



Caracterización física y funcional de recubrimientos en capa fina depositados por PVD para aplicaciones avanzadas

Leyre Martínez de Olcoz Sainz

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) i a través del Dipòsit Digital de la UB (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) y a través del Repositorio Digital de la UB (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) service and by the UB Digital Repository (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.



B Universitat de Barcelona

DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA

Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona

Caracterización física y funcional de recubrimientos en capa fina depositados por PVD para aplicaciones avanzadas

Leyre Martínez de Olcoz Sainz

Memoria presentada para optar al grado de doctor con mención
internacional

Barcelona, Septiembre de 2014



Universitat de Barcelona

DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA

Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona

Caracterización física y funcional de recubrimientos en capa fina depositados por PVD para aplicaciones avanzadas

Leyre Martínez de Olcoz Sainz

Directores: Joan Esteve i Pujol; Arturo Lousa Rodríguez

Tutor: Joan Esteve i Pujol

Programa de doctorado: Física

Memoria presentada para optar al grado de doctor con mención
internacional

Barcelona, Septiembre de 2014

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. Joan Esteve Pujol y el Dr. Arturo Lousa Rodríguez, gracias a la financiación económica de la Generalitat de Catalunya, que me concedió una beca predoctoral *FI-DGR2010*.

Esta tesis también se ha financiado gracias al Ministerio de Ciencia e Innovación y el Centro para el Desarrollo Tecnológico e Industria a través de los proyectos *CENIT ARTDeco* (CENIT-2007-2014) y *FUNCOAT* (PCOI CSD2008-0002)

A mis padres, porque ellos me han enseñado la verdadera definición de dureza y resistencia.

”Si no te sale ardiendo de dentro,
a pesar de todo,
no lo hagas.
A no ser que salga espontáneamente de tu corazón
y de tu mente y de tu boca
y de tus tripas,
no lo hagas.
Si tienes que sentarte durante horas
con la mirada fija en la pantalla del ordenador
ó clavado en tu máquina de escribir
buscando las palabras,
no lo hagas.
Si lo haces por dinero o fama,
no lo hagas.
Si lo haces porque quieres mujeres en tu cama,
no lo hagas.
Si tienes que sentarte
y reescribirlo una y otra vez,
no lo hagas.
Si te cansa sólo pensar en hacerlo,
no lo hagas.
Si estás intentando escribir
como cualquier otro, olvídale.
Si tienes que esperar a que salga rugiendo de ti,
espera pacientemente.
Si nunca sale rugiendo de ti, haz otra cosa.
Si primero tienes que leerlo a tu esposa
ó a tu novia ó a tu novio
ó a tus padres ó a cualquiera,
no estás preparado.

No seas como tantos escritores,
no seas como tantos miles de
personas que se llaman a sí mismos escritores,
no seas soso y aburrido y pretencioso,
no te consumas en tu amor propio.
Las bibliotecas del mundo
bostezan hasta dormirse
con esa gente.
No seas uno de ellos.
No lo hagas.
A no ser que salga de tu alma
como un cohete,
a no ser que quedarte quieto
pudiera llevarte a la locura,
al suicidio o al asesinato,
no lo hagas.
A no ser que el sol dentro de ti
esté quemando tus tripas, no lo hagas.
Cuando sea verdaderamente el momento,
y si has sido elegido,
sucederá por sí solo y
seguirá sucediendo hasta que mueras
ó hasta que muera en ti.
No hay otro camino.
Y nunca lo hubo.”

¿Así que quieres ser escritor? *Charles Bukowski*

Índice general

Resumen	VII
Abstract	XI
Agradecimientos	XV
1. Introducción y objetivos	1
1.1. Estado del arte de los recubrimientos PVD en la industria . .	1
1.1.1. Técnicas habituales de PVD en la industria	5
1.1.1.1. <i>Sputtering</i>	5
1.1.1.2. Arco catódico	5
1.1.2. Recubrimientos duros	6
1.2. Proyecto Cenit <i>ARTDECO</i>	7
1.2.1. Integrantes de la actividad A.II de <i>ARTDECO</i>	10
1.2.1.1. <i>TESA</i>	10
1.2.1.2. <i>Metal Estalki</i>	11
1.2.1.3. <i>CEGASA</i>	12
1.3. Colaboración IMB-CNM	13
1.4. Motivación del trabajo y objetivos	14
2. Técnicas de depósito y tratamientos post-depósito	17
2.1. Técnicas de depósito	17
2.1.1. Magnetron sputtering por rf	18

2.1.2.	Evaporación por Arco Catódico	20
2.2.	Descripción de los equipos experimentales	22
2.2.1.	Magnetron <i>sputtering</i> rf del grupo <i>CFIS-UB</i>	22
2.2.2.	Arco catódico del grupo <i>CFIS-UB</i>	24
2.2.3.	Arco Catódico de <i>Metal Estalki</i>	26
2.2.4.	Arco Catódico de <i>TESA</i>	28
2.3.	Tratamientos Post-Depósito	29
2.3.1.	Recocido de muestras	29
3.	Técnicas de caracterización	31
3.1.	Caracterización superficial	31
3.1.1.	Perfilometría	31
3.1.2.	Microscopía óptica y confocal	32
3.1.3.	Microscopía de fuerzas atómicas, (AFM)	33
3.2.	Caracterización química	34
3.2.1.	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, (XPS)	34
3.2.2.	Espectroscopía por dispersión de energías de rayos X, (EDS)	35
3.2.3.	Espectroscopia de masa de iones secundarios, (SIMS)	36
3.2.4.	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fou- rier, (FTIR)	38
3.3.	Caracterización estructural	39
3.3.1.	Difracción de rayos X, (XRD)	39
3.3.2.	Microscopía electrónica de barrido, (SEM)	42
3.3.3.	Microscopía electrónica de transmisión, (TEM)	43
3.3.4.	Haz de iones focalizados (FIB)	45
3.4.	Caracterización mecánica y tribológica	48
3.4.1.	Tensiones residuales o estrés residual	48
3.4.1.1.	Perfilometría mecánica	49
3.4.1.2.	Métodos $d\text{-sin}^2\psi$ y GIXRD	51
3.4.2.	Dureza y elasticidad, Nanoindentación	57

3.4.2.1.	Nanoindentadores	58
3.4.2.2.	Indentadores	64
3.4.2.3.	Cálculo de la dureza	67
3.4.2.4.	Dureza en caliente	74
3.4.3.	Caracterización tribológica: fricción y desgaste	76
3.4.3.1.	Fricción	76
3.4.3.2.	Desgaste	78
3.4.3.3.	Ball-on-disk	78
3.4.3.4.	Nanodesgaste	80
3.5.	Caracterización óptica y del color	81
3.5.1.	Origen del color	82
3.5.1.1.	Composición del recubrimiento	83
3.5.1.2.	Morfología del recubrimiento	84
3.5.2.	Colorimetría	85
4.	Recubrimientos de ZrCN para aplicaciones decorativas	89
4.1.	Introducción	89
4.2.	Condiciones de depósito	93
4.3.	Caracterización química	94
4.3.1.	XPS	94
4.3.2.	SIMS	95
4.4.	Caracterización estructural y de morfología superficial. . . .	97
4.4.1.	XRD	97
4.4.2.	GIXRD y estrés	101
4.4.3.	AFM	106
4.5.	Caracterización mecánica	108
4.6.	Caracterización del color	111
4.7.	Conclusiones	117
5.	Recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN para herramientas de corte	119
5.1.	Introducción	119

5.2.	Condiciones de depósito	122
5.3.	Caracterización de composición	123
5.3.1.	EDS	123
5.4.	Caracterización estructural	124
5.4.1.	XRD	124
5.4.2.	GIXRD y estrés	130
5.4.3.	Microscopía electrónica.	134
5.4.4.	FTIR	143
5.5.	Caracterización mecánica	146
5.6.	Conclusiones	148
6.	Recubrimientos de CrC para superficies deslizantes	149
6.1.	Introducción	149
6.2.	Condiciones de depósito	152
6.3.	Caracterización mecánica	153
6.4.	Caracterización tribológica	156
6.4.1.	Fricción	156
6.4.2.	Nano-desgaste	159
6.5.	Caracterización del color	161
6.6.	Conclusiones	163
7.	Recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ para la detección de neutrones	165
7.1.	Introducción	166
7.1.1.	Apéndice: Diodos de silicio ultra-delgados	169
7.2.	Condiciones de depósito	171
7.3.	Espesor y Homogeneidad del recubrimiento	174
7.4.	Caracterización estructural	177
7.5.	Caracterización mecánica	184
7.6.	Caracterización tribológica: Ball on Disc	185
7.7.	Apéndice: Validación de los detectores en campos neutrónicos.	187
7.8.	Conclusiones	190

8. Conclusiones	191
9. Conclusions	193
Lista de Símbolos, Acrónimos y Abreviaciones	209
Bibliografía	216
Curriculum Vitae	235
Publicaciones y congresos	241

Resumen

Esta tesis se centra en el desarrollo de nuevos recubrimientos depositados por técnicas PVD, con propiedades funcionales específicas, diseñados para obtener la competitividad deseada de estos productos en el mercado globalizado. Para ello, se ha investigado la estructura morfológica y cristalina de los recubrimientos PVD basados en los siguientes materiales: ZrCN, AlTiSiN, AlCrSiN, CrC y $^{10}\text{B}_4\text{C}$. También se han realizado caracterizaciones de sus propiedades tribológicas, mecánicas y funcionales prestando especial énfasis en las características idóneas para las distintas aplicaciones específicas de los nuevos recubrimientos.

A lo largo de esta tesis se ha colaborado con diferentes empresas españolas que están a la vanguardia del I+D y de la tecnología de superficies como *TESA*, *CEGASA* y *Metal Estalki* que integraban junto con nuestro grupo de investigación parte del proyecto CENIT *ARTDECO*. Además, también se trabajó en colaboración con el *Institut de Microelectrònica de Barcelona* del *Centre Nacional de Microelectrònica*.

Las tecnologías de depósito empleadas para la obtención de los recubrimientos funcionales fueron la evaporación por arco catódico y el magnetrón *sputtering* por radiofrecuencia. Ambas técnicas son las más habituales en el mundo de los recubrimientos industriales debido a la calidad de los recubrimientos obtenidos y a su bajo coste de producción.

La tesis se puede dividir en dos partes. La primera es una breve introducción del estado del arte de los recubrimientos por PVD en la industria y a las diferentes técnicas de depósito y caracterización empleadas tanto por las empresas participantes como por nuestro grupo de investigación. La segunda parte de esta tesis muestra los resultados obtenidos del depósito y las caracterizaciones físicas y funcionales de los materiales anteriormente citados para sus aplicaciones específicas. Esta segunda parte se puede dividir a su vez en cuatro bloques claramente diferenciados en función de su aplicación concreta y fruto de los resultados de las diferentes colaboraciones: recubrimientos para aplicaciones decorativas, recubrimientos para superficies deslizantes, recubrimientos para herramientas de corte y recubrimientos para la detección de neutrones.

En el primer capítulo de resultados, recubrimientos para aplicaciones decorativas, se estudia la influencia del potencial de polarización del sustrato en recubrimientos de ZrCN depositados por arco catódico sobre escudos de latón niquelado y cromado de *TESA*. Para ello, se ha analizado la variación de la composición química, estructura cristalina, morfología superficial, estrés, las propiedades mecánicas y el color de los recubrimientos en función de dicho potencial. La calidad de estos recubrimientos se ha comparado con los que previamente ellos comercializaban y se puede concluir que la variación del potencial de polarización del sustrato es una solución eficaz para cambiar el color de los recubrimientos de ZrCN, obteniendo una amplia gama de dorados, sin deteriorar sus propiedades mecánicas (los recubrimientos mantienen su alta dureza 25 ± 2 GPa) ni aumentar el estrés de la capa.

A continuación, en el segundo bloque, se muestran los resultados obtenidos del estudio de los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN optimizados para su uso sobre herramientas de corte. El objetivo es conocer en detalle la estructura cristalina de estos compuestos cuaternarios y estudiar su evolu-

ción cuando son sometidos a altas temperaturas de recocido, similares a las que alcanzarán en los procesos de mecanizado de alta velocidad. Además, en este capítulo, también se ha estudiado la variación de las propiedades mecánicas y el estrés en función de la temperatura de recocido. Los resultados demuestran que los recubrimientos poseen una variación modulada en la composición dando lugar a una nanoestructuración por capas del recubrimiento. Se observa una alta estabilidad térmica de los recubrimientos ya que no se aprecia una segregación de fases de TiN o CrN y AlN ni cuando estos recubrimientos son recocidos a temperaturas de 950 °C. Los recubrimientos poseen durezas superiores a 30 GPa incluso después de ser sometidos a los tratamientos térmicos. El estrés de las capas de los recubrimientos mejora con el aumento de la temperatura, siendo esto un síntoma de la calidad de los recubrimientos. Por todo esto, podemos concluir que los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN aquí estudiados son apropiados para ser utilizados en herramientas de corte ya que mantendrán sus buenas cualidades en situaciones extremas de uso real.

En el tercer bloque se muestran los resultados funcionales obtenidos del estudio de los recubrimientos CrC sobre fundas de planchado de *CEGASA*. Al igual que en el capítulo dedicado a los recubrimientos de ZrCN, los recubrimientos se depositaron por arco catódico variando el voltaje de polarización del sustrato. A lo largo del capítulo se ha investigado desde el punto de vista funcional, la influencia de dicho potencial de polarización en las propiedades mecánicas y tribológicas de estos recubrimientos así como la variación de sus propiedades al someter las muestras a temperaturas comprendidas entre 100 y 300 °C. Los recubrimientos obtenidos son homogéneos en el gran área de la funda de planchado y su apariencia visual es atractiva ya que presentan colores que varían entre negros oscuros y grises con el potencial de polarización. Estos colores fueron valorados positivamente por el departamento de marketing de *CEGASA* desde el punto de vista de la viabilidad estética comercial de las muestras. Los resultados de las caracteri-

zaciones demuestran que se han obtenido recubrimientos con mayor dureza (comprendidas entre 4 y 8 GPa) y mejor coeficiente de deslizamiento (0.25) que los de los sustratos de acero inoxidable de *CEGASA*. Por lo tanto, la aplicación de recubrimientos de CrC sobre planchas comerciales es viable desde el punto de vista funcional como el estético.

En el último capítulo se describe el proceso de depósito mediante magnetrón *sputtering* rf y se muestra la caracterización estructural, mecánica y tribológica de recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ como material conversor para la detección de neutrones. Los espesores requeridos por el IMB-CNM para la correcta aplicación del recubrimiento como detector de neutrones son elevados (mayor o igual a $3\ \mu\text{m}$) y suponen una dificultad adicional en el proceso de depósito ya que este tipo de recubrimientos presentan sistemáticamente un elevado estrés compresivo y generalmente la adhesión de la capa se ve comprometida a medida que se aumenta dicho espesor. Los espesores obtenidos son de $2.7\ \mu\text{m}$ y gracias a la capa de adhesión crecida con un gradiente de composición de N_2 , estas capas tienen un bajo estrés compresivo (menor que 1 GPa). Sus excelentes características mecánicas (26 ± 1 GPa de dureza) y tribológicas (coeficiente de fricción de 0.25 ± 0.02 y desgaste comparable con recubrimientos de DLC, $4.6 \cdot 10^{-16}\ \text{m}^3/\text{Nm}$) proporcionan un valor añadido adicional como protección mecánica al detector. Además, estos detectores se han probado en salas de radioterapia de hospitales y muestran una buena detección de los neutrones térmicos.

En resumen, los resultados de esta tesis dan respuesta a los objetivos marcados por las empresas dentro del proyecto *CENIT ARTDECO* y a las necesidades concretas planteadas por el IMB-CNM.

Abstract

This thesis is focused in the development of novel coatings deposited by PVD techniques with specific functional properties designed to obtain the desired competitiveness of the coated products in the global market. With this aim in mind, we have investigated the morphologic and crystalline structure of the PVD coatings based on the following materials: ZrCN, AlTiSiN, AlCrSiN, CrC y $^{10}\text{B}_4\text{C}$. We have also characterised its tribological, mechanical and functional properties paying special attention to the properties which are important for the specific applications of the novel coatings.

Throughout this thesis, we have collaborated with a number of spanish companies which are at the forefront of I+D and surface technologies, such as *TESA*, *CEGASA* and *Metal Estalki* which together with our research group, were part of the CENIT *ARTDECO* project. Furthermore, we have also worked together with the *Institut de Microelectrònica de Barcelona* of the *Centre Nacional de Microelectrònica*.

The deposition techniques used to obtain the functional coatings were cathodic arc deposition and magnetron *sputtering* radio frequency. Both techniques are the most commonly used in industrial coaters, due to the high quality of the obtained coatings and its low production costs.

This thesis is divided in two parts. The first one is a brief introduction

to the state of the art of PVD coatings for industrial applications and the various deposition and characterisation techniques employed by both the companies involved and our research group. The second part of this thesis shows the results obtained from the deposits and the physical and functional characterisation of the materials listed above taking into account its specific applications. This second part at the same time can be divided into four clearly differentiated blocks corresponding to solutions proposed in different collaborations: Coatings with decorative applications, coatings for cutting tools, coatings for sliding surfaces, and coatings for neutron detection.

In the first chapter of the results section, corresponding to coatings with decorative applications, we study the influence of the bias voltage of the substrate in ZrCN coatings deposited by cathodic arc on nickel-plated and chrome-plated brass samples from *TESA*. To this end, we analysed the change in chemical composition, crystalline structure, morphological surface, stress, mechanical properties and colour of the coatings as a function of the aforementioned bias. The quality of this coatings were compared with those previously commercialised by the company and we concluded that varying the bias voltage of the substrate is an effective solution to change the colour of the ZrCN coatings, obtaining a wide range of golds, without deteriorating its mechanical properties (the coatings maintain its high hardness 25 ± 2 GPa) and without increasing the stress of the coating.

In the second block, we show the results obtained in the study of AlTi-SiN and AlCrSiN coatings optimised for their use on cutting tools. The goal is to know in detail the crystalline structure of this quaternary compounds and studying their evolution when they are subjected to high annealing temperatures, similar to the ones they will reach during high speed machining processes. Furthermore, in this chapter we studied the variation of the mechanical properties and the stress as a function of the annealing temperature. The results demonstrate that the coatings have a modulated variation

in composition giving raise to a nanostructuring by layers of the coating. We also observed a high thermic stability of the coatings, since a phase segregation of TiN or CrN and AlN is not observed even when this coatings are annealed at temperatures of 950 °C. This coatings have hardnesses over 30 GPa even after being subject to thermic treatments. Moreover, increasing the temperature improves the stress of the layers of the coatings, this being a symptom of the quality of the coatings. For all these reasons, we can conclude that the studied AlTiSiN and AlCrSiN coatings are appropriate to be used in cutting tools because they will preserve their good qualities in extreme real conditions.

In the third block we show functional results obtained from the study of CrC coatings on iron soleplate samples from *CEGASA*. As in the chapter devoted to ZrCN coatings, the coatings were deposited by cathodic arc varying the bias voltage of the substrate. Throughout the chapter we investigate from the functional point of view, the influence of such bias voltage in the mechanical and tribological properties of these coatings as well as how their properties change when the samples are subject to temperatures between 100 and 300 °C. The obtained coatings are homogeneous in the big area of the iron soleplate and its visual appearance is attractive because it presents colours that vary in the range of deep blacks and greys with the bias voltage. This colours were positively valuated by the department of marketing of *CEGASA* from the point of view of aesthetic commercial viability of the coloured samples. The results of the characterisations demonstrate that we have obtained coatings with higher hardness (between 8 and 4 GPa) and better sliding coefficient (0.25) than the original stainless steel *CEGASA* substrates. For this reason, the use of CrC coatings on iron soleplates is viable both from a functional point of view as well as aesthetic.

In the last chapter we describe the deposit process using magnetron *sputtering* rf and the structural, mechanical and tribological characterisa-

tion of the $^{10}\text{B}_4\text{C}$ coatings as a converter material for neutron detection. The thicknesses required by IMB-CNM for the correct application of the coatings as a neutron detector are high (bigger or equal to $3\ \mu\text{m}$) and this involves an additional difficulty in the deposition process since this kind of coatings present a systematically elevated compressive stress and generally the adhesion of the layer is compromised with increasing thickness. The obtained thicknesses are of $2.7\ \mu\text{m}$ and thanks to the buffer layer being build with a composition gradient of N_2 , this layers have a low compressive stress (lower than $1\ \text{GPa}$). The excellent mechanical (hardness of $26 \pm 1\ \text{GPa}$) and tribological (friction coefficient of 0.25 ± 0.02 and comparable wear to DLC coatings, $4.6 \cdot 10^{-16}\ \text{m}^3/\text{Nm}$) properties provide an added value as a mechanical protection for the detector. Furthermore, this detectors have been tested in radiotherapy rooms in hospitals and show a good detection of thermal neutrons.

To summarise, the results of this thesis provide answers to the goals established by the companies within the CENIT *ARTDECO* project and the specific needs raised by IMB-CNM.

Agradecimientos

Esta tesis no habría sido posible sin la ayuda de muchísima gente (como se puede apreciar por la larga lista de agradecimientos). Siento que todas las personas que nombro a continuación y alguna que me puedo olvidar son parte de este trabajo, ya sea por el tiempo material que han invertido en la investigación o por el apoyo moral que he recibido a lo largo de estos años. Quiero daros las gracias a todos y por eso os dedico esta tesis y unas pocas palabras de agradecimiento.

A mis directores, Joan y Arturo. Por dejarme formar parte de vuestro grupo y por enseñarme en poco tiempo lo que a vosotros os ha costado mucho esfuerzo aprender. Gracias por vuestra paciencia, comprensión y el tiempo que me habéis dedicado, pero sobre todo quiero daros las gracias porque me permitisteis estar en mi casa cuando más lo necesitaba.

A todos los profesores del departamento en especial a Pere y Marcos. Por sus consejos, amabilidad y la confianza que siempre me han mostrado.

A todo personal de secretaría Dolors, Mireia, Jordi y Maite, por ocuparse de todos los trámites administrativos y facilitarnos nuestro trabajo. Pero sobre todo por escucharme y hacer que secretaría se convierta en una pequeña consulta del psicólogo donde poder subir a desahogarme, llorar y reír.

A los participantes del proyecto *ARTDECO*, en especial al personal técnico de *AIN* y de *Tekniker*, Jaume Caro de *CTM*, Valentín Vicente de *CEGASA*, Julen Celaya de *TESA* e Ibón Azkona de *Metal Estalki*. Con ellos no solo formé un gran equipo de trabajo también un grupo de amigos con los que disfrutar de las asambleas del proyecto. Por último, a Celeste Fleta del IMB-CNM por su eficiencia y amabilidad.

Al personal de los *Centres Científics i Tecnològics* de la *UB* sobre todo a Josep Rebleb por las medidas de FIB y TEM y a Josep Bassas por las medidas realizadas de XRD y GIXRD, pero sobre todo por las horas y horas que han pasado explicándome cualquier duda que tuviera al respecto.

I would also like to thank the people that I met in Sweden, professors Lars and Estenban and I would like to specially thank Hanna, Davide and Cecilia which made my stay a little bit warmer.

A todos mis compañeros de departamento con los que he compartido grandes momentos, en especial a Paz y Marta por la complicidad que hemos creado.

A mis compañeros de grupo; David mi manitas confidente y en especial a Luis Ángel, hombre de pocas palabras pero de gran corazón.

A mis compañeros de despacho actuales, Camilo y Francesc, que han hecho del despacho un sitio alegre al que querer ir cada mañana.

A mis dos nenas de fuera de la universidad, Marian y Regina, porque ellas son la prueba de que la amistad surge en los sitios menos esperados.

A “*La Falç*” que me han adoptado como una amiga más y a “*La Lum-bre*” por estar ahí día a día con su “*cara de castor*”, sus locuras y personajes

inventados pero especialmente porque han estado ahí en los momentos tristes. Us estimo molt!

A todos mis prim@s y ti@s, que desde la distancia y entre bromas de “¿qué me pasa doctor?” me han apoyado y animado a continuar.

A la familia que me ha acogido en Mataró como un miembro más: Susana, Joan, Adrià, Montserrat y María.

A mi tía Pili, por cuidarme como una madre, apoyarme como una tía y mimarme como una abuela.

A Natalia, por estar a nuestro lado en todo momento.

A mi hermano Igor, porque estoy orgullosa de él, de todo lo que es capaz y del ímpetu que pone para conseguirlo.

A Jonàs, el compañero perfecto y mástil de mi vida. A su lado he descubierto la afición de coleccionar momentos, sonrisas y besos.

Y por último, esta tesis está dedicada a mis padres y está escrita en memoria de mi madre. Puedo asegurar que si el resto de palabras de esta tesis me han costado escribirlas sangre y sudor, en estas también hay lágrimas. Nunca había imaginado que fuese tan difícil escribir unas palabras para alguien que nunca las leerá.

Papá, mamá, me habéis enseñado a luchar, a ser valiente, enfrentarme a las cosas tal y como vienen y a no rendirme nunca. Me habéis enseñado a disfrutar de la vida e incluso a sacar una sonrisa de la parte más amarga. Me habéis enseñado un montón de cosas que no se aprenden en un doctorado, pero estoy segura de que me abrirán muchas más puertas que un título. Os quiero.

Muchas gracias a todos, sin vosotros este trabajo no hubiera sido posible.

Capítulo 1

Introducción y objetivos

A lo largo de este capítulo se presenta una breve introducción del estado del arte de los recubrimientos en capa fina para aplicaciones avanzadas describiendo brevemente las técnicas más habituales y los materiales empleados. A continuación, ya que la mayor parte de esta tesis está enmarcada en el proyecto CENIT ARTDECO, en este capítulo se describen los objetivos del proyecto y sus principales participantes. También se explica el origen de la colaboración con el IMB-CNM y nuestra implicación dentro de su proyecto. Por último se presenta de manera resumida los objetivos y la motivación de esta tesis.

1.1. Estado del arte de los recubrimientos PVD en la industria

La capa externa de un determinado producto es la responsable, en gran medida, de su comportamiento y apariencia. Es por eso que en los últimos años, los recubrimientos con aplicaciones avanzadas están irrumpiendo con fuerza en el mercado [1, 2]. Las empresas se han dado cuenta de que situarse a la vanguardia en la ciencia y tecnología de superficies es importante, sobre todo en tiempo de crisis, ya que es la manera más efectiva de ganar a

la competencia ofreciendo alta calidad en tus productos a precios razonables.

La tecnología de superficies comprende un gran número de técnicas [3,4]: métodos químicos o electroquímicos, inmersión en caliente, sol-gel, deposición en fase vapor, implantación iónica, láser... De todas estas técnicas, los procesos electroquímicos son los que quizás están más implantados en la industria y cubren el mayor rango de aplicaciones, sobre todo las de reducción de la corrosión y las decorativas, pero estos procesos son altamente contaminantes e incluso peligrosos para la salud [5,6]. Afortunadamente las empresas empiezan a tomar consciencia de estos problemas y muestran interés por reemplazar estos procesos con técnicas de fase vapor. Quizás es por eso que las técnicas que han tenido más auge en los últimos años son las basadas en fase vapor.

Estas técnicas se pueden clasificar en dos grandes grupos, los depósitos en químicos fase vapor (Chemical Vapour Deposition, CVD) y los depósitos físicos en fase vapor (Physical Vapor Deposition, PVD). En ambos casos la utilización de la tecnología de alto o ultra alto vacío es necesario para evitar la contaminación e interacción de las partículas del aire con el vapor. Las técnicas CVD y PVD se basan en la formación de vapor de un material deseado y su posterior condensación sobre la superficie de un sustrato. En los procesos CVD se parte de un material en estado gaseoso y mediante una reacción química se consigue sintetizar el producto deseado. Sin embargo en los procesos de PVD el material ya está en estado sólido y para convertirlo en vapor hay que calentarlo hasta evaporarlo o bien bombardearlo con partículas energéticas [3]. Habitualmente, el material se hace reaccionar en una atmósfera reactiva (N_2 , O_2 , C_2H_2 , CH_4) para obtener compuestos como los nitruros, óxidos o carburos.

Además de ser técnicas medioambientalmente limpias, las técnicas CVD y PVD permiten conseguir recubrimientos a bajo coste y con propiedades mejoradas respecto a procesos electrolíticos, dotando a los productos que

las incorporan de importantes ventajas competitivas en el mercado. Por ejemplo, desde la irrupción de los recubrimientos de PVD, la industria del mecanizado ha dado un gran salto de calidad [7,8]. Las herramientas, como las brocas, fresas y cuchillas, recubiertas por una capa PVD han aumentado su vida útil. Además, gracias a los recubrimientos, las herramientas pueden trabajar a mayor velocidad y el desgaste que se produce en ellas es menor. En una línea de producción esto se traduce innumerables en beneficios: los tiempos de producción son menores y por lo tanto se fabrican mayor numero de piezas en menor tiempo, las piezas se sustituyen con menor frecuencia por lo cual hay un ahorro en repuestos y además se gana el tiempo de producción que se pierde en cambiar las piezas, se eliminan o reducen los líquidos lubricantes reduciendo así el número de contaminantes y volviéndose a producir un ahorro económico, etc.

En los últimos años, el reto de los recubrimientos duros se ha trasladado también al ámbito decorativo. Los recubrimientos PVD reúnen todas las características para triunfar en este sector. Mejoran las cualidades del material base y lo dotan de colores atractivos [9, 10]. Es por eso, que los recubrimientos decorativos PVD están presentes en muchas de las cosas que nos rodean en nuestra vida cotidiana. Podemos encontrar recubrimientos PVD en objetos tan variados como manillas y pomos de puertas, accesorios de baño, gafas, tijeras y cuchillos, relojes, joyas, embellecedores de coches, móviles, accesorios de moda, deporte y decoración y un largo etc.

El principal reto de la producción industrial de recubrimientos decorativos a gran escala es que el color sea reproducible y uniforme en toda la muestra. Aparte de por su valor estético, un buen acabado, con un color uniforme y bien definido en toda la muestra, suele ser sinónimo de buena calidad. Por eso, es necesario el dominio de las técnicas de depósito y el conocimiento de la influencia que tienen los parámetros de depósito en los recubrimientos.



Figura 1.1: Fotografías de diversos objetos con recubiertos decorativos por PVD.

A continuación se presentan las técnicas de PVD más habituales en la industria y las que se han utilizado a lo largo de esta tesis para la obtención de recubrimientos para aplicaciones avanzadas.

1.1.1. Técnicas habituales de PVD en la industria

La tecnología PVD comprende un amplio número de técnicas: evaporación térmica, evaporación por haz de electrones, pulverización catódica o *sputtering*, arco catódico y láser pulsado. Entre estas, las técnicas más habituales de PVD en la industria son el *sputtering* y el arco catódico. A continuación se presentan brevemente las ventajas e inconvenientes de ambas técnicas.

1.1.1.1. *Sputtering*

Desde el punto de vista tecnológico, el *sputtering* es una de las técnicas de depósito más completas y por eso se ha abierto paso en el mundo industrial. Por su diseño y características permite depositar casi cualquier tipo de material, incluidos los que poseen alto punto de fusión (refractarios), y sintetizar materiales que no se pueden conseguir por otras técnicas además de conservar la composición y la estequiometría de las aleaciones y compuestos [4, 11]. Otro aspecto importante es que con esta técnica se pueden realizar depósitos a baja temperatura y controlar la velocidad de depósito. La principal desventaja que presenta esta técnica es que los ritmos de depósito no son muy elevados, lo que incrementa el coste del producto final. Pero mejoras en la técnica, como la aplicación de un campo magnético, hacen que estos ritmos crezcan y se reduzca el tiempo de depósito.

1.1.1.2. Arco catódico

El arco catódico es una de las técnicas más empleadas en el ámbito industrial ya que permite recubrir grandes áreas con espesores elevados en un tiempo mínimo, (posee ritmos de depósito de decenas de micras por hora) [4]. Otra de las ventajas de los recubrimientos depositados por arco catódico es que el plasma de la atmósfera está altamente ionizado y los iones llegan al sustrato con energías elevadas (de 20 a 100 eV) [3]. Como resultado, los compuestos alcanzan mejor su estequiometría y las capas son más densas

y están mejor adheridas que con otras técnicas. La principal desventaja de los depósitos por arco catódico es la presencia de “micropartículas”, que disminuyen la calidad del recubrimiento, pero se pueden disminuir mediante filtros que las eliminan sin disminuir drásticamente el ritmo de depósito [12].

1.1.2. Recubrimientos duros

Para muchas de las aplicaciones, los fabricantes requieren que los recubrimientos soporten condiciones extremas de trabajo (altas temperaturas, condiciones extremas de humedad, fuertes tensiones...) que tengan coeficientes de rozamientos muy bajos y baja tasa de desgaste aumentando de esta manera la vida útil de estos. Para cubrir todas estas necesidades existen un gran número de materiales, compuestos y aleaciones para depositar en capa fina [1]. Sus propiedades, tanto estructurales como mecánicas y tribológicas presentan una gran dependencia de la técnica de depósito así como de los parámetros utilizados. A lo largo de esta tesis, solo se han depositado materiales que están dentro de los clasificados como “recubrimientos duros”. En este grupo se encuentran principalmente los nitruros, carburos y carbonitruros y se caracterizan por presentar excelentes propiedades de dureza, resistencia a la corrosión y/o desgaste.

A pesar de sus buenas cualidades, hay recubrimientos con mejores prestaciones que otros en función de su aplicación. En particular, los carburos como el CrC y el B₄C los podemos encontrar en aplicaciones mecánicas, cuyo objetivo es dotar al material de alta resistencia al desgaste y disminuir el coeficiente de fricción entre superficies [13–15]. Las herramientas de corte deben presentar alta estabilidad química a temperaturas altas, dureza y resistencia al desgaste. En este caso, los recubrimientos que mejores propiedades presentan son los nitruros como el TiN y sus compuestos ternarios y cuaternarios como pueden ser el AlTiN y el AlTiSiN [16, 17]. Para la reducción de la corrosión de los piezas expuestas al exterior o en ambientes corrosivos, generalmente se emplean recubrimientos de materiales con afinidad con el oxígeno (Al, Cr y Zr) ya que proporcionan una capa de

pasivación en la superficie e impiden que la corrosión vaya al interior del material [18, 19]. En cuanto a aplicaciones decorativas se refiere, se puede obtener una gran variedad de colores empleando diferentes recubrimientos. El TiN y el ZrN poseen tonos dorados [10, 20, 21] (que además varían función su estequiometría ampliando de esta manera la gama de colores) y el CrC y el CrN proporcionan colores en la escala de grises con acabados más o menos metálicos.

Las propiedades de todos estos materiales se presentan con más detalles en sus correspondientes capítulos, junto con su aplicación concreta, método y condiciones de depósito.

1.2. Proyecto Ceníit *ARTDECO*

En 2007 nació *ARTDECO*, acrónimo de Avances en Recubrimientos Tecnológicos para aplicaciones DECORativas, uno de los dieciséis proyectos merecedor del apoyo del programa Consorcios Estratégicos Nacionales de Investigación Tecnológica (CENIT). Enfocado hacia el desarrollo de procesos que permitan acabados de mayor calidad y nuevas funcionalidades, el proyecto *ARTDECO* generó nuevos conocimientos de gran utilidad para la creación de nuevos productos, procesos o servicios y para la integración de tecnologías de interés estratégico. La implantación de estas tecnologías tenía como objetivo que las empresas involucradas en el proyecto se situasen a la vanguardia en técnicas avanzadas de tratamiento superficial frente a la competencia exterior.

El objetivo principal de *ARTDECO* era desarrollar nuevos procesos que permitieran la obtención de recubrimientos decorativo-funcionales innovadores, competitivos y medioambientalmente limpios, empleando las más modernas técnicas de tratamiento y caracterización superficial. Para ello, el proyecto *ARTDECO* se dividió en 14 paquetes de trabajo: procesos de PVD

sobre sustratos cerámicos, recubrimientos decorativos por PVD de metales y aleaciones, procesos PVD para polímeros, procesos CVD, procesos de tratamiento por plasma, procesos sol-gel sobre sustratos varios, decoración y funcionalización de superficies por láser, investigación sobre recubrimientos obtenidos por vía electroquímica y funcionalización física, química, biológica y mecánica de recubrimientos.



Figura 1.2: Logotipo del proyecto CENTIARTDECO

El proyecto *ARTDECO* fue desarrollado por 14 empresas, diferentes entre ellas, pero con un denominador común: su alto grado de desarrollo en el empleo de técnicas de tratamiento superficial, Tabla 1.1. Para garantizar el éxito de este proyecto de alto riesgo tecnológico, las empresas participantes cuentan con el apoyo de 12 centros de investigación (Centros tecnológicos y Universidades), Tabla 1.2.

Nuestro grupo de investigación, Capas Finas e Ingeniería de superficies de la Universidad de Barcelona (*CFIS-UB*), fue el responsable tecnológico líder de la actividad A.II. “*Recubrimientos decorativos por PVD de metales y aleaciones*”. Nuestro objetivo principal fue el desarrollo de nuevos procesos de PVD que permitieran la obtención de recubrimientos decorativos sobre metales y aleaciones metálicas con el propósito de mejorar los procesos ya que ya existían y ampliar el campo de aplicación a nuevos materiales y nuevos sectores. Dentro de los objetivos se incluían tanto la investigación del proceso de obtención del vacío como de los diferentes procesos PVD propiamente dichos, como las caracterizaciones de los recubrimientos necesarias para retroalimentar el proyecto y con el fin de conseguir la reproducibilidad de los procesos a gran escala, aumentar la gama de colores disponible,

Tabla 1.1: Empresas participantes en el proyecto ARTDECO

Empresa	Sector
TORRECID	Cerámica : Fabricante de fritas, esmaltes y colores cerámicos
ARIÑO	Vidrio: Procesado, templado y coloreado de vidrio.
AVS	Ingeniería
CEGASA	Electrodomésticos: Diseño y fabricación de PAE
DEARTE	Decorativo: Recubrimientos galvánicos
IMPLASER	Señalización: Adhesivos especiales
INDO	Óptico: Gafas, lentes y monturas
IRURENA	Decorativo: Lacados y pinturas
MAIER S. COOP.	Plástico: Inyección de componentes para automoción
METALESTALKI	Tratamentista: Recubrimientos por PVD
TEBISA	Construcción: Grifería
TESA	Construcción: Cerraduras y manillas
TM COMAS	Tratamentistas: Proyección Térmica
TTC	Tratamentistas: Recubrimientos por PVD y CVD

Tabla 1.2: Centros tecnológicos y universidades participantes en el proyecto ART-DECO

Centros	Localización	Especialización
AIN	Pamplona	Ingeniería de superficies, PVD, tribología y análisis
CENIM-CSIC	Madrid	Materiales metálicos, corrosión
CIDITEC	San Sebastián	Electroquímica, recubrimientos galvánicos y anodizanos
CPT-UB	Barcelona	Proyección térmica
CFIS-UB	Barcelona	Recubrimientos delgados, PVD, tribología
ICMA-CFIS	Zaragoza	Tratamientos por láser, recubrimientos CVD
ICMM-CSIC	Madrid	Análisis y caracterización superficial, capas delgadas
ICMS-CSIC	Sevilla	Recubrimientos CVD, análisis de superficies
ICV-CSIC	Madrid	Materiales cerámicos, vidrio, procesos sol-gel
MTC	Ajangiz	Inyección de polímeros
TEKNIKER	Eibar	Recubrimientos por PVD, tribología

acabados de mayor calidad estética y una mayor productividad.

1.2.1. Integrantes de la actividad A.II de *ARTDECO*

Todos los participantes del proyecto se han enumerado en la Tabla 1.1, aunque a lo largo de esta tesis solo se ha trabajado personalmente con *TESA* [22], *Metal Estalki* [23] y *CEGASA* [24]. Por eso, a continuación se describen brevemente su historia, productos, instalaciones y los objetivos que se habían marcado dentro del proyecto.

1.2.1.1. *TESA*

TESA es el acrónimo de Talleres Escoriaza S.A. Nació en 1941 y se afincó en Irún, especializándose en la fabricación de herraje y cerraduras. En los años 80 dio el salto a los sistemas de seguridad y cerraduras electrónicas ofreciendo sus soluciones a hoteles. Recientemente, en 2001, entró dentro del grupo sueco *ASSA ABLOY*, los cuales en febrero de 2013 aparecieron en el puesto 78 en la lista *Forbes*, por delante de *Apple*, en la lista de las compañías más innovadoras.

Hoy en día, *TESA* es el principal fabricante y proveedor español de soluciones de cierre y tecnología de control de accesos para los mercados residencial e institucional. Dispone de un amplio catálogo de productos en el que podemos encontrar cerraduras de seguridad, puertas acorazadas, pomos y manillas, cilindros y amaestramientos, dispositivos de salidas de emergencia, soluciones de control de acceso, candados y productos de embalaje visual.

TESA invierte anualmente más de 3 millones de euros y cuenta con un equipo de 30 profesionales en su departamento de I+D. En sus instalaciones, consta con su propio equipo de depósito de arco catódico, descrito Capítulo 2, además de aparatos que simulan situaciones reales de uso. Antes de su participación en *ARTDECO*, *TESA* ya estaba a la vanguardia de los recubrimientos y utilizaba la tecnología PVD para ofrecer en sus productos acabados de alta calidad.



Figura 1.3: Logotipo de la empresa *TESA* [22]

El objetivo de *TESA* dentro de la actividad A.II del proyecto *ARTDECO* es obtención de recubrimientos de PVD uniformes y bien adheridos sobre sus manillas y escudos de puertas con diferentes acabados. Estos recubrimientos deben ser resistentes a la corrosión, duros y presentar buena resistencia al rayado. Por último, aunque no menos importante, los recubrimientos deben ser visualmente atractivos.

1.2.1.2. *Metal Estalki*

Metal Estalki es una empresa dedicada al mundo de los recubrimientos. Se fundó en abril del 2001 en Derio, Vizcaya, con el objetivo de cubrir la demanda recubrimientos por parte de fabricantes de herramientas, automoción, aeronáutica y de microcomponentes.

Los productos que ofrece al mercado son recubrimientos de PVD por arco catódico. Fundamentalmente son recubrimientos cerámicos de alta dureza como los nitruros TiN, CrN y AlTiN y carbonitruros como el TiCN y el TiAlCN.

En sus instalaciones cuenta con un amplio conjunto de cámaras de depósito de PVD por arco catódico con diferentes tamaños, capaces de dar respuesta a las necesidades específicas del cliente, y con pequeñas cámaras para realizar nuevos recubrimientos experimentales. También tiene un laboratorio con equipos de caracterización que les permite realizar alguna de las labores de investigación. Recientemente, han conseguido un hito histórico

diseñando un recubrimiento para la Agencia Espacial Europea con excelente rendimiento para proteger la sonda espacial de la misión *Solar Orbiter*.



Figura 1.4: Logotipo de la empresa *Metal Estalki* [23]

La participación de *Metal Estalki* en el proyecto *ARTDECO* tiene como objetivo el desarrollo y caracterización de una nueva línea de recubrimientos PVD que tengan aplicaciones avanzadas. Nuevos materiales, utilizando compuestos ternarios o cuaternarios con estructuras multicapas o nanocomposites que ofrezcan cada vez mejores prestaciones y satisfazcan las exigencias del mercado más especializado.

1.2.1.3. *CEGASA*

CEGASA es una empresa que posiblemente es conocida por la mayoría de los consumidores solo por sus pilas. Aunque sus productos se extienden a diferentes campos: pilas de gran consumo (alcalinas, salinas, botón...) e industriales, lámparas, linternas, señalización para la seguridad vial, amplia gama de electrodomésticos el hogar englobados en 5 grandes familias (cocina, hogar, calor, ventilación y cuidado personal), productos del hogar y herramienta eléctrica.

Su sede central se encuentra en Vitoria y cuenta con distribuidoras a lo largo de toda España. En 1934 empezó su actividad como fabricante de pilas y desde entonces ha ido creciendo . En el 2001, incorpora la marca *SOLAC*, que es la marca con la que comercializa el pequeño aparato electrodoméstico.

CEGASA posee en sus propias instalaciones un departamento de I+D equipado con una oficina de diseño gráfico, laboratorios con captadores de temperatura, sondas de presión, caudalímetros, espectrómetros, cámara semi-anechoica... además de una cocina en la que realizan ensayos de los

aparatos en situaciones reales de uso y vida útil así como zonas para ensayos dinámicos de simulación de planchado o estáticos en los cuales se comprueba la generación de cal. Todas estas instalaciones estuvieron a disposición de los integrantes del proyecto *ARTDECO*, para realizar caracterizaciones y/o comparar resultados.



Figura 1.5: Logotipo de la empresa *CEGASA* [24]

El objetivo de *CEGASA* dentro de la actividad A.II del proyecto *ART-DECO* es la obtención de nuevos materiales para depositarlos sobre fundas de planchado, buscando un mejor deslizamiento de estas y una mayor resistencia al rayado. Si además estos recubrimientos proporcionan una apariencia visual atractiva, añadiendo color a dichas suelas, mejor.

1.3. Colaboración IMB-CNM

Además de los recubrimientos y las caracterizaciones realizadas dentro del proyecto *ARTDECO*, a lo largo de esta tesis se ha trabajado en colaboración con el grupo de *Radiation Detectors* del Instituto de Microelectrónica de Barcelona del Centro Nacional de Microelectrónica (IMB-CNM). El grupo *Radiation Detectors* está trabajando en el desarrollo de nuevos sensores de neutrones basados en diodos semiconductores ultradelgados. Estos diodos necesitan una capa convertora de $^{10}\text{Boro}$ para que los dispositivos sean capaces de detectar los campos de neutrones. Después de varios intentos de depósitos de $^{10}\text{Boro}$ sobre los diodos por diferentes métodos de depósito con resultados poco satisfactorios, el IMB-CNM se puso en contacto con nuestro grupo para sugerirnos una colaboración. Nuestro trabajo ha sido el

de obtener unos recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ mediante magnetrón *sputtering* rf sobre obleas de silicio de 4 pulgadas de diámetro con los diodos de silicio ultradelgados ya integrados (proporcionadas por ellos). Estos recubrimientos deben ser uniformes y estar bien adheridos además de poseer espesores elevados de 3 μm aproximadamente.

1.4. Motivación del trabajo y objetivos

Los recubrimientos que se han depositado y caracterizado en esta tesis se hicieron siguiendo las pautas y criterios que marcaban las empresas que integraban el proyecto CENIT *ARTDECO* y como respuesta a una problemática concreta planteada por el IMB-CNM. Por lo tanto, los objetivos son muy específicos y funcionales y están motivados por las necesidades reales de cada empresa o centro tecnológico las cuales se han presentado en los apartados anteriores.

Los objetivos de esta tesis son:

- Estudio de la influencia del potencial de polarización del sustrato en la composición química, estructura cristalina, morfología superficial, estrés, propiedades mecánicas y color de los recubrimientos de ZrCN depositados por arco catódico sobre escudos y manillas de puertas.
- Obtención de nuevos recubrimientos decorativos mediante el depósito por arco catódico de recubrimientos de CrC sobre acero inoxidable de fundas de planchado, buscando una mejora funcional en las propiedades mecánicas y tribológicas de estas.
- Caracterización de la estructura cristalina, propiedades mecánicas y estrés de nuevos compuestos cuaternarios con estructuras complejas, AlTiSiN y AlCrSiN , además del estudio de su evolución cuando son sometidos a temperaturas de recocido similares a las que alcanzarán en procesos de maquinado de alta velocidad.

- Depósito y caracterización de recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ mediante magnetrón *sputtering* rf con un espesores elevados y bajo estrés sobre diodos de silicio diseñados para funcionar como detectores de neutrones.

Capítulo 2

Técnicas de depósito y tratamientos post-depósito

En este capítulo se describen las técnicas de depósito y los equipos utilizados para producir los recubrimientos estudiados a lo largo de esta tesis. En el primer apartado se resume la teoría que hay detrás de las dos técnicas utilizadas para nuestros recubrimientos por PVD: el magnetrón sputtering por radio frecuencia y la evaporación por arco catódico. En el segundo apartado se describen los diferentes sistemas de depósito de capas que se han utilizado en esta tesis, empezando por los disponibles en nuestro grupo de Capas Finas e Ingeniería de Superficies y acabando con una breve descripción de los equipos industriales de Metal Estalki y de TESA. Por último se describe el tratamiento térmico al cual son sometidas algunas de las muestras de esta tesis.

2.1. Técnicas de depósito

Como se ha explicado en el capítulo 1, las técnicas de PVD más utilizadas en la industria de los recubrimientos duros son el *sputtering* y la evaporación por arco catódico. Todas las muestras de esta tesis se han depositado por

una de estas dos técnicas, ya sea en nuestros propios laboratorios o en las instalaciones de las industrias que participaban en el proyecto y que ya disponían de sus propios equipos de depósito. Por eso, a continuación se describen brevemente ambas técnicas.

2.1.1. Magnetron sputtering por rf

La técnica del *sputtering* consiste en arrancar átomos de un material, impactando iones altamente energéticos de un gas inerte [25]. Los iones, habitualmente de Ar^+ debido a que su elevada masa aumenta la efectividad del proceso, se generan en una descarga eléctrica (plasma) que se produce entre el cátodo (blanco) y el ánodo (sustrato y paredes de la cámara). Estos iones, se ven acelerados hacia el cátodo bombardeando dicha superficie. Es decir, los iones, transfieren su energía y momento a los átomos de la superficie del blanco, dando lugar la eyección de algunos de los átomos del blanco y a electrones secundarios que son acelerados hacia el plasma. Los electrones secundarios, una vez en el plasma, colisionan con los átomos de Ar, produciendo así nuevos iones de Ar^+ que vuelven a ser acelerados hacia el blanco. Cuando se alcanza este proceso de ionización en cascada se dice que la descarga es '*automantenida*'. Por otro lado, los átomos arrancados del blanco viajan hasta el sustrato donde se depositan con mayor o menor eficiencia dependiendo de los parámetros de depósito (temperatura y naturaleza del sustrato, tipos de materiales y de gases empleados, potencial de polarización...) [26–28].

Si la tensión aplicada al proceso es de radiofrecuencia (rf), en vez de en dc, tenemos el llamado *sputtering* por rf. Supone una mejora de la técnica anterior, ya que permite generar y mantener el plasma en sistemas con blancos no conductores, y por lo tanto, depositar materiales no conductores. Al aplicar la radiofrecuencia (típicamente 13.56 MHz), se produce una polarización negativa del cátodo debido a la mayor movilidad de los electrones respecto a los iones, que acelera a estos hacia el cátodo. Es decir, los iones se

mantiene casi inmóviles, mientras que los electrones son capaces de seguir las oscilaciones del campo alcanzando masivamente el cátodo. Los electrones van llegando al cátodo y generando un potencial negativo dc, el cual se suma a las oscilaciones de radiofrecuencia. Tras varios ciclos de radiofrecuencia se produce un efecto de autopolarización negativa en la superficie del blanco, que es suficiente para provocar el *sputtering* de los átomos en la superficie del cátodo.

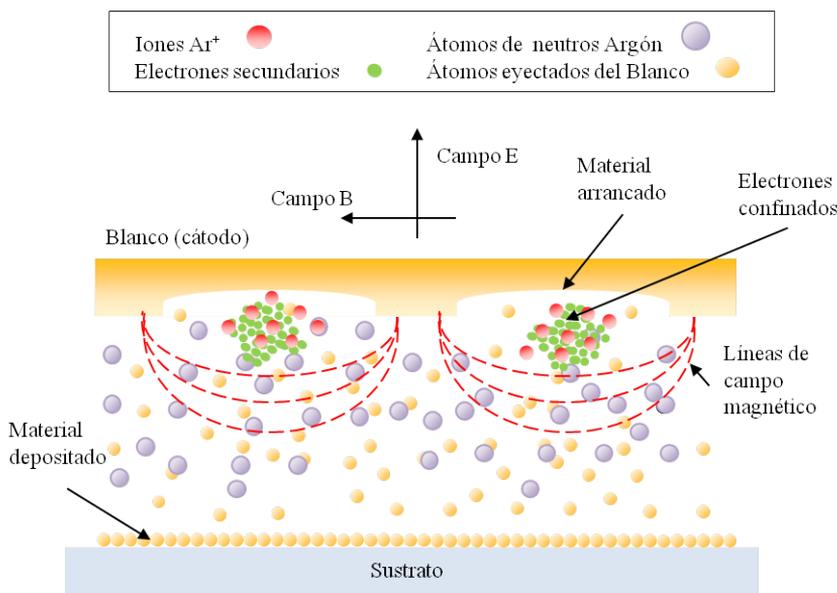


Figura 2.1: Esquema del plasma en el entorno de un cátodo magnetron *sputtering*.

Otro avance importante en el sistema de *sputtering*, consiste en la superposición de un campo magnético perpendicular al campo eléctrico, de manera que las líneas del campo magnético se cierran sobre el cátodo. Esta mejora en la técnica se llama magnetron *sputtering* y el esquema del plasma en el entorno del cátodo magnetron se muestra en la Figura 2.1. Los electrones secundarios se ven afectados por la presencia del campo magnético y

siguen trayectorias helicoidales, incrementando la longitud de su recorrido hacia el ánodo, y obteniendo así una mayor ionización del gas. Las principales consecuencias son: ritmos de depósito más altos y la posibilidad de trabajar a menores presiones además del fácil depósito de cualquier material, aleación o compuesto, alta pureza de los depósitos, buena adhesión y excelente uniformidad en los sustratos [11].

Por último, añadir que se denomina *sputtering* reactivo a aquel en el cual se introduce en la cámara un gas químicamente activo para se ionice y reaccione con los átomos del vapor, formando un compuesto que se deposita en el sustrato. Habitualmente se utiliza una mezcla de gas reactivo e inerte (Ar/N₂, Ar/O₂, Ar/CH₄...) ya que los gases reactivos por si solos son menos eficientes en el proceso de *sputtering*. Esta técnica es utilizada con frecuencia para producir nitruros de metales de transición y carburos [28, 29].

2.1.2. Evaporación por Arco Catódico

La evaporación por arco catódico es otra técnica distinta del *sputtering* que consiste en la fusión y posterior evaporación de material de la superficie de un blanco al aplicar una descarga en arco entre el cátodo (blanco) y el ánodo (sustrato y paredes de la cámara), Figura 2.2. La descarga en arco (descarga de bajo voltaje y alta corriente) se concentra en una pequeña área del cátodo denominada '*spot*' donde se condensan intensidades de corriente del orden de 10¹² A/m² y energías que rondan los 10¹³ W/m² que funden el material y lo evapora o sublima al vacío de la cámara [12]. Estos '*spots*' tienen un tiempo de residencia muy pequeño, 10⁻⁶-10⁻⁸ segundos y se controla su movimiento en el blanco con un campo magnético débil aplicado exteriormente. En el seno de la corriente que incide sobre el '*spot*' del cátodo, la densidad electrónica es muy elevada y el vapor el material del cátodo eyectado resulta casi totalmente ionizado. Por otra parte, el plasma producido también se extiende por el reactor e ioniza parcialmente el gas inerte (generalmente N₂ y CH₄).

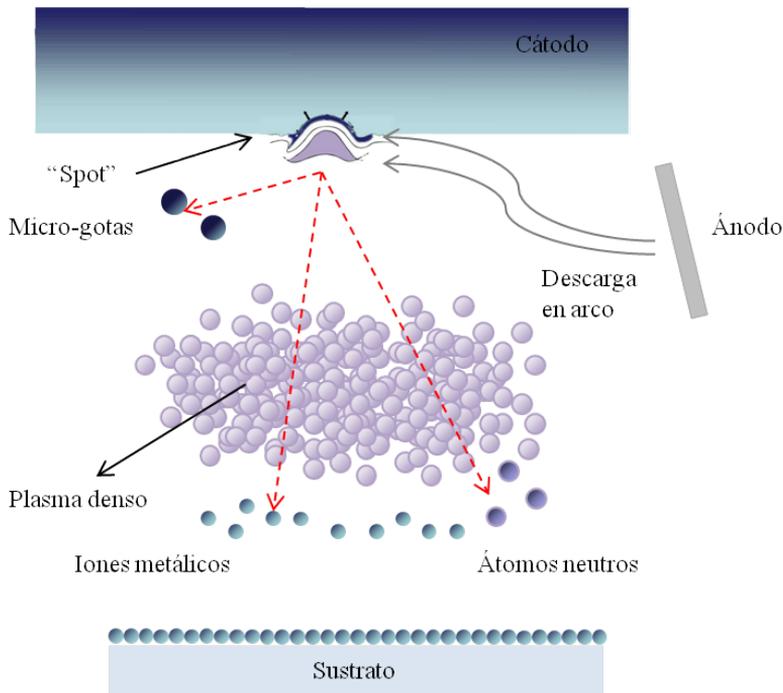


Figura 2.2: Esquema del proceso de fusión de un spot en el blanco del arco catódico, y la producción de microgotas, iones metálicos y átomos neutros

El plasma obtenido está completamente ionizado, y a diferencia de los átomos neutros obtenidos por *sputtering*, los iones pueden ser dirigidos y acelerados o frenados hacia el sustrato con la adición de campos eléctricos y magnéticos controlados. Este control de los iones, junto con la alta energía con la que llegan los iones a la superficie (los iones salen disparados con velocidades de 10^4 m/s y llegan con energías de entre 20 y 200 eV en función del material del blanco), hacen de la evaporación con arco catódico una técnica de depósito con propiedades excepcionales como ritmos de depósito elevados, capas densas y buenas propiedades mecánicas de la capa depositada [30–32].

Lamentablemente, el material evaporado no solo está formado por átomos ionizados. También se generan partículas líquidas con tamaños comprendidos entre 0.1 y 10 μm , llamadas ‘microgotas’ o ‘micropartículas’, que comprometen la calidad del recubrimiento. La eliminación de dichas ‘micropartículas’, sin disminuir drásticamente el ritmo de depósito, es un gran reto que ha generado mucha bibliografía y un grandísimo número de filtros de con mayor o menor complejidad en su diseño. (Anders dedica más de 50 páginas de su libro y casi 130 referencias a hablar sobre filtros de ‘micropartículas’) [33].

2.2. Descripción de los equipos experimentales

El trabajar en colaboración con industrias y centros tecnológicos ha hecho que las muestras de esta tesis se hayan depositado en equipos diferentes el uno del otro. De ahí la razón que los equipos utilizados tengan su propio apartado en este trabajo. En primer lugar, se describen los equipos de magnetron *sputterin* rf y el de arco catódico que disponemos en nuestro laboratorio. A continuación se presentan dos equipos industriales, cuyo principio básico de funcionamiento no varía con respecto a los nuestros. Por eso, solo se detallan las pequeñas diferencias que los hacen especiales.

2.2.1. Magnetron *sputtering* rf del grupo *CFIS-UB*

El esquema de la Figura 2.3 reproduce el dispositivo experimental del magnetron *sputtering* por rf disponible en nuestro laboratorio. En la parte derecha se encuentra el cátodo magnetron circular de 3 pulgadas de diámetro, con su correspondiente blanco e imanes, conectado a una fuente de radiofrecuencia y a un sistema de refrigeración por agua. Frente a él, a una distancia variable y aislado de tierra, se sitúa el portasustratos con un sistema de autopolarización eléctrica controlada. En la parte de posterior del portasustratos se ha colocado un sistema de calefacción construido con una lámpara halógena de cuarzo con reflector IR. Entre el blanco y el sustrato

hay un obturador movable para iniciar y detener el depósito de manera controlada. Por último, el sistema de entrada de gases consta de unos conductos de entrada de gases y sus correspondientes controladores de flujo másico.

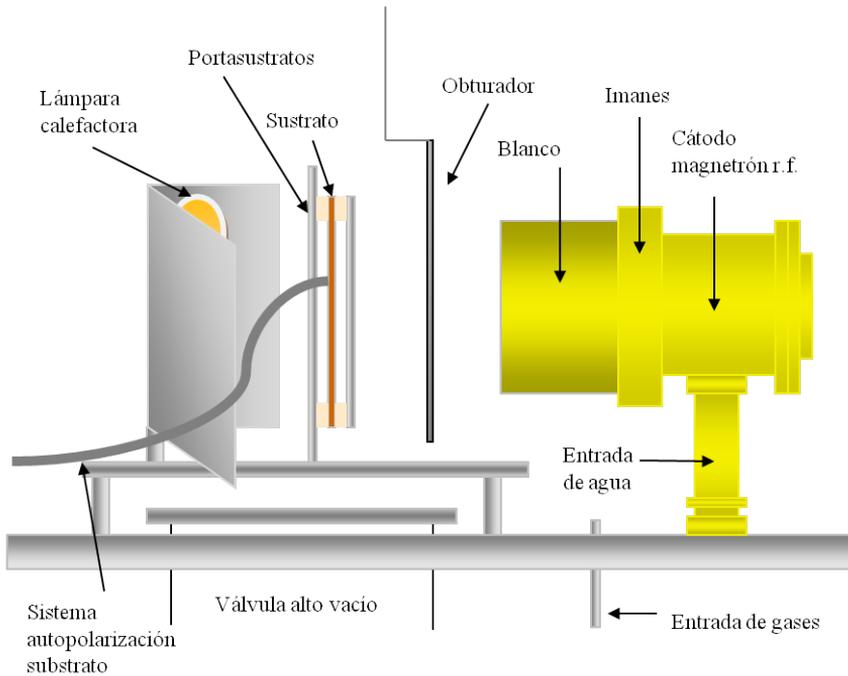


Figura 2.3: Esquema del equipo experimental de magnetron *sputtering* rf disponible en nuestro laboratorio.

Los detalles de este equipo y su conexión con el sistema de vacío se pueden encontrar en la tesis del Dr. Romero [34].

2.2.2. Arco catódico del grupo *CFIS-UB*

El equipo de Arco Catódico que disponemos en nuestro grupo se muestra en la Figura 2.4. Se trata de un equipo diseñado y hecho a medida por nuestro propio grupo, el cual se ha ido modificando y mejorando en función de las necesidades de cada proyecto. Básicamente, consta de una cámara cilíndrica de acero inoxidable de 50 cm de diámetro por 50 cm de altura, que actúa de ánodo, con un cátodo de 6 cm de diámetro donde se emplaza el blanco del material a depositar. El resto de elementos que hay en la cámara son: un portasustratos que permite ser polarizado en dc, una lámpara calefactora con resistencias de nicrom cercana al portasustratos, un obturador para controlar el inicio y final del proceso de depósito y un filtro magnético lineal. El equipo descrito de manera completa en la tesis de Dr. Yate [35].



Figura 2.4: Fotografía del equipo de evaporación por arco catódico del grupo *CFIS* donde se aprecia la cámara de depósito (dcha) así como los diferentes medidores y controladores de vacío (izq).

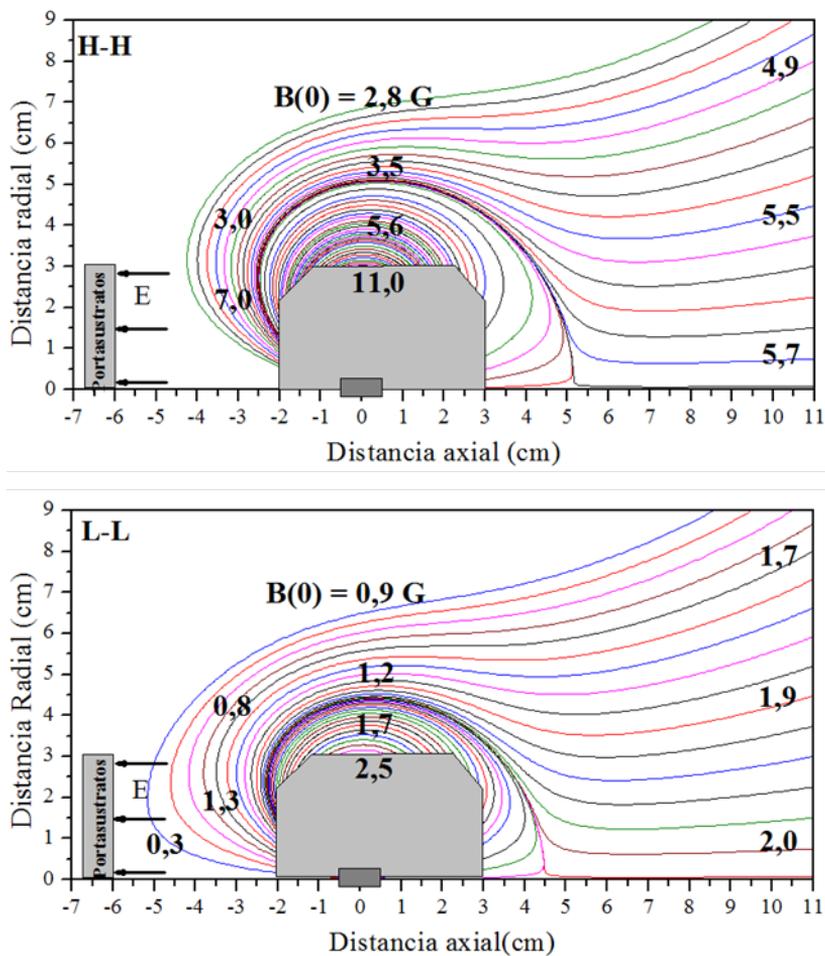


Figura 2.5: Esquema de las líneas de campo y valores del campo magnético en función de la distancia radial y axial de dos configuraciones magnéticas diferentes H-H y L-L [36].

La principal característica de este equipo de Arco Catódico y que lo diferencia del resto, es el filtro magnético lineal que incorpora, el cual también ha sido diseñado y caracterizado por el grupo [37]. Dicho filtro, no solo cumple la función de eliminar un gran número de macropartículas mante-

niendo un ritmo de depósito relativamente elevado (entre 0.3 y 2.3 $\mu\text{m/h}$), sino que además, jugando con la variación de la configuración magnética del cátodo y del propio filtro, se puede controlar cantidad de iones que llegan al sustrato, obteniendo de esta manera una gran diversidad de recubrimientos con estructuras que varían desde las de tipo amorfo a cristalino, pasando por los tan deseados nanocompuestos, Figura 2.5 [36].

2.2.3. Arco Catódico de *Metal Estalki*

El equipo industrial utilizado por *Metal Estalki S.L.* es un *PLATIT $\pi 80$* [38]. En la Figura 2.6, se puede observar un esquema del equipo. Posee dos cátodos giratorios colocados en la puerta de la cámara (Tecnología *LARC*[®]) con blancos cilíndricos de 40 cm de altura que suelen ser de cromo, titanio, aluminio y/o aluminio-silicio según tipo de recubrimiento que se quiera depositar. Los cátodos poseen dos obturadores: uno en forma de tubo que envuelve los blancos (*tube shutter*[®]), y otro magnético (*virtual shutter*[®]) que trabajan juntos para mejorar la calidad de las capas depositadas ya que consiguen una limpieza iónica perfecta del blanco y la disminución de las macropartículas depositadas en los sustratos, Figura 2.6. El *tube shutter*[®] se mantiene cerrado, para proteger los sustratos del polvo remanente de anteriores procesos y el *virtual shutter*[®] se enciende, dirigiendo el campo magnético hacia el interior de la puerta de la cámara. De esta manera, los blancos se limpian antes del nuevo proceso de depósito. Cuando empieza el depósito de las capas, se abre el *tube shutter*[®] y se cierra el *virtual shutter*[®], dirigiendo el campo magnético del arco hacia los sustratos.

La posición asimétrica de los cátodos en la puerta facilita la carga y descarga del carrusel rotatorio de los sustratos. Además, la configuración de la cámara permite que, a lo largo del recorrido de los sustratos por las inmediaciones de los blancos, se produzca una variación en la composición del recubrimiento. De tal manera que se obtiene una fracción rica en la composición del blanco 1, mezcla máxima entre ambos materiales y fracción rica en el contenido del blanco 2. Eso ocurre a cada rotación de los sustratos a una velocidad de 8-10 RPM, en función del proceso, dando lugar a una nanoestructuración por capas del recubrimiento.

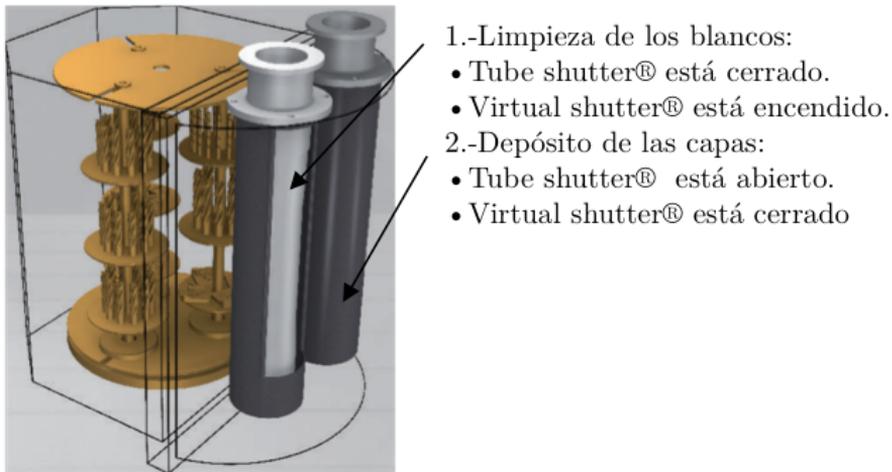


Figura 2.6: Esquema del equipo de arco catódico *PLATIT π80* disponible en las instalaciones de Metal Estalki.

2.2.4. Arco Catódico de *TESA*

El equipo de Arco Catódico que dispone *TESA* en sus instalaciones fue fabricado a medida por el centro tecnológico *Tekniker*, Figura 2.7. La cámara, consta de cuatro cátodos rectangulares planos repartidos simétricamente en las paredes de esta con unas dimensiones de 140 x 12 cm². En el centro de la cámara, está situado un carrusel giratorio donde se cuelgan los sustratos, los cuales a su vez giran sobre sí mismos. De esta forma, se produce un movimiento planetario de dichos sustratos que garantiza la uniformidad del recubrimiento en toda la superficie de las muestras.

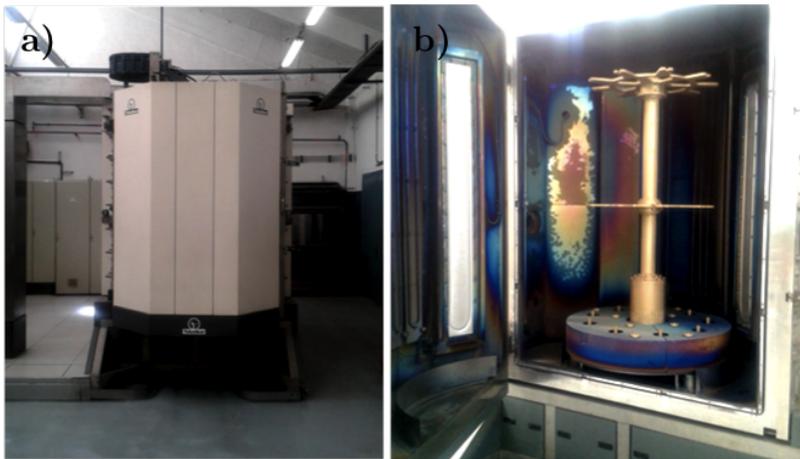


Figura 2.7: Fotos del equipo de arco catódico de *TESA*. a) Aspecto exterior del equipo. b) Imagen de la cámara de depósito abierta donde se puede apreciar la distribución de los blancos en las paredes internas de la cámara y el carrusel de muestras giratorio.

2.3. Tratamientos Post-Depósito

2.3.1. Recocido de muestras

Algunas de las muestras obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico de recocido a altas temperaturas después de ser depositadas, con el objetivo de observar como variaban, con la temperatura, sus propiedades mecánicas y tribológicas, así como su estructura cristalina. Dichas temperaturas, pretenden simular las condiciones reales de trabajo en a las cuales se verán sometidas las muestras. El tratamiento térmico de las muestras se realizó en un horno cerámico, por el cual circulaba un flujo continuo de Forming gas (8 % de H₂ y 92 % de N₂) para evitar la posible oxidación de la superficie de la muestra en el proceso. La temperatura se regula a través de un controlador de temperatura unido a un termopar Níquel/Cromo colocado en el interior del horno. Este horno permite alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C. Los parámetros de temperatura y tiempo de recocido han sido diferentes para cada conjunto de muestras.

Capítulo 3

Técnicas de caracterización

A lo largo de esta tesis se han llevado a cabo un gran número de técnicas de caracterización que describen la superficie, morfología, estructura, las propiedades mecánicas y tribológicas además de las del color de los recubrimientos en capa fina. En este capítulo se describen, en términos generales, dichas técnicas y los equipos utilizados para ello.

3.1. Caracterización superficial

3.1.1. Perfilometría

Los espesores de los recubrimientos se han medido mediante perfilometría mecánica. El equipo utilizado es un *DEKTAK 3030*, *Veeco* con un palpador con punta de diamante de $25\ \mu\text{m}$ de diámetro y una resolución en altura del orden de un nanómetro.

La técnica es sencilla, rápida y no destructiva. Consiste en la medida de la altura de un escalón, intencionalmente producido en la capa durante su depósito. Para ello el perfilómetro registra el desplazamiento vertical del palpador mientras realiza un barrido horizontal manteniendo constante una

pequeña fuerza del diamante sobre la muestra. El equipo, registra de manera continua el perfil de las alturas del recorrido del palpador sobre la muestra. Dentro de este perfil se mide la altura del escalón.

3.1.2. Microscopía óptica y confocal

La microscopía óptica es una de las técnicas más elementales de caracterización de un material. El análisis visual de la superficie de los recubrimientos puede ayudar a determinar, de manera cualitativa, la calidad de estos y en una primera aproximación su morfología.

El microscopio óptico es un equipo que permite obtener detalles de un objeto que a simple vista somos incapaces de distinguir. Para ello, se ilumina la muestra con radiación visible y mediante el uso de varias lentes convergentes se amplía su imagen. En el microscopio metalográfico la iluminación se realiza sobre la muestra y la imagen es la de la luz reflejada en la superficie. El poder resolutivo de los microscopios ópticos está limitado a unas pocas décimas de micra, por el fenómeno de la difracción de la luz.

La microscopía confocal es una variación de la microscopía óptica que permite obtener imágenes con más resolución. En este caso, vez de iluminar la totalidad de la muestra, se limita fuertemente la profundidad de campo del sistema formador de la imagen (mediante un sistema de diafragmas) de esta manera se obtiene la imagen nítida únicamente de los puntos y detalles del plano enfocado. Mediante un barrido vertical secuencial se obtienen y registran entre 20 y 100 imágenes de planos enfocados. La composición de barridos da lugar a la imagen.

La rugosidad superficial de las muestras se evaluó con un microscopio confocal *Sensofar Plμ 2300* disponible en nuestro laboratorio. El equipo ilumina las muestras con una fuente de luz azul LED y posee varias lentes objetivo con un factor de magnificación de 20x y 150x.

3.1.3. Microscopía de fuerzas atómicas, (AFM)

La microscopía de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscopy, AFM) consiste en la caracterización, con resolución nanométrica, de una superficie mediante el barrido con un palpador muy pequeño con punta de radio entre los 10 y 50 nm. Cuando la punta se mueve cerca de la superficie, las fuerzas atómicas de corto alcance aparecen atrayendo la punta y por lo tanto produciendo una deflexión en el cantiléver que la sujeta. Para cuantificar la deflexión, se hace incidir un haz láser focalizado en la parte superior del cantiléver el cual es reflejado a un fotodiodo previamente calibrado, Figura 3.1.

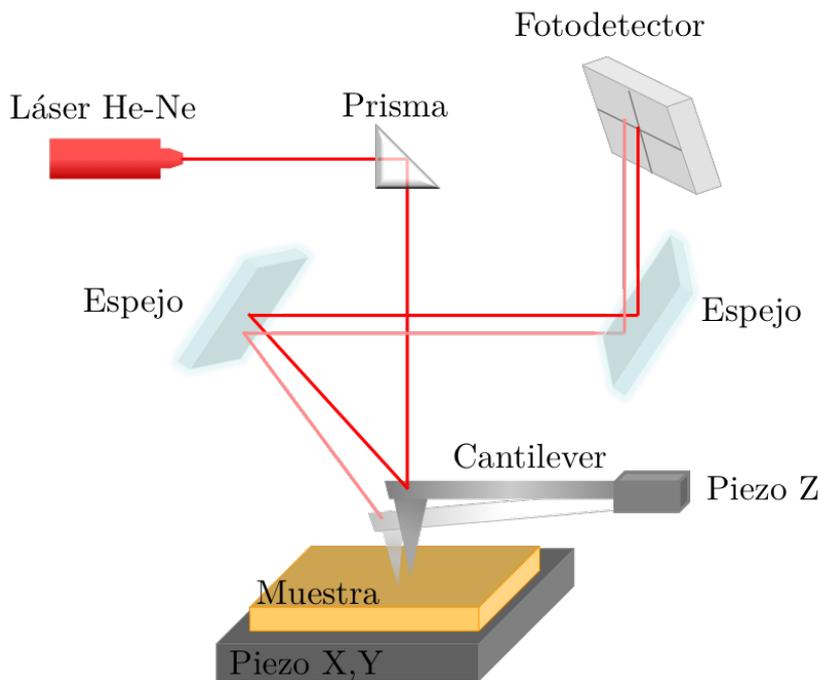


Figura 3.1: Esquema del funcionamiento del AFM.

El equipo disponible en nuestros laboratorios es un *EX-70* de *Park Systems*. Las características principales que diferencian este AFM de otros es el uso de dos piezoeléctricos independientes para controlar el movimiento de la muestra, uno situado en el plano (X e Y) y otro en altura (Z) en vez de uno para las tres direcciones. Además este equipo es capaz de operar en modo de no contacto. En el modo de no contacto, la punta no toca la superficie de la muestra, prolongando la vida de esta. El cantiléver oscila con una frecuencia cercana a la frecuencia de resonancia y con una amplitud de pocos nanómetros a una distancia constante de la superficie. Cuando se produce un cambio en la superficie de la muestra, las fuerzas atómicas que interaccionan con la punta también cambian, aumentando o disminuyendo la frecuencia de resonancia del cantiléver. Este cambio en la frecuencia es detectado y registrado por el equipo, el cual, intenta mantenerla constante, separando o acercando la punta a la superficie.

3.2. Caracterización química

3.2.1. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, (XPS)

La Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) es una técnica que consiste en medir la energía cinética de los electrones de los átomos de la superficie de una muestra que salen eyectados de la superficie al ser bombardeada con un haz de fotones de rayos X. Se trata de una de las técnicas de caracterización química más utilizadas ya que no solo nos proporciona información de la composición química superficial de la muestra sino que también nos puede dar información acerca del estado químico de los enlaces de las especies [39].

La energía cinética del fotoelectrón, E_c , viene dada por la ecuación:

$$E_B = h\nu - \phi - E_c \quad (3.1)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, ϕ es la función trabajo y E_B la barrera de energía potencial que el electrón debe superar para escapar del material (energía de enlace).

Se trata de una técnica de análisis muy superficial, solo nos ofrece información de los primeros 5-10 nm nanómetros de la superficie, ya que solo los electrones más superficiales son los que pueden salir eyectados. Generalmente, las muestras presentan contaminación superficial que interfiere en los resultados obtenidos. Por eso, los equipos de XPS suelen ir acompañados de equipos de bombardeo iónico, que bombardean la superficie de la muestra *in-situ* limpiándolo de contaminación y permiten analizar posteriormente la muestra. Esta técnica también permite obtener la composición de la muestra en profundidad mediante un bombardeo iónico prolongado.

Los espectros de XPS se obtuvieron en un espectrómetro *SPECS Sage HR 100* con una fuente de rayos X no monocromática (radiación $K\alpha$ del Magnesio a una energía de 1253.6 eV y 250 W de potencia y calibrada usando la línea $3d_{5/2}$ de Ag con anchura a media altura de 1.1 eV) disponible en el centro Centro de Investigación Cooperativa en biomaterials (CIC bio-maGUNE) de San Sebastián. Todas las medidas se realizaron en ultra alto vacío con presiones alrededor de los $1 \cdot 10^{-8}$ mbar.

3.2.2. Espectroscopía por dispersión de energías de rayos X, (EDS)

La espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS) es una técnica de caracterización química composicional de la superficie. Es mucho más rápida que el XPS, pero menos precisa.

En este caso, un haz de electrones focalizado impacta contra la superficie de la muestra eyectando un electrón de las capas internas del átomo. Este electrón deja un hueco en su nivel de procedencia y es ocupado por otro electrón de las capas superiores del mismo átomo. Al pasar a un estado

energético menor, se libera un fotón cuya energía se encuentra en el rango de los rayos X. Esta energía emitida es diferente para cada número atómico, por lo tanto, permite determinar la composición elemental de la muestra pero no contiene información de los enlaces. La composición química elemental obtenida en EDS corresponde al microvolumen de la muestra inundado por los electrones del haz incidente del microscopio, esto depende de su energía pero generalmente es de $1 \times 1 \times 2 \mu\text{m}^3$.

El espectrómetro EDS está intergrado en el microscopio de barrido electrónico Hitachi S-4100FE de los CCiT de la UB.

3.2.3. Espectroscopia de masa de iones secundarios, (SIMS)

La Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) es una técnica de caracterización de materiales en la cual se estudia la composición química de la superficie de los recubrimientos [40]. Para ello, se bombardea dicha superficie con un haz de iones primarios, generalmente oxígeno o argón, acelerados a energías de entre 0.5 y 20 keV, y se colectan los iones secundarios eyectados de la superficie del material como consecuencia del bombardeo iónico, Figura. 3.2. La masa de los iones secundarios eyectados se analizan con un espectrómetro de masas, determinándose así la composición de elementos, isótopos o moléculas de la superficie de la muestra [41].

Al bombardear la superficie de la muestra con un haz intenso de iones, la muestra va perdiendo capas atómicas y el haz va profundizando en el material. Si se registran los datos del espectrómetro de masas en función del tiempo se obtiene el perfil de composición de la muestra en profundidad. A esta variante de la técnica se le llama SIMS dinámico.

La principal desventaja de esta técnica es que se trata de un análisis cualitativo, debido a la dificultad de modelizar de manera fiable el ritmo de eyección de los iones secundarios, sobre todo debido a los llamados efectos de matriz [42]. No obstante, se trata de una técnica altamente sensible, la

cual detecta la mayoría de los elementos de la tabla periódica (incluidos los más ligeros) y puede detectar concentraciones atómicas de pocas partes por millón.

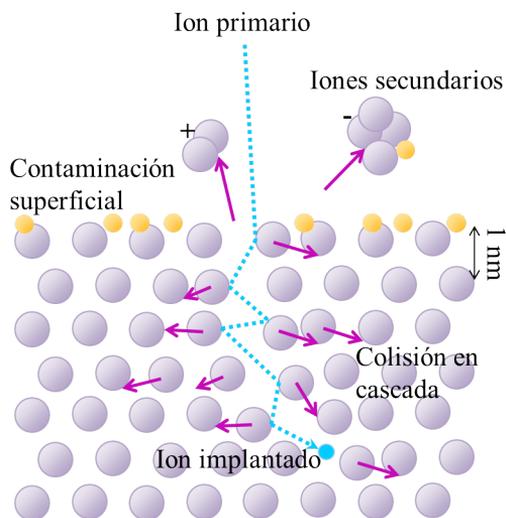


Figura 3.2: Esquema del proceso de colisión en cascada en la muestra al ser bombardeada con un haz de iones.

El equipo con el que se realizaron los análisis por SIMS de nuestras muestras es un espectrómetro *Atomika A-DIDA 3000-30* disponible en los CCiT de la Universidad de Barcelona. Las muestras de esta tesis se bombardearon con O^{2+} o Ar^+ . La energía iónica fue del orden de los 10 keV y siempre se trabajó en ultra alto vacío (10^{-7} Pa) para evitar la dispersión de los iones (tanto los primarios incidentes como los secundarios eyectados). El ángulo de incidencia del haz de iones primarios fue de 2° .

3.2.4. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica de caracterización de gran utilidad para el estudio de los enlaces químicos presentes en los materiales. Es rápida y no destructiva. Se basa en el análisis de las vibraciones de las moléculas del material al incidir radiación infrarroja con diferentes frecuencias sobre este.

Los espectros presentan las bandas de absorción que se producen en el rango del infrarrojo medio (generalmente entre los 4000 y 400 cm^{-1}). La interacción entre la radiación electromagnética y una molécula produce una vibración por interacción dipolar. Cuando la frecuencia de la radiación infrarroja es la misma que la frecuencia vibracional del enlace, se produce la absorción de la radiación [41]. Esta absorción es característica de cada enlace del material.

La pieza clave de los espectrómetros de FTIR, es el interferómetro de Michelson que llevan incorporado que permite medir el espectro de manera simultánea para todas las longitudes de onda en el infrarrojo.

Las medidas de FTIR se realizaron en un espectrómetro *Thermo SCIENTIFIC NICOLET iN10 MX* disponible en los CCiT de la UB en modo de transmisión o reflexión en función de la muestra.

3.3. Caracterización estructural

3.3.1. Difracción de rayos X, (XRD)

La difracción de rayos X (X Ray Diffraction, XRD) es el método más utilizado para analizar la estructura cristalina de los materiales. Se trata de una técnica no destructiva y además no requiere preparación de la muestra. La muestra se ilumina con una radiación X monocromática de longitud de onda conocida y se analiza la intensidad difractada en función del ángulo formado por la radiación incidente y la reflejada. La intensidad difractada depende del tipo de material y de la densidad atómica en los planos cristalinos, mientras que el ángulo de difracción viene dado por la ley de Bragg:

$$n_x \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.2)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación, d_{hkl} es la distancia entre planos atómicos del material, n_x es el orden de difracción y θ es el ángulo de difracción.

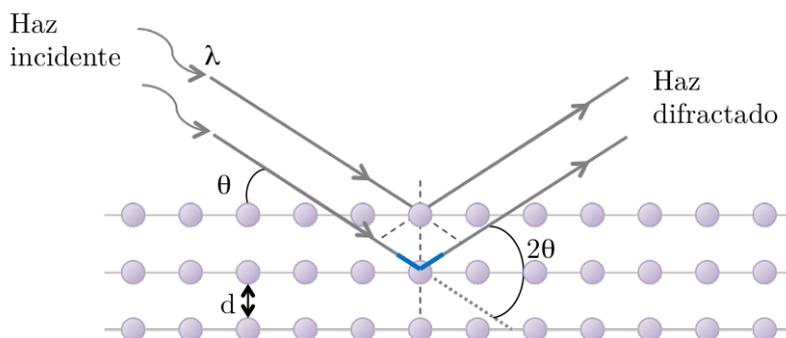


Figura 3.3: Esquema de la difracción de rayos X en una estructura cristalina, con la configuración $\theta - 2\theta$.

La configuración Bragg-Brentano θ - 2θ , Figura 3.3, es la más común en los laboratorios. En esta configuración, la relación entre el ángulo de difracción θ (ángulo entre el haz incidente y la muestra) y el ángulo difractado 2θ (ángulo entre el haz incidente y el detector) se mantiene constante a lo largo de todo el análisis. Aunque solo se observan los planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra, el difractograma resultante nos permite evaluar el tipo de estructura cristalina de esta, comparando la posición, 2θ , de los picos del difractograma resultante con los de los patrones del International Centre for Diffraction Data (ICDD) y calcular la texturización, $T_{c_{hkl}}$, de la muestra comparando las intensidades integradas resultantes los picos experimentales I_{hkl} , con la intensidad correspondiente a de la misma estructura cristalina orientada de manera aleatoria $I_{r,hkl}$ registrada también en los patrones del ICDD [43].

$$T_{c_{hkl}} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{r,hkl}}}{\frac{1}{n} \sum \frac{I_{hkl}}{I_{r,hkl}}} \quad (3.3)$$

donde n el número de picos reflectados.

De la ecuación 3.3 se deduce que el plano con orientación preferencial paralela a la superficie de la muestra es aquel cuyo índice $T_{c_{hkl}}$ sea mayor a 1.

Además del mismo difractograma, con la fórmula de Scherrer [44], se puede estimar el tamaño promedio de grano cristalino en la dirección perpendicular a los planos difractados, D :

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (3.4)$$

siendo K una constante que depende de la forma del cristal (típicamente 0.9) [45], λ la longitud de onda incidente, $FWHM$ la anchura a media altura de los picos difractados (Full Width at Half Maximum) y θ su posición .

Otra configuración de difracción de rayos X ampliamente utilizada en el análisis de capas finas es la difracción de rayos x por incidencia rasante (Grazing Incidence XRD, GIXRD), Figura 3.4.

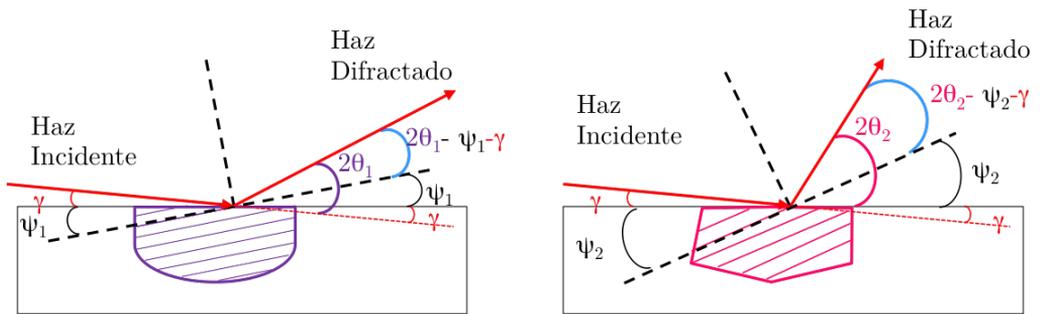


Figura 3.4: Esquema de la difracción de rayos X en una estructura cristalina con la configuración GIXRD, para dos cristales orientados con diferente ángulo ψ_i .

Como su nombre indica, en esta configuración el haz incide en la muestra con un ángulo rasante (entre 0.5 y 1 grados) que se mantiene fijo a lo largo del experimento, mientras el detector realiza barridos en el ángulo θ . En este caso, la difracción tiene lugar si se cumple la siguiente ecuación:

$$\psi_i = \theta_i - \gamma \quad (3.5)$$

donde γ es el ángulo de incidencia del haz con la superficie de la muestra, θ_i el ángulo de difracción y ψ_i el ángulo que forman la familia de planos cristalinos y la superficie de la muestra.

En esta configuración, el haz incidente no penetra con tanta profundidad en la muestra, como lo hace en la configuración Bragg-Brentano. Esto, reduce o elimina la señal del sustrato, facilitando la interpretación de la estructura cristalina de los recubrimientos muy delgados a raíz de los difractogramas obtenidos. Sin embargo, de los datos obtenidos no se puede

calcular la textura cristalina ni el tamaño de grano.

Los difractogramas de GIXRD se han utilizado también para calcular las tensiones residuales de la muestra (sección 3.4.1.2).

Las medidas de XRD se realizaron con un difractómetro *PANalytical X'Pert PRO MPD* con radiación $K\alpha_1$ del Cu. Para las medidas de GIXRD, se utilizó un *SIEMENS D-500* con óptica paralela y 1 grado de incidencia.

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido, (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) es una técnica de microscopía, con mayor poder resolutivo que los clásicos microscopios ópticos. Este mayor poder resolutivo se alcanza iluminando un punto de la muestra con un haz de electrones acelerados a decenas de kV, en vez de utilizar luz blanca. Por las leyes de la difracción estos electrones se pueden focalizar en un foco mucho más pequeño.

Durante la interacción de los electrones con la muestra se generan electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones de Auger, rayos X... que el detector del microscopio recoge en cada punto iluminado.

Los electrones secundarios, son electrones de baja energía (decenas de eV) emitidos por los átomos constituyentes de la muestra cercanos a la superficie. Estos electrones son los que se utilizan normalmente para la formación de la imagen. Los electrones retrodispersados son mucho más energéticos y provienen de las zonas más profundas del material. Proporcionan información cualitativa sobre la composición química de la muestra produciendo zonas más brillantes en donde hay elementos con mayor número atómico y zonas más oscuras con elementos con menor número atómico. Los rayos X, como se ha explicado en la sección 3.2.2, revelan la composición química del material de manera cualitativa y cuantitativa.

La imagen SEM se forma por barrido. El haz incidente se desplaza por

el área deseada de la muestra formando líneas y el detector analiza los electrones secundarios o los retrodispersados. La composición de estos barridos dan lugar a la imagen.

La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras. Las muestras deben liberar los electrones que le llegan para no acumular una carga electrostática negativa en superficie que distorsiona la imagen. Si no lo son, se recubren mediante técnicas de PVD *sputtering* con una capa fina de carbono o de oro.

Las imágenes de SEM se tomaron en el microscopio JEOL 2010 FEG de los CCiT de la UB.

3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión, (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión, (Transmission Electron Microscopy, TEM) funciona esencialmente como la SEM, pero la señal que se utiliza para formar la imagen es la de los electrones que atraviesan la muestra.

La imagen obtenida puede ser de dos modos: modo imagen o modo difracción [46]. En el modo imagen, el haz de electrones que ha atravesado la muestra han sufrido variaciones en su intensidad debido a las interacciones inelásticas producidas por defectos, bordes de grano, dislocaciones... Esta configuración se llama, configuración de campo claro (Bright Field, BF). Si mediante una apertura, solo los electrones dispersados forman la imagen, tenemos la configuración de campo oscuro (Dark Field, DF). En el modo difracción, se observa la imagen en el espacio recíproco de los cristales de la red producida por los electrones al atravesar una estructura con simetría cristalina. La inversión de la imagen mediante transformada de Fourier, permite observar planos cristalinos internos del material.

Para que los electrones sean capaces de atravesar la muestra, estos tienen que ser altamente energéticos (la energía necesaria está comprendida entre

las centenas y millares de keV) y las muestras no pueden presentar espesores mayores de los 100 nm. A diferencia del SEM, la preparación de muestras para el TEM requiere maña, destreza y paciencia y, sin duda alguna, es uno de los aspectos más importantes a la hora de obtener una imagen de buena calidad. Generalmente, las muestras se cortan en trozos muy pequeños y son pulidas a mano, adelgazandolas uniformemente. Por último las muestras se bombardean con un haz de iones hasta producir un pequeño cráter o playa en la muestra. Si las muestras y/o sustratos son muy duros o bien se desea estudiar una parte muy específica de la muestra, se utilizan otras técnicas de preparación de estas como por ejemplo el FIB, Sección 3.3.4.

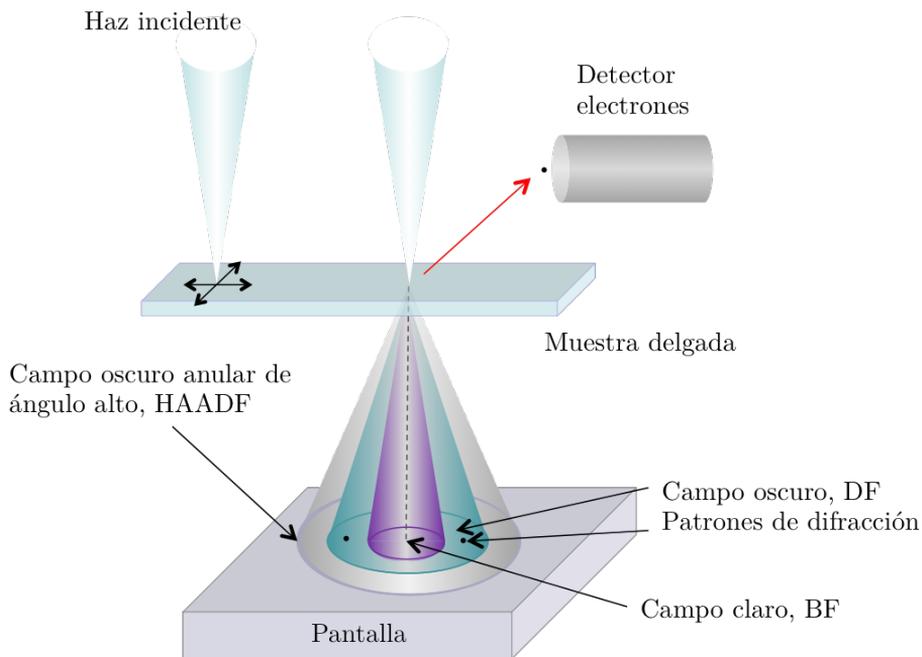


Figura 3.5: Esquema los de funcionamiento de los diferentes modos y configuraciones de un equipo SEM, TEM o STEM

La microscopía de alta resolución (High Resolution TEM, HRTEM) es un modo de operación del TEM, que permite obtener imágenes con resolución de escala atómica. En este modo, las lentes electromagnéticas del TEM están configuradas optimizando la visualización columnas atómicas por la difracción-interferencia de la onda electrónica que interfiere con si misma al atravesar la muestra.

El STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) es una combinación del SEM y el TEM. La técnica consiste en detectar los electrones transmitidos a través de la muestra mientras se escanea. El STEM lleva incorporado un modo imagen llamado HAADF (High Angle Annular Dark Field). Al igual que en el modo DF la imagen se forma con los electrones dispersados pero con un ángulo mayor. La figura 3.6 se observa un esquema de todos los modos.

Las imágenes se obtuvieron en el JEOL 2010 FEG, que trabaja a 200kV. Está equipado con una unidad de rastreo que le permite trabajar en modo STEM, con detectores de BF-STEM y de HAADF-STEM. La resolución punto a punto es de 0.19 nm y la de energía es de 0.8 eV.

3.3.4. Haz de iones focalizados (FIB)

El haz de iones focalizados (Focused Ion Beam, FIB), es una técnica de microscopía parecida al SEM en la cual en vez de incidir un haz de electrones sobre la muestra se incide un haz de iones focalizados. La interacción del haz de iones con la muestra es mucho mayor debido a que los iones, generalmente de Ga^+ , son mucho más pesados que los electrones. Por la misma razón, la penetración en la muestra del haz de iones es menor que la del haz de electrones.

Si el haz de iones incide en la muestra con suficiente energía, dichos iones pueden arrancar átomos de la muestra y producir daños. Este inconveniente a la hora de trabajar con el haz de iones como microscopio electrónico se

convierte en una ventaja si se quiere utilizar el FIB como herramienta de micromecanizado. El haz del microscopio se puede focalizar con diámetros inferiores a los 10 nm para realizar secciones transversales en la muestra y preparar muestras transparentes a los electrones, para la posterior realización de TEM.

Para proteger la superficie de la muestra antes de realizar el micromaquinado, se deposita *in situ* una fina capa de platino sobre el área a realizar la sección.

El equipo utilizado es un *FEI Strata DB 235*, con cañón de electrones FEG (puede trabajar entre 0.5 y 30kV), el cañón de iones es de Ga y trabaja a 30kV en un rango de intensidades entre los 1 pA y 20 nA con un *spot* mínimo de 6 nm de diámetro. Está equipado con un micromanipulador *Omniprobe Autoprobe 200.2* y un inyector de gas metalorgánico, $\text{PtC}_9\text{H}_{16}$, precursor para los depósitos de Pt.

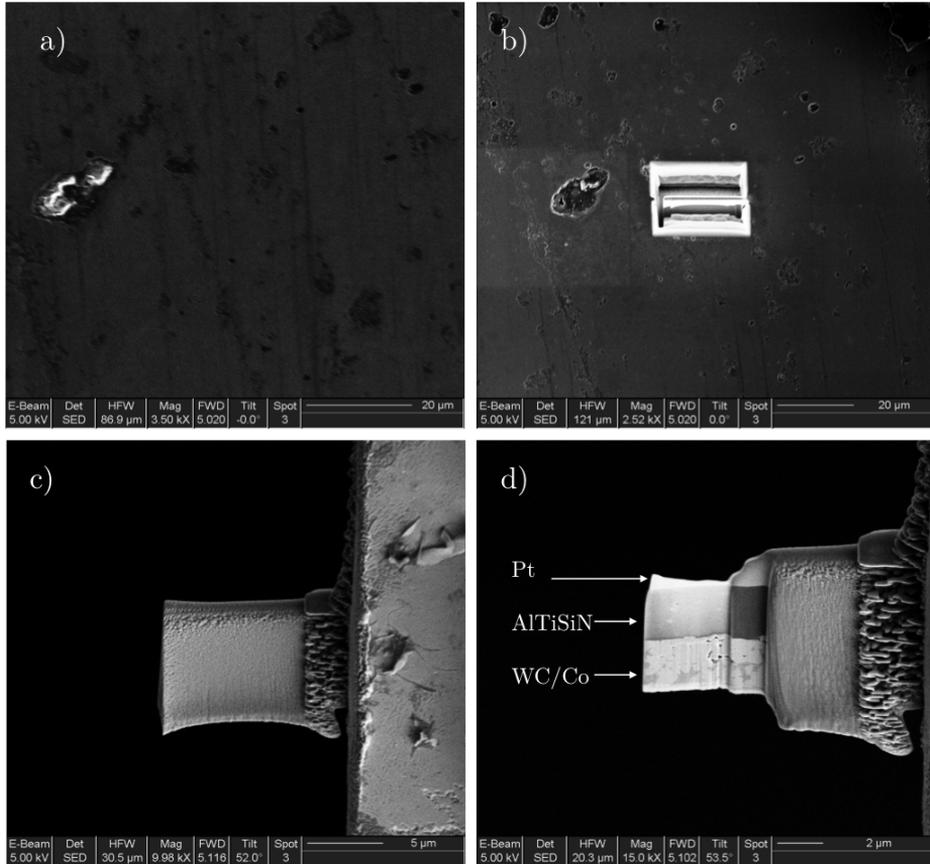


Figura 3.6: Imágenes SEM de las diferentes etapas del proceso de preparación de una muestra de AlTiSiN sobre sustrato de WC/Co por FIB. a) Zona de la muestra seleccionada para realizar el FIB. b-c) Imágenes de las etapas intermedias. d) Resultado final de la preparación.

3.4. Caracterización mecánica y tribológica

3.4.1. Tensiones residuales o estrés residual

Las tensiones residuales, se definen como aquellas tensiones que perduran en el interior del material en ausencia de fuerzas externas. También es llamado estrés residual. El estrés es un parámetro importante en el campo de la ingeniería de los materiales y como no, también en el campo de las capas finas. Su estudio y cuantificación es necesario para garantizar la calidad de los recubrimientos ya que puede ser beneficioso o perjudicial para su comportamiento en la aplicación de estos. Es un parámetro que juega un papel principal en la adhesión de las capas al sustrato, y por lo tanto, es importante controlarlo, cuantificarlo y observar su evolución.

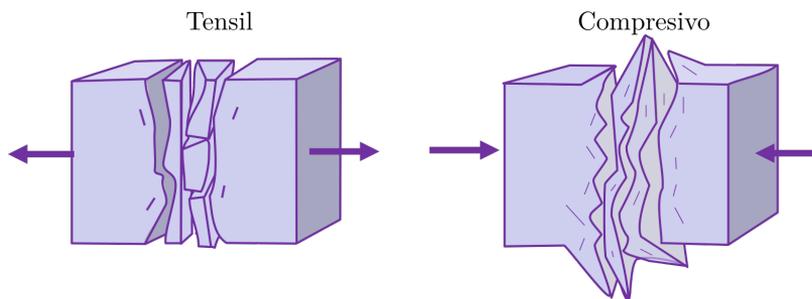


Figura 3.7: Esquema de los tipos de tensiones residuales que suelen producirse en los recubrimientos capas finas.

El estrés en capas finas puede ser tensil o compresivo, Figura 3.7. Un estrés tensil en las muestras puede generar grietas o facilitar la propagación de estas, lo que se puede traducir en una disminución de la dureza del material. Por otro lado, un estrés compresivo aunque en términos moderados sea beneficioso para evitar la propagación de grietas, en exceso puede provocar la delaminación del recubrimiento.

A lo largo de esta tesis, se han utilizado dos métodos diferentes para la determinación del estrés en capas finas: El primero por perfilometría mecánica y el segundo por GIXRD.

3.4.1.1. Perfilometría mecánica

El método más sencillo para la determinación del estrés residual en recubrimientos de capa fina es el de la perfilometría mecánica. En este método se mide la variación del radio de curvatura de un sustrato delgado antes de ser recubierto R_0 y después de ello R_f (el estrés residual del recubrimientos ejerce tensiones sobre el sustrato y el conjunto sustrato-recubrimientos adquiere una curvatura apreciable si el sustrato es lo suficientemente delgado). Usando la ecuación de Stoney 3.6 [47], podemos obtener el estrés residual del recubrimiento σ_r :

$$\sigma_r = \frac{Et_s^2}{6(1-\nu)t} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (3.6)$$

donde E y ν son el módulo de Young y el coeficiente de Poisson del sustrato, y t_s y t los espesores del sustrato y del recubrimiento respectivamente. El valor de los radios de curvatura R_0 y R_f se determinan a partir de los valores experimentales obtenidos por de perfilometría mecánica, Figura 3.8, realizando un barrido de longitud $2a$ y midiendo la altura de curvatura b . Dado que la altura de la curvatura, b , es muchísimo más pequeña que el radio de curvatura R del sustrato se puede aproximar por:

$$Si \ b \ll R, \ R \cong \frac{a^2}{2b} \quad (3.7)$$

Entonces la fórmula de Stoney aproximada queda según esta ecuación:

$$\sigma_r = \frac{Et_s^2}{3a^2(1-\nu)t} (b_0 - b_f) \quad (3.8)$$

siendo b_0 y b_f las alturas de curvatura del sustrato antes y después de depositar el recubrimiento respectivamente.

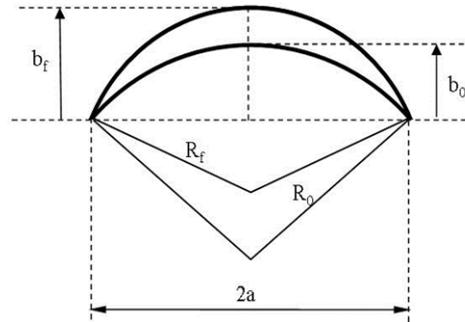


Figura 3.8: Parámetros geométricos de la fórmula de Stoney, ejemplarizados para un R_0 positivo y un $R_f < R_0$ correspondiente a un recubrimiento con estrés compresivo.

El equipo utilizado para estas medidas es el perfilómetro *DEKTAK 3030*, *Veeco*, presentado en la sección 3.1.1.

Los sustratos deben ser delgados, pulidos y sus propiedades mecánicas deben ser bien conocidas. Las obleas de silicio son unas buenas candidatas como sustratos, y en las muestras depositadas en nuestros laboratorios son colocadas en la cámara de depósito, junto con los demás sustratos, en forma de testigo para posteriores caracterizaciones del estrés. Para el cálculo del estrés, los parámetros que se utilizaron del silicio son, $E=130$ GPa, $\nu =0.29$ con un espesor de $285 \mu\text{m}$ y distancias de barrido $2a=5$ mm.

Lamentablemente, por su fragilidad y delicadeza en la manipulación, los sustratos de silicio no suelen ser utilizados en los entornos industriales. En su lugar, se recubren muestras de acero o carburo de tungsteno cobalto (WC/Co) en las cuales es imposible medir el estrés por perfilometría básicamente porque su espesor es tan elevado que no muestran una curvatura caracterizable.

3.4.1.2. Métodos $d\text{-sin}^2\psi$ y GIXRD

Cuando un recubrimiento está sometido a un estrés residual, su estructura cristalina se ve modificada. Fundamentalmente, podemos suponer que todos los cristales del recubrimiento que están sometidos a un estrés de carácter compresivo o tensil se dilatan o contraen respectivamente en el sentido perpendicular a la superficie del recubrimiento. Esta deformación relativa del parámetro de red, se traduce en un cambio de posición de los picos del difractograma de difracción de rayos X como se muestra en la Figura 3.9.

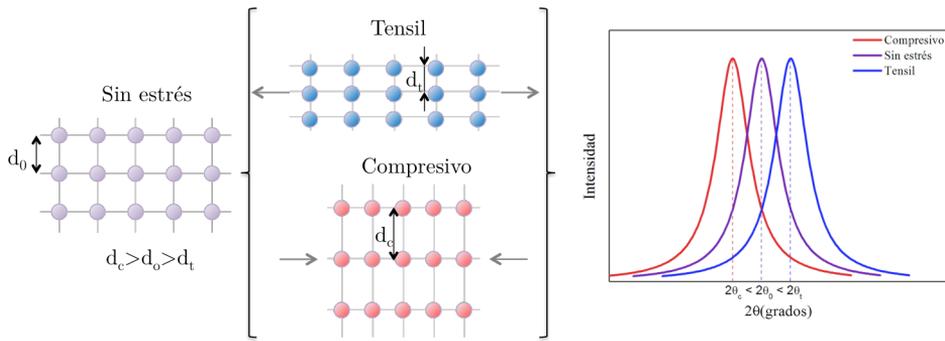


Figura 3.9: Esquema de la deformación relativa del parámetro de red de una celda al ser sometido a un estrés tensil y compresivo y de su variación en la posición θ de un difractograma de difracción de rayos X.

La siguiente ecuación describe la relación entre la deformación relativa del parámetro de red, $\varepsilon_{\phi\phi}^{hkl}$, y el tensor del estrés, σ_{xy} [48]:

$$\varepsilon_{\phi\phi}^{hkl} = \frac{1}{2} S_2^{hkl} [(\sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{21} \sin 2\phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi - \sigma_{33}) \sin^2 \psi + \sigma_{33}] + \frac{1}{2} S_2^{hkl} (\sigma_{13} \cos \phi + \sigma_{23} \sin \phi) \sin 2\psi + S_1^{hkl} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (3.9)$$

Si el estrés del recubrimiento es biaxial (simétrico rotativamente, $\sigma_{11} =$

$\sigma_{22} = \sigma$) y tampoco hay estrés de cizalladura ($\sigma_{33} = 0$), la ecuación anterior se puede reducir a:

$$\varepsilon_{\phi\phi}^{hkl} = (2S_1^{hkl} + \frac{1}{2}S_2^{hkl} \sin^2 \psi)\sigma \quad (3.10)$$

La deformación relativa del parámetro de red está definida como:

$$\varepsilon_{\phi\phi}^{hkl} = \frac{a_\psi - a_0}{a_0} \quad (3.11)$$

Igualando la ecuación 3.10 y la ecuación 3.11 se obtiene la relación lineal entre el parámetro de red a_ψ y el $\sin^2 \psi$:

$$a_\psi = \frac{1}{2}S_2^{hkl}a_0\sigma \sin^2 \psi + a_0(2S_1^{hkl}\sigma + 1) \quad (3.12)$$

Si al valor que acompaña a la pendiente le llamamos α y β al término independiente:

$$a_\psi = \alpha \sin^2 \psi + \beta \begin{cases} \alpha = \frac{1}{2}S_2^{hkl}a_0\sigma \\ \beta = a_0(2S_1^{hkl}\sigma + 1) \end{cases} \quad (3.13)$$

Sustituyendo en la ecuación 3.13 las constantes elásticas cuasiisotrópicas de los materiales por sus correspondientes relaciones macroscópicas:

$$\begin{cases} S_1^{hkl} = -\frac{\nu}{E} \\ \frac{1}{2}S_2^{hkl} = \frac{1+\nu}{E} \end{cases} \quad (3.14)$$

De esta manera, obtenemos que el estrés, σ , y el parámetro de red del material sin estresar, a_0 , en función de la pendiente, α , y el término independiente, β , del ajuste son:

$$\begin{cases} \sigma = \frac{\alpha E}{\beta(1+\nu) + 2\alpha\nu} \\ a_0 = \frac{\beta(1+\nu) + 2\alpha\nu}{1+\nu} \end{cases} \quad (3.15)$$

El parámetro de red a_ψ se calcula a partir de la posición θ de cada pico, calculando previamente la distancia interplanar d_{exp} con la ley de Bragg, Ecuación 3.2, y sustituyendo en la ecuación del parámetro de red para la celda correspondiente. Todas las muestras analizadas en esta tesis eran celdas cúbicas, por lo cual:

$$\frac{1}{d_{exp}^{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_\psi} \quad (3.16)$$

El método del $d - \sin^2 \psi$ es la alternativa convencional al método de la perfilometría mecánica [Hauk, 1991]. Las medidas de XRD se realizan con la geometría Bragg-Brentano (presentadas en la sección 3.3.1) pero en este caso registrando un único pico seleccionado a ángulos de Bragg relativamente altos ($2\theta > 70$), para evitar la influencia del sustrato en los picos del difractograma, y tomando varios espectros variando los valores del ángulo ψ de inclinación de la muestra con respecto a la normal, Figura 3.10.

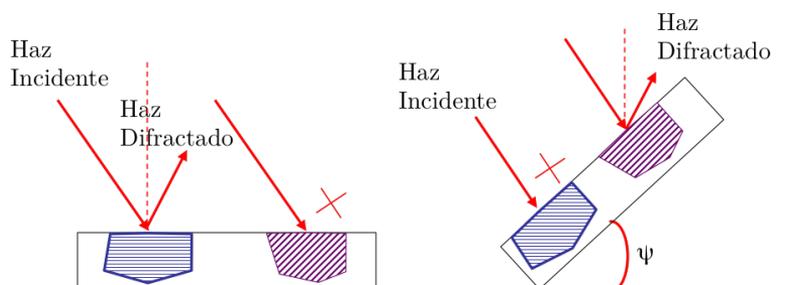


Figura 3.10: Esquema de la geometría de difracción del método $d - \sin^2 \psi$, para dos espectros con diferentes ángulos ψ de inclinación de la muestra con respecto a la normal.

La gráfica del parámetro de red, a_ψ , en función del $\sin^2 \psi$ es una línea de cuya pendiente se puede determinar el estrés del material, Ecuación 3.15. En la Figura 3.11, se muestra un ejemplo de la dependencia del parámetro

de red, a_ψ con el ángulo ψ para el pico (311) de un recubrimiento de TiAlN depositado sobre probetas de acero por arco catódico en la empresa *Metal Estalki* y sometido a un tratamiento de recocido posterior al depósito de 600 °C. Se observa un comportamiento lineal con una pendiente de -0.075 \AA para valores altos de ψ (poca penetración en la capa), que corresponde a un estrés compresivo constante en el interior del recubrimiento. Para valores pequeños de ψ , para los que la profundidad de penetración de los rayos X es mayor, se observa una desviación del comportamiento lineal, que se interpreta como una disminución del estrés en la zona próxima al sustrato debida a la capa de adhesión de TiN que se depositó primero. Usando los valores de la literatura para el AlTiN de $E = 330 \text{ GPa}$, y $\nu = 0.2$ [49], el valor del estrés deducido a partir de la Ecuación 3.15 es de -4.9 GPa .

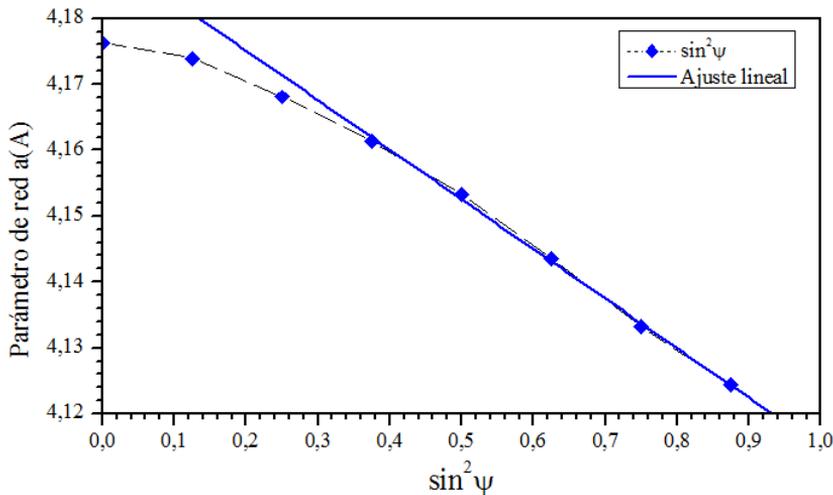


Figura 3.11: Parámetro de red, a_ψ en función del $\sin^2 \psi$ de un recubrimiento de AlTiN sometido a un tratamiento de recocido posterior al depósito de 600 °C, obtenido con el método $d\text{-}\sin^2 \psi$ y el ajuste lineal correspondiente en la zona más superficial de la capa.

Este método presenta la ventaja de detectar posibles gradientes de estrés en el recubrimiento, pero presenta desventajas como el elevado número de medidas XRD a realizar, y la posible presencia de anisotropía en las propiedades mecánicas del material en la dirección cristalina del pico seleccionado que hacen que los valores deducidos del estrés puedan depender de dicho pico.

Otro método de evaluación del estrés residual más sencillo que el $d - \sin^2 \psi$, es el denominado GIXRD. A partir del difractograma GIXRD se puede evaluar fácilmente el estrés de las muestras. Recordamos que el ángulo ψ es el ángulo entre el vector de difracción de los planos (hkl) y la normal a la superficie que verifican la relación $\psi = \theta - \gamma$, donde θ es el ángulo de Bragg y γ es el ángulo de incidencia que es constante y de pequeños valores (Figura 3.4). Al igual que en el método anterior, el valor de a_ψ , se calcula a través de la ecuación 3.2 y 3.16. El resultado del parámetro de red, a_ψ en función del $\sin^2 \psi$ del mismo recubrimiento de AlTiN sometido a un tratamiento de recocido posterior al depósito de 600 °C, obtenido con el método GIXRD se muestra en la Figura 3.12.

El método de GIXRD presenta un comportamiento que puede ajustarse con una dependencia lineal con una pendiente de -0.067 \AA . De nuevo, con los mismos valores de E y ν para el AlTiN [49] y la Ecuación 3.15 se obtiene que el estrés del recubrimiento es -3.7 GPa .

Aunque se trate de un método menos preciso que el $d - \sin^2 \psi$, es un método mucho más rápido que requiere menos medidas de XRD. En esta geometría se analizan todos los picos detectables por el instrumento dentro de un único difractograma GIXRD, y la difracción ocurre a una profundidad de penetración prácticamente constante (ya que el ángulo de incidencia γ es constante).

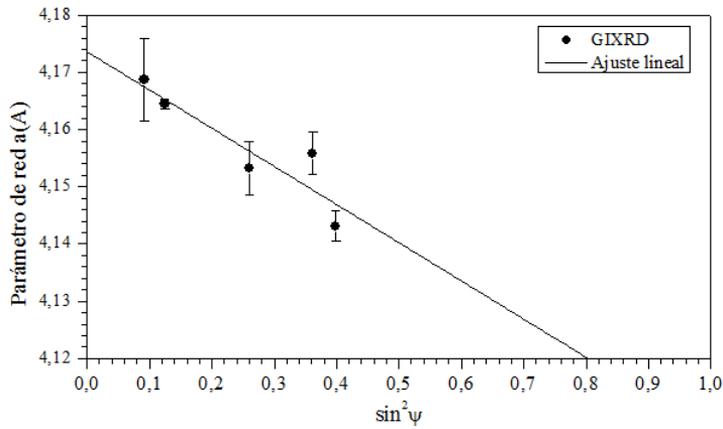


Figura 3.12: Parámetro de red, a_ψ en función del $\sin^2 \psi$ de un recubrimiento de AlTiN sometido a un tratamiento de recocido posterior al depósito de 600 °C, obtenido con el método GIXRD.

La diferencia entre ambos valores se debe a limitaciones inherentes a ambos métodos. Por una parte el método del $\sin^2 \psi$ presenta una dispersión muy baja, pero requeriría emplear el valor de la constante elástica concreta del plano seleccionado (E_{311} en nuestro caso) que no es bien conocida. Por otra parte, el método de GIXRD utiliza la información de todos los planos cristalinos accesibles, pero presenta dispersión debido a anisotropías. Como ambos métodos están sometidos a errores de $\pm 10\%$, hemos escogido el de GIXRD para hacer el estudio sistemático de la evolución del estrés en nuestras muestras.

3.4.2. Dureza y elasticidad, Nanoindentación

La dureza, H , de un material es la resistencia que presenta a ser deformado permanentemente, ya sea por indentación o por rayado. El interés por la determinación de la dureza de los materiales se remonta a 1822, cuando Friderich Mohs, quiso clasificar la dureza relativa de los materiales basándose en el simple principio de que un material puede rayar a otro, pero no al revés. Ese interés se extiende hasta nuestros días en la clasificación en geología y sobre todo en la caracterización mecánica de los materiales industriales. Sin lugar a dudas, y después de una buena adhesión del recubrimiento al sustrato, la dureza y elasticidad de los recubrimientos es uno de los parámetros buscados por los recubridores en el mundo industrial ya que de manera directa o indirecta garantiza la calidad de este.

La indentación es un método simple que consiste en el contacto de un material con propiedades como la dureza y módulo elástico desconocidas frente a otro más duro y cuyas propiedades ya conocemos. Para medir la dureza en el volumen de un material, se utilizan los métodos de indentación Rockwell, Brinell, Vickers o Knoop [50]. Todos estos métodos miden la dureza a profundidades relativamente grandes (mayor que la micra), por lo cual para medir las durezas en capa fina se necesita una técnica que mida la dureza de manera muy superficial. La nanoindentación es una indentación cuya escala de penetración está en el rango de los nanómetros. A parte de la escala de penetración, el rasgo diferencial a otras técnicas de indentación es que la huella residual dejada en la muestra se mide mediante métodos indirectos [51]. El test de nanoindentación es una técnica que usa el registro continuo de la profundidad de penetración de un indentador dentro de una muestra por carga aplicada.

3.4.2.1. Nanoindentadores

Para la medida de la dureza en capas finas, se ha tenido la suerte de contar con dos equipos de nanoindentación: un *Nanotest 550* y un *TI-950 Triboindenter*. El primero, disponible en nuestro laboratorio es el *Nanotest 550* fabricado por *Micromaterials Ltd*. El segundo, es el *TI-950 Triboindenter* fabricado por *Hysitron Corporation*, y pertenece al grupo de *Thin Films Physics* de la Universidad de Linköping.

Ambos equipos constan de una plataforma de indentación colocada sobre una mesa antivibratoria para amortiguar las vibraciones y reducir el ruido en las medidas. Además, dichas plataformas se encuentran aisladas dentro de unas cabinas que minimizan la entrada de ruido acústico, bloquean las corrientes de aire y evitan derivas térmicas.

Plataforma de indentación del *Nanotest 550*

La plataforma de indentación del NanoTest 550 consta de dos péndulos independientes para realizar las medidas nanométricas o micrométricas, Figura 3.13. La diferencia entre ellos está en el rango de carga que puede aplicar cada uno. El NanoTest opera entre cargas comprendidas entre 0 y 430 mN, es mucho más sensible y preciso para profundidades pequeñas, por eso es el más utilizado para caracterizar la dureza en capas finas. Sin embargo, en el caso del MicroTest, el rango de carga es de 0 a 20 N. Este péndulo se utiliza normalmente para pruebas de rayado “*scratch test*”.

Cada péndulo posee un solenoide en la parte superior para generar la fuerza de indentación y un indentador horizontal (Berkovich o esférico) en la parte inferior. Frente al indentador se coloca la muestra que se quiere caracterizar. La muestra se mueve hasta la posición deseada gracias a tres motores de precisión. Un microscopio nos permite observar con detalle la zona seleccionada para realizar la indentación, evitando así zonas fracturadas y defectuosas. Posteriormente, una vez realizada la indentación, también nos permitirá analizar la huella de indentación.

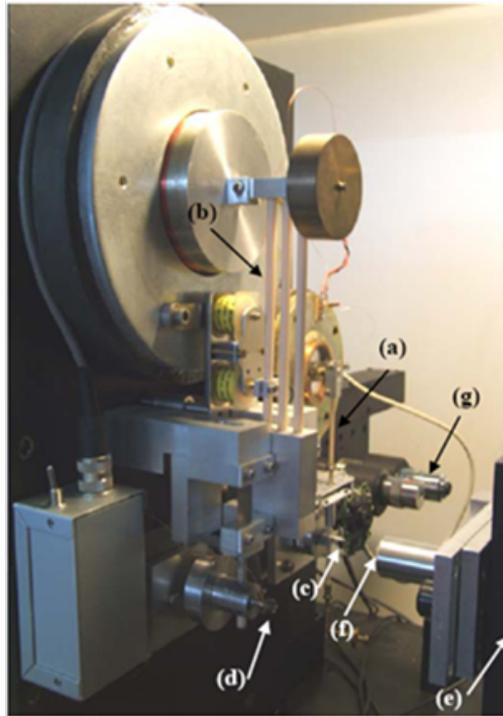


Figura 3.13: Equipo de nanoindentación, *NanoTest 550* disponible en nuestro laboratorio de Capas Finas e Ingeniería de Superficies. (a) Péndulo medidas nanométricas (NanoTest), (b) Péndulo medidas micrométricas (Micro Test), (c) Indentador Berkovich, (d) Indentador cónico o esférico, (e) Motores de desplazamiento de la muestra, (f) Portamuestras y muestra, (g) Microscopio óptico de posicionamiento.

Para registrar la profundidad de penetración dentro de la muestra y medir así la dureza de los recubrimientos se aplica una fuerza normal aplicando una corriente eléctrica controlada a la bobina que está situada en la parte superior del péndulo, Figura 3.14. La bobina se ve atraída hacia el

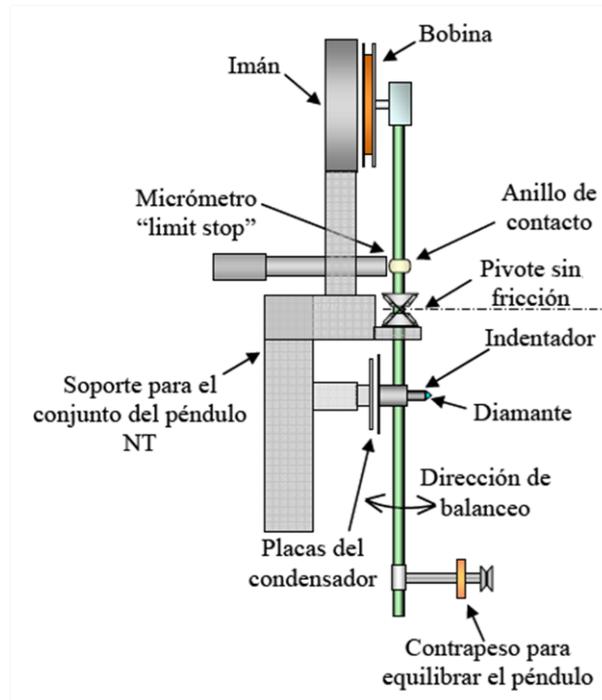


Figura 3.14: Esquema del equipo *NanoTest*. Principio de funcionamiento [52].

imán, y el péndulo se balancea sobre un eje de fricción nula (dos láminas metálicas flexionadas) por lo que el indentador que está ubicado en la parte inferior este se desplaza hacia la muestra. El desplazamiento del diamante es medido mediante un condensador de placas paralelas, que está situado en la parte posterior del indentador. Cuando el diamante se mueve, la capacidad del condensador varía al cambiar la distancia entre sus placas. Esta variación de capacidad es medida por un puente *Wheatstone* AC-1000 Hz que previamente se ha calibrado. De esta manera, el software del equipo puede traducir la variación de la capacidad en profundidad de penetración y la corriente aplicada en carga aplicada proporcionándonos así las curvas de carga y descarga de la indentación [53].

Plataforma de indentación del *TI-950*

La plataforma de indentación *TI-950* de *Hysitron*, Figura 3.15, está construida sobre un marco sólido de granito. Este marco soporta el microscopio y el conjunto de indentación del transductor y el indentador denominado *Triboscanner*. El transductor, consiste en un pequeño condensador formado por tres placas-electrodo. La placa central, está situada entre dos placas laterales fijas, formando dos condensadores móvil-flotante en serie. La capacidad diferencial de ambos condensadores se mide mediante dos corrientes AC desfasadas 180 grados entre si. Cuando la placa central está situada equidistante a las placas laterales, la tensión AC inducida sobre la placa es nula, Figura 3.16. Cualquier desplazamiento, por pequeño que sea, de la placa central flotante se traduce en una pequeña tensión AC, proporcional al desplazamiento. El indentador esta adherido a la placa central, de manera que sus desplazamientos se pueden medir con una sensibilidad muy elevada.

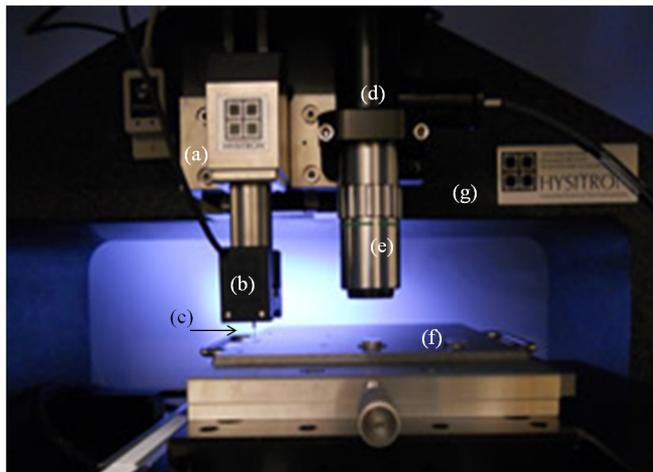


Figura 3.15: Equipo de nanoindentación, *TI-950* disponible en *Thin Films Physics* de la Universidad de Linköping. (a) TriboScanner (b) Transductor (c) Indentador Berkovich o cubico (d) Cámara CCD, (e) Microscopio de alta resolución (f) Portamuestras (g) Marco de granito.

La fuerza de penetración del indentador se genera mediante la aplicación de una diferencia de potencial DC entre la placa flotante y las placas fijas o sea, una fuerza electrostática, Figura 3.17. Para una diferencia de potencial aplicada de 200 V (máxima) se consigue una fuerza de 10 mN. Esta es la principal "limitación" de este equipo: la carga máxima que puede aplicar es de tan solo 10 mN, lo que implica que obtendremos penetraciones de muy pocos nanómetros, obteniendo solo la dureza de la capa y en muy pocos casos la del sustrato.

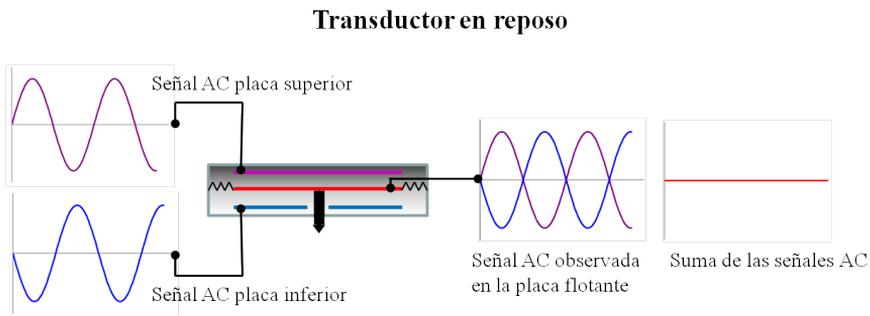


Figura 3.16: Principio de funcionamiento del transductor en reposo.

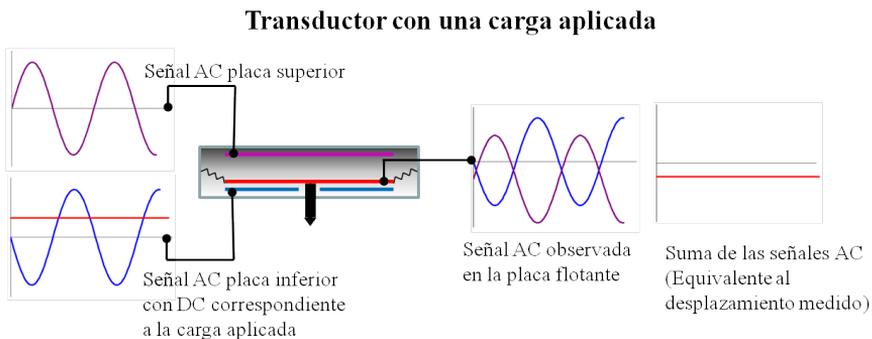


Figura 3.17: Principio de funcionamiento del transductor con una carga aplicada.

El *TriboScanner* tiene la gran ventaja de que también se puede utilizar para tomar imágenes in-situ de la superficie de la muestra escaneándola con la propia punta del diamante del indentador empleando un controlador SPM (Scanning Probe Microscopy) que permite generar la imagen de la superficie de la muestra antes y después de la indentación. Estas imágenes son muy útiles para determinar donde indentar en la muestra, escogiendo la zona adecuada y evitando hacerlo en zonas poco homogéneas, craqueadas, con micropartículas... así como observar con posterioridad los distintos tipos de fallos que se han producido durante la indentación así como su tamaño [54].

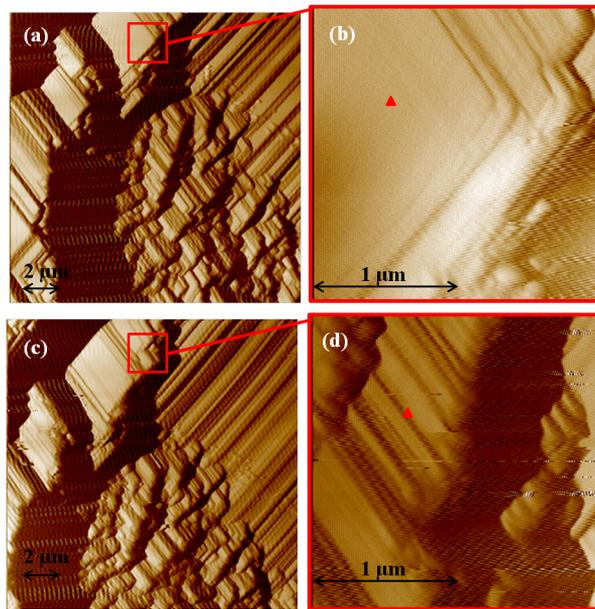


Figura 3.18: Imagen SPM de una muestra de ZnO antes (a,b) y después (c,d) de la indentación. Las imágenes (a) y (c) se tomaron en un área de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ mientras que la (b) y (d) son sus respectivas ampliaciones de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. El triángulo dibujado en la imagen (b) y (d) indica la zona donde se indentará y la zona indentada respectivamente.

En la Figura 3.18 se observa un ejemplo de las imágenes obtenidas por SPM con el indentador *TI-950*. Se trata de una muestra de ZnO sol-gel depositada por la técnica de *spin coating* y recocida a una temperatura de 500 °C. Como se puede observar en la Figura 3.18(a), el recubrimiento forma una especie de láminas, parecidas a la mica que hacen que esta muestra sea difícil de caracterizar debido a su falta de homogeneidad. Gracias al SPM del indentador, se pudo elegir una zona lo suficientemente plana y homogénea donde indentar (marcada con un triángulo Figura 3.18(b)) y observar que ocurrió en esa misma zona una vez efectuada la indentación, Figura 3.18(c) y (d).

3.4.2.2. Indentadores

La parte más importante del sistema instrumental es la punta del indentador. Se trata de un diamante tallado con una geometría concreta (Berkovich, Vickers, cónica ...) en un soporte de titanio o acero para facilitar su manipulación y colocación en el instrumento.

El indentador de geometría más popular en los test de nanoindentación es el diamante de tres caras Berkovich, Figura 3.19. La razón de su éxito es que tres caras de un diamante siempre tendrán un punto en común en el vértice de la pirámide, mientras que las cuatro caras de un diamante con geometría Vickers dejan una pequeña arista en lugar del vértice. Por lo tanto, la punta de un diamante Berkovich siempre será más afilada que la de un Vickers. El indentador con geometría Vickers se utiliza normalmente para realizar medidas micrométricas, en las que las dimensiones de la huella son mayores.

El ángulo mitad de una cara del indentador Berkovich es aproximadamente 65.3 grados, Figura 3.19(b) y el radio de curvatura en el vértice debería ser inferior a 20 nm. Teóricamente su geometría no debería variar, pero al indentar sobre materiales duros la punta sufre desgastes y si se hace sobre materiales blandos, restos de estos pueden quedar adheridos al diamante. Para indentaciones con cargas grandes, (entendiendo grandes como

profundidades mayores que el radio de la punta) este pequeño redondeo carece de importancia. El problema aparece al indentar capas muy finas, extremadamente duras y con alta elasticidad, como por ejemplo el famoso carbono tipo diamante (Diamond Like Carbon, DLC) [55].

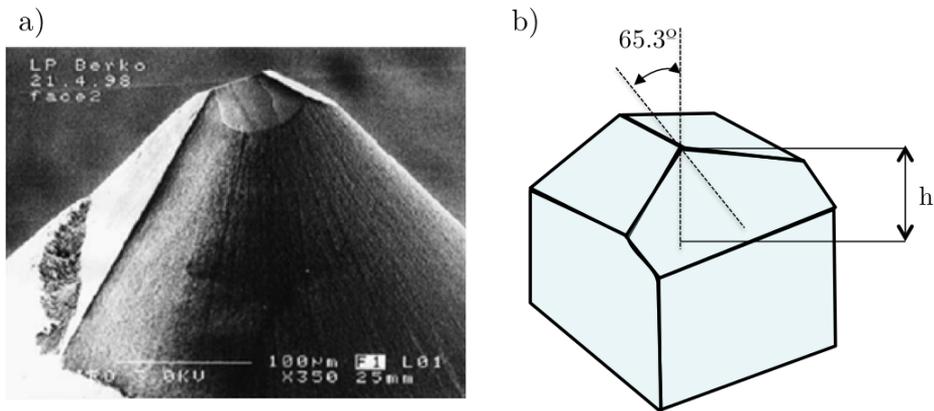


Figura 3.19: (a) Fotografía tomada por SEM de la punta de un indentador tipo Berkovich [56]. (b) Esquema de la punta de un indentador tipo Berkovich con ángulo mitad 65.3° (medido desde el eje hasta la mitad de una de las caras).

Un indentador esférico ejercería una presión máxima en el punto de contacto sobre la superficie de la muestra muy inferior a la ejercida por un indentador con punta perfectamente piramidal. Los indentadores esféricos tienen dificultad en aplicar presiones locales que resulten ser superiores al límite elástico en los materiales duros y en este caso las curvas de carga y descarga resultan casi superpuestas entre sí, porque, aun con la carga máxima, el material ensayado no ha superado su límite elástico en ningún punto y por tanto no tiene deformación permanente (cuasi-elástica). Los indentadores esféricos se utilizan preferentemente cuando se pretende determinar únicamente el módulo elástico de un material. Como ya se ha dicho, los

indentadores Berkovich reales presentan siempre una cierta forma esférica en su vértice con radios reales del orden de 50 nm debido a la dificultad del tallado y al desgaste por el uso. Esta parte esférica produce unas curvas de carga-descarga para las cargas muy pequeñas típicas de una penetración cuasi-elástica e invalidan el tratamiento de Oliver y Pharr. En general la punta esférica de la pirámide del indentador origina errores en los valores de la dureza calculada, dando resultados de dureza mayores que los reales. Es necesario tener en cuenta estos posibles errores cuando las penetraciones analizadas son del orden de pocas decenas de nanómetros y esto ocurre a menudo cuando pretendemos medir la dureza en recubrimientos duros decorativos muy delgados. Por eso, es necesaria una buena calibración de la forma exacta de la punta del diamante antes de empezar a realizar las medidas.

Para realizar dicha calibración, se indenta sobre una muestra patrón de cuarzo fundido, abarcando el rango de penetraciones que más se ajuste al tipo de medidas que se llevarán a cabo. Con los datos registrados por el sistema, se determina la forma actual de la punta del diamante y el área de contacto para cada profundidad de penetración y se hallan los coeficientes de un polinomio de ajuste con más o menos grados en función de la precisión que sea necesaria en cada caso:

$$A_c = k_1 h_c^2 + k_2 h_c + k_3 h_c^{1/2} + k_4 h_c^{1/4} + \dots \quad (3.17)$$

donde A_c es el área de contacto, h_c es la profundidad de contacto y k_n son constantes. Para un diamante tipo Berkovich perfecto, k_1 es igual a 24.5 y el resto de constantes son cero. Si durante la calibración con este tipo de diamante, se obtienen valores de k_1 alejados del valor 24.5 el diamante está despuntado y es necesario cambiar por otro nuevo.

3.4.2.3. Cálculo de la dureza

El cálculo de la dureza está basado en el método que en 1992 presentaron Oliver y Pharr [57]. El método fue desarrollado para medir la dureza y el módulo elástico de un material, a partir de las curvas de carga frente a profundidad de penetración obtenidas durante el ciclo de carga y descarga, Figura 3.20 y permite medir dichas características mecánicas sin necesidad de evaluar la impresión residual de la indentación (huella plástica).

En la Figura 3.20 se representa de forma esquemática un ciclo típico de carga y descarga obtenido con un diamante Berkovich donde P es la carga aplicada, h la profundidad relativa a la superficie sin deformar. Hay tres cantidades importantes que se pueden medir directamente en las curvas P-h: La carga máxima, P_{max} , la profundidad máxima, h_{max} , y la rigidez de contacto S , definida como la pendiente al inicio de la descarga.

El método de Oliver y Pharr aprovecha las contribuciones realizadas por Sneddon [58], quien derivó relaciones generales de carga, profundidad y área de contacto para diversos indentadores que se puedan describir como un sólido de revolución [57,59]. Las curvas descarga siguen una ley de potencias:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (3.18)$$

donde, α y m son constantes de ajuste. El valor de m se encuentra entre $1.2 \leq m \leq 1.6$. Generalmente su valor es de 1.5 y corresponde a la descarga elástica de un indentador de geometría paraboloide de revolución. El procedimiento exacto para medir la dureza, H , y el módulo elástico, E , se basa en la evaluación de la penetración máxima y el proceso de descarga, Figura 3.21.

La profundidad total de durante la carga es:

$$h = h_c + h_s \quad (3.19)$$

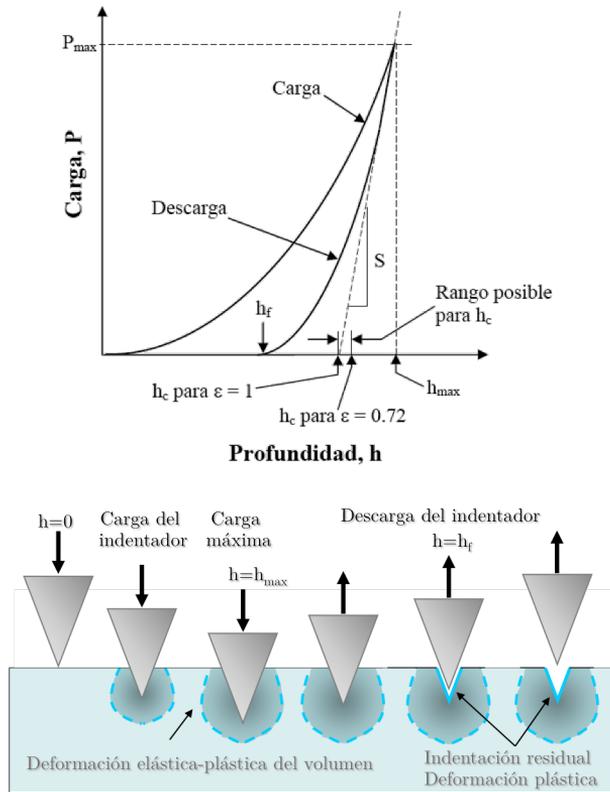


Figura 3.20: Arriba: Ciclo de carga y descarga. P_{max} es la carga máxima, h_{max} la profundidad máxima, h_c es la profundidad de contacto, h_f es la profundidad final de la impresión plástica de dureza residual y S la rigidez de contacto de descarga elástica. Abajo: esquema del proceso de indentación en diferentes instantes del ciclo de carga y descarga. El ángulo apical del indentador está exagerado en el esquema.

Como se ha dicho antes, P_{max} , h_{max} , y S , se obtiene directamente de la curva de carga-descarga. La profundidad de contacto, h_c , puede ser despejada de la expresión anterior. El área de contacto real a carga máxima A_c queda determinada por la geometría del indentador y la profundidad de contacto real, h_c .

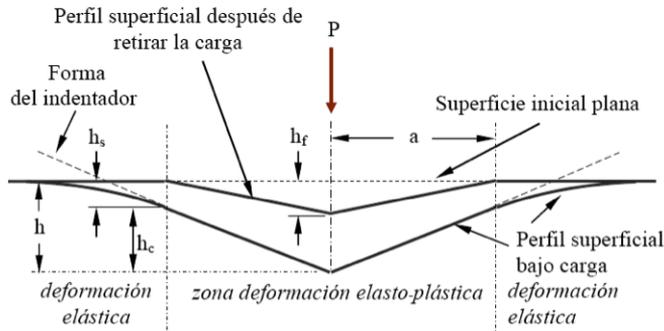


Figura 3.21: Esquema del proceso de descarga. P es la carga aplicada, a es el radio del círculo de contacto y cuando la carga aplicada es máxima, h la profundidad, h_c es la profundidad de contacto, h_f es la profundidad final de la impresión de dureza residual y h_s el desplazamiento elástico de la superficie en el perímetro de contacto.

El desplazamiento de la superficie del perímetro de contacto h_s a la carga máxima es [57]:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (3.20)$$

donde ε es una constante geométrica que depende del indente utilizado ($\varepsilon=0.72$ para un indente cónico, $\varepsilon=0.75$ para un paraboloide de revolución y $\varepsilon=1$ para un cilindro plano). Normalmente se utiliza $\varepsilon=0.75$.

Entonces, la dureza, H , queda definida por:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (3.21)$$

Y el módulo de elasticidad efectivo, E_{eff} :

$$E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{A_c} \quad (3.22)$$

A su vez el módulo de elasticidad efectivo del material está definido como:

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3.23)$$

donde E y E_i son el módulo elástico y ν y ν_i el coeficiente de Poisson del material y del indentador respectivamente. Para un indentador diamante Berkovich estándar, $E_i=1140$ GPa y $\nu_i= 0.07$. [51]

En el 2004, Oliver y Pharr publicaron un “*review*” [59] de su anterior artículo [57], introduciendo pequeñas correcciones en su método. Añaden el parámetro β , basándose en los cálculos previos de King [60], el cual tiene en cuenta las variaciones en la rigidez causadas en la indentación por el hecho que un indentador sea piramidal, como el Berkovich, que no tiene la perfecta simetría axial que tiene un indentador cónico.

$$E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{A_c} \quad (3.24)$$

El valor de β es próximo a 1 (1.034 para el caso del diamante tipo Berkovich) y su determinación para cada indentador está siendo motivo de numerosos artículos [51].

La deformación plástica y elástica que el indentador ejerce sobre el recubrimiento puede invadir también el material del sustrato subyacente, especialmente en capas de recubrimiento muy finas. Por lo tanto, el resultado de la dureza obtenida no es la dureza de la capa, sino la dureza del conjunto de la capa/sustrato. Según sea la combinación de durezas de la capa y del sustrato, el indentador no debe penetrar más del 10% en el espesor de la capa para evitar la influencia del sustrato en el valor de la dureza medida lo que hace que las penetraciones del indentador se reduzcan a unos pocos nanómetros [61]. Esto incrementa aún más la dificultad de la técnica haciendo que algunas veces sea casi imposible dar un valor fiable de la dureza

real en la capa. Afortunadamente, Korsunsky [62] propuso un modelo útil para el cálculo de de la dureza en penetraciones superiores al 10% de la capa, donde el sustrato ya contribuye en la deformación total:

$$H_c = H_s \frac{H_f - H_s}{1 + \beta'^2 \frac{t}{\alpha}} \quad (3.25)$$

donde H_c es la dureza del conjunto capa/sustrato, H_s la dureza del sustrato, H_f es la dureza del recubrimiento, $\beta' = \delta/t$ es la profundidad de indentación relativa, siendo δ la profundidad de indentación medida sobre la huella residual después de haber retirado la carga, t es el espesor del recubrimiento y α tiene dimensión de longitud y depende de la relación entre la tenacidad de fractura del recubrimiento y la dureza del sustrato.

En la Figura 3.22, se puede observar dos ejemplos ilustrativos de la dureza en función de la profundidad de penetración relativa. Los puntos son los datos experimentales obtenidos con el *Nanotest 550* y las líneas continuas corresponden al ajuste realizado con el modelo de Korsunsky. Se trata de dos capas de CrC depositadas por arco catódico en nuestro laboratorio sobre un sustrato de silicio con diferentes condiciones de depósito [35]. Una de las capas tiene una estructura del tipo amorfo/nanocompuesto en la cual predomina la matriz blanda de carbono amorfo hidrogenado y su dureza en capa, H_f , es de tan solo 7.6 ± 0.7 GPa. La otra, posee una estructura rica en Cr_2C_3 altamente cristalino y su dureza en capa alcanza los 22 ± 1 GPa. Al observar la dureza de ambas muestras juntas frente a su profundidad relativa se puede destacar que hasta profundidades relativas del 0.1-0.2 (entre un 10% y un 20% del espesor de la capa) los valores de la dureza son constantes, y muy parecidos al valor del ajuste cuando la profundidad relativa tiende a cero, $\beta \rightarrow 0$. Además, como era de esperar, en ambos casos, el valor obtenido para la dureza del conjunto capa/sustrato a profundidades relativas de indentación grandes $\beta \rightarrow \infty$ es la dureza correspondiente a la dureza del sustrato de silicio, $H_s = 12$ GPa. Aunque pueda parecer redun-

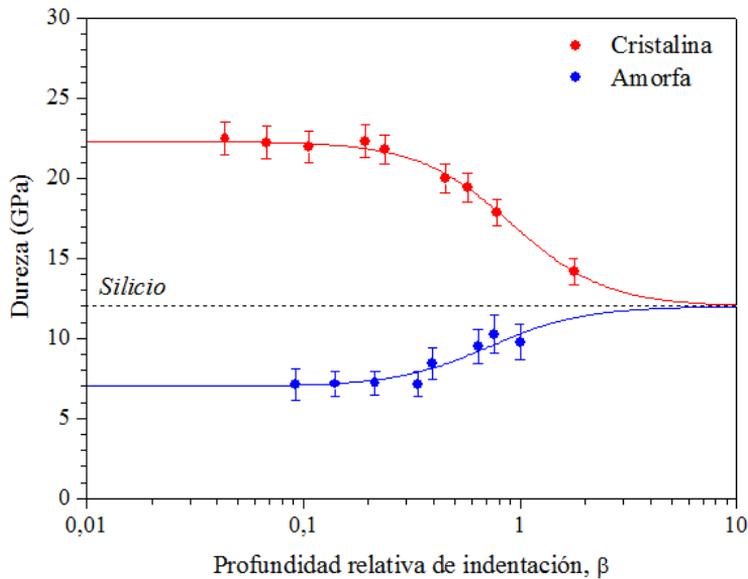


Figura 3.22: Dureza en función de la profundidad relativa de indentación para dos muestras diferentes de CrC. Los puntos corresponden a los valores experimentales de la dureza H_c , y las líneas continuas son el ajuste numérico según el modelo de Korsunsky.

dante, estas pequeñas observaciones, cuando $\beta \rightarrow 0$ entonces $H_c = H_f$ y cuando $\beta \rightarrow \infty$ se cumple que $H_c = H_s$, se han llevado a cabo en todas las muestras y nos han servido para cerciorarnos de que los resultados obtenidos son válidos.

Además, como se ha dicho anteriormente, todas las muestras se han medido con dos nanoindentadores diferentes (*Nanotest 550* de *Micro-Materials* y *TI-950* de *Hysitron*) y salvo pequeños errores que entran dentro de los errores experimentales, las durezas en capa de los recubrimientos han coincidido en valor. En la Figura. 3.23, se muestra un ejemplo de los resultados de dureza obtenidos con los dos nanoindentadores sobre la misma muestra.

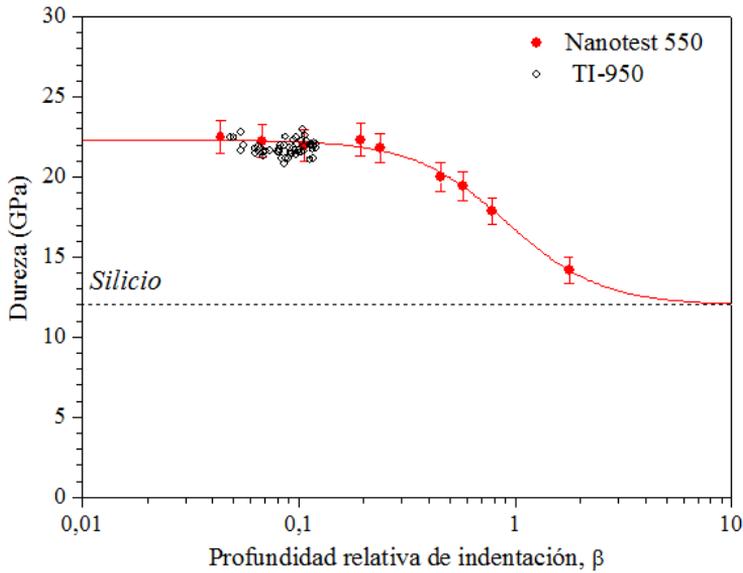


Figura 3.23: Dureza en función de la profundidad relativa de una muestra de CrC medida con dos nanoindentadores diferentes el *Nanotest 550* y el *TI-950*.

La principal ventaja de poder analizar las dos muestras con equipos tan diferentes es que nos han dado una visión más precisa de la dureza de la muestra en diferentes rangos o zonas. Gracias al *TI-950* hemos podido medir con mucho menos error y más rápidamente la dureza de la capa, mientras que con el *Nanotest 550* hemos observado la variación de la dureza a lo largo de todo el recubrimiento, teniendo una idea completa de esta, de la influencia del sustrato e incluso el estado de este.

3.4.2.4. Dureza en caliente

El instrumento *TI-950* de *Hysitron* también posee un módulo para realizar caracterización *in-situ* de la dureza en capa fina de muestras sometidas a temperaturas de hasta 400 °C, Figura 3.24 [63].

Dos termopares conectan la unidad de control de temperatura con una plataforma portamuestras que también ha sido específicamente diseñada para este módulo. El primer termopar está conectado con el interior de dicha plataforma para mantener constante la temperatura de trabajo. El segundo, está libre y diseñado para ser colocado encima de la superficie de la muestra a caracterizar para conocer la temperatura real de esta.

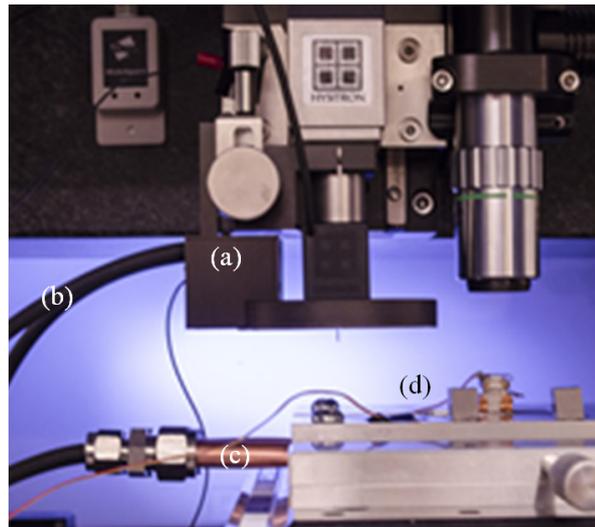


Figura 3.24: Equipo de nanoindentación, *TI-950* disponible en el departamento de *Thin Films Physics* de la Universidad de Linköping con el módulo de temperatura incorporado. (a) Escudo protector (b) y (c) Tubos de refrigeración (d) Termopar.

El módulo consta de un escudo protector cuya función es prevenir que se

produzcan daños en el transductor debido a la radiación térmica que emite la plataforma y evitar también que se produzca una elevada deriva térmica en el sistema de nanoindentación. El escudo que se ajusta en el tubo del *TriboScanner*, envuelve el transductor y deja pasar por un pequeño agujero la punta del indentador.

El equipo necesita un sistema de refrigeración para evitar daños en la electrónica del sistema, por eso consta de un sistema de pequeños tubos que por los que circula agua a una temperatura próxima a la del ambiente del laboratorio (24 °C). Dichos tubos atraviesan tanto la plataforma portamuestras, como el cabezal del transductor, para mantener constante la temperatura de la muestra y de los transductores electrónicos. El diamante utilizado para estos test sigue siendo tipo Berkovich, pero este está montado sobre una varilla cerámica (en vez de metálico) diseñado para soportar las elevadas temperaturas y que es más largo que estándar, ya que tiene que atravesar el escudo protector.

Las medidas de dureza en este módulo requieren de más paciencia de lo habitual en la técnica de la nanoindentación. De entrada, en la plataforma solo se puede colocar una muestra con tamaño máximo 1 cm x 1 cm x 1 mm (para evitar gradientes de temperatura en la propia muestra), lo que implica que no se pueden medir más de una muestra simultáneamente. Por otro lado, al tiempo necesario para subir progresivamente la temperatura de la plataforma, que es de 1 hora por cada 100 °C aproximadamente, hay que añadirle un tiempo de estabilización de la temperatura de la muestra (de 20 a 30 minutos). Además, para evitar problemas de dilatación/contracción de la punta del diamante al entrar en contacto con una superficie caliente, se prorroga el tiempo de contacto del diamante con la superficie de la muestra a carga cero antes de indentar sobre esta de 3 segundos a 1 minuto. Y por último, con el módulo de temperatura instalado, el sistema no permite tomar imágenes SPM de la superficie, con lo cual, las indentaciones se realizan en una zona a ciegas aumentando la probabilidad de que alguna de las medidas tomadas no sea válida.

3.4.3. Caracterización tribológica: fricción y desgaste

La tribología es la ciencia que estudia la fricción y desgaste de dos o más superficies en contacto con movimiento relativo entre ellas.

Al igual que ocurre con la dureza, es importante conocer las propiedades tribológicas las muestras para evaluar la calidad de estas. Como se ha explicado en la introducción de esta tesis, para muchas de las aplicaciones, los fabricantes requieren que los recubrimientos soporten condiciones extremas de trabajo (altas temperaturas, condiciones extremas de humedad, fuertes tensiones...) que tengan coeficientes de rozamientos muy bajos y baja tasa de desgaste aumentando de esta manera la vida útil de estos. Se trata de una ciencia compleja, ya que varía en función del par tribológico empleado y pocos modelos predicen los comportamientos de dichos pares.

3.4.3.1. Fricción

La fricción es la fuerza de resistencia que actúa sobre un cuerpo, que impide o retarda el deslizamiento de este respecto a otro contra el cual esté en contacto. Esta fuerza es siempre tangencial a la superficie en los puntos de contacto con el cuerpo, su sentido se opone al movimiento de deslizamiento del cuerpo.

La fricción, también llamada fuerza de rozamiento, F_r , entre dos cuerpos no depende en general del área macroscópica de la superficie de contacto entre los dos cuerpos, pero sí depende de cuál sea la naturaleza de esa superficie de contacto, es decir, de que materiales la formen y si son más o menos rugosas.

La magnitud de la fuerza de rozamiento entre dos cuerpos en contacto es proporcional a fuerza normal, N , entre los dos cuerpos, es decir:

$$F_r = \mu N \quad (3.26)$$

Existe rozamiento incluso cuando no hay movimiento relativo entre los dos cuerpos que están en contacto. Se habla entonces de fuerza de rozamien-

to estática. Por ejemplo, si se empuja un bloque grande haciendo una fuerza pequeña, el bloque no se moverá. Esto es debido a la fuerza de rozamiento estático que se opone al movimiento. Si se aumenta la fuerza con la que se empuja, llegará un momento en que se supera esta fuerza de rozamiento estática y será entonces cuando el bloque se puede mover. Una vez que el cuerpo empieza a moverse, se habla de fuerza de rozamiento cinético. Esta fuerza de rozamiento cinética es menor que la fuerza de rozamiento estática. Se establecen así dos coeficientes de rozamiento: el estático, μ_e , y el cinético, μ_c , siendo el primero mayor que el segundo: $\mu_e > \mu_c$.

Si se coloca el bloque sobre un plano inclinado con un ángulo α , Figura 3.25, el bloque está en equilibrio en sentido perpendicular al plano inclinado por lo que la fuerza normal N es igual a la componente del peso perpendicular al plano, $N = mg \cos \alpha$. La condición de equilibrio en la dirección perpendicular al plano establece que $F_r = mg \sin \alpha$.

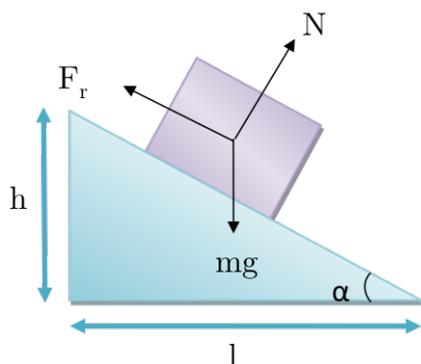


Figura 3.25: Esquema de la fuerza de rozamiento de un bloque sobre un plano inclinado.

Sustituyendo y despejando μ de la ecuación 3.26 obtenemos que el coeficiente de rozamiento es igual a:

$$\mu = \frac{mg \sin \alpha}{mg \cos \alpha} = \tan \alpha = \frac{h}{l} \quad (3.27)$$

Gracias a este sencillo método empírico (basado en las leyes de Guillaume Amontons, 1699) se obtuvieron los coeficientes de rozamiento dinámicos, en frío, de todas las muestras de *CEGASA*.

3.4.3.2. Desgaste

El desgaste, en términos de ciencia de materiales, está definido como la eliminación de material en el área de contacto debido al movimiento relativo entre dos muestras en contacto. El desgaste puede ser de diferentes tipos: abrasivo, adhesivo, por fatiga, por impacto, químico y por vibración entre otros [52]. La tasa de desgaste varía en función del mecanismo dominante en el desgaste y muchas veces dicho desgaste resulta una combinación de dos o más de los mecanismos citados anteriormente.

Los equipos que se utilizan para medir la fricción y el desgaste se denominan, tribómetros. A continuación se presentan los dos equipos con los que se ha trabajado a lo largo de esta tesis.

3.4.3.3. Ball-on-disk

Algunas de las medidas de fricción y desgaste se realizaron mediante un equipo de ball-on-disk fabricado por nuestro grupo. Como se puede observar en la Figura 3.26, el equipo experimental consta de un soporte giratorio en cuya parte superior se coloca la muestra a analizar. La carga se aplica de manera vertical sobre una bola que hace de contraparte y que apoya sobre la muestra. La fricción se registra de manera continua gracias a un transductor calibrado que actúa como sensor de la fuerza lateral.

De este modo, la fricción es:

$$\mu = \frac{F_T}{P} \quad (3.28)$$

donde F_T es la fuerza tangencial y P es la carga aplicada.



Figura 3.26: Foto del equipo Ball-on-disk disponible en nuestros laboratorios.

Y el desgaste, K , de las muestras viene dado por la fórmula de Archard [64]:

$$K = \frac{V_{des}}{Nl} \quad (3.29)$$

donde V_{des} es el volumen desgastado N es la fuerza normal y l es la distancia de desplazamiento del ensayo.

El equipo, se ha colocado en una cámara de temperatura y humedad controlada. Además el ball-on-disc se diseñó de tal manera que permite realizar diferentes ensayos variando la carga aplicada, la velocidad de giro de la muestra, el material y radio de la bola.

3.4.3.4. Nanodesgaste

El instrumento *TI-950* de *Hysitron* puede realizar además test de nanodesgaste. El principio de funcionamiento es el mismo que el que el equipo utiliza para tomar imágenes *in-situ* SPM. Se escanea previamente la superficie a analizar con la punta del diamante a una carga muy baja (de $2 \mu\text{N}$) para obtener la imagen SPM inicial. Después, sobre un área menor, se rastrea la superficie aplicando una carga sobre el indentador lo suficientemente elevada para desgastar la superficie de la muestra (el límite del equipo es de $500 \mu\text{N}$) repitiendo un número de ciclos deseado, Figura 3.27. Por último, se vuelve a tomar una imagen SPM de la superficie con las mismas condiciones de área y fuerza que la SPM inicial. En esta última imagen SPM, se puede evaluar la profundidad de desgaste producida por el indentador. Para transformarlo en volumen desgastado, solo hay que multiplicar dicha altura por el área de rastreo del diamante.

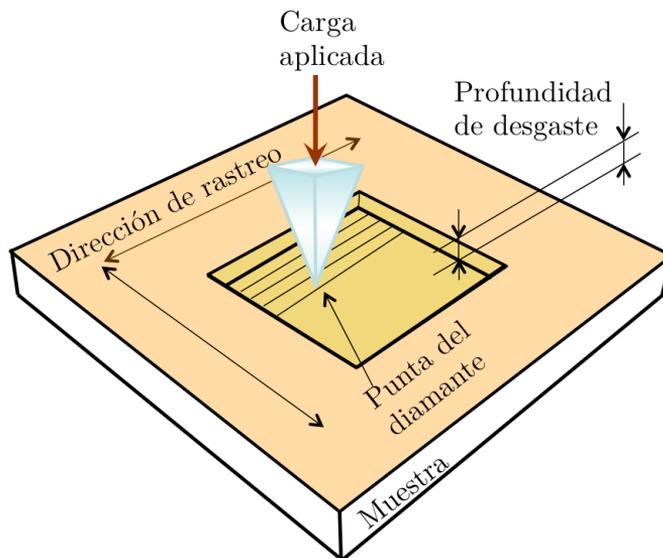


Figura 3.27: Esquema del test de nanodesgaste del *TI-950* de *Hysitron*. Principio de funcionamiento.

Las cargas que se pueden aplicar al indentador para realizar el test de nanodesgaste son muy bajas. Por eso, para realizar estos test se han utilizado diamantes cúbicos, ya que son los más afilados en punta y por lo tanto, la presión de contacto de Hertz, será mayor en estos que en uno tipo Berkovich o Vickers.

El principal problema de este test es la rapidez con la que se redondean las puntas del diamante, disminuyendo de esta manera la presión de contacto de Hertz en cada prueba. Por eso, los test deben realizarse con la menor carga posible que produzca desgaste, en un área no muy grande (de 2 a 5 μm^2 como mucho) y con un pequeño número de ciclos.

3.5. Caracterización óptica y del color

Como se ha explicado en la introducción, Capítulo 1, el color de las capas finas es uno de los parámetros más importantes en la producción industrial de recubrimientos. Un color uniforme en una muestra es sinónimo de calidad y el cliente siente atracción y confianza en esta. Además, en los recubrimientos duros decorativos, el color y brillo debe ajustarse precisamente a los valores deseados.

Al tratarse de una interpretación sensorial de la radiación electromagnética, el color de un material no es fácil de cuantificar. La percepción de un color depende de la luz con la que se ilumine el objeto, su tamaño, estado de la superficie, su textura e incluso de los colores que lo rodean [65]. Por eso, para evaluar de manera objetiva el color de un material hay que medir su reflectancia o su transmitancia espectral.

El color percibido se puede definir con tres parámetros visuales: el tono, la saturación y el brillo. En la Figura 3.28 se muestra un ejemplo ilustrativo del efecto de variar uno de los parámetros del color y mantener constantes los otros dos. El tono de un color es la longitud de onda dominante del color en el espectro visible, en otras palabras, es la cualidad por la cual designamos

los colores: rojo, azul, amarillo, etc. La saturación es la pureza del color, es decir, la inversa de la proporción de blanco que posee cada tono. El brillo, es la interpretación de la intensidad luminosa o luminosidad de la muestra. Los parámetros del tono y la saturación nos dan la cromaticidad de la muestra y esta se puede representar en los diferentes diagramas de color [65].

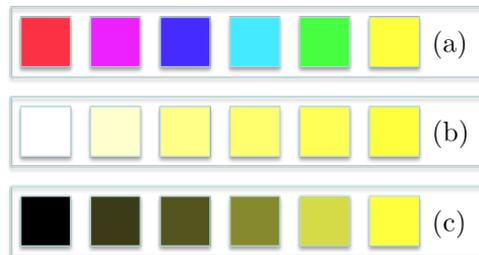


Figura 3.28: Ejemplo ilustrativo de variación de uno de los parámetros del color y mientras se mantienen constantes los otros dos. (a) Diferente tono, con saturación y brillo constantes, (b) Diferente saturación, con tono y brillo constantes, (c) Diferente brillo, con tono y saturación constantes

3.5.1. Origen del color

El color resultante en recubrimientos de capa fina depende básicamente de la composición y de la morfología de dicho recubrimiento, [66]. Estas características dependen a su vez de las condiciones de depósito (temperatura del sustrato, composición de los gases, potencial de polarización...). Es decir, que mediante técnicas de PVD se pueden producir una amplia gama de colores de un solo material variando sus condiciones de depósito [10, 20].

3.5.1.1. Composición del recubrimiento

El origen del color debido a la composición del material se debe principalmente a dos efectos: la absorción selectiva de dicho material y a fenómenos de dispersión.

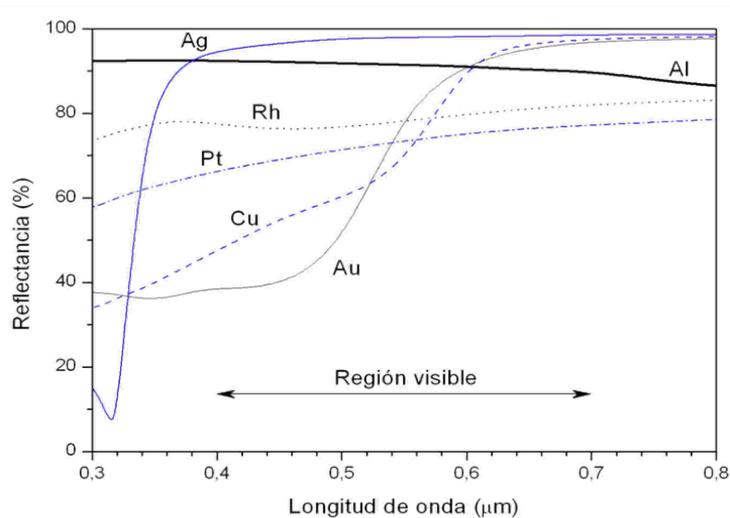


Figura 3.29: Espectro de reflectancia de diferentes materiales en función de la longitud de onda

En la absorción selectiva, la radiación incidente es absorbida a una determinada longitud de onda, produciéndose una sustracción de fotones a las frecuencias cercanas a las resonancias. Por lo cual, la radiación reflejada o transmitida será diferente a la incidente y será característica de ese material. En la Figura 3.29 se muestra un ejemplo de la reflectancia de diferentes materiales en función de la longitud de onda. La plata y el aluminio tienen una reflectancia muy elevada y prácticamente plana en la región del visible, por lo cual percibimos ese aspecto gris metálico y brillante característico de estos metales. La reflectancia del rodio y el platino no es tan elevada y por lo tanto, aunque el color percibido sigue siendo gris su aspecto es menos

brillante. Los espectros de reflectancia del oro y el cobre no son planos. Estos presentan una alta reflectividad en la zona del rojo y amarillo, mientras que para los verdes y azules la reflectividad es mucho menor. Como consecuencia, el ojo percibe tonos dorados y rojizos muy brillantes para estos materiales.

Los colores debidos a fenómenos de dispersión son producidos por la refracción de la radiación incidente al atravesar medios transparentes con diferentes índices de refracción o con un índice de refracción variable con la longitud de onda. El ejemplo más típico de este fenómeno es la dispersión de un haz de luz blanca al atravesar un prisma en sus componentes monocromáticas.

3.5.1.2. Morfología del recubrimiento

El color debido a la morfología tiene su origen en rugosidad de la superficie, los efectos de dispersión Rayleigh, redes de difracción e interferencias de la luz en la muestra.

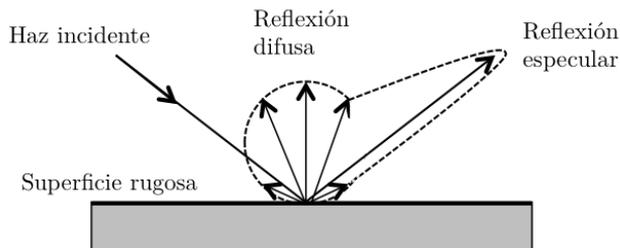


Figura 3.30: Esquema de la reflexión de la luz sobre una superficie rugosa.

Cuando la luz incide sobre una superficie rugosa su reflexión se puede dividir en dos componentes, reflexión especular y reflexión difusa. La reflexión especular es la que tiene lugar con un ángulo igual que el incidente mientras que la reflexión difusa lo hace en todas las direcciones, Figura 3.30. A medida que la rugosidad la superficie aumenta, la cantidad de luz que se refleja

de manera difusa crece con respecto a la especular. A efectos visuales, esto se traduce en una disminución del brillo de la muestra.

La dispersión Rayleigh se produce cuando la luz incide sobre partículas con índice de refracción diferente al medio y cuyas dimensiones son similares o inferiores a la longitud de onda de la radiación incidente. Este fenómeno es el responsable del color azul del cielo durante el día y su color rojizo en el atardecer.

La difracción tiene lugar en algunos materiales con estructuras periódicas. El ejemplo más claro de esto es el ópalo, que posee una matriz amorfa llena de pequeñas esferas de sílice (SiO_2). La disposición aleatoria de estas esferas actúan como redes de difracción de la luz. La luz difracta en su interior y devuelve un color que varía en función de la composición de la gema.

Por último, el color debido a la morfología de los recubrimientos puede ser debido a fenómenos de interferencias de la luz en recubrimientos transparentes. Las interferencias se forman por la superposición de la luz procedente de la reflexión parcial en la superficie del recubrimiento y la que se produce de la reflexión de la cara interna de la muestra o también a las reflexiones en cada capa de una multicapa. Las interferencias pueden ser constructivas o destructivas y la intensidad de luz resultante será mayor o menor que la inicial para las longitudes de onda de interferencia y por lo cual su espectro cambia y aparece coloreado con la paleta de colores del arcoíris, completa o parcial. En este caso, la coloración cambia con el ángulo de iluminación de de observación.

3.5.2. Colorimetría

La colorimetría permite determinar las coordenadas de color del recubrimiento a partir de su espectro de reflexión. Los espectros de reflexión de las muestras se midieron con un espectrómetro *Ocean Optics 2000* disponible en los laboratorios del grupo. Dicho espectrómetro consiste en un iluminador UV-VIS (lámpara halógena más lámpara de deuterio) conectado

a una fibra óptica (compuesta de 6 fibras) y bifurcada en forma de Y. La luz blanca viaja por las cinco fibras exteriores (iluminación) e incide perpendicularmente sobre la muestra. La luz reflejada se recolecta por la fibra óptica central, y se analiza en el espectrofotómetro. Los espectros recogidos en el visible se calibran por comparación con los espectros obtenidos de un patrón difusor blanco de reflectividad espectral certificada o bien un espejo de aluminio de reflectividad total certificado. Se obtienen espectros de reflectancia especular y de reflectancia difusa.

A partir de los espectros de reflectancia se han obtenido los valores de longitud de onda dominante, pureza y las coordenadas del color X e Y con una aplicación Java creada por el grupo de *Innovación Docente en Óptica Física y Fotónica* de la Universidad de Barcelona [67] escogiendo como punto acromático el iluminador equienergético E , posicionado en $X=1/3$ e $Y=1/3$ e introduciendo los valores de los espectros de reflectancia registrados anteriormente. Los parámetros obtenidos se mostrarán en un diagrama de color *CIE 1931*, Figura 3.31(a).

CEGASA, por su parte, realizó la caracterización del color con un espectrofotómetro *CM-2600d KONICA MINOLTA*. El equipo devuelve las coordenadas del color en el espacio denominado *CIELAB*. Se trata de un espacio de color en el que las coordenadas se grafican en un sistema de coordenadas cartesianas. La coordenada L^* es la luminosidad e indica la proporción de blanco que posee la muestra. Los ejes a^* y b^* son los tonos opuestos que van desde el rojo al verde y del amarillo al azul respectivamente. La Figura 3.31(b) muestra el espacio de color *CIELAB*.

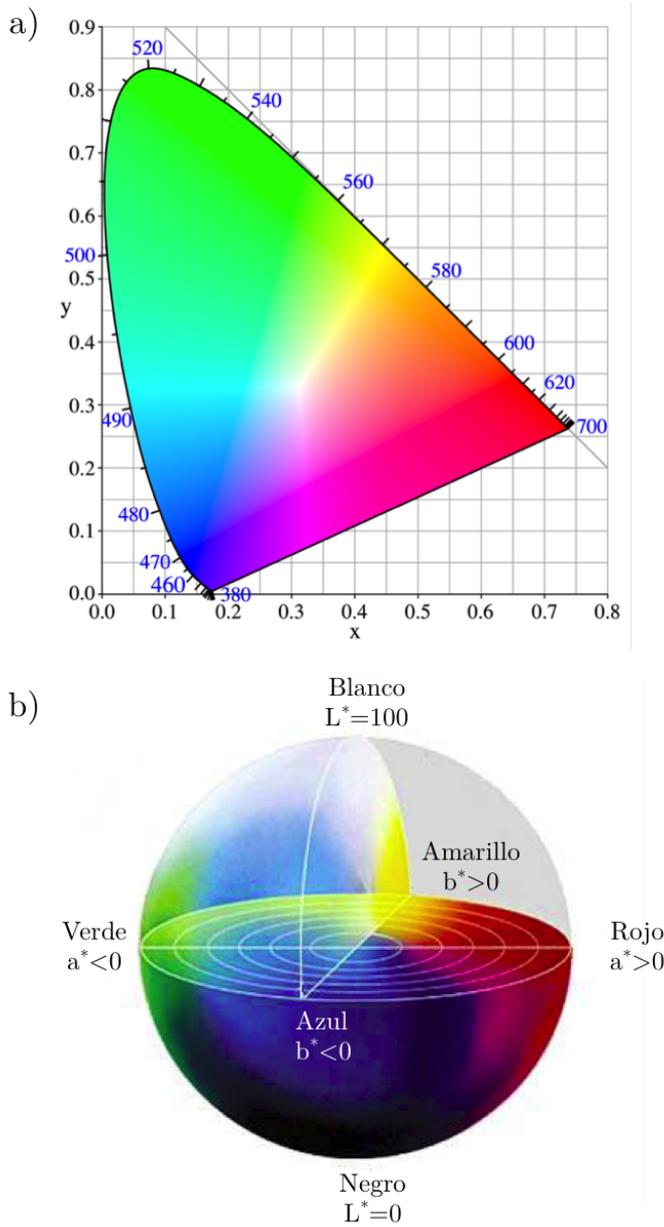


Figura 3.31: a) Espacio de color *CIE 1931* [68]. (b) Espacio de color *CIELAB*.

Capítulo 4

Recubrimientos de ZrCN para aplicaciones decorativas

En el siguiente capítulo se estudia la influencia del potencial de polarización del sustrato en recubrimientos de ZrCN depositados por arco catódico sobre escudos de latón niquelado y cromado de TESA. Para ello, se ha analizado la variación de la composición química, estructura cristalina, morfología superficial, estrés y las propiedades mecánicas de los recubrimientos en función del potencial de polarización del sustrato. También, se ha estudiado la notable variación en la tonalidad dorada de las muestras.

4.1. Introducción

Los nitruros y carburos metálicos de transición, tales como el TiN, ZrN, CrN, TiC, ZrC, CrC..., pertenecen al grupo de los materiales más depositados en los procesos industriales debido a sus excelentes propiedades de dureza, resistencia a la corrosión y desgaste [10, 14, 27, 69] así como su relativa sencillez en el proceso de obtención. Entre ellos el TiN destaca por ser el recubrimiento duro más utilizado, sobre todo en el gremio de los fabricantes de herramientas por todas las cualidades anteriormente citadas.

Aunque quizás, una de las propiedades más características del TiN, y que lo hace aún más popular, es su color dorado. El control del tono y la pureza de color y su reproducibilidad no es fácil debido a la fuerte influencia de la estequiometría y la microestructura del material en el color obtenido [10,20,70].

Dentro de los nituros metálicos de transición el uso de ZrN como recubrimiento se está popularizando y abriendo paso en el mercado. Hoy en día, el ZrN se utiliza como recubrimiento en componentes aeroespaciales, instrumentación médica, implantes dentales, herramientas de mecanizado como brocas y fresas, cuchillas y partes sometidas a grandes desgastes como los engranajes mecánicos. Además, los recubrimientos de ZrN presentan una amplia gama de colores que van desde el plateado del hasta el dorado, pasando por tonos rosas y bronce en función de las condiciones de depósito [21,71–73]. Este abanico de colores, hace del ZrN un atractivo candidato para aplicaciones decorativas tales como: accesorios de automoción y navales, grifería, pomos y manillas de puertas, joyería...

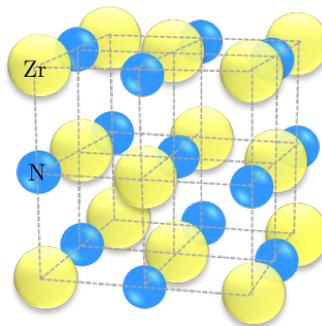


Figura 4.1: Estructura cristalina de la celda unidad del ZrN.

El ZrN cristaliza con una estructura cúbica fcc tipo NaCl, Figura 4.1 y presenta durezas superiores a los 20 GPa, módulos elásticos entre los 250 y 400 GPa, coeficiente de rozamiento inferiores o iguales a 0.3 y alto punto

de fusión (2950 °C) [7, 71, 74]. Además, los recubrimientos de ZrN, presenta mejor resistencia a la corrosión que los de TiN [18]. Esto es debido a la gran afinidad del zirconio con el oxígeno. El oxígeno, reemplaza al nitrógeno y forma una capa protectora superficial de óxido de zirconio [69].

Por todas estas cualidades, los recubrimientos de ZrN son idóneos para su utilización como recubrimientos protectores decorativos de superficies que estarán expuestas a la intemperie o ambientes cargados de humedad como pueden ser cocinas y baños.

Estudios previos sobre recubrimientos de TiN, demuestran que la adición de carbono para formar el compuesto ternario TiCN mejora aún más las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos [7], por lo tanto, es de esperar que ocurra algo similar para los recubrimientos de ZrCN. Además, la adición de una pequeña cantidad de carbono al ZrN, hace que este cambie su color, obteniendo un color más parecido al latón-oro amarillo [73]. Pero, el aumento del contenido de carbono en la capa para obtener el color deseado, puede incrementar el estrés del recubrimiento, provocando delaminaciones o fallos de adhesión en el sustrato. Este contratiempo desde el punto de vista tecnológico, hace que exista un compromiso por parte de los recubridores entre obtener el color deseado en las capas y la calidad de estas.

El bombardeo iónico durante el crecimiento de la capa puede llegar a producir importantes cambios en las propiedades del recubrimiento tales como separación de fases, morfología superficial, composición química, propiedades mecánicas, estrés... las cuales pueden hasta incluso verse reflejadas en un cambio del color de las muestras. La intensidad de dicho bombardeo iónico se puede controlar mediante la aplicación de un potencial negativo al sustrato, que incrementa la energía cinética de los iones que inciden sobre el sustrato.

Como hemos mencionado en la introducción, Capítulo 1, *TESA* es una

empresa que está a la vanguardia de las técnicas de depósito por PVD y desde hace años que ya dispone de un equipo de arco catódico para realizar sus propios recubrimientos de ZrCN. El proceso de depósito de estos recubrimientos está bien establecido y los comercializan sobre sus piezas con amplias garantías de calidad y vida útil.

Dentro del proyecto *ARTDECO* nuestra propuesta de innovación para *TESA* fue realizar un estudio de su proceso de depósito para conseguir nuevos recubrimientos que mantengan o mejoren las propiedades de los recubrimientos antiguos y que además nos permitieran ampliar la gama de colores modificando únicamente un parámetro del proceso. Para ello, nuestro grupo de investigación propuso a *TESA* que realizase una serie de depósitos de ZrCN variando solamente el potencial de polarización del sustrato, con valores de -50 V, un valor ligeramente inferior a los -120 V de su proceso estándar, y valores superiores como -200, -300 y -400 V. Una vez depositados los recubrimientos, nuestra tarea ha sido la de caracterizar dichos recubrimientos para evaluar su calidad.

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de los recubrimientos de ZrCN, depositados por arco catódico sobre escudos de manillas de puertas de latón niquelado y cromado de *TESA* con diferentes voltajes de polarización. El estudio se centra en la influencia del potencial de polarización del sustrato en la estructura cristalina del recubrimiento y en la variación de sus propiedades mecánicas. También se ha estudiado la variación del color en las muestras.

4.2. Condiciones de depósito

Las muestras se depositaron sobre escudos de latón niquelado y cromado en el equipo industrial de *TESA* (2.2.4). La cámara de arco catódico consta de cuatro cátodos repartidos simétricamente en la cámara. Para esta ocasión, solo se utilizaron dos de ellos, opuestos entre sí. Los blancos utilizados para el depósito fueron de zirconio 702 (calidad *ASTM B 551*). En el centro de la cámara se colocó un carrusel giratorio con movimiento planetario, para garantizar la uniformidad del recubrimiento, de donde se colgaron los sustratos.

Previo al proceso de depósito se calentaron los sustratos a 160 °C durante 30 minutos y se sometieron a un proceso de limpieza iónica con Ar durante 80 minutos.

Tabla 4.1: Condiciones de depósito de los recubrimientos de ZrCN

Parámetros de depósito	
Presión base	10^{-5} mTorr
Presión de trabajo	8 mTorr
Flujo Ar	385 sccm
Flujo N ₂	160 sccm
Flujo C ₂ H ₂	3 sccm
Intensidad evaporadores	150 A
Potencial sustrato	Entre -50 y -400 V
Tiempo de depósito	10 min
Espesores	0,25 y 0,30 μm

La presión base de la cámara fue menor que 10^{-5} mTorr. El depósito se realizó en una atmósfera de Ar y N₂ a una presión constante de 8 mTorr (con flujos de 385 sccm de Ar, y 160 sccm de N₂). La intensidad de los evaporadores se mantuvo constante con una corriente igual a 150 A. Durante los dos primeros minutos del proceso, se depositó una capa de anclaje de

ZrN para mejorar la adhesión del recubrimiento. Después, se introdujo una pequeña cantidad de C_2H_2 (3 sccm) manteniendo la presión a 8 mTorr y se depositó el recubrimiento durante 10 minutos. Para estudiar el efecto del potencial de polarización, varias series de muestras se depositaron variando solo el valor de este entre -50 V y -400 V. Todos los recubrimientos tienen un espesor de entre 0,25 y 0,30 μm .

4.3. Caracterización química

La composición química y homogeneidad de las muestras se evaluaron mediante XPS y SIMS.

4.3.1. XPS

Los experimentos de XPS se llevaron a cabo con el equipo descrito en la sección 3.2.1. La muestra se bombardeó durante 10 minutos con un cañón de iones de Ar^+ a una energía de 3 keV para analizar la muestra en unos pocos nanómetros de profundidad y evitar que los elementos de la contaminación superficial afectaran a los resultados.

Tabla 4.2: Composición química los recubrimientos obtenida mediante XPS.

Potencial (V)	Zr %	N %	C %	$N_{(1-x)}$	C_x
-50	50.42	29.43	20.15	0.594	0.406
-120	50.76	27.64	21.60	0.561	0.439
-200	49.41	27.80	22.79	0.550	0.450
-300	50.30	28.38	21.32	0.571	0.429
-400	50.46	28.73	20.81	0.580	0.420

El contenido de oxígeno dentro de la capa es aproximadamente el 15 % para todas las muestras. Dicho porcentaje puede parecer elevado, pero es habitual en este tipo de muestras debido principalmente a la alta afinidad

del zirconio con el oxígeno. Una vez se expone la muestra a la atmósfera, el oxígeno suele difundir hacia el interior de la muestra [75]. Obviando el contenido de oxígeno y normalizando los datos, Tabla 4.2, observamos como la composición del Zr es del 50 % para todas las muestras, independientemente del voltaje de polarización aplicado. Esto indica que el recubrimiento resultante del depósito es igual a $ZrC_xN_{(1-x)}$ con $0.40 < x < 0.45$.

Observando ahora el contenido de carbono, vemos como el C aumenta ligeramente con el potencial de polarización, es decir de la energía de los iones que bombardean la capa favorecen termodinámicamente la incorporación de C, hasta un máximo alrededor de los -200 V a partir del cual dicho contenido disminuye suavemente debido a los efectos de *reesputtering* que afecta a los átomos más ligeros.

4.3.2. SIMS

Los perfiles de composición de los recubrimientos se obtuvieron mediante SIMS, utilizando el equipo descrito en la sección 3.2.3. En esta ocasión el equipo operó con 400 nA y 12 keV de energía con un haz de iones primarios de O_2^+ o de Ar^+ . En este caso, se utilizó un haz de Ar^+ , además del de O_2^+ para analizar la posible presencia de oxígeno en la intercara de la muestra.

Ambos perfiles de profundidad revelan una buena uniformidad de la composición a lo largo de todo el recubrimiento. En la Figura 4.2 se observa el perfil de composición, bombardeando con O_2^+ , de la muestra depositada con un potencial de polarización -400 V que se ha tomado como ejemplo de todo el conjunto de muestras. La señal de zirconio, nitrógeno y carbono permanecen constantes a lo largo de toda la muestra. La capa de adhesión del ZrN también se observa con claridad en el perfil.

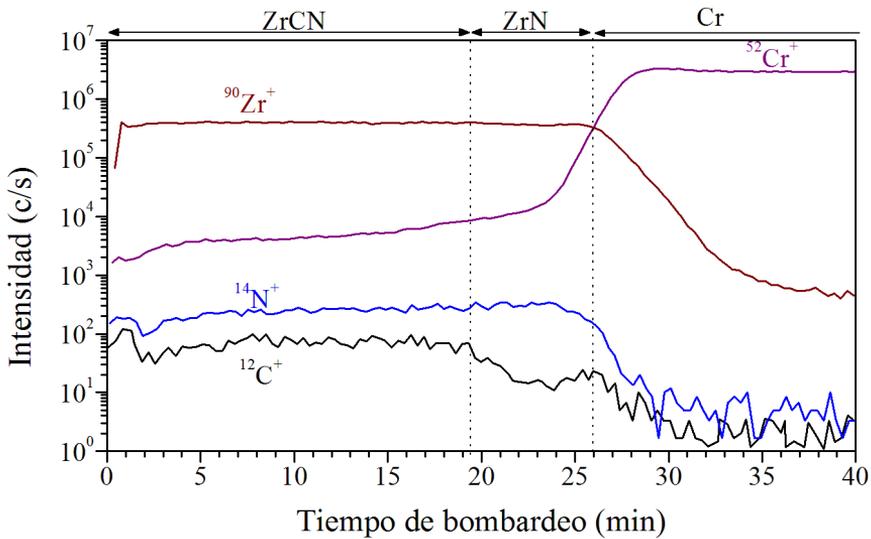


Figura 4.2: Perfil en profundidad SIMS, bombardeando con iones de O_2^+ , de una muestra de ZrCN depositada con un potencial de polarización de -400 V. Se aprecian las capas de ZrCN-ZrN-Cr electrolítico.

El perfil en profundidad del SIMS usando Ar^+ , para la muestra depositada con un potencial de -120 V se observa en la Figura 4.3. Se observa una baja intensidad del oxígeno en el perfil y no se aprecia que haya un aumento del contenido de oxígeno en la intercara, descartando problemas de adhesión del recubrimiento al sustrato debidos restos de agua presente en la cámara.

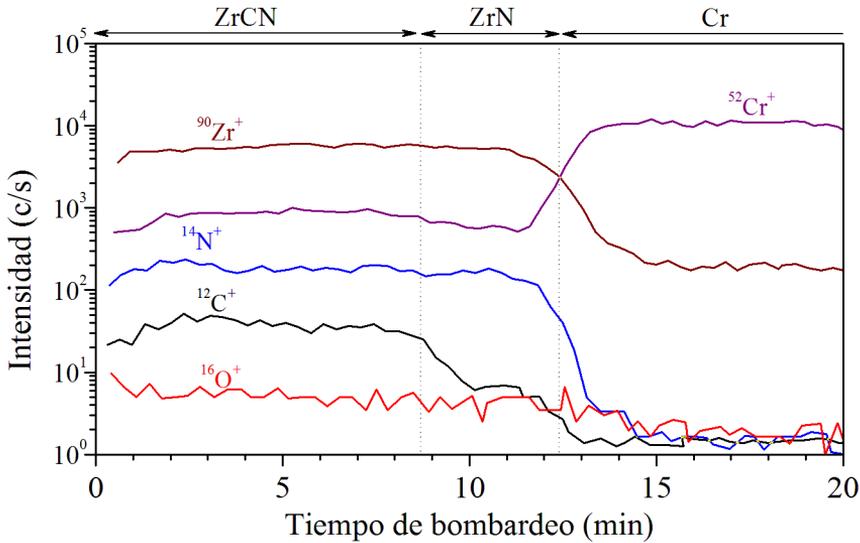


Figura 4.3: Perfil en profundidad SIMS, bombardeando con iones de Ar^+ , de una muestra de ZrCN depositada con un potencial de polarización de -120 V. Se aprecian las capas de ZrCN-ZrN-Cr electrolítico.

4.4. Caracterización estructural y de morfología superficial.

La caracterización estructural de las muestras se ha llevado a cabo mediante XRD y GIXRD. Para evaluar la morfología superficial de las muestras estas se midieron por AFM.

4.4.1. XRD

En la Figura 4.4 se muestran los difractogramas de todos los recubrimientos de ZrCN, así como el patrón de difracción del $\text{ZrC}_x\text{N}_{(1-x)}$. La posición de los picos del patrón de difracción del $\text{ZrC}_x\text{N}_{(1-x)}$ (líneas verticales)

se han obtenido a partir de los datos de GIXRD. Como veremos más adelante, estos datos nos permiten calcular el parámetro de red sin estresar a_0 , correspondiente al $\text{ZrC}_x\text{N}_{(1-x)}$ con $x \approx 40$.

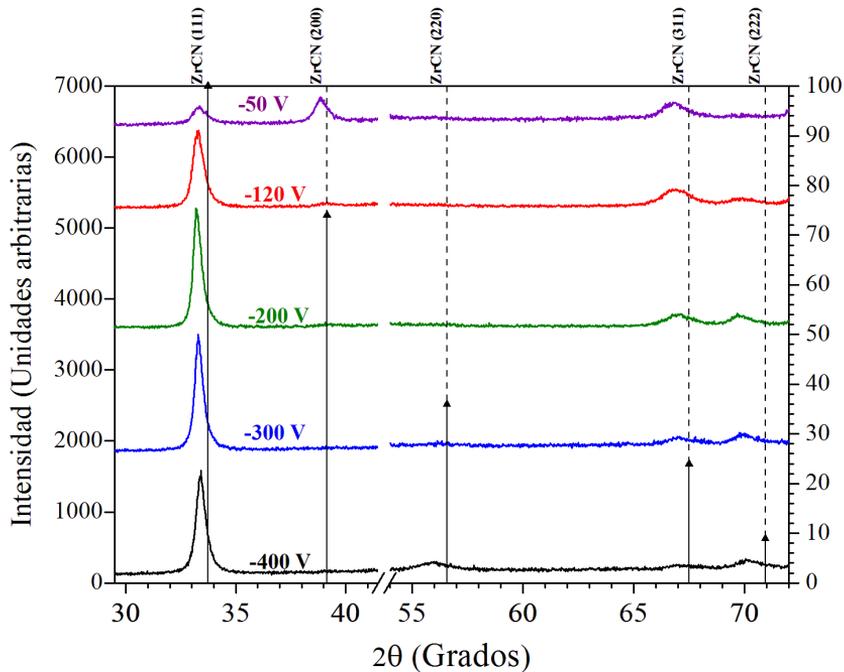


Figura 4.4: Difractogramas XRD con incidencia Bragg-Brentano (θ - 2θ) de los recubrimientos de ZrCN depositados con diferentes voltajes de polarización sobre sustratos de latón niquelado y cromado. El difractograma se presenta con la fractura entre los ángulos 42 y 54 correspondiente a los picos de níquel y latón del sustrato.

Para todos los potenciales de polarización, solo se observan picos correspondientes a la estructura fcc tipo NaCl, indicando que la estructura cristalina del $\text{ZrC}_x\text{N}_{(1-x)}$ es cúbica como la del ZrN.

La textura cristalina de los recubrimientos se ha calculado mediante la fórmula de Harris [43], utilizando las intensidades integradas resultantes del ajuste de los picos experimentales con una Lorentziana y correlacionándolos con sus correspondientes intensidades según los datos del ICDD [035-0753] de una muestra de ZrN orientada de manera aleatoria. La orientación preferencial de las muestras cambia de la (311) a la (111) a medida que se incrementa el potencial. La muestra depositada a -50 V muestra una orientación preferencial de (311). Cuando se aumenta el potencial hasta los -120 V, los cristales crecen con la misma probabilidad en las direcciones (111) y (311). Al aumentar el voltaje de polarización, la energía iónica también crece y con ella la movilidad de los adatomos. Como resultado, y con el objetivo de minimizar la tensión y la energía superficial, nuestros recubrimientos de ZrCN crecen con una orientación cristalina preferencial determinada, la (111), al igual que lo hacen en el caso del ZrN [71]. Por último, en la muestra de -400 V la intensidad del pico (111) empieza disminuir y se comienza a observar la presencia del pico (220). Esto puede ser atribuido a que la energía de los iones que llegan a muestra es aún mayor y se empieza a producir eyección del material ya depositado (*resputtering*). Estudios previos, demuestran que en los materiales fcc, la orientación (110), tiene un menor índice de *resputtering*, por lo cual, plano (220) empieza a aparecer como resultado de un alineamiento cristalino [76], mientras el (111) va desapareciendo.

Si analizamos en detalle el pico (111) de todas las muestras observamos dos zonas con diferentes tendencias: la primera está comprendida entre -50 V y -200 V y la segunda de -200 V a -400 V, Figura 4.5. En la primera zona, a medida que el voltaje de polarización aumenta, el pico se va estrechando y desplazando hacia ángulos 2θ menores, sin embargo, en la segunda zona, el pico se desplaza hacia ángulos mayores y su anchura se mantiene prácticamente constante. El comportamiento del desplazamiento del pico es debido a la suma de dos factores, que varían con el potencial de polarización: el estrés y el contenido de carbono del recubrimiento. Tanto el

aumento del contenido en carbono como el aumento del estrés compresivo desplazan los picos hacia ángulos menores y viceversa, la disminución de contenido de carbono y del estrés produce desplazamientos hacia ángulos mayores. El contenido de carbono y el estrés son factores que están interrelacionados entre sí y *a priori* no se pueden separar sus contribuciones.

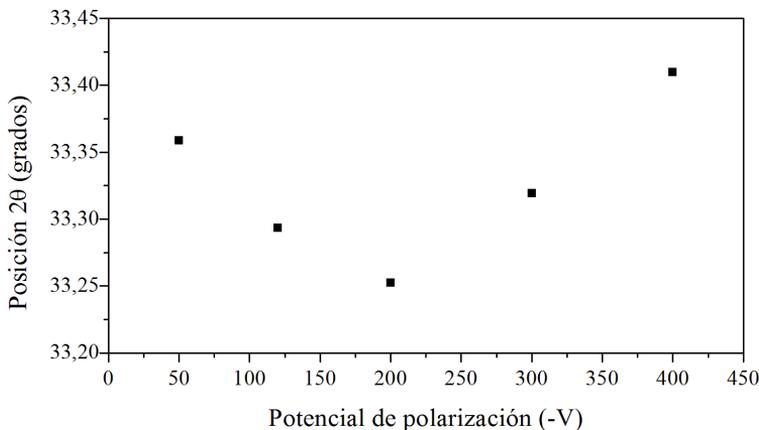


Figura 4.5: Posición 2θ del pico (111) de los recubrimientos de ZrCN en función del potencial de polarización del sustrato.

Con la anchura a media altura del pico (111) y utilizando la fórmula de Scherrer (3.4) se ha calculado el tamaño de grano (Figura 4.6, Tabla 4.3). En la primera zona (de -50 a -200 V), los recubrimientos mejoran su cristalinidad al aumentar el voltaje de polarización, los cristales pasan de tener un tamaño de grano medio de 12 ± 1 nm a 19 ± 1 nm. Entre -200 V y -300 V el crecimiento se ha estabilizado y tamaño de grano no varía. Por último, el tamaño de grano de la muestra de -400 V es ligeramente inferior al de las anteriores, debido probablemente al alto bombardeo iónico al que está sometido el recubrimiento.

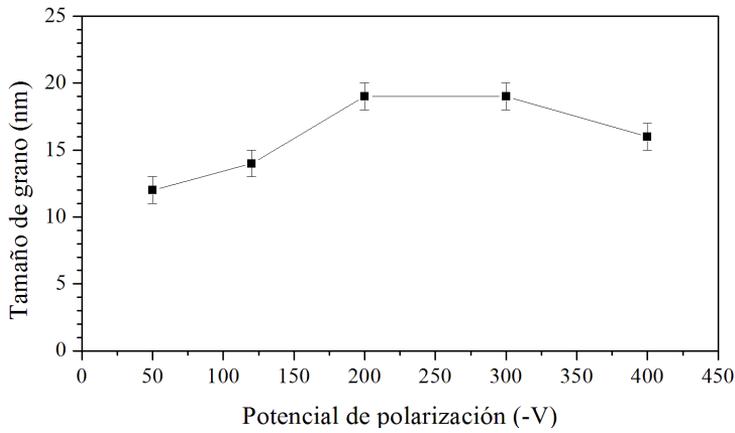


Figura 4.6: Tamaño de grano de los recubrimientos de ZrCN en función del potencial de polarización del sustrato.

4.4.2. GIXRD y estrés

Los difractogramas resultantes de la difracción de rayos X por incidencia rasante, GIXRD, se muestran en la Figura 4.7. Como en el difractograma por incidencia Bragg-Brentano, solo se observan picos correspondientes a la estructura cúbica del ZrCN, apareciendo en este caso más picos de dicha estructura, que antes no lo hacían.

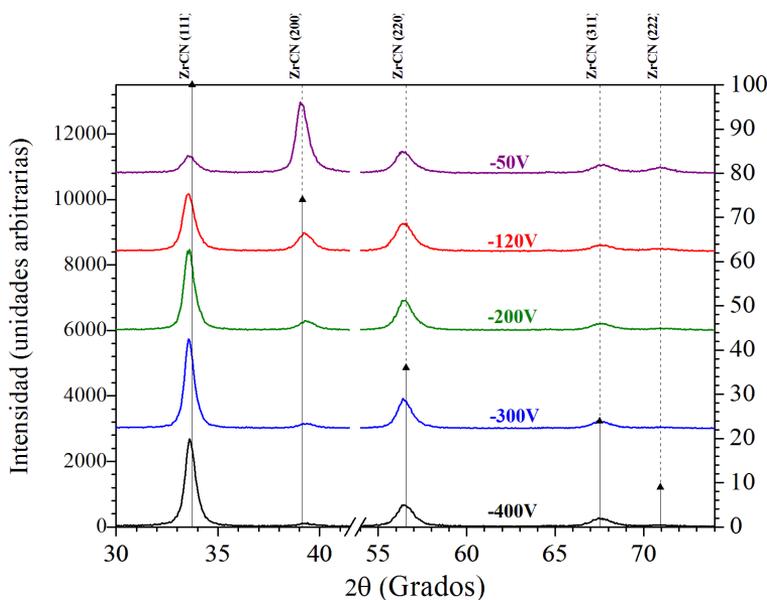


Figura 4.7: Difractogramas del análisis GIXRD de los recubrimientos de ZrCN depositados con diferentes potenciales de polarización sobre sustratos de latón niquelado y cromado. El difractograma se presenta con una ruptura entre los ángulos 42 y 54 correspondientes a los picos del níquel y del latón del sustrato.

Como se ha explicado en el capítulo 3, la difracción de rayos X con bajos ángulos de incidencia, permite analizar pequeños volúmenes próximos a la superficie de la muestra y por lo tanto determinar propiedades como el estrés residual de esta [77, 78]. Graficando los valores del parámetro de red a_{ψ} frente a los del $\sin^2 \psi$, Figura 4.8, observamos como todos los puntos (a excepción de los correspondientes a los planos (200) y su equivalente (400)) se pueden ajustar con una ecuación lineal 3.15. La anisotropía elástica que presenta el plano 200, está repostada por por A.J. Perry [79] para varios materiales, entre ellos el ZrN. Así que no es de extrañar que también se observe para el ZrCN.

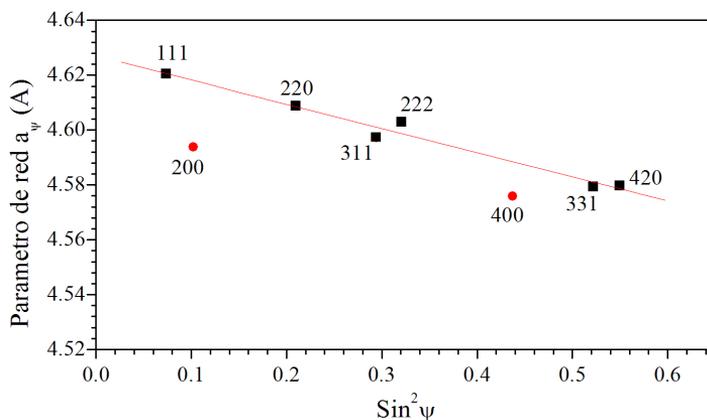


Figura 4.8: Dependencia del parámetro de red a_ψ frente al $\sin^2 \psi$ obtenida mediante el diagrama de difracción por GIXRD para la muestra depositada con un voltaje de polarización de -400 V.

Sustituyendo las constantes elásticas del material por sus correspondientes relaciones macroscópicas (módulo E y coeficiente de Poisson, ν) en la Ecuación 3.15 y con los valores numéricos obtenidos del ajuste lineal de la gráfica, podemos calcular tanto el estrés del recubrimiento para cada voltaje de polarización como el parámetro de red del ZrCN sin estresar.

En nuestro caso, hemos utilizado los valores experimentales del módulo elástico obtenidos por nanoindentación de nuestras muestras, (Sección 4.5, Tabla 4.4) y el valor del coeficiente de Poisson $\nu=0.19$ para el ZrN encontrado en la literatura [79] para calcular el parámetro de red y el valor del estrés de los recubrimientos. El valor medio del parámetro de red a_0 sin estresar resulta ser de $4.60 \pm 0.01 \text{ \AA}$ para $\text{ZrC}_x\text{N}_{(1-x)}$ con $x \approx 0.40$ y los valores del estrés deducidos a partir de la Ecuación 3.15 en función del potencial de depósito se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Tamaño de grano y estrés de los recubrimientos de ZrCN depositados con diferentes voltajes de polarización.

Potencial (V)	Tamaño de grano (nm)	Estrés (GPa)
-50	12 ± 1	-3.8 ± 0.5
-120	14 ± 1	-4.9 ± 0.5
-200	19 ± 1	-7.2 ± 0.7
-300	19 ± 1	-5.7 ± 0.6
-400	16 ± 1	-3.7 ± 0.4

El estrés de los recubrimientos varía considerablemente con el potencial de polarización del sustrato. Un pequeño incremento del potencial de depósito hace que el estrés de la capa crezca rápidamente hasta llegar a un máximo de -7 GPa a un potencial de -200 V. A partir de ahí, el estrés disminuye, también rápidamente, al aumentar el potencial. Este comportamiento es típico para los depósitos realizados por arco catódico y descritos por el modelo de Davis [80]. El máximo en el estrés de los recubrimientos está reportado en unos -100 V [81] para el TiN y -150 V para el ZrN [71], aunque dichos autores utilizan un módulo elástico constante para todas las muestras y no el módulo elástico experimental que, como es de esperar, debido al cambio de orientación cristalina con el potencial, también cambia. Además, el máximo en el valor del estrés, coincide con el cambio de orientación cristalina de los recubrimientos. Recordemos que la muestra evoluciona de una orientación preferencial (311) a una orientación menos energética como es la (111) y es lógico que este proceso suponga un aumento en el estrés del recubrimiento y su posterior relajación.

No olvidemos que, en nuestros resultados, no solo existe la influencia de la energía del bombardeo iónico en el estrés del recubrimiento y un cambio de orientación preferencial de la estructura cristalina, también debemos tener en cuenta la variación del contenido de carbono en las muestras. En la

Figura 4.9 podemos observar la variación del estrés en función del contenido de carbono. En general, el estrés de los recubrimientos aumenta con el contenido de carbono. Pero si observamos con más detalle, podemos separar las dos contribuciones: De -50 V a -200 V el mecanismo principal del incremento del estrés, parece ser el aumento del contenido de carbono, mientras que de -200 V a -400 V es el efecto del alto bombardeo iónico el mecanismo dominante en el comportamiento del estrés de nuestros recubrimientos haciendo que este disminuya.

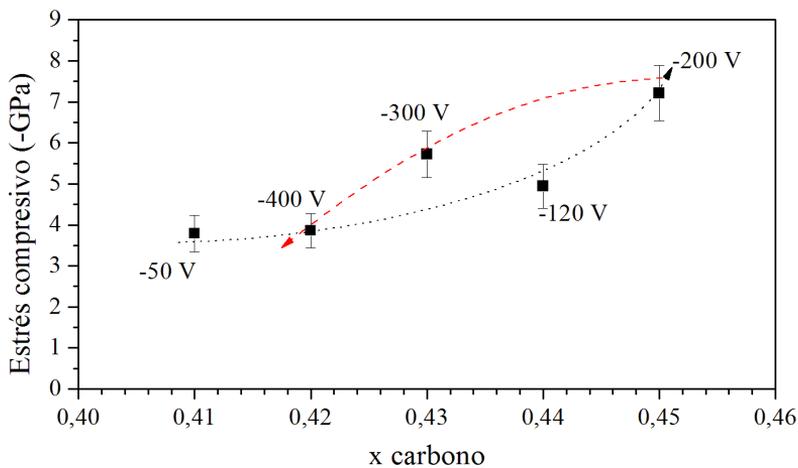


Figura 4.9: Evolución del estrés compresivo en función del potencial de polarización del sustrato y estrés del recubrimiento en función del contenido de carbono. Las líneas dibujadas son para guiar a los ojos.

Destacar que, a pesar de los elevados valores de estrés de los recubrimientos, éstas permanecen adheridas a los sustratos y no se ha producido delaminación alguna.

4.4.3. AFM

La caracterización de la superficie se llevó a cabo con el AFM descrito en la sección 3.1.3. Se tomaron imágenes de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ con una frecuencia de escaneo de 0.2 Hz. La Figura 4.10 muestra las imágenes obtenidas de las muestras de ZrCN depositadas con los diferentes potenciales de polarización del sustrato.

En la imagen de la muestra depositada con un potencial de -50 V, Figura 4.10(a), se observan zonas donde los átomos se han difundido sobre la superficie y forman pequeñas estructuras granulares aisladas. Cuando el potencial aplicado es de -120 V, Figura 4.10(b) los granos presentes con un voltaje de -50 V han desaparecido. Probablemente estos granos eran energéticamente inestables y al aumentar el voltaje de polarización, la movilidad de los átomos ha crecido, propiciando la formación de una futura estructura cristalina diferente. A -200 V, Figura 4.10(c), coincidiendo con el cambio en la estructura cristalina a la dirección preferencial de mínima energía (111), la muestra vuelve a presentar zonas con núcleos diferenciados pero en este caso mucho más densos y con mayor altura que en el caso de -50 V. A medida que se aumenta el potencial de polarización, -300 y -400 V, Figuras 4.10(d) y (e), las fronteras de grano van desapareciendo observándose ahora grandes zonas con mayor relieve como consecuencia del aumento de temperatura del sustrato y del *resputtering* que sufre la superficie a voltajes de polarización tan elevados.

Es decir, de las imágenes de AFM se puede concluir que el potencial de polarización también influye en la morfología de la superficie de los recubrimientos de ZrCN.

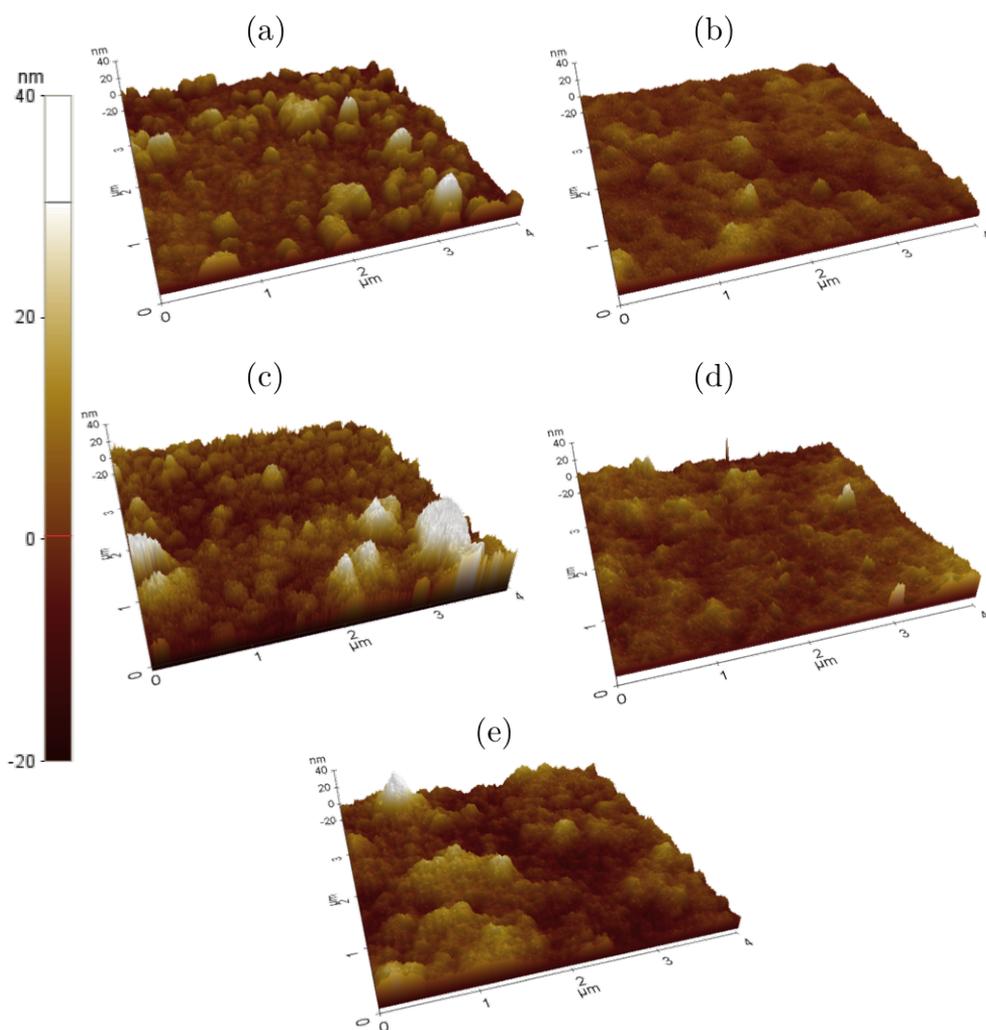


Figura 4.10: Imágenes AFM de muestras de ZrCN depositadas con diferentes potenciales de polarización del sustrato (a) -50 V, (b) -120 V, (c) -200 V, (d) -300 V y (e) -400 V

4.5. Caracterización mecánica

Mediante nanoindentación dinámica, se ha caracterizado la dureza y el módulo de los recubrimientos. Debido al bajo espesor de las capas ($\sim 0,25-0,30 \mu\text{m}$) y con el objetivo de validar los resultados obtenidos se han utilizado los dos nanoindentadores disponibles (Sección 3.4.2.1). Con el indentador *TI-950*, que permite hacer medidas a cargas más bajas, se dibujó una matriz de 50 indentaciones con carga máxima constante e igual a 0.3 mN, la cual corresponde a una penetración máxima de 18-20 nm, (menos del 10% del espesor de la capa). En el caso del indentador, *Nanotest 550* se realizaron 10 indentaciones con cargas máximas de 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 y 200 mN, las cuales nos han permitido obtener la dureza del sistema capa/substrato. Ambos equipos nos han dado valores de la dureza que difieren una de la otra en valores que están dentro de su error experimental. En la Figura 4.11, se muestran los resultados obtenidos con ambos indentadores. Los cuadrados corresponden al indentador *Nanotest 550* para la muestra con un voltaje de polarización de -400 V y su ajuste con el modelo de Korsunsky et al. [62] (Ecuación 3.25) obteniéndose de esta manera los valores de la dureza en capa. El círculo representa la media aritmética de los resultados de la dureza obtenidos con el nanoindentador *TI-950*. Los resultados de dureza y módulo efectivo de todos los recubrimientos se muestran en la Tabla 4.4 y Figura 4.12.

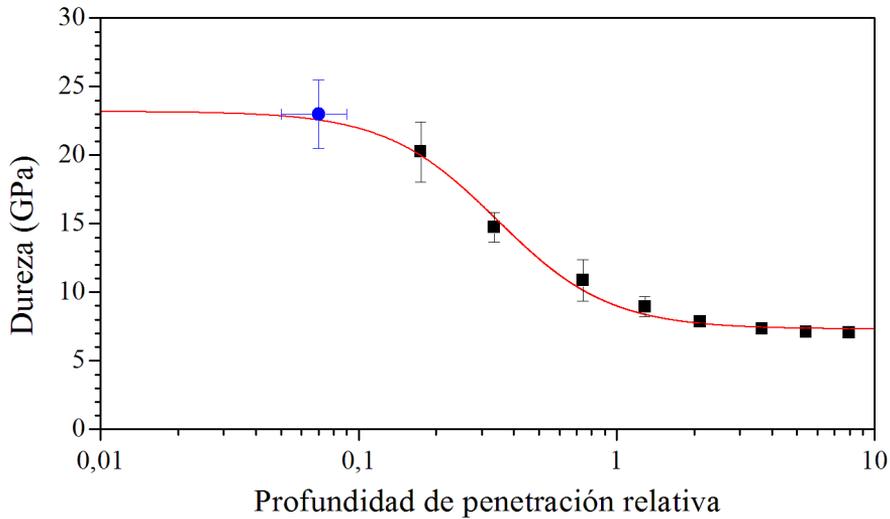


Figura 4.11: Resultados de la dureza del recubrimiento en función de la profundidad de penetración relativa. El círculo representa la media de los resultados de dureza obtenidos con el nanoindentador TI-950 y los cuadrados los obtenidos en el Nanotest 550. La línea continua representa el ajuste obtenido con el modelo de Korsunsky [62].

Tabla 4.4: Dureza y Módulo Efectivo de los recubrimientos de ZrCN depositados con diferentes voltajes de polarización.

Potencial (V)	Dureza (GPa)	Módulo Efectivo (GPa)
-50	22 ± 3	220 ± 26
-120	25 ± 2	236 ± 16
-200	24 ± 2	281 ± 18
-300	26 ± 1	266 ± 17
-400	23 ± 3	240 ± 20

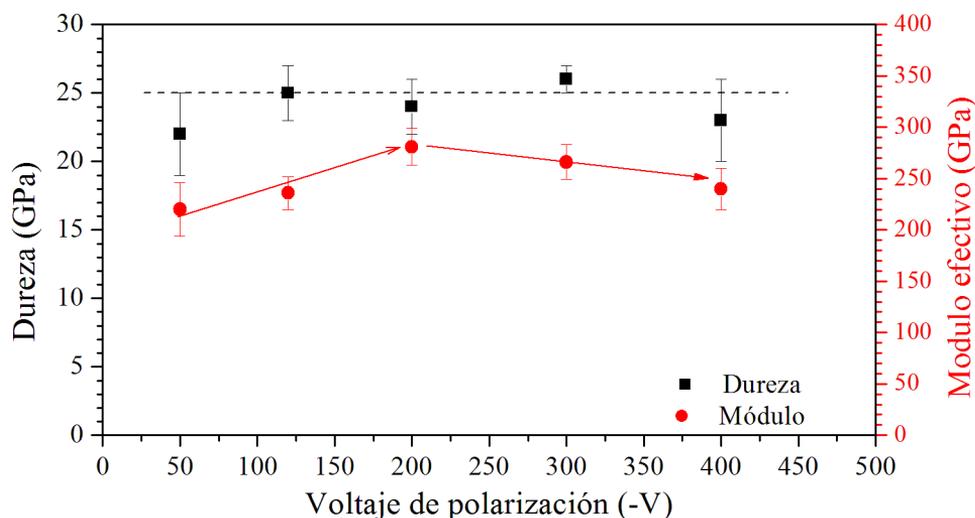


Figura 4.12: Dureza y Módulo efectivo en función del voltaje de polarización del sustrato de las muestras de ZrCN.

La dureza de los recubrimientos apenas varía con el potencial de depósito. La dureza de nuestras muestras es de unos 25 ± 2 GPa, valor ligeramente superior al obtenido otros autores [82, 83] para una capa de ZrCN depositada por arco catódico con un contenido de fracción de carbono de un 0.40. Sin embargo, y como era de esperar, el módulo elástico sí que varía en función del potencial. Como hemos visto en la caracterización estructural, la orientación preferencial de las muestras cambia con el potencial aplicado. Las muestras evolucionan de una orientación (311) a una (111) entre los -50 V y los -200 V y eso se ve reflejado en un aumento en el módulo elástico. A partir de los -200 V, y con la orientación (111) estabilizada, el módulo disminuye suavemente al aumentar el potencial debido probablemente a la relajación del estrés de las mismas.

4.6. Caracterización del color

Todas las muestras de ZrCN son altamente reflejantes y tienen un atractivo color dorado como se puede observar en la Figura 4.13.

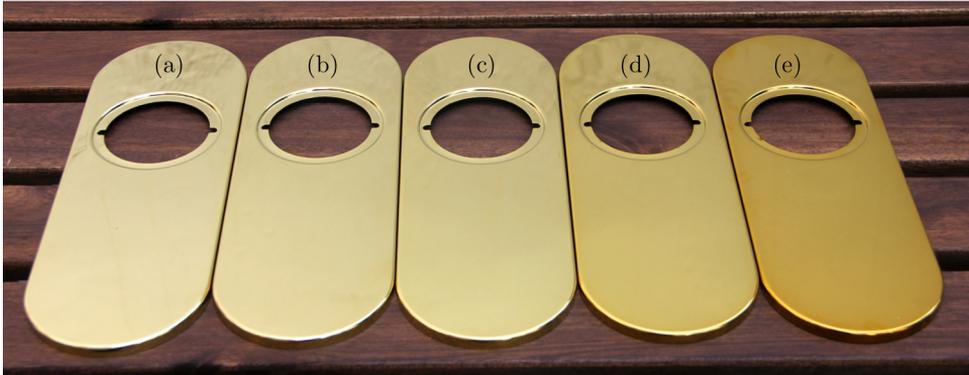


Figura 4.13: Fotografía de los escudos de latón niquelado y cromado recubiertos con ZrCN mediante arco catódico con diferentes potenciales de polarización del sustrato (a) -50 V, (b) -120 V, (c) -200 V, (d) -300 V y (e) -400 V.

El espectro de reflexión en el rango del visible, de las muestras de ZrCN depositados con diferente voltaje de polarización se muestra en la Figura 4.14. Las medidas se realizaron con el espectrofotómetro *Ocean Optics 2000* presentado en la Sección 3.5. En las curvas de las reflectancias ópticas (Figura 4.14) se observa perfectamente el efecto del voltaje de polarización en las muestras. A medida que el voltaje (negativo) de polarización aumenta, la reflectancia de las muestras tiende a ser menor, lo que implica una reducción en el brillo de los recubrimientos con el voltaje de polarización. En la zona cercana al infrarrojo, el espectro de los recubrimientos muestra una reflectancia de cerca del 88 % para el recubrimiento depositado con -400 V de voltaje de polarización y una reflectancia alta del 95 % para el resto de muestras. En el extremo opuesto de la gráfica, alrededor de los 400 nm, se

observa como la reflectancia desciende hasta un mínimo que ronda el 15-20 % para todos los recubrimientos. Esta bajada es característica de sistemas con alta densidad de electrones libres [84]. En la Figura 4.14 se muestra también la reflectancia del oro puro para su comparación con los resultados obtenidos en las muestras de ZrCN.

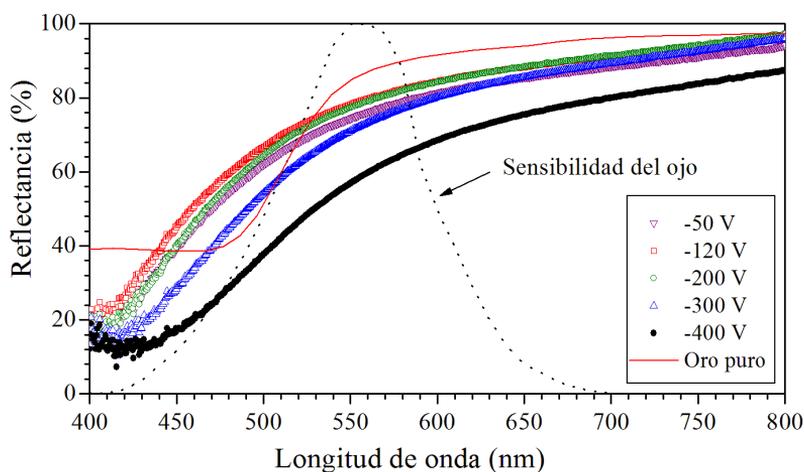


Figura 4.14: Espectros de reflectancia óptica en el rango del visible de los recubrimientos de ZrC depositados con diferentes potenciales de polarización. La reflectancia del oro puro y la sensibilidad del ojo en el rango visible también se muestran en la figura para su comparación.

La longitud de onda dominante y la pureza del color se han calculado a partir del espectro de reflectancia para todos los recubrimientos (Tabla 4.5 y Figura 4.15). La longitud de onda dominante es casi igual para todas las muestras, 577-580 nm, y similar a la de la referencia del oro puro, situada en los 579 nm. La pureza del color crece con el potencial de polarización del sustrato y va desde 0.33 (prácticamente oro blanco) hasta 0.58 (oro amarillo), acercándose a la pureza del color del oro puro (0.91).

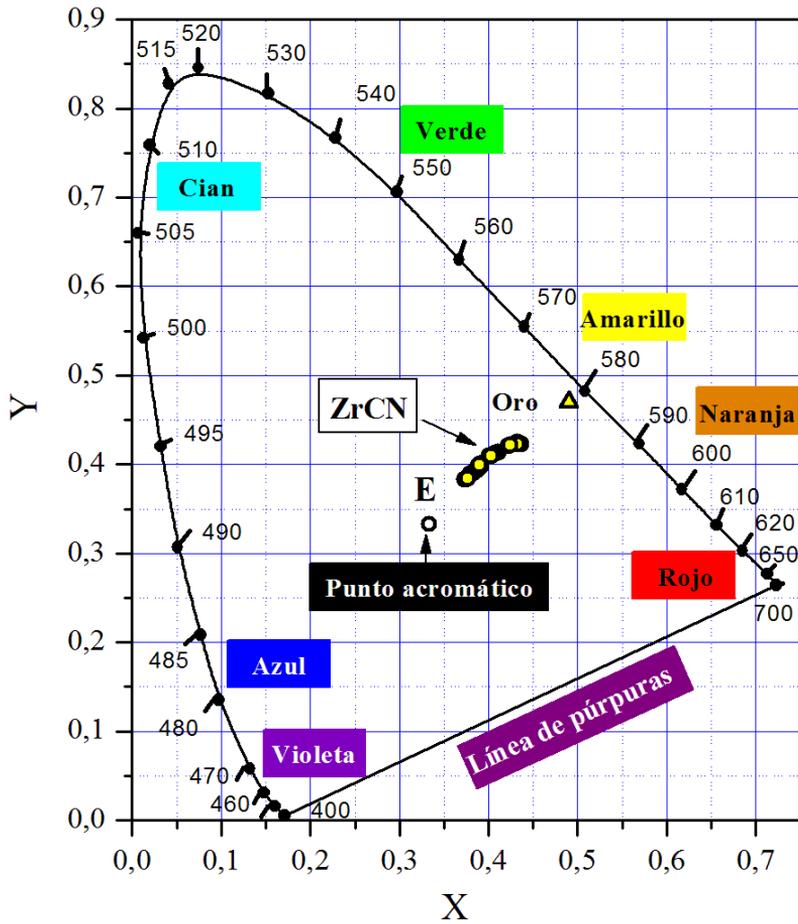


Figura 4.15: Diagrama cromático, *CIE 1931*, en las coordenadas X e Y , de la reflectividad de las muestras de $ZrCN$ y la reflectividad del oro puro. Las coordenadas acromáticas del punto blanco, E , están situadas en el punto $(1/3, 1/3)$.

Tabla 4.5: Parámetros del color de los recubrimientos de ZrCN depositados con diferentes voltajes de polarización.

Potencial (V)	Longitud de onda dominante (nm)	Pureza del color	X	Y
-50	577	0.34	0.387	0.393
-120	577	0.33	0.385	0.392
-200	577	0.37	0.391	0.400
-300	578	0.48	0.411	0.414
-400	580	0.58	0.437	0.423
Oro	579	0.91	0.490	0.470

Como hemos explicado anteriormente, la disminución de la reflectancia de las muestras a medida que el voltaje (negativo) de polarización aumenta, produce una disminución en el brillo de las muestras que puede ser asociada a un aumento en la rugosidad del recubrimiento. Por esta razón, se ha analizado la variación de la rugosidad de la superficie de los recubrimientos en función del voltaje de polarización mediante microscopía confocal. El equipo utilizado es el descrito en la sección 3.1.2 con la lente objetivo 150x de factor de magnificación. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 4.16. Como era de esperar, los resultados concuerdan con los obtenidos mediante microscopía AFM, pero estos últimos nos dan una idea más global de la superficie de la muestra. La muestra de -50 V, Figura 4.16(a), presenta zonas con pequeños *clusters* que desaparecen a un potencial de -120 V, Figura 4.16(b), y vuelven a aparecer cuando la energía de ionización incrementa al aplicar un potencial de polarización de -200 V, Figura 4.16(c). Cuando el potencial de polarización del sustrato es de -300 V o superior, Figuras 4.16(d) y (e), aparecen grandes zonas de recubrimiento recristalizado y con mayor relieve.

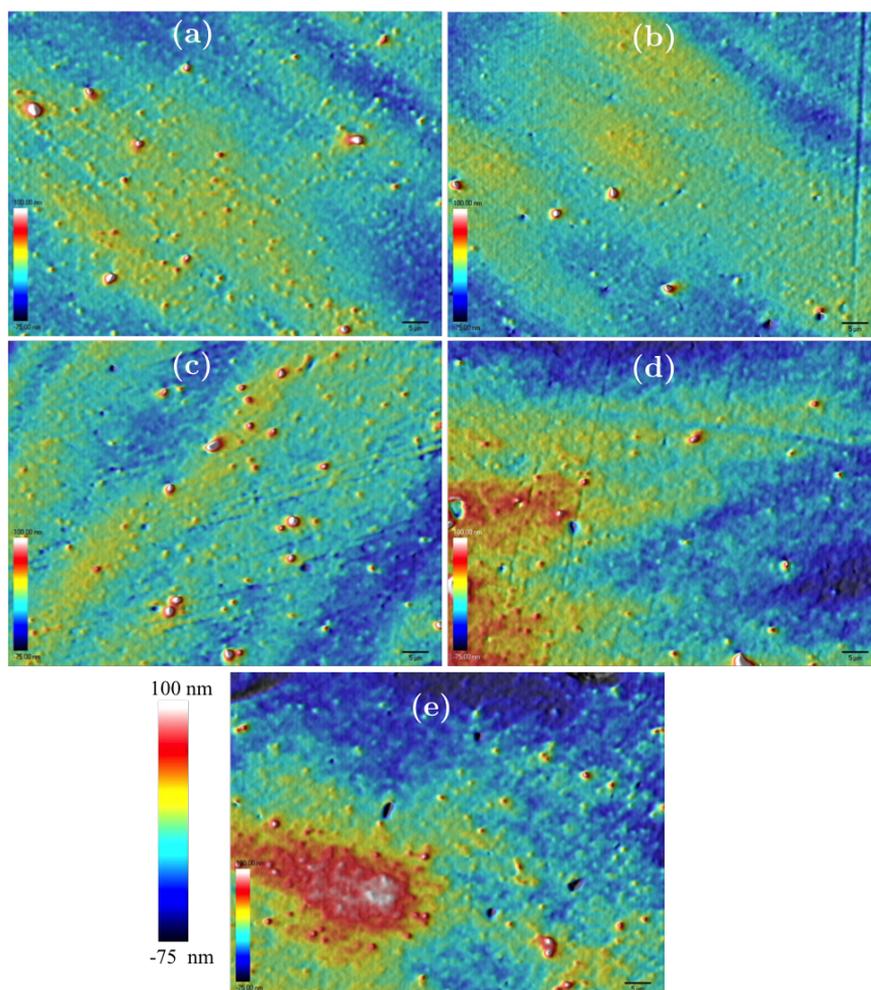


Figura 4.16: Imágenes obtenidas por microscopía confocal de la superficie de los recubiertos de ZrCN con diferentes potenciales de polarización del sustrato (a) -50 V, (b) -120 V, (c) -200 V, (d) -300 V y (e) -400 V.

En la Figura 4.17, se muestran los valores de la rugosidad superficial R_{rms} y R_a obtenidos mediante microscopía confocal y la pureza del color de los recubiertos de ZrCN en función del potencial de polarización del sustrato. Observamos que tanto la rugosidad superficial de los recubrimientos como la pureza del color muestran un comportamiento similar en respuesta a la variación del voltaje de polarización. Para voltajes inferiores a -200 V la rugosidad superficial se mantiene prácticamente constante y la pureza del color tampoco varía significativamente. A partir de los -200 V, la rugosidad superficial y la pureza del color aumentan de manera prácticamente lineal con el voltaje de polarización aplicado. Por lo tanto, podemos concluir que el voltaje de polarización tiene un importante efecto sobre la rugosidad de la superficie y parece estar correlacionado con del cambio el color de los recubrimientos.

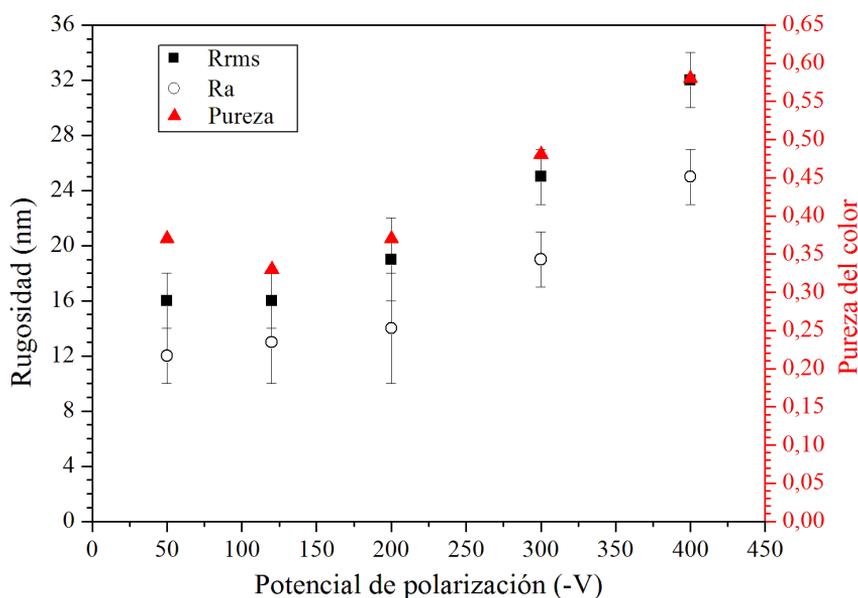


Figura 4.17: Rugosidad superficial R_{rms} , R_a y pureza del color de los recubiertos de ZrCN en función del potencial de polarización del sustrato.

4.7. Conclusiones

Todas las muestras presentan un perfil de composición uniforme de la forma $ZrC_xN_{(1-x)}$ con valores de $0.40 < x < 0.45$ presentando un máximo en la muestra depositada con un voltaje de polarización de -200 V.

La estructura cristalina evoluciona de una dirección preferencial (311) a una de mínima energía (111) a medida que el voltaje de polarización se incrementa acompañada por el aumento del tamaño de grano.

El estrés de los recubrimientos se ve altamente influenciado por el voltaje de polarización. Éste alcanza rápidamente su máximo valor para la muestra depositada con un voltaje de polarización de -200 V donde los efectos de contenido de carbono y bombardeo iónico son máximos. Después, el estrés se relaja debido al efecto del alto bombardeo iónico y disminuye más de 50 % con respecto a su máximo.

Todos los recubrimientos poseen una elevada dureza de 25 ± 2 GPa.

El voltaje de polarización tiene un importante efecto sobre la rugosidad de la superficie y parece estar correlacionado con el cambio del color y la reflectividad de los recubrimientos. En tendencias generales, cuanto mayor es voltaje de polarización, mayor es la pureza del color.

Del presente capítulo, se puede concluir que la variación del potencial de polarización del sustrato es una solución eficaz para cambiar el color de los recubrimientos de ZrCN, sin deteriorar sus propiedades mecánicas ni aumentar el estrés de la capa.

Capítulo 5

Recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN para herramientas de corte

En el siguiente capítulo se muestran los resultados obtenidos del estudio de los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN optimizados para su uso sobre herramientas tales como el fresado, roscado o troquelado. El objetivo es conocer en detalle la estructura cristalina de estos compuestos cuaternarios y estudiar su evolución cuando son sometidos a temperaturas de recocido similares a las que alcanzarán en los procesos de maquinado de alta velocidad. Además, también se ha estudiado la variación de las propiedades mecánicas y el estrés.

5.1. Introducción

Actualmente, los recubrimientos de TiAlN sustituyen ventajosamente a los tradicionales de TiN en aplicaciones de corte de materiales duros debido a su mayor dureza, estabilidad térmica y resistencia a la oxidación y al des-

gaste [85]. En comparación con el TiN el TiAlN posee la misma estructura cúbica, presenta una temperatura de oxidación mucho más elevada y una mayor resistencia al desgaste, por lo que es mucho más eficiente que el TiN en aplicaciones de mecanizado de alta velocidad.

Igualmente, en la industria de los recubrimientos en capa fina, CrN es uno de los principales materiales utilizados en los recubrimientos debido a su alta dureza, resistencia a la corrosión y oxidación [13,14]. La incorporación de aluminio en los nitruros metálicos de transición, ha supuesto una mejora en las propiedades mecánicas del material y sobre todo en su resistencia a la oxidación [31, 86] haciendo que, poco a poco, los AlCrN sustituyan a los clásicos CrN, sobre todo en aplicaciones industriales relacionadas con herramientas de corte.

Esta mejora en las propiedades de estos nitruros es debido en parte a la alta solubilidad del Al y a la formación de bicapas protectoras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MeO}_x$ [19]. En condiciones de no equilibrio, como las alcanzadas en procesos de depósito de PVD, es posible la incorporación de AlN en el nitruro metálico como fase sólida metaestable fcc $\text{Al}_x(\text{Me}_{1-x})\text{N}$ donde los átomos de Al sustituyen a los Me.

La solubilidad que el AlN presenta dentro de la estructura fcc $\text{Al}_x(\text{Me}_{1-x})\text{N}$ esta limitada para valores de $x \approx 0.70$. Una vez excedidos dichos valores, el Al se segrega en su fase hexagonal y los recubrimientos pierden sus propiedades mecánicas [87–89].

El silicio, también pertenece al grupo de elementos que son utilizados como aleación para mejorar las propiedades de los nitruros metálicos. Sin embargo, este no presenta solubilidad en la estructura cristalina (como si lo hace el Al). Tiende a segregarse a lo largo de las fronteras de grano como Si_xN_y y normalmente forma compuestos amorfos durante el depósito de las capas. Estas estructuras de matriz amorfas, hacen que las dislocaciones que se pueden producir en el material no puedan pasar a través de las fronteras

de grano y los recubrimientos puedan soportar un mayor estrés interno [90].

Por otro lado, la adición de silicio también aumenta la estabilidad térmica de las muestras. Cuando los recubrimientos de AlTiN y AlCrN se someten a altas temperaturas de recocido, $\sim 800-900$ °C, estos materiales presentan una segregación de fases en sus correspondientes estructuras cúbicas (TiN y AlN) y la fase hexagonal (wurtzita) del h-AlN con la consiguiente alteración de sus propiedades mecánicas y tribológicas [16]. La matriz de nitruro de silicio que se genera alrededor de los granos de AlTiN o AlCrN, retrasa el que esta segregación de fases tenga lugar, aumentando estabilidad térmica de los recubrimientos hasta valores de 1100 °C [91].

Metal Estalki es una empresa que se dedica al mundo de los recubrimientos duros por PVD. Los recubrimientos que desarrolla en sus propias instalaciones son fundamentalmente de tipo cerámico como nitruros y carbonitruros (TiN, CrN, AlTiN, TiCN y el TiAlCN). En su departamento de I+D consta con los equipos necesarios para realizar los depósitos y equipos básicos para realizar ciertas caracterizaciones de los recubrimientos obtenidos. Pero carecen de equipos de XRD, microscopios electrónicos y nanoindentadores para realizar una caracterización completa del recubrimiento obtenido por lo que desconocen su estructura cristalina y como evoluciona tanto la estructura como sus propiedades mecánicas y el estrés de las muestras en función de la temperatura de recocido.

Como hemos explicado anteriormente, el conocimiento de la estructura cristalina de los recubrimientos, así como de su composición es importante si quieren ofrecer recubrimientos con máxima dureza y resistencia al desgaste en las condiciones extremas a los que serán sometidos. Por lo tanto, nuestra labor con *Metal Estalki* ha sido la de caracterizar de forma completa con los equipos disponibles en nuestro grupo y con los que tenemos acceso en los CCiT las muestras que ellos nos proporcionaban con el objetivo de

poder mejorar la calidad de sus recubrimientos a través de la variación de los parámetros de depósito.

Por lo tanto, el objetivo de este capítulo es conocer la estructura cristalina compleja de estos compuestos cuaternarios, AlTiSiN y AlCrSiN proporcionados por *Metal Estalki*, el estrés y su dureza, además de estudiar su evolución en función de la temperatura de recocido.

5.2. Condiciones de depósito

Los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN se depositaron sobre sustratos de metal duro, WC/Co, mediante arco catódico en las instalaciones de *Metal Estalki*. El equipo industrial utilizado es un *PLATIT π80* presentado en la sección 2.2.3. Como hemos explicado anteriormente, posee dos cátodos giratorios colocados en la puerta de la cámara con blancos que pueden ser sustituidos por el material a depositar: Cr o Ti y Al+Si. La configuración de la cámara permite que a lo largo del recorrido de los sustratos por las inmediaciones de dichos blancos, se produzca una variación en la composición del recubrimiento a cada rotación de los sustratos a una velocidad de 8-10 RPM dando lugar a una nanoestructuración por capas del recubrimiento.

Tanto el recubrimiento AlTiSiN como el AlCrSiN son recubrimientos de estructura gradiente. Es decir, que sus condiciones de depósito varían a lo largo del tiempo para mejorar el grado de adhesión al sustrato. Los depósitos se realizaron en vacío en una atmósfera de Argón y Nitrógeno a presiones que van desde los $8 \cdot 10^{-3}$ mbar a los $2 \cdot 10^{-2}$ mbar al final del proceso, con un voltaje de polarización negativo constante de -65 V.

El espesor de las muestras depositadas es de $2.5 \mu\text{m}$ para las muestras de AlTiSiN y $2.1 \mu\text{m}$ para las de AlCrSiN .

Tabla 5.1: Condiciones de depósito de los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN

Parámetros	
Presión base	$>10^{-5}$ mbar
Blanco 1	Ti o Cr
Blanco 2	Al+Si
Presión de trabajo Ar+N ₂	De $0.8 \cdot 10^{-2}$ a $2 \cdot 10^{-2}$ mbar
Intensidad cátodos	De 120 a 60 A
Potencial sustrato	-65 V
Temperatura sustrato	460 °C
Tratamiento térmico	600, 750, 850, 950 °C
Espesor	$2 \mu\text{m}$

El tratamiento térmico de las muestras se realizó en un horno cerámico, por el cual circulaba un flujo continuo de Forming gas (8 % de H₂ y 92 % de N₂) para evitar la posible oxidación de la superficie de la muestra en el proceso. Las muestras se recoció a temperaturas de 600, 750, 850 y 950 °C durante una hora.

5.3. Caracterización de composición

La composición química de los recubrimientos se evaluó por EDS.

5.3.1. EDS

Con el objetivo de evaluar de forma rápida la composición de las muestras de AlCrSiN, se llevaron a cabo 10 medidas en cada muestra por EDS con el espectrómetro intergrado en el microscopio de barrido electrónico *Hitachi S-4100FE* de los CCiT de la UB. Para poder cuantificar los resultados

obtenidos, se utilizó como referencia del 100 % una muestra de cobre. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Resultado del análisis por EDS de los recubrimientos de AlCrSiN sin recocer y sometidos a un tratamiento térmico de recocido a temperaturas de 600, 750, 850 y 950 °C

Temperatura	Cr (at. %) ± 1 (at. %)	Al (at. %) ± 1 (at. %)	Si (at. %) ± 1 (at. %)
Sin Recocer	63	33	4
600	61	34	5
750	64	32	4
850	64	32	4
950	62	33	5

La composición promedio de todas las muestras puede ser descrita por la expresión $(Al_{0,33}\%Cr_{0,63}\%Si_{0,04}\%)N$. Como podríamos esperar, esta composición no varía con la temperatura de recocido. Todas las muestras se han depositado en el mismo proceso de depósito y se recocieron en una atmósfera controlada.

5.4. Caracterización estructural

La caracterización estructural de los recubrimientos se caracterizó por XRD, GIXRD, microscopía electrónica y FTIR.

5.4.1. XRD

La caracterización estructural de todas las muestras se realizó mediante XRD en geometría Bragg-Brentano utilizando un equipo *PANalytical X'Pert PRO MPD*. Para el análisis se utilizó radiación $k_{\alpha 1}$ del Cu (1,540598 Å) en el modo θ - 2θ para valores de 2θ comprendidos entre 10 y 150 grados.

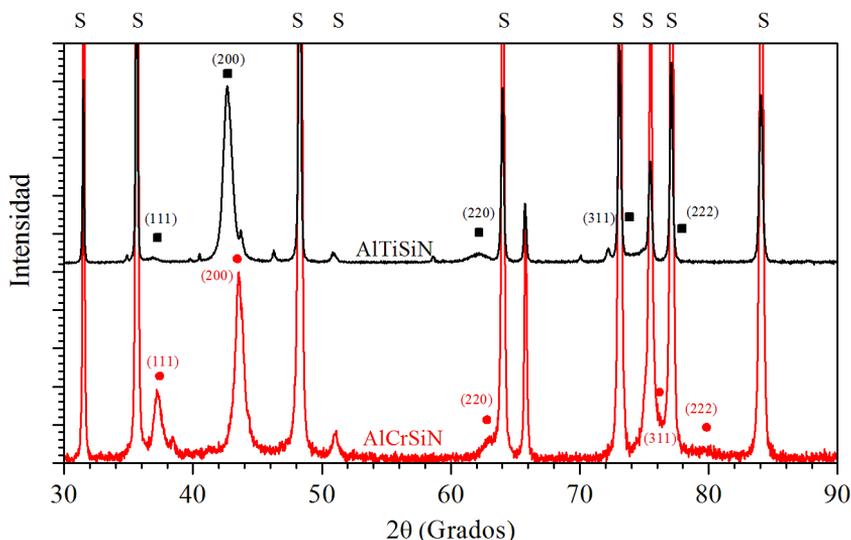


Figura 5.1: Difractogramas XRD con incidencia Bragg-Brentano (θ - 2θ) de los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN sin recocer. Los picos estrechos e intensos, etiquetados con una S, corresponden al sustrato y los menos intensos son los correspondientes a las estructuras cúbicas del TiN (■) y el CrN (●).

La Figura 5.1, muestra el difractograma XRD en geometría Bragg-Brentano de las muestras de AlTiSiN y AlCrSiN sin recocer, con el fondo previamente corregido y normalizados con la intensidad máxima de sus correspondientes picos (200). En los difractogramas se observan picos muy estrechos e intensos, procedentes del WC y el Co del sustrato. Con mucha menos intensidad, podemos distinguir los picos (111), (200) y (220) correspondientes a las estructuras cúbicas del AlTiN y AlCrN con parámetros de red parecidos los del TiN y CrN, respectivamente. Los picos (311) y (222) quedan superpuestos con los del sustrato y prácticamente no se distinguen. La orientación preferencial de crecimiento de todas las capas es la (200), es decir, que la red cristalina de ambas muestras crece preferentemente con

una de las caras del cubo paralela al sustrato.

Las Figuras 5.2(a) y 5.3(a), muestran una ampliación del difractograma de difracción de rayos X de las muestras sin recocer y de las muestras recocidas a diferentes temperaturas alrededor del pico (200). Las intensidades de los picos se han normalizado para poder analizarlas y compararlas. Los picos observados en el difractograma son claramente asimétricos y se pueden ajustar con Lorentzianas que representan fases cristalinas diferentes. La evolución con la temperatura de recocido de la posición 2θ del máximo del pico, anchura a media altura (FWHM) y área para los picos de dichas fases se presentan en las Figuras 5.2(b) y 5.3(b).

Analizamos primero la evolución de los picos 200 con la temperatura de recocido para las muestras de AlTiSiN. En el difractograma, Figura 5.2(a) se pueden observar dos picos. Uno ancho y con una fuerte intensidad, situado entre los 42 y 43.5° y otro mucho menos intenso entre los 43.8 y 44° .

Este último, no se ha tenido en cuenta para el análisis, ya que debido a su poca intensidad el ajuste es poco preciso. De todas formas podemos asociar ese pico a una fase cristalina del AlTiN con alto contenido en Al. También cabe destacar que el pequeño pico de la muestra recocida a 950°C ha aumentado sustancialmente su intensidad con respecto al resto de muestras y se ha desplazado bruscamente hacia ángulos 2θ mayores, pudiendo ser esto una señal de que se está iniciando una separación de las fases (TiN y AlN) debida a la alta temperatura de recocido.

El pico más ancho es claramente asimétrico y se puede ajustar con dos Lorentzianas que representan dos fases cristalinas diferentes. La primera fase está posicionada a ángulos más bajos, es decir, que dicha fase del compuesto es más rica en titanio que la segunda. Es por eso que, la primera fase se ha etiquetado como Ti(+) y la segunda como Ti(-).

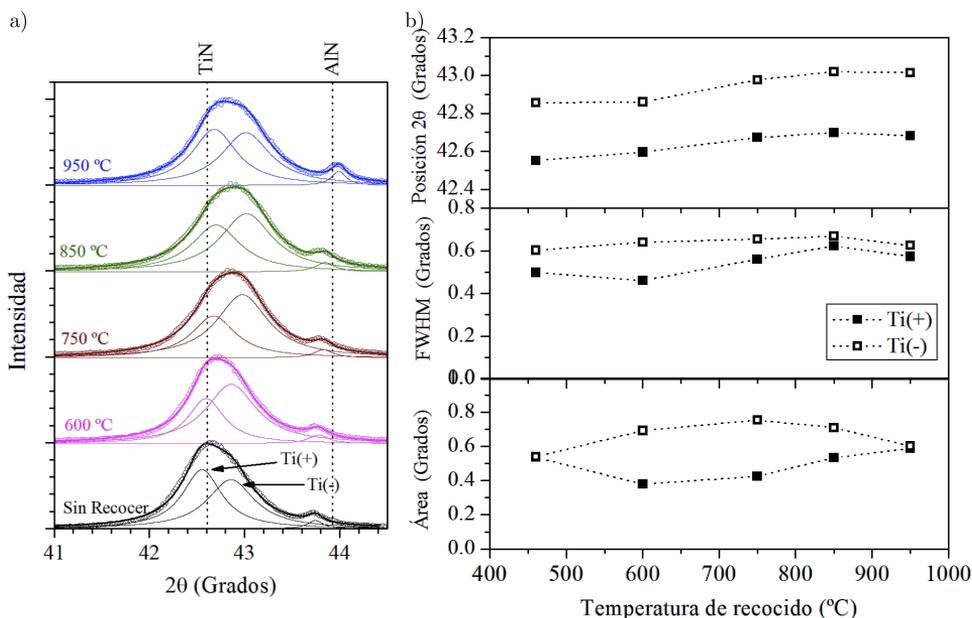


Figura 5.2: a) Ampliación del difractograma XRD de los AlTiSiN sin recocer y recocidos a diferentes temperaturas. Las líneas discontinuas verticales marcan las posiciones tabuladas correspondientes al TiN (200) cúbico y al AlN (200) cúbico. b) Evolución con la temperatura de recocido de la posición 2θ del máximo del pico, anchura a media altura (FWHM) y área de cada fase cristalina.

Si observamos ahora la Figura 5.2(b) vemos como ambas fases cristalinas se desplazan en la misma proporción hacia ángulos 2θ mayores a medida que aumenta la temperatura de recocido. En cuanto a la anchura a media altura, esta aumenta ligeramente para la fase Ti(+) y se mantiene prácticamente constante para la Ti(-). El área de ambas fases parece mantener una proporción inversa entre ellas. Parten de un mismo valor para la muestra sin recocer y al aumentar la temperatura, las fases Ti(+) y Ti(-) disminuyen y aumentan su área respectivamente hasta que llegan a un equilibrio y después disminuyen hasta el mismo valor inicial.

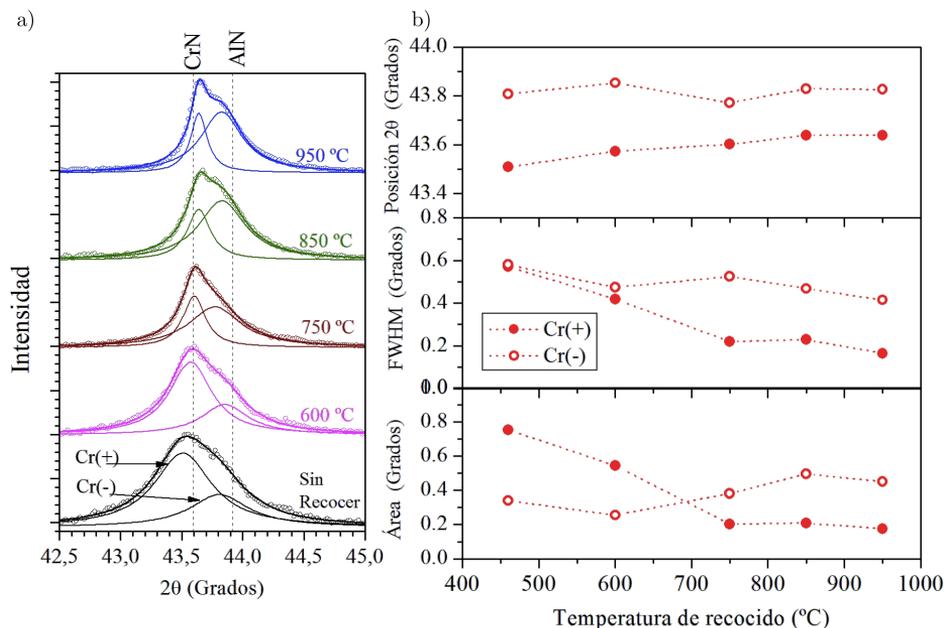


Figura 5.3: a) Ampliación del difractograma XRD de los AlCrSiN sin recocer y recocidos a diferentes temperaturas. Las líneas discontinuas verticales marcan las posiciones tabuladas correspondientes al CrN (200) cúbico y al AlN (200) cúbico. b) Evolución con la temperatura de recocido de la posición del máximo del pico, anchura a media altura y área de cada fase cristalina.

Observamos ahora la evolución del pico 200 para las muestras de AlCrSiN, Figura 5.3. Al igual que para las muestras de AlTiSiN, los recubrimientos de AlCrSiN presentan un pico asimétrico, intenso y ancho entre los ángulos 42.5 y 44.5° que se puede ajustar con dos Lorentzianas que representan dos fases cristalinas diferentes. La posición del pico asociado a la fase 1 (rica en Cr, Cr(+)) se desplaza hacia ángulos mayores a medida que aumenta la temperatura de recocido. Sin embargo, la posición del pico asociado a la fase 2 (menor contenido en Cr, Cr(-)) se mantiene prácticamente cons-

tante con la temperatura. Este hecho se puede asociar a una disminución del estrés a media que aumenta la temperatura. Si observamos las anchuras de los picos, podemos ver como la anchura correspondiente a la fase Cr(+) disminuye bruscamente a medida que aumenta la temperatura (haciéndose más cristalina) hasta los 750 °C de recocido, a partir del cual se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, la anchura del pico de la fase Cr(-) disminuye suavemente con la temperatura. Al igual que ocurre con la anchura del pico correspondiente a la fase Cr(+), su área disminuye drásticamente cuando aumenta la temperatura de recocido hasta los 750 °C. A partir de dicha temperatura, el área permanece constante. En cuanto al área de la fase Cr(-), apenas incrementa su tamaño hasta los 750 °C de temperatura de recocido, a partir del cual crece ligeramente.

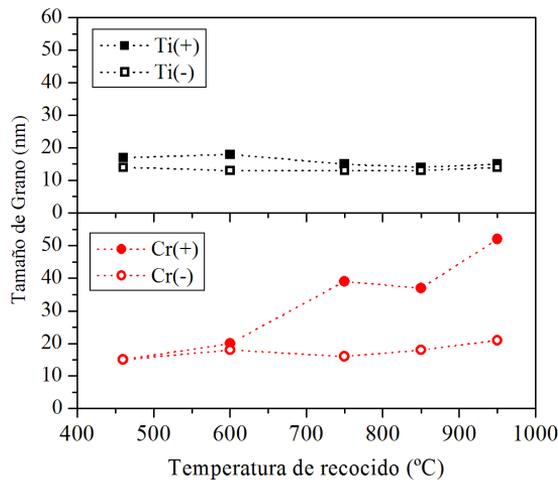


Figura 5.4: Evolución del tamaño de grano en función de la temperatura de recocido de las distintas fases cristalinas de los recubrimientos de AlTiSiN (arriba) y AlCrSiN (abajo).

El tamaño de grano para ambas fases de ambos materiales, se puede estimar de la anchura a media altura utilizando la fórmula de Scherrer,

Ecuación 3.4. Los resultados de todas las muestras se presentan en la Tabla 5.3 y se pueden observar en la Figura 5.4. El tamaño de grano apenas varía con la temperatura para las muestras de AlTiSiN. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura de recocido el tamaño de grano de ambas fases de las muestras de AlCrSiN aumenta. Destacar que el tamaño de grano promedio asociado a la fase Cr(+) aumenta mucho más que el asociado a la fase Cr(-). La fase con menor contenido en Cr tiene un crecimiento más lento debido probablemente a que este crecimiento tiende hacia una fase estructural metaestable (fase cúbica fcc del AlN).

5.4.2. GIXRD y estrés

El estudio de la evolución del estrés en los recubrimientos con la temperatura de recocido se realizó por GIXRD con un *Siemens D500* con óptica paralela, para valores de 2θ comprendidos entre 20 y 150 grados. El ángulo de incidencia fue de 1 grado. Los resultados de la caracterización estructural de rayos X en modo GIXRD para los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN sin recocer se muestran en la Figura 5.5. Los picos de los recubrimientos AlTiSiN y AlCrSiN se observan ahora claramente, sin la superposición de los picos del sustrato, mostrando una estructura cristalina cúbica con parámetro de red parecido al TiN y CrN respectivamente. Los difractogramas correspondientes a los recubrimientos recocidos a diferentes temperaturas no se muestran ya que solo presentan una variación en la posición de los picos, mientras que la distribución de intensidades apenas varía.

Como se ha explicado en la Sección 3.4.1.2, el estrés residual de las muestras con estructuras cúbicas se puede evaluar fácilmente a partir del difractograma GIXRD. La Figura 5.6 muestra los valores del parámetro de red a_ψ obtenidos de la posición de cada pico del difractograma, frente a los del $\sin^2 \psi$ para las muestras AlTiSiN y AlCrSiN sin recocer y recocidos a 950 °C. En la Figura 5.6 también se muestra el ajuste lineal de dichos puntos. Con los valores del ajuste lineal y usando los valores del módulo obtenidos

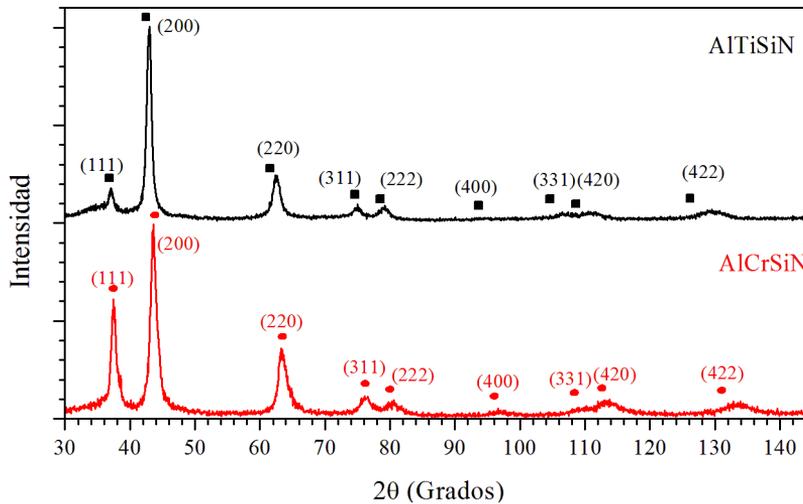


Figura 5.5: Difractogramas XRD con incidencia rasante (GIXRD) de los recubrimientos de AlTiSiN (arriba) y AlCrSiN (abajo) sin recocer. Las posiciones tabuladas de cada pico de las estructuras cúbicas del TiN se han marcado con un cuadrado (■) y las del CrN con un círculo (●).

por nanoindentación para cada muestra, Tabla 5.4 ¹, y el valor típico de la literatura de $\nu=0,2$ para este tipo de recubrimientos [49], los valores del estrés deducidos a partir de la Ecuación 3.15 en función de la temperatura de recocido se muestran en la Tabla 5.3.

¹El módulo elástico experimental de la muestra de 600 °C no fue evaluado. Para calcular el estrés de los recubrimientos de la muestra de 600 °C se utilizó un valor del modulo elástico estimado.

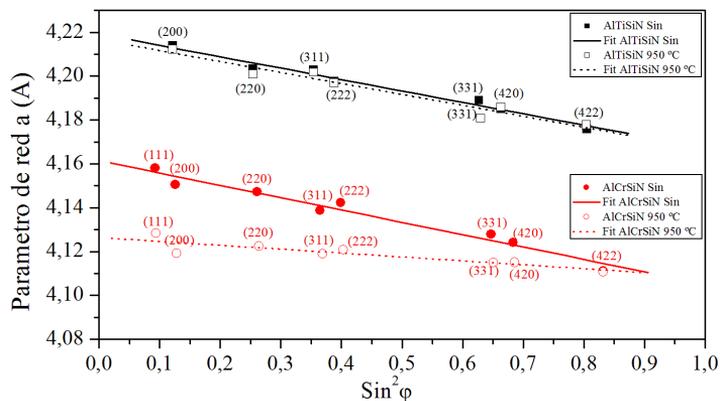


Figura 5.6: Dependencia del parámetro de red a_{ψ} frente al $\sin^2\psi$ obtenida mediante el diagrama de difracción por GIXRD para las muestras AlTiSiN y AlCrSiN sin recocer y recocidas a 950 °C y sus correspondientes ajustes lineales.

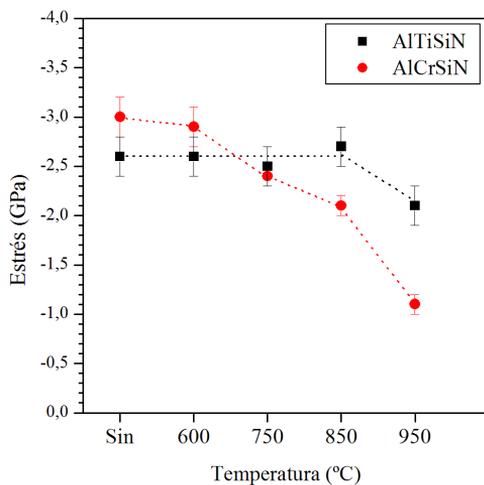


Figura 5.7: Estrés de los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN en función de la temperatura.

Tabla 5.3: Tamaño de grano y estrés de los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN sin recocer y sometidos a un tratamiento térmico de recocido a temperaturas de 600, 750, 850 y 950 °C.

Temperatura (°C)	AlTiSiN			AlCrSiN		
	Grano (nm)		Estrés (GPa)	Grano (nm)		Estrés (GPa)
	Ti(+)	Ti(-)		Cr(+)	Cr (-)	
Sin Recocer	17 ± 1	14 ± 1	-2.6 ± 0.2	15 ± 1	15 ± 1	-3.0 ± 0.2
600	18 ± 1	13 ± 1	-2.6 ± 0.2	20 ± 1	18 ± 1	-2.9 ± 0.2
750	15 ± 1	13 ± 1	-2.5 ± 0.2	39 ± 1	16 ± 1	-2.4 ± 0.1
850	14 ± 1	13 ± 1	-2.7 ± 0.2	37 ± 1	18 ± 1	-2.1 ± 0.1
950	15 ± 1	14 ± 1	-2.1 ± 0.2	52 ± 1	21 ± 1	-1.0 ± 0.1

La evolución del estrés en función de la temperatura se puede correlacionar con los resultados obtenidos en el análisis XRD.

Para las muestras de AlTiSiN, el estrés de los recubrimientos apenas varía entre el que posee la muestra sin recocer y las recocidas hasta temperaturas de 850 °C, al igual que no lo hacen los granos de sus diferentes fases cristalinas. Aunque sí que se puede apreciar un ligero descenso del estrés, para la muestra recocida a 950 °C. Esto coincide con la incipiente separación de separación de fases cristalinas observada en el difractograma de la Figura 5.2 [85].

En las muestras de AlCrSiN, el estrés de las muestras disminuye a medida que se aumenta la temperatura de recocido. Entre la muestra sin recocer y la muestra recocida a 750 °C, la disminución del estrés es más abrupta y coincide con el fuerte incremento del tamaño de grano para la fase rica en Cr del recubrimiento. Entre las temperaturas de recocido 750 y 850 °C la variación del estrés no es tan pronunciada, debido probablemente a un proceso de estabilización entre las nuevas estructuras de las fases cristalinas. Por último, y volviendo a coincidir con un fuerte aumento en el tamaño de grano de la fase Cr(+), el estrés disminuye de forma brusca a los 950 °C de

temperatura de recocido.

Del ajuste de los valores del parámetro de red a_b de la posición de cada pico frente a los del $\sin^2 \psi$, Figura 5.6, de las muestras sin recocer, también podemos obtener los parámetros de red, a_0 , sin estrés de los materiales a partir de la Ecuación 3.15. Los valores obtenidos son $a_0 = 4.195 \text{ \AA}$, para los recubrimientos de AlTiSiN y $a_0 = 4.136 \text{ \AA}$, para los de AlCrSiN.

5.4.3. Microscopía electrónica.

Para poder analizar los recubrimientos mediante microscopía electrónica, las muestras se prepararon con la ayuda de un FIB. El equipo utilizado es *FEI Strata DB 235* disponible en los CCiT de la UB y presentado en la Sección 3.3.4.

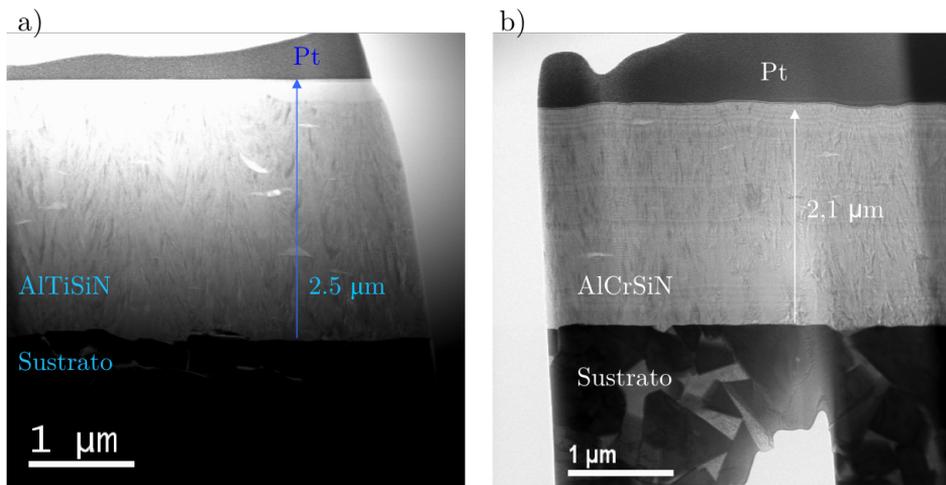


Figura 5.8: Imágenes STEM en campo claro de los recubrimientos de a) AlTiSiN y b) AlCrSiN.

En la Figura 5.8 se pueden observar las imágenes STEM en campo claro de las secciones obtenidas con el FIB de los recubrimientos de (a) AlTiSiN

y (b) AlCrSiN sin recocer. En las imágenes se diferencian claramente las tres partes de la muestra: el sustrato, los recubrimientos a estudiar y la capa protectora depositada por el FIB de platino. En el sustrato se observan los granos micrométricos conglomerados del WC/Co y que la interficie de las muestras es claramente irregular. El espesor de los recubrimientos es de $\approx 2.5 \mu\text{m}$ para la muestra de AlTiSiN y de $\approx 2.1 \mu\text{m}$ para la muestra de AlCrSiN. En las imágenes también se observa como dentro del recubrimiento han quedado atrapadas alguna de las micropartículas generadas durante el proceso de depósito.

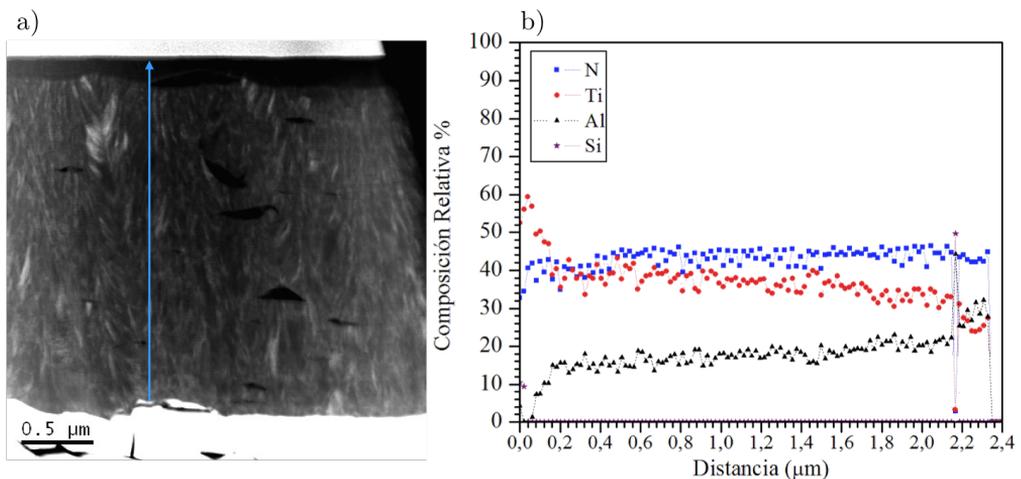


Figura 5.9: a) Imagen HAADF-STEM de toda la muestra de AlTiSiN, b) Composición relativa adquirida por EELS a lo largo de la flecha azul dibujada en a).

La composición relativa de los recubrimientos se evaluó mediante EELS. La Figura 5.9(a) muestra una imagen HAADF-STEM del recubrimiento de AlTiSiN y a su derecha (b) la composición relativa adquirida a lo largo de la flecha azul dibujada en (a). La gráfica de composición revela la presencia de una capa de adhesión de unos 100 nm de TiN y la posterior

introducción de un gradiente de composición de unos 200 nm, disminuyendo el contenido en composición del Ti y aumentando el de Al, hasta llegar a la composición deseada. La composición promedio que es de la forma $Al_{\approx 0,30}Ti_{\approx 0,70}Si_{<0,04}N$.

La Figura 5.10 (a) muestra una imagen HAADF-STEM de una pequeña zona del recubrimiento de AlTiSiN próxima a la superficie y a su derecha (b) se presenta de nuevo la composición relativa adquirida por EELS a lo largo de la flecha azul dibujada en (a). En este caso, las medidas de EELS se tomaron con más resolución y se observa claramente la composición modulada del recubrimiento de AlTiSiN que varía de acuerdo a una función sinusoidal entre unos valores de $Al_{0,60}Ti_{0,44}N$ y $Al_{0,48}Ti_{0,56}N$. Cabe destacar que la periodicidad de los picos de la composición es de unos 11 nm.

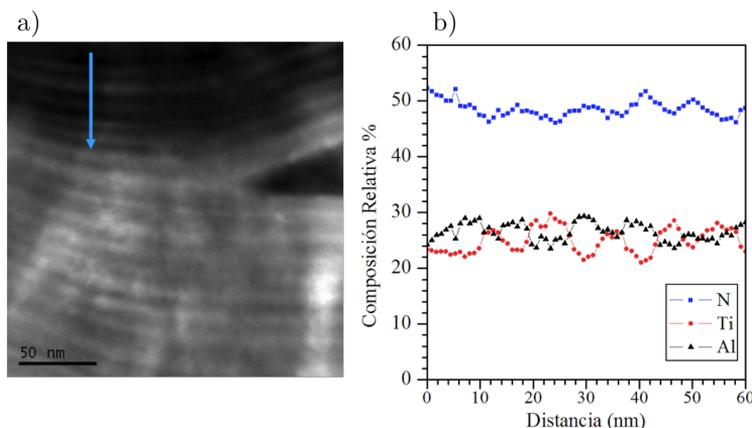


Figura 5.10: a) Imagen HAADF-STEM de una zona de la muestra AlTiSiN, b) Composición relativa adquirida por EELS a lo largo de la flecha azul dibujada en a).

La Figura 5.11(a) muestra una imagen HAADF-STEM del recubrimiento de AlCrSiN y a su derecha (b) la composición relativa adquirida a lo largo de la flecha azul dibujada en (a). Los resultados obtenidos para la muestra de AlCrSiN son análogos a los obtenidos en la muestra de AlTiSiN. El perfil

de composición muestra la presencia de una capa de adhesión de CrN de unos 100 nm y la posterior introducción de un gradiente de composición de unos 400 nm, disminuyendo el contenido en composición del Cr y aumentando el de Al, hasta llegar a la composición deseada, a partir de la cual las composiciones se mantienen prácticamente constantes. La composición en promedio del recubrimiento es $\text{Al}_{\approx 0,60}\text{Cr}_{\approx 0,40}\text{Si}_{<0,04}\text{N}$. Cabe destacar, que en este caso, en la Figura 5.11(a) se observan con mayor claridad la estructura de multicapas con diferentes composiciones.

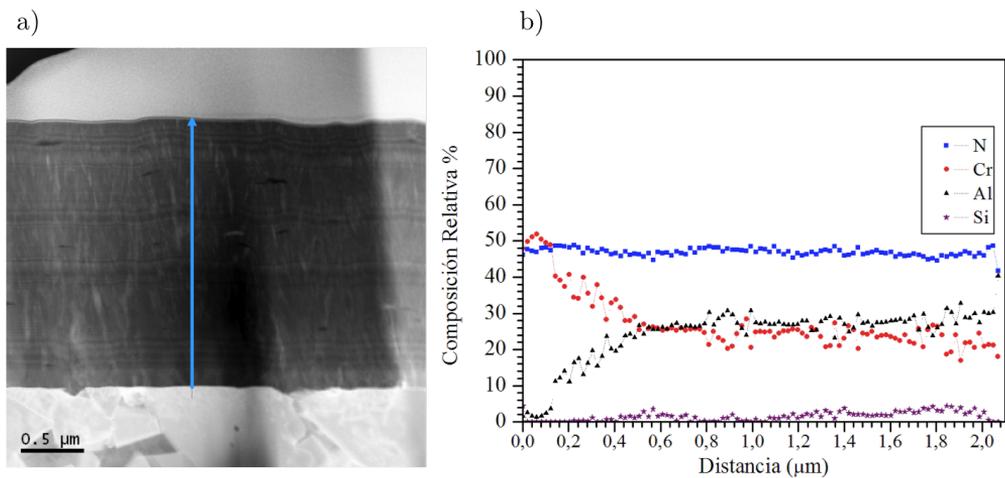


Figura 5.11: a) Imagen HAADF-STEM de toda la muestra de AlCrSiN, b) Composición relativa adquirida por EELS a lo largo de la flecha azul dibujada en a).

La Figura 5.12 (a) muestra una imagen HAADF-STEM de una zona central del recubrimiento de AlCrSiN de 70 nm y a su derecha (b) se presenta de nuevo la composición relativa adquirida a lo largo de la flecha azul dibujada en (a). En esta zona, la composición modulada del recubrimiento de AlCrSiN varía entre unos valores de $\text{Al}_{0,16}\text{Cr}_{0,34}\text{N}_{0,50}$ y $\text{Al}_{0,25}\text{Cr}_{0,27}\text{N}_{0,48}$. La periodicidad entre los picos de composición es de nuevo de unos 11 nm.

Como se puede observar en la Figura 5.12(a), el estudio de composición se ha llevado a cabo a lo largo de una micropartícula atrapada de Cr. Las nanocapas que se han depositado posteriormente adoptan la forma de dichas micropartículas.

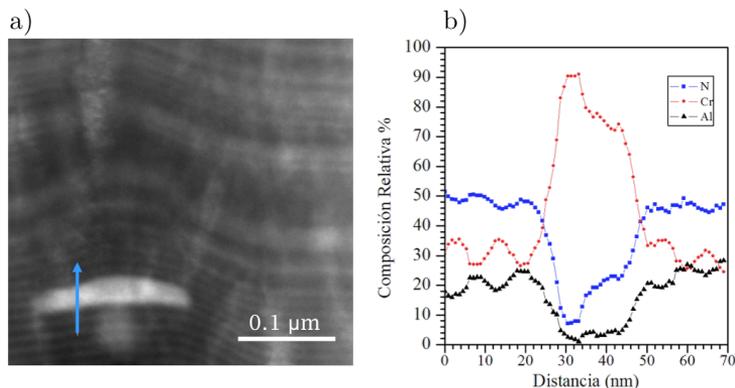


Figura 5.12: a) Imagen HAADF-STEM de una zona de la muestra AlCrSiN, b) Composición relativa adquirida por EELS a lo largo de la flecha azul dibujada en a).

La composición relativa de silicio en las muestras no se ha podido cuantificar de forma concluyente ya que el límite de detectabilidad del equipo está en un 4% de composición y creemos, por los análisis EDS, que nuestros recubrimientos tienen un porcentaje similar a este.

Recordemos que las muestras se han depositado en un sistema rotatorio planetario en el cual los sustratos circulaban por las inmediaciones de los blancos con el objetivo de obtener una variación modulada en la composición del recubrimiento a cada rotación, para dar lugar a la nanoestructuración por capas del recubrimiento. Las imágenes STEM de ambas muestras demuestran que la estructura deseada de nanocapas es la que finalmente se ha obtenido. La optimización del periodo de las nanocapas, ajustando el rit-

mo de depósito y la velocidad de rotación en los sustratos puede dar lugar variaciones significativas en la dureza de los materiales debido a que al no haber una separación brusca en las intercaras se produce una modulación del módulo elástico del material el cual a su vez causa la desviación de los cracks que no pueden propagarse a través de la capa [2]. Por ejemplo, el máximo en la dureza para recubrimientos del tipo nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ esta reportado para una modulación con un periodo de 7 nm [2].

Las imágenes HRTEM de los recubrimientos de AlTiSiN en dos zonas diferentes se muestra en la Figura 5.13(a) y (c). Como se puede observar, la estructura de la muestra es altamente policristalina con tamaños de grano comprendidos entre 15 y 20 nm. Estos valores son coherentes con los encontrado a partir del FWHM de los difractogramas de XRD para este mismo recubrimiento.

Por otro lado, debido al grosor de las muestras es difícil encontrar regiones donde la transmisión corresponda a un único cristal. A pesar de todo, se han encontrado zonas en las imágenes HRTEM donde se pudo realizar un análisis de los nanocritales, zona encuadrada de la Figura 5.13(a), generando un patrón de difracción por medio de una FFT (Fast Fourier Transform) en dicha zona, con la ayuda del programa *Digital MicrographTM 3.7.0*, Figura 5.13(b). De acuerdo con los espaciamentos y los ángulos entre los distintos puntos en el patrón de difracción, la estructura se puede identificar como una Al_xTi_(1-x)N que mantiene su estructura cúbica fcc en el eje de zona [0,1,1] con un parámetro de red $a_0 = 4.218 \text{ \AA}$. Según lo reportado por Mayrhofer et al. [16] la composición del recubrimiento en esta zona es de Al_{0,26}Ti_{0,74}N.

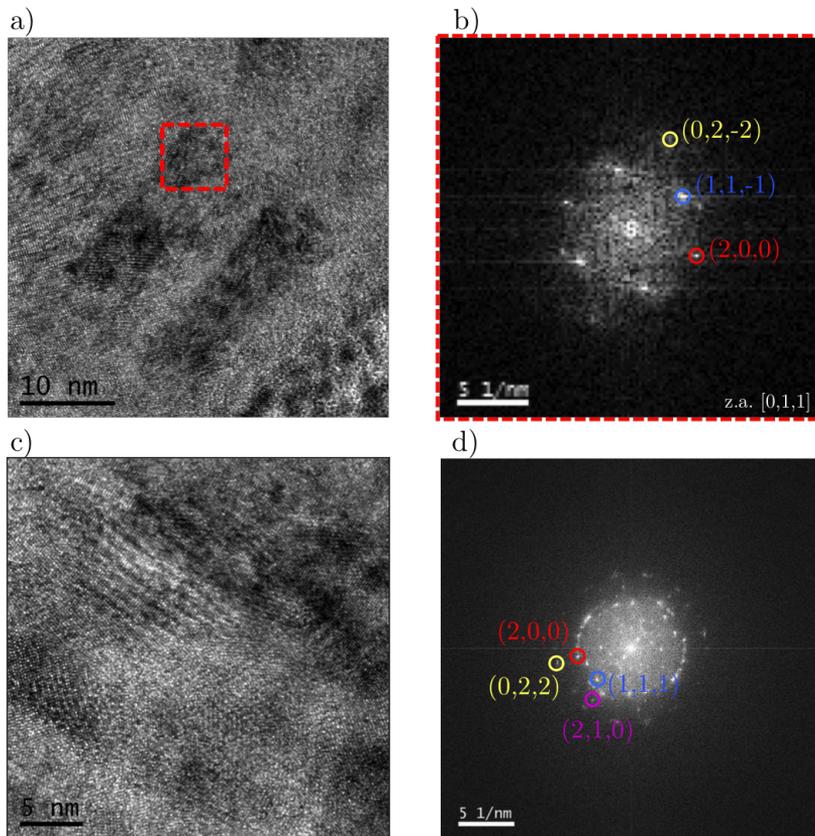


Figura 5.13: a) y c) Imágenes HRTEM de dos zonas de la muestra de AlTiSiN sin recocer, b) FFT de la zona encuadrada en la imagen a), d) FFT de toda la imagen c).

En la Figura 5.13(c) y su correspondiente análisis FFT (d) se observan los anillos de difracción que igualmente se ajustan con los mismos planos correspondientes al $\text{Al}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{N}$.

La preparación final de la muestra de AlCrSiN resultó ser más delgada que la de AlTiSiN y permite observar con más claridad dominios cristalinos Figura 5.14(a) aunque el aspecto general de la muestra es altamente policristalino (c). En las zonas donde había pequeños cristales aislados y con una orientación favorable respecto al haz de electrones, zona encuadrada de la Figura 5.14(a), se generó su correspondiente patrón de difracción mediante una FFT Figura 5.14(b) se indexaron los planos. De nuevo, de acuerdo con los espaciamientos y los ángulos entre los distintos puntos en el patrón de difracción, la estructura se puede identificar como una $\text{Al}_x\text{Cr}_{(1-x)}\text{N}$ que mantiene su estructura cúbica fcc en el eje de zona $[0,1,1]$ con un parámetro de red $a_0 = 4.130 \text{ \AA}$. Este parámetro de red concuerda con lo reportado por Rafaja et al. para recubrimientos con una composición de $\text{Al}_x\text{Cr}_{(1-x)}\text{N}$ con valores de x comprendidos entre 0.4 y 0.6 [17,89] además de con el obtenido anteriormente por GIXRD.

Los anillos de difracción que se observan en la Figura 5.13(c) y su correspondiente FFT (d) se ajustan con los mismos planos correspondientes al $\text{Al}_x\text{Cr}_{(1-x)}\text{N}$.

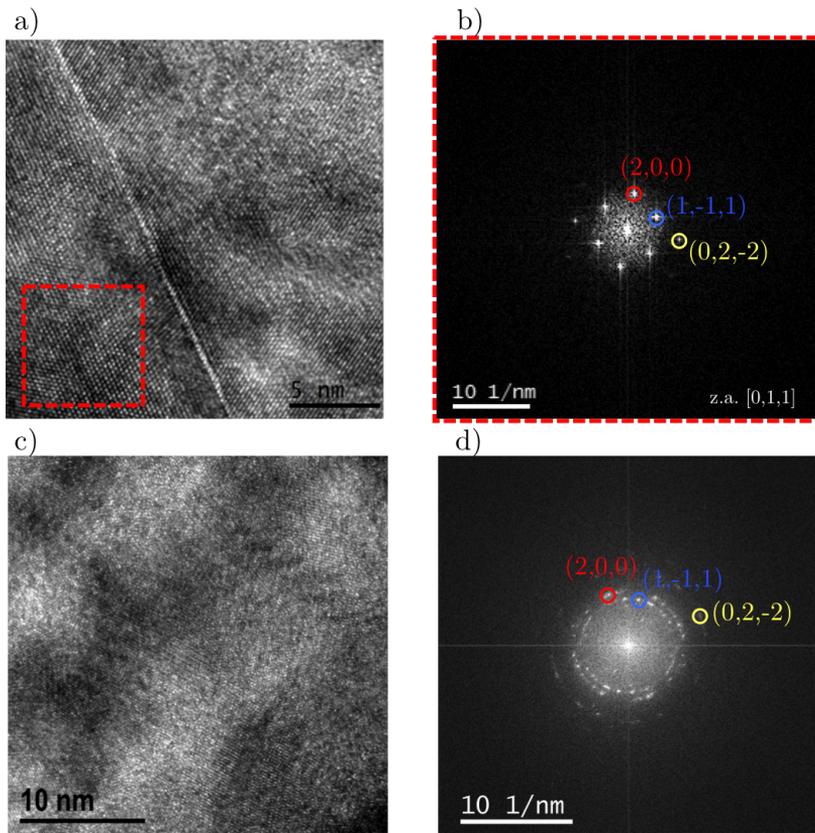


Figura 5.14: a) y c) Imágenes HRTEM de dos zonas de la muestra de AlCrSiN sin recocer, b) FFT de la zona encuadrada en la imagen a), d) FFT de toda la imagen c).

5.4.4. FTIR

Las medidas de FTIR se realizaron en un espectrómetro *Thermo SCIENTIFIC NICOLET iN10 MX* (Sección 3.2.4) en modo reflexión del espectrómetro con un ángulo de incidencia de 20° en el rango espectral de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y 200 escáneres de acumulación.

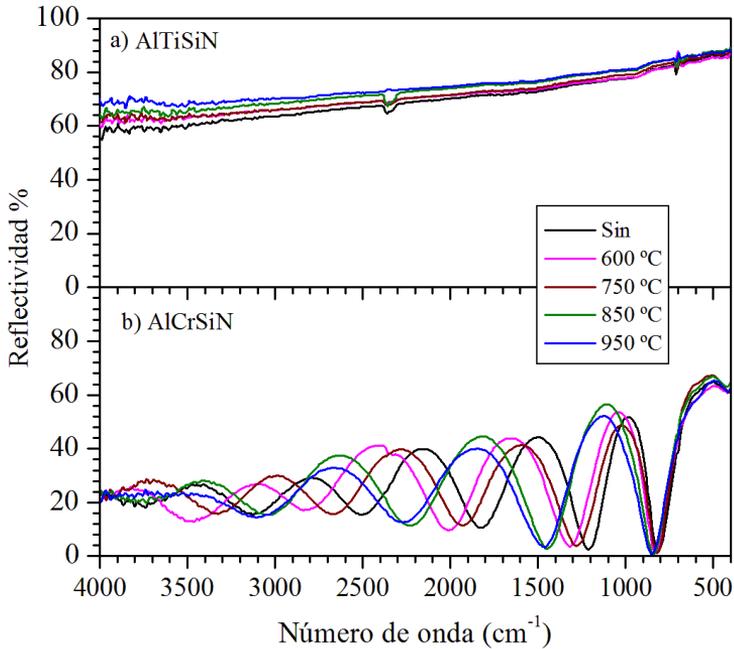


Figura 5.15: Espectro de reflectividad FTIR de los recubrimientos de AlTiSiN (a) y AlCrSiN (b) sin recocer y recocidos a diferentes temperaturas con un ángulo de incidencia de 20° .

La Figura 5.15 muestra los espectros de reflectividad FTIR para las muestras de AlTiSiN (a) y AlCrSiN (b) con un ángulo de incidencia de 20° .

Los recubrimientos de AlTiSiN muestran un espectro de reflectividad, correspondiente a capas con un comportamiento metálico, con altos valores del coeficiente de reflexión que disminuye al aumentar el número de onda.

La reflectividad de todas las muestras es del 88 % para números de onda bajos y disminuye progresivamente hasta el 60-68 % a medida que aumenta el número de onda. Los pequeños picos observados alrededor del 2350 cm^{-1} son los picos característicos del CO_2 del ambiente.

Por lo contrario, los espectros de los recubrimientos de AlCrSiN no son planos sino que muestran una serie de interferencias típicas de los recubrimientos no absorbentes (dieléctricos) depositados sobre un sustrato metálico semiinfinito.

El diferente comportamiento del espectro de reflexión en ambos materiales se puede explicar teniendo presente el carácter nanocomposite de ambos materiales revelado por las caracterizaciones XRD y TEM.

La permitividad efectiva, ε_{eff} , de un material composite formado por la mezcla de varios materiales en el que las fracciones volúmicas de los materiales individuales son comparables, viene dada en el modelo de Bruggeman por la expresión:

$$\sum_j f_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_j + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (5.1)$$

donde ε_{eff} es la permitividad efectiva del medio composite, y f_j y ε_j son respectivamente la fracción volúmica y la permitividad de cada uno de los componentes de la mezcla.

Así, el comportamiento tipo metálico de los recubrimientos AlTiSiN sería debido a que todos los componentes de la mezcla son buenos conductores, con permitividades complejas del tipo:

$$\hat{\varepsilon}_{rj}^* = \varepsilon_{rj} - j \frac{\hat{\sigma}_j}{\omega \varepsilon_0} \quad (5.2)$$

lo que da lugar a una ε_{eff} del mismo tipo metálico, con una apreciable conductividad efectiva σ_{eff} .

En el caso de los recubrimientos AlCrSiN, el comportamiento tipo dieléctrico puede atribuirse a la presencia de una delgada matriz aislante (probablemente Si_3N_4) que bloquearía la conductividad efectiva entre los nanocristales de AlCrN.

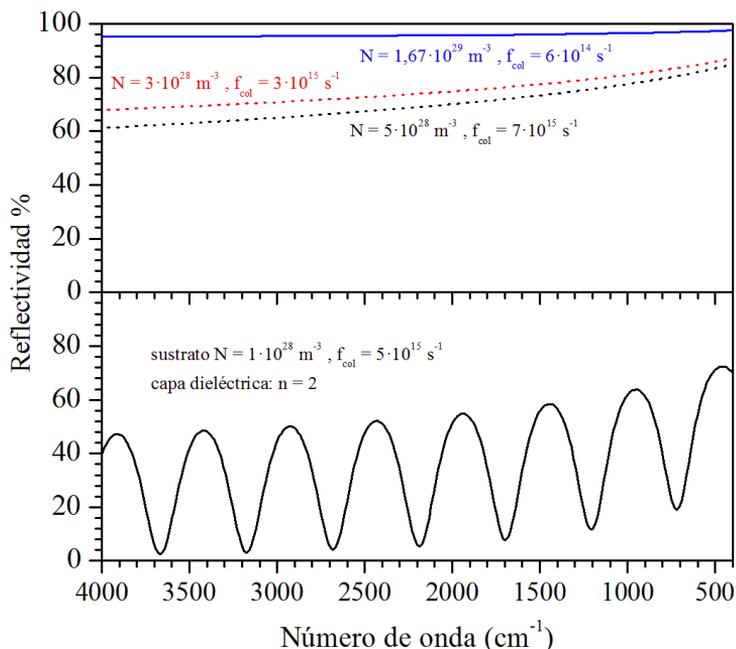


Figura 5.16: Simulación del espectro de reflectividad en el infrarrojo medio para a) dos materiales con diferentes valores de densidad de portadores libres y frecuencia de colisiones. (Se incluye la reflectividad del cromo a efectos de comparación). b) Una capa dieléctrica de índice de refracción $n = 2$ y espesor $4 \mu\text{m}$ sobre un sustrato metálico.

Aunque una completa modelización del comportamiento experimental no ha sido posible debido a la dificultad de conocer con precisión los parámetros de los materiales que forman el nanocomposite, en la Figura 5.16 se muestran, a efectos de comparación, los valores teóricos de la reflectividad correspondiente al Cr metálico puro ($N = 1,67 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$ y $f_{col} = 6,0 \cdot 10^{14}$

s^{-1}) y a dos materiales con valores de conductividad algo inferiores. A partir de las simulaciones anteriores, podemos atribuir el aumento de la reflectividad con la temperatura de recocido para los recubrimientos AlTiSiN, como un aumento de la conductividad efectiva del recubrimiento, asociada a una disminución tanto de la concentración de portadores (de $5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ a $3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$) como de la frecuencia de colisiones (de $7 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ a $3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$).

La dificultad de modelización es aún mayor en el caso de los recubrimientos AlCrSiN, ya que incluye la dependencia con la frecuencia de la permitividad efectiva. En este caso nos limitaremos a ilustrar el comportamiento para el caso ideal de una permitividad efectiva puramente real de valor 4 (valor aproximado del Si_3N_4), y un espesor de capa comparable al valor real de nuestras muestras (Figura 5.16). Se observa que el comportamiento teórico es similar al experimental, lo que justifica cualitativamente la hipótesis de la presencia de una matriz aislante.

5.5. Caracterización mecánica

La dureza y el módulo elástico del material se caracterizaron por nanoindentación dinámica con el *Triboindenter TI-950* (Sección 3.4.2.1) utilizando un diamante tipo Berkovich. Se realizaron 2 matrices de 5x5 indentaciones a dos cargas diferentes en todas las muestras. La primera con una carga de 1 mN para penetrar solamente en los primeros 40 nm de la capa y la segunda a 12 mN de carga para penetrar hasta los 160 nm. En ambos casos, las profundidades corresponden a menos del 10 % del espesor del recubrimiento. El valor numérico de la dureza y el módulo elástico efectivo se calcularon de las curvas de carga y descarga analizándolas por el método de Oliver y Pharr [57] y se muestran en la Tabla 5.4 junto con sus correspondiente errores estadísticos.

Tabla 5.4: Dureza, Módulo Efectivo de los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN sin recocer y sometidos a un tratamiento térmico de recocido a temperaturas de 750, 850 y 950 °C.

Recubrimiento	Temperatura (°C)	Dureza (GPa)	Modulo Efectivo (GPa)
AlTiSiN	Sin Recocer	30 ± 1	274 ± 25
	750	32 ± 2	264 ± 20
	850	33 ± 2	278 ± 21
	950	30 ± 1	227 ± 30
AlCrSiN	Sin Recocer	29 ± 2	272 ± 15
	750	33 ± 2	283 ± 16
	850	31 ± 2	285 ± 21
	950	30 ± 2	269 ± 16

Todos los recubrimientos presentan durezas superiores a los 30 GPa y prácticamente no varía con la temperatura de recocido. Estos valores concuerdan con lo reportado en la literatura para muestras de AlTiSiN y AlCrSiN [89, 91, 92].

Los recubrimientos de AlTiSiN presentan una ligera disminución de la dureza a una temperatura de 950 °C puede estar asociada al inicio de la separación de fases cristalinas [16] que hemos observado también por XRD.

5.6. Conclusiones

Del análisis de XRD y TEM se deduce que la rotación planetaria de los sustratos durante el depósito da lugar a unos recubrimientos que presentan una variación modulada en la composición originando una nanoestructuración por capas del recubrimiento.

Las composiciones promedio de las muestras es $\text{Al}_{\approx 0,30}\text{Ti}_{\approx 0,70}\text{Si}_{<0,04}\text{N}$ para la muestra de Ti y $\text{Al}_{\approx 0,60}\text{Cr}_{\approx 0,40}\text{Si}_{<0,04}\text{N}$ para la de Cr.

No se ha podido confirmar directamente la presencia de una fase de Si_xN_y en los recubrimientos. Aunque la caracterización FTIR sugiere la presencia de una matriz amorfa de este material en las muestras de AlCrSiN.

Los efectos del recocido en las muestras de AlTiSiN no producen cambios significativos ni en el tamaño de grano ni en la estructura cristalina ni el estrés ni en la dureza. Solo a 950 °C se empieza a observar una ligera disminución de la dureza y del estrés.

Los efectos del recocido en las muestras de AlCrSiN son más significativos. El tamaño de grano de dichas fases aumenta con la temperatura, siendo este aumento mucho mayor para la fase con mayor contenido en Cr y el estrés de los recubrimientos de AlCrSiN disminuye a medida que aumenta la temperatura de recocido, siendo su valor a 950 °C un 65 % menor que el de las muestras sin recocer. El valor de la dureza se mantiene prácticamente constante para todas las temperaturas.

Desde un punto de vista funcional, podemos concluir que a pesar de algunos pequeños cambios estructurales observados los recubrimientos estos mantienen sus propiedades mecánicas, que les permite trabajar eficazmente en herramientas de corte de alta velocidad hasta temperaturas de 950 °C.

Capítulo 6

Recubrimientos de CrC para superficies deslizantes

En el siguiente capítulo se muestran los resultados obtenidos del estudio de los recubrimientos CrC sobre fundas de planchado de CEGASA. Los recubrimientos se depositaron por arco catódico con diferentes voltajes de polarización. Se ha investigado desde el punto de vista funcional la influencia del potencial de polarización en las propiedades mecánicas y tribológicas de estos recubrimientos así como la variación de dichas propiedades al someter las muestras a temperaturas de hasta 300 °C. Este estudio es necesario para cumplir con las exigencias de su aplicación. Por último, también se ha estudiado la variación del color de los recubrimientos en función del potencial de polarización puesto que también es un parámetro importante para su comercialización.

6.1. Introducción

Los recubrimientos de CrC, pertenecen al grupo de los carburos metálicos de transición y se utilizan a nivel industrial en numerosas aplicaciones debido a su resistencia al desgaste, a la corrosión y a su relativa du-

reza [29, 93–95]. Se denominan CrC a aquellos materiales que presentan una composición mixta de carbono y cromo. Dentro de este grupo hay tres posibles estructuras cristalinas, dos ortorrómbicas, Cr_7C_3 y Cr_3C_2 y una cúbica, Cr_{23}C_6 . Además de estas estructuras cristalinas, también se puede obtener CrC en forma amorfa/nanocristalina. En realidad general, casi todos los recubrimientos de CrC depositados por PVD son de naturaleza amorfa/nanocristalina debido a la alta complejidad de sus estructuras cristalinas, la dificultad de sintetizarlas y tienen una composición de carbono y cromo muy variable. Dentro de estas estructuras amorfas/nanocristalina, se pueden obtener diferentes estructuras tipo nanocomposites (como por ejemplo nanocristales de Cr_3C_2 embebidos en una matriz de carbono amorfo o nanocristales de cromo en una matriz de CrC amorfo).

Por lo tanto, las propiedades de los recubrimientos dependerán de la naturaleza del material obtenido que a su vez están fuertemente correlacionadas con las condiciones de depósito [32, 36, 93, 96].

Como se ha explicado en el Capítulo 1, *CEGASA* es una empresa que comercializa un gran número de productos, entre ellos pequeños electrodomésticos del hogar y en concreto centros de planchado. Un aspecto muy importante de la calidad de las planchas es la baja fricción de estas con la tela. Hoy en día, la competición en el mercado está en la variación de la composición del acero de las fundas de planchado o en la aplicación de tratamientos superficiales sobre estos para mejorar el deslizamiento de las planchas. Actualmente, *CEGASA* presume de ser la empresa cuyas planchas poseen menor coeficiente de fricción en el mercado. A pesar de eso y en el interés por el desarrollo de nuevos aspectos, nos plantearon como podríamos ayudarles a competir desde el punto de vista estético sin perder las propiedades mecánicas y tribológicas de sus fundas.

El problema presentado por *CEGASA* es muy funcional y nuestra propuesta se basó en la experiencia previa de depósito por arco catódico de

recubrimientos de CrC con alto contenido en carbono y de naturaleza amorfa [32]. Los compuestos con estructuras cristalinas de CrC se descartaron ya que su alta dureza hacía prever un alto coeficiente de fricción [30, 35]. Mientras que los recubrimientos de CrC amorfos con una alta proporción de enlaces C-C pueden contribuir a una notable disminución en el coeficiente de fricción [30] y por otro lado la adición de Cr relaje los niveles de estrés y a su vez mejore la adhesión a las planchas de acero.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que las temperaturas recomendables para el planchado varían entre 70 y 200 °C en función del tejido. Como los recubrimientos de CrC aquí presentados se diseñaron para depositarse sobre fundas de planchado de *CEGASA* también se ha incluido la caracterización de las muestras a temperaturas similares a las que serán sometidas en las condiciones de trabajo.

Por lo tanto, el objetivo de este capítulo es doble. El primero es conseguir el depósito de un recubrimiento con un coeficiente de rozamiento igual o mejor que el acero actual contra tejidos en condiciones reales de uso y el segundo es añadir un valor estético, novedoso y más atractivo a los ojos del comprador que las haga más competitivas en el mercado.

6.2. Condiciones de depósito

Los recubrimientos de CrC se depositaron sobre fundas de planchas de *CEGASA* y obleas de silicio utilizando el equipo de arco catódico disponible en nuestros laboratorios (presentado en la Sección 2.2.2). Las condiciones de depósito son las correspondientes a una composición con alto contenido de carbono presentes en la tesis del Dr. Yate “*Desarrollo de Nanocompuestos de Base Carbono en Capa Fina por Arco Catódico para Aplicaciones Mecánicas y Biomédicas*” [35] y que han sido objeto de una reciente publicación [32]. Los depósitos se realizaron a partir de un blanco de cromo metálico de 5.8 cm de diámetro. La presión base de la cámara fue de $8 \cdot 10^{-6}$ mbar. El depósito se realizó en una atmósfera mixta de Ar y C_2H_2 a una presión constante de $6 \cdot 10^{-2}$ mbar (con flujos de 3 sccm de Ar, y 100 sccm de C_2H_2). Los sustratos no se calentaron intencionadamente, pero el intenso plasma procedente del cátodo calentó los sustratos a una temperatura aproximada de 100 °C.

Tabla 6.1: Condiciones de depósito de los recubrimientos de CrC

Parámetros de depósito	
Presión base	$8 \cdot 10^{-6}$ mbar
Presión depósito	$6 \cdot 10^{-2}$ mbar
Relación Ar/ C_2H_2	3/100
Blanco	Cr
Intensidad cátodo	65 A
Potencial sustrato	-50, -100, -150, -350 V
Temperatura sustrato	Sin Temperatura

Durante los primeros minutos del proceso, se depositó una capa de anclaje de Cr de unos pocos nanómetros de espesor, seguida de un gradiente de composición mediante la introducción gradual de C_2H_2 , con el objetivo de mejorar la adhesión del recubrimiento al sustrato. La intensidad del cátodo se mantuvo constante con una corriente igual a 65 A. Para estudiar el efecto del potencial de polarización aplicado a los sustratos, se efectuaron

distintos depósitos con polarizaciones entre -50 V y -350 V.

El ritmo de depósito varía en función del voltaje de polarización [32]. Teniendo en cuenta dicha variación, el tiempo de depósito sobre las fundas de planchado se modificó para obtener un espesor aproximado a 1 μm en todas ellas.

6.3. Caracterización mecánica

La dureza de los recubrimientos de CrC sobre silicio caracterizó por la técnica de nanoindentación dinámica en caliente con el *Triboindenter TI-950* (Sección 3.4.2.1). Como se describió en la Sección 3.4.2.4, el indentador posee un módulo térmico que permite caracterizar la dureza de los recubrimientos mientras están sometidos a altas temperaturas. La punta del diamante utilizado es de tipo Berkovich con una varilla está adecuada para trabajar a altas temperaturas. Se realizaron 10 indentaciones sobre cada muestra a una carga máxima de 0.2 mN para penetrar solamente en los primeros nanómetros de la capa (menos del 10 % del espesor en todos los recubrimientos) y de esta manera no sufrir ninguna influencia de la dureza del sustrato en la capa. El valor numérico de la dureza se calculó de las curvas de carga y descarga analizándolas por el método de Oliver y Pharr [57].

En primer lugar se midió la dureza de los recubrimientos a temperatura ambiente (25 °C) para observar cual es la influencia del potencial de polarización sobre ellos. Después, se realizaron medidas en caliente a una temperatura de 100, 200 y 300 °C. Los resultados de la dureza con su error estadístico se muestran en la Tabla 6.2. Las medidas realizadas a 300 °C no se tuvieron en cuenta debido al alto ruido que presentaban las curvas de carga y descarga. Por lo tanto, los resultados que se muestran referentes a 300 °C son los obtenidos sobre los recubrimientos recocidos a dicha temperatura, y medidos posteriormente a temperatura ambiente.

Tabla 6.2: Dureza en caliente de los recubrimientos de CrC depositados con diferentes potenciales de polarización. Los resultados correspondientes a la dureza a 300 °C son los obtenidos sobre los recubrimientos recocidos a dicha temperatura, y medidos posteriormente a temperatura ambiente.

Voltaje (V)	Temperatura (°C)	Dureza (GPa)
-50	25	2.1 ± 0.2
	100	2.4 ± 0.4
	200	1.4 ± 0.2
	300*	1.4 ± 0.2
-150	25	3.6 ± 0.4
	100	3.0 ± 0.3
	200	2.0 ± 0.2
	300*	1.1 ± 0.2
-350	25	8.2 ± 0.4
	100	8 ± 1
	200	7 ± 1
	300*	4.5 ± 0.3

Debido a la estructura amorfa/nanocompuesta que presentan los recubrimientos, en los cuales abunda una matriz blanda de carbono amorfo hidrogenado [35], todas las muestras poseen baja dureza, con valores comprendidos entre 2.1 y 8.2 GPa. La dureza aumenta con el potencial (negativo) de polarización. Esto es debido a que el aumento del bombardeo iónico favorece la formación de la fase de carburo presente en los recubrimientos y densifica la fase de carbono amorfo hidrogenado haciendo que los recubrimientos sean más duros [97].

Si analizamos ahora la evolución de la dureza en función de la temperatura, encontramos que esta no varía al calentarse a 100 °C. Como se ha explicado en la sección de condiciones de depósito, Sección 6.2, los sustratos no se calentaron intencionadamente durante el depósito, pero sí que alcanzaron temperaturas de 100 °C debido al intenso flujo de plasma procedente

del cátodo. Por lo cual, es de esperar que las propiedades mecánicas de los recubrimientos no varíen cuando se miden a una temperatura de 100 °C. Cuando la temperatura de las muestras se eleva a 200 °C, la dureza de las muestras depositadas a potenciales de polarización de -50 y -150 V disminuye. Por otro lado, la muestra depositada a -350 V, no presenta una disminución significativa de su dureza hasta que no es recocida a una temperatura de 300 °C.

Esta variación de la dureza en función de la temperatura y el potencial de polarización tiene su origen en la estructura que presentan los recubrimientos combinada con su contenido de carbono amorfo, carburo e hidrógeno. El contenido relativo de matriz de carbono amorfo es mayor para las muestras depositadas a -50 y -150 V que en la muestra de -350 V. Además, esta matriz amorfa presenta un alto contenido de hidrógeno (los resultados de FTIR demostraron que estos dos recubrimientos presentaban una estructura de carbono tipo polimérico [32]). Todo esto hace que los recubrimientos con bajo potencial de polarización (negativo) sean más susceptibles a la grafitización de la matriz de carbono a una temperatura menos elevada que los depositados con mayor potencial de polarización (negativo) [98]. En cuanto a la mayor estabilidad térmica de la muestra de -350 V con respecto a las otras con menor potencial de polarización era de esperar, debido a que dicho recubrimiento posee un contenido de carburo mucho mayor que el resto de los recubrimientos y que el contenido de hidrógeno en la matriz es muy bajo. [94, 99]

Cabe destacar que la dureza del acero inoxidable de la funda de planchado de *CEGASA* es de 3.9 GPa, según valores cedidos por ellos, por lo que los recubrimientos con un potencial de polarización de -150 y -350 V igualan o incluso mejoran la dureza de la funda. El recubrimiento depositado con un potencial de -350 V, incluso cuando pierde estabilidad térmica al calentarse a temperaturas superiores a las que alcanzan las planchas, muestra una

dureza superior a la del sustrato de acero sin recubrir.

Por último, observamos que la dureza de los recubrimientos recocidos a 300 °C es correlativa con la dureza en caliente medida a temperaturas de 100 y 200 °C. Por lo tanto, de estos resultados también se puede concluir que probablemente las medidas de la dureza en caliente serían iguales a las que obtendríamos con las muestras recocidas a las mismas temperaturas y medidas *a posteriori* a temperatura ambiente. Esto tiene sentido ya que la dureza en recubrimientos de tipo cerámico o metálico no suele variar si no se produce un cambio de fase o un cambio de su estructura cristalina. Estos cambios suelen producirse con el aumento de la temperatura, pero son irreversibles en este tipo de materiales y una vez se han producido, la muestra queda modificada.

6.4. Caracterización tribológica

6.4.1. Fricción

El coeficiente de fricción (COF) de los recubrimientos se midió mediante un sencillo método empírico basado en las leyes de Guillaume Amontons. Se colocó un pequeño bloque de acero forrado con algodón sobre las fundas de planchado recubiertas y sin recubrir, Figura 6.1. El ángulo de inclinación de las fundas se fue variando lentamente hasta que los bloques recubiertos de algodón deslizaban hacia abajo por la superficie. El valor del ángulo, proporciona directamente el valor del COF estático, Ecuación 3.27.

Por su parte, *CEGASA* también realizó pruebas del COF dinámico en sus instalaciones. En este caso, *CEGASA* montó las fundas recubiertas con CrC sobre las planchas y las hizo deslizar por un banco de pruebas (que consta de una rampa con ángulo de inclinación variable forrada con tejido de algodón vaquero). Las medidas se realizaron con la plancha apagada, aproximadamente a 20 °C, y en funcionamiento con una temperatura de



Figura 6.1: Fotografía del sistema experimental de medida del COF de los recubrimientos de CrC sobre fundas de planchado en la UB.

planchado de 200 °C. Otra prueba realizada por *CEGASA*, es la medida del tiempo que tarda la plancha en recorrer la longitud total del banco de pruebas (2.4 m) con una inclinación de 15° y a una temperatura de planchado de 180 °C. *CEGASA* solo valida la prueba, si el tiempo transcurrido es menor o igual al que tardan las fundas de planchado sin recubrimiento en recorrer la misma distancia (2.8 seg.).

Los resultados de todas las pruebas en ambas instalaciones se muestran en la Tabla 6.3. Aunque los valores numéricos difieran uno de otro, debido a que el método experimental y los pares tribológicos son diferentes, la variación del COF en función del potencial de polarización sigue la misma tendencia.

Como se puede observar en la Tabla 6.3, el COF del recubrimiento depende del potencial de polarización aplicado al sustrato y presenta un mínimo para la muestra depositada con un potencial de -150 V. Este mínimo está presente en todos los test realizados, ya sea en las pruebas con el recubrimiento a temperatura ambiente como a temperaturas de planchado de 180 °C o 200 °C.

Tabla 6.3: Coeficiente de fricción de los recubrimientos de CrC en función del potencial de polarización y de la funda sin recubrir para su comparación. La tabla muestra los resultados obtenidos en las instalaciones de la UB y de *CEGASA*

Voltaje (V)	<i>UB</i>		<i>CEGASA</i>	
	COF (25 °C)	COF (20 °C)	COF (200 °C)	15°/180 °C
-50	0.40	0.25	0.29	-
-100	0.38	0.29	0.27	-
-150	0.29	0.25	0.23	2.35 seg.
-350	0.35	0.32	0.32	-
Sin	0.30	-	-	2.8 seg.

Además, cabe destacar que la funda de planchado recubierta con un potencial de -150 V, no solo presenta un mínimo en el COF con respecto al resto de muestras recubiertas, sino que además, este valor es menor que el de la funda sin recubrir. Es decir, que el recubrimiento de carburo de cromo depositado con un potencial de -150 V mejora las propiedades de la funda de planchado de acero inoxidable de *CEGASA* sin recubrir, reduciendo su coeficiente de rozamiento.

6.4.2. Nano-desgaste

El nano-desgaste de las muestras se caracterizó utilizando el equipo *Hysitron TI-950* descrito en la Sección 3.4.3.4. Para ello se utilizó un indentador con punta cúbica (con radio inferior a 50 nm) y se escaneó un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ aplicando una carga de 0.1 mN a una frecuencia de 2 Hz, lo que corresponde a una velocidad de la punta del diamante igual a $20 \mu\text{m/s}$ durante 5 o 10 ciclos. Las medidas se realizaron sobre los recubrimientos sin recocer y los recocidos a una temperatura de 300 °C depositados sobre obleas de silicio. Los resultados se muestran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4: Nanodesgaste de los recubrimientos de CrC depositados con diferentes potenciales de polarización sin tratamiento térmico y después de haberse sometido a una temperatura de 300 °C.

Temperatura (°C)	Voltaje (V)	Número Ciclos	Desgaste (nm)	Desgaste/Ciclos (nm/ciclo)
Sin	-50	5	79	15.8
		10	117	11.7
	-150	5	11	2.2
		10	27	2.7
	-350	5	3	0.6
		10	5	0.5
300	-50	5	-	-
	-150	5	-	-
	-350	5	6	1.2

Las imágenes SPM del test de nanodesgaste de los recubrimientos sin recocer se muestran en la Figura 6.2. Se observa claramente como el desgaste de los recubrimientos disminuye a medida que aumenta el voltaje (negativo) de polarización. Esta tendencia coincide con los resultados obtenidos en la caracterización mecánica de los recubrimientos, que poseen mayor dureza a mayor potencial (negativo) de polarización. En cuanto a los recubrimientos

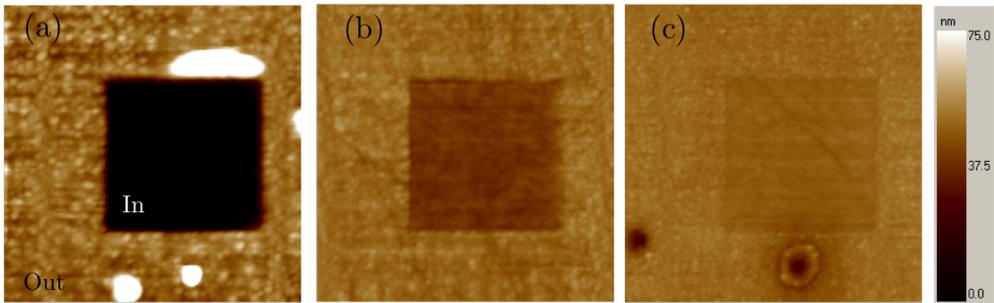


Figura 6.2: Imágenes SPM de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ del test de nanodesgaste. En el centro de la imagen se observa el área desgastada después de 5 ciclos a $100 \mu\text{N}$ de carga de los recubrimientos de CrC sobre sustratos de silicio sin tratamiento térmico con diferentes voltajes de polarización: (a) -50 V, (b) -150 V, (c) -350 V.

recocidos a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, las muestras de -50 V y -150 V no han soportado el test de nanodesgaste. Sin embargo, la muestra -350 V, no solamente ha soportado el test de nanodesgaste, sino que además el desgaste medio por número de ciclos obtenido es menor que el de las muestras con -50 y -150 V sin recocer.

Estos resultados están correlacionados de nuevo con los obtenidos por nanoindentación. La muestra con potencial de polarización -350 V posee mayor estabilidad térmica que el resto de muestras y la dureza que presenta, incluso una vez recocida a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, es mayor que el resto de muestras sin recocer.

6.5. Caracterización del color

La Figura 6.3, muestra una fotografía de las fundas de plancha de acero inoxidable de *CEGASA* sin recubrir y con los recubrimientos de CrC con diferentes voltaje de polarización. Como se puede observar en la fotografía, se ha conseguido un recubrimiento uniforme, homogéneo en todo el área de la funda y bien adherido para todos los voltajes de polarización. La apariencia visual que presentan todas las fundas es atractiva. El color varía progresivamente en función del potencial de polarización, de un color gris oscuro para el potencial de polarización de -350 V, Figura 6.3(b) hasta el negro azabache para el potencial de polarización de -50 V, Figura 6.3(e).



Figura 6.3: Fundas de plancha de acero inoxidable de *CEGASA* sin recubrir (a) y con recubrimiento de CrC con diferentes voltajes de polarización: (b) -350 V, (c) -150 V, (d) -100 V, (e) -50 V

CEGASA caracterizó el color de los recubrimientos utilizando un espectrofotómetro *CM-2600d KONICA MINOLTA*. En la Tabla 6.5 se observan los parámetros del color en función del potencial de polarización en coordenadas del espacio *CIELAB*. Las coordenadas a^* y b^* apenas varían entre sí y los valores se encuentran alrededor del 0. Esto nos indica que todos los recubrimientos son acromáticos, es decir, que no tienen color. Sin embargo, la luminosidad, L^* , de los recubrimientos sí que aumenta con el voltaje de polarización (negativo). Como se ha explicado en la Sección 3.5, la lumino-

sidad indica la reflectividad que posee la muestra. En el caso particular de las muestras acromáticas, la variación en el eje L^* se traduce en variaciones en la escala de grises. En este espacio, para $L^*=0$ el color resultante es el negro y para $L^*=100$ el color es blanco. Es decir, que el color de las muestras varía en la denominada escala de grises. Las muestras con un menor potencial negativo de polarización, Figuras 6.3 (c), (d) y (e), presentan un color negro y la muestra con mayor potencial de polarización Figura 6.3 (b) un color gris oscuro.

Tabla 6.5: Parámetros del color, L^* , a^* y b^* de los recubrimientos de CrC depositados con diferente voltaje de polarización y de la funda de planchado sin recubrir.

Voltaje (V)	L^*	a^*	b^*
-50	30.8	0.03	-0.2
-100	32.4	0.20	-0.8
-150	32.6	0.07	1.17
-350	45.7	0.63	3.1
Sin	70.4	-0.06	7.9

En este caso, el origen de las diferencias del color de las capas, viene determinado posiblemente por el cambio en la composición química de estas [35]. Aparentemente, el aumento del contenido de cromo en la muestra es el responsable del aumento de la luminosidad de los recubrimientos. La muestra con mayor contenido en cromo ($\approx 30\%$), -350 V, es la que presenta un tono gris más claro, Figura 6.3 (b). El resto de muestras, cuyo contenido en cromo es prácticamente igual ($\approx 20\%$), son más oscuras.

6.6. Conclusiones

Se han depositado recubrimientos uniformes, homogéneos y bien adheridos de CrC sobre toda la superficie de las fundas de planchado de *CEGASA* ($\approx 150 \text{ cm}^2$) con diferentes voltajes de polarización.

La dureza de los recubrimientos aumenta con el potencial de polarización (negativo) del sustrato debido a la progresiva transformación del carbono amorfo polimérico en carbono amorfo hidrogenado. Las muestras con potencial de polarización de -150 y -350 V poseen igual o mayor dureza que la funda de acero inoxidable de *CEGASA* sin recubrir.

Los recubrimientos depositados con menor voltaje de polarización, -50 y -150 V, poseen menor estabilidad térmica que la muestra depositada con un voltaje de -350 V, cuyas propiedades mecánicas no se ven afectadas hasta que la muestra es recocida a temperaturas de 300 °C. Esta temperatura es superior a la de todos los programas de planchado.

La funda de planchado recubierta con un potencial de polarización de -150 V presenta un coeficiente de fricción menor al del resto de las muestras e incluso dicho coeficiente es menor que el de la funda de acero sin recubrir. Este mínimo se observa también en las pruebas realizadas con las fundas a temperaturas de planchado de 180 y 200 °C.

Los ensayos de nanodesgaste de los recubrimientos revelan que la muestra con potencial de polarización de -350 V posee menor tasa de desgaste que el resto de las muestras, incluso cuando esta es recocida a temperaturas de 300 °C.

La apariencia visual de las muestras es atractiva y su color varía de tonos negros a grises oscuros a medida que se aumenta el potencial de polarización (negativo). El departamento de marketing de *CEGASA* valoró positivamente

te la viabilidad comercial de las muestras a nivel estético.

Los presentes resultados demuestran la posibilidad de la aplicación de los recubrimientos de CrC en planchas comerciales, tanto desde el punto de vista funcional como el estético.

Capítulo 7

Recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ para la detección de neutrones

En el siguiente capítulo se detalla el proceso de depósito y caracterización estructural, mecánica y tribológica de recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ sobre obleas de 4 pulgadas de diámetro que contienen diodos de silicio adaptados, diseñados para funcionar como detectores de neutrones. Se han obtenido espesores de hasta $2.7\ \mu\text{m}$ mediante magnetron sputtering rf con bajo estrés y buena uniformidad en toda la capa. Sus excelentes características mecánicas y tribológicas convierten a este recubrimiento en un excepcional conversor de neutrones. La eficiencia de estos detectores se ha probado en salas de radioterapia de hospitales y muestran una buena detección de los neutrones térmicos.

7.1. Introducción

Los detectores de neutrones se utilizan en diversos campos como la seguridad nuclear (detección de fuentes radiactivas extraviadas, abandonadas o robadas), dosimetría (detección de neutrones en reactores nucleares), medicina (detección de la producción de neutrones secundarios en los aceleradores de radioterapia) o la aviónica (estudio de los efectos de los neutrones secundarios producidos al entrar los rayos cósmicos en la atmósfera terrestre sobre la tripulación o la electrónica de los aviones) [100].

En particular, los equipos de radioterapia producen neutrones secundarios al colisionar el haz primario de electrones con los blancos de Au o W para producir la radiación de *Bremsstrahlung* de rayos X. Estos neutrones son potencialmente peligrosos para el paciente y personal hospitalario de la sala ya que pueden atravesar los tejidos e interactuar con el núcleo de los elementos ligeros presentes en el cuerpo (O, C, H, N, Ca, P, K...) pudiendo producir daños en dichos tejidos.

Como los neutrones no tienen carga, no pueden interactuar electrostáticamente con los electrones, por lo cual la interacción de los neutrones con la materia se ve reducida a los choques (elásticos o inelásticos) y a las reacciones de absorción con los núcleos. Como consecuencia, y debido a la baja probabilidad de choque neutrón-núcleo, los neutrones pueden viajar grandes distancias dentro de la materia sin interactuar con ella. Cuando un neutrón rápido (1-0.1 MeV) choca elásticamente con un núcleo, el neutrón pierde energía transfiriéndosela al núcleo en forma de energía cinética. Si el choque es inelástico, el núcleo absorbe el neutrón incidente y lo emite de nuevo con menos energía. En este caso, el núcleo queda excitado y al cabo de un tiempo decae emitiendo radiación gamma o otra forma de radiación la cual puede originar daños en los tejidos. Una vez los neutrones han perdido suficiente energía, (neutrones térmicos ≈ 0.025 eV) pueden ser capturados o absorbidos por el núcleo dando lugar a partículas energéticas y radiaciones

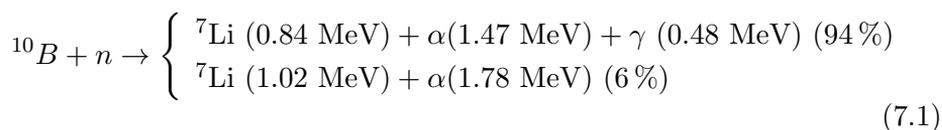
electromagnéticas gamma las cuales sí que pueden ser detectadas por un sensor.

Hasta ahora, los detectores de neutrones más utilizados son los de tipo ^3He -gas. Los neutrones térmicos chocan con el material absorbente (también llamado conversor), el ^3He , produciendo iones de ^1H y ^3H , los cuales dejan una traza iónica que puede ser detectada por diferentes medios [101]. La principal fuente de producción del ^3He proviene del decaimiento radiactivo del tritium, ^3H , presente en el armamento nuclear. Afortunadamente, la fabricación de dichas armas ya no es tan intensa, pero como consecuencia indirecta el suministro de ^3He ha disminuido y por consiguiente su precio se ha incrementado sustancialmente [102].

Una alternativa interesante a los detectores de gas son los basados en semiconductores de estado sólido. El principio de detección de los neutrones es el mismo que los de tipo gas, pero en vez de detectar las trazas ionizantes, se detectan las partículas ionizantes producidas en el material conversor situado sobre los dispositivos semiconductores. De esta forma, cuando las partículas ionizadas atraviesan el volumen del semiconductor, generan pares electrón-hueco los cuales son fácilmente detectables electrónicamente. Los detectores basados en semiconductores no tienen una eficiencia de detección tan elevada como los de ^3He -gas, pero su diseño puede ser compacto y robusto a la vez y no necesitan estar conectados a fuentes de alto voltaje. Esta versatilidad los hace ideales para ser integrados en sistemas que emiten neutrones, como los aceleradores de electrones lineales (LINAC, linear accelerator) utilizados en las salas de radioterapia, o como dispositivos portátiles para rastrear fuentes radiactivas robadas.

Un buen candidato como material conversor es el isótopo ^{10}B . Su proporción natural en el boro es aproximadamente del 20% siendo el 80% restante de ^{11}B [103]. El ^{10}B posee una alta absorción en sección (3840

barns de sección eficaz para neutrones térmicos [104]), lo que implica una alta probabilidad de interacción entre una partícula incidente y un núcleo. Cuando un neutrón colisiona con el núcleo de ^{10}B , la reacción exoenergética que tiene lugar es la denominada $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$:



Es decir, que con un 94% o un 6% de probabilidad, la reacción producirá ^7Li , partículas α y rayos γ o solo ^7Li y partículas α .

Un inconveniente inherente a este tipo de procesos es la coexistencia de campos de neutrones con campos gamma. Tanto la fuente de emisión (reactor nuclear, equipo de radioterapia, etc) como la reacción de captura de neutrones emiten radiación gamma. Por lo tanto, un buen detector de neutrones, tiene que discriminar o separar la contribución de la radiación gamma.

Una primera solución para obtener una buena capa convertora es la utilización del ^{10}B metal como material absorbente sobre el dispositivo semiconductor. El boro es un elemento que presenta baja densidad ($2,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y alta dureza (30 GPa) pero es frágil, muy reactivo con agentes oxidantes y ácidos y ligeramente inflamable, por lo que su manipulación requiere del seguimiento de ciertos protocolos de seguridad [105]. Afortunadamente, el B_4C es un material rico en boro que también presenta baja densidad ($2,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y alta dureza (de hasta 40 GPa) pero que posee alta estabilidad química, especialmente contra ácidos y compuestos de cloro, además de estabilidad térmica (temperatura de fusión por encima de los $2450 \text{ }^\circ\text{C}$ y coeficiente de expansión térmico de $4.5\cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$) [106,107]. Por todo esto, se escogió como material para la capa convertora el B_4C , enriquecido al 99% en ^{10}B , ya que la pérdida en eficiencia de detección de neutrones (estimada en un 20% para un mismo espesor de ambos materiales) queda compensada

por la calidad del futuro recubrimiento.

Como se ha explicado en el capítulo 1, a lo largo de esta tesis se trabajó en colaboración con el *Radiation Detectors Group* del IMB-CNM. Ellos demostraron mediante simulación por métodos de MONTECARLO que para un buen funcionamiento del dispositivo de detección de neutrones, que se presentará a continuación (sección 7.1.1), el espesor óptimo de la capa convertora de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ está en el rango de 3-5 μm [108] asumiendo que la densidad del recubrimiento es la misma que la del material en volumen (aunque esta será probablemente diferente ya que varía con las condiciones de depósito [109]). Este espesor tan elevado, supone una dificultad adicional en el proceso de depósito ya que debido al estrés compresivo que presentan sistemáticamente este tipo de recubrimientos, la adhesión podría quedar más y más comprometida a medida que se aumenta el espesor.

En este capítulo se explica el proceso de depósito de recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ y su caracterización estructural, mecánica y tribológica.

7.1.1. Apéndice: Diodos de silicio ultra-delgados

La estructura usada como diodo ultra-delgado se presenta en la Figura 7.1 [110]. Estos dispositivos fueron diseñados en el IMB-CNM, y se fabricaron en sala blanca del propio instituto. Los diodos están fabricados sobre una oblea de SOI (Silicon-on-Insulator) de 4 pulgadas de diámetro con un espesor activo de 10 o 20 μm . Los electrodos p^+ y n^+ son columnas grabadas a través del silicio mediante técnicas de grabado en profundidad y parcialmente rellenas con polisilicio dopado con boro y fósforo para formar la unión p-n y el contacto óhmico respectivamente. El volumen ultra-delgado del diodo presenta dos ventajas, la primera es que tiene una capacidad mucho menor que la que presentan los diodos planares estándar y la segunda es que su volumen ultra-delgado presenta una baja sensibilidad a los rayos gamma [111].

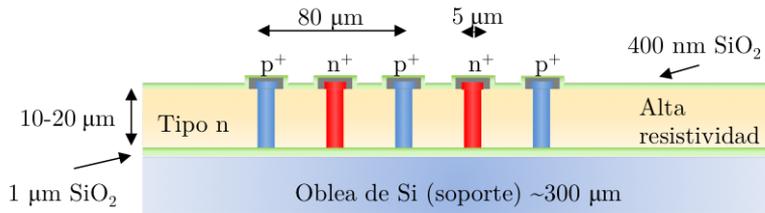


Figura 7.1: Esquema de la vista lateral de un diodo de silicio ultra-delgado.

Los electrodos tienen $5\ \mu\text{m}$ de diámetro y están conectados mediante pistas delgadas de metal a los contactos eléctricos. El área activa de cada uno es de $0.5\ \text{cm}^2$, lo que corresponde a una ventana de entrada para las partículas equivalente a $400\ \text{nm}$ de SiO_2 . La Figura 7.2 muestra un detalle de uno de los diodos.

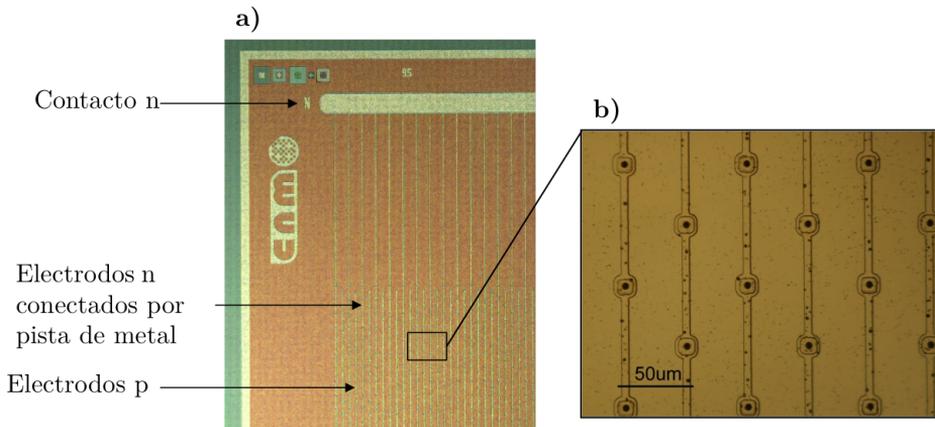


Figura 7.2: a) Detalle de uno de los diodos de silicio ultra-delgados y b) ampliación de la zona de los contactos p^+ y n^+ donde se observan las pistas metálicas de unión.

7.2. Condiciones de depósito

Las capas de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ se depositaron sobre obleas de silicio de 4 pulgadas de diámetro utilizando el equipo magnetrón *sputtering* rf (13.56 MHz) disponible en nuestros laboratorios (descrito en la Sección 2.2.1). El blanco empleado para el depósito es de B_4C enriquecido al 99% en ^{10}B de 3 pulgadas de diámetro. En su parte trasera, lleva unida una placa de cobre para mejorar su refrigeración y así reducir el riesgo de fracturas. Para optimizar la uniformidad del recubrimiento en toda la oblea, la distancia blanco-sustrato fue de 7 cm.



Figura 7.3: Imagen tomada durante el depósito mediante magnetrón *sputtering* rf de los recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ sobre obleas de silicio de 4 pulgadas de diámetro con diodos de silicio ultrafinos. En la foto se puede apreciar la máscara fina de acero que cubre las zonas donde están los contactos de los diodos.

Se realizaron dos series de depósitos, unos sobre obleas de silicio sin los diodos de silicio y otros sobre las obleas con los diodos de silicio integrados. Las obleas sin los diodos se han utilizado para realizar la mayoría de las caracterizaciones estructurales, mecánicas y tribológicas del recubrimiento, mientras que las obleas con los diodos se reservaron para la caracterización del recubrimiento y los dispositivos como sensores de neutrones.

La limpieza de las obleas de silicio de prueba y de las obleas con los diodos de silicio ultra-delgados integrados se llevó a cabo sumergiendo las obleas en agua desionizada en un baño de ultrasonidos durante un minuto y después se secaron con nitrógeno seco. Los sustratos se colocaron inmediatamente después en la cámara de vacío, con una máscara fina de acero diseñada a medida, que deja expuesto al recubrimiento los diodos de silicio y protege los contactos eléctricos. Una vez en la cámara y previo al proceso de depósito, los sustratos se sometieron a un proceso de limpieza iónica para eliminar impurezas de la superficie bombardeándola durante 15 minutos en una atmósfera de $3 \cdot 10^{-2}$ mbar de Ar y polarizando el sustrato a -190 V.

La presión base del proceso fue inferior a $2 \cdot 10^{-6}$ mbars. La potencia de rf aplicada al cátodo fue de 350 W. Esta potencia se alcanzó aumentando la potencia con un ritmo de 10 W/min, para reducir el riesgo de fracturas del blanco debido a gradientes de temperatura, hasta alcanzar los 350 W deseados. La potencia reflejada se redujo a cero a través del adaptador de impedancias. Por otro lado, el potencial de polarización del sustrato se mantuvo a valores positivos de +10 V utilizando el sistema de autopolarización controlada del portasustratos que posee el equipo (técnica del *tuned magnetron sputtering rf*) [112]. Trabajos previos del grupo [113] demuestran que la elección de valores positivos de voltaje de polarización reduce el estrés intrínseco del recubrimiento inducido por el bombardeo iónico.

El depósito se realizó en caliente, aplicando una potencia de 90 W (300 °C de temperatura, aprox.) a la lámpara halógena situada detrás del portasustratos. Mediante dos controladores másicos de flujo se introdujo en la cámara una mezcla controlada de Ar y N_2 para establecer la composición

y presión deseada de trabajo. La presión de trabajo se fijó en $4 \cdot 10^{-3}$ mbars. Inicialmente, se depositó una capa de adhesión de unos 50 nm de espesor con gradiente de composición de N_2 . Se partió de una composición en atmósfera de un 10 % de $N_2/Ar+N_2$, ya que estudios previos del grupo demuestran que en estas condiciones se obtienen recubrimientos con bajo estrés [26]. El contenido de N_2 se fue reduciendo progresivamente durante los primeros 5 minutos del proceso de depósito, hasta finalizar con una atmósfera $N_2/Ar+N_2$ de composición de plasma del 2%. El resto de parámetros se mantuvieron constantes durante todo el proceso de depósito.

El ritmo de depósito obtenido fue de $0.5 \mu\text{m/h}$.

Tabla 7.1: Condiciones de depósito de los recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$

Parámetros de depósito	
Presión base	$>10^{-6}$ mbar
Presión de trabajo	$4 \cdot 10^{-3}$ mbar
Potencia cátodo	350 W
Potencial sustrato	+10 V
Temperatura sustrato	300 °C
Atmósfera inicial	10 % $N_2/Ar+N_2$
Atmósfera final	2 % $N_2/Ar+N_2$
Ritmo de depósito	$0.5 \mu\text{m/h}$

7.3. Espesor y Homogeneidad del recubrimiento

Se hicieron pruebas de homogeneidad del recubrimiento en obleas de silicio de 4 pulgadas de diámetro. El espesor de la capa se midió mediante perfilometría mecánica (Sección 3.1.1). La Figura 7.4, muestra el espesor de las capas en función de la distancia al centro de la oblea. Como se puede observar, el espesor del recubrimiento se mantiene constante en un diámetro de unos 50 mm y después decae ligeramente demostrando que la distancia blanco sustrato es la óptima para el proceso de depósito [11].

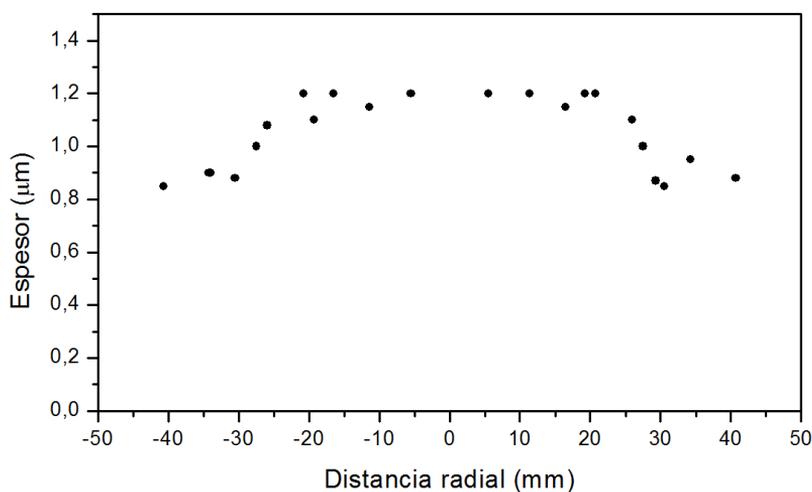


Figura 7.4: Espesor del recubrimiento en función de la distancia radial al centro de la oblea de silicio. El espesor del recubrimiento es homogéneo en una zona con un diámetro de 50 mm.

También por perfilometría mecánica, se midió el estrés de los recubrimientos, calculando su valor numérico con la ecuación de Stoney (Ecuación 3.6) [47]. Todas las muestras presentan un estrés de carácter compresivo y su dependencia con el espesor se muestra en la figura 7.5. La eficacia del gradiente de composición en la reducción del estrés de las muestras queda

demostrada por los bajos valores de estrés obtenidos para cualquier espesor. En particular, si comparamos la muestra con gradiente de composición con un espesor de $0.5 \mu\text{m}$, con la obtenida en condiciones similares pero sin dicho gradiente [114] observamos que el estrés se ha reducido casi a la mitad. Para espesores mayores, el estrés disminuye a medida que aumenta el espesor, lo cual es una buena noticia, ya que *a priori* esto no es totalmente predecible. De la extrapolación de los datos, se puede estimar, que el estrés en una capa con un espesor de $2\text{-}3 \mu\text{m}$, será menor a 1 GPa . De estos resultados se puede pronosticar una buena adherencia de la capa al diodo de silicio adaptado.

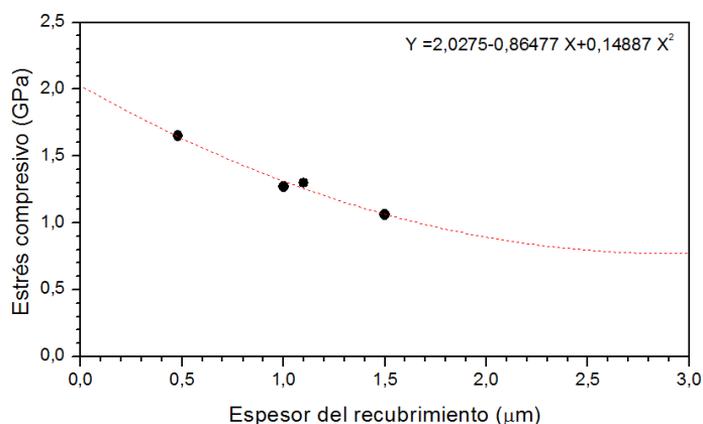


Figura 7.5: Estrés compresivo del recubrimiento en función del espesor. La línea roja corresponde a un ajuste cuadrático y sirve para extrapolar el estrés de las muestras con espesores de entre 2 y $3 \mu\text{m}$.

Una vez estimada la viabilidad del recubrimiento con espesores tan elevados, se procedió a depositar sobre la oblea de silicio con los diodos adaptados integrados. La Figura 7.6 muestra el resultado de dicha oblea con los diodos recubiertos con una capa de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ y la sombra producida por la máscara protectora.

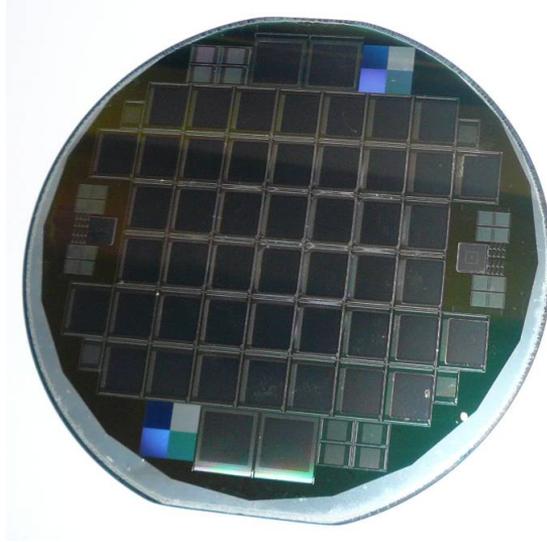


Figura 7.6: Imagen de la oblea de silicio con los diodos adaptados ya recubiertos con una capa de $2.7\ \mu\text{m}$ de $^{10}\text{B}_4\text{C}$.

La Figura 7.7 presenta el perfil de espesor del recubrimiento de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ sobre dos diodos obtenido por perfilometría mecánica. En la Figura 7.7 también se puede apreciar el escalón producido por la máscara de acero y la rugosidad debido a las pistas metálicas que conectan los electrodos. Estas pistas metálicas puede que también contribuyan positivamente a la buena adhesión del recubrimiento al sustrato. El espesor medio depositado es de $2.7\ \mu\text{m}$.

Los sensores fueron separados de la oblea de silicio con una sierra de diamante bajo un chorro de agua sin proteger las áreas recubiertas con $^{10}\text{B}_4\text{C}$. El recubrimiento no se vio afectado, confirmándose, de forma indirecta, la buena adhesión de la capa al sustrato. Por último, una muestra representativa de los sensores fueron probados de nuevo y mostraron que sus características eléctricas no se vieron afectadas por la capa de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ y el posterior proceso de corte [115].

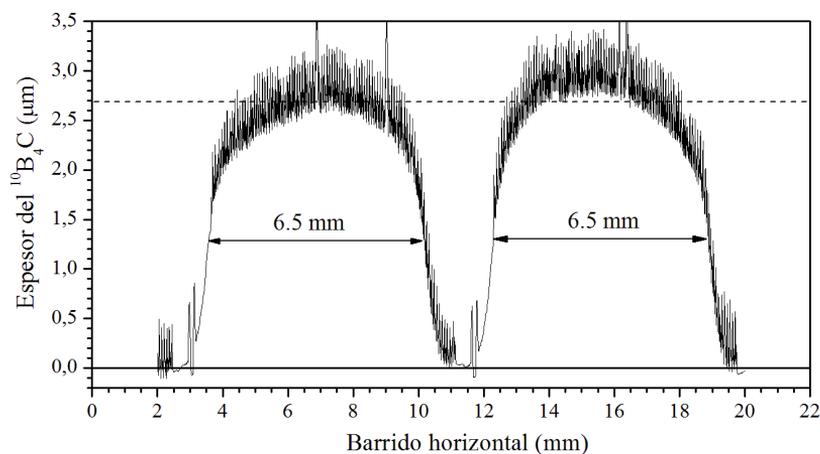


Figura 7.7: Perfilometría mecánica del recubrimiento de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ sobre dos sensores. El espesor medio es de 2.7 μm .

7.4. Caracterización estructural

La composición química y homogeneidad del recubrimiento se evaluó por FTIR, XPS y SIMS.

Las medidas de FTIR se realizaron en un espectrómetro *Thermo SCIENTIFIC NICOLET iN10 MX* (Sección 3.2.4) en modo de transmisión del espectrómetro en el rango espectral de 675 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y 200 escáneres de acumulación.

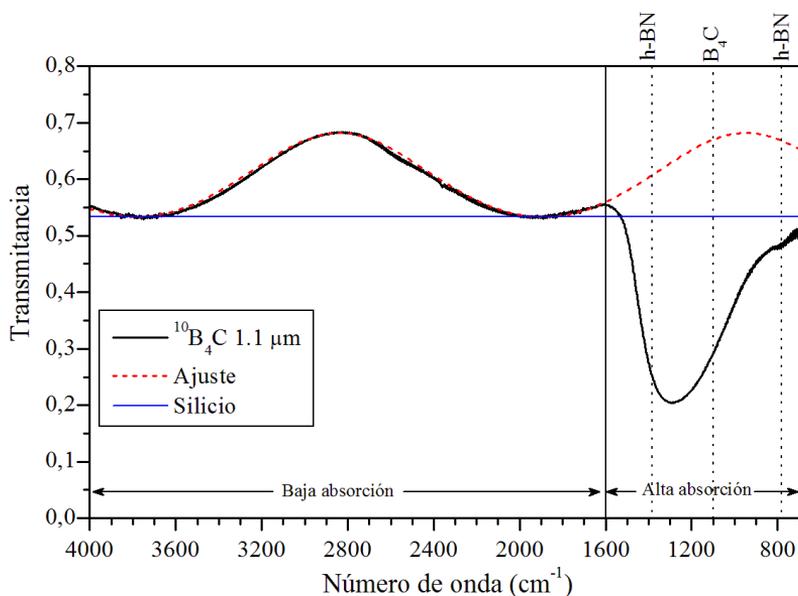


Figura 7.8: Espectro FTIR de un recubrimiento de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ con $1.1 \mu\text{m}$ de espesor sobre silicio pulido por ambas caras. La línea discontinua muestra el ajuste numérico de las interferencias causadas por las reflexiones múltiples de la radiación infrarroja en el interior de la muestra para un sistema aire/capa/sustrato/aire en un medio no absorbente.

La Figura 7.8 muestra el espectro del FTIR del recubrimiento de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ con $1.1 \mu\text{m}$ de espesor depositado sobre silicio. Se observan dos zonas claramente diferenciadas: unas interferencias múltiples en la zona de baja absorción y una banda asimétrica de fuerte absorción situada entre los 800 y 1600 cm^{-1} con un máximo de absorción en los 1300 cm^{-1} junto con un pequeño pico en 780 cm^{-1} .

La presencia de una banda de absorción en esta zona es característica de los recubrimientos de $\text{B}_4\text{C}:\text{N}$ con un contenido de nitrógeno en composición inferior al 20% [26, 116], cuyos máximos de absorción se van desplazando desde el 1100 cm^{-1} del B_4C [117] hasta el 1385 cm^{-1} , correspondiente al modo *stretching* del h-BN [118], a medida que el contenido de nitrógeno

aumenta. Lin y Feldman reportaron un pico cerca del 1300 cm^{-1} en recubrimientos de BCH y lo atribuyeron a vibraciones del icosaedro del carburo de boro distorsionado [119]. Por lo cual, la posición del máximo de nuestra banda de absorción podría explicarse por el mismo fenómeno: la gran afinidad del boro con el nitrógeno sugiere la disminución del contenido de boro en los icosaedros del B_4C [120], siendo estos sustituidos por átomos de nitrógeno, carbono o dejando vacantes [121]. Por lo tanto, la estructura del icosaedro se distorsiona, y su frecuencia propia de resonancia cambia con respecto a la del B_4C teórico.

Por otro lado, los enlaces C-N y C-C también tienen sus bandas de absorción en esta zona. La coordenada tetraédrica del carbono amorfo tiene centrada su banda de absorción en el 1233 cm^{-1} [122]. Parte del carbono del $^{10}\text{B}_4\text{C}$ podría quedar libre en forma amorfa en el recubrimiento. De todas formas, su contribución es débil, debido a su bajo factor de sensibilidad en el FTIR por el carácter poco polar de los enlaces C-C, y solamente con el análisis FTIR no se puede determinar con certeza su presencia. En lo que se refiere a los enlaces de C-N, aunque también poseen su banda de absorción en 1300 cm^{-1} , su formación queda descartada ya que para la creación de este tipo de enlaces se requieren condiciones de alta temperatura del sustrato y fuerte bombardeo iónico *in situ* [123], durante el proceso de depósito.

Por último, el pequeño pico situado en el 780 cm^{-1} indica la presencia de BN hexagonal (h-BN) cuyo modo de vibración *bending* se encuentra en esta frecuencia propia [118].

Los máximos y mínimos observados a partir de los 1600 cm^{-1} , zona de débil absorción, son debidos a las interferencias causadas por las reflexiones múltiples de la radiación infrarroja en el interior de la muestra. El ajuste de los resultados experimentales del espectro de transmitancia para un sistema aire/capa/sustrato/aire en un medio no absorbente obtenemos que índice de refracción a longitud de onda infinita, n_∞ , del $^{10}\text{B}_4\text{C}$ es 2.20 ± 0.03 . Dicho valor, se encuentra entre el obtenido por E. Pascual et al. [113] para el B_4C

(Entre 2.62 y 2.65) y el obtenido por Andujar et al. para el BN (Entre 1.6 y 1.9) [124]. La posición entre los máximos y los mínimos del espectro de transmisión en el rango de baja absorción permite el cálculo del producto nt , siendo n el índice de refracción y t el espesor de la muestra. Por lo cual una vez conocido el valor de n , se puede calcular con precisión nanométrica el espesor del recubrimiento. Los espesores hallados, con error dentro del rango experimental, concuerdan con los obtenidos por perfilometría.

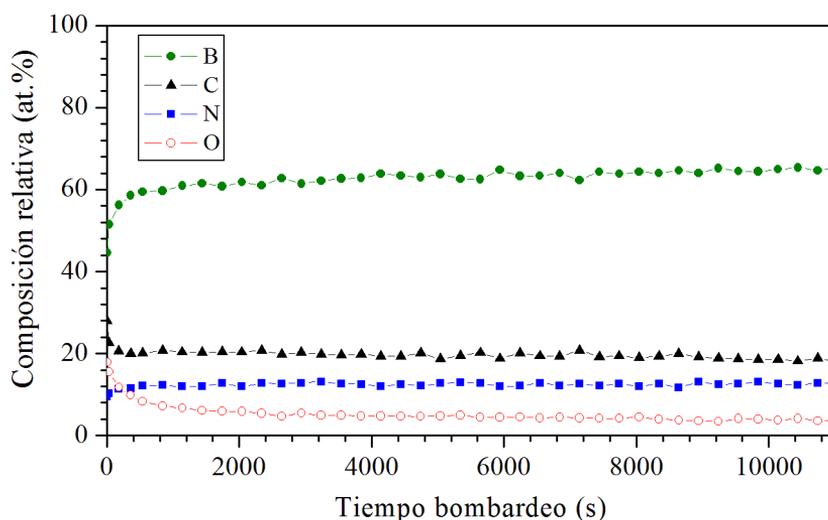


Figura 7.9: Perfil en profundidad por XPS de una muestra de $^{10}\text{B}_4\text{C}$

Los experimentos de XPS se llevaron a cabo con el equipo descrito en la sección 3.2.1. Para lograr un perfil de profundidad, la muestra se bombardeó durante 3 horas con Ar^+ a una energía de 3 keV y se recolectaron resultados cada 3 minutos. El espectro obtenido se muestra en la Figura 7.9. Obviando los primeros nanómetros de profundidad, donde el oxígeno superficial es elevado, debido seguramente a efectos de contaminación superficial, se observa que la composición del recubrimiento se mantiene prácticamente constante a lo largo de la profundidad analizada: la señal de boro es de un

$64 \pm 1\%$, la de carbono de un $20 \pm 1\%$, un $13 \pm 1\%$ de nitrógeno y tan solo un $3 \pm 1\%$ de oxígeno. Estos resultados de composición relativa concuerdan con los obtenidos anteriormente para una atmósfera $N_2/Ar+N_2$ de composición de plasma del 2% [26].

La Figura 7.10 muestra los espectros XPS del B1s, C1s, N1s y las impurezas asociadas al pico O1s de la muestra después de 3 horas de bombardeo iónico. El espectro se ha calibrado tomando como referencia la energía de enlace del C-C a 285 eV [39]. Para averiguar las posibles contribuciones de cada pico, se han ajustado individualmente los espectros con el software *CasaXPS* utilizando una función mezcla Gaussiana-Lorentziana (30 %-70 %) después de una corrección del fondo de tipo *Shirley*. Todos los picos analizados son asimétricos y se pueden ajustar con dos contribuciones diferentes correspondientes a dos ambientes químicos.

El espectro B1s, Figura 7.10(a), tiene las contribuciones de sus picos centrados en 191.1 y 189.5 eV. La posición del pico 191.1 eV se atribuye al enlace B-N en la forma hexagonal del BN [125], lo que coincide con lo visto anteriormente por FTIR. El pico más intenso, situado en 189.5 eV corresponde a los enlaces B-C [126]. No se observa contribución de enlaces B-O (192.2 eV).

El ajuste de los dos picos del espectro C1s se muestra en la Figura 7.10(b). El pico menos intenso es el correspondiente al enlace C-C, situado en 285 eV, y el más intenso es el del B-C situado en 283.5 eV. Este pico se encuentra a energías de enlace mayores que las obtenidas en muestras de B_4C sin nitrógeno, indicando que el carbono se enlaza con átomos más electronegativos como el carbono o el nitrógeno [116]. Este resultado concuerda con el desplazamiento de la banda de absorción a frecuencias de resonancia mayores observado en el espectro FTIR.

En el espectro del N1s, Figura 7.10(c), se vuelven a encontrar evidencias de la existencia del h-BN, gracias al pico situado en 398.7 eV [127]. El pico centrado en 400.6 eV puede ser debido a dos contribuciones, o bien a

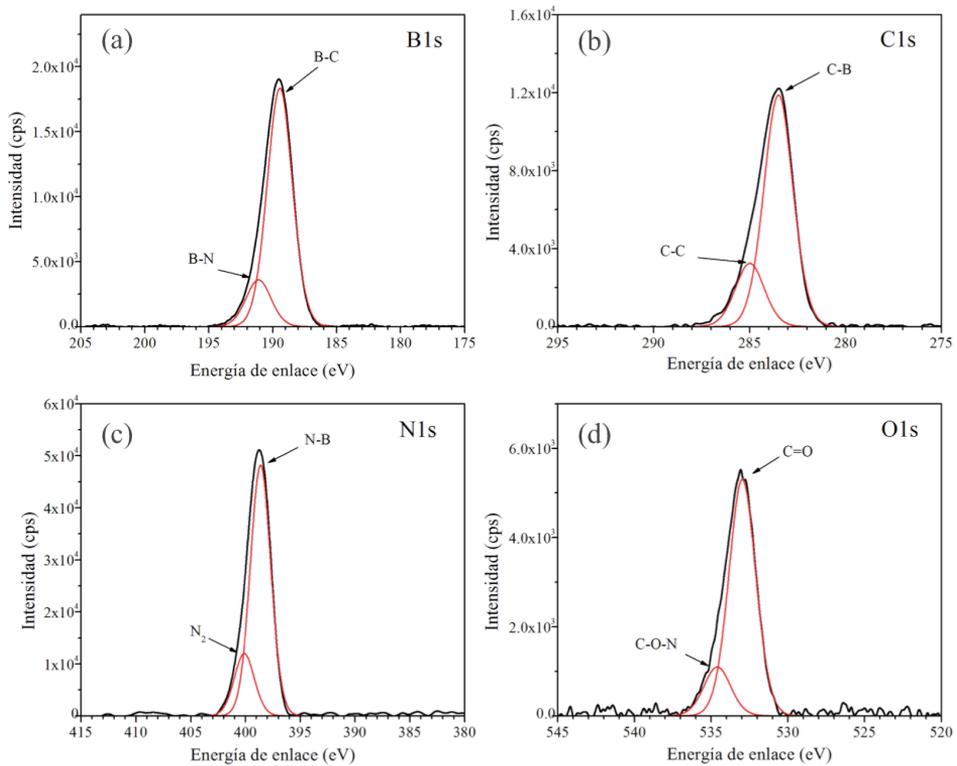


Figura 7.10: Espectro XPS de los picos B1s, C1s, N1s y las impurezas asociadas al pico O1s después de 3 horas de bombardeo iónico. Las líneas rojas corresponden a los ajustes de los picos con una función mezcla Gaussiana-Lorentziana (30 %-70 %).

enlaces C-N [128] o bien debido a la absorción de N_2 de la muestra [129]. La absorción de N_2 por parte de la muestra es más factible ya que en procesos de *sputtering* por PVD es normal que parte del N_2 quede atrapado y como se ha explicado anteriormente, la formación de C-N queda descartada ya que requiere de ciertas condiciones de formación que no han tenido lugar a lo largo del proceso de depósito.

Por último, la señal de oxígeno, Figura 7.10(d), se debe probablemente

a la contaminación de la muestra. Los picos situados en el 534.7 y 532 eV están asociados a los enlaces C=O y C-O-N respectivamente [130].

Resumiendo, los resultados de XPS nos muestran que tenemos enlaces B-C, B-N y C-C y que no hay una evidencia clara de que existan enlaces C-N, concordando con lo obtenido en FTIR. Por lo que podemos afirmar que el recubrimiento es un compuesto atómico de B-C-N en el que coexisten B₄C y h-BN junto con algo de carbono amorfo.

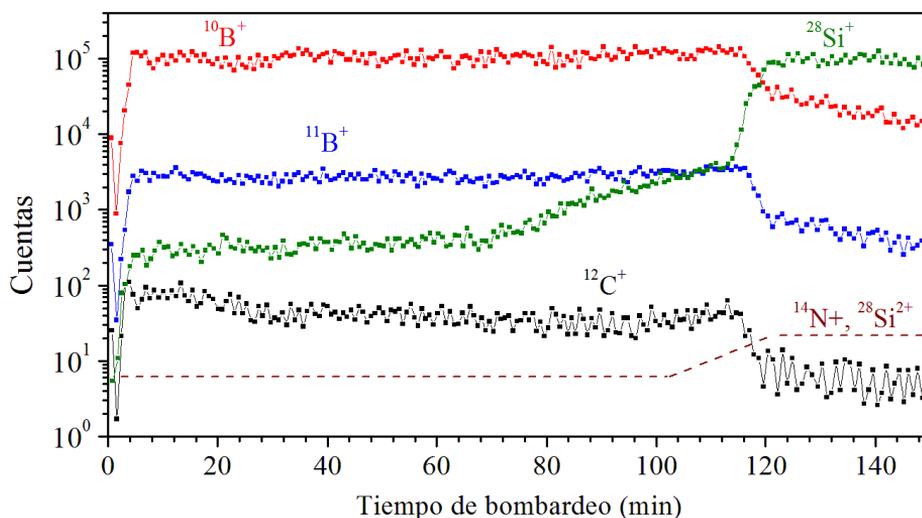


Figura 7.11: Perfil en profundidad por SIMS de una muestra de $^{10}\text{B}_4\text{C}$.

Para realizar las medidas de SIMS, se utilizó un *Atomika A-DIDA 3000-30* operando con 150 nA y 12 keV de energía con un haz de O_2^+ (descrito en la sección 3.2.3). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.11 y se puede apreciar que la composición de la capa es homogénea en todo el recubrimiento. La señal de nitrógeno es muy baja y se aprecia con mucho ruido, por eso en la Figura 7.11 se ha dibujado la interpolación de dichos

resultados. Se observa como el ^{14}N decae en forma de rampa al principio de la capa, concordando con el gradiente en composición del recubrimiento, que se depositó a modo de capa de adhesión.

El perfil de composición del SIMS permite también analizar de manera cualitativa la cantidad de ^{10}B y ^{11}B que posee la muestra. Recordamos que la proporción natural de los isótopos ^{10}B y ^{11}B en el átomo de boro es de 0.199 y 0.801 respectivamente [103]. Según el perfil, de la Figura 7.11 la relación de isótopos es de 0.98 ± 0.01 para el ^{10}B y 0.02 ± 0.01 para el ^{11}B , concordando con el valor del 99 % de composición del blanco enriquecido en ^{10}B .

7.5. Caracterización mecánica

La dureza y el módulo elástico del material se caracterizaron por nanoindentación dinámica con el *Triboindenter TI-950* (Sección 3.4.2.1) utilizando un diamante tipo Berkovich. Se realizaron 50 indentaciones a una carga de 4 mN para penetrar solamente en los primeros 90 nm de la capa (menos del 10 % del espesor del recubrimiento) y de esta manera no tener ninguna influencia de la dureza del sustrato en la capa. El valor numérico de la dureza y el módulo elástico se calculó de las curvas de carga y descarga analizándolas por el método de Oliver y Pharr [57]. La dureza de los recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ es de 26 ± 1 GPa y el módulo de Young, utilizando un coeficiente de Poisson de $\nu = 0.2$ para el Boro [49], es de 265 ± 5 GPa. Los valores concuerdan con reportado en trabajos previos del grupo en recubrimientos de capa fina de B_4C [15].

7.6. Caracterización tribológica: Ball on Disc

Las pruebas de fricción y desgaste se realizaron mediante Ball-on-Disc (Sección 3.4.3.3) con bola de alúmina de 6 mm de diámetro durante 30 min con una velocidad angular de 46 rpm y con una carga aplicada de 0.33 N. En la Figura 7.12, se puede observar que el coeficiente de fricción de la muestra en la zona estable, es de 0.25 ± 0.02 . Este valor se acerca a los valores de coeficiente de fricción de 0.2 reportados por otros autores [131, 132] para muestras de B_4C depositadas por magnetron *sputtering* rf en condiciones de ensayo similares. Pasados los 30 min de ensayo, las muestras fracturan. A pesar de tener una alta dureza y un módulo elástico relativamente elevado, la muestra fractura fácilmente debido a que está depositada sobre un sustrato de silicio que posee baja dureza y poca elasticidad [49].

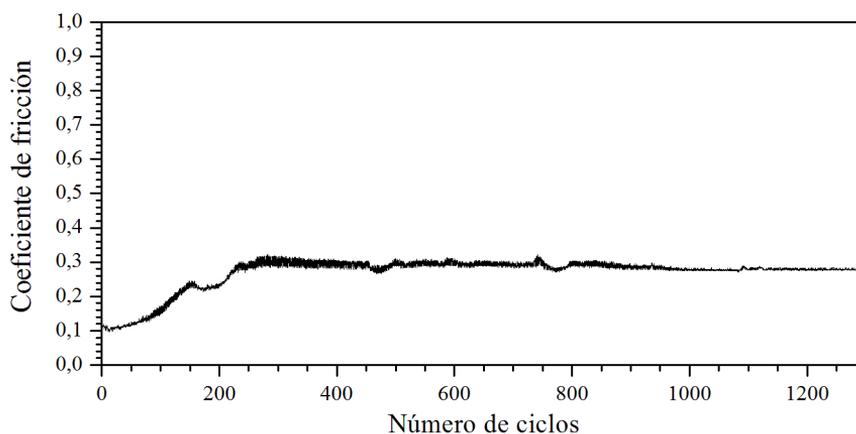


Figura 7.12: Coeficiente de fricción de un recubrimiento de $^{10}B_4C$ sobre silicio contra bola de 6 mm de alúmina.

El desgaste de la muestra, Figura 7.13, se ha evaluado midiendo mediante perfilometría mecánica (Sección 3.1.1) el surco dejado en la muestra, tras 30 min de ensayo, en 4 zonas diferentes y realizando la media de es-

tas. El área media desgastada es de $0.21 \mu\text{m}^2$. Por lo tanto, aplicando la ecuación de Archard (Ecuación 3.29), el desgaste es de $4.6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$. El coeficiente de desgaste obtenido es muy bajo y se encuentra dentro del mismo orden de magnitud que el reportado para recubrimientos de DLC ($10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$) [133].

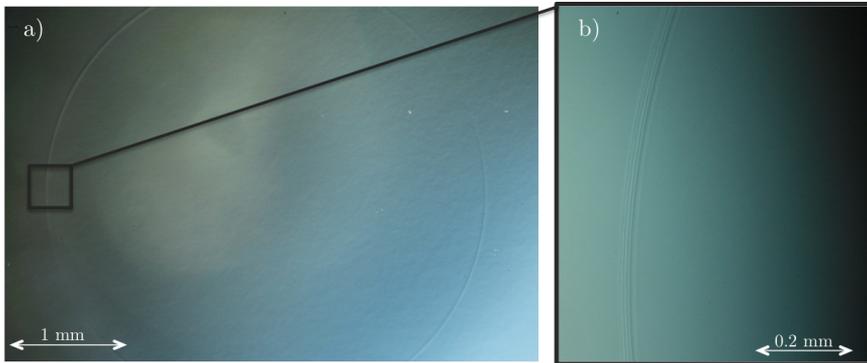


Figura 7.13: a) Fotografía tomada con el microscopio óptico con una lente con aumento de $\times 5$ del surco producido en la muestra de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ tras 30 minutos de ensayo de Ball-on-Disc contra bola de alúmina de 6 mm de diámetro. b) Fotografía de una zona del surco tomada con una lente con una ampliación $\times 20$.

7.7. Apéndice: Validación de los detectores en campos neutrónicos.

Los detectores de neutrones se probaron en salas de radioterapia del *Hospital Clínico Universitario de Santiago* y bajo reactores nucleares en el *Instituto Superior Técnico de Lisboa*. En la Figura 7.14 se observa el detector portátil. El sensor (a la izquierda de la fotografía) está montado en una placa separada que se acopla al detector de manera independiente, para poder probar diferentes sensores con el mismo sistema detector.

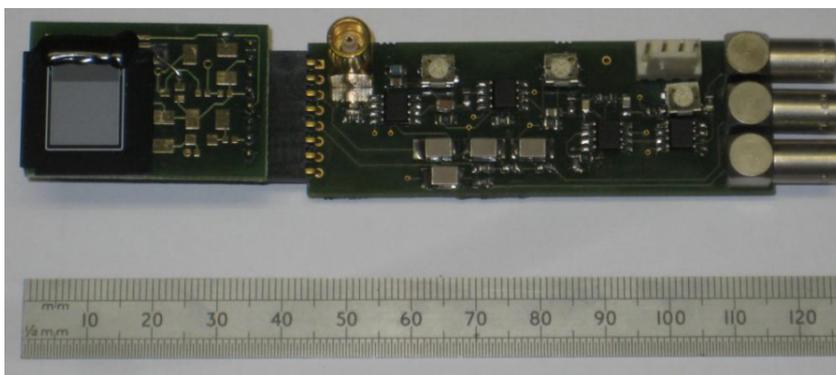


Figura 7.14: Fotografía del detector. El sensor adaptado está conectado a la electrónica de lectura portátil [110].

Para determinar con precisión el campo de neutrones es necesario usar dos detectores iguales, uno sin recubrir (desnudo) para medir los efectos del fondo gamma y otras fuentes de ruido y el otro con el recubrimiento de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ conversor. La diferencia en las cuentas obtenidas en ambos detectores da una aproximación más exacta de los neutrones medidos con el detector adaptado.

La Figura 7.15 muestra uno de los resultados obtenidos en la sala de

radioterapia del *Hospital Universitario de Santiago de Compostela* con un *linac Siemens PRIMUS* trabajando en el modo de 15 MV de fotones para terapia. La capa depositada es de $1.5\ \mu\text{m}$ de espesor y el diodo de Si tiene un espesor activo de $10\ \mu\text{m}$. El umbral de energía aplicado a la electrónica de lectura para rechazar las cuentas procedentes del ruido electrónico fue de 250 keV. En estas condiciones, el detector adaptado para neutrones obtuvo 7996 cuentas/min con una relación de cuentas gamma/neutrones de 0.02.

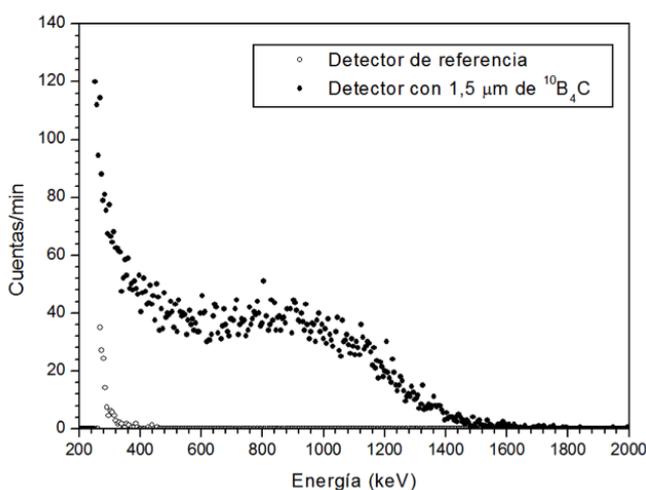


Figura 7.15: Distribución del pulso energético de un sensor ultra-delgado recubierto con $1.5\ \mu\text{m}$ de espesor de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ y distribución del sensor desnudo.

En el reactor nuclear del Instituto Superior Técnico de Lisboa, se caracterizaron los sensores recubiertos con $2.7\ \mu\text{m}$ de espesor de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ sobre los diodos de silicios adaptados de $20\ \mu\text{m}$, Figura 7.16. El haz de neutrones térmicos que incidían sobre el detector lo hicieron a razón de $3.2 \cdot 10^{-5}$ neutrones/ cm^2s .

Bajo estas condiciones y discriminando los neutrones producidos a energías inferiores a 200 keV, el detector tiene una eficiencia del $1.8 \pm 0.1\%$ y una baja detección de rayos gamma a razón de (0.8 ± 0.1) cuentas/ μGy [115].

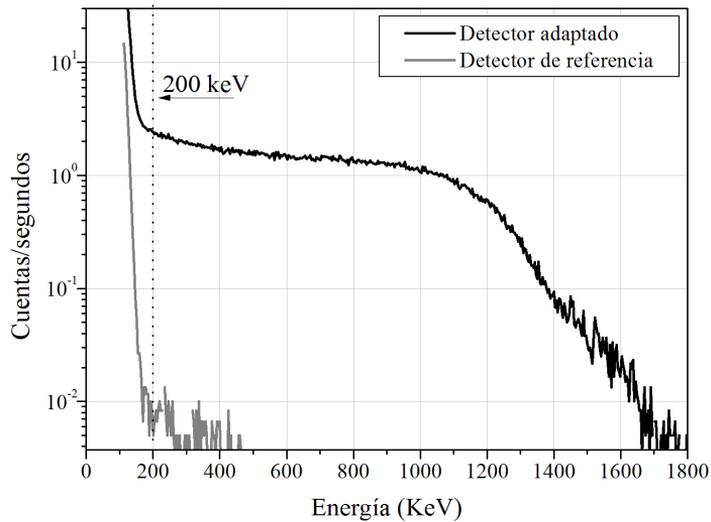


Figura 7.16: Distribución del pulso energético de un sensor ultra-delgado recubierto con $2.7 \mu\text{m}$ de espesor de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ y distribución del sensor desnudo.

Con los resultados obtenidos se puede concluir que el conjunto formado por el diodo de silicio ultradelgado y la capa convertora de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ se comporta como un excelente detector de neutrones.

7.8. Conclusiones

Se han depositado recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ mediante magnetrón *sputtering* rf (13.56 MHz) sobre obleas de silicio de 4 pulgadas de diámetro. El recubrimiento es uniforme en todo el área de la oblea.

Se han alcanzado espesores elevados (de hasta $2.7\ \mu\text{m}$) con bajos valores de estrés compresivo gracias al gradiente de composición depositado como capa de adherencia.

Los recubrimientos, muestran un perfil de composición uniforme a lo largo de toda la capa, con una relación $^{10}\text{B}/^{11}\text{B} \approx 98$.

Los análisis XPS y FTIR demuestran que el recubrimiento es un compuesto de B-C-N en el que coexisten B_4C , h-BN y carbono amorfo.

Estudios en salas de radioterapia y reactores nucleares han demostrado que los detectores fabricados con nuestros recubrimientos presentan una buena detección de los neutrones térmicos así como así como una excelente discriminación neutrón-gamma. Además las buenas propiedades mecánicas y tribológicas del recubrimiento, proporcionan un valor añadido adicional como protección mecánica al detector.

Los buenos resultados obtenidos abren la puerta a la comercialización de los detectores de neutrones como dispositivos personales para los empleados de las salas de radioterapia.

Capítulo 8

Conclusiones

Durante los cuatro años de duración del proyecto CENIT ARTDECO se han realizado un total de 34 informes científico técnicos para las empresas del consorcio que les ha permitido mejorar notablemente su bagaje científico en los procesos PVD así como aumentar su sensibilidad a la necesidad de acudir a los centros de investigación universitarios para la mejora de sus productos.

Las conclusiones específicas obtenidas para cada uno de los materiales que se presentan en este trabajo ya han sido presentadas al final del capítulo correspondiente.

Por lo tanto, nos limitaremos a presentar algunas conclusiones generales y los hitos más significativos desde el punto de vista de la transferencia tecnológica básicamente en el contexto unitario del proyecto CENIT *ART-DECO*.

- Hemos diseñado una variación del proceso estándar de depósito de los recubrimientos de ZrCN de *TESA* que ha permitido ampliar notablemente la gama de colores dorados de los recubrimientos manteniendo

sus propiedades mecánicas.

- Los recubrimientos de CrC depositados en nuestro laboratorio han superado los requisitos tanto estéticos como de baja fricción requeridos por la empresa *CEGASA* para su aplicación sobre comercial en fundas de planchado.
- Los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN de *Metal Estalki* sometidos a recocidos entre 600 y 950 °C presentan pequeños cambios estructurales que sin embargo mantienen sus propiedades mecánicas, lo que les permite trabajar eficazmente en herramientas de corte de alta velocidad hasta temperaturas de 950 °C.
- Con posterioridad al proyecto CENIT ARTDECO y en colaboración con el IMB-CNM hemos depositado recubrimientos en capa fina de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ de alto espesor (aprox 3 micras) y gran superficie sobre dispositivos semiconductores, con bajo estrés y buenas propiedades mecánicas y tribológicas, que funcionan eficazmente como detectores de neutrones.

Capítulo 9

Conclusions

During the 4 years that we have been working on the *CENIT ART-DECO* project we have produced 34 scientific and technical reports for the companies in the consortium which have allowed them to substantially improve their scientific expertise on PVD processes and have contributed to increase their awareness on the need to turn to university research institutes to improve their products.

The specific conclusions for each one of the materials studied in this thesis have already been presented at the end of each corresponding chapter.

Thus we will only present here some general conclusions and the more significant milestones achieved from a the point of view of transfer of technology mainly in the context of the *CENIT ARTDECO* project.

- We have designed a variation of the *TESA* standard deposition procedure for ZrCN coatings which has allowed to significantly increase the range of gold colours of the coatings maintaining its mechanical properties.

- The CrC coatings deposited in our laboratory have exceeded the requirements both of aesthetics and of low friction required by *CEGASA* company for its application on commercial iron soleplates.
- The AlTiSiN and AlCrSiN coatings developed for *Metal Estalki* when subjected to annealing of between 600 and 950 °C present small structural changes but despite that maintain its mechanical properties, which allows them to work efficiently in high speed cutting tools under temperatures up to 950 °C.
- Following the *CENIT ARTDECO* project and in collaboration with the IMB-CNM we have deposited thin film $^{10}\text{B}_4\text{C}$ coatings of high thickness ($\approx 3 \mu\text{m}$) and a big surface on semiconductor devices, with low stress and good mechanical and tribological properties, that efficiently work as neutron detectors.

Índice de figuras

1.1. Fotografías de diversos objetos con recubiertos decorativos por PVD.	4
1.2. Logotipo del proyecto <i>CENITARTDECO</i>	8
1.3. Logotipo de la empresa <i>TESA</i> [22]	11
1.4. Logotipo de la empresa <i>Metal Estalki</i> [23]	12
1.5. Logotipo de la empresa <i>CEGASA</i> [24]	13
2.1. Esquema del plasma en el entorno de un cátodo magnetrón <i>sputtering</i>	19
2.2. Esquema del proceso de fusión de un spot en el blanco del arco catódico, y la producción de microgotas, iones metálicos y átomos neutros	21
2.3. Esquema del equipo experimental de magnetrón <i>sputtering</i> rf disponible en nuestro laboratorio.	23
2.4. Fotografía del equipo de evaporación por arco catódico del grupo <i>CFIS</i> donde se aprecia la cámara de depósito (dcha) así como los diferentes medidores y controladores de vacío (izq).	24
2.5. Esquema de las líneas de campo y valores del campo magnético en función de la distancia radial y axial de dos configuraciones magnéticas diferentes H-H y L-L [36].	25
2.6. Esquema del equipo de arco catódico <i>PLATIT $\pi 80$</i> disponible en las instalaciones de Metal Estalki.	27

2.7. Fotos del equipo de arco catódico de <i>TESA</i> . a) Aspecto exterior del equipo. b) Imagen de la cámara de depósito abierta donde se puede apreciar la distribución de los blancos en las paredes internas de la cámara y el carrusel de muestras giratorio.	28
3.1. Esquema del funcionamiento del AFM.	33
3.2. Esquema del proceso de colisión en cascada en la muestra al ser bombardeada con un haz de iones.	37
3.3. Esquema de la difracción de rayos X en una estructura cristalina, con la configuración $\theta - 2\theta$	39
3.4. Esquema de la difracción de rayos X en una estructura cristalina con la configuración GIXRD, para dos cristales orientados con diferente ángulo ψ_i	41
3.5. Esquema los de funcionamiento de los diferentes modos y configuraciones de un equipo SEM, TEM o STEM	44
3.6. Imágenes SEM de las diferentes etapas del proceso de preparación de una muestra de AlTiSiN sobre sustrato de WC/Co por FIB. a) Zona de la muestra seleccionada para realizar el FIB. b-c) Imágenes de las etapas intermedias. d) Resultado final de la preparación.	47
3.7. Esquema de los tipos de tensiones residuales que suelen producirse en los recubrimientos capas finas.	48
3.8. Parámetros geométricos de la fórmula de Stoney, ejemplarizados para un R_0 positivo y un $R_f < R_0$ correspondiente a un recubrimiento con estrés compresivo.	50
3.9. Esquema de la deformación relativa del parámetro de red de una celda al ser sometido a un estrés tensil y compresivo y de su variación en la posición θ de un difractograma de difracción de rayos X.	51

3.10. Esquema de la geometría de difracción del método $d - \sin^2 \psi$, para dos espectros con diferentes ángulos ψ de inclinación de la muestra con respecto a la normal.	53
3.11. Parámetro de red, a_ψ en función del $\sin^2 \psi$ de un recubrimiento de AlTiN sometido a un tratamiento de recocido posterior al depósito de 600 °C, obtenido con el método $d - \sin^2 \psi$ y el ajuste lineal correspondiente en la zona más superficial de la capa.	54
3.12. Parámetro de red, a_ψ en función del $\sin^2 \psi$ de un recubrimiento de AlTiN sometido a un tratamiento de recocido posterior al depósito de 600 °C, obtenido con el método GIXRD.	56
3.13. Equipo de nanoindentación, <i>NanoTest 550</i> disponible en nuestro laboratorio de Capas Finas e Ingeniería de Superficies. (a) Péndulo medidas nanométricas (NanoTest), (b) Péndulo medidas micrométricas (Micro Test), (c) Indentador Berkovich, (d) Indentador cónico o esférico, (e) Motores de desplazamiento de la muestra, (f) Portamuestras y muestra, (g) Microscopio óptico de posicionamiento.	59
3.14. Esquema del equipo <i>NanoTest</i> . Principio de funcionamiento [52].	60
3.15. Equipo de nanoindentación, <i>TI-950</i> disponible en <i>Thin Films Physics</i> de la Universidad de Linköping. (a) TriboScanner (b) Transductor (c) Indentador Berkovich o cubico (d) Cámara CCD, (e) Microscopio de alta resolución (f) Portamuestras (g) Marco de granito.	61
3.16. Principio de funcionamiento del transductor en reposo.	62
3.17. Principio de funcionamiento del transductor con una carga aplicada.	62

- 3.18. Imagen SPM de una muestra de ZnO antes (a,b) y después (c,d) de la indentación. Las imágenes (a) y (c) se tomaron en un área de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ mientras que la (b) y (d) son sus respectivas ampliaciones de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. El triangulo dibujado en la imagen (b) y (d) indica la zona donde se indentará y la zona indentada respectivamente. 63
- 3.19. (a) Fotografía tomada por SEM de la punta de un indentador tipo Berkovich [56]. (b) Esquema de la punta de un indentador tipo Berkovich con ángulo mitad 65.3° (medido desde el eje hasta la mitad de una de las caras). 65
- 3.20. Arriba: Ciclo de carga y descarga. P_{max} es la carga máxima, h_{max} la profundidad máxima, h_c es la profundidad de contacto, h_f es la profundidad final de la impresión plástica de dureza residual y S la rigidez de contacto de descarga elástica. Abajo: esquema del proceso de indentación en diferentes instantes del ciclo de carga y descarga. El ángulo apical del indentador está exagerado en el esquema. 68
- 3.21. Esquema del proceso de descarga. P es la carga aplicada, a es el radio del círculo de contacto y cuando la carga aplicada es máxima, h la profundidad, h_c es la profundidad de contacto, h_f es la profundidad final de la impresión de dureza residual y h_s el desplazamiento elástico de la superficie en el perímetro de contacto. 69
- 3.22. Dureza en función de la profundidad relativa de indentación para dos muestras diferentes de CrC. Los puntos corresponden a los valores experimentales de la dureza H_c , y las líneas continuas son el ajuste numérico según el modelo de Korsunsky. 72
- 3.23. Dureza en función de la profundidad relativa de una muestra de CrC medida con dos nanoindentadores diferentes el *Nanotest 550* y el *TI-950*. 73

3.24. Equipo de nanoindentación, <i>TI-950</i> disponible en el departamento de <i>Thin Films Physics</i> de la Universidad de Linköping con el módulo de temperatura incorporado. (a) Escudo protector (b) y (c) Tubos de refrigeración (d) Termopar.	74
3.25. Esquema de la fuerza de rozamiento de un bloque sobre un plano inclinado.	77
3.26. Foto del equipo Ball-on-disk disponible en nuestros laboratorios.	79
3.27. Esquema del test de nanodesgaste del <i>TI-950</i> de <i>Hysitron</i> . Principio de funcionamiento.	80
3.28. Ejemplo ilustrativo de variación de uno de los parámetros del color y mientras se mantienen constantes los otros dos. (a) Diferente tono, con saturación y brillo constantes, (b) Diferente saturación, con tono y brillo constantes, (c) Diferente brillo, con tono y saturación constantes	82
3.29. Espectro de reflectancia de diferentes materiales en función de la longitud de onda	83
3.30. Esquema de la reflexión de la luz sobre una superficie rugosa.	84
3.31. a) Espacio de color <i>CIE 1931</i> [68]. (b) Espacio de color <i>CIE-LAB</i>	87
4.1. Estructura cristalina de la celda unidad del ZrN.	90
4.2. Perfil en profundidad SIMS, bombardeando con iones de O_2^+ , de una muestra de ZrCN depositada con un potencial de polarización de -400 V. Se aprecian las capas de ZrCN-ZrN-Cr electrolítico.	96
4.3. Perfil en profundidad SIMS, bombardeando con iones de Ar^+ , de una muestra de ZrCN depositada con un potencial de polarización de -120 V. Se aprecian las capas de ZrCN-ZrN-Cr electrolítico.	97

- 4.4. Difractogramas XRD con incidencia Bragg-Brentano (θ - 2θ) de los recubrimientos de ZrCN depositados con diferentes voltajes de polarización sobre sustratos de latón niquelado y cromado. El difractograma se presenta con la fractura entre los ángulos 42 y 54 correspondiente a los picos de níquel y latón del sustrato. 98
- 4.5. Posición 2θ del pico (111) de los recubrimientos de ZrCN en función del potencial de polarización del sustrato. 100
- 4.6. Tamaño de grano de los recubrimientos de ZrCN en función del potencial de polarización del sustrato. 101
- 4.7. Difractogramas del análisis GIXRD de los recubrimientos de ZrCN depositados con diferentes potenciales de polarización sobre sustratos de latón niquelado y cromado. El difractograma se presenta con una ruptura entre los ángulos 42 y 54 correspondientes a los picos del níquel y del latón del sustrato. 102
- 4.8. Dependencia del parámetro de red a_ψ frente al $\sin^2 \psi$ obtenida mediante el diagrama de difracción por GIXRD para la muestra depositada con un voltaje de polarización de -400 V. 103
- 4.9. Evolución del estrés compresivo en función del potencial de polarización del sustrato y estrés del recubrimiento en función del contenido de carbono. Las líneas dibujadas son para guiar a los ojos. 105
- 4.10. Imágenes AFM de muestras de ZrCN depositadas con diferentes potenciales de polarización del sustrato (a) -50 V, (b) -120 V, (c) -200 V, (d) -300 V y (d) -400 V 107
- 4.11. Resultados de la dureza del recubrimiento en función de la profundidad de penetración relativa. El círculo representa la media de los resultados de dureza obtenidos con el nanoindentador TI-950 y los cuadrados los obtenidos en el Nanotest 550. La línea continua representa el ajuste obtenido con el modelo de Korsunsky [62]. 109

4.12. Dureza y Módulo efectivo en función del voltaje de polarización del sustrato de las muestras de ZrCN. 110

4.13. Fotografía de los escudos de latón niquelado y cromado recubiertos con ZrCN mediante arco catódico con diferentes potenciales de polarización del sustrato (a) -50 V, (b) -120 V, (c) -200 V, (d) -300 V y (d) -400 V. 111

4.14. Espectros de reflectancia óptica en el rango del visible de los recubrimientos de ZrC depositados con diferentes potenciales de polarización. La reflectancia del oro puro y la sensibilidad del ojo en el rango visible también se muestran en la figura para su comparación. 112

4.15. Diagrama cromático, *CIE 1931*, en las coordenadas *X* e *Y*, de la reflectividad de las muestras de ZrCN y la reflectividad del oro puro. Las coordenadas acromáticas del punto blanco, *E*, están situadas en el punto (1/3, 1/3). 113

4.16. Imágenes obtenidas por microscopía confocal de la superficie de los recubiertos de ZrCN con diferentes potenciales de polarización del sustrato (a) -50 V, (b) -120 V, (c) -200 V, (d) -300 V y (d) -400 V. 115

4.17. Rugosidad superficial R_{rms} , R_a y pureza del color de los recubiertos de ZrCN en función del potencial de polarización del sustrato. 116

5.1. Difractogramas XRD con incidencia Bragg-Brentano (θ - 2θ) de los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN sin recocer. Los picos estrechos e intensos, etiquetados con una S, corresponden al sustrato y los menos intensos son los correspondientes a las estructuras cúbicas del TiN (■) y el CrN (●). 125

- 5.2. a) Ampliación del difractograma XRD de los AlTiSiN sin recocer y recocidos a diferentes temperaturas. Las líneas discontinuas verticales marcan las posiciones tabuladas correspondientes al TiN (200) cúbico y al AlN (200) cúbico. b) Evolución con la temperatura de recocido de la posición 2θ del máximo del pico, anchura a media altura (FWHM) y área de cada fase cristalina. 127
- 5.3. a) Ampliación del difractograma XRD de los AlCrSiN sin recocer y recocidos a diferentes temperaturas. Las líneas discontinuas verticales marcan las posiciones tabuladas correspondientes al CrN (200) cúbico y al AlN (200) cúbico. b) Evolución con la temperatura de recocido de la posición del máximo del pico, anchura a media altura y área de cada fase cristalina. 128
- 5.4. Evolución del tamaño de grano en función de la temperatura de recocido de las distintas fases cristalinas de los recubrimientos de AlTiSiN (arriba) y AlCrSiN (abajo). 129
- 5.5. Difractogramas XRD con incidencia rasante (GIXRD) de los recubrimientos de AlTiSiN (arriba) y AlCrSiN (abajo) sin recocer. Las posiciones tabuladas de cada pico de las estructuras cúbicas del TiN se han marcado con un cuadrado (■) y las del CrN con un círculo (●). 131
- 5.6. Dependencia del parámetro de red a_ψ frente al $\sin^2 \psi$ obtenida mediante el diagrama de difracción por GIXRD para las muestras AlTiSiN y AlCrSiN sin recocer y recocidas a 950 °C y sus correspondientes ajustes lineales. 132
- 5.7. Estrés de los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN en función de la temperatura. 132
- 5.8. Imágenes STEM en campo claro de los recubrimientos de a) AlTiSiN y b) AlCrSiN. 134

5.9. a) Imagen HAADF-STEM de toda la muestra de AlTiSiN, b) Composición relativa adquirida por EELS a lo largo de la flecha azul dibujada en a).	135
5.10. a) Imagen HAADF-STEM de una zona de la muestra AlTi- SiN, b) Composición relativa adquirida por EELS a lo largo de la flecha azul dibujada en a).	136
5.11. a) Imagen HAADF-STEM de toda la muestra de AlCrSiN, b) Composición relativa adquirida por EELS a lo largo de la flecha azul dibujada en a).	137
5.12. a) Imagen HAADF-STEM de una zona de la muestra AlCrSiN, b) Composición relativa adquirida por EELS a lo largo de la flecha azul dibujada en a).	138
5.13. a) y c) Imágenes HRTEM de dos zonas de la muestra de AlTiSiN sin recocer, b) FFT de la zona encuadrada en la imagen a), d) FFT de toda la imagen c).	140
5.14. a) y c) Imágenes HRTEM de dos zonas de la muestra de AlCrSiN sin recocer, b) FFT de la zona encuadrada en la imagen a), d) FFT de toda la imagen c).	142
5.15. Espectro de reflectividad FTIR de los recubrimientos de Al- TiSiN (a) y AlCrSiN (b) sin recocer y recocidos a diferentes temperaturas con un ángulo de incidencia de 20°.	143
5.16. Simulación del espectro de reflectividad en el infrarrojo medio para a) dos materiales con diferentes valores de densidad de portadores libres y frecuencia de colisiones. (Se incluye la reflectividad del cromo a efectos de comparación). b) Una capa dieléctrica de índice de refracción $n = 2$ y espesor $4 \mu\text{m}$ sobre un sustrato metálico.	145
6.1. Fotografía del sistema experimental de medida del COF de los recubrimientos de CrC sobre fundas de planchado en la UB.	157

- 6.2. Imágenes SPM de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ del test de nanodesgaste. En el centro de la imagen se observa el área desgastada después de 5 ciclos a $100 \mu\text{N}$ de carga de los recubrimientos de CrC sobre sustratos de silicio sin tratamiento térmico con diferentes voltajes de polarización: (a) -50 V, (b) -150 V, (c) -350 V. 160
- 6.3. Fundas de plancha de acero inoxidable de *CEGASA* sin recubrir (a) y con recubrimiento de CrC con diferentes voltajes de polarización: (b) -350 V, (c) -150 V, (d) -100 V, (e) -50 V 161
- 7.1. Esquema de la vista lateral de un diodo de silicio ultra-delgado. 170
- 7.2. a) Detalle de uno de los diodos de silicio ultra-delgados y
b) ampliación de la zona de los contactos p^+ y n^+ donde se observan las pistas metálicas de unión. 170
- 7.3. Imagen tomada durante el depósito mediante magnetrón *sputtering* rf de los recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ sobre obleas de silicio de 4 pulgadas de diámetro con diodos de silicio ultrafinos. En la foto se puede apreciar la máscara fina de acero que cubre las zonas donde están los contactos de los diodos. 171
- 7.4. Espesor del recubrimiento en función de la distancia radial al centro de la oblea de silicio. El espesor del recubrimiento es homogéneo en una zona con un diámetro de 50 mm. 174
- 7.5. Estrés compresivo del recubrimiento en función del espesor. La línea roja corresponde a un ajuste cuadrático y sirve para extrapolar el estrés de las muestras con espesores de entre 2 y $3 \mu\text{m}$ 175
- 7.6. Imagen de la oblea de silicio con los diodos adaptados ya recubiertos con una capa de $2.7 \mu\text{m}$ de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ 176
- 7.7. Perfilometría mecánica del recubrimiento de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ sobre dos sensores. El espesor medio es de $2.7 \mu\text{m}$ 177

7.8. Espectro FTIR de un recubrimiento de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ con $1.1 \mu\text{m}$ de espesor sobre silicio pulido por ambas caras. La línea discontinua muestra el ajuste numérico de las interferencias causadas por las reflexiones múltiples de la radiación infrarroja en el interior de la muestra para un sistema aire/capa/sustrato/aire en un medio no absorbente. 178

7.9. Perfil en profundidad por XPS de una muestra de $^{10}\text{B}_4\text{C}$. . . 180

7.10. Espectro XPS de los picos B1s, C1s, N1s y las impurezas asociadas al pico O1s después de 3 horas de bombardeo iónico. Las líneas rojas corresponden a los ajustes de los picos con una función mezcla Gaussiana-Lorentziana (30 %-70 %). . . . 182

7.11. Perfil en profundidad por SIMS de una muestra de $^{10}\text{B}_4\text{C}$. . . 183

7.12. Coeficiente de fricción de un recubrimiento de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ sobre silicio contra bola de 6 mm de alúmina. 185

7.13. a) Fotografía tomada con el microscopio óptico con una lente con aumento de x5 del surco producido en la muestra de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ tras 30 minutos de ensayo de Ball-on-Disc contra bola de alúmina de 6 mm de diámetro. b) Fotografía de una zona del surco tomada con una lente con una ampliación x20. . . . 186

7.14. Fotografía del detector. El sensor adaptado está conectado a la electrónica de lectura portátil [110]. 187

7.15. Distribución del pulso energético de un sensor ultra-delgado recubierto con $1.5 \mu\text{m}$ de espesor de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ y distribución del sensor desnudo. 188

7.16. Distribución del pulso energético de un sensor ultra-delgado recubierto con $2.7 \mu\text{m}$ de espesor de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ y distribución del sensor desnudo. 189

Índice de tablas

1.1. Empresas participantes en el proyecto ARTDECO	9
1.2. Centros tecnológicos y universidades participantes en el proyecto ARTDECO	9
4.1. Condiciones de depósito de los recubrimientos de ZrCN . . .	93
4.2. Composición química los recubrimientos obtenida mediante XPS.	94
4.3. Tamaño de grano y estrés de los recubrimientos de ZrCN depositados con diferentes voltajes de polarización.	104
4.4. Dureza y Módulo Efectivo de los recubrimientos de ZrCN depositados con diferentes voltajes de polarización.	109
4.5. Parámetros del color de los recubrimientos de ZrCN depositados con diferentes voltajes de polarización.	114
5.1. Condiciones de depósito de los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN	123
5.2. Resultado del análisis por EDS de los recubrimientos de AlCrSiN sin recocer y sometidos a un tratamiento térmico de recocido a temperaturas de 600, 750, 850 y 950 °C	124
5.3. Tamaño de grano y estrés de los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN sin recocer y sometidos a un tratamiento térmico de recocido a temperaturas de 600, 750, 850 y 950 °C.	133

-
- 5.4. Dureza, Módulo Efectivo de los recubrimientos de AlTiSiN y AlCrSiN sin recocer y sometidos a un tratamiento térmico de recocido a temperaturas de 750, 850 y 950 °C. 147
- 6.1. Condiciones de depósito de los recubrimientos de CrC 152
- 6.2. Dureza en caliente de los recubrimientos de CrC depositados con diferentes potenciales de polarización. Los resultados correspondientes a la dureza a 300 °C son los obtenidos sobre los recubrimientos recocidos a dicha temperatura, y medidos posteriormente a temperatura ambiente. 154
- 6.3. Coeficiente de fricción de los recubrimientos de CrC en función del potencial de polarización y de la funda sin recubrir para su comparación. La tabla muestra los resultados obtenidos en las instalaciones de la UB y de *CEGASA* 158
- 6.4. Nanodesgaste de los recubrimientos de CrC depositados con diferentes potenciales de polarización sin tratamiento térmico y después de haberse sometido a una temperatura de 300 °C. 159
- 6.5. Parámetros del color, L^* , a^* y b^* de los recubrimientos de CrC depositados con diferente voltaje de polarización y de la funda de planchado sin recubrir. 162
- 7.1. Condiciones de depósito de los recubrimientos de $^{10}\text{B}_4\text{C}$. . . 173

Lista de Símbolos, Acrónimos y Abreviaciones

Símbolos

Alfabeto Latino

aParámetro de red, radio de curvatura del indentador o longitud de semibarrido del perfilómetro

a_0 Parámetro de red sin estrés

A_c Área de contacto

bAltura de la curvatura

$^{\circ}C$ Grados Celsius

d_{hkl} Distancia interplanar

DTamaño de grano cristalino

eCarga del electrón

E Módulo elástico, Punto acromático

E_B Energía de enlace

E_c	Energía cinética
E_{eff}	Módulo elástico efectivo
E_i	Módulo elástico efectivo del indentador
E_{hkl}	Módulo elástico en la dirección hkl
f_j	Fracción volúmica de los componentes de la mezcla
F_r	Fuerza de rozamiento
F_T	Fuerza tangencial
h	Constante de Plank, Profundidad de indentación
h_c	Profundidad de contacto
h_f	Profundidad final de la impresión de dureza residual
h_s	Desplazamiento de la superficie en el perímetro de contacto
H	Dureza
H_c	Dureza del conjunto capa/sustrato
H_f	Dureza de la capa
H_s	Dureza del sustrato
I	Intensidad de Corriente
I_{hkl}	Intensidad integrada del pico de difracción correspondiente al plano hkl
$I_{r,hkl}$	Intensidad integrada del pico de difracción correspondiente al plano hkl en una distribución aleatoria
K	Desgaste

k_n	Constantes del área de contacto
l	distancia de desplazamiento
m	Constante del ajuste carga Vs penetración
n	Número de planos cristalinos, Índice de refracción
N	Fuerza normal
P	Carga aplicada en el indentador o ball on disc
P_{max}	Carga máxima aplicada en el indentador
Q_i	Número de carga iónica
$T_{c,hkl}$	Factor de Texturización cristalina en el plano hkl
S	Rigidez de contacto
R	Reflectancia
R_0	Radio de curvatura del sustrato antes de recubrir
R_f	Radio de curvatura del sustrato después de recubrir
t	Espesor del recubrimiento
t_s	Espesor del sustrato
T	Transmitancia
T^a	Temperatura
V	Voltaje
V_{des}	Volumen desgastado
X	Coordenada del color
Y	Coordenada del color

Alfabeto Griego

α	Coefficiente de absorción, constante del ajuste carga Vs penetración, ángulo de inclinación
β	Variaciones en la rigidez causadas en la indentación
β'	Profundidad relativa de indentación
γ	Partículas gamma
ε	Constante geométrica del indentador
ε_{eff}	Permitividad efectiva
ε_i	Permitividad efectiva de los componentes de la mezcla
θ	Ángulo
λ	Longitud de onda
μ	Coefficiente de rozamiento
μ_d	Coefficiente de rozamiento dinámico
μ_e	Coefficiente de rozamiento estático
ν	Frecuencia, Coeficiente de Poisson
ν_i	Coefficiente de Poisson del indentador
σ_r	Estrés residual
σ_{eff}	Conductividad efectiva
ϕ	Función trabajo, Ángulo
ψ	Ángulo

Acrónimos

<i>AFM</i>	Atomic Force Microscopy
<i>BF</i>	Bright Field
<i>CAE</i>	Cathodic Arc Evaporation
<i>CCiT</i>	Centres Científics i Tecnològics
<i>CENIT</i> ..	Consortios Estratégicos Nacionales de Investigación Tecnológica
<i>CFIS</i>	Capas Finas e Ingeniería de Superficies
<i>COF</i>	Coeficiente de Fricción
<i>CSIC</i>	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
<i>CTM</i>	Centre Tecnològic de Manresa
<i>CVD</i>	Chemical Vapor Deposition
<i>dc</i>	direct current
<i>DF</i>	Dark Field
<i>DLC</i>	Diamond Like Carbon
<i>EDS</i>	Energy Dispersive X ray Spectrometry
<i>EELS</i>	Energy Electron Loss Spectroscopy
<i>fcc</i>	face centered cubic
<i>FFT</i>	Fast Fourier Transform
<i>FIB</i>	Focus Ion Beam

<i>FTIR</i>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
<i>FWHM</i>	Full Width at Half Maximum
<i>GIXRD</i>	Grazing Incidence X Ray Diffraction
<i>HAADF</i>	High Angle Annular Dark Field
<i>HRTEM</i>	High Resolution Transmission Electron Microscopy
<i>ICDD</i>	International Centre for Diffraction Data
<i>IMB – CNM</i>	Instituto de Microelectrónica de Barcelona-Centro Nacional de Microelectrónica
<i>LINAC</i>	Linear accelerator
<i>PVD</i>	Physical Vapour Deposition
<i>rf</i>	radio frequency
<i>rpm</i>	Revoluciones Por Minuto
<i>sccm</i>	Standard Cubic Centimeters per Minute
<i>SOI</i>	Silicon-on-Insulator
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscopy
<i>SIMS</i>	Secondary Ion Mass Spectroscopy
<i>STEM</i>	Scanning Transmission Electron Microscopy
<i>TEM</i>	Transmission Electron Microscopy
<i>UB</i>	Universitat de Barcelona
<i>PAE</i>	Pequeño aparato electrodoméstico
<i>PVD</i>	Physical Vapour Deposition
<i>UV – VIS</i>	Ultra Violeta-Visible
<i>XPS</i>	X Ray Photoelectrons Spectroscopy
<i>XRD</i>	X Ray Diffraction

Abreviaciones

<i>aprox</i>	Aproximado
<i>cpm</i>	Cuentas por minuto
<i>dcha</i>	Derecha
<i>ej</i>	ejemplo
<i>et al.</i>	et alii
<i>izq.</i>	Izquierda
<i>min.</i>	Minutos

Bibliografía

- [1] R. F. Bunshah, *Handbook of hard coatings : deposition technologies, properties and applications*. Park Ridge (N.J.) :: Noyes, 2001.
- [2] S. Vepřek and M. Veprekheijman, “Industrial applications of superhard nanocomposite coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 21, pp. 5063–5073, 2008.
- [3] J. M. Albella Martín, *Láminas delgadas y recubrimientos : preparación, propiedades y aplicaciones*. Madrid :: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [4] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. Oxford :: Elsevier Science [distributor], 2010.
- [5] P. C. Grevatt, “Toxological review of Hexavalent Chromium,” tech. rep., U.S Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1998.
- [6] B. Navinšek, P. Panjan, and I. Milošev, “PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 116-119, pp. 476–487, 1999.
- [7] R. Rodríguez, J. García, A. Medrano, M. Rico, R. Sánchez, R. Martínez, C. Labrugère, M. Lahaye, and A. Guette, “Tribological behaviour of hard coatings deposited by arc-evaporation PVD,” *Vacuum*, vol. 67, no. 3-4, pp. 559–566, 2002.

- [8] J. Pujante, M. Vilaseca, D. Casellas, and M. D. Riera, "High temperature scratch testing of hard PVD coatings deposited on surface treated tool steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 254, pp. 352–357, 2014.
- [9] R. Constantin and B. Miremad, "Performance of hard coatings, made by balanced and unbalanced magnetron sputtering, for decorative applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 120-121, pp. 728–733, 1999.
- [10] A. Lousa, J. Esteve, J. Mejia, and A. Devia, "Influence of deposition pressure on the structural mechanical and decorative properties of TiN thin films deposited by cathodic arc evaporation," *Vacuum*, vol. 81, no. 11-12, pp. 1507–1510, 2007.
- [11] S. Swann, "Magnetron sputtering," *Physics in Technology*, vol. 19, no. 2, pp. 67–75, 1988.
- [12] D. M. Sanders and A. Anders, "Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium," *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, pp. 78–90, 2000.
- [13] P. Mayrhofer, G. Tischler, and C. Mitterer, "Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr–N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, pp. 78–84, 2001.
- [14] A. Lousa, J. Romero, E. Martínez, J. Esteve, F. Montalà, and L. Carreras, "Multilayered chromium/chromium nitride coatings for use in pressure die-casting," *Surface and Coatings Technology*, vol. 146-147, pp. 268–273, 2001.
- [15] A. Lousa, E. Martínez, J. Esteve, and E. Pascual, "Effect of ion bombardment on the properties of B₄C thin films deposited by RF sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 355-356, pp. 210–213, 1999.

- [16] P. H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, and L. Hultman, "Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 10, p. 2049, 2003.
- [17] P. Mayrhofer, D. Music, T. Reeswinkel, H.-G. Fuß, and J. Schneider, "Structure, elastic properties and phase stability of $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{N}$," *Acta Materialia*, vol. 56, no. 11, pp. 2469–2475, 2008.
- [18] I. Milošev, H. Strehblow, and B. Navinšek, "Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation," *Thin Solid Films*, vol. 303, no. 1-2, pp. 246–254, 1997.
- [19] D. McIntyre, J. E. Greene, G. Håkansson, J.-E. Sundgren, and W.-D. Münz, "Oxidation of metastable single-phase polycrystalline $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ films: Kinetics and mechanisms," *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 3, p. 1542, 1990.
- [20] L. Yate, L. Martínez-de Olcoz, J. Esteve, and a. Lousa, "Control of the bias voltage in d.c. PVD processes on insulator substrates," *Vacuum*, vol. 83, no. 10, pp. 1287–1290, 2009.
- [21] P. Klumdoung, P. Asanithi, S. Chaiyakun, and P. Limsuwan, "Variation of Color in Zirconium Nitride Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering," *Advanced Materials Research*, vol. 214, pp. 320–324, 2011.
- [22] "Tesa <http://www.tesa.es>."
- [23] "Metalestalki <http://www.metalestalki.com/>."
- [24] "Cegasa <http://www.cegasa.com>."
- [25] K. Seshan, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications*. Norwich (NY) :: Noyes, 2002.

- [26] A. Lousa, J. Esteve, S. Muhl, and E. Martínez, “BCN thin films near the B_4C composition deposited by radio frequency magnetron sputtering,” *Diamond and Related Materials*, vol. 9, no. 3-6, pp. 502–505, 2000.
- [27] Q. Meng, M. Wen, C. Qu, C. Hu, and W. Zheng, “Preferred orientation, phase transition and hardness for sputtered zirconium nitride films grown at different substrate biases,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 8-9, pp. 2865–2870, 2011.
- [28] D. Marulanda, A. Lousa, L. M. de Olcoz, and J. Olaya, “Microstructure characterization of nano-structured cr/cr_2n multilayer films produced through radio frequency magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 550, no. 0, pp. 272 – 277, 2014.
- [29] J. Romero, E. Martínez, J. Esteve, and A. Lousa, “Nanometric chromium nitride/chromium carbide multilayers by r.f. magnetron sputtering,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 180-181, pp. 335–340, 2004.
- [30] J. Esteve, J. Romero, M. Gómez, and A. Lousa, “Cathodic chromium carbide coatings for molding die applications,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 188-189, pp. 506–510, 2004.
- [31] J. Romero, M. Gómez, J. Esteve, F. Montalà, L. Carreras, M. Grifol, and a. Lousa, “CrAlN coatings deposited by cathodic arc evaporation at different substrate bias,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 1, pp. 113–117, 2006.
- [32] L. Yate, L. Martínez-de Olcoz, J. Esteve, and a. Lousa, “Effect of the bias voltage on the structure of $nc-CrC/a-C:H$ coatings with high carbon content,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 11-12, pp. 2877–2883, 2012.

- [33] A. Anders, *Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation*. New York: Springer, 2008.
- [34] J. Romero, *Cr-based Nanometric Multilayered Coatings for Protective Applications by r . f . Magnetron Sputtering*. PhD thesis, Unviersitat de Barcelona, 2009.
- [35] L. Yate, *Desarrollo de Nanocompuestos de Base Carbono en Capa Fina por Arco Catódico para Aplicaciones Mecánicas y Biomédicas*. PhD thesis, Universitat de Barcelona, 2013.
- [36] L. Yate, L. Martínez-de Olcoz, J. Esteve, and A. Lousa, “Effect of the Magnetic Configuration and Bias Voltage on the Structure of nc Cr/a CrC Nanocomposite Coatings.” Submitted at Surface and Coatings Technology.
- [37] Congreso Nacional de Materiales, *Diseño y Caracterización de un Filtro Lineal para la Reducción de Macropartículas en Capas Finas Depositadas por Arco Catódico*, (Zaragoza), Yate, L. and Martínez-de-Olcoz, L. and Esteve, J. and Lousa, A., 2010.
- [38] “Platit <http://platit.com>.”
- [39] J. F. Moulder, W. F. Strickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*. Minnesota: Physical Electronics, Inc, 1992.
- [40] A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, and H. W. Werner, *Secondary ion mass spectrometry : basic concepts, instrumental aspects, applications and trends*. New York: Wiley, 1987.
- [41] J. R. Seoane and X. Llovet, *Handbook of instrumental techniques for materials, chemical and biosciences research*. Barcelona: Universitat de Barcelona, 2012.

- [42] Y. Leng, *Materials characterization introduction to microscopic and spectroscopic methods*. Singapore :: John Wiley, 2008.
- [43] G. Harris, “X. quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars,” *Philosophical Magazine Series 7*, vol. 43, no. 336, pp. 113–123, 1952.
- [44] P. Scherrer, “Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” *Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 2, pp. 98–100, 1918.
- [45] A. Monshi, “Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD,” *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 02, no. 03, pp. 154–160, 2012.
- [46] R. Egerton, *Physical principles of electron microscopy*. USA: Springer, 2005.
- [47] G. G. Stoney, “The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 82, no. 553, pp. 172–175, 1909.
- [48] V. Hauk, *Structural and residual stress analysis by nondestructive methods*. Amsterdam, Lausanne, New York: Elsevier Science B.V., 1997.
- [49] J. Menčík, D. Munz, E. Quandt, E. R. Weppelmann, and M. V. Swain, “Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation,” *Journal of Materials Research*, vol. 12, no. 09, pp. 2475–2484, 1997.
- [50] W. N. Shape, *Springer handbook of experimental solid mechanics*. Baltimore, USA: Springer Science+Business Media, New York, 2008.
- [51] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, vol. 36 of *Mechanical Engineering Series*. New York: Springer, 2011.

- [52] M. A. Gómez, *Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros*. PhD thesis, Universitat de Barcelona, 2005.
- [53] B. Beake, S. Goodes, S. Jones, R. Parkinson, N. Pickford, and J. Smith, *NanoTest 550*. Micromaterials Lts, Wrexham, LL13 7YP, United Kingdom, 2004.
- [54] HYSITRON, *TI 950 Triboindenter User Manual*. Hysitron, Minneapolis, MN 5544, 2010.
- [55] E. Martínez and J. Esteve, “Nanoindentation hardness measurements using real-shape indenters: application to extremely hard and elastic materials,” *Applied Physics A Materials Science & Processing*, vol. 72, no. 3, pp. 319–324, 2001.
- [56] A. Fischer-Cripps, “Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 14-15, pp. 4153–4165, 2006.
- [57] W. Oliver and G. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 06, pp. 1564–1583, 1992.
- [58] I. N. Sneddon, “The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile,” 1965.
- [59] W. Oliver and G. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,” *Journal of Materials Research*, vol. 19, pp. 3–20, 2004.
- [60] R. King, “Elastic analysis of some punch problems for a layered medium,” *International Journal of Solids and Structures*, vol. 23, no. 12, pp. 1657–1664, 1987.

- [61] A. Bhattacharya and W. Nix, "Finite element simulation of indentation experiments," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 24, no. 9, pp. 881–891, 1988.
- [62] A. Korsunsky, M. McGurk, S. Bull, and T. Page, "On the hardness of coated systems," *Surface and Coatings Technology*, vol. 99, no. 1–2, pp. 171 – 183, 1998.
- [63] HYSITRON, *400 Degree Temperature Control Stage*. Minneapolis, MN 5544, 2009.
- [64] J. F. Archard, "Contact and Rubbing of Flat Surfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 24, no. 8, p. 981, 1953.
- [65] E. J. Gilabert, *Medida del color*. Valencia: Master de Artes Gráficas. Universidad Politécnica de Valencia. Servicio de Publicaciones, 1992.
- [66] R. J. D. Tilley, *Colour and the Optical Properties of Materials*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, second ed., 2011.
- [67] "Java optics www.ub.edu/javaoptics/applets/ColorEs.htm."
- [68] "Cie 1931 http://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space."
- [69] R. Brown, M. Alias, and R. Fontana, "Effect of composition and thickness on corrosion behavior of TiN and ZrN thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 62, no. 1-3, pp. 467–473, 1993.
- [70] F. Vaz, P. Machado, L. Rebouta, J. Mendes, S. Lanceros-Méndez, L. Cunha, S. Nascimento, P. Goudeau, J. Rivière, E. Alves, and A. Sidor, "Physical and morphological characterization of reactively magnetron sputtered TiN films," *Thin Solid Films*, vol. 420-421, pp. 421–428, 2002.

- [71] E. Niu, L. Li, G. Lv, H. Chen, W. Feng, S. Fan, S. Yang, and X. Yang, "Influence of substrate bias on the structure and properties of ZrN films deposited by cathodic vacuum arc," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 460-461, pp. 135–139, 2007.
- [72] M. Nose, M. Zhou, E. Honbo, M. Yokota, and S. Saji, "Colorimetric properties of ZrN and TiN coatings prepared by DC reactive sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, pp. 211–217, 2001.
- [73] F. Hollstein, D. Kitta, P. Louda, F. Pacal, and J. Meinhardt, "Investigation of low-reflective ZrCN–PVD-arc coatings for application on medical tools for minimally invasive surgery," *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, pp. 1063–1068, 2001.
- [74] a. B. Mei, B. M. Howe, C. Zhang, M. Sardela, J. N. Eckstein, L. Hultman, A. Rockett, I. Petrov, and J. E. Greene, "Physical properties of epitaxial ZrN/MgO(001) layers grown by reactive magnetron sputtering," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 31, no. 6, p. 061516, 2013.
- [75] X.-M. He, L. Shu, H.-B. Li, H.-D. Li, and S.-T. Lee, "Structural characteristics and hardness of zirconium carbide films prepared by tri-ion beam-assisted deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 16, no. 4, p. 2337, 1998.
- [76] J. P. Zhao, X. Wang, T. S. Shi, and X. H. Liu, "Evolution of the texture of TiN films prepared by filtered arc deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 12, p. 9399, 1996.
- [77] K. V. Acker and L. D. Buyser, "Characterization of thin nickel electrocoatings by the low-incident-beam-angle diffraction method," *Journal of applied . . .*, pp. 56–66, 1994.

- [78] W. C. Marra, "X-ray total-external-reflection–Bragg diffraction: A structural study of the GaAs–Al interface," *Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 11, p. 6927, 1979.
- [79] A. Perry, "A contribution to the study of poisson's ratios and elastic-constants of TiN, ZrN and HfN," *Thin Solid Films*, vol. 194, pp. 463–471, 1990.
- [80] C. Davis, "A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment," *Thin Solid Films*, vol. 226, no. 1, pp. 30–34, 1993.
- [81] H. Ljungcrantz, L. Hultman, J.-E. Sundgren, and L. Karlsson, "Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 2, p. 832, 1995.
- [82] M. Larijani, M. Zanjanbar, and A. Majdabadi, "The effect of carbon fraction in Zr(C, N) films on the nano-structural properties and hardness," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 492, no. 1-2, pp. 735–738, 2010.
- [83] E. Silva, M. Rebelo de Figueiredo, R. Franz, R. Escobar Galindo, C. Palacio, A. Espinosa, S. Calderon V., C. Mitterer, and S. Carvalho, "Structure–property relations in ZrCN coatings for tribological applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 7, pp. 2134–2141, 2010.
- [84] S. Niyomsoan, W. Grant, D. Olson, and B. Mishra, "Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films," *Thin Solid Films*, vol. 415, no. 1-2, pp. 187–194, 2002.
- [85] A. Hörling, L. Hultman, M. Odén, J. Sjöln, and L. Karlsson, "Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{N}$ thin films," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 20, no. 5, p. 1815, 2002.

- [86] M. Brizuela, A. Garcia-Luis, I. Braceras, J. Oñate, J. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, and A. Fernández, “Magnetron sputtering of Cr(Al)N coatings: Mechanical and tribological study,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 1-4, pp. 192–197, 2005.
- [87] K. Kutschej, P. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessedri, and C. Mitterer, “Structure, mechanical and tribological properties of sputtered $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{N}$ coatings with $0.5 \leq x \leq 0.75$,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 7, pp. 2358–2365, 2005.
- [88] A. Reiter, V. Derflinger, B. Hanselmann, T. Bachmann, and B. Sartory, “Investigation of the properties of $\text{Al}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{N}$ coatings prepared by cathodic arc evaporation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 7, pp. 2114–2122, 2005.
- [89] D. Rafaja, M. Dopita, M. Ruzicka, V. Klemm, D. Heger, G. Schreiber, and M. Sima, “Microstructure development in Cr–Al–Si–N nanocomposites deposited by cathodic arc evaporation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 6, pp. 2835–2843, 2006.
- [90] S. Vepřek and S. Reiprich, “A concept for the design of novel superhard coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 268, no. 1-2, pp. 64–71, 1995.
- [91] S. Vepřek, H.-D. Männling, M. Jilek, and P. Holubar, “Avoiding the high-temperature decomposition and softening of $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{N}$ coatings by the formation of stable superhard nc- $(\text{Al}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{N}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nanocomposite,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 366, no. 1, pp. 202–205, 2004.
- [92] J. Soldán, J. Neidhardt, B. Sartory, R. Kaindl, R. Čerstvý, P. Mayrhofer, R. Tessedri, P. Polcik, M. Lechthaler, and C. Mitterer, “Structure–property relations of arc-evaporated Al–Cr–Si–N coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 15, pp. 3555–3562, 2008.

- [93] G. Gassner, J. Patscheider, P. H. Mayrhofer, E. Hegedus, L. Tóth, I. Kovacs, B. Pécz, V. Srot, C. Scheu, and C. Mitterer, "Structure of sputtered nanocomposite $\text{CrC}_x/\text{a-C:H}$ thin films," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 24, no. 4, p. 1837, 2006.
- [94] G. Gassner, P. Mayrhofer, J. Patscheider, and C. Mitterer, "Thermal stability of nanocomposite $\text{CrC}/\text{a-C:H}$ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 13, pp. 5411–5417, 2007.
- [95] C.-C. Lin, K.-L. Chang, and H. C. Shih, "Corrosive behavior of chromium carbide-based films formed on steel using a filtered cathodic vacuum arc system," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 11, pp. 5011–5016, 2007.
- [96] C.-C. Lin, J.-W. Lee, K.-L. Chang, W.-J. Hsieh, C.-Y. Wang, Y.-S. Chang, and H. C. Shih, "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*, vol. 200, no. 8, pp. 2679–2685, 2006.
- [97] Y. Kok, P. Hovsepian, Q. Luo, D. Lewis, J. Wen, and I. Petrov, "Influence of the bias voltage on the structure and the tribological performance of nanoscale multilayer C/Cr PVD coatings," *Thin Solid Films*, vol. 475, no. 1-2, pp. 219–226, 2005.
- [98] M. Malhotra, T. Som, V. Kulkarni, and S. Kumar, "A study of hydrogen in diamond like carbon films," *Vacuum*, vol. 47, pp. 1265–1267, Nov. 1996.
- [99] R. K. Fu, Y. Mei, M. Fu, X. Liu, and P. K. Chu, "Thermal stability of metal-doped diamond-like carbon fabricated by dual plasma deposition," *Diamond and Related Materials*, vol. 14, no. 9, pp. 1489–1493, 2005.

- [100] A. Peurrung, “Recent developments in neutron detection,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 443, no. 2-3, pp. 400–415, 2000.
- [101] C. Guardiola, *Novel silicon sensors for neutron detection*. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 2012.
- [102] R. Kouzes, “The ^3He supply problem,” *Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA.*, 2009.
- [103] J. R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. de Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, and P. D. P. Taylor, “Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 75, no. 6, pp. 683–799, 2003.
- [104] C. Guardiola, K. Amgarou, F. García, C. Fleta, D. Quirion, and M. Lozano, “Geant4 and MCNPX simulations of thermal neutron detection with planar silicon detectors,” *Journal of Instrumentation*, vol. 6, no. 09, pp. T09001–T09001, 2011.
- [105] “Material safety data sheet <http://www.plasmaterials.com/msds/B.pdf>.”
- [106] H. Holleck, “Material selection for hard coatings,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, no. 6, p. 2661, 1986.
- [107] “Material safety data sheet <http://www.plasmaterials.com/msds/B4C.pdf>.”
- [108] C. Guardiola, F. Gómez, C. Fleta, J. Rodríguez, D. Quirion, G. Pellegrini, a. Lousa, L. Martínez-de Olcoz, M. Pombar, and M. Lozano, “Neutron measurements with ultra-thin 3D silicon sensors in a radiotherapy treatment room using a Siemens PRIMUS linac,” *Physics in medicine and biology*, vol. 58, no. 10, pp. 3227–42, 2013.

- [109] C. Höglund, J. Birch, K. Andersen, T. Bigault, J.-C. Buffet, J. Correa, P. van Esch, B. Guerard, R. Hall-Wilton, J. Jensen, A. Khaplanov, F. Piscitelli, C. Vettier, W. Vollenberg, and L. Hultman, “B₄C thin films for neutron detection,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 10, p. 104908, 2012.
- [110] C. Guardiola, C. Fleta, G. Pellegrini, F. García, D. Quirion, J. Rodríguez, and M. Lozano, “Ultra-thin 3D silicon sensors for neutron detection,” *Journal of Instrumentation*, vol. 7, no. 03, pp. P03006–P03006, 2012.
- [111] F. García, G. Pelligrini, J. Balbuena, M. Lozano, R. Orava, and M. Ullan, “A novel ultra-thin 3D detector—For plasma diagnostics at JET and ITER tokamaks,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 607, no. 1, pp. 57–60, 2009.
- [112] S. Gimeno, J. Andújar, and A. Lousa, “Cubic boron nitride thin films by tuned r.f. magnetron sputtering,” *Diamond and Related Materials*, vol. 6, no. 5-7, pp. 604–607, 1997.
- [113] E. Pascual, E. Martínez, J. Esteve, and A. Lousa, “Boron carbide thin films deposited by tuned-substrate RF magnetron sputtering,” *Diamond and Related Materials*, vol. 8, no. 2-5, pp. 402–405, 1999.
- [114] E. Martínez, A. Lousa, and J. Esteve, “Micromechanical and micro-tribological properties of BCN thin films near the B₄C composition deposited by rf magnetron sputtering,” *Diamond and related materials*, vol. 10, no. 9-10, pp. 1892–1896, 2001.
- [115] C. Fleta, C. Guardiola, S. Esteban, C. Jumilla, G. Pellegrini, D. Quirion, J. Rodríguez, a. Lousa, L. Martínez-de Olcoz, and M. Lozano, “Fabrication and nuclear reactor tests of ultra-thin 3D silicon neutron detectors with a boron carbide converter,” *Journal of Instrumentation*, vol. 9, no. 04, pp. P04010–P04010, 2014.

- [116] V. Linss, S. Rodil, P. Reinke, M. Garnier, P. Oelhafen, U. Kreissig, and F. Richter, "Bonding characteristics of DC magnetron sputtered B–C–N thin films investigated by Fourier-transformed infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy," *Thin Solid Films*, vol. 467, no. 1-2, pp. 76–87, 2004.
- [117] R. Lazzari, N. Vast, J. Besson, S. Baroni, and A. Dal Corso, "Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B₄C Boron Carbide," *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 16, pp. 3230–3233, 1999.
- [118] R. Geick, C. Perry, and G. Rupprecht, "Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride," *Physical Review*, vol. 146, no. 2, pp. 543–547, 1966.
- [119] S.-H. Lin, B. J. Feldman, and D. Li, "Microhardness study of amorphous hydrogenated boron carbide deposited on a cathode substrate by plasma deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 16, p. 2373, 1996.
- [120] R. Gago, I. Jiménez, F. Agulló-Rueda, J. M. Albella, Z. Czigány, and L. Hultman, "Transition from amorphous boron carbide to hexagonal boron carbon nitride thin films induced by nitrogen ion assistance," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 9, p. 5177, 2002.
- [121] K. Shirai, S. Emura, S. Gonda, and Y. Kumashiro, "Infrared study of amorphous B_{1-x}C_x films," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 5, p. 3392, 1995.
- [122] J. Knoll and J. Geiger, "Optical constants of arc-evaporated amorphous carbon in the far-infrared spectral region," *Physical Review B*, vol. 29, no. 10, pp. 5651–5655, 1984.
- [123] Y. Wada, Y. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, "The control of B-N and B-C bonds in BCN films synthesized using pulsed laser deposition," *Diamond and Related Materials*, vol. 9, no. 3-6, pp. 620–624, 2000.

- [124] J. Andújar, E. Pascual, R. Aguiar, E. Bertran, A. Bosch, J. Fernández, S. Gimeno, A. Lousa, and M. Varela, “Optical and structural characterization of boron nitride thin films,” *Diamond and Related Materials*, vol. 4, no. 5-6, pp. 657–660, 1995.
- [125] M. A. Mannan, H. Noguchi, T. Kida, M. Nagano, N. Hirao, and Y. Baba, “Chemical bonding states and local structures of the oriented hexagonal BCN films synthesized by microwave plasma CVD,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 11, no. 3, pp. 100–105, 2008.
- [126] F. Zhou, Q. Wang, B. Yue, X. Wu, L. Zhuge, and X. Cheng, “Mechanical properties and bonding structure of boron carbon nitride films synthesized by dual ion beam sputtering,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 138, no. 1, pp. 215–224, 2013.
- [127] M. Mannan and M. Nagano, “Characterization of Boron Carbonitride (BCN) Thin Films Deposited by Radiofrequency and Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.,” *American Journal of Applied Sciences*, vol. 5, no. 6, pp. 736–741, 2007.
- [128] Q. Yang, C. Wang, S. Zhang, D. Zhang, Q. Shen, and L. Zhang, “Effect of nitrogen pressure on structure and optical properties of pulsed laser deposited BCN thin films,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 11, pp. 1863–1867, 2010.
- [129] P.-C. Tsai, “The deposition and characterization of BCN films by cathodic arc plasma evaporation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 9-11, pp. 5108–5113, 2007.
- [130] G. Beamson and D. Briggs, “High Resolution XPS of Organic Polymers,” in *The Scienta ESCA300 Database*, ch. Appendices 3.1, 3.2, Wiley Interscience, 1992.

-
- [131] O. Knotek, E. Lugscheider, and C. Siry, “Tribological properties of B-C thin films deposited by magnetron-sputter-ion plating method,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 91, no. 3, pp. 167–173, 1997.
- [132] D. H. Kim, E. Byon, S. Lee, J.-K. Kim, and H. Ruh, “Characterization of ternary boron carbon nitride films synthesized by RF magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 447-448, pp. 192–196, 2004.
- [133] Y. Liu, A. Erdemir, and E. Meletis, “An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 86-87, pp. 564–568, 1996.

Curriculum Vitae

Datos personales

Nombre: **Leyre Martínez de Olcoz Sainz**
Fecha de nacimiento: 20 de febrero de 1983 (Logroño, La Rioja)
Nacionalidad: Española
e-mail: leyremdeolcoz@gmail.com

Titulación académica

Actualidad **Estudiante de doctorado** (Grupo de Capas Finas e Ingeniería de Superficies, Universitat de Barcelona): *Caracterización Física y Funcional de Recubrimientos en Capa Fina Depositados por PVD para Aplicaciones Avanzadas*. Dirigida por Joan Esteve i Pujol y Arturo Lousa Rodriguez.

Beca: FI2009, Generalitat de Catalunya

Estancia de 6 meses (Feb 2012-Jun 2012) en el grupo de “*Thin Films Physics*” de la universidad de Linköping (Suecia) bajo la tutoría del Proff. Lars Hultman caracterizando mecánicamente recubrimientos de nueva generación.

Sep-2009 **Máster Oficial Europeo de Ingeniería Física** (Universitat de Barcelona): Proyecto de máster: *Obtención y Caracterización de Recubrimientos de CrN_x ($0 < x < 1$) para Aplicaciones Mecánicas y Decorativas*

Galardonada con el **premio extraordinario del Máster**, Universitat de Barcelona.

Feb-2008 **Licenciada en Física** (Universitat de Barcelona).

Experiencia profesional

- 2009-2011 **Profesor Asistente (UB):** *Física II*, prácticas de laboratorio, en el Grado en Química (12h), *Laboratori Bàsic per a Enginyeria*, prácticas de laboratorio, para Grado de Ingeniería química (12.5 h), *Electromagnetisme*, prácticas de laboratorio, en el Grado de Física (24h).
- 2008-2011 Coordinadora de la Actividad A.II “*Recubrimientos decorativos por PVD de metales y aleaciones*” del proyecto “*Avances en recubrimientos tecnológicos para aplicaciones Decorativas (ARTDECO)*” CDTI, CENIT-2007-2011
- 2009-2010 Monitora de actividades de divulgación científica de la facultad de Física de la Universidad de Barcelona. *Campus de estiu Physis 2010* y *Jornadas de Experiments de Física*

Habilidades profesionales

- Tecnología de Vacío: Experiencia en sistemas de alto vacío para el depósito de capas delgadas, principalmente en *magnetron sputtering*.
- Caracterización química: FTIR, XPS, SIMS y GD-OES
- Caracterización estructural y microscopía: XRD, GIXRD, TEM, SEM, EDX y FIB.
- Caracterización de superficies: Perfilometría, microscopia confocal y AFM
- Caracterización mecánica y tribológica: Nanoindentación y ball on disc
- Caracterización óptica y del color.

Idiomas

- Castellano: Nativo.
- Catalán: Con fluidez hablada y escrita. Actualmente preparando examen de nivel C.
- Inglés: First Certificate in English por Cambridge University. (Barcelona 2011). Actualmente preparando el Certificate of Advanced English (CAE).

Becas disfrutadas

- Beca Formació d'Investigadors (FI2009), Generalitat de Catalunya (Feb 2010-Ene 2013)
- Beca de colaboración en proyectos de investigación para estudiantes de tercer ciclo en el departamento de la Universidad de Barcelona, Universitat de Barcelona (Sep 2008- Feb 2010)
- Beca de colaboración en el departamento de Geodinámica y Geofísica de la Universidad de Barcelona en el proyecto: "Interpretación de campos potenciales mediante métodos numéricos" Generalitat de Catalunya. (2007-2008)
- Beca XVIII International Summer-school Nicolás Cabrera: Surface Functionalisation of Materials for High Added Value Applications (FUNCOAT), Instituto Nicolas Cabrera (INC) y fundación BBVA (Sep 2011)

Otras ayudas para la investigación

- Ajut per la recerca 2010: Borsa de Viatge para asistir al "International Conference on Hard coatings and Thin Films", San Diego, Estados Unidos. Organismo que concedió la beca: Universitat de Barcelona.

Cursos relacionados con la titulación académica

- Abril 2014: “RamanDay: Workshop on Advanced Applied Raman Spectroscopy”, Barcelona, Organizado por los CCiT de la Universitat de Barcelona.
- Noviembre 2011: Jornada sobre la manipulació de gasos compimits i gasos criogènics, Barcelona, España. Organizado por la Universitat de Barcelona Facultad de Química – Facultad de Física
- Septiembre de 2011: VIII International Summer-school Nicolás Cabrera: SURFACE FUNCTIONALISATION OF MATERIALS FOR HIGH ADDED VALUE APPLICATIONS (FUNCOAT), Madrid, España, Organizado por: Instituto Nicolas Cabrera (INC) y Universidad Autónoma de Madrid (UAM)
- Abril 2011: Curso de Caracterización de Superficies y Recubrimientos, Barcelona, España. Impartido por el Institut Químic de Sarrià (IQS)
- Junio 2009: Curso de Técnicas Avanzadas de Metalización de Plásticos. Bilbao, España. Organizado por Centro tecnológico Tekniker.
- Mayo 2009: Curso avanzado de Microscopia de Fuerza Atómica de PARK SYSTEMS. Asturias, España. Organizado por Biomete Tecnología y Sistemas, S.A

Participación en proyectos de investigación

- *Estrategias de funcionalización mediante tratamientos superficiales de aleaciones CoCrMo para la mejora del rendimiento de prótesis articulares metal-sobre-metal.*

Administración financiadora: MCNN - Ministerio de Ciencia e Innovación. Número de proyecto: MAT2011-29698-C03-03.

Duración, desde: 2011 hasta: 2014.

Importe: 37.190 €.

Responsable del proyecto: A. Lousa.

- *Surface functionalisation of material for high added value applications (FUNCOAT).*

Administración financiadora: MCNN - Ministerio de Ciencia e Innovación. Número de proyecto: PCOI CSD2008-00023-Programa Consolider-Ingenio 2010.

Duración, desde: 2008 hasta: 2013.

Importe: 4.500.000 €.

Responsable del proyecto: J. Esteve.

- *Avances en recubrimientos tecnológicos para aplicaciones Decorativas (ARTDECO).*

Administración financiadora: CDTI- Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial- Número de proyecto CENIT-2007-2014.

Duración, desde: 2007 hasta: 2011.

Importe: 10.343.795 €.

Responsable: A. Lousa

Publicaciones y congresos

Publicaciones indexadas

- 1 C. Fleta, C. Guardiola, S. Esteban, C. Jumilla, G. Pellegrini, D. Quirion, J. Rodriguez, A. Lousa, L. Martínez-de-Olcoz, M. Lozano “Fabrication and nuclear test of ultra-thin 3D silicon neutron detectors with a boron carbide converter”. *Journal of Instrumentation*, 9 (2014)
<http://dx.doi.org/10.1088/1748-0221/9/04/P04010>
- 1b C. Fleta, C. Guardiola, S. Esteban, C. Jumilla, G. Pellegrini, D. Quirion, J. Rodriguez, A. Lousa, L. Martínez-de-Olcoz, M. Lozano “Erratum: Fabrication and nuclear test of ultra-thin 3D silicon neutron detectors with a boron carbide converter”. *Journal of Instrumentation*, 9 (2014)
<http://dx.doi.org/10.1088/1748-0221/9/05/E05001>
- 2 D.M. Marulanda, A. Lousa, L. Martínez-de-Olcoz, J.J. Olaya, “Microstructure characterization of nano-structured Cr/Cr₂N multilayer films produced through radio frequency magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, 550, (2014), 272-277
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.016>
- 3 H. Kindlund, D.G. Sangiovanni, L. Martínez-de-Olcoz, J. Lu, J. Jensen, J. Birch, I. Petrov, J.E. Greene, V. Chirita, and L. Hultman “Toughness Enhancement in Hard Ceramic Thin Films by Alloy Design: Experiment and Theory”- *Applied Physic Letters Materials* 1, 042104 (2013)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4822440>
- 4 C. Guardiola, F. Gómez, C. Fleta, J Rodríguez, D. Quiron, G. Pellegrini, A. Lousa, L. Martínez-de-Olcoz, M. Pombar, M. Lozano, “Neutron measurements with ultra-thin 3D silicon sensors in a radiotherapy treatment room using a Siemens PRIMUS linac” *Physics in Medicine*

and Biology, 58, (2013) 3227-3242

<http://dx.doi.org/10.1088/0031-9155/58/10/3227>

- 5 L. Yate, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, A. Lousa, "Effect of the bias voltage on the structure of nc-CrC/a-C:H coatings with high carbon content", Surface and Coatings Technology, 206, (2012), 2877-2883
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.015>
- 6 L. Yate, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, A. Lousa, "Control of the substrate bias in dc PVD processes using insulator substrates" Vacuum 83 (2009) 1287-1290
<http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.03.025>

Manuscritos

- 1 H. Kindlund, G. Greczynski, E. Broitman, L. Martínez-de-Olcoz, J. Lu, J. Jesen, I. Petrov, J. E. Greene, J. Brich, L. Hultman
"V_{0,5}Mo_{0,5}N_x(111)/MgO(001) layers grown at 100-900 °C: composition, nanostructure, and mechanical properties"
- 2 H. Kindlund, J. Lu, E. Broitman, L. Martínez-de-Olcoz, J. Jesen, I. Petrov, J. E. Greene, J. Brich, L. Hultman "Microstructure and mechanical properties of V_{0,5}Mo_{0,5}N_x(111)/Al₂O₃(0001) thin films"
- 3 L. Yate, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, and A. Lousa, "Effect of the Magnetic Configuration and Bias Voltage on the Structure of nc-Cr/a-CrC Nanocomposite Coatings."
- 4 D. Cano, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, A. Lousa "Low wear coating that improves metal-on-metal human prostheses performance"

Congresos

- 1 Junio 2014: “XIII Congreso Nacional de Materiales” Barcelona, España “Caracterización estructural y mecánica de recubrimientos de ZrCN depositados por arco catódico con diferentes voltajes de polarización” L. Martínez-de-Olcoz, L. Yate, J. Esteve, J. Celaya, A. Lousa (Presentación de comunicación oral).
- 2 Junio 2014: “XIII Congreso Nacional de Materiales” Barcelona, España “Study of the effects of deposition temperature on ZnO:Al thin films properties for TCO” J. Peralta, D. Cano, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, A. Lousa (Presentación de comunicación oral).
- 3 Abril 2013: “19th International Conference on WEAR OF MATERIALS” Portland, Oregon, USA “Development of a diamond-like coating on steel that greatly improves the wear resistance of the DLC-DLC tribological pair” J. Esteve, L. Martínez-de-Olcoz, D. Cano, A. Lousa (Póster).
- 4 Abril 2013: “XIII Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie 2013” Barcelona, “Evolución de la estructura y stress en recubrimientos duros de AlCrSiN sometidos a tratamientos térmicos” L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, I. Azcona, A. Lousa (Presentación de comunicación Oral y libro de proceedings).
- 5 Abril 2013: “XIII Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie 2013” Barcelona, “Recubrimientos PVD de Carburo de Boro enriquecido en ^{10}B para aplicaciones en la detección de neutrones” L. Martínez-de-Olcoz, C. Guardiola, J. Esteve, C. Fleta, A. Lousa (Presentación de comunicación Oral y libro de proceedings).
- 6 Noviembre 2010: “First International Brazilian Conference on Tribology, of the ABMRio de Janeiro, Brasil, ”Tribological mechanisms in dry sliding contact on ceramic coatings” J. Esteve, D. Cano, L. Yate, L. Martínez-de-Olcoz, A. Lousa (Póster).

- 7 Octubre 2010: "XII Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie" Pamplona, Navarra "Evaluación de la dureza superficial mediante nanoindentación en los recubrimientos PVD, ventajas e inconvenientes" L. Martínez-de-Olcoz, L. Yate, J. Esteve, A. Lousa (Presentación de comunicación Oral y libro de proceedings).
- 8 Octubre 2010: "XII Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie" Pamplona, Navarra "Medidas de las tensiones mecánicas residuales en recubrimientos duros PVD mediante técnicas de difracción de rayos X y medida de la curvatura." A. Lousa, L. Martínez-de-Olcoz, L. Yate, J. Esteve. (Presentación de comunicación Oral y libro de proceedings).
- 9 Octubre 2010: "XII Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie" Pamplona, Navarra "Caracterización del color en recubrimientos PVD decorativos." J. Esteve, A. Lousa, L. Martínez-de-Olcoz, L. Yate. (Póster y libro de proceedings).
- 10 Septiembre 2010: "6th European Topical Conference on Hard coatings", Salamanca "Growth and characterization of CrN_x (0x1) coatings by r.f. magnetron sputtering for mechanical and decorative applications" L. Martínez-de-Olcoz, L. Yate, J. Esteve, A.Lousa (Póster).
- 11 Septiembre 2010: "6th European Topical Conference on Hard coatings", Salamanca "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 (Póster).
- 12 Junio 2010: "XI Congreso Nacional de materiales", Zaragoza" Evolución de la estructura y stress en recubrimientos duros de TiAlN sometidos a tratamientos térmicos" L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, L. Yate, I. Azcona, A. Lousa. (Presentación de comunicación).

-
- 13 Junio 2010: “XI Congreso Nacional de materiales”, Zaragoza “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, A. Lousa (Póster).
 - 14 Abril 2010: “International Conference on Hard coatings and Thin Films”, San Diego, Estados Unidos. “Shielded cathodic arc deposition of nanocomposite a-C:Cr coatings” L. Yate, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, A. Lousa (Póster).
 - 15 Septiembre 2009: “Trends in NanoTechnology” Barcelona, España. “Nanocomposite a-C:Cr coatings deposited by shielded cathodic vacuum arc” L.Yate, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, A. Lousa (Póster).
 - 16 Junio 2008: “7th Iberian Vacuum Meeting & 5th European Topical Conference on Hard Coatings”. Caparica, Portugal. “Control of the substrate bias in dc PVD processes using insulator substrates”. L.Yate, L. Martínez-de-Olcoz, J. Esteve, A. Lousa (Póster).
 - 17 Junio 2008: “7th Iberian Vacuum Meeting & 5th European Topical Conference on Hard Coatings”. Caparica, Portugal “Amorphous carbon /Cr₃C₂ nanocomposite thin films” J. Romero, L. Yate, L. Martínez-de-Olcoz; J. Esteve, C. Gomez-Aleixandre, A. Lousa. (Presentación de comunicación).

Conferencias

- Octubre 2008: “8th annual Micro Materials European User Meeting”, Madrid, España. Organizado por: Micro Materials Limited. Presentación oral del trabajo “Effects of a sharp and blunt diamond indenter” (Presentación de comunicación).

Asambleas

- Presentación oral y en poster de los avances semestrales obtenidos en la Actividad A.II desde “Recubrimientos decorativos por PVD de metales y aleaciones” en las asambleas generales que tuvieron lugar en Navarra (Nov 2010), Sevilla (May 2010), Navarra (Nov 2009), Bilbao (Jun 2009) y Zaragoza (Nov 2008) del proyecto CENIT ART-DECO.