and improvement of the adhesion of chromium thin films deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 258, 185–193.

Hauert, R., & Patscheider, J. (2000). From Alloying to Nanocomposites - Improved Performance of Hard Coatings. *Advanced Engineering Materials*, 2(5), 247–259.

Hovsepian, P. E., Kok, Y., Ehiasarian, A., Erdemir, A., Wen, J., & Petrov, I. (2004). Structure and tribological behaviour of nanoscale multilayer C/Cr coatings deposited by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering technique. *Thin Solid Films*, 447-448, 7–13. doi:10.1016/j.tsf.2003.09.009

Hug, G., Leapman, R. ., & Jaouen, M. (1995). A study of EELS fine structure in three chromium carbides. In E. Etz (Ed.), *Microbeam Analysis 1995: Proceedings of the 29th Annual Conference of the Microbeam Analysis* (pp. 303–304). Breckenridge, CO.

Ishihara, M., Nakamura, T., Kokai, F., & Koga, Y. (2002). Preparation of AlN and LiNbO<sub>3</sub> thin films on diamond substrates by sputtering method. *Diamond and Related Materials*, 11(3-6), 408–412. doi:10.1016/S0925-9635(01)00657-4

- Jellad, A., Labdi, S., Malibert, C., & Renou, G. (2008). Nanomechanical and nanowear properties of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> thin films deposited by rf sputtering. *Wear*, 264(9-10), 893–898. doi:10.1016/j.wear.2007.02.026
- Kok, Y., Hovsepian, P. E., Luo, Q., Lewis, D., Wen, J., & Petrov, I. (2005). Influence of the bias voltage on the structure and the tribological performance of nanoscale multilayer C/Cr PVD coatings. *Thin Solid Films*, 475(1-2), 219–226. doi:10.1016/j.tsf.2004.08.042
- Korsunsky, A. ., McGurk, M. ., Bull, S. ., & Page, T. . (1998). On the hardness of coated systems. *Surface and Coatings Technology*, 99, 171–183.
- Kromka, A., Breza, J., Kadlecikova, M., Janik, J., & Balon, F. (2005). Identification of carbon phases and analysis of diamond/substrate interfaces by Raman spectroscopy. *Carbon*, 43(2), 425–429. doi:10.1016/j.carbon.2004.10.004
- Kuzmany, H., Pfeiffer, R., Salk, N., & Gunther, B. (2004). The mystery of the 1140 cm<sup>-1</sup> Raman line in nanocrystalline diamond films. *Carbon*, 42(5-6), 911–917. doi:10.1016/j.carbon.2003.12.045
- Leapman, R. ., Grunes, L. ., & Fejes, P. . (1982). Study of the L23 edges in the 3d transition metals and their oxides by electron energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. *Physical Review B*, 26(1), 614–636.
- Lin, C.-C., Lee, J. ., Chang, K., Hsieh, W., Wang, C., Chang, Y.-S., & Shih, H. C. (2006). The effect of the substrate bias voltage on the mechanical and corrosion properties of chromium carbide thin films by filtered cathodic vacuum arc deposition. *Surface and Coatings Technology*, 200(8), 2679–2685. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.01.029
- Lin, H.-T., Nayak, P. K., Wang, S.-C., Chang, S.-Y., & Huang, J.-L. (2011). Electron-energy loss spectroscopy and Raman studies of nanosized chromium carbide synthesized during carbothermal reduction process from precursor Cr(CO)<sub>6</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(14), 2481–2487. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.005
- Liu, D., Benstetter, G., & Lodermeier, E. (2003). Surface roughness, mechanical and tribological properties of ultrathin tetrahedral amorphous carbon coatings from atomic force measurements. *Thin Solid Films*, 436(2), 244–249. doi:10.1016/S0040-6090(03)00592-3
- Marcus, B., Fayette, L., Mermoux, M., Abello, L., & Lucazeau, G. (1994). Analysis of the structure of multicomponent carbon films by resonant Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 76(6), 3463–3470. doi:10.1063/1.357476
- Maslar, J. ., Hurst, W. ., Bowers Jr, W. ., Hendricks, J. ., Aquino, M. ., & Levin, I. (2001). In situ Raman spectroscopic investigation of chromium surfaces under

## 5. Recubrimientos de CrC

---

hydrothermal conditions. *Applied Surface Science*, 180(1-2), 102–118.  
doi:10.1016/S0169-4332(01)00338-5

Mattox, D. ., & Kominiak, G. . (1971). Structure Modification by Ion Bombardment during Deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 9(1), 528–532.

Miyake, S., Shindo, T., & Suzuki, M. (2013). Nanomechanical and boundary lubrication properties of titanium carbide and diamond-like carbon nanoperiod multilayer and nanocomposite films. *Surface and Coatings Technology*, 221, 124–132. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.01.037

Müller, U., Hauert, R., Oral, B., & Tobler, M. (1995). Temperature stability of fluorinated amorphous hydrogenated carbon films. *Surface and Coatings Technology*, 76-77, 367–371. doi:10.1016/0257-8972(95)02560-X

Naik, R. ., Reif, R., Lutsky, J. ., & Sodini, C. . (1999). Low-Temperature Deposition of Highly Textured Aluminum Nitride by Direct Current Magnetron Sputtering for Applications in Thin-Film Resonators. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(2), 691. doi:10.1149/1.1391664

Niu, E., Li, L., Lv, G., Chen, H., Feng, W., Fan, S. ., Yang, S., et al. (2007). Influence of substrate bias on the structure and properties of ZrN films deposited by cathodic vacuum arc. *Materials Science and Engineering: A*, 460-461, 135–139. doi:10.1016/j.msea.2007.02.085

Norenberg, H., & Neumann, H. . (1991). Electron and x-ray diffraction investigations of thin chromium films. *Thin Solid Films*, 198, 241–250.

Oliver, W. ., & Pharr, G. . (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(06), 1564–1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564

Oral, B., Hauert, R., Müller, U., & Ernst, K.-H. (1995). Structural changes in doped a-C:H films during annealing. *Diamond and Related Materials*, 4, 482–487.

Patscheider, J., Zehnder, T., & Diserens, M. (2001). Structure–performance relations in nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 146-147(1), 201–208. doi:10.1016/S0257-8972(01)01389-5

Pearson, D. ., Ahn, C. ., & Fultz, B. (1993). White lines and d-electron occupancies for the 3d and 4d transition metals. *Physical Review B*, 47(14), 8471–8478.

Pei, Y. ., Galvan, D., & De Hosson, J. T. . (2005). Nanostructure and properties of TiC/a-C:H composite coatings. *Acta Materialia*, 53(17), 4505–4521. doi:10.1016/j.actamat.2005.05.045

- Peng, X. ., Barber, Z. ., & Clyne, T. . (2001). Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques. *Surface and Coatings Technology*, 138(1), 23–32. doi:10.1016/S0257-8972(00)01139-7
- Robertson, J. (1994). The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C□: H. *Diamond and Related Materials*, 3(4-6), 361–368.
- Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R*, 37(4-6), 129–281. doi:10.1016/S0927-796X(02)00005-0
- Romero, J. (2009). *Cr-based Nanometric Multilayered Coatings for Protective Applications by r.f. Magnetron Sputtering*. University of Barcelona.
- Romero, J., Esteve, J., & Lousa, A. (2004). Period dependence of hardness and microstructure on nanometric Cr/CrN multilayers. *Surface and Coatings Technology*, 188-189, 338–343. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.058
- Romero, J., Gómez, M. ., Esteve, J., Montalá, F., Carreras, L., Grifol, M., & Lousa, A. (2006). CrAlN coatings deposited by cathodic arc evaporation at different substrate bias. *Thin Solid Films*, 515(1), 113–117. doi:10.1016/j.tsf.2006.01.061
- Sánchez-López, J. ., Erdemir, A., Donnet, C., & Rojas, T. . (2003). Friction-induced structural transformations of diamondlike carbon coatings under various atmospheres. *Surface and Coatings Technology*, 163-164, 444–450. doi:10.1016/S0257-8972(02)00641-2
- Saraf, L., Wang, C., Engelhard, M. H., & Baer, D. R. (2003). Temperature-induced phase separation in chromium films. *Applied Physics Letters*, 82(14), 2230. doi:10.1063/1.1565686
- Shen, Y. G., Mai, Y. W., Zhang, Q. C., McKenzie, D. R., McFall, W. D., & McBride, W. E. (2000). Residual stress, microstructure, and structure of tungsten thin films deposited by magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 87(1), 177. doi:10.1063/1.371841
- Singh, V., Jiang, J. ., & Meletis, E. . (2005). Cr-diamondlike carbon nanocomposite films: Synthesis, characterization and properties. *Thin Solid Films*, 489(1-2), 150–158. doi:10.1016/j.tsf.2005.04.104
- Su, Y., Liu, T., Su, C., Yur, J., Kao, W., & Yao, S. (2004). Tribological characteristics and cutting performance of Crx%C-coated carbide tools. *Journal of Materials Processing Technology*, 153-154, 699–706. doi:10.1016/j.jmatprotec.2004.04.093
- Tamor, M. ., & Vassell, W. . (1994). Raman ““fingerprinting”” of amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 76(6), 3823–3830. doi:10.1063/1.357385
- Tan, M., Zhu, J., Han, J., Niu, L., Lu, J., & Chen, W. (2008). Relative fraction of sp<sup>3</sup> bonding in boron incorporated amorphous carbon films determined by X-ray



## 5. Recubrimientos de CrC

---

- photoelectron spectroscopy. *Materials Research Bulletin*, 43(7), 1670–1678. doi:10.1016/j.materresbull.2007.07.033
- Teghil, R., Santagata, A., De Bonis, A., Galasso, A., & Villani, P. (2009). Chromium carbide thin films deposited by ultra-short pulse laser deposition. *Applied Surface Science*, 255(17), 7729–7733. doi:10.1016/j.apsusc.2009.04.151
- Thornton, J. A. (1974). Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11(4), 666–670.
- Tuinstra, F., & Koenig, J. . (1970). Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3), 1126–1130. doi:10.1063/1.1674108
- Veprek, S. (1997). Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials. *Surface and Coatings Technology*, 97, 15–22.
- Veprek, S., Nesládek, P., Niederhofer, A., & Glatz, F. (1998). Search for superhard materials: Nanocrystalline composites with hardness exceeding 50 GPa. *Nanostructured Materials*, 10(5), 679–689. doi:10.1016/S0965-9773(98)00106-8
- Veprek, S., & Reiprich, S. (1995). A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films*, 268, 64–71.
- Veprek, S., & Veprek-Heijman, M. G. J. (2007). The formation and role of interfaces in superhard nc-MenN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites. *Surface and Coatings Technology*, 201(13), 6064–6070. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.112
- Veprek, S., Veprek-Heijman, M. G. J., Karvankova, P., & Prochazka, J. (2005). Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*, 476(1), 1–29. doi:10.1016/j.tsf.2004.10.053
- Voevodin, A. ., Rebholz, C., & Matthews, A. (1995). Comparative Tribology Studies of Hard Ceramic and Composite Metal-DLC Coatings in Sliding Friction Conditions. *Tribology Transactions*, 38(4), 829–836.
- Voevodin, A. ., & Zabinski, J. . (2000). Supertough wear-resistant coatings with `chameleon` surface adaptation. *Thin Solid Films*, 370, 223–231.
- Voevodin, A. ., Zabinski, J. ., & Muratore, C. (2005). Recent Advances in Hard, Tough, and Low Friction Nanocomposite Coatings. *Tsinghua Science & Technology*, 10(6), 665–679. doi:10.1016/S1007-0214(05)70135-8
- Weaver, J. ., Hagelin-Weaver, H. A. ., Hoflund, G. ., & Salaita, G. . (2006). Electron energy loss spectra from polycrystalline Cr and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> before and after surface reduction by Ar<sup>+</sup> bombardment. *Applied Surface Science*, 252(22), 7895–7903. doi:10.1016/j.apsusc.2005.09.059

- Weng, K.-W., Chen, Y.-C., Han, S., Hsu, C. ., Chen, Y. ., & Wang, D.-Y. (2008). Effects of ion implantation on the microstructure and residual stress of filter arc CrN films. *Thin Solid Films*, *516*(16), 5330–5333. doi:10.1016/j.tsf.2007.07.088
- Xiang, Y., Cheng-biao, W., Yang, L., & De-yang, Y. (2006). A study of hard diamond-like carbon films in mid-frequency dual-magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials*, *15*(9), 1223–1227. doi:10.1016/j.diamond.2005.09.040
- Xiao, J.-R., & Jiang, A.-H. (2008). Effect of radio frequency power on the structural and optical properties of nitrogen doping of fluorinated diamond-like carbon thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *41*(22), 225304. doi:10.1088/0022-3727/41/22/225304
- Yate, L., Martínez-de-Olcoz, L., Esteve, J., & Lousa, A. (2012). Effect of the bias voltage on the structure of nc-CrC/a-C:H coatings with high carbon content. *Surface and Coatings Technology*, *206*(11-12), 2877–2883. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.12.015
- Zehnder, T., Schwaller, P., Munnik, F., Mikhailov, S., & Patscheider, J. (2004). Nanostructural and mechanical properties of nanocomposite nc-TiC/a-C:H films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, *95*(8), 4327. doi:10.1063/1.1650898
- Zhang, H.-S., Endrino, J., & Anders, A. (2008). Comparative surface and nanotribological characteristics of nanocomposite diamond-like carbon thin films doped by silver. *Applied Surface Science*, *255*(5), 2551–2556. doi:10.1016/j.apsusc.2008.07.193
- Zhang, S., Zeng, X. ., Xie, H., & Hing, P. (2000). A phenomenological approach for the I(D)/I(G) ratio and sp<sup>3</sup> fraction of magnetron sputtered a-C films. *Surface and Coatings Technology*, *123*, 256–260.
- Zhou, Z., Ross, I., Rainforth, W., & Hovsepian, P. E. (2010). Tracing C changes in a C/CrC PVD coating using Raman spectroscopy and EELS. *Journal of Physics: Conference Series*, *241*, 012108. doi:10.1088/1742-6596/241/1/012108

## 5. Recubrimientos de CrC

---

### 6. Conclusiones

- Mediante la tecnología PVD de evaporación por arco catódico, se obtuvieron con éxito una serie de recubrimientos de carburo de cromo en capa fina a partir de un cátodo de cromo en una atmósfera de  $C_2H_2$ .
- Se demostró la efectividad del filtro magnético lineal diseñado para reducir la densidad y el tamaño de las macropartículas inherentes al proceso de arco, manteniendo ritmos de depósito relativamente altos entre 0.3 y 2.3  $\mu\text{m/h}$ .
- Se determinó el efecto de los parámetros de depósito (presión total, presión parcial de acetileno y voltaje de polarización) en la composición química y estructura resultante de las muestras.
- A partir de los análisis de XPS se encontró la formación de capas que cubren un rango muy amplio de contenidos de carbono entre 13 y 72 % at.
- En los espectros XPS del carbono C 1s se encontraron dos contribuciones principales, la primera se atribuye a la presencia de carbono amorfo libre, C-C, y la segunda a la presencia de enlaces de carbono y cromo formando carburos, C-Cr. Lo que demuestra la coexistencia de estas dos fases. La presencia de las fases de C-C y C-Cr también se comprobó mediante los análisis de EELS.
- Los análisis de XPS permitieron separar las muestras obtenidas en tres grupos diferentes en función de su contenido de carbono. Un primer grupo de alto contenido de carbono, series 1 y 3, con contenidos de carbono entre 42 y 72 %at. Un segundo grupo, con contenidos de carbono intermedio, series 5 y 6, con contenidos de carbono entre 38 y 49 %at. Y un tercer grupo, con bajos contenidos de carbono, series 2 y 4, con contenidos de carbono entre 13 y 34 %at.

## 6. Conclusiones

---

Conclusiones sobre las muestras con altos contenidos de carbono, series 1 y 3.

- Los análisis de Raman realizados en las muestras de las series 1 y 3 demostraron la presencia de carbono amorfo libre (la matriz de carbono amorfo en el nanocompuesto). También se encontró una evolución del carbono con el voltaje de polarización, de carbono tipo grafito a carbono amorfo.
- El contenido de hidrógeno se estudio de forma cualitativa con FTIR. En estas series con alto contenido de carbono, se encontró una considerable presencia de carbono amorfo hidrogenado. En estas muestras, el carbono hidrogenado evolucionó de carbono tipo polimérico a carbono amorfo hidrogenado con el aumento del voltaje de polarización.
- Los análisis de XRD de las muestras de las series 1 y 3, mostraron la presencia de difractogramas con una banda ancha característica de estructuras amorfa/nanocristalinas. Esta banda aumento en intensidad con el voltaje de polarización, indicando un aumento en la proporción de la fase de carburo.
- Se confirmó la estructura de nanocompuesto de las capas a partir de las imágenes de TEM de alta resolución en las muestras de la serie 1. La estructura del nanocompuesto consiste en una matriz de carbono amorfo hidrogenado que presenta algunos planos curvados formando estructuras tipo *onion-like* y de nanocristales con tamaños de cristal de alrededor de 5 nm que corresponden a la estructura cristalina del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Conclusiones sobre las muestras con contenidos de carbono intermedio, series 5 y 6.

- Los análisis de Raman realizados en las muestras de las series 5 y 6 mostraron que las muestras con contenidos de carbono amorfo por debajo del 14% no presentaron señal Raman, a excepción únicamente de la muestra depositada a 50 V de la serie 6 con un contenido de carbono amorfo del 18%.
- Las muestras de las series 5 y 6, con una composición de Cr/C cercana al 60/40 presentaron la estructura del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$

- Se encontró además que las muestras con la estructura del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  presentan la orientación preferencial (002) y que son isotrópicas, es decir, el eje  $c$  está muy orientado fuera del plano mientras que los ejes  $a$  y  $b$  están orientados al azar en todas las direcciones sobre el plano.
- En los análisis de TEM de las muestras de la serie 5 se observaron estructuras amorfas, cristalinas y nanocompuestas en función del voltaje de polarización. La estructura cristalina corresponde al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  con una fuerte orientación (002), confirmando los análisis de XRD. También se observaron algunas aglomeraciones de carbono amorfo cubriendo parcialmente los cristales de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Conclusiones sobre las muestras con bajos contenidos de carbono, series 2 y 4.

- A partir de los estudios de XRD se encontró una fuerte influencia de la relación de  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ , la configuración magnética y del voltaje de polarización en la cristalinidad de las muestras. Las muestras depositadas con una relación de  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  de 0.43 y con muy bajos contenidos de carbono amorfo presentaron una estructura rica en cromo y amorfas (serie 2) cuando se usó solo un imán en el cátodo y cristalinas y fuertemente orientadas (serie 4) cuando se usaron tres imanes.
- En los análisis de TEM de las muestras de la serie 4 se observó una estructura cristalina bien definida con granos de Cr y zonas amorfas que corresponden a carburo de cromo amorfo. Los análisis de difracción de electrones en las muestras de la serie 4 permitieron identificar la estructura cristalina como una mezcla de las fases de Cr y carburo de cromo amorfo, formando una nueva estructura de nanocompuesto consistente en nanocristales de cromo embebidos en una matriz de carburo de cromo amorfo.

Conclusiones sobre el estudio conjunto de las propiedades mecánicas y tribológicas

- La relación de  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$  y el voltaje de polarización también tuvieron una gran influencia sobre las propiedades mecánicas de las muestras. La dureza y el estrés de las capas varió entre 8 GPa y menos de 1 GPa, respectivamente, para las muestras poliméricas con altos contenidos de carbono amorfo y hasta 33 GPa y 8 GPa,

## 6. Conclusiones

---

respectivamente, para las muestras con un contenido intermedio de carbono y con la estructura cristalina del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . La dureza de todas las muestras en función del contenido de carbono amorfo presentó el comportamiento típico de un material nanocompuesto, con un valor máximo de dureza alrededor del 12% de contenido de fase amorfa.

- Los coeficientes de fricción variaron entre 0.15 para las muestras con altos contenidos de carbono amorfo y aproximadamente entre 0.3 y 0.4 para las muestras con contenidos de carbono intermedio y bajo. La tendencia general del coeficiente de fricción fue a disminuir con el aumento del contenido de carbono amorfo.
- Los análisis de Raman del debris generado durante los ensayos de fricción mostraron que las capas con contenidos de carbono amorfo altos, generaron productos de material grafitico, auto-lubricándose y disminuyendo el coeficiente de fricción. Por otro lado, las capas con contenidos de carbono amorfo intermedio y bajo que presentaron mayores coeficientes de fricción generaron a su vez debris con productos de óxidos.
- El desgaste de las muestras se encontró en el rango de entre  $1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  y  $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ . Alcanzando valores de desgaste más bajos que otros materiales comúnmente usados como recubrimientos protectores como por ejemplo el TiN, CrN y TiC:H.
- Se determinó que la combinación de las diferentes propiedades funcionales de las muestras de CrC depositadas ofrecen un excelente potencial como recubrimiento protector para diferentes tipos de aplicaciones y entornos en los que se requieran altas durezas, bajos coeficientes de fricción y/o bajos valores de desgaste, dependiendo del tipo de estructura obtenida.

# **Anexos**





# **Anexo A1**

## **Caracterización del equipo de vacío**

## Anexo A1. Caracterización del equipo de vacío

Como paso inicial en el proceso de realizar los recubrimientos se realizó la caracterización del equipo de vacío de la cámara de depósito por arco catódico, empezando por la velocidad de bombeo de las bombas de vacío, los medidores de presión y las posibles fugas presentes.

- Velocidad de bombeo

Se evaluaron la velocidad de bombeo de las bombas mecánica y difusora como se observa en la Figura A1.1.

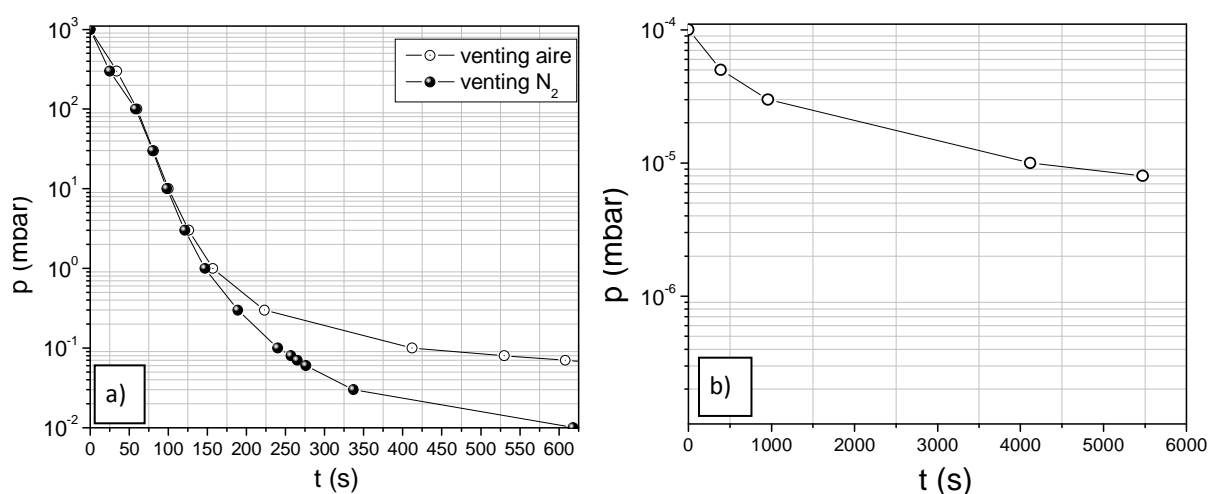


Figura A1.1. Velocidad de bombeo de a) la bomba mecánica (cuando la cámara es presurizada con aire y nitrógeno) y b) la bomba difusora.

La Figura A1.1a. muestra el típico caso de la velocidad de bombeo de la bomba mecánica cuando la cámara es presurizada con aire y nitrógeno. La presión tarda más tiempo en bajar cuando la cámara se presuriza con aire debido a que hay un mayor efecto de degasado que se produce por la humedad contenida en el aire y que se adhiere a las paredes. En la Figura A1.1b. se presenta la velocidad de bombeo de la bomba difusora. Es posible lograr presiones del orden de 10<sup>-6</sup> mbar hasta dos horas después de haber presurizado la cámara con aire. La presión base en el equipo es alrededor de 7·10<sup>-7</sup> mbar, que se alcanza luego de un proceso de degasado de varias horas y un día de bombeo.

- Medidor de presión capacitivo

En la Figura A1.2. se presenta la variación de la presión en el medidor de presión capacitivo (principalmente usado para controlar la presión de los depósitos) a diferentes

flujos de nitrógeno. Se observa que en el rango estudiado el medidor presenta un comportamiento lineal respecto al flujo de gas introducido, presentando solo pequeñas desviaciones de la linealidad a valores pequeños de flujo de gas donde los controladores de flujo son menos precisos.

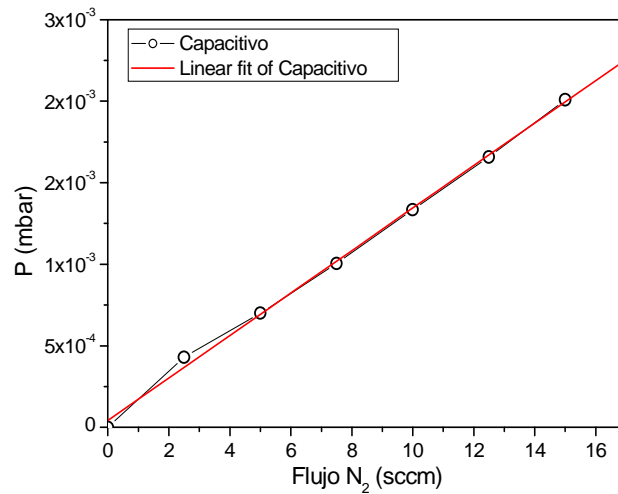


Figura A1.2. Presión del sensor capacitivo en función del flujo de gas introducido.

- Estudio de fugas

En la Figura A1.3. se muestra la evolución de la presión en la cámara cuando se cierran las bombas. El incremento que se observa en la presión puede asociarse a la combinación de fugas y degasado de las superficies.

En el caso de contar solo con fugas, el incremento de la presión en una cámara sellada debe ser lineal con el tiempo, lo que quiere decir que:

$$\frac{dP}{dt} = cte \quad (A1.1)$$

Derivando de la ecuación de los gases ideales,  $PV=NkT$ , se llega a:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{V}{kT} \frac{dP}{dt} \quad (A1.2)$$

Donde  $N$  es el número de moléculas en la cámara,  $k$  la constante de Boltzmann, y  $V$ ,  $P$  y  $T$  el volumen, presión y temperatura en la cámara, respectivamente. El número equivalente  $N_a$  de moléculas a presión atmosférica  $P_a$  ocupará un volumen  $V_a$  dado por:

$$V_a = \frac{NkT}{P_a} \Rightarrow \frac{dV_a}{dt} = \frac{kT}{P_a} \frac{dN}{dt} \quad (A1.3)$$

Combinando las ecuaciones (A1.2) y (A1.3) se llega a:

$$\phi(\text{sccm}) \equiv \frac{dV_a}{dt} = \frac{V}{P_a} \frac{dP}{dt} \quad (\text{A1.4})$$

De esta forma es posible cuantificar la cantidad de fugas en un sistema de vacío y saber el flujo en  $\text{cm}^3/\text{min}$  (sccm) que está entrando a la cámara en estudio.

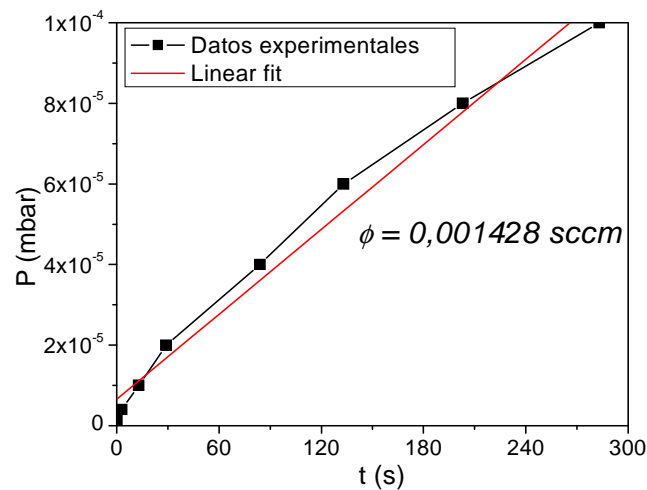


Figura A1.3. Evolución de la presión en el tiempo debido a las fugas.

En este caso el flujo de fugas calculado corresponde a 0,0014 sccm. Este valor también tiene en cuenta la contribución al aumento de la presión por el degasado, por lo que el flujo de fugas real es menor y el valor calculado anteriormente ha de entenderse como una cota superior. El valor normal de flujo de gases en un proceso de depósito es de entre 50 y 100 sccm, por lo que en este caso las fugas corresponden a menos del 0,003% del flujo de gas entrando en la cámara.

Durante este experimento, las fugas en la cámara de depósito por arco catódico fueron minimizadas con un detector de fugas de helio.

**Anexo A2**

**Recubrimientos decorativos de CrC  
sobre planchas**

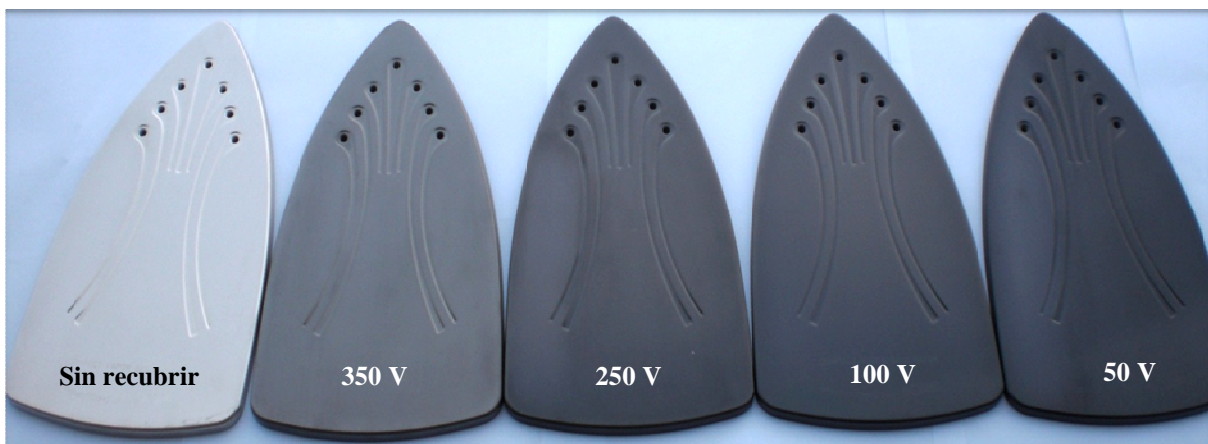
## Anexo A2. Recubrimientos decorativos de CrC sobre planchas.

En este anexo se presentan los resultados que se obtuvieron en colaboración científica con una empresa multinacional española en su área de pequeños electrodomésticos. Se recubrieron fundas de acero de planchas con varios objetivos:

- Aumentar la resistencia al desgaste y disminuir el coeficiente de rozamiento.
- Ofrecer características estéticas mejoradas.

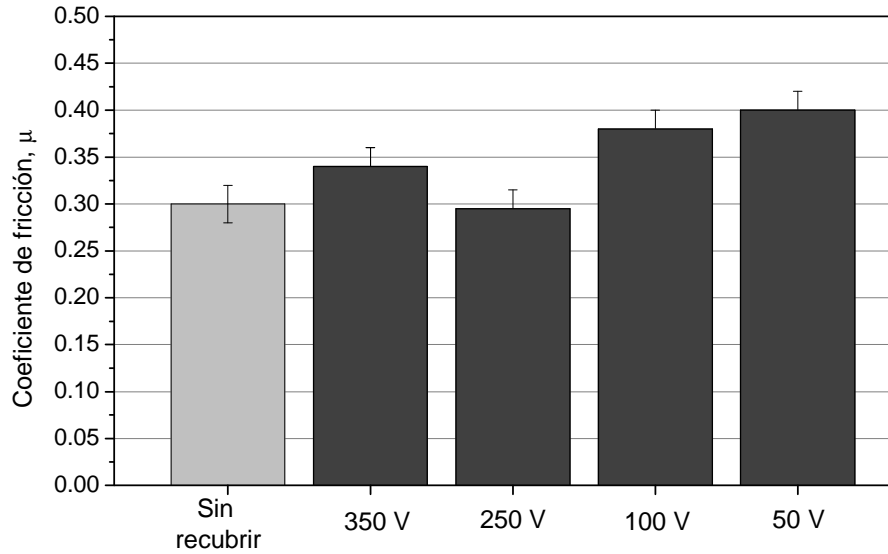
En este estudio se recubrieron varias planchas a diferentes voltajes de polarización negativos (50, 100, 150 y 350 V) y en las mismas condiciones de presión que la serie 1 (una presión de  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar y una relación de gases Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> de 3/100).

En la Figura A2.1 se muestran las distintas fundas de planchas recubiertas con recubrimientos de CrC. El primer aspecto a tener en cuenta es el estético. Las planchas recubiertas con CrC muestran un atractivo color y que además puede ser controlado en su tonalidad por medio del voltaje de polarización.



*Figura A2.1. Fundas de planchas recubiertas con recubrimientos de CrC a diferentes voltajes de polarización.*

Se realizaron ensayos de fricción en frío entre la superficie de las diferentes fundas de las planchas recubiertas y tela de algodón. En la Figura A2.2 se muestran los valores de coeficiente de fricción. Se encontró que la muestra depositada a un voltaje de polarización negativo de 250 V presenta un coeficiente de fricción igual o menor al de la funda de plancha sin recubrir y con unas características estéticas con valor agregado.



*Figura A2.2. Coeficientes de fricción de las diferentes fundas de planchas recubiertas comparadas con una funda de plancha sin recubrir.*

Las fundas de planchas recubiertas fueron entregadas a la empresa multinacional española y recibió el visto bueno del Departamento de Marketing.

Las fundas pasaron los ensayos de rozamiento en caliente satisfactoriamente y actualmente se encuentran montadas en planchas y en pruebas domésticas, confirmando así la viabilidad en vistas de una aplicación directa de los recubrimientos de CrC.





**Anexo A3**

**Comparativa de caracterización  
tribológica de recubrimientos  
carbonáceos**

### Anexo A3. Comparativa de caracterización tribológica de recubrimientos carbonáceos.

En este anexo se presenta el informe de caracterización tribológica de recubrimientos carbonáceos realizado por la empresa Tekniker y es un complemento a la Sección 5.4, Propiedades Mecánicas y Tribológicas. En el informe, la caracterización se realizó comparando las propiedades tribológicas de diferentes recubrimientos de base carbono proporcionados por el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, la misma empresa Tekniker y nuestro grupo Capas Finas e Ingeniería de Superficies de la Universidad de Barcelona.

Se comparan las muestras de CrC depositadas sobre sustratos de acero a un voltaje de polarización negativo de 50 y 350 V, correspondientes a la serie 1 (CrC05 y CrC03, respectivamente) con muestras de WC/C, TiBC, BCN, TiC y Ti-DLC de los institutos antes mencionados.

Es de resaltar que las muestras de CrC presentan el mejor comportamiento en fricción lubricada, con coeficientes de fricción tan bajos como 0.11 y con el menor desgaste, con respecto a todas las otras capas.

# ***FUNCOAT / WPC***

## ***Caracterización tribológica de recubrimientos carbonaceos***

### ***INDICE:***

**1.- Capas ENSAYADAS**

**2.- Resultados Experimentales.- ENSAYOS DE FRICCIÓN Y DESGASTE (SRV)**

**2.1.- Equipo**

**2.2.- Condiciones de ensayo**

**2.3.- Resultados y Conclusiones Finales**

**2.4.- Resultados Detallados**

**Fecha de emisión:**

**30/06/2011**

## 1.- Capas ENSAYADAS:

En la siguiente tabla se indican **los recubrimientos que se han evaluado tribológicamente** con el fin de estudiar su **comportamiento a fricción y desgaste en condiciones tanto lubricado como en seco.**

Centro	Capa	espesor	Denominación
Universidad de Barcelona	CrC 50V	0.75 $\mu$ m	<b>UB-CrC50</b>
	CrC 350V	0.5 $\mu$ m	<b>UB-CrC350</b>
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla	WC/C	1.5 $\mu$ m	<b>ICMSE-WC/C</b>
	TiBC	1.5 $\mu$ m	<b>ICMSE-TiBC</b>
Instituto de Ciencia de Materiales Madrid	BCN-6	1.5 $\mu$ m	<b>ICMM-BCN-6</b>
Tekniker	Ti-DLC	1.5 $\mu$ m	<b>Tek-TiDLC</b>
	TiC	1.5 $\mu$ m	<b>Tek-TiC</b>
	Ti-DLC5	2 $\mu$ m	<b>Tek-TiDLC5</b>

Tabla 1.- Recubrimientos evaluados

## 2.- Resultados Experimentales.- ENSAYOS DE FRICCIÓN Y DESGASTE (SRV)

### 2.1.- Equipo

Los ensayos de fricción y desgaste se han realizado con el Tribómetro SRV de la Imagen 1. La configuración de ensayo empleada ha sido la conocida con el nombre genérico de “ball on disc” (Imagen 2). Consiste en deslizar una bola en contacto con un disco plano, en este caso recubierto, aplicando una determinada carga y describiendo un movimiento lineal recíproco. En el contacto entre la bola y el disco recubierto es donde se ubica el fluido en el caso de los ensayos lubricados.



Imagen 1: Tribómetro SRV utilizado en los ensayos de fricción y desgaste

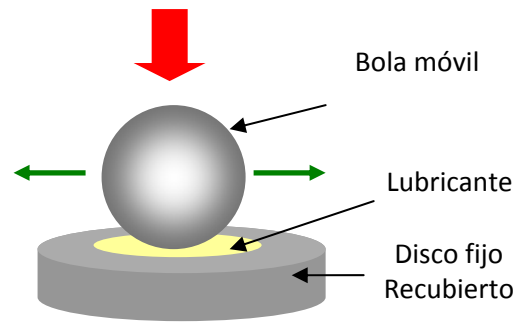


Imagen 2: Configuración de ensayo “ball on disc”

## 2.2.- Condiciones de ensayo

La siguiente tabla muestra las condiciones de ensayo utilizadas:

<b>Bola:</b>	Material: acero AISI 52100 Diámetro: 10 mm Dureza Rc = $60 \pm 2$ Rugosidad Ra = $0.025 \pm 0.005 \mu\text{m}$ .			
<b>Discos:</b>	Recubrimientos detallados en Tabla 1			
<b>Condiciones:</b>	<b>Lubricadas</b>		<b>Seco</b>	
	Límites	Fricción y Desgaste (FyD)	Límites	Límites
<b>Carga:</b>	50N	20N	5N	5N
<b>Frecuencia:</b>	50Hz	25Hz	10Hz	2Hz
<b>Amplitud:</b>	1mm	1mm	2mm	2mm
<b>Temperatura:</b>	50°C	50°C	50°C	50°C
<b>Tiempo:</b>	30min	30min	20min	15min

Condiciones de ensayo

El aceite empleado en los ensayos lubricados es un **aceite de motor de 4 tiempos 5W50**. Los datos de salida del ensayo han sido el coeficiente de fricción y el desgaste generado tanto en la bola como en el disco.

## 2.3.- Resultados y Conclusiones Finales

La siguiente tabla es un resumen de lo concluido tras los ensayos tribológicos:

Capas/ Condiciones	UB- CrC50V	UB-CrC 350V	ICMSE WC/C	ICMSE TiBC	ICMM BCN-6	Tek-TiDLC	Tek-TiC	Tek- TiDLC5
Ra ( $\mu\text{m}$ )	$\leq 0.1\mu\text{m}$							
Espesor ( $\mu\text{m}$ )	0.75	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2
Lubricadas Límites (50N, 100mm/s, 50°C y 30 min)	☹	☹	☹	☺	☹	☹	☺	☹
Lubricadas Fricción y desgaste (20N, 50mm/s, 50°C y 30 min)	1º $\mu$ : 0.11 D: 197 $\mu\text{m}$	2º $\mu$ : 0.11 D: 246 $\mu\text{m}$	☹	3º $\mu$ : 0.12 D: 343 $\mu\text{m}$	2º $\mu$ : 0.11 D: 240 $\mu\text{m}$	3º $\mu$ : 0.12 D: 311 $\mu\text{m}$	4º $\mu$ : 0.13 D: 463 $\mu\text{m}$	2º $\mu$ : 0.11 D: 249 $\mu\text{m}$
SECO Límites (5N, 40mm/s, 50°C y 20 min)	☹	☹	☺, 2º $\mu$ : 0.11 D: 131 $\mu\text{m}$ la fricción es poco repetitiva	2º $\mu$ : 0.27 D: 289 $\mu\text{m}$	1º $\mu$ : 0.16 D: 115 $\mu\text{m}$	2º $\mu$ : 0.22 D: 260 $\mu\text{m}$	3º $\mu$ : 0.22 D: 377 $\mu\text{m}$	4º $\mu$ : 0.20 D: 455 $\mu\text{m}$
SECO Límites (5N, 8mm/s, 50°C y 15 min)	☹	☹	1º $\mu$ : 0.12 D: 151 $\mu\text{m}$	2º $\mu$ : 0.23 D: 263 $\mu\text{m}$	1º $\mu$ : 0.16 D: 143 $\mu\text{m}$	2º $\mu$ : 0.23 D: 250 $\mu\text{m}$	3º $\mu$ : 0.21 D: 307 $\mu\text{m}$	3º $\mu$ : 0.17 D: 314 $\mu\text{m}$

☺ Buen resultado. La capa aguanta

☹ La capa no aguanta

- ✓ Observando su comportamiento global destacamos **las capas ICMSE-TiBC y Tek-TiC**, ya que no se produce fallo de la capa bajo ninguna de las condiciones ensayadas. Son las únicas que aguantan las condiciones lubricadas límite.
- ✓ Sin embargo cuando evaluamos la fricción y desgaste bajo condiciones más suaves, tanto lubricadas como en seco, destaca la **capa ICMM-BCN-6**. En segundo lugar estaría **el recubrimiento TiDLC** cuya fricción y desgaste son ligeramente más altos pero siguen siendo óptimas sobre todo en los ensayos en seco.
- ✓ **Las capas UB-CrC** ofrecen óptimo resultado bajo las condiciones lubricadas de fricción y desgaste, donde el recubrimiento CrC50V es el que más baja fricción y desgaste tiene, bajo el resto de condiciones éstas no aguantan. A pesar de suavizar las condiciones en seco no conseguimos llegar a unas donde estas capas no fallen. Probablemente si tuviéramos capas algo más gruesas esto no ocurriría.
- ✓ El **recubrimiento ICMSE-WC/C** ofrece resultados no muy repetitivos bajo las condiciones lubricadas. En las condiciones en seco su comportamiento es más óptimo, incluso aparece en 1º lugar en las condiciones 5N y 8mm/s. Se ha comprobado mediante un calotest abrasivo un levantamiento parcial de la capa en forma de spalling y parece que la adherencia de la capa no es óptima. Se deduce que la falta de repetitividad sea debido a este motivo.
- ✓ Respecto a **la capa TiDLC5** se observa que origina desgastes ligeramente superiores a las demás evaluadas bajo las condiciones en seco. Sin embargo cuando el ensayo es lubricado (FyD) su comportamiento tribológico se encuentra entre los mejores.

## 2.4.- Resultados Detallados

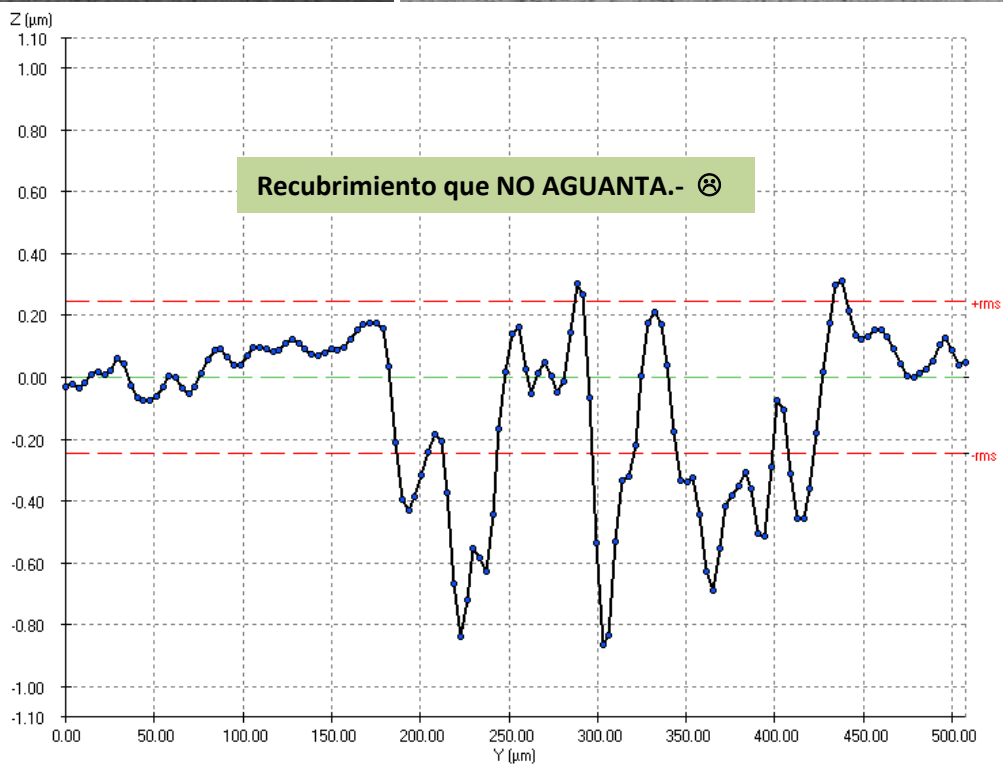
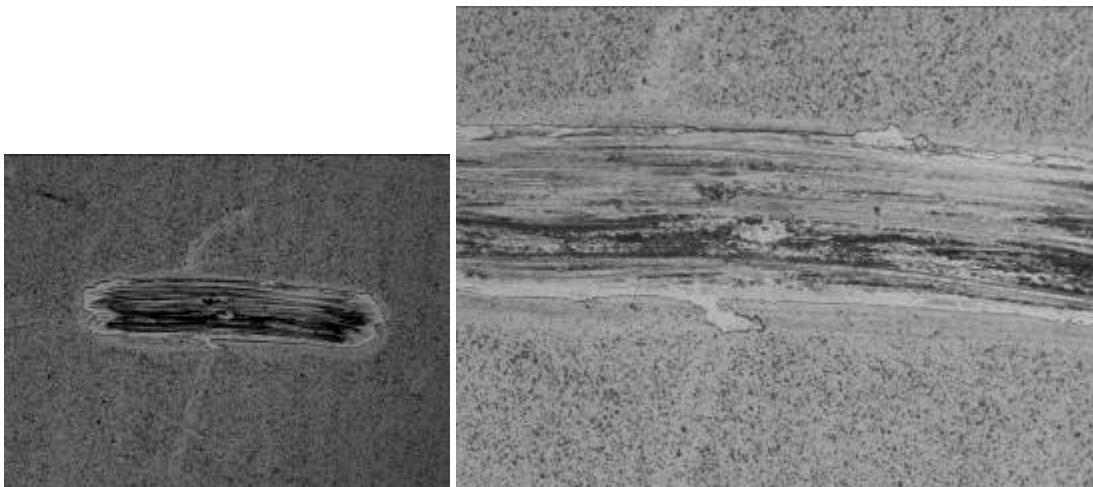
### Condiciones LUBRICADAS

Se evalúa el coeficiente de fricción y desgastes de la bola y del disco.

- **Límites: 50N, 50Hz, 1mm, 50°C y 30 minutos**

A continuación se muestran las fotos y perfiles de los discos tras los ensayos realizados:

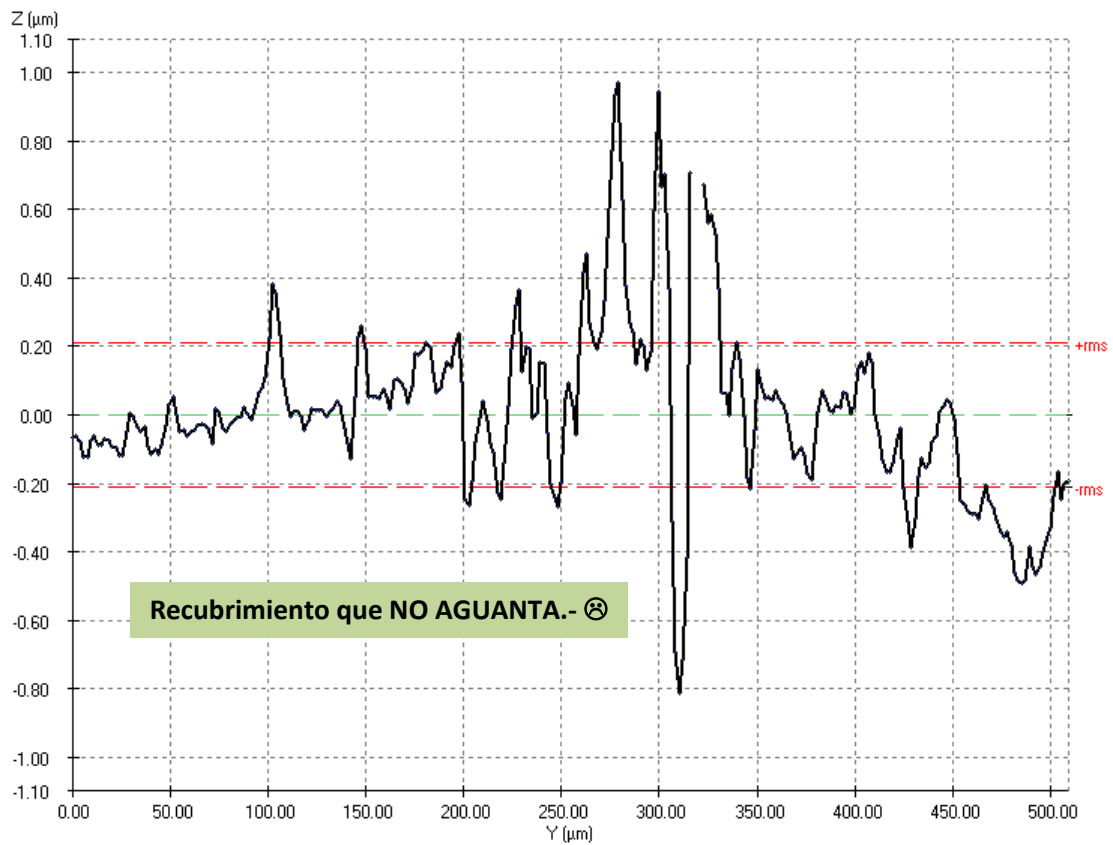
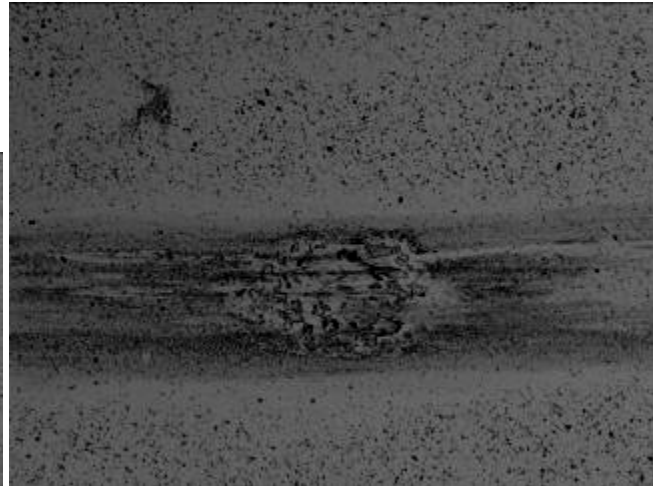
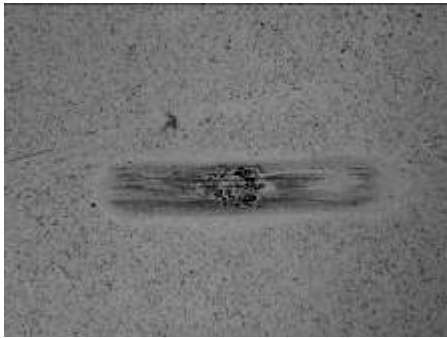
Disco: UB-CrC-50V



**Perfil de la huella de desgaste del disco. Supera el espesor de la capa 0.75µm  
Cond. 1) 50N, 50Hz, 1mm y 30 min**

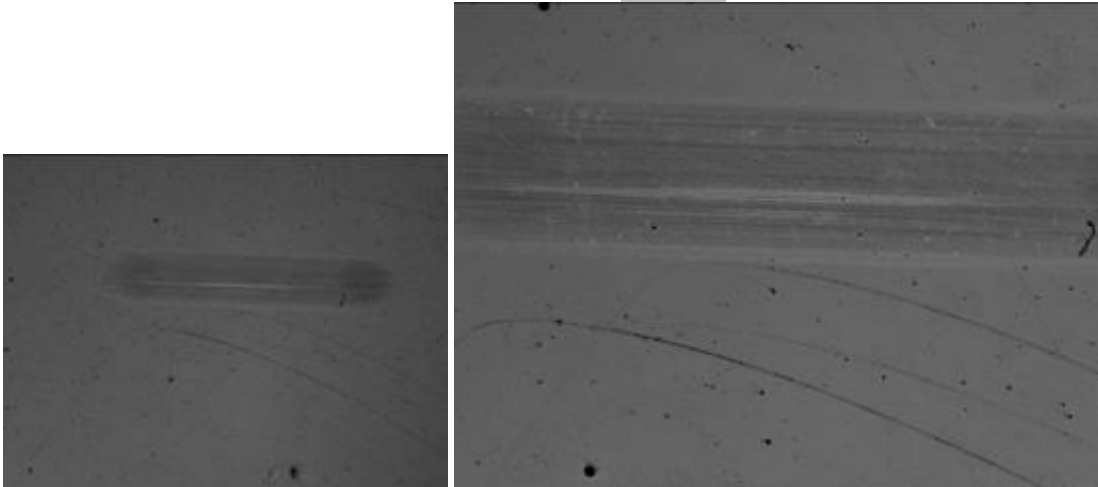


Disco: UB-CrC-350V



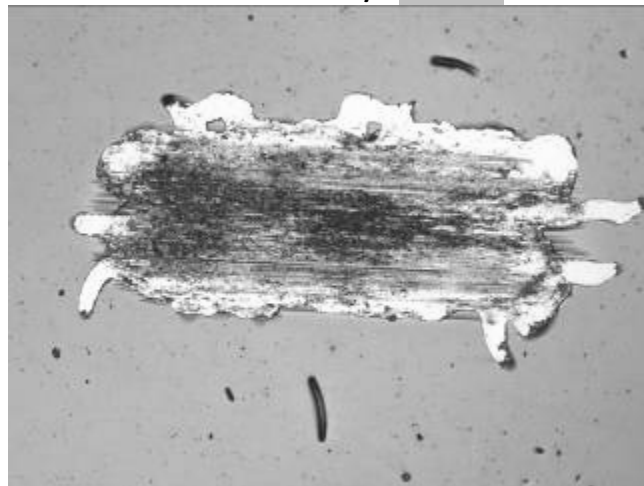
Perfil de la huella de desgaste del disco. Supera el espesor de capa  $0.50\mu\text{m}$   
 Cond. 1) 50N, 50Hz, 1mm y 30 min

Disco: ICMSE-WC/C Test N°1



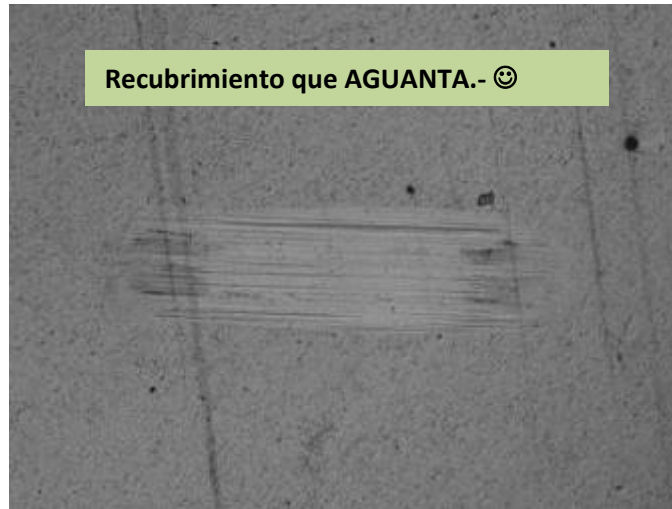
En el primer ensayo la capa ICMSE WC/C aguanta, sin embargo en el segundo test falla. **Ambos se han hecho bajo las mismas condiciones.** Ver imagen siguiente:

Disco: ICMSE-WC/C Test N°2



Cond. 1) 50N, 50Hz, 1mm y 30 min

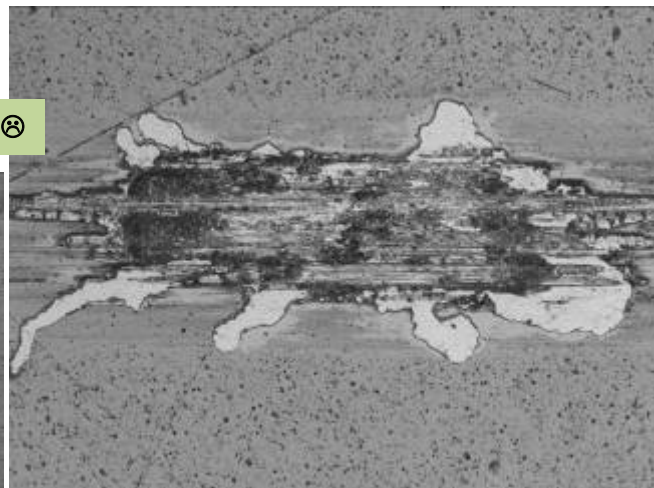
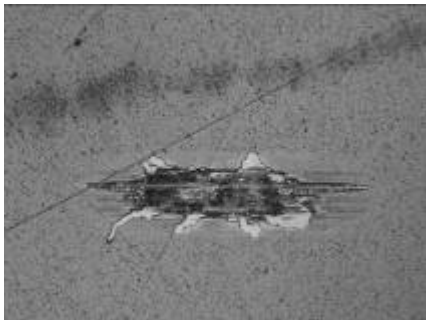
Disco: ICMSE-TiBC



Cond. 1) 50N, 50Hz, 1mm y 30 min

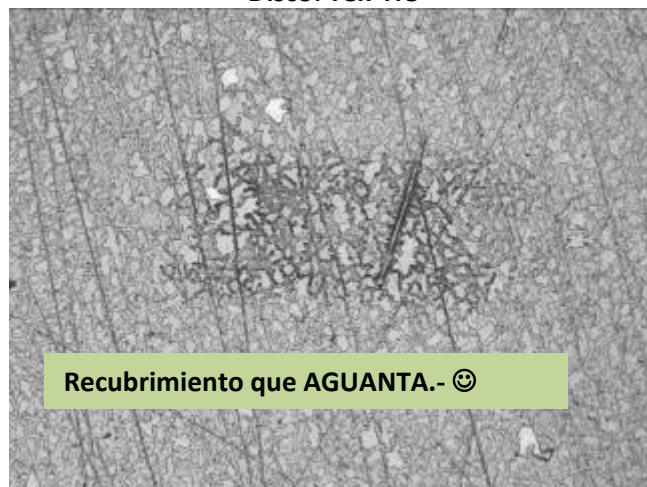
Disco: Tek-TiDLC

Recubrimiento que NO AGUANTA.- 😞



Cond. 1) 50N, 50Hz, 1mm y 30 min

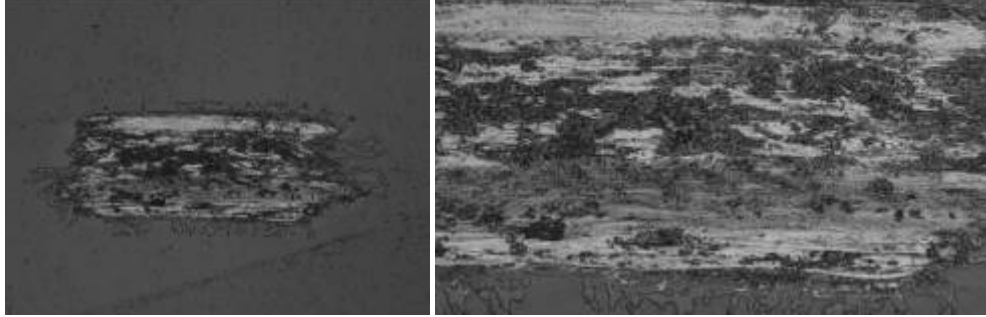
Disco: Tek-TiC



Cond. 1) 50N, 50Hz, 1mm y 30 min

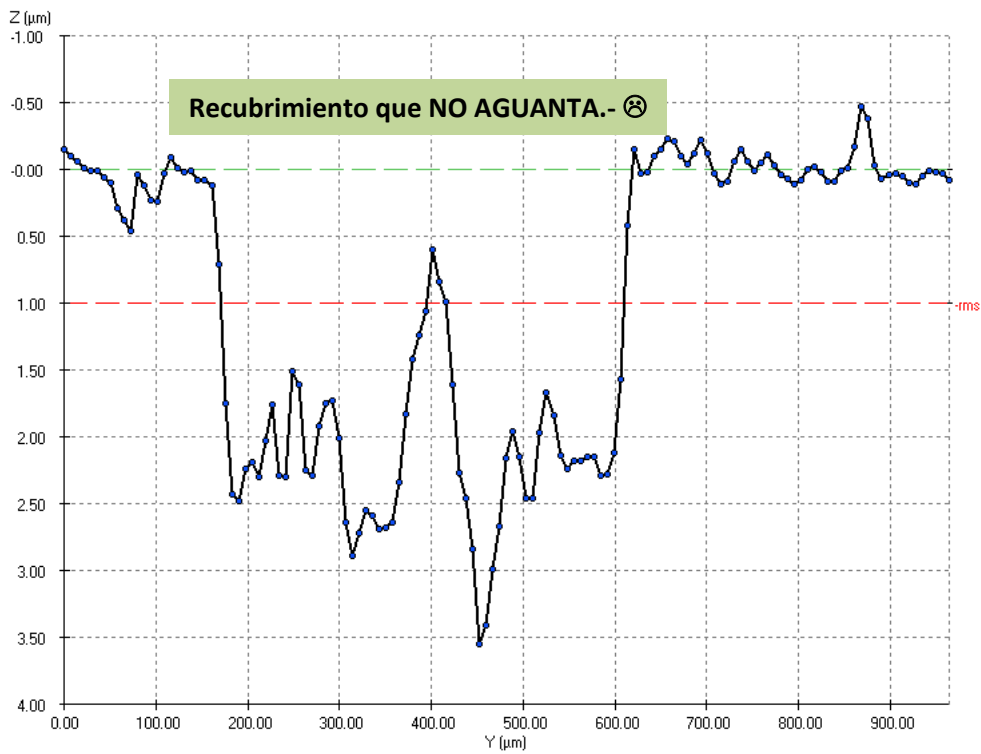
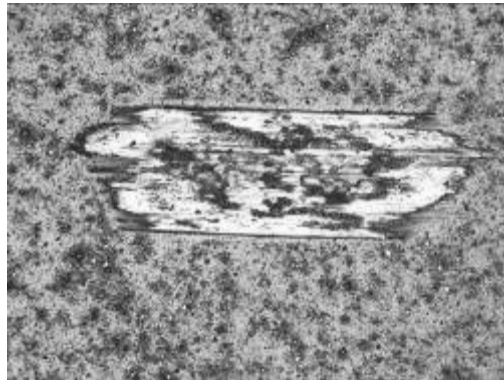
Disco: ICMM-BCN-6

Recubrimiento que NO AGUANTA.- ☹



Cond. 1) 50N, 50Hz, 1mm y 30 min

Disco: Tek-TiDLC5



Perfil de la huella de desgaste del disco. Supera el espesor de capa 2µm

Cond. 1) 50N, 50Hz, 1mm y 30 min

A continuación se muestran los resultados detallados de fricción media y desgaste por ensayo/capa. Se debe tener en cuenta que estos “no son del todo evaluables” en los casos en los que la capa no aguanta. Sin embargo, sí podemos decir que respecto a los recubrimientos que aguantan bajo estas condiciones, (50N, 50Hz, 1mm, 30min y 50°C), **el TiBC ofrece menor fricción y desgaste que el TiC.**

**Tabla Resumen: Cond. 1) 50N, 50Hz, 1mm y 30 min**

Condiciones	Disco	Ra ( $\mu\text{m}$ )	$\mu$ medio	Desgaste de la bola de la bola d ( $\mu\text{m}$ )	Huella del disco ( $\mu\text{m}$ )
<b>50N, 50Hz, 1mm, 50°C y 30min</b>	UB-CrC 50V	$\leq 0.1\mu\text{m}$	0.13	322,83	NO AGUANTA
	UB-CrC 350V		0.16	359,22	NO AGUANTA
	ICMSE-WC/C		0.12	269,60	AGUANTA
	<b>ICMSE-TiBC</b>		0.13	567,35	NO AGUANTA
	Tek-TiDLC		0.13	379,41	NO AGUANTA
	<b>Tek-TiC</b>		0.14	535,14	AGUANTA
	ICMM-BCN-6		0.20	565,70	NO AGUANTA
	Tek-TiDLC5		0.14	541,56	NO AGUANTA

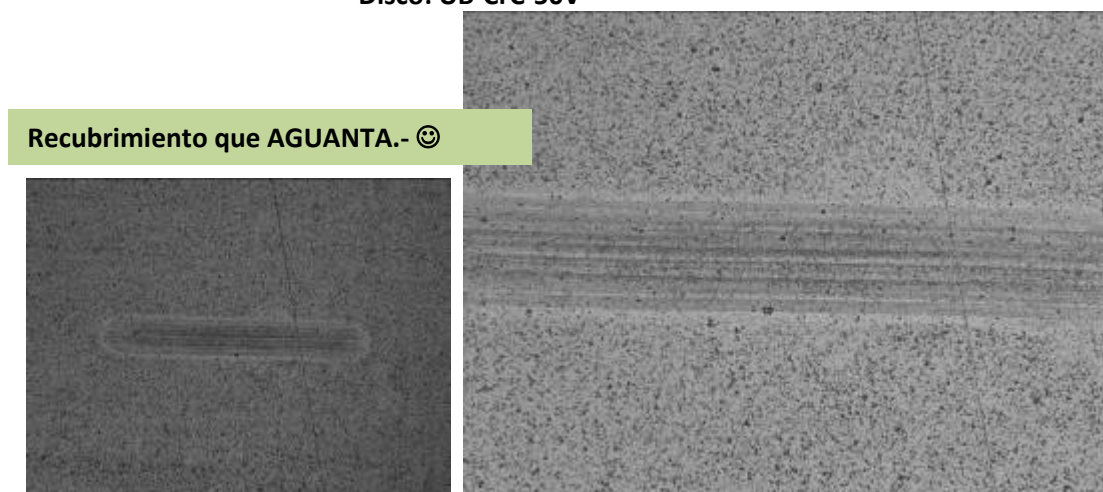
$\mu$ : Coeficiente de fricción a lo largo del tiempo

Como **CONCLUSIÓN** bajo estas condiciones de ensayo destacan las capas: ICMSE-TiBC y Tek-TiC. Son las únicas que aguantan el ensayo sin llegar al sustrato.

○ **20N, 25Hz, 1mm, 50°C y 30 minutos**

A continuación se muestran las fotos y perfiles de los discos tras los ensayos realizados:

**Disco: UB-CrC-50V**

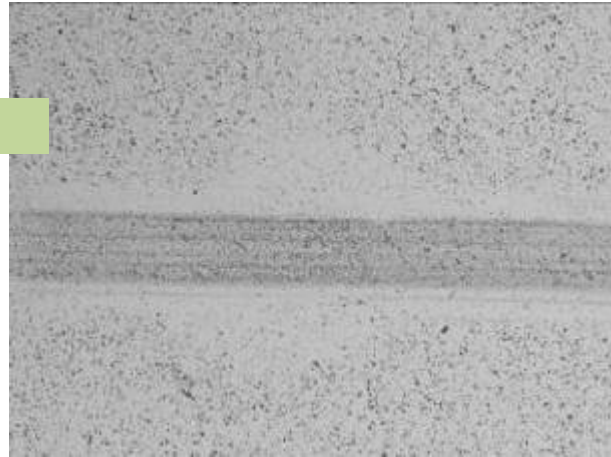


**Cond. 2) 20N, 25Hz, 1mm y 30 min**



Disco: UB-CrC-350V

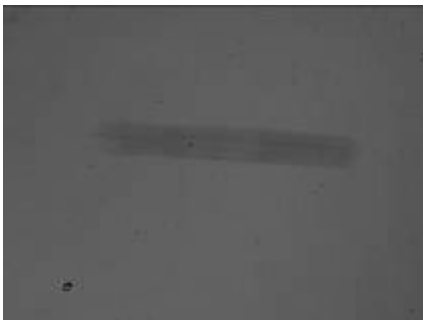
Recubrimiento que AGUANTA.- 😊



Cond. 2) 20N, 25Hz, 1mm y 30 min

Disco: ICMSE-WC/C Test Nº2

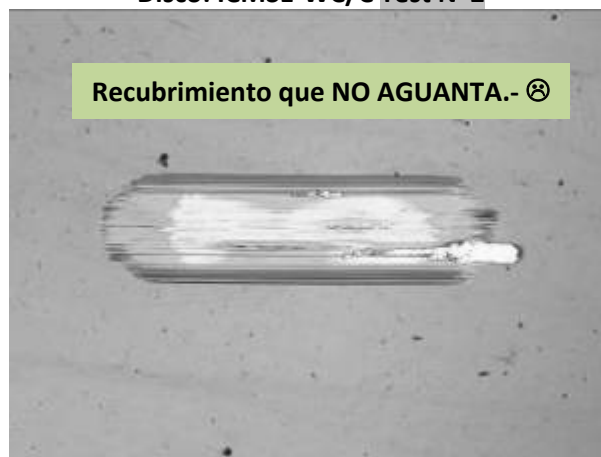
Recubrimiento que AGUANTA.- 😊



En el primer ensayo la capa ICMSE WC/C aguanta, sin embargo en el segundo test falla. **Ambos se han hecho bajo las mismas condiciones.** Ver imagen siguiente:

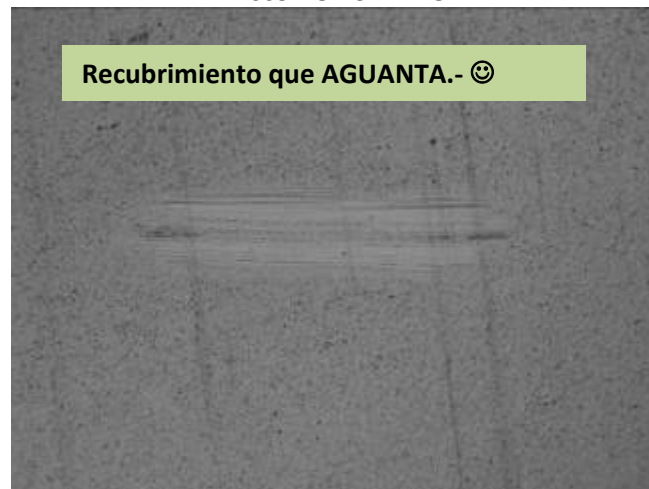
Disco: ICMSE-WC/C Test Nº2

Recubrimiento que NO AGUANTA.- ☹️



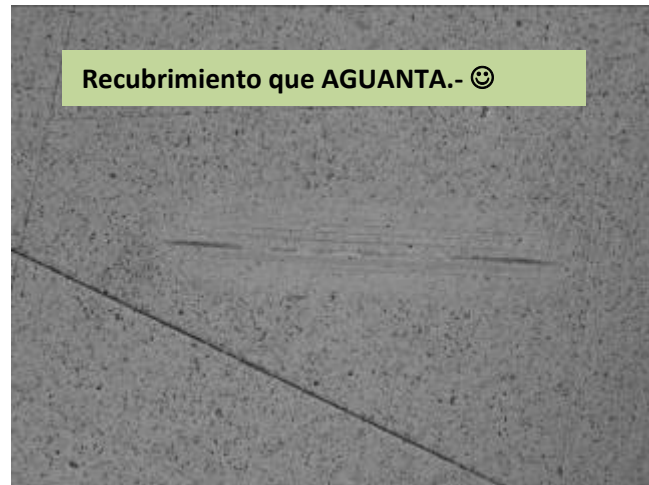
Cond. 2) 20N, 25Hz, 1mm y 30 min

Disco: ICMSE-TiBC



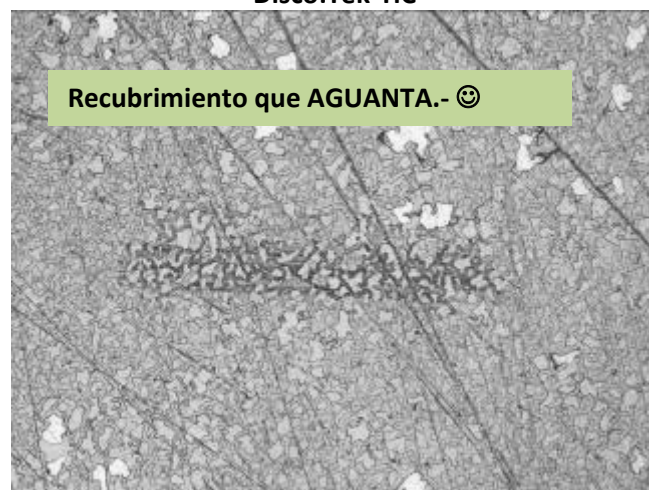
Cond. 2) 20N, 25Hz, 1mm y 30 min

Disco: Tek-TiDLC



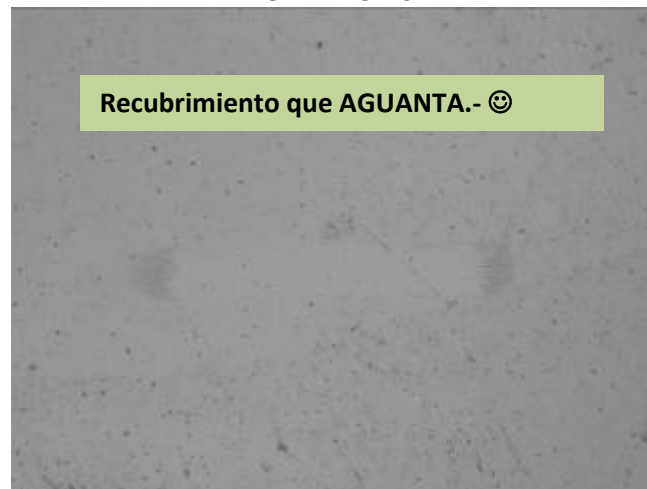
Cond. 2) 20N, 25Hz, 1mm y 30 min

Disco: Tek-TiC



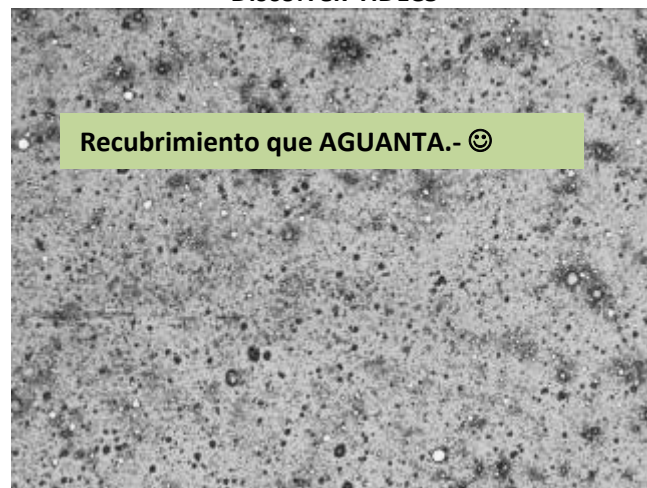
Cond. 2) 20N, 25Hz, 1mm y 30 min

ICMM-BCN-6



Cond. 2) 20N, 25Hz, 1mm y 30 min

Disco: Tek-TiDLC5



Cond. 2) 20N, 25Hz, 1mm y 30 min. *Se ha repetido y sale lo mismo.* Huella inapreciable

A continuación se muestran los resultados detallados de fricción media y desgaste por ensayo/capa. Bajo estas condiciones de ensayo lubricadas (20N, 25Hz, 1mm, 30min y 50°C) todas las capas ensayadas excepto la ICMSE-WC/C (un ensayo sí y otro similar no) aguantan sin fallo. De ahí que establezcamos estas condiciones como óptimas para evaluar la fricción y el desgaste de los diferentes recubrimientos con lubricación.

Tabla Resumen: Cond. 2) 20N, 25Hz, 1mm y 30 min

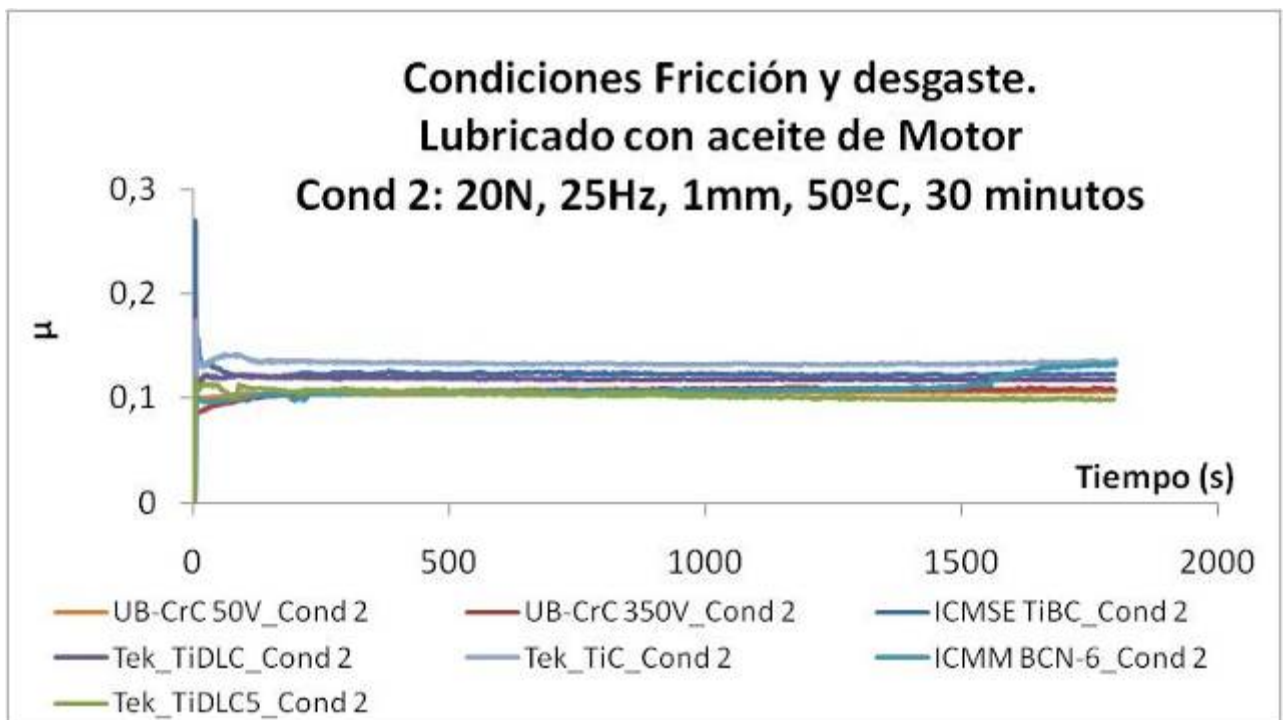
Condiciones	Disco	Ra ( $\mu\text{m}$ )	$\mu$ medio	Desgaste de la bola de la bola d ( $\mu\text{m}$ )	Huella del disco ( $\mu\text{m}$ )
20N, 25Hz, 1mm, 50°C y 30min	UB-CrC 50V	$\leq 0.1\mu\text{m}$	0.11	197,10	AGUANTA
	UB-CrC 350V		0.11	246,43	
	ICMSE-WC/C		0.15	213,26	AGUANTA
	ICMSE-TiBC		0.10	254,17	NO AGUANTA
	Tek-TiDLC		0.12	342,96	AGUANTA
			0.12	311,63	AGUANTA



Tek-TiC	0.13	463,31	AGUANTA
	0.13	-	
ICMM-BCN-6	0.11	239,96	AGUANTA
Tek-TiDLC5	0.10	281,31	AGUANTA
	0.11	248,62	

$\mu$ : Coeficiente de fricción a lo largo del tiempo

En el gráfico siguiente se representan **únicamente los recubrimientos que aguantan sin fallo** para evaluar su coeficiente de fricción a lo largo del tiempo. **No se observan diferencias significativas entre ellos.**



$\mu$ : Coeficiente de fricción a lo largo del tiempo

**Bajo estas condiciones de ensayo se concluye:**

- ✓ La capa ICMSE-WC/C no es repetitiva, nos encontramos con un ensayo que falla y otro no, similar a lo que ocurría en las condiciones 1.
- ✓ Respecto al desgaste de la bola se encuentra en primer lugar con huella menor la capa UB-CrC 50V. En segundo lugar se encuentran las capas ICMM-BCN-6, UB-CrC 350V y Tek-TiDLC5. Con una huella ligeramente mayor tenemos las capas ICMSE-TiBC y Tek-TiDLC y finalmente la capa Tek-TiC presenta el diámetro mayor de todos.  
En el desgaste influye considerablemente la dureza de los recubrimientos, de ahí que capas más duras como el Tek-TiC y ICMSE-TiBC tengan huellas mayores.
- ✓ No se observan diferencias importantes en la fricción entre las diferentes capas.

### Condiciones SIN LUBRICAR

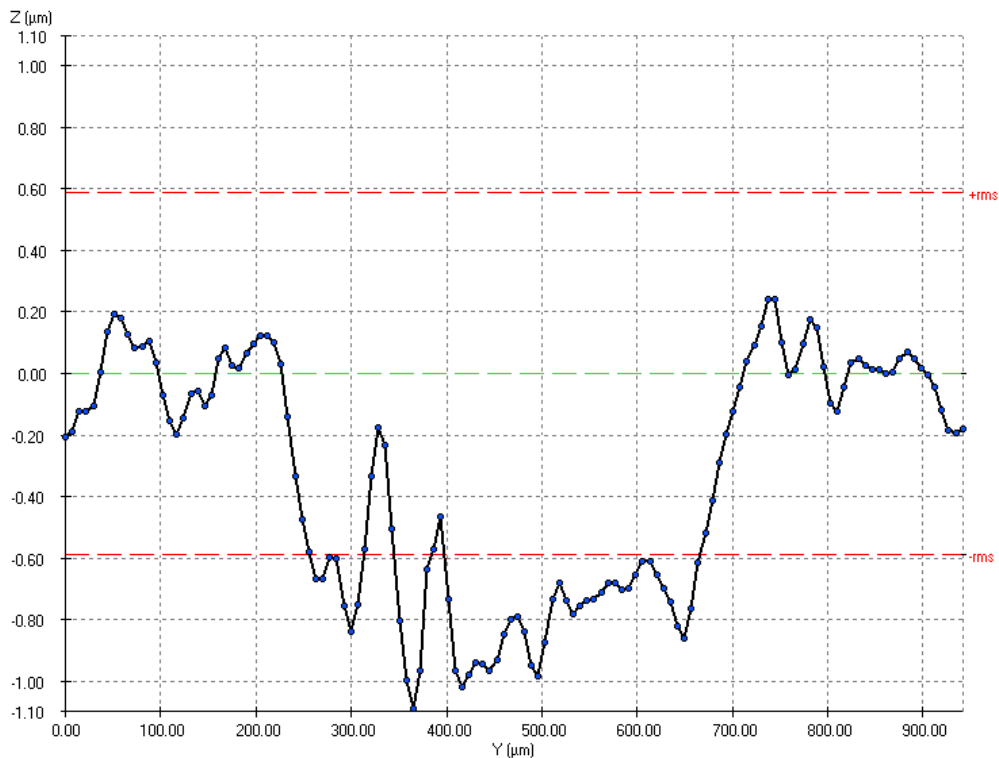
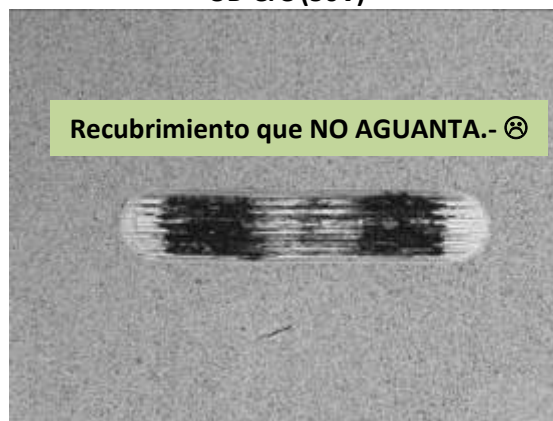
Se ensayan los mismos recubrimientos que bajo condiciones lubricadas. Del mismo modo se evalúa el coeficiente de fricción y desgastes de la bola y del disco.

- **5N, 10Hz, 2mm, 50°C y 20 minutos**

Las profundidades de las huellas de los discos bajo estas condiciones están casi todas en torno a **1µm de profundidad máxima**. Excepto en el caso de la capa ICMM-BCN-6 que alcanza hasta 1.4µm.

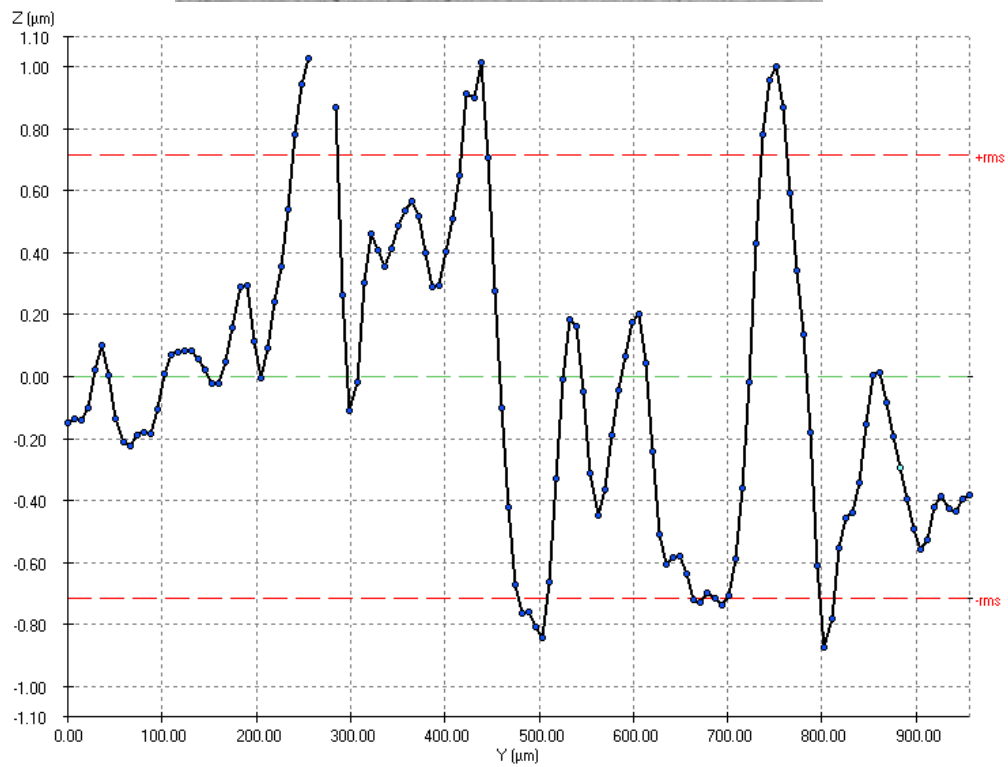
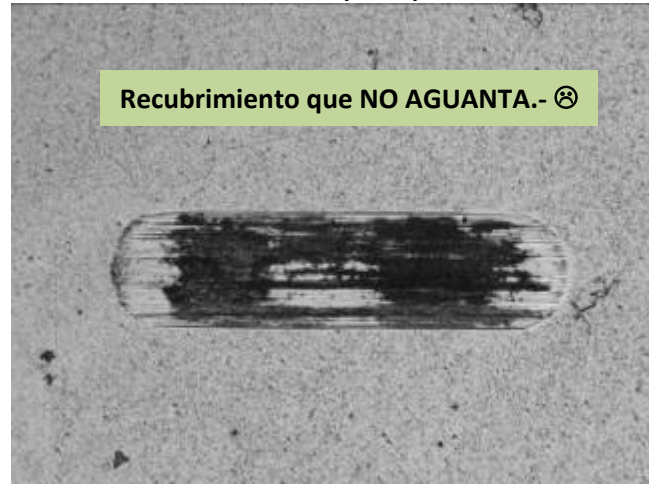
Como el espesor de la mayoría de las capas es aproximadamente 1.5µm, consideramos que NO HEMOS LLEGADO AL SUSTRATO con la excepción de los recubrimientos **UB-CrC50V** y **UB-CrC350V**, debido a que son los más finos con espesores de capa 0.5-0.75µm.

UB-CrC (50V)



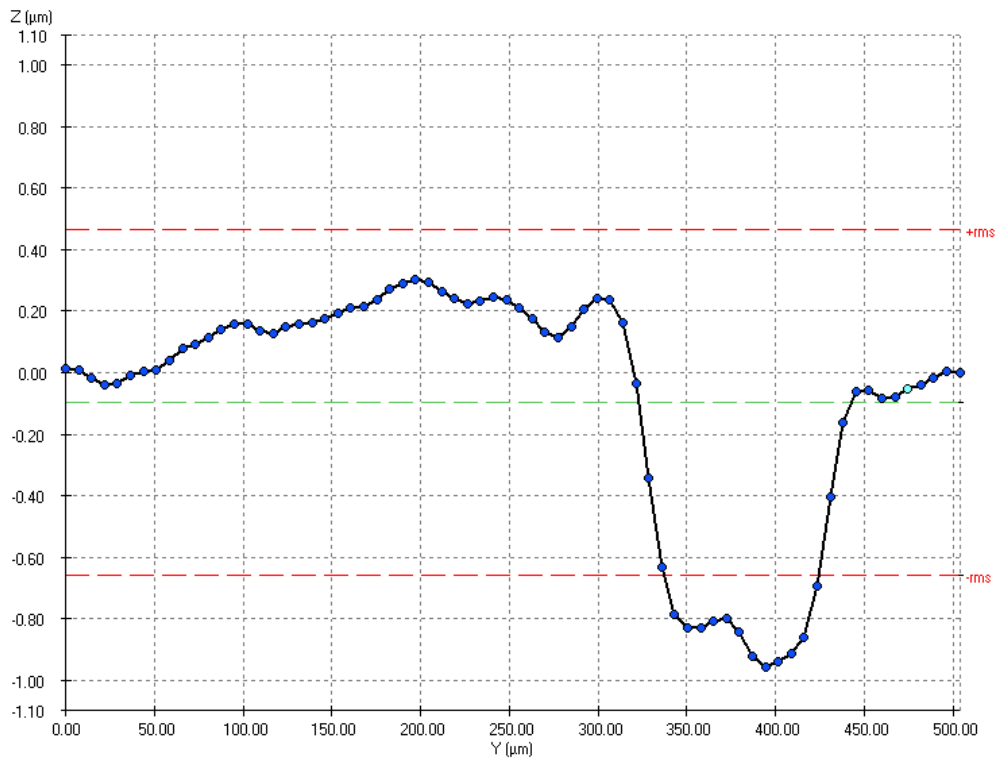
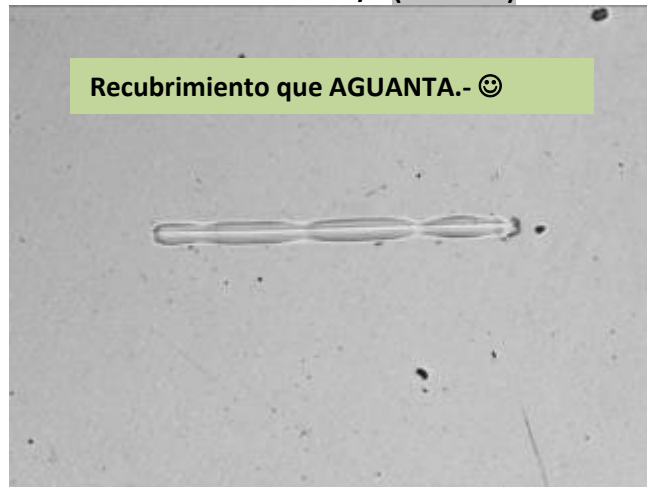
Perfil de la huella de desgaste del disco. Supera el espesor de capa 0.75µm

**Cond. 1) 5N, 10Hz, 2mm y 20 min**  
**UB-CrC (350V)**



**Perfil de la huella de desgaste del disco. Supera el espesor de capa 0.50μm**  
**Cond. 1) 5N, 10Hz, 2mm y 20 min**

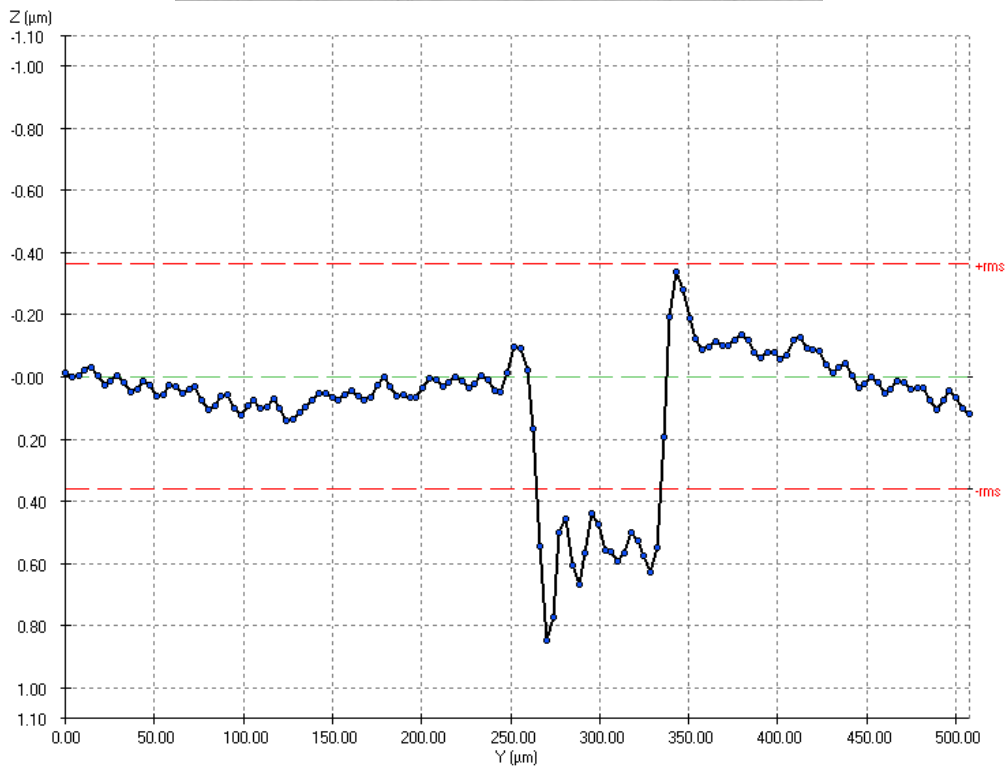
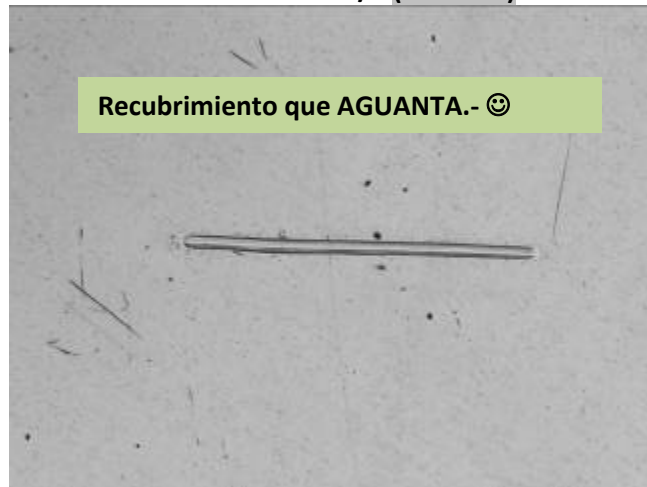
Disco: ICMSE-WC/C (Test N°1)



**Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 1.5μm  
Cond. 1) 5N, 10Hz, 2mm y 20 min**

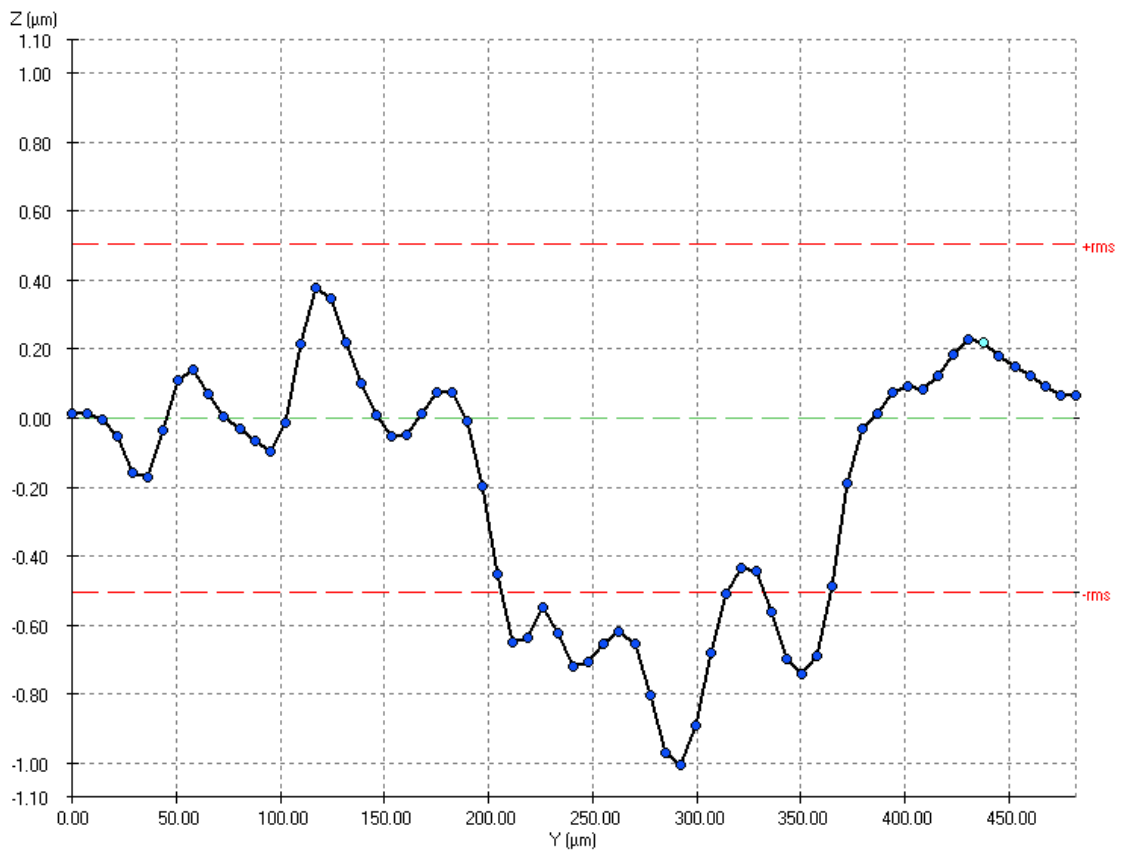
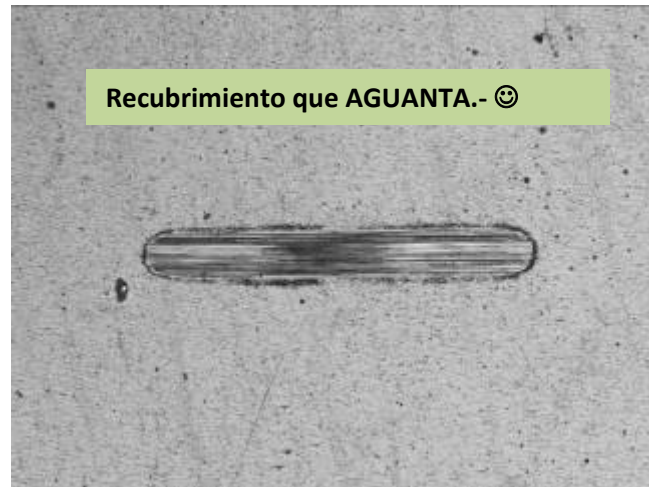
En el test N°1 la capa ICMSE-WC/C aguanta, pero como hemos tenido problemas de repetitividad en los ensayos lubricados se ha realizado otro ensayo similar que también ha aguantado sin problema.

Disco: ICMSE-WC/C (Test N°2)



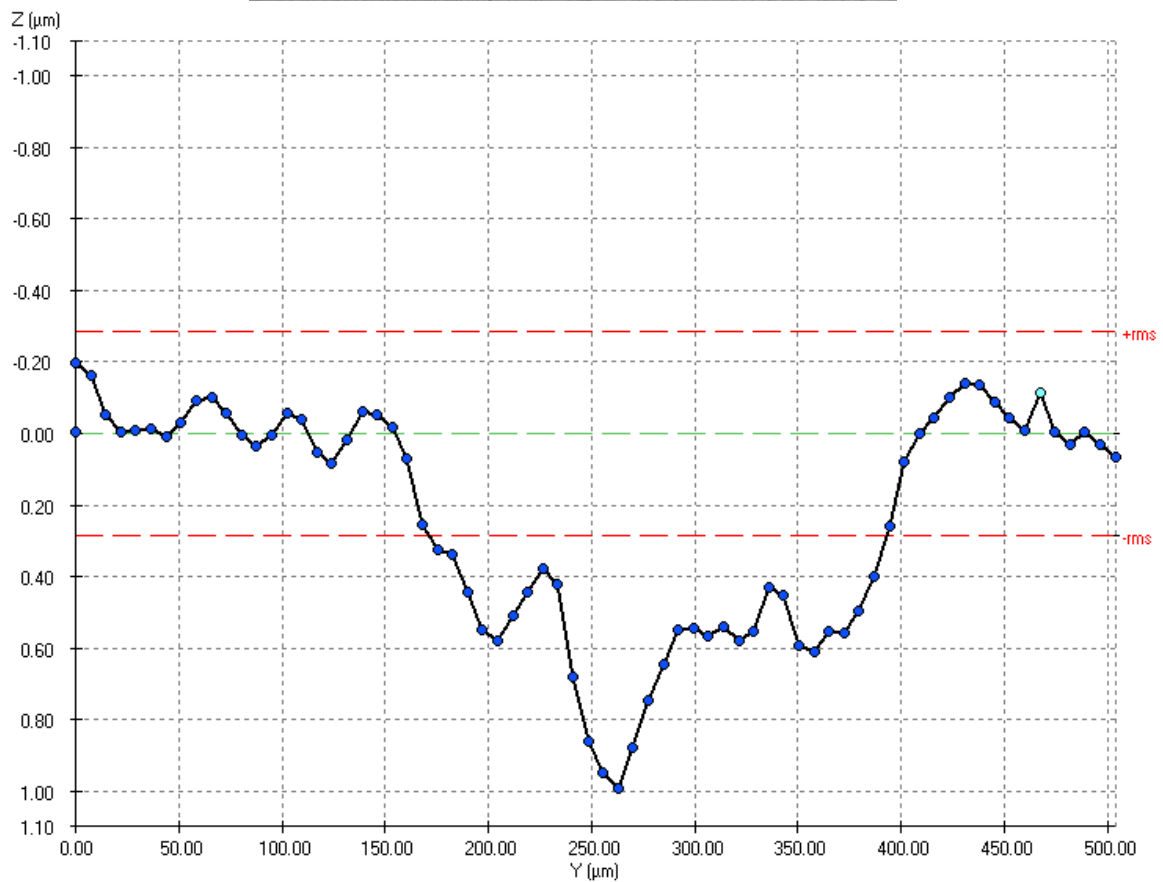
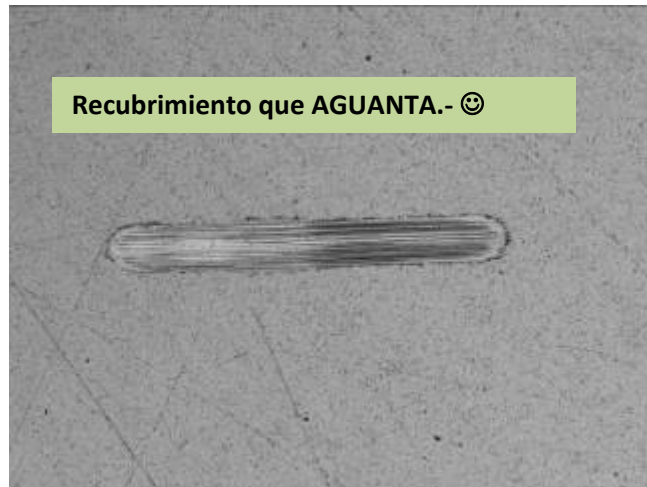
Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 1.5µm  
Cond. 1) 5N, 10Hz, 2mm y 20 min

Disco: ICMSE-TIBC



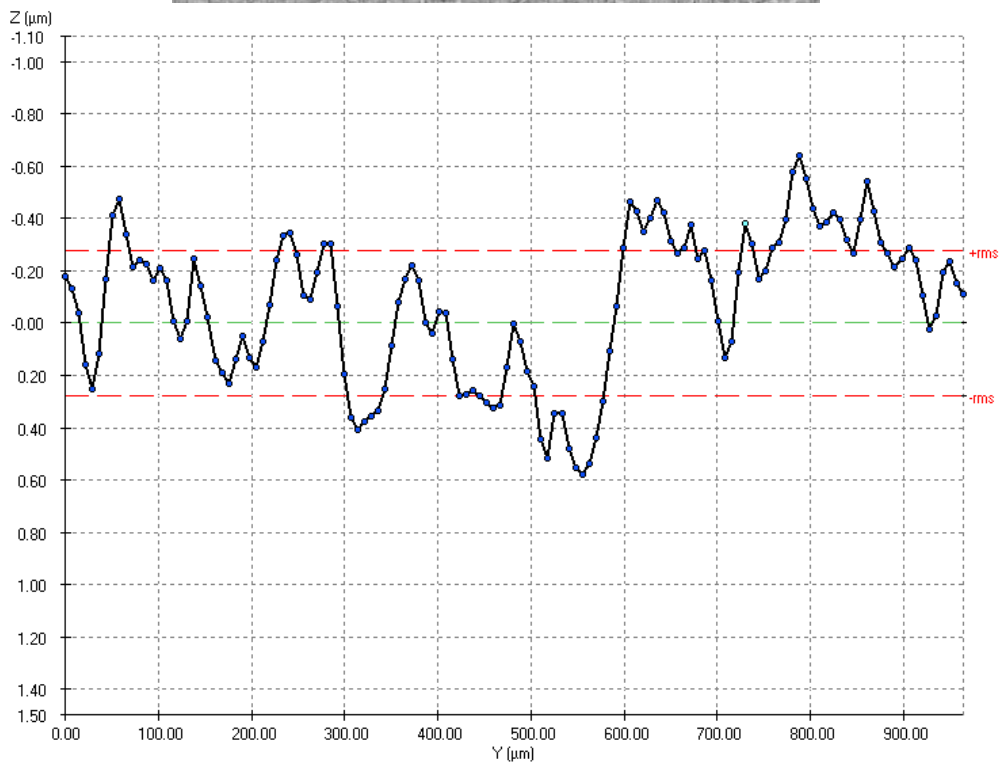
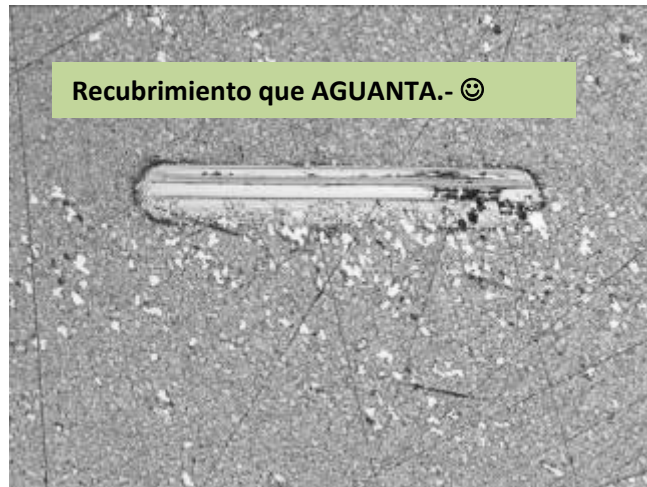
Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 1.5μm  
**Cond. 1) 5N, 10Hz, 2mm y 20 min**

Tek-TiDLC



Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 1.5μm  
**Cond. 1) 5N, 10Hz, 2mm y 20 min**

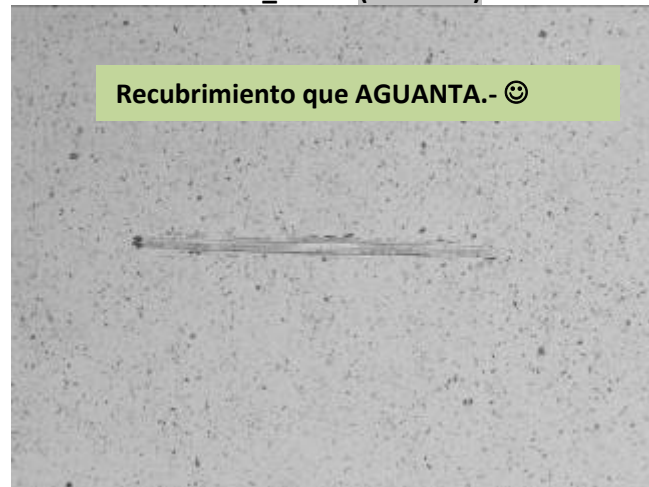
Tek-TiC



**Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 1.5μm  
Cond. 1) 5N, 10Hz, 2mm y 20 min**

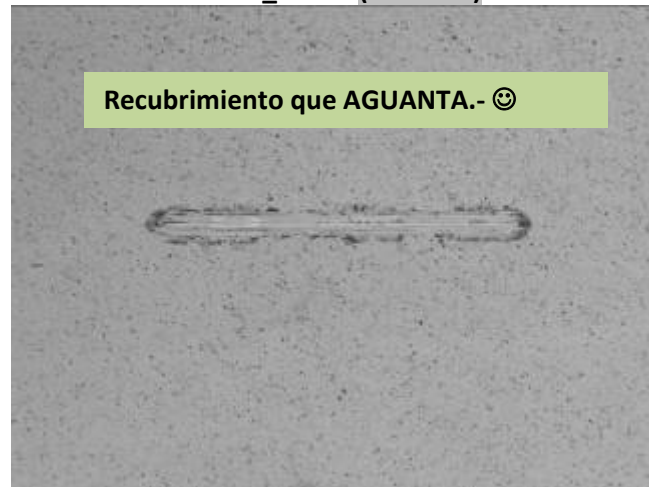


ICMM\_BNC-6 (Test N°1)

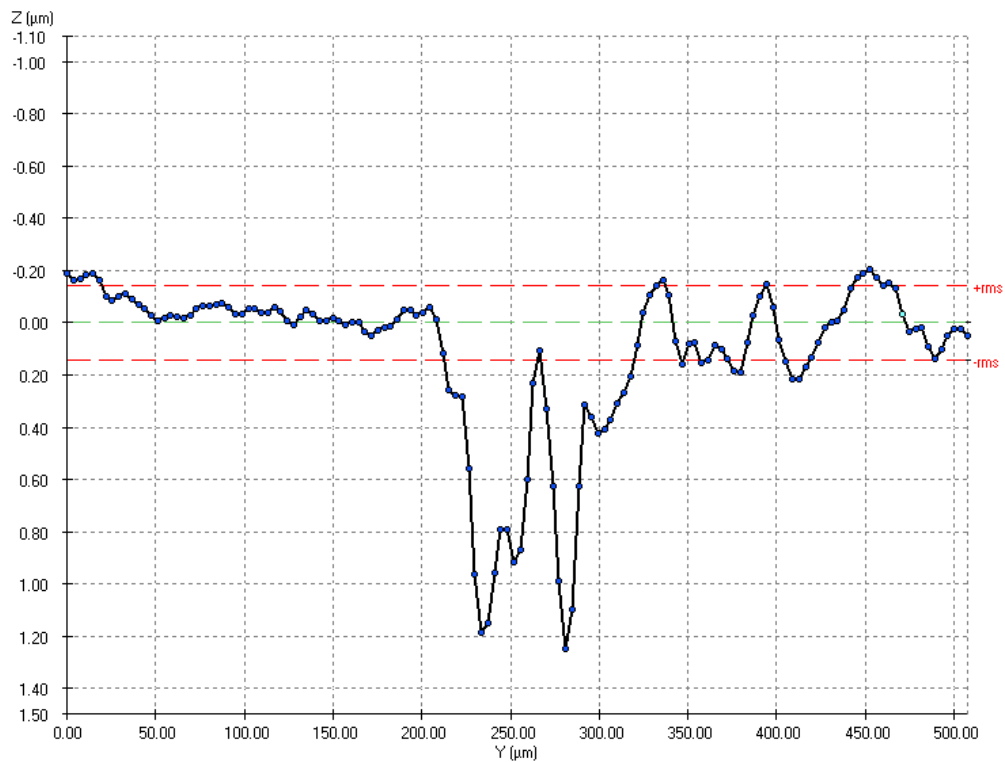


**Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 1.5μm  
Cond. 1) 5N, 10Hz, 2mm y 20 min**

ICMM\_BNC-6 (Test N°2)



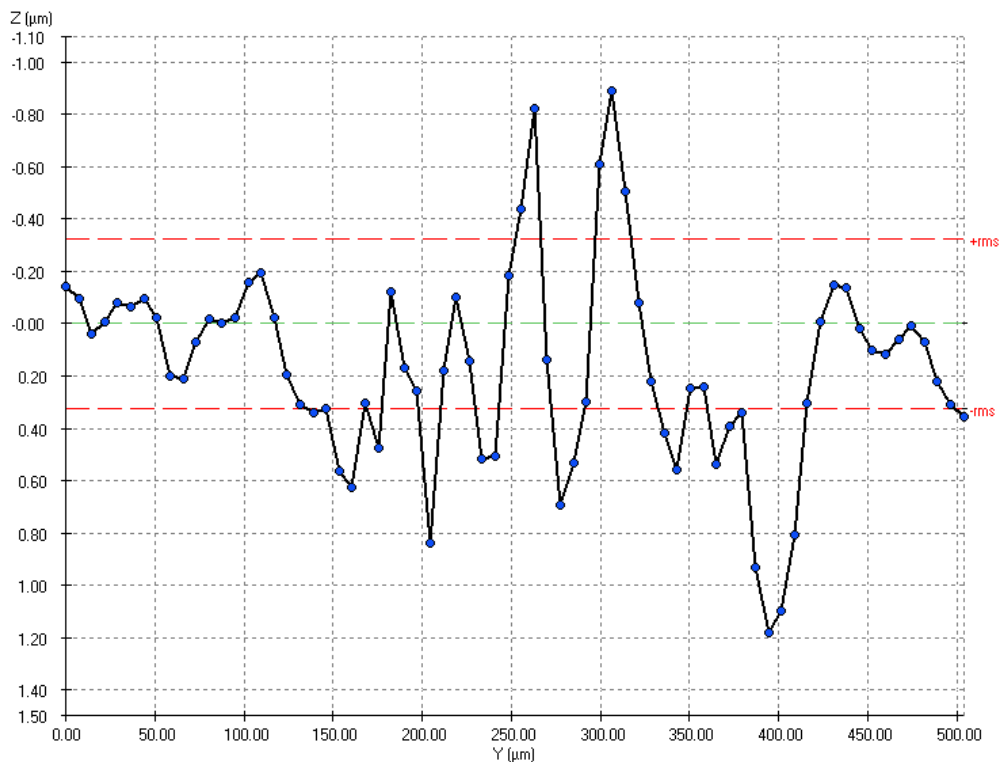
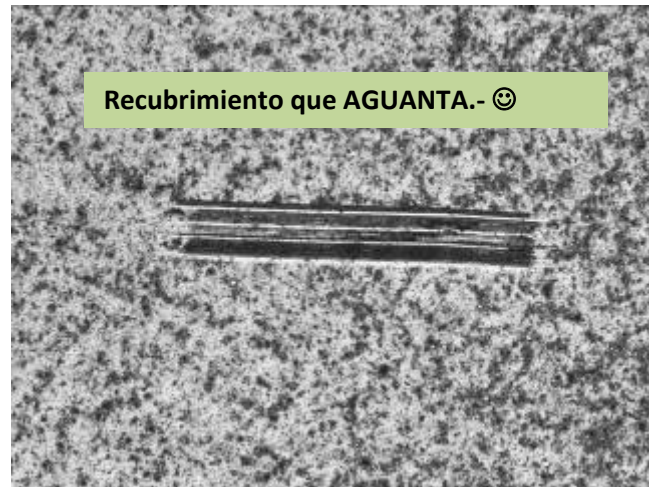
Cond. 1) 5N, 10Hz, 2mm y 20 min



Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 1.5μm

Cond. 1) 5N, 10Hz, 2mm y 20 min

### Tek-TiDLC5



**Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 2μm  
Cond. 1) 5N, 10Hz, 2mm y 20 min**

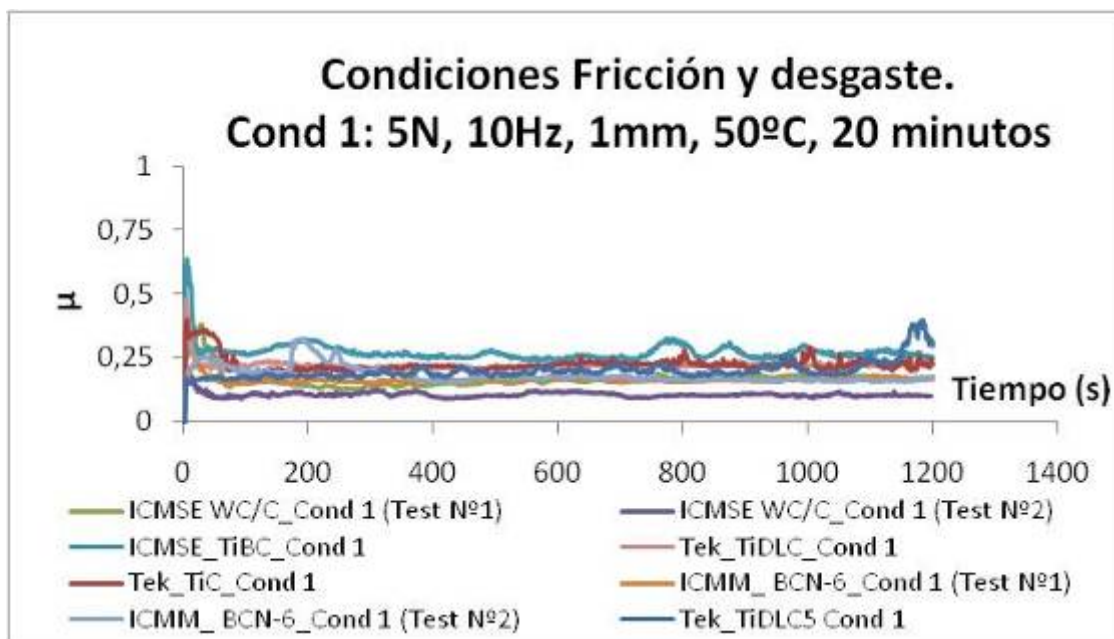
A continuación se muestran los resultados detallados de fricción media y desgaste por ensayo/capa. Bajo estas condiciones de ensayo en seco (5N, 10Hz, 2mm, 20min y 50°C) todas las capas ensayadas excepto las UB-CrC aguantan. **Esto es debido a que nos encontramos en la mayoría de casos con desgaste máximos de 1μm de profundidad y estas capas en cuestión tan sólo tienen 0.5-0.75μm de espesor.**

Tabla Resumen: Cond. 1) 5N, 10Hz, 2mm y 20 min

Condi ciones	Disco	Ra ( $\mu\text{m}$ )	$\mu$ medio	Desgaste de la bola de la bola d ( $\mu\text{m}$ )	Huella del disco ( $\mu\text{m}$ )
5N, 10Hz, 2mm, 50°C y 20min	UB-CrC 50V	$\leq 0.1\mu\text{m}$	0.49	517.55	NO AGUANTA
	UB-CrC 350V		0.63	714.96	
	ICMSE-WC/C		0.17	163.59	AGUANTA
	ICMSE-TiBC		0.11	131.12	AGUANTA
	Tek-TiDLC		0.27	289,10	AGUANTA
	Tek-TiC		0.22	259,74	AGUANTA
	ICMM-BCN-6		0.22	376,78	AGUANTA
			0.16	114.73	AGUANTA
	Tek- TiDLC5		0.18	-	AGUANTA
	0.20	454,51	AGUANTA		

$\mu$ : Coeficiente de fricción a lo largo del tiempo

En el gráfico siguiente se representan únicamente los recubrimientos que aguantan sin fallo:



$\mu$ : Coeficiente de fricción a lo largo del tiempo

Bajo estas condiciones de ensayo se observa:

- ✓ Las capas UB-CrC no aguantan las condiciones de ensayo.
- ✓ El resto de las capas aguantan sin problema destacando el recubrimiento ICMM-BCN-6 con un coeficiente de fricción más bajo y menor desgaste en la bola. En segundo lugar con una fricción menos repetitiva y bajo desgaste se encuentra la capa ICMSE-WC/C.
- ✓ A continuación aparece la capa Ti-DLC con una fricción más alta pero un desgaste también muy óptimo, 260 $\mu\text{m}$  de diámetro. La capa ICMSE-TiBC también aguantan

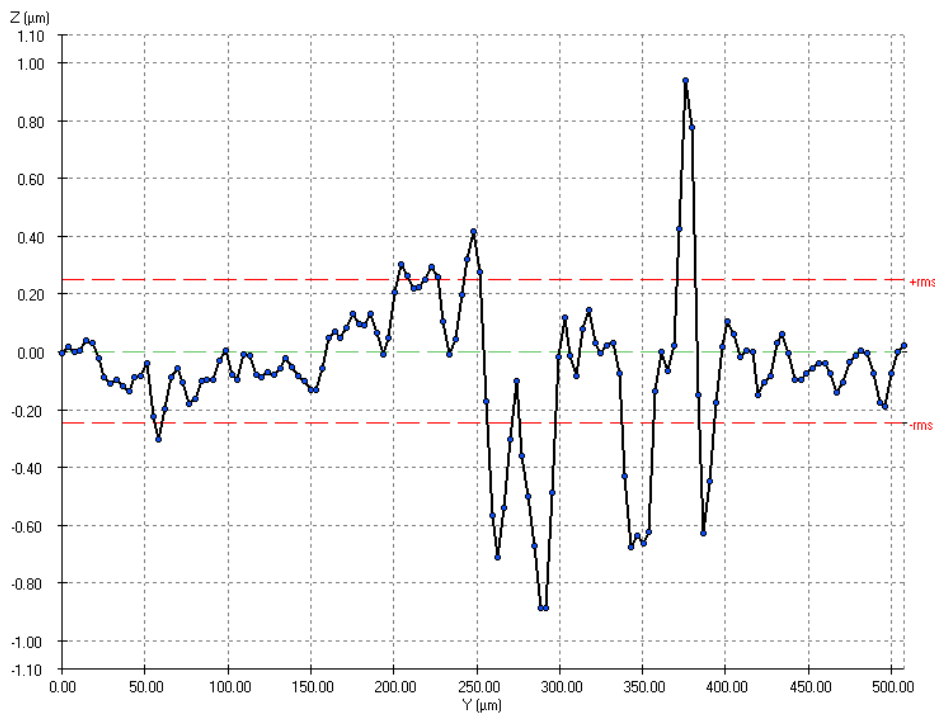
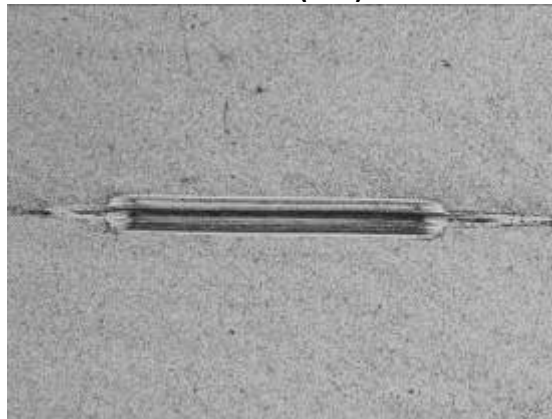
sin fallo, sin embargo su coeficiente de fricción medio es superior a las 3 capas anteriores, 0.27 frente al 0.17 que ofrece la capa ICMC-BCN-6. El desgaste de la bola también es mayor 289 $\mu\text{m}$  frente a las 114 de la capa BCN-6.

- ✓ Finalmente tenemos las capas TiC y TiDLC5 que ofrecen fricciones del orden de 0.20-0.22 y desgastes de bola de 377 en el caso del TiC y 454 $\mu\text{m}$  con el TiDLC5.

○ **5N, 2Hz, 50°C, 2mm y 15 minutos.- Cond 2**

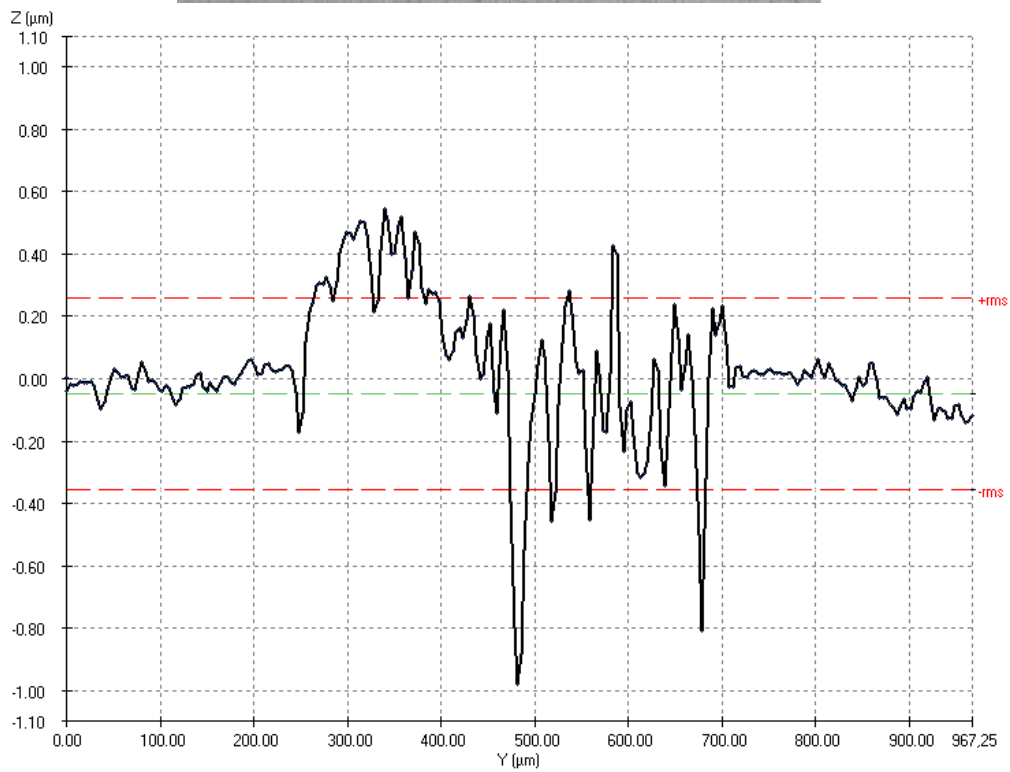
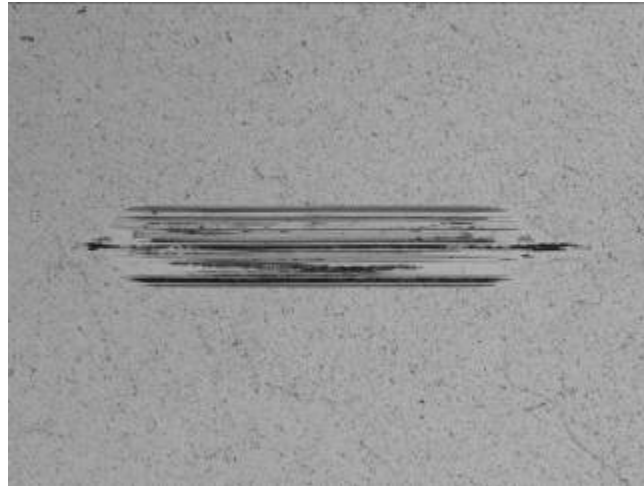
A pesar de suavizar las condiciones de ensayo en seco nos seguimos encontrando con huellas en los discos de profundidad máxima en torno a 1 $\mu\text{m}$  en los casos de las capas UB-CrC50V y UB-CrC 350V, estas siguen sin aguantar. Respecto a las capas ICMC-BCN-6 y ICMSE-WC/C tenemos bajo estas condiciones y tal como esperábamos huellas de menor profundidad.

UB-CrC (50V)



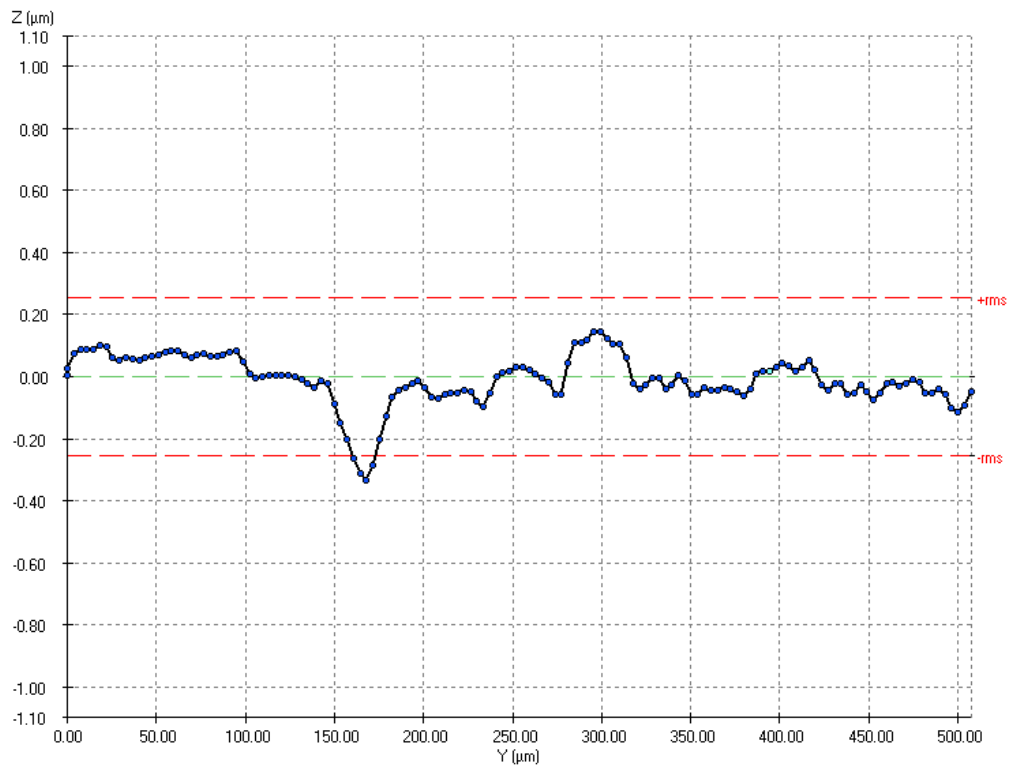
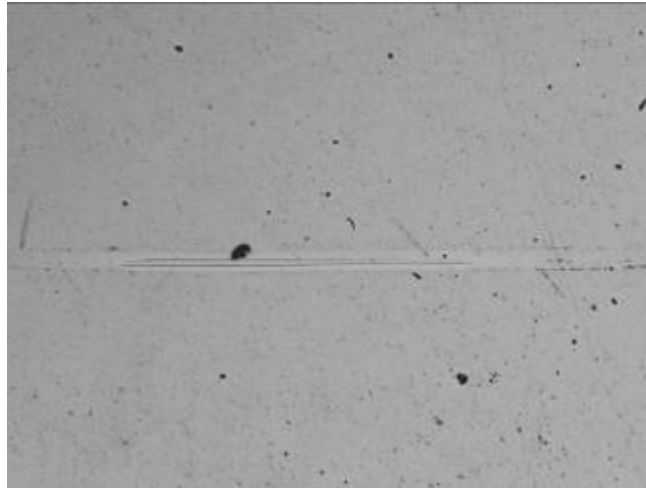
**Perfil de la huella de desgaste del disco. Supera el espesor de capa 0.75 $\mu\text{m}$   
Cond. 2) 5N, 2Hz, 2mm y 15 min**

UB-CrC (350V)



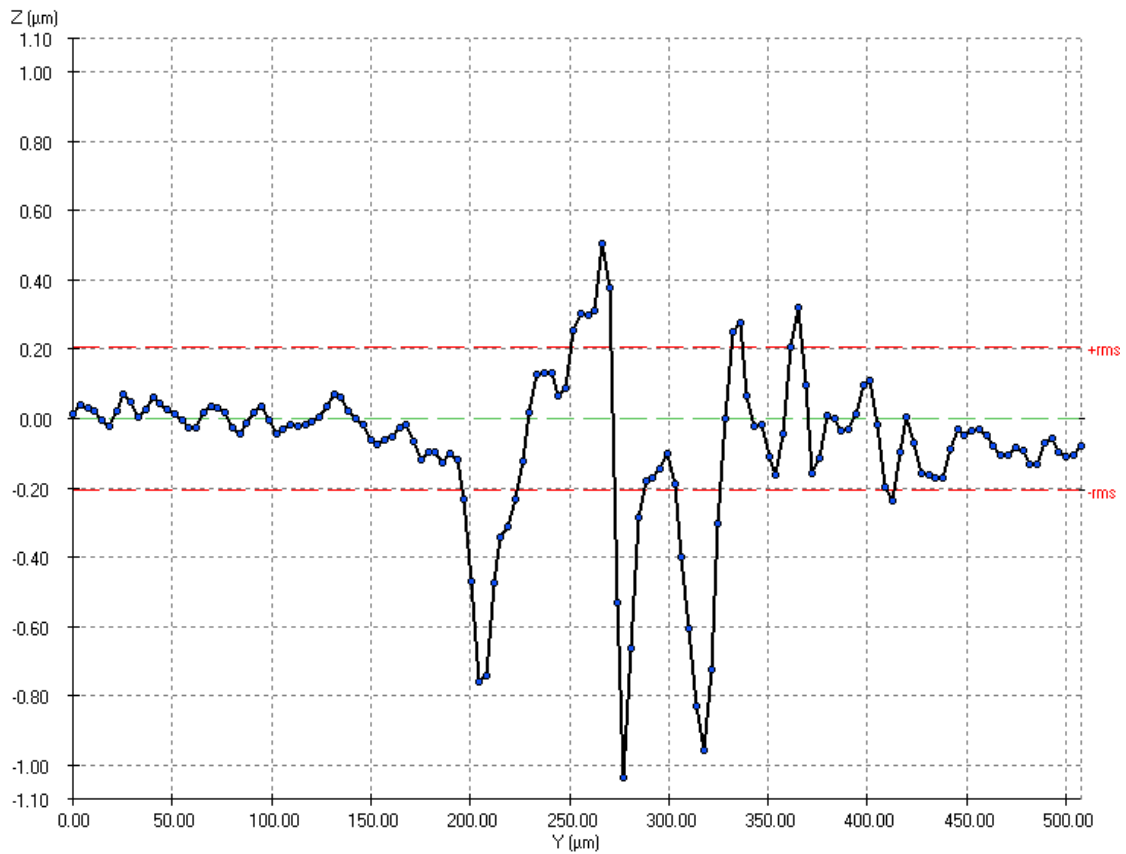
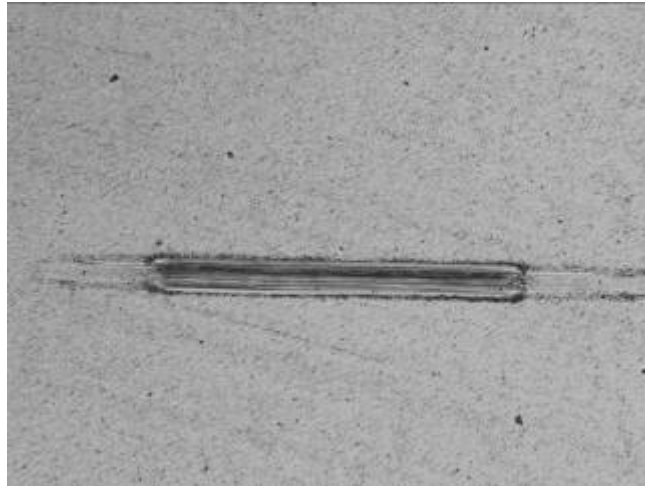
Perfil de la huella de desgaste del disco. Supera el espesor de capa  $0.50\mu\text{m}$   
Cond. 2) 5N, 2Hz, 2mm y 15 min

Disco: ICMSE-WC/C



**Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 1.5μm  
Cond. 2) 5N, 2Hz, 2mm y 15 min**

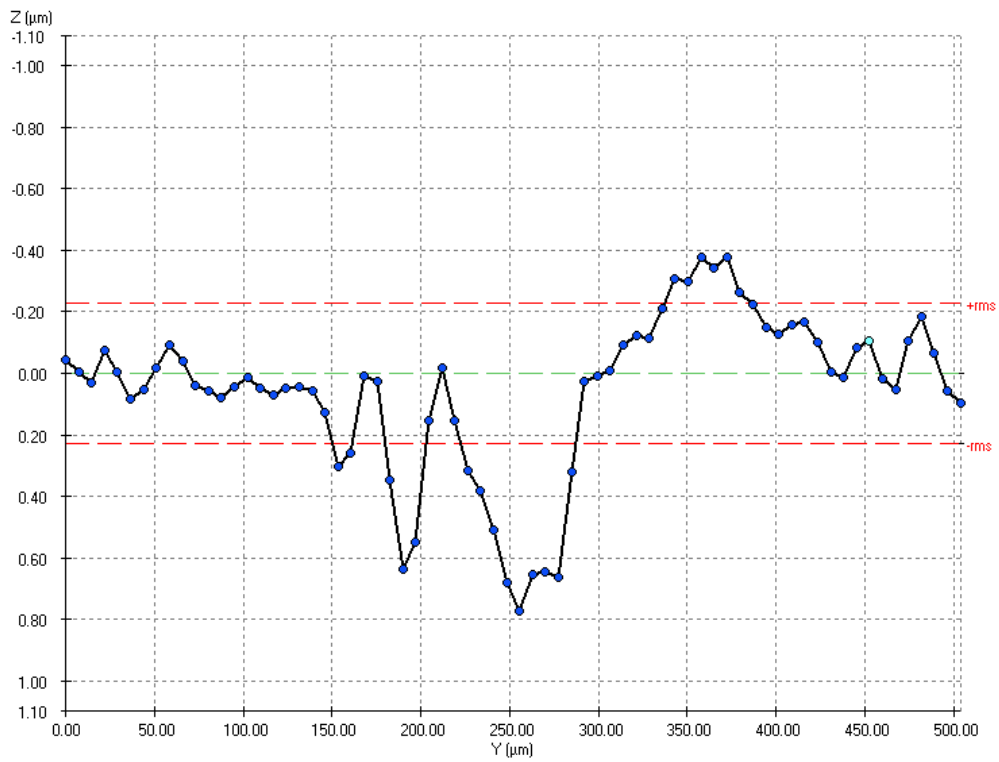
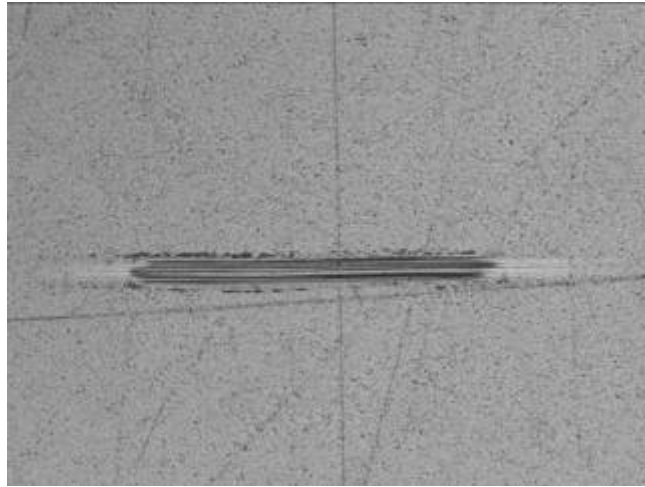
Disco: ICMSE-TiBC



**Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 1.5μm  
Cond. 2) 5N, 2Hz, 2mm y 15 min**

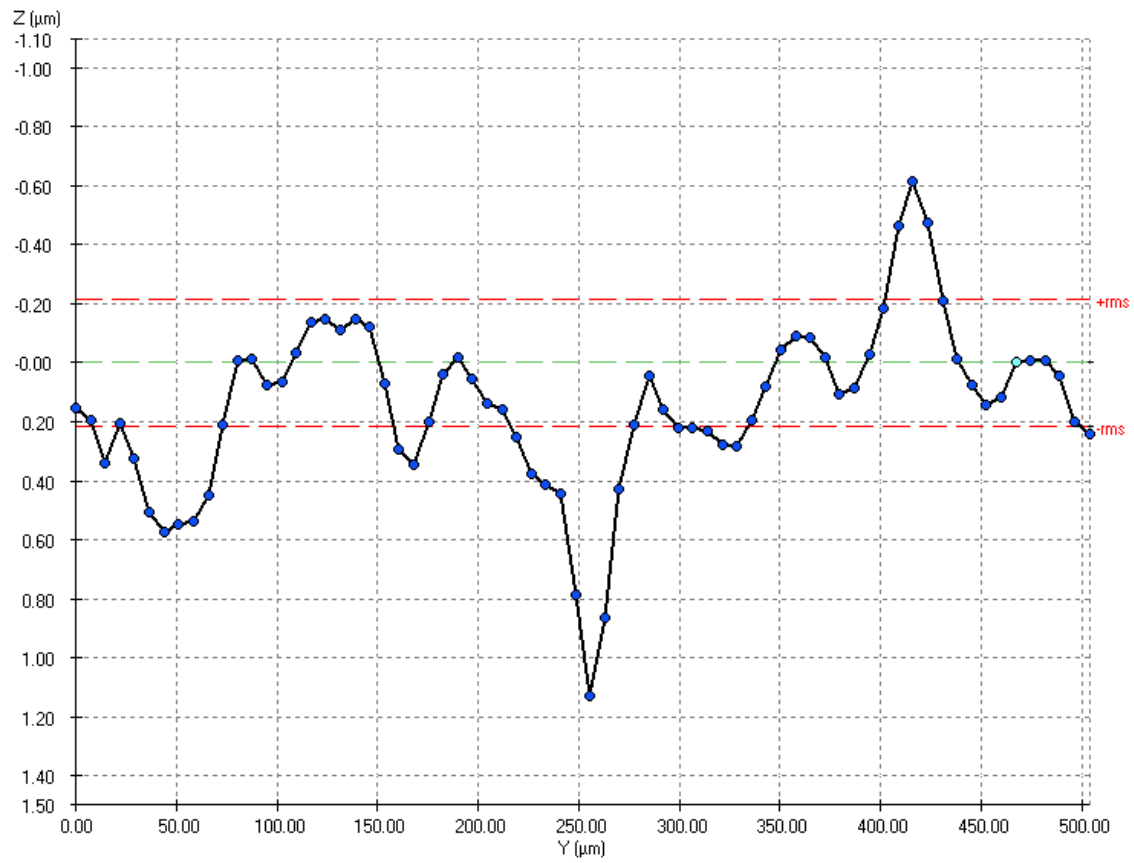


Tek-TiDLC



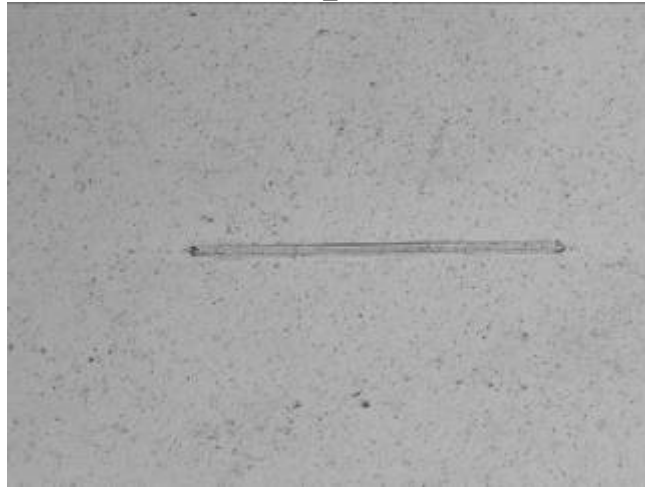
**Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 1.5μm  
Cond. 2) 5N, 2Hz, 2mm y 15 min**

Tek-TiC

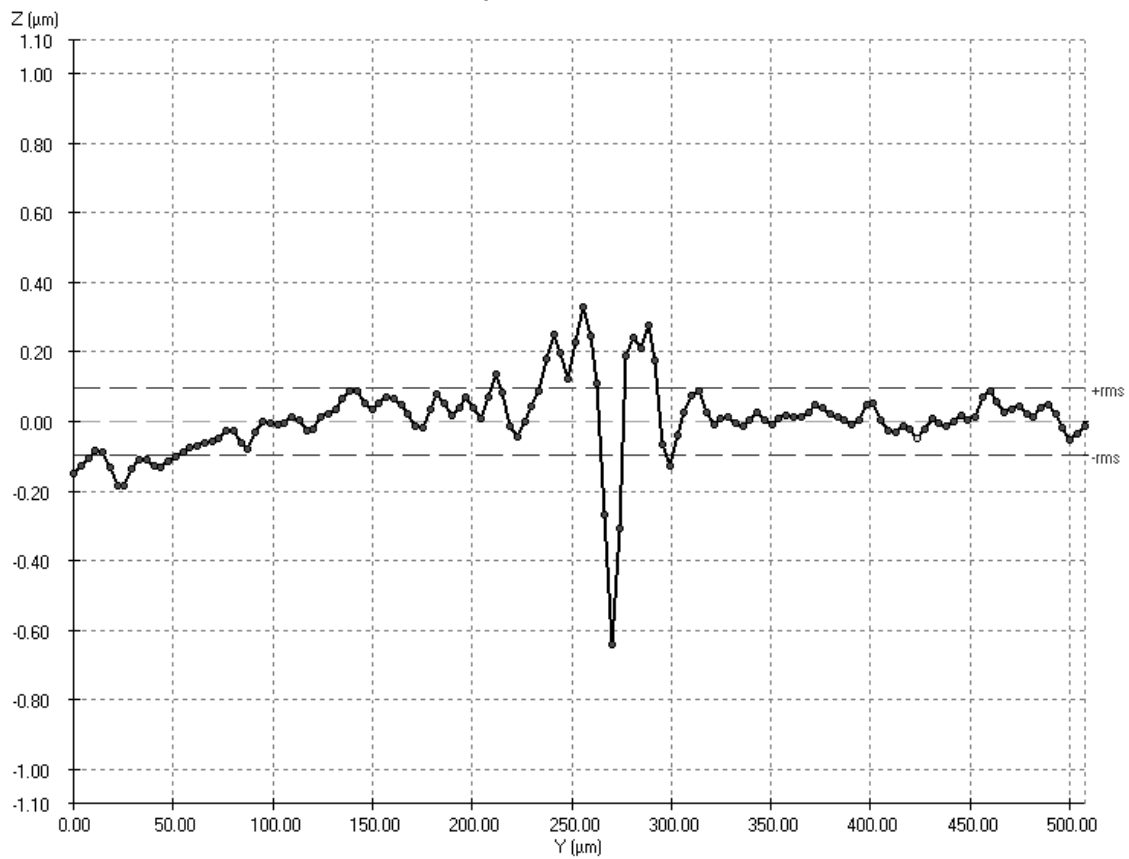


**Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 1.5μm  
Cond. 2) 5N, 2Hz, 2mm y 15 min**

ICMM\_BNC-6

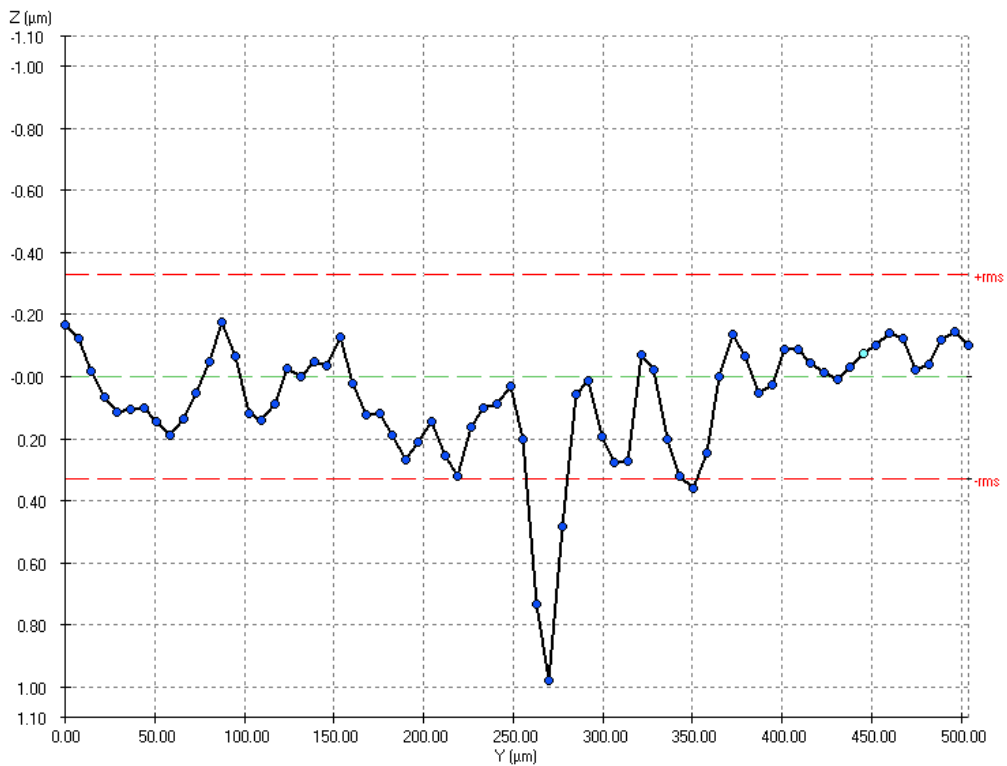
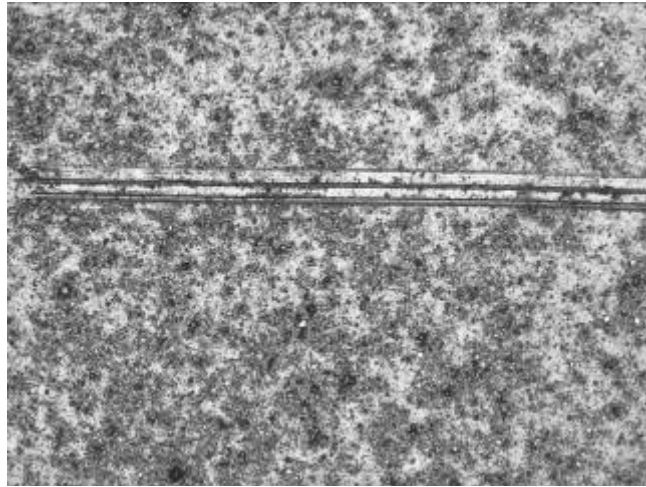


Cond. 2) 5N, 2Hz, 2mm y 15 min



Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 1.5μm

### Tek-TiDLC5



**Perfil de la huella de desgaste del disco. No supera el espesor de la capa 2μm  
Cond. 2) 5N, 2Hz, 2mm y 15 min**

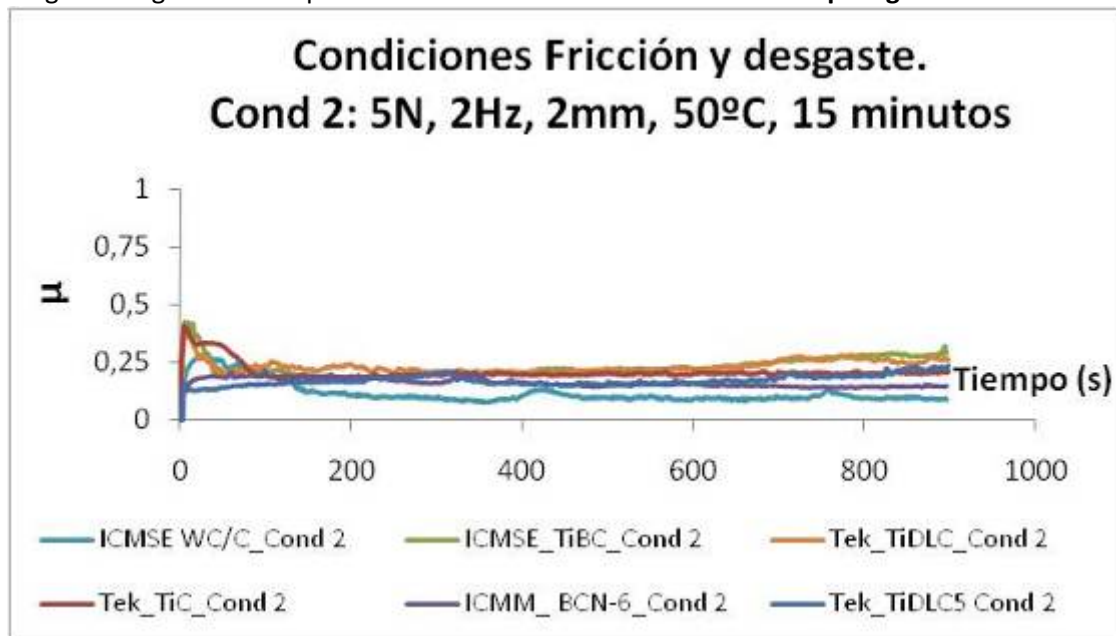
A continuación se muestran los resultados detallados de fricción media y desgaste por ensayo/capa. Bajo estas condiciones de ensayo en seco (5N, 2Hz, 2mm, 15min y 50°C) todas las capas ensayadas excepto las UB-CrC aguantan. **Esto es debido a que nos encontramos en la mayoría de casos con desgaste máximos de 1μm de profundidad y estas capas en cuestión tan sólo tienen 0.5-0.75μm de espesor.**

Tabla Resumen: **Cond. 2) 5N, 2Hz, 2mm y 15 min**

Condiciones	Disco	Ra ( $\mu\text{m}$ )	$\mu$ medio	Desgaste de la bola de la bola d ( $\mu\text{m}$ )	Huella del disco ( $\mu\text{m}$ )
5N, 2Hz, 2mm, 50°C y 15min	UB-CrC 50V	$\leq 0.1\mu\text{m}$	0.40	282.06	NO AGUANTA
	UB-CrC 350V		0.40	503.77	
	ICMSE-WC/C		0.12	151	AGUANTA
	ICMSE-TiBC		0.23	262,61	AGUANTA
	Tek-TiDLC		0.23	250,15	AGUANTA
	Tek-TiC		0.21	307,32	AGUANTA
	ICMM-BCN-6		0.16	143	AGUANTA
	Tek-TiDLC5		0.17	313,87	AGUANTA

$\mu$ : Coeficiente de fricción a lo largo del tiempo

En el gráfico siguiente se representan únicamente los recubrimientos que aguantan sin fallo:



$\mu$ : Coeficiente de fricción a lo largo del tiempo

Bajo estas condiciones de ensayo se observa:

- ✓ Las capas UB-CrC no aguantan las condiciones de ensayo.
- ✓ El resto de las capas aguantan sin problema destacando los recubrimientos ICMM-BCN-6 y ICMSE WC/C con un coeficiente de fricción más bajo y menor desgaste en la bola.
- ✓ Las capas ICMSE-TiBC y TiDLC también aguantan sin fallo, sin embargo su coeficiente de fricción medio es superior a las 2 capas anteriores, 0.23 frente al 0.12 que ofrece la capa ICMM-BCN-6. El desgaste de la bola también es mayor 263- 250 $\mu\text{m}$  frente a las 143 de la capa BCN-6 y 151 de la WC/C.
- ✓ Finalmente se encuentran las capas TiC y TiDLC5 con huellas de desgaste ligeramente mayores. Ahora bien, el recubrimiento TiDLC5 ofrece un comportamiento a fricción similar al ICMM BCN-6.

## Publicaciones y participaciones en eventos científicos

La siguiente lista incluye los artículos publicados, conferencias y cursos asistidos durante mi periodo como estudiante doctoral (2009-2013):

Artículos:

1. Structural characterization of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  coatings deposited by magnetic filtered cathodic arc  
**L. Yate**, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve and A. Lousa  
Manuscrito en preparación
2. Effect of the magnetic configuration and bias voltage on the structure of nc-Cr/a-CrC nanocomposite coatings  
**L. Yate**, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve and A. Lousa  
Manuscrito en evaluación
3. Effect of the bias voltage on the structure of nc-CrC/a-C:H coatings with high carbon content  
**L. Yate**, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve and A. Lousa  
**Surface and Coatings Technology** 206 (2012) 2877.
4. Diseño y caracterización de un filtro lineal para la reducción de macropartículas en capas finas depositadas por arco catódico  
**L. Yate**, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve and A. Lousa  
**Proceedings - XI Congreso Nacional de Materiales** (2010) 2877.
5. Evolución de la estructura y stress en recubrimientos duros de TiAlN sometidos a tratamientos térmicos  
L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, I. Azcona, **L. Yate**, and A. Lousa  
**Proceedings - XI Congreso Nacional de Materiales** (2010) 2877.

6. Tribological mechanisms in dry sliding contact on ceramic coatings  
J. Esteve, D. Cano, **L. Yate**, L. Martínez-de-Olcoz, A. Lousa  
**Proceedings – International Brazilian Conference on Tribology** (2010) 672.
7. Control of the bias voltage in d.c. PVD processes on insulator substrates  
**L. Yate**, L. Martínez de Olcoz, J. Esteve, A. Lousa  
**Vacuum** 83 (2009) 1287.
8. Composition and mechanical properties of AlC, AlN and AlCN thin films obtained by r.f. magnetron sputtering  
**L. Yate**, J.C. Caicedo, A. Hurtado Macias, F.J. Espinoza-Beltrán, G. Zambrano, J. Muñoz-Saldaña, P. Prieto  
**Surface and Coatings Technology** 203 (2009) 1904

Participación en conferencias:

1. **E-MRS 2011 Fall Meeting**, Warsaw, Poland, 2011  
Microstructure, stress and mechanical properties of chromium carbide films obtained by filtered cathodic arc  
**L. Yate**, L. Martínez de Olcoz, J. Esteve, A. Lousa
2. **37<sup>th</sup> International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films**, San Diego, USA, 2010  
Shielded cathodic arc deposition of nanocomposite a-C:Cr coatings  
**L. Yate**, L. Martínez de Olcoz, J. Esteve, A. Lousa
3. **European Vacuum Conference, EVC-11, 8th Iberian Vacuum Meeting, IVM-8, 6th European Topical Conference on Hard Coatings**, Salamanca, Spain, 2010  
Effect of the bias voltage on the structure of nc-CrC/a-C:H coatings deposited by magnetic shielded cathodic arc at high pressures  
**L. Yate**, L. Martínez de Olcoz, J. Esteve, A. Lousa

4. **Trends in Nanotechnology**, Barcelona, Spain, 2009  
Nanocomposite a-C:Cr coatings deposited by shielded cathodic vacuum arc  
**L. Yate**, L. Martínez de Olcoz, J. Esteve, A. Lousa
  
5. **7th Iberian Vacuum Meeting & 5th European Topical Conference on Hard Coatings**, Caparica, Portugal, 2008  
Effect of the oxygen contamination on the structural and mechanical properties of AlC, AlN, and AlCN thin films obtained by R.F. magnetron sputtering  
**L. Yate**, J.C. Caicedo, A. Hurtado Macias, F.J. Espinoza-Beltrán, G. Zambrano, J. Muñoz-Saldaña, P. Prieto, A. Lousa

Participación en cursos:

1. **Surfaces and coatings characterization.**  
Chemical Institute of Sarria – Ramon Llul University, Barcelona, Spain. 2009.
  
2. **Surface analysis, XPS, 2013.**  
Taught by Prof. John T. Grant, Dayton, OH, USA. 2013.



