

Propiedades mecánicas de recubrimientos de Ti-Si-N sintetizado por pulverización catódica reactiva

Mechanical properties of Ti-Si-N thin films produced by reactive magnetron sputtering

Recibido: 23 - 02 - 2015 Aceptado: 25-05-2015

Jose Luis Guerra Betancourt¹
Juan Manuel González Carmona²
Alexander Ruden Muñoz³
Carolina Ortega⁴
Federico Sequeda⁵

¹ Colombiano. Ingeniero de Materiales. Grupo de investigación: Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI), Universidad del Valle, Cali, Colombia.
e-mail: guerrabetan@hotmail.com.

² Colombiano. Ph.D. Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI), Universidad del Valle, Cali, Colombia.
e-mail: juanmgonzalez@gmail.com.

³ Colombiano. Ph.D. Docente, Grupo de Investigación: Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI), Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia.
e-mail: arudenm@gmail.com.

⁴ Colombiana. MSc en Ingeniería Química Grupo de Investigación: Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI), Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
e-mail: carolinaortega35@gmail.com.

⁵ Colombiano. Ph.D. Docente, Grupo de investigación: Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones industriales (RDAI), Universidad del Valle, Cali, Colombia.
e-mail: fsequeda@univalle.edu.co.

Resumen

Se depositaron recubrimientos de Ti-Si-N mediante DC Magnetron Sputtering reactivo, sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304, variando el flujo de N₂, con el fin de estudiar su efecto en las propiedades estructurales, mecánicas y tribológicas. Los recubrimientos se depositaron utilizando un blanco de Ti-Si (90-10 % at.) con 99,999% de pureza. La caracterización estructural se realizó por medio de Difracción de Rayos X (XRD), con lo cual se encontraron los picos correspondientes a cristalitas de TiN. Al no encontrar evidencias de la formación de las fases Ti-Si-N, Ti-Si, Ti o Si libre, se determinó que el compuesto está formado por granos cristalinos de TiN en una matriz amorfa de SiN. Dicho resultado está apoyado en análisis realizados por FTIR y EDS. Las propiedades mecánicas fueron estudiadas por medio de nanoindentación, obteniendo valores de dureza alrededor de 23 GPa cuando se utilizan bajos flujos de N₂.

Palabras clave: FTIR; flujo de nitrógeno; propiedades mecánicas; recubrimientos protectores de Ti-Si-N; XRD.

Abstract

Ti-Si-N coatings were deposited by DC reactive magnetron sputtering on stainless steel AISI 304 substrates varying the N₂ flow, in order to study the effect on the structural, mechanical and tribological properties. The coatings were deposited using a 99.999 % purity Ti-Si (90-10 at.%) target. Structural characterization was performed by X-ray diffraction (XRD), observing peaks corresponding to crystalline TiN. As there is no evidence of the formation of the Ti-Si-N, Ti-Si, Ti or Si free phases, it was determined that the compound consists of TiN crystal grains in an amorphous matrix of SiN. This result is supported by FTIR and EDS analysis. The mechanical properties were studied by nanoindentation, obtaining hardness values of approximately 23 GPa when low N₂ flows were used.

Keywords: FTIR; nitrogen flow; mechanical properties; Ti-Si-N protective thin films; XRD.

Introducción

Los recubrimientos en forma de película delgada son muy utilizados en el desarrollo industrial para mejorar las propiedades superficiales en herramientas y piezas de maquinaria, que aumentan su vida útil en servicio. Mediante este tipo de tratamiento es posible disminuir el costo de mantenimiento y reemplazo prematuro por nuevas piezas (Kauffmann *et al.*, 2005). Por medio de la deposición de recubrimientos por Magnetron Sputtering D.C y R.F, es posible mejorar el desempeño de materiales en aplicaciones de manufactura, obteniendo elevadas durezas, coeficientes de fricción estables y resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas (Tung *et al.*, 2004). En caso de recubrimientos duros, como es el caso del nitruro de titanio silicio (Ti-Si-N), durezas iguales o mayores a 30GPa, lo hacen muy útil en aplicaciones como dados y herramientas cortantes (Jiang *et al.*, 2004). Este sistema ternario posee propiedades influenciadas por la incorporación de silicio en la estructura de nitruro de titanio (TiN), añadiéndolo en un primer momento para formar óxidos estables y prevenir que el TiN convencional se vea afectado por una oxidación intolerante, estabilizándolo térmicamente (Tung, *et al.*, 2004). Entre las configuraciones microestructurales del sistema Ti-Si-N se encuentra la formación de nanocristales de TiN embebidos en una matriz amorfa de Si_3N_4 (Xu *et al.*, 2007). Otro tipo de microestructuras se pueden presentar debido a la formación de una solución sólida intersticial o por sustitución de átomos de titanio o nitrógeno en el cristalito de TiN. Sin embargo la solución intersticial posee una energía cohesiva mucho menor que la estructura de TiN lo que significa que no existe una solución de este tipo en condiciones de equilibrio (Liu *et al.*, 2011). El nitruro de titanio silicio es un material de carácter cerámico el cual posee excelentes propiedades como elevada dureza, alta resistencia al desgaste y corrosión a elevadas temperaturas, además de un alto punto de fusión. Este material ha sido depositado por varias técnicas entre las cuales se encuentran Magnetron Sputtering D.C y RF (Tung *et al.*, 2004; Vaz *et al.*, 2001), plasma acoplado inductivamente (ICP) con ayuda del Sistema de Pulverización Catódica Reactiva (ICP assisted hybrid PVD/CVD), la cual combina la técnica de Magnetron Sputtering con procesos químicos en fase gaseosa inducidos por plasma (Zhang, 2003), con los que se obtuvieron muy buenos resultados como alta dureza y coeficiente de fricción estable, entre otras propiedades (Tung *et al.*, 2004). Debido a estas diferencias en composición y estructura, el comportamiento tribológico y la resistencia a la corrosión

dependerán de dichas relaciones; por otro lado, las altas prestaciones mecánicas, la fragilidad y la adhesión, ubican al Ti-Si-N como un material abrasivo, con influencia de las partículas que se puedan formar en la intercara cuando ocurre contacto tribológico, las cuales sufren procesos de endurecimiento por deformación plástica (Holmberg, y Matthews, 2009). Debido a estas dificultades, es importante estudiar estas propiedades en términos de estandarización de los procesos de obtención y su posible aplicación. En el presente trabajo se mostrará el estudio estructural y mecánico de recubrimientos de Ti-Si-N depositados sobre acero AISI 304 y sintetizados por la técnica de Magnetron Sputtering Reactivo.

Metodología

Los recubrimientos de Ti-Si-N se depositaron a través de la técnica de PVD Magnetron Sputtering reactivo ambiente de nitrógeno y argón, variando el flujo de N_2 , utilizando un sistema reactor AJA Internacional ATC 1500, sobre sustratos de acero AISI 304 y vidrio, a partir de un blanco precursor de Ti-10Si. Los sustratos se sometieron a limpieza ultrasónica en ambiente de acetona durante 15 minutos, además de limpieza superficial con un proceso de *pre-sputtering* en una atmósfera controlada de argón. En la Tabla 1 se muestran las condiciones de síntesis de los recubrimientos.

Se realizó la caracterización química de los recubrimientos por medio de Espectroscopia Infrarroja (FTIR), en un equipo Jasco Spectra Manager FT/IR-4100, con Interferómetro tipo Michelson de 45° , espejos tipo cubo, con mecanismo de autoalineación; impulsión del espejo móvil mecánico con propulsión electromagnética y sistema de control digital; diámetro de apertura: de 0,5 mm a 7,1 mm en 8 pasos; divisor de haz: sustrato de KBr revestido de germanio. Los espectros FTIR fueron registrados a temperatura de 25°C en el modo de absorbancia, en el rango de frecuencia de 400 a 4000 cm^{-1} . La estructura cristalina se estudió por medio de difracción de rayos X (XRD), en un equipo Bruker D8 ADVANCE con fuente de cobre, Cu ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$), bajo el método de difracción de haz rasante, ángulo de incidencia de 1° , ángulo de barrido 2θ entre $20^\circ - 80^\circ$ y de $0,02^\circ$ por paso. Para el estudio de las propiedades mecánicas, se utilizó un Nanoindentador NANOVEA modulo IBIS - Technology, utilizando el método de Oliver y Parr (Oliver *et al.*, 2004), para ajuste de la curva carga-descarga. Se realizaron nanoindentaciones en los rangos: bajas (B), medianas (M) y altas (A); cargas (B: 0,01 – 0,4mN; M: 0,41 – 1 mN y A: 1.1 - 10 mN); se obtuvieron perfiles de dureza

y módulo de elasticidad en función de la profundidad, lo cual determinó una carga ideal de 1mN, la cual se encuentra por debajo del 10% del espesor para los recubrimientos y eliminó los efectos del sustrato de acero. Las pruebas de nanoindentación se realizaron utilizando

un indentador piramidal Berkovich acoplado a la cabeza de nanoindentación "IBIS" de Fischer – Cripps Labs y un marco de control de desplazamientos con una complianza de 0,00035 um/mN, se usó IBIS SOFTWARE para control de indentación, corrección y análisis de resultados.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de los recubrimientos de Ti-Si-N

Presión de trabajo (Pa)	Densidad de potencia del blanco (W/cm ²)	Voltaje de polarización RF (V)	Flujo (Ar/N ₂) (s.c.c.m)	Temperatura del sustrato	Tiempo de síntesis (min)
3x10 ⁻³	5	-100	10/0,0	TA*	90
			10/0,2		
			10/0,4		
			10/0,6		
			10/0,8		
			10/1,0		

TA*: Temperatura Ambiente

Fuente: Los autores

Resultados

Análisis estructural FTIR. Por medio del análisis químico FTIR se caracterizaron los recubrimientos depositados para determinar los compuestos presentes en las diferentes muestras a través de sus modos vibracionales (Skoog *et al.*, 2001). En la Figura 1 se presentan los espectros para la muestra de vidrio y los recubrimientos depositados a flujos de N₂ de 0,2, 0,6 y 1,0 SCCM. Se utilizó vidrio como sustrato debido a que este material no presenta vibraciones que se puedan superponer con los elementos y compuestos en estudio (Skoog *et al.*, 2001). Se observa que no hay presencia de modos de vibración para los recubrimientos, lo cual indica que el material depositado no genera absorbanza de radiación en la zona del infrarrojo medio. Al no encontrar picos relacionados con la vibración del silicio, la aleación Ti-Si o titanio libre (Mawhinney *et al.*, 1997; Llano *et al.*, 2007), muestra que estos elementos o compuestos no están presentes en el material, ya que estos sí presentan absorción de radiación en el infrarrojo medio (Orduña *et al.*, 2010; Mazaj *et al.*, 2009).

Análisis estructural XRD. En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción para los recubrimientos obtenidos. Se observan los picos característicos de la fase cristalina de TiN con estructura cubica centrada en las caras (FCC), presentando picos en las direcciones cristalográficas (111), (200), (220) y (311), con ángulos 2θ de aproximadamente 36,42°, 41,45°, 59,08° y 70,53° grados respectivamente. Este tipo de red posee el mayor

factor de empaquetamiento entre todas las celdas cubicas mostrando mejores propiedades mecánicas gracias a su orientación cristalográfica (Pierson, 1996). Los patrones obtenidos tienen un desfase angular hacia la izquierda comparado con los espectros encontrados en la literatura (García-González *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2007), debido a la existencia de tensiones residuales de tipo compresivo en la estructura, variando el parámetro de red (Míngolo, 2001). No se encontró evidencia de la existencia de silicio libre, compuestos de Ti-Si y Nitruro de silicio en la estructura.

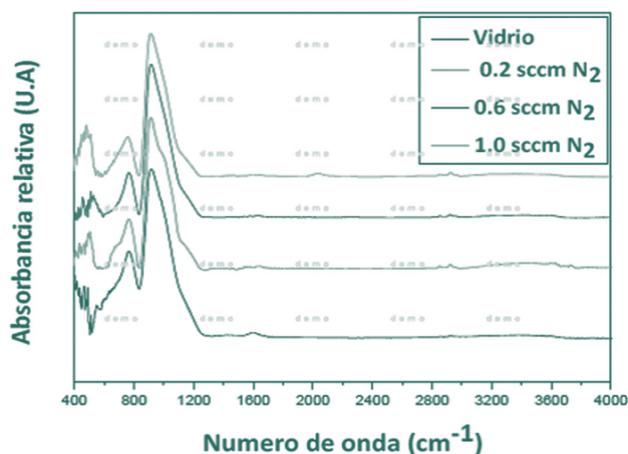


Figura 1. Espectro FTIR para los recubrimientos duros de TiSiN depositados sobre sustratos de vidrio.

Fuente: Los autores

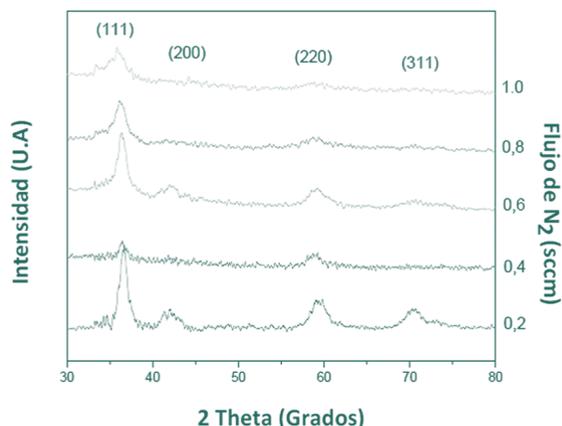


Figura 2. Patrón XRD para los recubrimientos duros de Ti-Si-N sintetizados por Magnetron Sputtering.
Fuente: Los autores

Complementado por los análisis de FTIR y al observar el incremento en el ancho de los picos en los patrones de difracción, los resultados experimentales indican que las fase de nitruro de silicio se presentan en forma amorfa y se descarta la formación de silicio libre en la estructura. Este mismo aspecto puede ser verificado a través de la relación de intensidades en los patrones, donde se observa claramente una reducción con respecto al ancho de picos según se incrementa el flujo de N₂. De manera general, se observa que al aumentar el flujo de nitrógeno existe la tendencia de una reorientación cristalográfica, debido a la segregación de la fase amorfa de nitruro de silicio, la cual suprime el crecimiento de los cristalitas de TiN (Xu *et al.*, 2007). El patrón de difracción de la muestra depositada con flujo 0,2 sccm (*standard cubic centimeters per minute*) de nitrógeno, muestra mayor relación de intensidades de los picos de difracción, indicando un mayor tamaño de los cristalitas de TiN. Esta distribución cristalográfica presenta una mayor orientación con relación a los demás espectros obtenidos (Pierson, 1996). Para el caso del patrón de las capas depositadas con 0,4 sccm N₂, la intensidad de los picos (111) y (220) disminuyen y desaparecen los picos asociados con las direcciones cristalográficas (200) y (311). Esto se atribuye al fenómeno de reorientación cristalográfica preferente, debido a la segregación de la fase amorfa de nitruro de silicio (Xu *et al.*, 2007). El patrón de los recubrimientos depositados con 0,6 sccm de nitrógeno, es similar al patrón de las capas depositadas con 0,2 sccm, indicando que una gran cantidad de nitrógeno ha reaccionado, formando nuevamente las orientaciones perdidas en el difractograma de 0,4 sccm, debido a la estabilidad del compuesto de TiN. Al aumentar el flujo de nitrógeno entre 0,8 sccm y 1,0 sccm de N₂, se observa una reorientación cristalográfica, con ensanchamiento gradual de los picos, indicando la formación de cristalitas de menor tamaño (Xu *et al.*, 2007; Míngolo, 2001). Trabajos

anteriormente realizados muestran un comportamiento similar, indicando el efecto que produce la variación del flujo de nitrógeno en el crecimiento de recubrimientos Ti-Si-N (García-González *et al.*, 2006). Además, se han estudiado la amorfización que se produce en el compuesto, a causa de la segregación de la fase de nitruro de silicio en la estructura, encontrando ausencia de titanio y/o silicio libre, al igual que la aleación Ti-Si (García-González *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2007). Para confirmar la presencia de Si, se realizaron análisis EDS en la superficie (Tabla 2), que muestran porcentajes de silicio alrededor de 8% at.

Tabla 2. Porcentaje atómico de los elementos Ti, Si y N en la superficie del recubrimiento.

Flujo de N ₂ (sccm)	Ti (at%)	Si (at%)	N (at%)
0,2	43,47	7,61	48,82
0,6	38,46	8,01	53,52
1,0	36,92	8,89	54,18

Fuente: Los autores

El análisis EDS muestra los elementos que se encuentran en la superficie de los recubrimientos. Mediante los análisis XRD y FTIR se muestra que los recubrimientos no poseen elementos libres en su estructura, ni en forma cristalina ni amorfa, al igual que el compuesto Ti-Si. Esto indica que los únicos compuestos presentes en la estructura son nitruro de titanio (cristalino), debido a la aparición de picos en los difractogramas y nitruro de silicio (amorfo).

Estudio de propiedades mecánicas. En la Tabla 3 se muestran los valores obtenidos de profundidad de indentación, con su desviación, y la resistencia a la deformación plástica; y en las Figuras 3 y 4 se observa la dureza y el módulo de elasticidad respectivamente para los recubrimientos de Ti-Si-N depositados con diferentes flujos de nitrógeno. La dureza para el recubrimiento con flujo de 0,0 sccm N₂ es la más baja, debido a que en su mayoría está compuesto de material metálico (Ti) (Kim *et al.*, 2003), a diferencia de los recubrimientos con alguna cantidad de nitrógeno en su estructura, los cuales muestran una dureza superior comparada con la del recubrimiento Ti-Si (Figura 3). Se observa que el recubrimiento con flujo 0,2 sccm N₂ posee la más alta dureza comparada con los demás recubrimientos, debido a que presenta la mejor relación de intensidades en los picos del patrón de difracción, lo que indica mayor coherencia cristalina, mayores tamaños de cristallito y densificación del recubrimiento (Pierson, 1996). En las muestras depositadas con mayores flujos de nitrógeno, se observa una ligera variación de la dureza promedio, entre los 18 y 20 GPa.

Tabla 3. Medidas de las propiedades mecánicas para el Ti-Si-N

Flujo N ₂ (sccm)	H (GPa)	E (GPa)	Profundidad (nm)	Desviación de profundidad (nm)
Acero	5,640	243,480	—	—
0,0	7,181	189,647	159,535	2,290
0,2	23,360	253,648	120,067	4,003
0,4	18,199	276,717	113,011	3,199
0,6	20,302	245,701	107,087	4,483
0,8	20,444	214,215	109,110	2,671
1,0	18,12	197,683	119,868	4,971

Fuente: Los autores

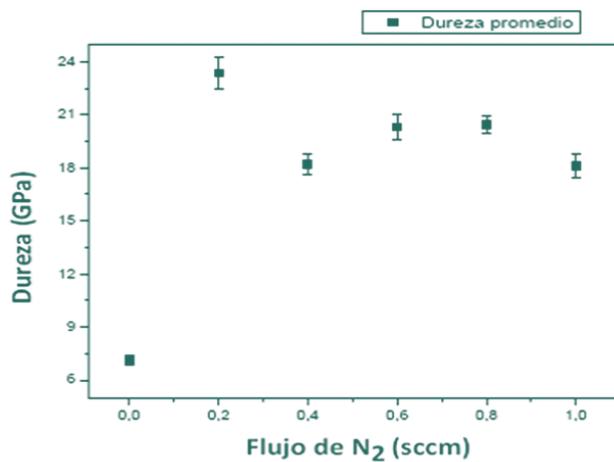


Figura 3. Dureza promedio de los recubrimientos de Ti-Si-N depositado a los diferentes flujos de nitrógeno.

Fuente: Los autores

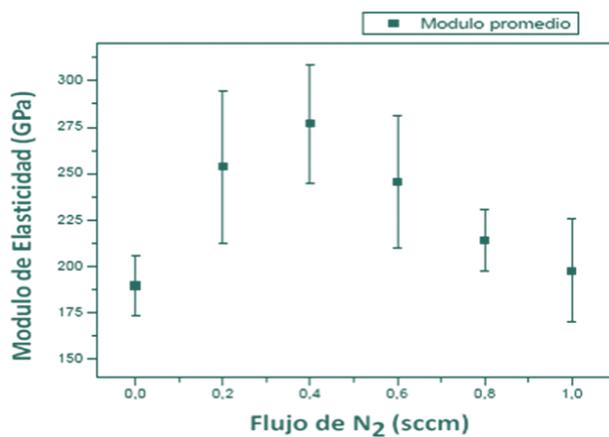


Figura 4. Módulo de elasticidad promedio de los recubrimientos de Ti-Si-N depositado a los diferentes flujos de nitrógeno.

Fuente: Los autores

Este tipo de materiales muestra elevada dureza comparada con otros recubrimientos como TiN, ya que el silicio promueve la segregación de la fase Si₃N₄, que genera un fortalecimiento equiparadas con el TiN convencional (Tung *et al.*, 2004). En la Figura 4 se observa que el módulo de elasticidad promedio presenta un incremento a flujos medios de nitrógeno (de 0,2 sccm a 0,4 sccm) y decrece a medida que se le aumenta. Los resultados obtenidos indican que el material cerámico posee una mejor recuperación elástica. Para los recubrimientos de naturaleza cerámica el modulo presenta una ligera disminución con respecto al flujo de nitrógeno; el mayor módulo de elasticidad es para el recubrimiento con flujo 0,4 sccm N₂. El recubrimiento depositado con 0,0 sccm N₂ posee el menor módulo de elasticidad, debido a la influencia del material metálico de titanio en su estructura, el cual posee mayor plasticidad comparada con la de los recubrimientos cerámicos obtenidos.

En la Figura 5a y 5b se muestran las curvas de carga-descarga para los recubrimientos de Ti-Si depositados a 0,0 y Ti-Si-N 0,2 sccm N₂ respectivamente. En la Figura 5a se observa que el material Ti-Si, influenciado por el titanio en su composición, se recupera elásticamente en menor medida cuando se realiza la descarga del indentador, comparada con los recubrimientos cerámicos. En la Figura 5b se observa que el recubrimiento cerámico posee mejor recuperación elástica, ya que muestra un mayor corrimiento hacia la izquierda de la curva en la parte de descarga del indentador (Gómez, 2005). Por medio de la relación entre la dureza y el módulo de elasticidad (H^3/E^2) se puede estimar el modo predominante de contacto inicial de los materiales (Tabla 3), estudiando el índice de plasticidad (Holmberg y Matthews, 2009). El análisis indica que los recubrimientos poseen un contacto inicial predominantemente plástico, que aumentan el área real de contacto; los mayores valores los muestran los recubrimientos depositados a flujos de 0,0 sccm y 0,4 sccm N₂. Materiales que presentan un comportamiento predominantemente plástico, al ser sometidos a un contacto con carga, el límite elástico es superado dejando una huella permanente en el material, la cual es similar a la formada a la máxima profundidad de indentación con carga máxima aplicada (Gómez, 2005). Debido a la influencia del comportamiento plástico de los materiales al ser indentados, la zona de descarga obtenida en las gráficas típicas de los ensayos de dureza, muestra un menor corrimiento hacia la izquierda, lo que significa una menor recuperación elástica del material (Gómez, 2005).

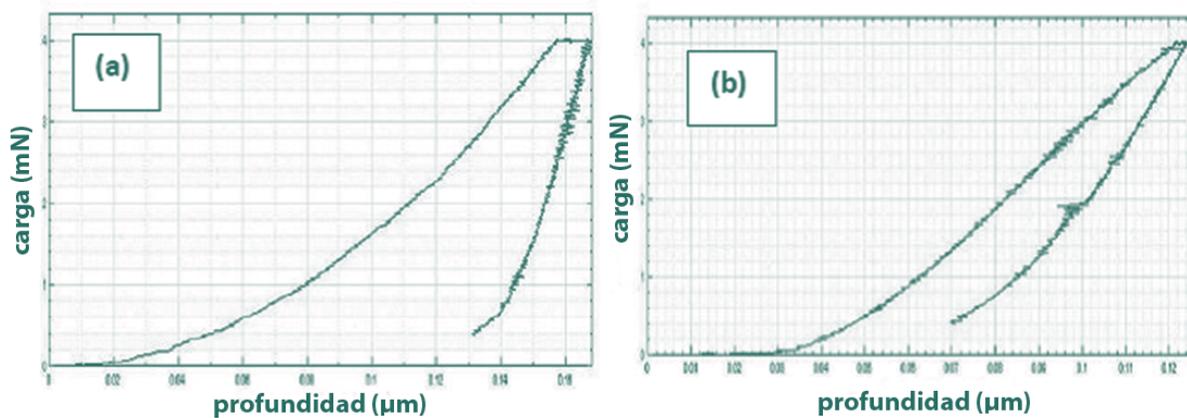


Figura 5. Curvas carga descarga para los recubrimientos de Ti-Si-N.

Fuente: Los autores

Conclusiones

Por medio de los patrones de difracción se encontraron picos característicos de la fase cristalina de TiN, con estructura cubica centrada en las caras (FCC), descrita por las direcciones cristalográficas (111), (200), (220) y (311), los cuales presentan un desfase angular hacia la izquierda, indicando la existencia de tensiones residuales de tipo compresivo en la estructura. Mediante el análisis realizado por FTIR, no se observó la presencia de modos de vibración para los elementos libres o la aleación correspondiente al cátodo, indicando que el material presente está compuesto por la fase cristalina de TiN, en una matriz nitruro de silicio amorfa. Los recubrimientos de Ti-Si-N poseen una dureza elevada; a bajos flujos de nitrógeno en la deposición se encontraron valores de dureza alrededor de los 23 GPa.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Valle por la financiación del proyecto titulado: "Evaluación del comportamiento tribológico de recubrimientos inteligentes auto lubricantes, aplicados sobre aceros utilizados en levas de presión y sistemas hidráulicos de uso industrial", código de radicación: 2803.

Referencias

García-González, L.; Morales-Hernández, J.; Espinoza-Beltrán, F.J.; Muñoz-Saldaña, J.; Scholz, T.; Schneider, G.A. (2006). Thermal stability, structure and mechanical properties of TiSiN coatings prepared by reactive DC

magnetron co-sputtering. *Materials Science Forum* 509, 93-98.

Gómez, M.A. (2005). *Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros*. Memoria doctoral. Barcelona: Universidad de Barcelona. Departamento de física aplicada y óptica, pp. 14, 31-46, 51, 56-58, 201-204.

Holmberg, K.; Matthews, A. (2009). *Coatings Tribology: Properties, mechanisms, techniques and applications in Surface Engineering*. Elsevier pp. 47-48, 103-104, 337-339, 320-336.

Jiang, N; Shen, Y.G; Mai, Y.-W; Chan, T; Tung S.C. (2004). Nanocomposite Ti-Si-N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering at room temperature. *Materials Science and Engineering B106*, 163-171.

Kauffmann, F; Dehm, G; Schier, V; Schattke, A; Beck, T; Lang, S; Arzt, E. (2005). Microstructural size effects on the hardness of nanocrystalline TiN/amorphous-SiN_x coatings prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 473: 114-122.

Kim, G.S; Lee, S.Y; Hahn, J.H; Lee, B.Y; Han, J.G; Lee, J.H; Lee, S.Y. (2003). Effects of the thickness of Ti buffer layer on the mechanical properties of TiN coatings. *Surface and Coatings. Technology* 171, 83-90.

Liu, X.; Ren, Y.; Tan, X.; Sun, S.; Westkaemper, E. (2011). The structure of Ti-Si-N superhard nanocomposite coatings: ab initio study. *Thin Solid Films* 520, 876-880.

- Llano, Bibiana; Marín, Juan Miguel; Restrepo, Gloria; Ríos Luis Alberto. (2007). Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos titanio-silicio. *Scientia et Technica* Año XIII, (36): 319-324.
- Mawhinney, D; Glass, Jr., John A.; And. Yates, John T Jr. (1997). Ftir Study of the Oxidation of Porous Silicon. *J. Phys. Chem. B* 10: 1202-1206.
- Mazaj, M; Stevens, W; Zabukovec Logar, N; Ristic A; Novak Tušar, N; Arcon, I; Daneu, N; Meynen, V; Cool, P; Vansant, E; Kaucic, V. (2009). Synthesis and structural investigations on aluminium-free Ti-Beta/SBA-15 composite. Microporous and Mesoporous. *Materials* 117, 458-465 .
- Míngolo, N. y Ortiz, M. (2001). *Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de rayos X. Procesamiento de materiales por plasma.* Curso latinoamericano 4, 251-259.
- Oliver, W.C; Pharr, G.M. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research* 19 (1), 3-12.
- Orduña Díaz, A; Treviño Palacios, C.G; Rojas López, M; Delgado Macuil, R; Gayou, V.L; Torres Jacome, A. (2010). Ftir and electrical characterization of a-Si:H layers deposited by PECVD at different boron ratios. *Materials Science and Engineering B* 174, 93-96.
- Pierson, H.O. (1996). Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, characteristics, processing and applications. *Noyes publications* 193, 219-221.
- Skoog, D.A; Holler, F.J; Nieman, T.A. (2001). *Espectrometría de absorción en el infrarrojo. Principios de análisis instrumental*, pp. 411.
- Tung, S.C; Yiang, N; Shen, Y.G; Li, L; Mai, Y-W; Chan, T. (2004). *Tribological characteristics of tisin films deposited by unbalanced magnetron sputtering.* Transient process in tribology Elsevier B.V, pp. 673-687.
- Vaz, F; Rebouta, L; Goudeau, Ph; Girardeau, T; Pacaud, J; Rivie`Re, J.P; Traverse, A. (2001). Structural transitions in hard Si-based TiN coatings: the effect of bias voltage and temperature. *Surface and Coatings Technology* 146 -147, 274-279 .
- Xu, Y; Li, L; Cai, X; Chu, P.K. (2007). Hard nanocomposite Ti-Si-N films prepared by DC reactive magnetron sputtering using Ti-Si mosaic target. *Surface and Coatings Technology* 201, 6824-6827.
- Zhang, X. (2003). *Structure and mechanical properties of Ti-Si-N coatings.* Tesis maestría de ciencias en ingeniería mecánica. Louisiana, USA: Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College. The Department of Mechanical Engineering.