

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY,

CAMPUS ESTADO DE MEXICO,



TECNOLÓGICO
DE MONTERREY

ELABORACION DE SISTEMAS MULTICAPAS A
PARTIR DEL DISEÑO, CONSTRUCCION Y
CARACTERIZACION DE UN REACTOR DE
DEPOSICION FISICA DE VAPOR (PVD),

TESIS QUE PRESENTA

ALEJANDRO ROJO VALERIO

DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERIA DE MATERIALES

DIM 95

Tesis
TS
183
.R65
2007

Noviembre, 2007.

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY
CAMPUS ESTADO DE MÉXICO



**TECNOLÓGICO
DE MONTERREY**

**ELABORACIÓN DE SISTEMAS MULTICAPAS A PARTIR DEL DISEÑO,
CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN REACTOR DE
DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR (PVD)**

TESIS QUE PARA OPTAR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
PRESENTA

ALEJANDRO ROJO VALERIO

Asesor: Dr. JOAQUÍN OSEGUERA PEÑA

Jurado: Dr. Rudolf Reichelt: Presidente

Dr. Ulises Figueroa López: Secretario

Dra. Olimpia Salas Martínez: Vocal

Dr. Régulo López Callejas: Vocal

Dr. Juan de Dios Calderón Nájera: Vocal

**28 ENE 2008
BIBLIOTECA**



28946-05

Atizapán de Zaragoza, Edo. de México., Noviembre del 2007

AGRADECIMIENTOS

Si hay algo que he aprendido es que la piedad es más inteligente que el odio, que la misericordia es preferible, aún a la justicia misma, que si uno va por el mundo con mirada amistosa, uno hace buenos amigos.

Philip Gibbs

A Mary por su comprensión, amor y apoyo incondicional a lo largo de nuestra vida juntos y que con sus palabras de aliento me impulsa a seguir adelante a pesar de las adversidades.

A mis hijos Vale y José con profundo amor, gracias por su paciencia, amor y comprensión por quitarles un valioso tiempo necesario en su tierna edad. Espero poder compensarlo día a día.

A mi madre por enseñarme el camino responsable y comprometido de la vida, por su apoyo y comprensión.

A mis suegros por estar siempre pendiente de mi desarrollo profesional y personal.

A mis hermanos Paty y Xavier por su apoyo moral y alentarme a superar y vencer obstáculos.

A mi asesor Joaquín Oseguera por ser un guía en mi vida profesional y apoyarme siempre ante cualquier duda que se me presentó durante mi doctorado.

Al Dr. Roberto Rueda por apoyarme y motivarme para que comenzara mi doctorado.

A los miembros del comité de mi jurado de tesis por proporcionarme todo su apoyo y tiempo para la realización de este escrito de tesis.

A mis amigos y compañeros del doctorado: Ulises, Jorge Acosta, Jorge Álvarez, Nadia, Salvador, Dulce, Toño y José Luis por haberme brindado el placer de compartir este momento de mi vida con ustedes.

A todos mis compañeros de trabajo y amigos que de una forma u otra me proporcionaron palabras de aliento para culminar mi doctorado.

DEDICATORIA

Porque con ustedes

tengo lo necesario:

Apoyo, Fortaleza y Valor

Para quienes lo son todo para mí

Mary, Miranda Valeria y José Guadalupe

En el anhelo porque comprendan
que la felicidad es el esfuerzo por encontrarla

RESUMEN

En la presente tesis se tiene el desarrollo de un sistema multicapa CrN / AlN sobre un acero H13 elaborados mediante la depositación física de vapor, en donde lo que se persiguió fue el mejorar las propiedades tribológicas que se presenta en este acero grado herramienta que se usa para operaciones de trabajado en caliente. Algunos de los usos principales de este acero H13 es como dados de fundición, forja y extrusión, en donde los principales problemas tribológicos que se presentan son debido a la fatiga térmica, la erosión y la corrosión. Para poder llevar a cabo estos recubrimientos multicapas, fue necesario el diseñar, construir y caracterizar un reactor que realizara el método de depositación física de vapor (PVD), apoyándose para la generación de este sistema multicapa de magnetrones no balanceados.

Para ello la primera parte del escrito trata sobre el desarrollo que se hizo sobre el diseño y construcción del reactor PVD a través de dividirlo en tres sistemas principales que son: 1) el sistema de extracción y suministro de gases, 2) el sistema de descarga y generación de recubrimientos y 3) el sistema de análisis del plasma. Con lo cual se explica a mayor detalle en la tesis los componentes principales que integran estos sistemas, siendo una característica distintiva en el diseño de este reactor PVD el suministro de nitrógeno cerca de los blancos.

Después se realiza una caracterización del funcionamiento de operación del reactor a partir de análisis del plasma con ayuda de la sonda de Langmuir, así como por espectrometría de emisión óptica (EOS). Con ello se encontró una correlación entre el análisis del plasma y los parámetros del PVD con respecto a la operación misma del reactor a través de sus sistemas.

Para corroborar el buen funcionamiento del reactor PVD construido así como la elaboración del sistema multicapa CrN / AlN sobre el H13, fue necesario el caracterizar los productos elaborados mediante los análisis de microscopía electrónica de barrido y sus espectros (SEM - EDS), así como por SEM de alta resolución y por difracción de rayos-X (DRX). Los resultados de estos análisis se relacionaron con respecto a los parámetros de operación del reactor PVD, encontrándose una característica interesante cuando se suministra nitrógeno cerca del blancos para apoyar en la formación de los nitruros deseados.

Al final del presente trabajo se tiene una recapitulación de los objetivos perseguidos dentro del marco de la tesis con respecto a los diferentes apartados del escrito, encontrándose satisfactoriamente la elaboración de los recubrimientos multicapas CrN / AlN sobre el H13 que mejoraron las propiedades tribológicas que se buscaron, además que el reactor PVD diseñado y construido dentro del desarrollo de la presente tesis desarrolló este sistema multicapa buscado. Teniendo además para este reactor PVD, características de versatilidad para utilizar diferentes fuentes de energía así como el poder elaborar capas sencillas, sistemas multicapas y sistemas de recubrimientos multicomponentes con este mismo equipo.

Como conclusión general final se tiene que se logró correlacionar el proceso de elaboración de las capas, la estructura que las capas tienen así como las propiedades físicas y mecánicas que se pueden conseguir en estas capas, a partir de los análisis tanto de la caracterización del plasma y de la caracterización de los productos presentados durante el desarrollo de la presente tesis. Es decir se encontraron relaciones entre el proceso, los productos y las propiedades de estos productos.

ABSTRACT

This thesis is about the development of CrN / AlN multilayer system on H13 steel produced with the physical vapor deposition, where the objective was to improve the tribological properties that has this tool steel used for hot work. Some of the principal uses of this H13 tool steel is like casting dies, forming dies, and extrusion dies, where the major causes of tribological problems are termic fatigue, erosion and corrosion. In order to produce this multilayer, it was needed the design, building and characterization of the reactor used for the physical vapor deposition method (PVD), aided for the generation of this multilayer system with no balanced magnetrons.

For this, the first part of the thesis is about the development of the design and building of the PVD reactor which is divided in three principal systems: 1) gas supply and extraction system, 2) power supply and layer development systems and 3) plasma analysis system. With this, more explanation of the principal components of the systems are inside of the thesis, where one distinguishing characteristic about the design of this PVD reactor is the nitrogen injection near to the targets.

After the characterization of the reactor process is made within the plasma analysis using for this the Langmuir probe and optical emission spectroscopy (OES), a relation between the plasma analysis and the PVD parameters with respect to the process of the systems reactor was found.

To verify the correct operation of the PVD reactor building and the development of the CrN / AlN multilayer on H13 steel, it was necessary the products characterization by scanning electron microscopy equipped with energy dispersive X-ray micro analysis (SEM-EDS), SEM of high resolution and X-ray diffractometry (XRD). The results of these analysis were related between the parameters of the PVD process and was found a interesting characteristic with the nitrogen injection near of the target for the formation of the nitrides expected.

The end of this work is about the objective recapitulation we were looking for this work with respect to the chapters of the thesis, the development of the CrN / AlN coatings multilayer on H13 steel for improve the tribological properties was found satisfactory, and the PVD reactor designed and built for this thesis worked correctly and could develop the multilayer system expected. For this PVD reactor has the versatility for using several types of energy sources to make simple layer, multilayer systems, and coatings multicomponents with the same equipment.

The final general conclusion is about the relation with the process for the development of the layers, the structure of the layers about its physical and mechanical properties that are found in this layers, all this with the analysis of the plasma characterization as the products characterization for this thesis work. In other words, some relationships between the process, products and properties of these products were found.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	3
LISTA DE TABLAS	6
UNIDADES	7
ABREVIATURAS	8
1 INTRODUCCIÓN A LA DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR (PVD)	10
1.1 TECNOLOGÍAS DE GENERACIÓN DE CAPAS	10
1.2 ANTECEDENTES E IDEA CONCEPTUAL DE CONSTRUCCIÓN	15
1.3 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS	22
1.4 ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO	23
2 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR.....	25
2.1 SISTEMAS DEL REACTOR	25
2.1.1 Sistema de extracción y suministro de gases.....	25
2.1.2 Sistema de descarga y generación de recubrimientos.....	32
2.1.3 Sistema de análisis del plasma.....	33
2.2 COMPONENTES RELACIONADOS A LOS SISTEMAS DEL REACTOR.....	35
2.2.1 Componentes asociados con el sistema de extracción y suministro de gases.....	35
2.2.2 Componentes del sistema de descarga y generación de recubrimientos....	40
2.2.3 Componentes del sistema de análisis del plasma	45
2.3 AUMENTO EN LA CAPACIDAD INTERIOR DEL REACTOR Y MEJORAS RECOMENDADAS A REALIZAR EN EL FUTURO	48
3 CARACTERÍSTICAS DEL SUBSTRATO Y DEPÓSITOS SELECCIONADO	53
3.1 CARACTERÍSTICAS DEL ACERO PARA HERRAMIENTAS H13	53
3.2 EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS.....	55
3.2.1 Modelo de Thornton y evaluación de sistemas tribológicos presentes en los contactos de recubrimientos	60
3.3 CARACTERÍSTICAS DEL RECUBRIMIENTO MULTICAPA SELECCIONADO.....	64
4 OPERACIÓN DEL REACTOR	68
4.1 ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DEL REACTOR	68
4.2 PARÁMETROS Y FACTORES SIGNIFICATIVOS DEL PROCESO	71
5 CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DEL PROCESO	75
5.1 EXPERIMENTOS REALIZADOS	75
5.2 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS PARA EL ANÁLISIS DE LA SONDA LANGMUIR	84
5.3 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS PARA EL ANÁLISIS POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA.....	94

6	CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS DEPÓSITOS.....	100
6.1	EXPERIMENTOS REALIZADOS	100
6.2	RESULTADOS DE LOS RECUBRIMIENTOS CONSEGUIDOS A PARTIR DE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y MICROANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE LOS PRODUCTOS	103
6.3	RESULTADOS DE LOS RECUBRIMIENTOS A PARTIR DE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE ALTA RESOLUCIÓN	110
6.4	RESULTADOS DE LOS RECUBRIMIENTOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) ..	117
7	CONCLUSIONES Y RECAPITULACIÓN	123
7.1	CONCLUSIONES SOBRE EL DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR	123
7.2	CONCLUSIONES SOBRE LA CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DEL PROCESO.....	124
7.3	CONCLUSIONES SOBRE LA CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS DEPÓSITOS ..	126
7.4	RECAPITULACIÓN	128
7.5	CONCLUSIONES GENERALES.....	134
	REFERENCIAS.....	135
	ANEXOS	
	ANEXO A. MANUAL DE OPERACIÓN DEL REACTOR	139
	ANEXO B. ANÁLISIS DE CORROSIÓN	160
	ANEXO C. RELACIÓN DE EXPERIMENTOS.....	163

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Procesos típicos de deposición de recubrimientos delgados [1].

Figura 1.2 Esquemático de los eventos principales del proceso PVD.

Figura 1.3 Esquema de componentes del reactor a desarrollar en el marco de la tesis:

- | | |
|---|---|
| 1) Controlador de las bombas mecánica y turbomolecular. | 12) Suministro de nitrógeno cercano a los blancos. |
| 2) Bomba mecánica. | 13) Fuente de corriente directa o de radiofrecuencia. |
| 3) Bomba turbomolecular. | 14) Magnetrones no balanceados. |
| 4) Válvula de tres vías tres posiciones. | 15) Porta muestra. |
| 5) Válvula de ángulo recto. | 16) Rotación del porta muestra. |
| 6) Lámpara de calentamiento. | 17) Unidad de adquisición de datos de la sonda Langmuir |
| 7) Gobernador de los controladores de flujo másico. | 18) Sonda Langmuir. |
| 8) Controladores de flujo másico. | 19) Fotomultiplicador. |
| 9) Tanques de los gases. | 20) Monocromador o espectrómetro de emisión óptica. |
| 10) Mezclador de gases. | 21) Medidores de Presión. |
| 11) Suministro de los gases mezclados. | |

Figura 1.4 Fotografía del reactor diseñado, desarrollado y construido en el marco de la tesis.

Figura 2.1 Controlador de las bombas (1), bomba mecánica (2) y filtro de salida de gases (A).

Figura 2.2 Bomba turbomolecular (3), válvula de tres vías tres posiciones (4), válvula de ángulo recto (5) y válvula de alivio (B).

Figura 2.3 Controladores de Flujo Másico, MFC (8) y mezclador de gases (10).

Figura 2.4 Lámpara de calentamiento (6), termopar (C), lugar de suministro de los gases mezclados (11) y de manera cercana al blanco (12), magnetrones no balanceados (14), uno de los lugares de donde la fibra óptica obtiene la medición para el análisis por OES (19), lugar de medición de la presión (D) y sello de O-ring de vitón (E).

Figura 2.5 Modelo 270 para la lectura del sensor Baratrón 690A (21).

Figura 2.6 Controladores de las fuentes de energía por CD (13A) y por RF (13B).

Figura 2.7 Unidad de adquisición de datos (17) y sonda de Langmuir (18).

Figura 2.8 Fotomultiplicador (19), espectrómetro de emisión óptica (20) y fibra óptica que va al reactor (F).

Figura 2.9 Gobernador de los controladores de flujo másico (7A) con su vista de conexiones trasera (7B).

Figura 2.10 Medidor de presión HPS modelo 953 (21B).

Figura 2.11 Diagrama básico del controlador de capacitancias ATX-600 [14].

Figura 2.12 Suministro de la energía por corriente directa [15].

Figura 2.13 Esquemático de los componentes internos de un magnetrón [16].

- Figura 2.14 Diferencias entre las líneas del campo magnético entre magnetrones balanceados y no balanceados [16].
- Figura 2.15 Sonda de Langmuir (18) fabricada sobre medida para el reactor.
- Figura 2.16 Aditamento para incrementar el volumen interno (G) del reactor.
- Figura 2.17 Puertos que se colocaron (H) para aumentar la versatilidad del reactor, conectores QF de los puertos (I) y conectores CF de los puertos (J).
- Figura 2.18 Sensores propuestos para medición de espesores de capas.
- Figura 3.1 Correlaciones entre las condiciones de crecimiento y las propiedades resultantes de los recubrimientos. [1]
- Figura 3.2 Diagramas esquemáticos de las relaciones entre las propiedades y la estructura de los recubrimientos depositados por un proceso de vapor en contra de uno por estado fundido o semifundido. [27].
- Figura 3.3 Representación esquemática de la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de argón en la microestructura de los depósitos de recubrimientos metálicos usando una fuente de pulverizado con un magnetron cilíndrico. T [K] es la temperatura del sustrato y T_m [K] es el punto de fusión del material recubierto [33].
- Figura 3.4 Algunos de los contactos tribológicos entre combinaciones de recubrimientos suaves y duros, así como sustratos suaves y duros, ante un antagonista duro. [8]
- Figura 3.5 Esquema de los ocho mecanismos de desgaste macromecánicos en un contacto con superficies recubiertas. [8]
- Figura 3.6 Sistema multicapa a desarrollar en el presente trabajo.
- Figura 4.1 Esquema de operación del reactor para la elaboración de recubrimientos multicapas.
- Figura 5.1 Posición de la sonda de Langmuir para las pruebas específicas.
- Figura 5.2 Posición de la fibra óptica para las pruebas específicas para OES.
- Figura 5.3 Resultados gráficos de la temperatura electrónica (T_e) del plasma [17].
- Figura 5.4 Resultados gráficos de la densidad de iones del plasma (n_i) [17].
- Figura 5.5 Resultados gráficos de la temperatura electrónica (T_e) sobre el blanco de cromo.
- Figura 5.6 Resultados gráficos de la densidad de iones (n_i) sobre el blanco de cromo.
- Figura 5.7 Resultados gráficos de la temperatura electrónica (T_e) sobre el blanco de aluminio.
- Figura 5.8 Diagrama A, resultados de las pruebas específicas 1 a 8 por OES con 90%Ar - 10%N₂ a 2,5 Pa.
- Figura 5.9 Diagrama B, resultados de las pruebas específicas 9 a 12 por OES con 50%Ar - 50%N₂ a 2,5 Pa.
- Figura 5.10 Diagrama C, resultados de las pruebas específicas 13 a 16 por OES con 50%Ar - 50%N₂ a 3,5 Pa.
- Figura 5.11 Espectro comparativo del experimento I sobre el blanco de cromo a 50W.
- Figura 5.12 Espectro comparativo entre los experimentos I y C con 250 V y diferentes mezclas de gases sobre el blanco de aluminio.
- Figura 6.1 Comparativo de las micrografías por SEM entre los experimentos I, A y B sobre un acero H13.
- Figura 6.2 Comparativo por SEM-EDS entre los experimentos I, A y B sobre H13.
- Figura 6.3 Comparativo por SEM-EDS entre los experimentos I, A y B sobre 1045.
- Figura 6.4 Micrografía del CrN elaborados sobre H13 del experimento II.

Figura 6.5 Micrografías de la vista de la superficie por SEM de alta resolución de los experimentos I, A y B sobre el acero H13.

Figura 6.6 Micrografías de la vista lateral por SEM de alta resolución de los experimentos I, A y B sobre el acero H13.

Figura 6.7 Micrografías de la vista de la superficie por SEM de alta resolución de los experimentos B2 y B3 sobre el acero H13.

Figura 6.8 Micrografías de la vista lateral por SEM de alta resolución de los experimentos B2 y B3 sobre el acero H13.

Figura 6.9 Espectro comparativo de DRX entre el experimento I y el acero H13.

Figura 6.10 Espectro comparativo de DRX entre los experimentos I y A.

Figura 6.11 Espectro comparativo de DRX entre los experimentos I y B.

Figura 6.12 Espectro comparativo de DRX entre los experimentos II y C.

Figura 6.13 Espectro comparativo de DRX entre los experimentos B2 y B3.

Figura A.1. Esquema del reactor de vacío de tres magnetrones.

Figura A.2. Esquema de las distancias a conseguir para encontrar la distancia muestra-blanco.

Figura A.3. Bomba turbomolecular (3), válvula de ángulo recto (5) y válvula de alivio (B).

Figura A.4. Palanca de la válvula de tres posiciones dirigida hacia el reactor.

Figura A.5. Pantalla y botones del controlador de las bombas.

Figura A.6. Bomba mecánica (2), filtro de salida de gases (A) y controlador (1).

Figura A.7. Monitoreo de la presión a partir del sensor Baratrón.

Figura A.8. Perillas del monitoreo de la presión del sensor Baratrón.

Figura A.9. Palanca de la válvula de dos vías tres posiciones dirigida hacia la bomba turbomolecular.

Figura A.10. Gobernador de los controladores de flujo másico.

Figura A.11. Conexión del cable que suministrará la energía al magnetrón.

Figura A.12. Controlador de la lámpara de calentamiento.

Figura A.13. Monitoreo de la presión de los sensores pirani y de cátodo frío.

Figura A.14. Esquema de procedimiento para realizar un recubrimiento multicapa.

Figura A.15. Controlador de la fuente de corriente directa.

Figura A.16. Perilla exterior que en su interior están colocadas las muestras.

Figura A.17. Depósito de CrN con los parámetros del ejemplo mostrado.

Figura A.18. Depósito de CrN / AlN con los parámetros del ejemplo mostrado.

Figura A.19. Palanca de la válvula de dos vías tres posiciones dirigida hacia la bomba mecánica.

Figura B.1 Acetato presentado en el ICMCTF'06 del comparativo de la mejora de las propiedades ante la corrosión del H13 al tratarlo por nitruración y después realizar un recubrimiento multicapa de CrN/AlN sobre el H13 nitrurado.

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Tabla de valores de SCF para el nitrógeno y el argón.

Tabla 3.1 Composición química del acero AISI H13. [18]

Tabla 3.2 Ordenamiento de las diez más importantes propiedades de los recubrimientos ingenieriles ya sea (a) por su uso en la producción y (b) para investigación y desarrollo. [8].

Tabla 3.3 Propiedades del nitruro de aluminio en comparativo de otros recubrimientos cerámicos [44].

Tabla 5.1 Comparación de los diferentes grupos de experimentos realizados para el presente proyecto de tesis.

Tabla 5.2 Información a detalle del experimento I.

Tabla 5.3 Comparativo de las diferencias principales de la segunda serie de experimentos.

Tabla 5.4 Pruebas específicas para el análisis con la sonda de Langmuir.

Tabla 5.5 Pruebas específicas para el análisis por OES.

Tabla 5.6 Resultados de la temperatura electrónica (T_e) del plasma.

Tabla 5.7 Resultados de la densidad de iones del plasma (η_i).

Tabla 5.8 Resultados de la sonda de Langmuir sobre el blanco de cromo.

Tabla 5.9 Resultados de la sonda de Langmuir sobre el blanco de aluminio.

Tabla 6.1 Diferencias entre los experimentos con depósito multicapa de CrN y AlN.

Tabla 6.2 Diferencias entre los experimentos con depósito de CrN

Tabla 6.3 Diferencias entre los experimentos específicos B2 y B3 contra B.

Tabla B.1 Prueba de corrosión: análisis de resistencia a la polarización

Tabla C.1 Correlación de experimentos secuenciales con respecto a los presentados en el escrito de la tesis.

UNIDADES

°C	Grados centígrados
A	Ampers
cm	Centímetros (10^{-2} m)
dB	Decibeles
eV	Electro-Volts
kPa	Kilopascales (10^3 Pa)
l	Litros
M	Metro
MHz	Mega Hertz
min	Minutos
mm	Milímetros (10^{-3} m)
mmHg	Milímetros de mercurio (1mmHg = 133,32 Pa)
MPa	Mega Pascales (10^6 Pa)
nm	Nanómetros (10^{-9} m)
Pa	Pascales
pF	Pico Faradios
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos
sccm	Standard cubic centimeter per minute
torr	Torr (1 torr = 133,32 Pa)
V	Volts
W	Watts
μA	Microampers (10^{-3} A)
μm	Micrómetros (10^{-6} m)
Ω	Ohms

ABREVIATURAS

AES	Auger Electron Spectroscopy
AISI	American Institute of Steel and Iron
Al	Aluminio
AlN	Nitruro de Aluminio
Ar	Argón
ARE	Active Reactive Evaporation
B	Campo magnético
BCC	Cúbica centrada en el cuerpo
C	Conductancia
CA	Corriente alterna
CD	Corriente directa
CF	<i>ConFlat Flanges</i>
Cr	Cromo
CrN	Nitruro de Cromo
C_T	Conductancia total del sistema
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRX.	Difracción de rayos X
EDS	Energy Dispersive X-ray Microanalysis
F	Fuerza de Lorentz
FCC	Cúbica centrada en las caras
ICBD	Ionized Cluster Beam Deposition
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MEMS	Micro-Electro-Mechanical Systems
MFC	Controladores de Flujo Másico (Mass Flow Control)
Mn	Manganeso
Mo	Molibdeno
N ₂	Nitrógeno
n_e	Densidad electrónica
OES	Optical Emission Spectroscopy
PVD	Physical Vapor Deposition (deposición física de vapor)
q	Carga del electrón
Q	Cantidad de flujo
QF o KF	<i>Knife Flanges</i>
RF	Radiofrecuencia
SCF	Scaling Control Factor
SEM	Scanning Electron Microscopy
Si	Silicio
Sputtering	Pulverización del blanco
T	Temperatura del sustrato
T/T_m	Relación de temperatura
T_e	Temperatura electrónica
TEM	Transmission Electron Microscopy
v	Velocidad
V	Vanadio

V_f	Potencial flotante del plasma
V_p	Potencial del plasma
W/m°C	Conductividad térmica
ΔP	Diferencia en la presión
η_i	Densidad iónica
η_i	Densidad de iones del plasma
λ_D	Longitud de Debye

1 INTRODUCCIÓN A LA DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR (PVD¹)

1.1 TECNOLOGÍAS DE GENERACIÓN DE CAPAS

Históricamente se tiene que a los primeros investigadores a los cuales se les atribuye el desarrollar capas delgadas sólidas mediante sistemas de vacío fueron a Bunsen y a Grove en 1852 [1, 2]. En sus investigaciones de descarga dentro de tubos usando un cátodo de plata, Grove observó una pequeña capa depositada sobre el ánodo. Aunque debido a que la tecnología de vacío aun no se desarrollaba adecuadamente es que probablemente lo que consiguió fue un óxido de plata, reprodujo el experimento aplicando nuevamente el voltaje que estaba utilizando, logrando de esta forma la obtención del primer recubrimiento por pulverización de un blanco (*sputtering*² en inglés) que se tiene documentado [1].

¹ PVD: Physical Vapor Deposition

² Sputtering: pulverización del blanco

Este método de generación de recubrimientos por pulverización del blanco fue el primero y ampliamente usado en el mundo, inclusive por Edison quien recibió una patente por elaborar un método para generar el patrón maestro de grabado por recubrimientos de un fonógrafo [3], sin embargo, fue hasta la década de 1930 cuando surgió el método de evaporación para recubrimientos metálicos que sustituyó al método de pulverización del blanco para varias aplicaciones que ya se tenían debido a ser más económico. Este cambio se logró gracias al desarrollo de las bombas de difusión que hacían posible conseguir vacíos a presiones bajas de alrededor de $1,33 \times 10^{-2}$ Pa (10^{-4} torr) [4]. La introducción de los magnetrones para apoyar la pulverización de los blancos en la década de 1960 en donde se lograban mayores cantidades de depósito, produjo una vuelta a utilizar este método para diversas aplicaciones de recubrimientos como fueron semiconductores, aplicaciones decorativas así como para la generación de capas protectoras para los automóviles [1, 5].

Actualmente el uso de las diferentes técnicas de deposición son ampliamente usadas en todas las áreas de la ingeniería. Como ejemplo se tienen los recubrimientos elaborados para las siguientes aplicaciones [1, 5, 6]:

Funciones ópticas como láser ópticos (reflectivos y de transmisión), vidrios para usos arquitecturales, espejos en las casas, espejos retrovisores de los automóviles, recubrimientos reflectivos y antireflectivos, recubrimientos de absorción óptica, absorbedores solares selectivos.

Funciones eléctricas como conductores eléctricos, contactos eléctricos, dispositivos de estado sólido activo, aislantes eléctricos, celdas solares.

Funciones mecánicas como capas de lubricación, recubrimientos resistentes al desgaste y la erosión, barreras difusoras, recubrimientos duros para herramientas de corte.

Funciones químicas como recubrimientos resistentes a la corrosión, recubrimientos catalíticos, álabes y aspas de las máquinas, tiras de las baterías, equipos de uso marino.

Funciones decorativas como cubiertas de los relojes, joyería de fantasía, armazones de los lentes.

Funciones electrónicas como componentes para el desarrollo de circuitos integrados y microsistemas electromecánicos (MEMS³).

³ MEMS: Micro-Electro-Mechanical Systems

Además hay diversos usos que los recubrimientos delgados tienen, como son evitar la corrosión a una temperatura mayor a la ambiental, la corrosión ambiental, el desgaste y la fricción, como herramientas de corte, como combustibles nucleares, usos biomédicos y eléctricos. Es por ello que *“en una encuesta realizada a finales del siglo pasado, en 1989 las empresas a nivel mundial habían invertido \$6 mil millones de dólares en equipos que utilizan la tecnología de superficies y con ellos se manufacturaron componentes y dispositivos por un valor de \$60 mil millones de dólares, pero en el valor de productos finales que contienen componentes que fueron posibles de realizar por la ingeniería de superficie se estima que se facturó alrededor de \$600 mil millones de dólares. Tan solo un tipo de industria, referente a los semiconductores, cambia enteramente sus líneas de producción cada cinco a seis años, para aprovechar el desarrollo que se tiene en los nuevos recubrimientos, técnicas y equipos que se están elaborando actualmente para la ingeniería de superficies”* [5].

Con ello la ingeniería de superficies es una industria en crecimiento debido a que productos ingenieriles que son modificados en su superficie incrementan su desempeño, reducen costos y el control de las propiedades de la superficie independientemente del sustrato, ofrece un enorme potencial para:

- crear nuevos productos con propiedades superficiales mejores.
- solucionar problemas ingenieriles que con la tecnología anterior no era posible de resolver.
- mejorar la funcionalidad de productos existentes.
- conservar materiales escasos al tener mejoras en las propiedades superficiales de los materiales abundantes y sustituirlos en sus aplicaciones con estos últimos.
- reducir las emanaciones de desechos no deseados de las empresas y el consumo de energía (consideraciones ecológicas).

De esta manera, es importante determinar para el desarrollo de esta tesis algunas definiciones, clasificaciones y nomenclaturas que se estarán utilizando. Las capas o recubrimientos delgados sólidos, son fabricados por deposición de átomos individuales o pequeños grupos de átomos sobre un sustrato. Sus espesores tradicionales van desde angstroms (10^{-10} m) hasta algunas micras (10^{-6} m), aunque se pueden conseguir recubrimientos del orden de milímetros [6]. El término de vacío se utiliza cuando en un volumen o región en el espacio se presenta una presión menor a una atmósfera que es 101 325 Pa (760 mmHg o 760 torr). Pero debido a que hay diferentes regiones del grado de vacío, es que se denomina

bajo vacío cuando se tiene una presión de vacío entre la presión atmosférica hasta 10^{-2} torr (101 kPa hasta 1,33 Pa), alto vacío es cuando la presión de vacío va de 10^{-3} torr a 10^{-7} torr (0,133 Pa hasta $1,33 \times 10^{-5}$ Pa) y ultra alto vacío cuando se maneja una presión de vacío de entre 10^{-7} torr a 10^{-16} torr ($1,33 \times 10^{-5}$ Pa a $1,33 \times 10^{-14}$ Pa) [6].

La clasificación típica de los métodos de recubrimientos delgados se muestra en la figura 1.1. En ella se observa que los métodos de deposición son compuestos principalmente por el proceso de deposición física de vapor, PVD por sus siglas en inglés y por el proceso de deposición química de vapor, CVD⁴ por sus siglas en inglés. Adicionalmente los procesos PVD son divididos en dos categorías: la evaporación térmica y el de *sputtering*. Para ambos es posible realizar diversos métodos que se muestran en la figura 1.1, pero adicionalmente para la categoría de pulverización del blanco se puede apoyar del uso de magnetrones para tener mayores tasas de depósito sobre el sustrato.

El término *sputtering*, para este trabajo se estará definiendo como “pulverización del blanco”, es un evento en donde iones dentro de una descarga gaseosa (plasma) son usados para colisionar contra el blanco y pulverizarlo. Este evento consiste en las siguientes tres etapas [7]:

1. Aceleración de un ion a través del campo magnético del cátodo.
2. Penetración al blanco, resultando en una serie de colisiones atómicas.
3. Incorporación a la descarga gaseosa de uno o más átomos retirados del blanco.

⁴ CVD: Chemical Vapor Deposition

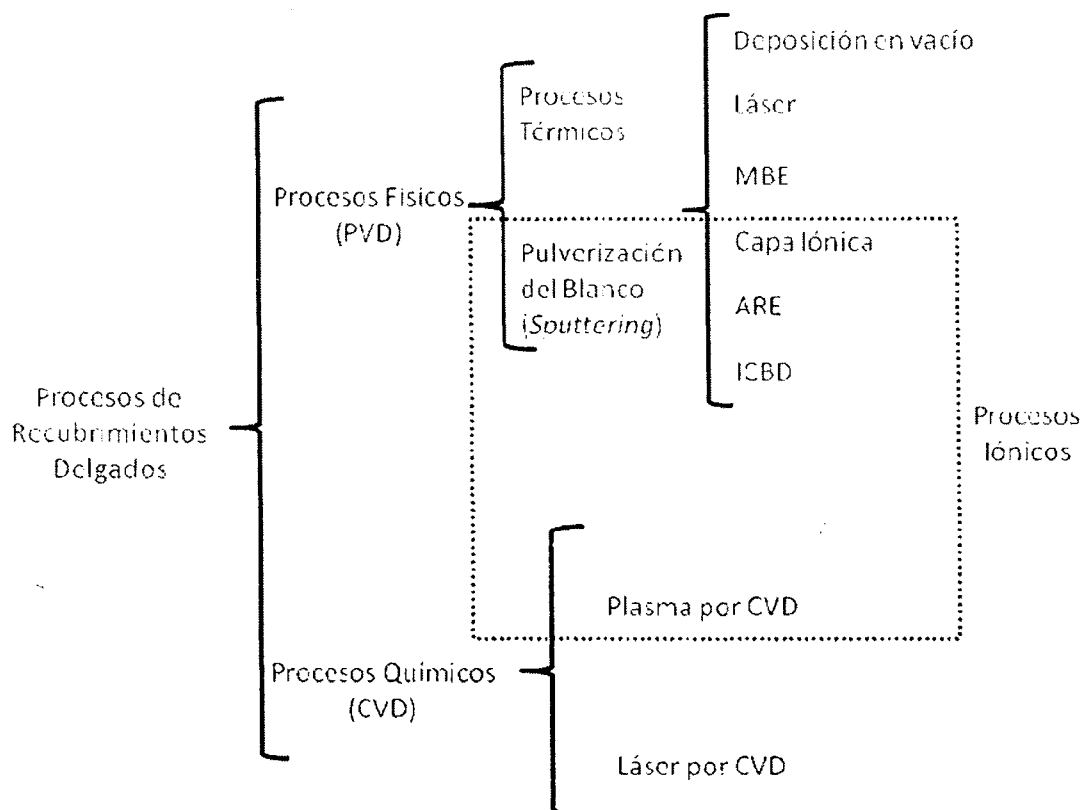


Figura 1.1 Procesos típicos de deposición de recubrimientos delgados⁵ [1].

Para catalogar los procesos Bunshah [5] ha propuesto una manera para identificar si el proceso en cuestión que se desea catalogar pertenece a PVD. Así, para clasificar un proceso como PVD debe comprender tres pasos esenciales para la formación de los depósitos, los cuales son:

Paso 1. Creación de las especies en fase vapor. En este paso hay tres maneras de poner el material en fase vapor que son evaporización, pulverización del blanco y gases y/o vapores químicos.

Paso 2. Transporte de la fuente al sustrato. La transportación de las especies en vapor desde la fuente al sustrato puede ocurrir bajo la presencia o condiciones de flujo molecular (por ejemplo colisiones entre átomos y moléculas), en donde alternativamente, si la presión parcial del metal en forma de vapor y/o las especies gaseosas en el estado de vapor es altamente suficiente o algunas de esas especies

⁵ MBE: Molecular Beam Epitaxy
 ARE: Active Reactive Evaporation
 ICBD: Ionized Cluster Beam Deposition

son ionizadas (por creación de un plasma), hacen que se tengan colisiones en la fase vapor durante su transporte al sustrato.

Paso 3. Crecimiento de la capa en el sustrato. Esto involucra la deposición de la capa por los procesos de nucleación y crecimiento. La microestructura y composición del recubrimiento puede ser modificada por el bombardeo de la capa que se está elaborando por los iones provenientes de la fase de vapor, resultando en un proceso de pulverización del sustrato y recondensación de los átomos de la capa, además de un aumento en la movilidad de los átomos, tanto en la superficie cercana sobre el recubrimiento como en la superficie del recubrimiento.

Con ello, cada proceso PVD puede ser descrito y entendido en términos de estos tres pasos según como lo establece Bunshah [5]. Adicionalmente para este proyecto de tesis se está utilizando magnetrones no balanceados para lograr mayores tasas de deposición en menor tiempo. Un magnetrón es un cátodo que puede operar en modos de corriente directa (CD), corriente alterna (CA), así como con radiofrecuencia (RF), en donde su efecto es que los electrones respondan a las líneas de campo magnético (\mathbf{B}) las cuales son paralelas a la superficie del blanco. Mediante la ecuación de la fuerza de Lorentz, $\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$, en donde q es la carga del electrón y \mathbf{v} es su velocidad, se consigue la fuerza con la cual los electrones golpean o bombardean al blanco para realizar de esta manera una pulverización más rápida del mismo y con ello conseguir recubrimientos mediante el PVD con ayuda de magnetrones.

1.2 ANTECEDENTES E IDEA CONCEPTUAL DE CONSTRUCCIÓN

Para comprender los antecedentes de este trabajo hay que entender como funciona el proceso denominado deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés). Como anteriormente Bunshah había determinado, los tres pasos en que se identifica al proceso PVD, se puede simplificar en una relación secuencial de tres eventos principales que suceden durante el proceso y que reajustándolos para este trabajo son: I) creación de las especies a partir de la pulverización del blanco, II) transporte de la fuente al sustrato en dónde sucede la recombinación de las especies y III) crecimiento del depósito sobre la muestra. Este proceso simplificado se muestra de manera esquemática en la figura 1.2.

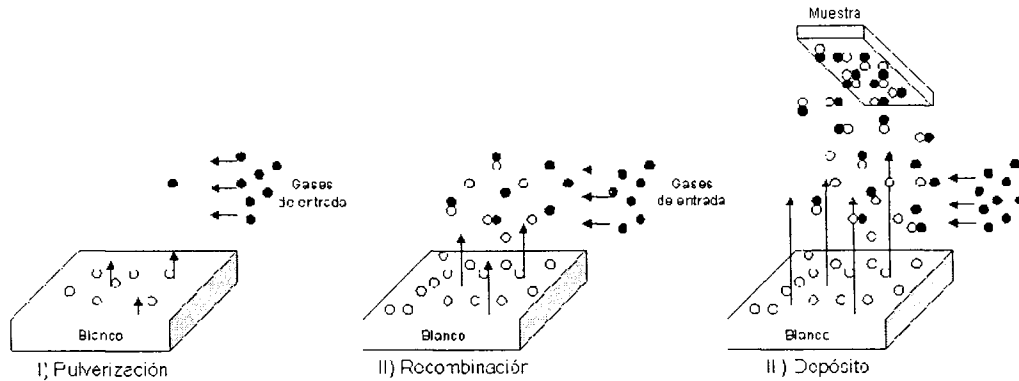


Figura 1.2 Esquemático de los eventos principales del proceso PVD.

En el primer evento que es la creación de las especies a partir de la pulverización del blanco, es aquel en donde se tiene un blanco (*target* en inglés) que se encuentra a una cierta distancia de la muestra, se pulverizará a través de la transferencia de cantidad de movimiento de las partículas que están atrapadas en el campo magnético de los magnetrones [8]. Se pueden utilizar las especies ionizadas de argón para realizar esta pulverización del blanco, las cuales se encuentran atrapadas en el campo magnético del magnetrón. Cabe notar que otros gases como el helio y el xenón entre otros, también son usados para la pulverización de blancos, pero el uso de argón es más popular ya que es más económico que los otros. En esta primera etapa hay que cuidar que el blanco no se contamine o envenene al tener una entrada no deseada de aire u oxígeno a la cámara [5]. La relación de estos factores y su impacto para el desarrollo de los recubrimientos que se mencionaron se explicarán en capítulos posteriores.

En el segundo evento, que es el transporte de la fuente al substrato en donde sucede la recombinación de las especies sobre la muestra, se tiene que las partículas que se pulverizaron del blanco se trasladan hasta la muestra en donde se recombinan con las especies provenientes de los gases de entrada (por ejemplo nitrógeno para generar nitruros) y que pasan por el plasma que se está generando entre el magnetrón y la muestra (figura 1.2). Esta recombinación puede suceder tanto en el volumen contenido entre el magnetrón y la muestra, aunque se presenta principalmente cuando las especies se han colocado sobre la muestra. La recombinación de las especies y las partículas del blanco están relacionadas al igual que en el primer evento, al tipo y cantidad de gas suministrado, a la presión de vacío que se tenga así como a la energía proporcionada a los magnetrones, pero adicionalmente se encuentra en

función de la distancia que hay entre el sustrato y la muestra [9]. Esto último debido a que es necesario contar con una distancia adecuada para que el depósito se desarrolle.

En el tercer evento del proceso PVD (esquemático en la figura 1.2) el crecimiento del depósito en sí sobre la muestra, es cuando se lleva a cabo tanto la deposición de las especies (solas o combinadas) sobre la muestra, las cuales dan como resultado el recubrimiento que se va formando sobre la muestra. Aquí el depósito elaborado se encuentra entre otros parámetros en función de la distancia entre el blanco y el sustrato, así como también del tipo de muestra que se tiene. Ya que *“las condiciones de la muestra como lo son su forma geométrica, su estructura cristalina, el tamaño de los granos de la muestra, la rugosidad así como de sus propiedades físicas principalmente en cuanto si es magnético o no, contribuyen a una adecuada formación o no del recubrimiento que se está elaborando”* [1].

Con lo anterior, se puede apreciar que el desarrollo de recubrimientos por PVD no es una situación sencilla que pueda ser resuelta de una manera fácil, ya que depende de diversos factores del o los depósitos que se desean elaborar. Gran parte del proyecto presentado fue el comprender las interrelaciones entre las variables y parámetros de este proceso PVD, para lo cual se tratará de establecer una relación entre las diversas variables de monitoreo tanto del proceso como del producto, en función de las características que se buscan en los recubrimientos elaborados.

Con respecto a la consigna de construcción, se tiene que fue necesario el diseño, desarrollo y construcción de un reactor para PVD, con la capacidad de elaborar recubrimientos multicapas. Cabe mencionar que como antecedente de construcción de este reactor multicapas, se cuenta con un reactor PVD de un magnetrón realizado en el marco de la tesis de Figueroa, U. [10], el cual fue de gran utilidad el conocer su funcionamiento para la realización del presente proyecto de tesis.

Las principales características del reactor elaborado por Figueroa, U. son las siguientes:

- a) Un sistema de extracción de gases utilizando una bomba mecánica en serie con una bomba turbomolecular.
- b) Utiliza una válvula de compuerta para controlar la conductancia del sistema.
- c) Se introducen los gases en forma de mezcla a la cámara, en el presente estudio de argón con nitrógeno.
- d) Utiliza un solo magnetrón para apoyar la pulverización del blanco.

En el nuevo diseño del reactor PVD que se realizó como parte de esta tesis, considera entre sus principales características distintivas las siguientes:

- a) Realiza la extracción de los gases a través de una bomba mecánica y una bomba turbomolecular que pueden estar en una configuración en serie o en paralelo.
- b) Se manipulan la velocidad de bombeo de la bomba turbomolecular para modificar la conductancia del sistema.
- c) Se tiene una válvula de ángulo recto que sirve de protección para la bomba turbomolecular al aislarla de la cámara de trabajo.
- d) Se introducen a la cámara los gases de argón y nitrógeno mezclados así como también se puede suministrar nitrógeno cerca del blanco o directa, esto de manera simultánea.
- e) Se utiliza un sistema de tres magnetrones que pueden funcionar alternadamente o al mismo tiempo para la generación de recubrimientos monocapas, multicapas y multicomponentes, ya sea con fuentes de energía de corriente directa o de radiofrecuencia.
- f) También y debido al mayor volumen de la cámara, se cuentan con quince puertos y cuatro mirillas que permiten la introducción de otros sensores y sistemas para el monitoreo y control del proceso.

Con lo anterior y con el conocimiento previo que se tenía en el grupo de trabajo del Centro de Investigación en Materiales del ITESM CEM, es que se llegó a una idea conceptual del reactor que se deseaba elaborar y que se muestra en la figura 1.3. En este esquema, se presentan los elementos principales de este prototipo que incluye las principales condiciones distintivas del presente proyecto donde se desea el poder desarrollar sobre un sustrato recubrimientos multicapas de diferente índole, a partir del PVD. Esto con el uso de magnetrones no balanceados y de fuentes de energía por radiofrecuencia y/o corriente directa como suministro de energía a los magnetrones. Además de que se tendría mayor capacidad de análisis a través de los diferentes sensores y puertos disponibles que contaría el reactor.

En la figura 1.3 se representa esquemáticamente el prototipo experimental. Para fines de descripción se ha dividido el proceso en tres sistemas que son:

1. Sistema de extracción y suministro de gases.
2. Sistema de descarga y generación de recubrimientos.
3. Sistema de análisis del plasma.

A partir de las condiciones de funcionalidad que serán descritas mediante estos sistemas y en el marco de este trabajo, es que se diseñó y construyó el prototipo experimental cuya fotografía se muestra en la figura 1.4. Cabe notar que otro proyecto de tesis doctoral fue elaborado a la par de este trabajo de tesis sobre el mismo reactor. Este proyecto de tesis paralelo fue realizado por Acosta, J. A. [11]. La diferencia sustancial entre ese proyecto y el presentado en esta tesis, estriba en que el presentado en esta tesis fue el diseño, construcción e instrumentación del reactor, mientras que el de Acosta, J. A. se basó en el control y automatización del mismo.

El sistema cuenta con tres magnetrones no balanceados que albergaran la posibilidad de colocar tres blancos diferentes para la generación de recubrimientos monocapas, multicapas o multicomponentes en cualquiera de los diferentes órdenes que se desee. Además de tener un sistema de calentamiento interno, ya sea para ser utilizado para calentar la muestra y/o el ambiente interno de trabajo. El reactor cuenta con la suficiente cantidad de puertos que hacen ser más versátil su uso para poder colocar diferentes sensores o mecanismos, dependiendo de los proyectos futuros que pudieran surgir. Así como un sistema de alimentación de gases que tenga la versatilidad de poder suministrarlos adentro de la cámara de la manera tradicional o cerca del substrato, esto de forma simultánea. Además de la posibilidad que el control de la presión interna de la cámara se realice a través de controlar las velocidades de una bomba turbomolecular y/o a través de la cantidad de los gases introducidos a la cámara. Adicionalmente, es posible incrementar el volumen de la cámara del reactor, al añadirle una cámara adicional que fue adaptada con un anillo que se acopla a este reactor.

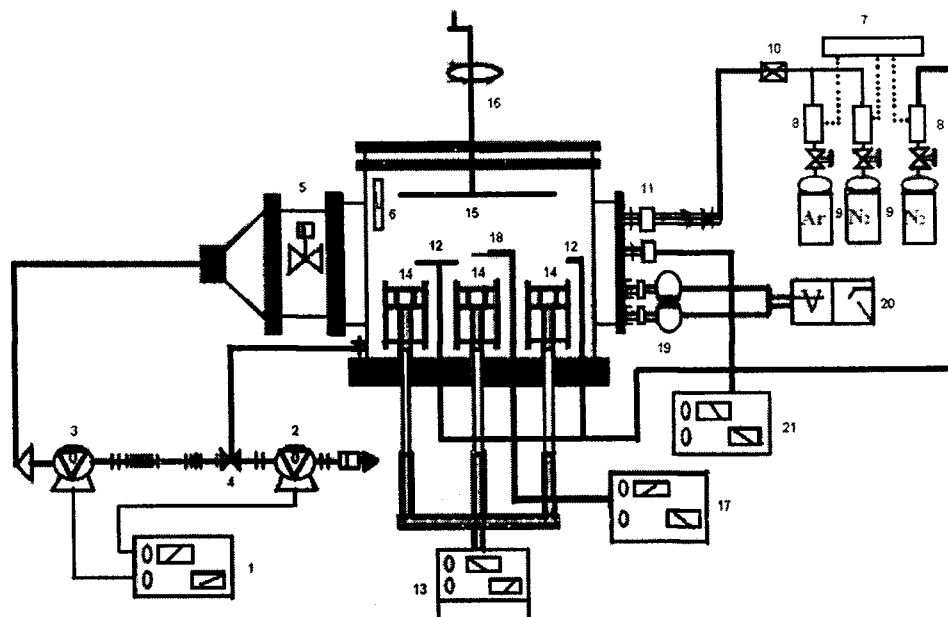


Figura 1.3 Esquema de componentes del reactor desarrollado en el marco de la tesis:

- | | |
|---|---|
| 1) Controlador de las bombas mecánica y turbomolecular. | 12) Suministro de nitrógeno cercano a los blancos. |
| 2) Bomba mecánica. | 13) Fuente de corriente directa o de radiofrecuencia. |
| 3) Bomba turbomolecular. | 14) Magnetrones no balanceados. |
| 4) Válvula de tres vías tres posiciones. | 15) Porta muestra. |
| 5) Válvula de ángulo recto. | 16) Rotación del porta muestra. |
| 6) Lámpara de calentamiento. | 17) Unidad de adquisición de datos de la sonda Langmuir |
| 7) Gobernador de los controladores de flujo másico. | 18) Sonda Langmuir. |
| 8) Controladores de flujo másico. | 19) Fotomultiplicador. |
| 9) Tanques de los gases. | 20) Monocromador o espectrómetro de emisión óptica. |
| 10) Mezclador de gases. | 21) Medidores de Presión. |
| 11) Suministro de los gases mezclados. | |

28 ENE 2008
BIBLIOTECA



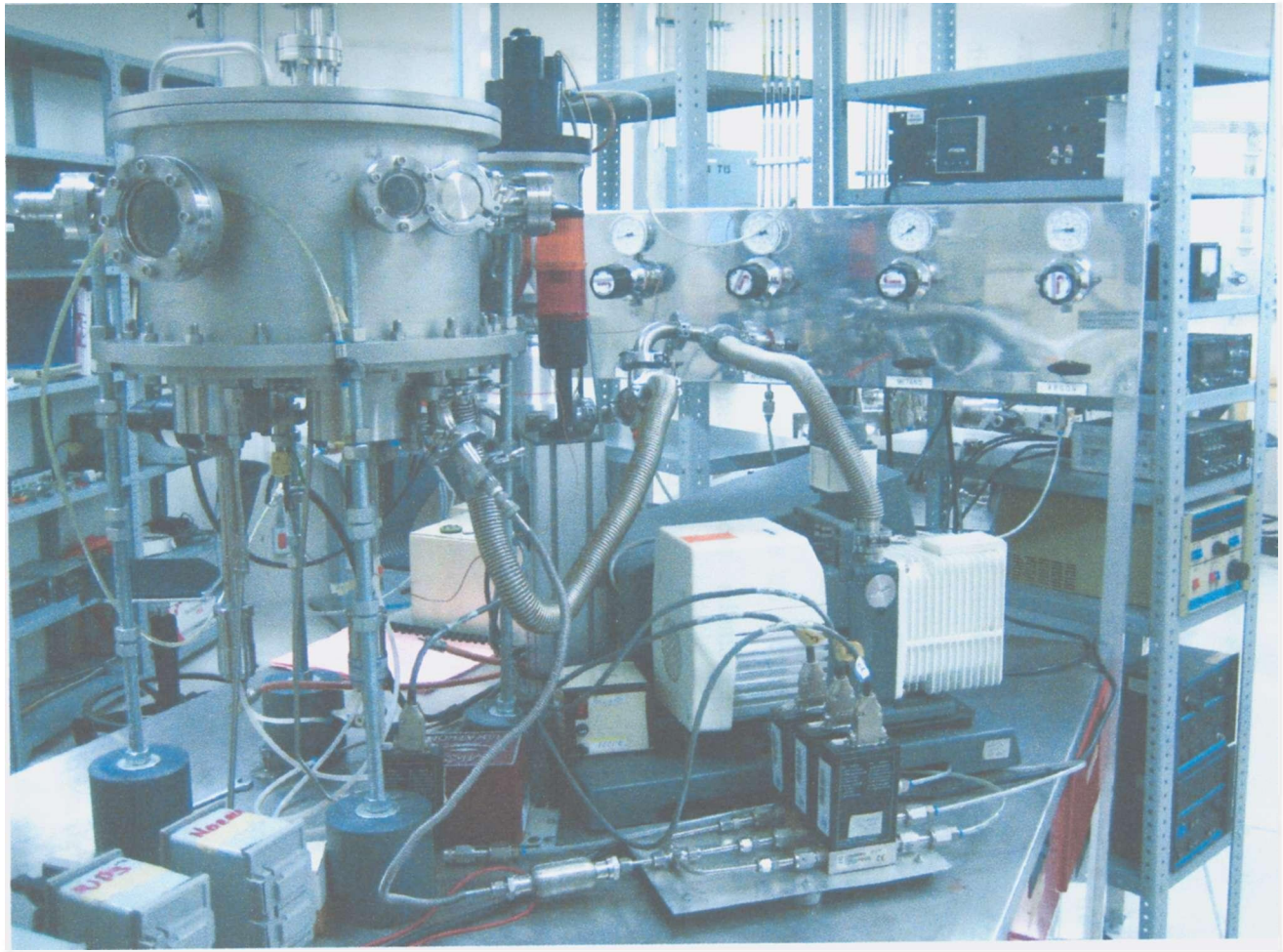


Figura 1.4 Fotografía del reactor diseñado, desarrollado y construido en el marco de la tesis.(Original en colores)

1.3 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS

La justificación del presente trabajo tiene su principio en las líneas de investigación que hay dentro del Centro de Investigación de Materiales del ITESM CEM, en donde es necesario contar con gente capacitada en las diferentes áreas que se contemplan en este centro. Una de esas áreas es el desarrollo de recubrimientos delgados a través de métodos de vacío, en donde es necesario que los investigadores se encuentren familiarizados en los diferentes aspectos que se contemplan, los cuales van desde el diseño y construcción de cámaras para el desarrollo de estos recubrimientos, el diseño y selección de recubrimientos para satisfacer problemas tribológicos que se tienen de manera práctica, así como la caracterización de los productos que se desarrollen. Es por ello que este proyecto de tesis tiene como justificación el desarrollo de un recubrimiento multicapa para satisfacer un problema de aplicación práctica, pero además plantea el diseño, construcción y caracterización del reactor que pueda producir dicho sistema multicapa, esto con el fin de generar conocimiento sobre esta área del desarrollo de recubrimientos delgados usando métodos de vacío como es el PVD.

El objetivo general de la presente tesis fue por lo tanto diseñar, construir, instrumentar y caracterizar un reactor que realice recubrimientos multicapas mediante el método de deposición física de vapor (PVD), utilizando tres magnetrones no balanceados debido a que se requiere desarrollar recubrimientos multicapas. Adicionalmente se requiere de la caracterización de los productos que se consigan como resultados para corroborar el buen funcionamiento del equipo y la generación de dichos recubrimientos multicapas.

Los objetivos específicos que se desarrollaron durante la presente tesis y que desglosan al objetivo general son:

- 1) Diseñar y construir un reactor que tenga la versatilidad de poder realizar el PVD con tres magnetrones para la elaboración de recubrimientos monocapas, multicapas y multicomponentes a partir de fuentes de energía de corriente directa, radiofrecuencia o combinación de ambas.
- 2) Diseñar y construir otro reactor que tenga la versatilidad de poderlo instrumentar con diferentes equipos y sensores a través de los diversos tipos de puertos a colocar y que sean acorde a los que se puedan conseguir comercialmente.

- 3) Instrumentar el reactor para hacer el monitoreo del proceso PVD a través principalmente de la presión, temperatura y especies presentes en el interior de la cámara.
- 4) Identificar un producto multicapa que satisfaga una aplicación específica, dentro del marco teórico del análisis tribológico y elaborarlo, utilizando para ello el equipo que se diseñó, desarrolló y construyó.
- 5) Caracterizar el proceso PVD para conseguir parámetros de operación adecuados para la elaboración de recubrimientos multicapas, esto a través de la sonda de Langmuir y el espectrómetro de emisión óptica (OES⁶ por sus siglas en inglés) además de los productos conseguidos.
- 6) Caracterizar el recubrimiento multicapas seleccionado a través de los análisis por microscopía electrónica de barrido y microanálisis por espectroscopia por dispersión de energía de los productos (SEM⁷-EDS⁸ por sus siglas en inglés), por microscopía electrónica de barrido de alta resolución, así como también por difracción de rayos-X (DRX) y relacionar estos resultados con el punto anterior.
- 7) Proporcionar un manual de operación del equipo con el fin de que investigadores que deseen utilizar el equipo elaborado, puedan hacerlo a través de esta guía rápida y con ello transmitir las experiencias aprendidas a partir del presente trabajo.

1.4 ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

Para cumplir con los anteriores objetivos, el presente trabajo se ha dividido en siete capítulos y tres anexos. En el capítulo 1 se presenta una breve historia e introducción a las tecnologías de generación de recubrimientos, así como el plantear los antecedentes, justificación y objetivos del proyecto. Para el capítulo 2 se contempla el mostrar los sistemas y componentes que integran el reactor que se diseñó, desarrolló y construyó para lograr la generación de los recubrimientos que serán requeridos elaborar dentro del grupo del Centro de

⁶ OES: Optical Emission Spectroscopy

⁷ SEM: Scanning Electron Microscopy

⁸ EDS: Energy Dispersive X-ray Microanalysis

Investigación en Materiales del ITESM CEM. En el capítulo 3 se plantea cuál es uno de los problemas con aplicación práctica que se desea resolver, así como algunos de los puntos, desde el aspecto tribológico, que se deben de contemplar para la selección y caracterización de los recubrimientos a generar. Al final de este capítulo 3 se define cual es el sistema multicapa a desarrollar para este proyecto. En el capítulo 4 se muestra de manera esquemática el principio de funcionamiento del reactor para la generación de dicho sistema multicapa así como algunos de los parámetros significativos para el proceso. En el anexo A se contempla a mayor detalle el funcionamiento de dicho reactor.

En el capítulo 5 se hace la caracterización y análisis del proceso durante la realización de los experimentos para el desarrollo del sistema multicapa seleccionado, esto a través de los resultados de los análisis por la sonda de Langmuir y por espectrometría de emisión óptica (OES). En el capítulo 6 se tiene la caracterización y análisis de los productos desarrollados mediante experimentos seleccionados, en donde se muestran los resultados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis por espectroscopia por dispersión de energía de los productos (EDS), así como también con el uso de SEM de alta resolución y del análisis por difracción de rayos-x (DRX). El anexo B es un comparativo de análisis de corrosión por resistencia a la polarización del sustrato utilizado, así como del efecto que tiene cada uno de los recubrimientos desarrollados sobre éste. Para el capítulo 7 se presentan las conclusiones del trabajo así como una recapitulación de cómo se consiguieron cada uno de los objetivos específicos del mismo. El anexo C presenta una tabla que correlaciona la nomenclatura utilizada para los experimentos a ser presentados en esta tesis y la nomenclatura secuencial que se utilizó durante el desarrollo del proyecto.

2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR

2.1 SISTEMAS DEL REACTOR

Para propósitos de la descripción del reactor que se construyó, se ha considerado tres conjuntos funcionales que llamaremos sistemas, los componentes de estos sistemas están representados en el esquema mostrado en la figura 1.3. Estos tres sistemas son:

1. Sistema de extracción y suministro de gases.
2. Sistema de descarga y generación de recubrimientos.
3. Sistema de análisis del plasma.

Los componentes de estos tres sistemas del reactor, vistos en la figura 1.3, son del 1 al 12 y el 21 parte del sistema de extracción y suministro de gases, del 13 al 16 son los componentes del sistema de de descarga y generación de recubrimientos y del 17 al 20 pertenecen al sistema de análisis del plasma. Para lo cual a continuación se tratará cada uno de ellos en específico definiendo las capacidades y limitaciones que se tienen para dichos sistemas.

2.1.1 SISTEMA DE EXTRACCIÓN Y SUMINISTRO DE GASES

Este sistema, que en el esquema de la figura 1.3 se compone de las partes 1 a 12 así como de la parte 21, es el responsable de extraer los gases de la cámara para realizar el vacío, así como del suministro de los gases, calentamiento de la cámara y de la muestra, además del monitoreo de la presión. Debido a los componentes que lo integran, es que se puede dividir en cuatro subsistemas a su vez, que son el subsistema de las bombas y aditamentos para la extracción de los gases, el subsistema de suministro de los gases deseados en el interior del

reactor, el subsistema de monitoreo de la presión y por último el subsistema de control y monitoreo de la temperatura.

Un esquema del primer subsistema se muestra en la parte izquierda de la figura 1.3. De ahí se observa que se compone principalmente de una bomba mecánica (figura 2.1, componente 2) la cual realiza un vacío de hasta $0,13 \text{ Pa}$ (10^{-3} torr) y que con ello permite que se ponga en operación la bomba turbomolecular (figura 2.2, componente 3), que a su vez esta podría realizar un vacío de hasta $1,33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ (10^{-6} torr). Ambas bombas requieren de un controlador (figura 2.1, componente 1) al cual se encuentran conectados y que gobierna el encendido y apagado de las mismas, así como la velocidad de giro de la bomba turbomolecular. Además este controlador contiene sensores internos conectados a las bombas y a la línea de energía, para monitorear que ambas trabajen adecuadamente.

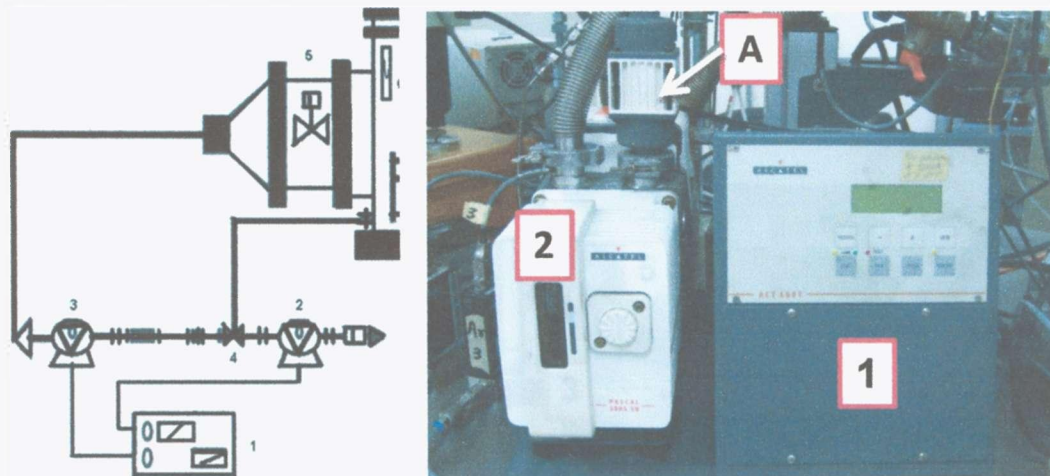


Figura 2.1 Controlador de las bombas (1), bomba mecánica (2) y filtro de salida de gases (A).
(Original en colores)

Aquí un aspecto interesante de considerar en este sistema es la conductancia que los componentes tienen. La conductancia (C) de un tubo o componente de vacío, es una medida de la habilidad de estos para transportar el gas a una presión dada. Ésta se proporciona en unidades de volumen transportado por unidad de tiempo [l/s]. La conductancia varía de acuerdo al flujo de gas así como a la naturaleza del gas. Así que la transferencia neta del gas a través de un componente conectado a una bomba de alto vacío es proporcional a la diferencia

de presión a través de dicho componente. La fórmula general de la conductancia es $C = Q / \Delta P$, en donde Q es la cantidad de flujo y ΔP es la diferencia en la presión [6].

Teniendo de esta manera presente el concepto de la conductancia, es que el primer subsistema se arregló de tal manera que sea posible, mediante la válvula de tres vías tres posiciones (figura 2.2, componente 4), mandar la extracción inicial de los gases directamente por la bomba mecánica para hacer el vacío inicial, o también es posible hacer la extracción del vacío a través de la bomba mecánica y la bomba turbomolecular en serie al abrir la válvula de ángulo recto (Figura 2.2, componente 5). El efecto en la conductancia, es que si solamente se cuenta con la bomba mecánica para realizar la extracción de los gases entonces el valor de la conductancia total del sistema (C_T) sería directamente el valor de la conductancia de este equipo ($C_T = C_1$). Pero al colocar ambas bombas en serie, se tienen que la conductancia total del sistema se calcularía como $1/C_T = 1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_3$, en donde C_1 es la bomba mecánica (figura 2.1, componente 2), C_2 es la bomba turbomolecular y C_3 es la válvula de ángulo recto (figura 2.2, componentes 3 y 5) [6].

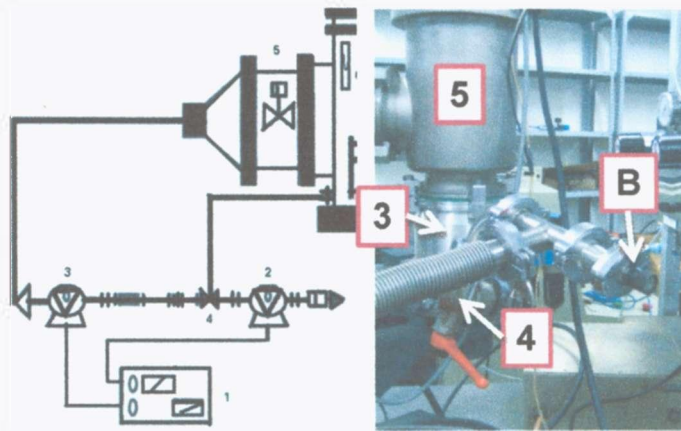


Figura 2.2 Bomba turbomolecular (3), válvula de tres vías tres posiciones (4), válvula de ángulo recto (5) y válvula de alivio (B). (Original en colores)

Con lo anterior se observa que cada uno de los componentes que se tengan en el flujo de salida de los gases, contribuye en el valor de la conductancia que el sistema tendrá. Con ello si una válvula no está completamente abierta, contribuirá de una manera indirecta en la presión que tendrá el sistema. Este principio se utilizó en el modelo de reactor elaborado por Figueroa, U. [10], en donde se usa una válvula de compuerta la cual es posible colocarla a

diferentes porcentajes de apertura para de esta manera controlar la presión interna de la cámara. Para el caso del reactor diseñado y construido en este proyecto se usó un sistema diferente de control de la presión, en donde se usó la manipulación a partir del controlador de las bombas de las revoluciones de giro de las aspas de la bomba turbomolecular. Es decir, el control de la cantidad de extracción de los gases al manipular la bomba turbomolecular, que a su vez modifica la conductancia del sistema.

El segundo subsistema referente al suministro de los gases deseados en el interior del reactor, está formado principalmente por los controladores de flujo másico y su mezclador (figura 2.3, componentes 8 y 10) así como de su controlador, los cuales proporcionan la cantidad de gas a inyectar en el interior de la cámara (figura 2.4, componente 11), así como los tanques y líneas de suministro de dichos gases. Aquí un aditamento esencial en la evolución de esta tesis, fue el conducto que suministra el nitrógeno cerca de los blancos (figura 2.4, componente 12) que proporcionó un factor interesante a la hora de realizar los recubrimientos de nitruros deseados, cuyo impacto se tratará a mayor detalle en capítulos posteriores.

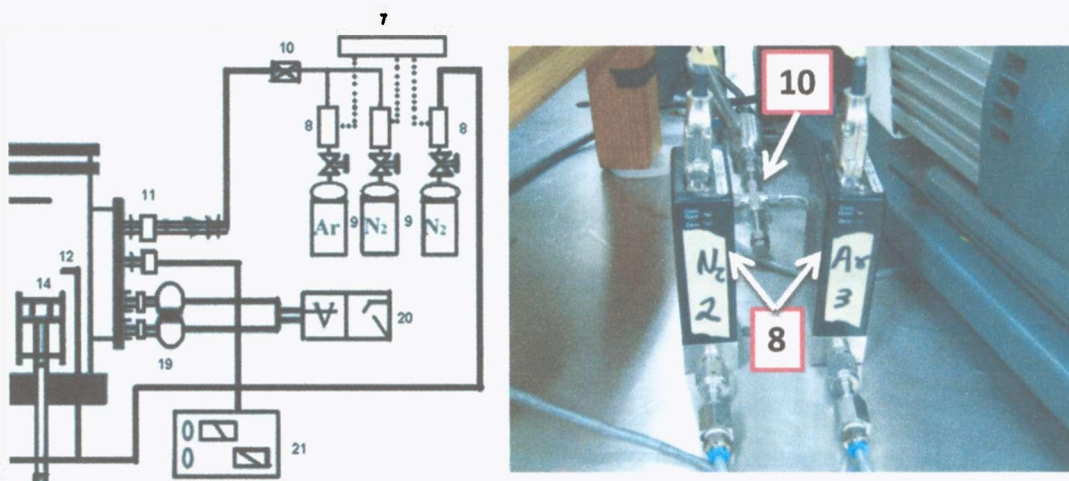


Figura 2.3 Controladores de Flujo Másico, MFC (8) y mezclador de gases (10).

(Original en colores)

Del tercer subsistema referente al monitoreo de la presión, se tiene que las presiones de las condiciones de trabajo para los recubrimientos a elaborar, se encontraron que estaban entre 13,33 Pa y $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (0,1 torr hasta 10^{-5} torr), por lo cual se definió que el sensor más adecuado y que proporciona una muy buena precisión en esos valores, es el sensor Baratrón (figura 1.3, componente 21). El principio de funcionamiento de este sensor está basado en la deformación de una membrana, con lo cual el medidor tiene la versatilidad de manejar diversas unidades de presión en forma digital (figura 2.5, componente 21). Con base a lo anterior se consideró que este instrumento es el más adecuado dentro del rango de los diferentes tipos de sensores de presión para ser utilizado en el reactor.

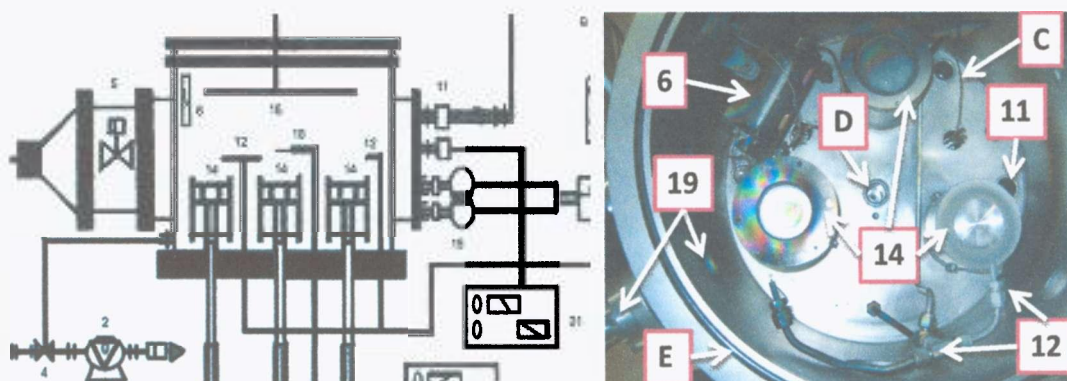


Figura 2.4 Lámpara de calentamiento (6), termopar (C), lugar de suministro de los gases mezclados (11) y de manera cercana al blanco (12), magnetrones no balanceados (14), uno de los lugares de donde la fibra óptica obtiene la medición para el análisis por OES (19), lugar de medición de la presión (D) y sello de O-ring de vitón (E). (Original en colores)

Cabe notar que la medición de la presión con este equipo se ha realizado a través de uno de los puertos disponibles de la cámara (figura 2.4, componente D), para lo cual se ha utilizado un pequeño tubo de alrededor de 50 cm de longitud que conecta al Baratrón con la cámara interna del reactor y con ello se realiza de manera remota la presión interna de la cámara ya que este sensor se encuentra separado del reactor, es decir la presión mostrada es una medición indirecta de la presión que tiene la cámara, esto por la colocación física del sensor.

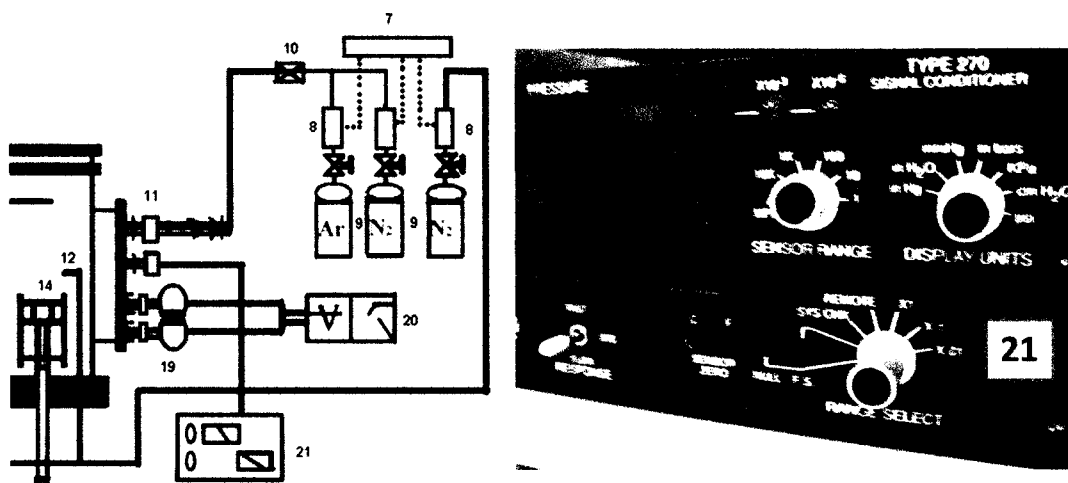


Figura 2.5 Modelo 270 para la lectura del sensor Baratrón 690A (21). (Original en colores)

El último subsistema del sistema de extracción de gases, corresponde al control y monitoreo de la temperatura el cual contempla como componentes los termopares, lámparas de resistencia eléctrica y un controlador de la temperatura a través de los dos componentes antes mencionados. Este subsistema se estuvo trabajando en diferentes combinaciones hasta lograr la configuración actual (ver figura 2.4, componentes 6 y C) en donde quedó una sola lámpara y dos termopares. Este subsistema tiene una muy buena respuesta desde temperatura ambiente hasta los 90 °C con respecto al calentamiento de la cámara o de las muestras, así como el poder monitorear el proceso desde temperatura ambiente hasta los 400 °C.

Cuando se quiere llegar al máximo vacío requerido para tener una atmósfera inicial con la mínima cantidad de gases en el interior de la cámara así como para mantener la presión en un cierto nivel de operación (un alto o ultra alto vacío), se tienen algunas limitaciones. Estas limitaciones en el sistema de extracción y suministro de gases dependen en gran medida del sellado correcto que se haga de los accesorios adicionales que contempla el reactor así como de los gases que tenga atrapado las paredes de la cámara y conductos que se tengan. Se tiene que este sistema de extracción de gases es muy susceptible a no proporcionar un alto vacío debido a fugas que se tengan en los sellos y/o conectores, así como al agregar más componentes que aumenten el área interna de la cámara, en donde es factible que se quede atrapado mayor cantidad de gases en sus paredes si no se realiza una desgasificación adecuada de los mismos.

Como opciones de sellos de la cámara principalmente se encuentran de tres tipos dependiendo de la hermeticidad que se desea tener. El primero tipo de sellos es a través de los O-ring de vitón (figura 2.4, componente E) que permiten un alto vacío, gracias a la buena hermeticidad pero además contempla el poderlos rehusar varias veces, en lugares que hay que estar cambiando de lugar o abriéndolos para tener acceso, como lo es la compuerta de la cámara, estos sellos requieren periódicamente una grasa de vacío. El segundo tipo son los sellos de cobre, los cuales son deformados cuando se coloca la conexión de los componente que se desean agregar (como el caso de las mirillas y los magnetrones), éstos son utilizados para realizar un ultra alto vacío aunque tienen la desventaja de que son usados por única vez. El tercer tipo son los sellos de níquel y de aluminio los cuales proporcionan mayor hermeticidad y son utilizados principalmente para conectar las líneas de los gases a los controladores de flujo másico, así como a los sensores de presión como el Baratrón. Estos sellos de níquel ó de aluminio, al igual que los de cobre se deforman plásticamente cuando se hace la conexión y por consiguiente solamente se utilizan por una vez.

También este sistema de extracción y suministro de los gases, es susceptible a la cantidad de gasto o flujo de gases que se inyecte para realizar el proceso, así como componentes que puedan desprender gases. Entre éstos últimos se encuentran los pegamentos y cintas de polímeros. Pero inclusive las paredes de la cámara y de las mangueras flexibles de acero inoxidable pueden “guardar” gases en el interior de sus paredes si no se realiza la desgasificación de los mismos.

Otra alternativa para incrementar el vacío y que es considerado como parte de este sistema de extracción de gases, es tener una etapa de calentamiento de la cámara para apoyar en la desgasificación de los gases que tiene la misma. Para ello, otro de los componentes utilizados en este sistema es una lámpara de calentamiento (figura 2.4, componente 6). El efecto del calentamiento de la atmósfera y de la cámara haría incrementar la energía de las partículas que se encuentran “atrapadas” por ejemplo en las paredes de la cámara y de las mangueras flexibles de acero, para que sean más fácilmente extraídas y de esta manera incrementar aun más el vacío en el interior.

2.1.2 SISTEMA DE DESCARGA Y GENERACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Este sistema, que en el esquema de la figura 1.3 se compone de las partes 13 a 16, es el encargado de realizar los depósitos sobre la muestra que se tenga. De esta manera se observa que se compone de los magnetrones no balanceados (figura 2.4, componentes 14) que colaboran en la pulverización del blanco que se encuentra colocado sobre éstos. También se cuenta con los controladores de las fuente de energía a los cuales se le suministra a los magnetrones para la pulverización del blanco así como para la generación del plasma, que para este reactor pueden ser de corriente directa, CD (figura 2.6, componente 13A) o por radiofrecuencia, RF (figura 2.6, componente 13B). Aunque también el reactor tiene la capacidad de generar un diferencial de potencial extra (voltaje bias) para la generación de los recubrimientos. El portamuestra (figura 1.3, componente 15) y el dispositivo para hacerlo girar (figura 1.3, componente 16), ambos de acero inoxidable 316, son otros de los componentes de este sistema que sujetan propiamente a la pieza a recubrir, además de poderla colocar encima y a una cierta distancia de cada uno de los magnetrones en donde se realizará el proceso.

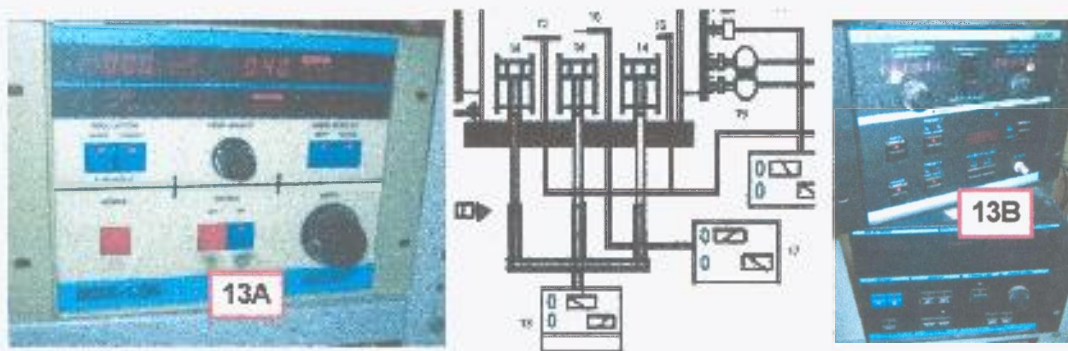


Figura 2.6 Controladores de las fuentes de energía por CD (13A) y por RF (13B).

(Original en colores)

Para comprender el complejo mecanismo que sucede en este sistema de descarga y generación de recubrimientos, hay que tomar en cuenta el modelo de Berg [12]. En éste se establece, de manera general, que existe una competencia entre tener una gran cantidad de depósito sobre la muestra y que el depósito realizado sea el compuesto deseado al suministrar el gas reactivo, en nuestro caso nitrógeno, debido a que se genera un lazo de histéresis

relacionado a los diferentes parámetros del proceso. Es por ello, que parámetros del proceso como es la definición de la presión de trabajo, la conductancia del sistema, el material del blanco, la distancia entre el blanco y la muestra, así como la cantidad del gas reactivo hacen que este sistema sea complicado de controlar, ya que adicionalmente se presenta un lazo de histéresis relacionado a cada uno de los parámetros antes mencionados

Cabe hacer notar que en el estudio de la tesis de Acosta, J. A. precisamente trata entre otras cosas, sobre el encontrar y analizar este efecto de histéresis [11], para lograr encontrar la forma de automatizar parte del proceso de este reactor. El contexto de este trabajo es el diseño e instalación de los diversos componentes del reactor para que se lleve a cabo el PVD auxiliado por magnetrones.

En específico para este sistema de descarga y generación de recubrimientos, se consideró tomar en cuenta los efectos de histéresis que se pueden presentar en el reactor. De esta forma, para este sistema se colocaron los componentes necesarios para llevar a cabo el proceso de PVD en donde se tuviera la versatilidad de realizar diversos tipos de experimentos con las fuentes de CD o RF.

2.1.3 SISTEMA DE ANÁLISIS DEL PLASMA

El sistema de análisis del plasma, que en el esquema de la figura 1.3 son los componentes 17 a 20, es el que permite que la operación del PVD se pueda monitorear para conocer lo que está sucediendo en la región del plasma. Este sistema se compone de la sonda de Langmuir y la unidad de adquisición de datos (figura 2.7, componentes 17 y 18) que tiene como principal uso la obtención de los parámetros del plasma que se está desarrollando, mediante el monitoreo de la temperatura electrónica y la densidad del plasma. Otro de los componentes de este sistema es el espectrómetro de emisión óptica (OES) y su unidad de control (figura 2.8, componentes 19 y 20) el cual realiza el análisis del plasma mediante la determinación de las especies emisivas que se encuentran presentes tanto en el plasma como en la atmósfera circundante al blanco.

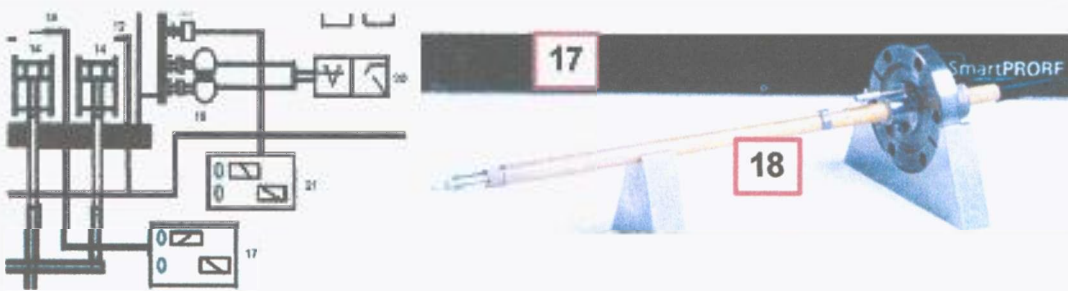


Figura 2.7 Unidad de adquisición de datos (17) y sonda de Langmuir (18).

(Original en colores)

Una de las características de la sonda de Langmuir (figura 2.7, componente 18) es poderla colocar en la región del plasma generado por cada uno de los magnetrones, al instalarla a través de los puertos con los que cuenta el reactor. Además otra de sus características es proporcionar información del plasma en tiempo real a través de una computadora. Sin embargo, entre sus limitaciones actuales de este equipo, está la imposibilidad de monitorear simultáneamente plasmas desarrollados por diferentes magnetrones, ya que hay que al contar con una sonda, hay que quitarla físicamente de uno de los puertos para colocarla en otro, lo que significa terminar el proceso de recubrimientos para hacer esta instalación a presión atmosférica.

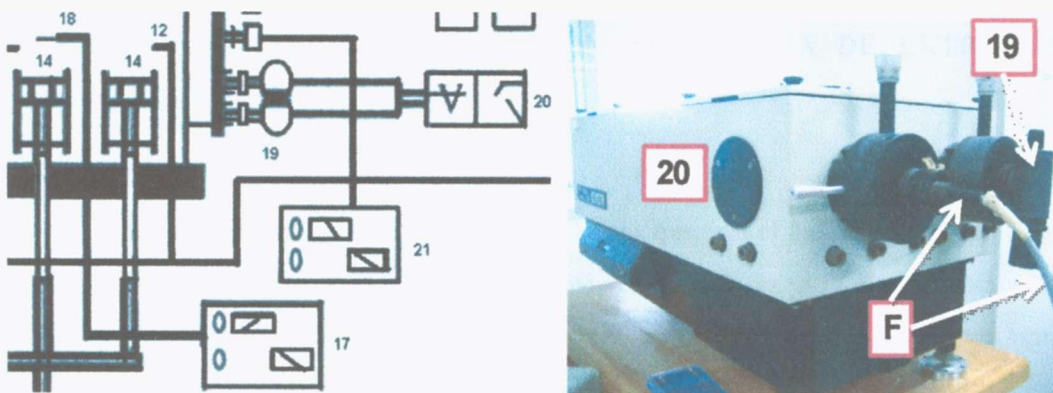


Figura 2.8 Fotomultiplicador (19), espectrómetro de emisión óptica (20) y fibra óptica que va al reactor (F). (Original en colores)

Del espectrómetro de emisión óptica (figura 2.8, componente 20) se cuenta como su principal característica el poder monitorear la atmósfera en diferentes puntos del reactor cuando se realiza el proceso, ya que se cuenta con cuatro puertos que son las mirillas del reactor en donde colocar la sonda de fibra óptica (figura 2.8, componente F) del espectrómetro de emisión óptica. Esto da la versatilidad, a diferencia de la sonda Langmuir, de poder monitorear lo que sucede en la atmósfera sobre cada uno de los magnetrones que están desarrollando el plasma. Esto es debido a que la fibra óptica es colocada en la parte exterior de las mirillas y por lo tanto no afecta al proceso que sucede en el interior de la cámara. Sus limitaciones es que hay que dirigir adecuadamente la sonda, es decir que quede firmemente sujeto a las mirillas para que no se mida en diferentes puntos en cada ocasión o que mida en un lugar que no sea de interés. Adicionalmente hay que considerar que el ángulo de visión de la fibra óptica es de 26° , así como el colocar la sonda de tal manera que se evite captar la luz ambiental que se tiene y que puede producir “ruido” o errores en los resultados.

2.2 COMPONENTES RELACIONADOS A LOS SISTEMAS DEL REACTOR

2.2.1 COMPONENTES ASOCIADOS CON EL SISTEMA DE EXTRACCIÓN Y SUMINISTRO DE GASES

Este sistema se compone de tres subsistemas que son el de extracción de los gases, el de suministro de los gases y el de monitoreo de la presión. Sobre el primer subsistema referente a la extracción de los gases, se tiene que los componentes esenciales son una bomba mecánica de vacío así como de una bomba turbomolecular, además de su controlador que se encarga del encendido y apagado de dichas bombas, otra función que realiza el controlador es el monitoreo de las revoluciones de la bomba turbomolecular así como de la temperatura que ambas bombas tienen, para que en su defecto se produzca un paro de emergencia al suceder una situación que no esté dentro de las condiciones normales de funcionamiento de las mismas. La selección de los componentes principales para este sistema fueron un controlador del sistema de vacío tipo Turbopack modelo ACT600T de la marca Alcatel (figura 2.1, componente 1) que tiene a su mando una bomba mecánica modelo Pascal 2005 SD (figura

2.1, componente 2) y una bomba turbomolecular modelo ATP 150 de la misma marca (figura 2.2, componente 3).

Para el caso particular de la bomba mecánica Pascal 2005 SD que se tiene en este sistema de extracción, se compone de una etapa. Esta etapa hace que se consiga una compresión de los gases que puede lograr hasta 133,32 Pa (1 torr) como vacío máximo, para el caso particular de esta marca y modelo que se adquirió. Analizando los detalles técnicos de esta bomba mecánica, sus componentes internos giran a 1 800 rpm⁹ y que su flujo nominal de bombeo puede alcanzar los 6,5 m³/h.

Para el caso de la bomba turbomolecular ATP150, su principio de funcionamiento se basa en el giro de “aspas” muy parecidas a las que tiene una turbina, pero a mucho menor escala, las cuales al girar a muy altas revoluciones “succionan” los gases de la cámara para retirarlos de la cámara y generar el vacío.

A través del controlador Turbopack modelo ACT600T es posible manipular las revoluciones a la que girarían las aspas de la bomba turbomolecular para que con ello tener una de las formas de controlar la presión interna de la cámara y la conductancia del sistema. Esta forma de control se definió de acuerdo a las características principales que debería tener este reactor para lograr las presiones de trabajo necesarias, teniendo a la par el caudal o gasto del suministro de gases que se inyecten a la cámara. Adicionalmente se adquirió este sistema ya que dentro de sus capacidades está el poder realizar el control de las revoluciones de la bomba turbomolecular así como del encendido de las bombas de manera externa y/o supervisada por una computadora conectada al controlador para realizar la automatización del proceso.

Sobre los detalles técnicos de esta bomba turbomolecular ATP150, se puede controlar el giro de las aspas de la misma desde 6 000 rpm hasta 27 000 rpm y que su flujo nominal de bombeo puede alcanzar los 140 l/s. Esta es una de las maneras de poder hacer el control de la presión del proceso a partir del cambio de las revoluciones de las aspas de la bomba turbomolecular.

Para el segundo subsistema referente al suministro de los gases deseados en el interior del reactor se cuenta con los componentes que son: el gobernador de los controladores de flujo másico (figura 2.9, componente 7), los controladores de flujo másico, MFC¹⁰ por sus siglas en inglés (figura 2.3, componentes 8) y el suministro de nitrógeno cercano a los blancos

⁹ rpm: revoluciones por minuto

¹⁰ MFC: Mass Flow Control

(figura 2.4, componente 12). Los dos primeros componentes, se encuentran muy relacionados ya que el primero controla al otro. De esta manera el gobernador de los controladores de flujo másico se seleccionó de la marca MKS modelo 247D el cual tiene la capacidad de manejo de hasta cuatro MFC, así como el poder subordinarse remotamente desde una computadora. Los MFC con que se cuentan son de la marca MKS modelos 1179A12CR1BV del tipo 1179, los cuales tienen una capacidad de manejo de hasta 100 sccm¹¹. Aunque estos MFC tienen la posibilidad de intercambiarlos por otras capacidades como son los de 50 sccm, modelos 1179A51CR1BV de la misma marca y tipo. El funcionamiento de los MFC se realiza a través de una válvula de aguja retroalimentada a través de un sensor de flujo que tiene internamente dicho controlador.

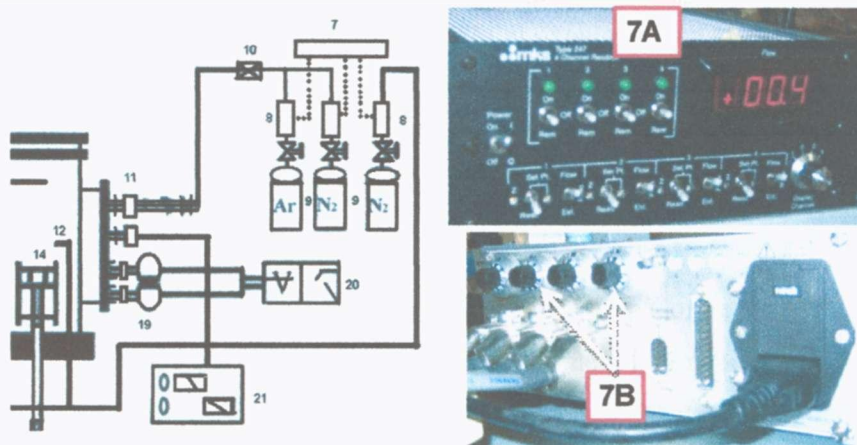


Figura 2.9 Gobernador de los controladores de flujo másico (7A) con su vista de conexiones trasera (7B). (Original en colores)

Aquí cabe aclarar que el gobernador de los MFC, tiene la capacidad de poder manejar diferentes capacidades de los MFC en donde solamente se cambia el factor de control de escala (SCF¹² por sus siglas en inglés) que tiene en la parte posterior (figura 2.9, parte 7B) y que se calcula como indica en su manual [13]. El resumen de los valores utilizados de SCF para los MFC para este reactor se muestra en la tabla 2.1.

¹¹ sccm: standard cubic centimeter per minute

¹² SCF: Scaling Control Factor

Tabla 2.1 Tabla de valores de SCF para el nitrógeno y el argón.

GF = 50 para MFC de 50 sccm			GF = 100 para MFC de 100 sccm		
	GFC	SCF ₅₀		GFC	SCF ₁₀₀
Ar	1,44	72	Ar	1,44	144
N ₂	1	50	N ₂	1	100

Adicionalmente es posible introducir a la cámara otros tipos de gases como por ejemplo hidrógeno que serviría para reaccionar con el oxígeno o con el aire cuando la cámara se trabaja a presiones cercanas a la atmosférica, así como también es posible introducir oxígeno para oxidar las piezas y generar compuestos de óxidos, esto entre otros de los gases. Para todos ellos, hay que calcular su SCF a colocar en el gobernador para cada correspondiente MFC que se tenga.

También una de las especificaciones técnicas del gobernador de los MFC es que puede manipular desde el 0,1% hasta el 100% de la cantidad de flujo máximo de los MFC. Esto quiere decir que para un MFC de 100 sccm (figura 2.3, componentes 8) el gobernador de los MFC puede suministrar como mínimo 0,1 sccm que es el 0,1%, para uno de 50 sccm sería a partir de 0,05 sccm y para uno de 2 000 sccm sería 2 sccm la cantidad mínima del gas a suministrar. Así que hay que tener especial observación en este detalle técnico a la hora de seleccionar el caudal individual de los gases que se desean suministrar.

Después de que el MFC entrega la cantidad que el gobernador le defina, es que viene la introducción de los gases adentro de la cámara. Una manera tradicional de alimentación de los gases es hacer una unión de la salida de los gases del controlador de flujo másico para que se mezclen (figura 2.3, componente 10) y entonces la mezcla se proporcione directamente a la cámara (figura 2.4, componente 11).

Un aspecto interesante que se encontró a la hora de realizar el presente trabajo, es que tanto la cantidad del suministro de los gases inyectados (gasto) como el lugar específico de suministro adentro de la cámara, son variables significativas a la hora de realizar los depósitos. Debido a esto una variante en el diseño del reactor y del proceso PVD realizado

para el presente proyecto, es que el suministro de nitrógeno se proporcione cerca del blanco. Una de esas primeras alternativas fue utilizar tubos en el interior para dirigir la entrada de nitrógeno cerca del sustrato como se muestra en la figura 2.4, componente 12.

En este trabajo de tesis se realizaron diversos experimentos para caracterizar el efecto que tenía la alimentación de los gases para la generación de los depósitos que se deseaban desarrollar, entre la manera tradicional de administración de los gases así como con el suministro del nitrógeno cercano al blanco. Los resultados de dichos experimentos se presentarán en capítulos más adelante.

Revisando el tercer subsistema referente al monitoreo de la presión (figura 1.3, componente 21), se refiere a los sensores y medidores de presión, aquí es posible utilizar una gran diversidad de sensores dependiendo del proceso a monitorear. Para esto, al inicio de este proyecto se consideró el monitoreo de todo el rango de presiones desde la atmosférica hasta el máximo vacío que se pudiera lograr a través de las bombas, para lo que se adquirieron un sensor Pirani de la marca MKS de la división HPS modelo de la serie 315 y un sensor de cátodo frío de la marca MKS de la división HPS modelo I-Mag. Para ambos sensores se utiliza el mismo medidor de la presión que es de la marca HPS modelo 953 (figura 2.10, componente 21B).

De la información de sus especificaciones técnicas tanto del Pirani de la serie 315 como del cátodo frío del modelo I-Mag, se tiene que el Pirani puede medir desde la presión atmosférica hasta $0,01 \text{ Pa}$ ($7,5 \times 10^{-5} \text{ torr}$) y el de cátodo frío va desde 1 Pa hasta 10^{-9} Pa ($7,5 \times 10^{-3} \text{ torr}$ hasta $7,5 \times 10^{-12} \text{ torr}$) de vacío. Además otra de sus características es que no requiere de una orientación física específica por lo cual le da versatilidad de funcionamiento.

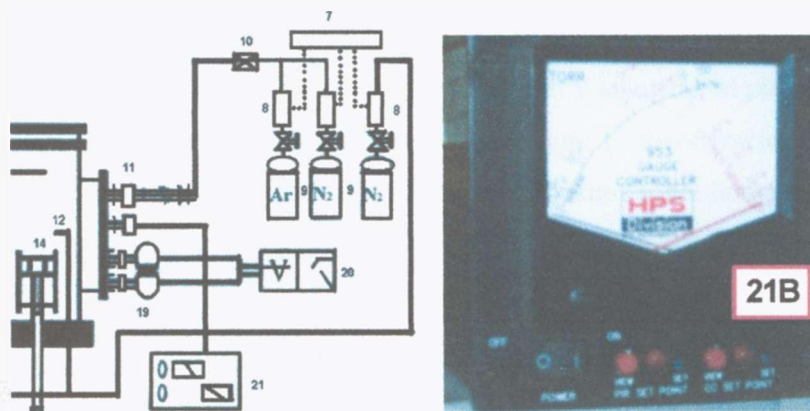


Figura 2.10 Medidor de presión HPS modelo 953 (21B). (Original en colores)

Debido a las observaciones y problemas con uno de los sensores durante el desarrollo de la tesis en la operación del proceso, el sensor Pirani se cambió por un sensor de membrana tipo Baratrón de la marca MKS modelo 690A01TRC. Este nuevo sensor resultó ser más adecuado para el monitoreo del proceso, ya que normalmente el monitoreo de la presión en el reactor en condiciones de trabajo se hace desde 5 Pa ($3,75 \times 10^{-2}$ torr) hasta una presión de vacío de 0,1 Pa ($7,5 \times 10^{-4}$ torr) lo cual queda en el rango de medición del sensor Baratrón el cuál proporciona la información de manera digital. Aunque una de sus limitaciones al utilizar el sensor Baratrón, es sobre calibrarlo en cada ocasión en el máximo vacío que se consiga, es por ello que tanto el sensor de cátodo frío I-Mag como el medidor de la presión HPS modelo 953 (figura 2.10, componente 21B), se dejaron en el diseño final del reactor debido a que proporciona la capacidad de calibrar al sensor Baratrón.

El sensor de presión por membrana Baratrón requiere de su acondicionador de señal, para lo cual se utiliza el modelo 270 de la marca MKS para realizar su lectura (figura 2.5, componente 21). Este lector del Baratrón tiene como características técnicas principales el usar un rango multiplicador de $\times 1$, $\times 0,1$ y $\times 0,01$ de la escala total del sensor, así como en su pantalla puede mostrar la presión en siete diferentes medidas. Adicionalmente a que muestra los resultados hasta con tres órdenes de magnitud en forma digital.

2.2.2 COMPONENTES DEL SISTEMA DE DESCARGA Y GENERACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Los componentes esenciales del sistema de descarga y generación de recubrimientos son las fuentes de corriente directa o de radiofrecuencia (figura 2.6, componentes 13A y 13B) que suministran la energía a los magnetrones para encender y mantener el plasma que ayudará a ionizar el argón que se está introduciendo y con ello lograr la pulverización del blanco que servirá para combinarse con el nitrógeno y generar los depósitos sobre la muestra., además de los magnetrones no balanceados (figura 2.4, componentes 14) que pueden energizarse por RF o por CD.

El controlador de energía por RF que se puede instalar en el reactor, es de la marca Advanced Energy modelo RFX-600 (figura 2.6, componente 13B) además de su controlador de capacitancias ATX-600. Dentro de las especificaciones técnicas del controlador por RF es

que la impedancia de salida que maneja es de 50Ω con una potencia de 600 W. Adicionalmente maneja una frecuencia de 13,56 MHz con una distorsión de las armónicas a menos de 50 dB y con una precisión a la salida del valor que sea mayor entre el 3% de la lectura o de 2 W, el que sea mayor.

Además el principio de funcionamiento del controlador de capacitancias ATX-600, al cual está conectado el controlador de energía por radiofrecuencia RFX-600 se basa en un diagrama en “L” compuesto de dos capacitancias de signo contrario y una inductancia conectada en serie a las dos capacitancias [14]. La figura 2.11 muestra precisamente el diagrama correspondiente al controlador de capacitancias en su interior. En este diagrama la entrada proporcionada por parte del controlador de energía por radiofrecuencia, el RFX-600, proporciona una resistencia de 50Ω o 75Ω . El funcionamiento del controlador de capacitancias es hacer que la salida, que tradicionalmente es la conexión al magnetrón en conjunto al blanco, que puede representarse como una impedancia $R \pm jX$ se convierta a una constante de 50Ω o 75Ω a través de la manipulación de las capacitancias $C1$ y $C2$ que tiene en el interior.

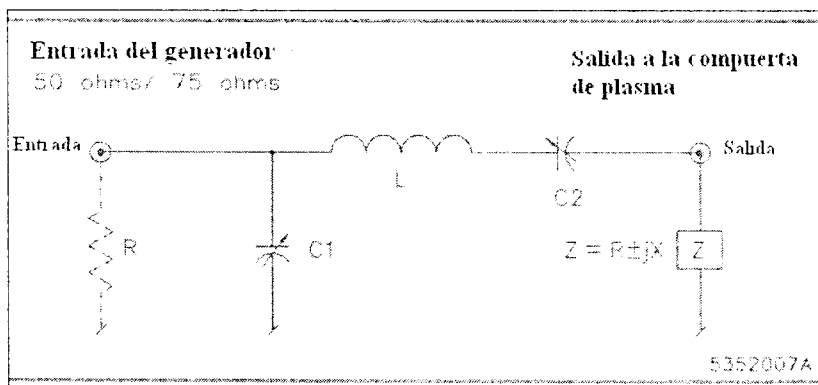


Figura 2.11 Diagrama básico del controlador de capacitancias ATX-600 [14].

El controlador por corriente directa que se seleccionó para este reactor es de la marca Advanced Energy modelo MDX-1.5K (figura 2.6, componente 13A). Para el MDX-1.5K se tiene que los métodos de selección de la regulación de la salida puede ser por potencia, por corriente o por voltaje. Estos tres métodos de consigna lo que proporcionan a este equipo es una gran versatilidad, ya que puede manejarse cualquiera de ellos para un mismo proceso PVD. De esta manera las otras dos variables se ajustarán dependiendo de las características del proceso que se tenga, al desarrollar el recubrimiento. Estas características al elaborar el

recubrimiento tradicionalmente cambian durante el tiempo debido a factores como la contaminación del blanco, el espesor del mismo, las propiedades magnéticas y los tipos del blanco y la muestra.

Dentro de las especificaciones técnicas del MDX-1.5K están que maneja una rampa para llegar el valor deseado de energía que varía con respecto al tiempo de entre 1 a 10 minutos. Además que la precisión de los valores está del orden del 0,2 % y que la operación se mantiene continua. Se requiere suministrar la energía por CD a través de una rampa, ya que si se proporciona en forma de un escalón puede producir una saturación de iones en el interior de la cámara que haga que se apague el plasma que se desea generar. Es por ello que se usa una rampa para la energía hasta llegar al valor requerido como se muestra en la figura 2.12. Con ello el suministrar gradualmente la energía hace que se produzca una pequeña impedancia como carga de salida para el sistema. Notar que cuando la corriente aumenta, hace que los iones se vayan hacia el blanco lo cual puede producir una condición de saturación. Por eso, es que en el diagrama de la figura 2.12 se observa que primero la energía suministrada es por medio de pulsos y luego se inicia el proceso de la rampa para llegar a la energía requerida y de esta manera mantener el plasma para el proceso de pulverización necesario para el PVD.

Para cada blanco la forma y el medio de control varían, haciendo que sea mucho más sencillo el trabajar por ejemplo, mediante RF para blancos y/o muestras cerámicas y utilizar CD para blancos metálicos. Es por ello que hay que realizar diversas pruebas antes para encontrar cual es el más conveniente suministro de energía, a menos que se tenga definido y entonces hay que realizar el monitoreo para conseguir los mejores parámetros de control mediante ese proceso.

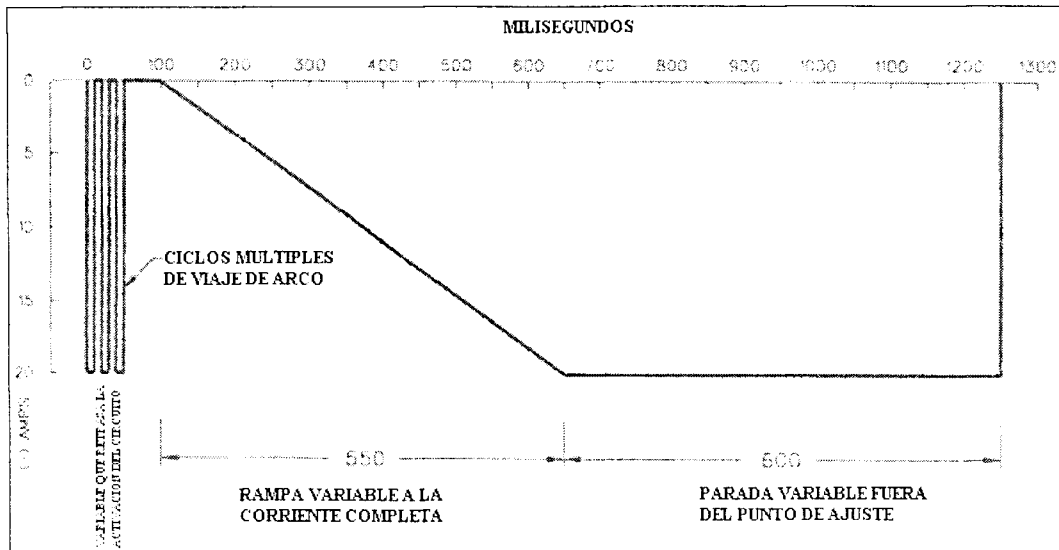


Figura 2.12 Suministro de la energía por corriente directa [15].

Para el reactor que se diseñó y se construyó se adquirieron dos magnetrones de la marca Kart J. Lesker para blancos de dos pulgadas de diámetro, modelos TRS2FSA y TM02FS10 del tipo Torus 2 (figura 2.15, componentes 14). Además se instaló un magnetrón no balanceado de la marca AJA para blancos de tres pulgadas de diámetro, modelo A3CV-HA. Entre las especificaciones técnicas de los magnetrones del tipo Torus 2, son posibles de utilizarlos tanto con un suministro de energía de CD como de RF. Además, su presión de operación de vacío va desde 0,66 Pa (5×10^{-3} torr) hasta 26,6 Pa (0,2 torr), lo cual se encuentra dentro del rango de este proceso PVD que es de alrededor de 1 Pa ($7,5 \times 10^{-3}$ torr). Para el caso del magnetrón AJA, las especificaciones técnicas son muy parecidas en donde el parámetro diferente es sobre la máxima potencia para RF que se puede utilizar, siendo de 700 W.

Los magnetrones se componen de una serie de imanes permanentes que producen un campo magnético bastante fuerte sobre la superficie del blanco, ver figura 2.13. Con ello, se fuerza a las especies a realizar una espiral cerca de la superficie del blanco debido a los imanes debajo del blanco, hacen que la longitud de trayectoria de los mismos se incremente logrando una mayor probabilidad de ionización.

Además las especies atrapadas debido al efecto de la carga y al campo magnético, hacen a su vez que bombardeen con mayor frecuencia el blanco. Adicionalmente, el confinar el plasma con las especies ionizadas a un volumen cercano de la superficie del blanco provoca que éstas tengan mayor energía para el impacto y por consecuencia maximizan el pulverizado para lograr una mayor relación de deposición. Con todo lo anterior el resultado que se trata de

conseguir sobre la muestra es una capa más densa, lo cual es más factible que suceda con el apoyo de los magnetrones que sin ellos.

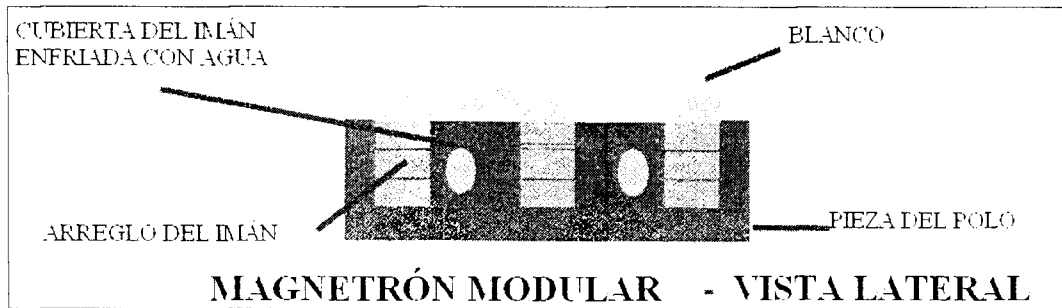


Figura 2.13 Esquemático de los componentes internos de un magnetrón [16].

Otra incógnita que se tiene es cuándo utilizar un magnetrón balanceado y cuándo uno no balanceado. La respuesta se entiende al observar la figura 2.14 en donde se puede ver el patrón de las líneas del campo magnético para lo cual en el no balanceado se logran líneas más extensas y por ello se logra atrapar más especies e ionizarlas más fácilmente. Para el caso de *“un magnetrón balanceado se recomienda principalmente cuando se usa un blanco magnético, y de esta manera se tenga una configuración adecuada para hacer la pulverización del mismo”* [16].

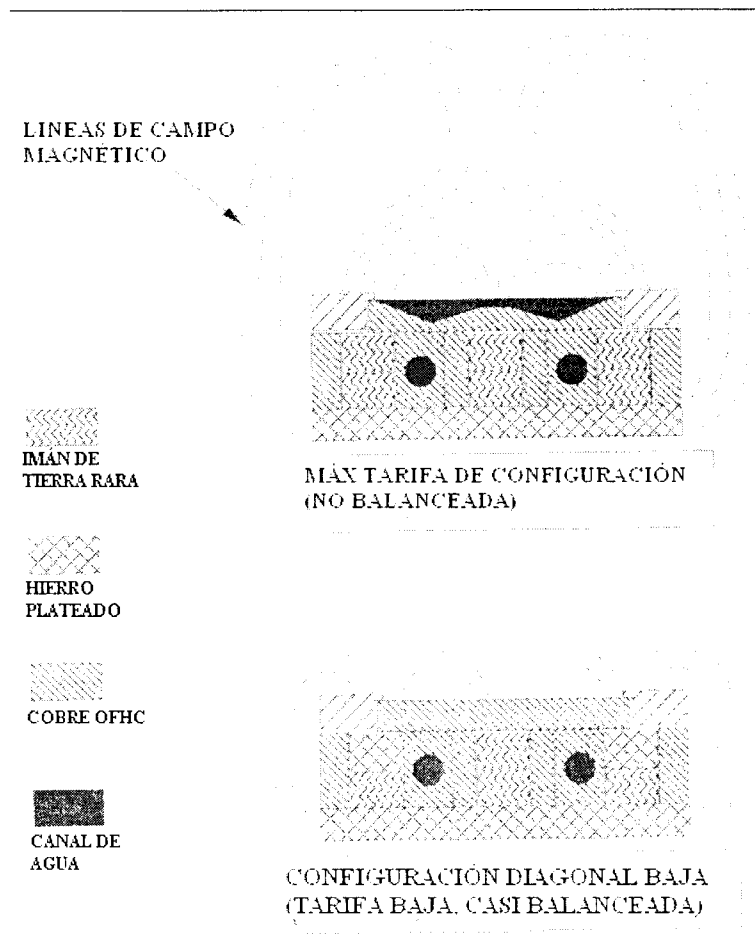


Figura 2.14 Diferencias entre las líneas del campo magnético entre magnetrones balanceados y no balanceados [16].

2.2.3 COMPONENTES DEL SISTEMA DE ANÁLISIS DEL PLASMA

Los componentes principales del sistema de análisis del plasma son la sonda de Langmuir y su unidad de adquisición de datos (figura 2.7, componentes 17 y 18) además del fotomultiplicador, el espectrómetro de emisión óptica y su fibra óptica (figura 2.8, componentes 19, 20 y F).

Al inicio del presente proyecto y al no contar con una manera de medir los valores característicos del plasma, es que se apoyó en el trabajo realizado por Rodríguez, N. sobre la fabricación de una sonda de Langmuir para caracterizar el plasma dentro del reactor, a partir de su proyecto de tesis de maestría [17]. Para ello se realizó la fabricación de esta sonda de Langmuir (figura 2.15, componente 18) con las características que en ese entonces tenía el

reactor en cuanto a los puertos disponibles y espacio en el interior. Con esta sonda se realizaron una serie de experimentos para obtener algunos de los parámetros característicos del plasma, de los cuales se seleccionaron los más representativos para ser presentados en este proyecto también y que se muestran en un capítulo posterior.

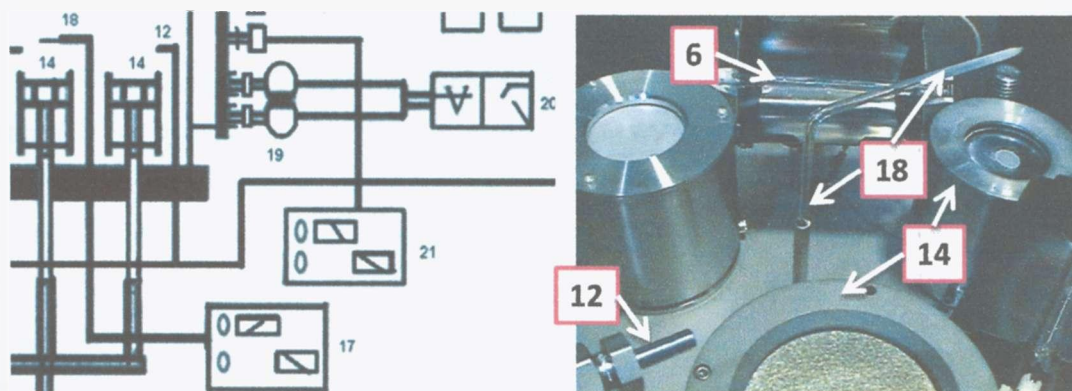


Figura 2.15 Sonda de Langmuir (18) fabricada sobre medida para el reactor.

(Original en colores)

Después se adquirió un sistema comercial para hacer la medición del plasma, el cual consiste de una sonda de Langmuir y su unidad de adquisición de datos de la marca Scientific Systems en donde el modelo de ambos equipos es del sistema SmartProbe. En conjunto se adquirió el software SmartSoft con el cual es posible monitorear y analizar los valores que proporciona la sonda de Langmuir. Entre las características técnicas de este sistema SmartProbe es que puede medir las densidades iónicas y electrónicas desde $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ hasta $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ y la temperatura electrónica desde 0,04 eV hasta 10 eV. La resolución de la sonda en cuanto a voltaje es de 25 mV y en cuanto a su corriente es de $0,1 \mu\text{A}$, utilizando para ello un voltaje de referencia de 25 mV. La sonda tiene una impedancia mayor a $100 \text{ k}\Omega$, en donde su capacitancia para la compensación del electrodo es de 50 pF. La punta de la sonda es de tungsteno con una longitud de 10 mm y un radio en su punta de 0,19 mm, lo cual proporciona un área superficial de contacto con el plasma de $3,5 \text{ cm}^2$.

La sonda de Langmuir en conjunto con su sistema de adquisición de datos y el software que utiliza, proporciona información de los parámetros del plasma derivados de la curva característica de corriente-voltaje (I-V), la cual es conseguida variando el voltaje en la sonda y midiendo la corriente resultante. Con ello es posible conseguir como parámetros a

partir de la segunda derivada de la curva característica I-V, el potencial del plasma (V_p), el potencial flotante del plasma (V_f), la temperatura electrónica (T_e), la densidad electrónica (n_e), la densidad iónica (n_i), así como la longitud de Debye (λ_D). Para el presente proyecto se enfocó el trabajo sobre el monitoreo y análisis de la temperatura electrónica así como de la densidad iónica del plasma, teniéndose como énfasis encontrar su relación con la caracterización del proceso que se está llevando a cabo.

Con respecto al fotomultiplicador y el monocromador o espectrómetro de emisión óptica (OES), se tiene que el OES es de la marca Jobin-Yvon modelo HR-640M el cual utiliza un sistema de adquisición de datos Spectralink de la misma marca con los módulos básicos de interfaz a la computadora y el de adquisición de datos. El fotomultiplicador es del modelo R-446 conectado a la sonda de fibra óptica (figura 2.8, componente F). El OES tiene la versatilidad de proporcionar la información de las especies que se encuentran en el plasma a partir de su sensor fotomultiplicador al cual está conectado. Esto es de gran utilidad para la operación del proceso ya que nos puede proporcionar un espectro completo de las especies que se encuentran en la atmósfera del plasma o monitorear una especie en específico. Con esta información se observará en capítulos más adelante que es posible relacionarla con respecto a los parámetros de operación del reactor como son el suministro de los gases introducidos, así como la mezcla que se proporciona, los cuales darían como resultado los recubrimientos que se desean conseguir.

El monocromador HR-640M es el utilizado como analizador de las especies que se encuentran en el interior del reactor y con el cual se consigue los espectros por OES que se analizarán en un capítulo siguiente. Dentro de las especificaciones técnicas más relevantes están el que su distancia focal es de 640 mm, teniendo una apertura F/6 con una ventana de 80 × 110 mm, en donde se maneja un rango del espectro de 190 nm a 700 nm debido a la ventana con la que cuenta, teniendo para ello 1 200 ranuras/mm, en donde su resolución es mejor que 1,6 nm.

2.3 AUMENTO EN LA CAPACIDAD INTERIOR DEL REACTOR Y MEJORAS RECOMENDADAS A REALIZAR EN EL FUTURO

Este apartado tiene como propósito el cumplir uno de los objetivos adicionales que se perseguían dentro del marco de la tesis, correspondiente a que el diseño del reactor fuera lo suficientemente versátil para poder incluirle diferentes sensores y equipos que se le desearan añadir en el futuro. Es por ello que en este apartado se explicarán algunas características que se elaboraron al presente reactor para que pudiera hacerse mejoras o aditamentos menores que podrían ayudar a la realización de otras series de experimentos en el futuro.

Dentro de las limitaciones encontradas para el sistema de descarga y generación de recubrimientos, es que si se desea desarrollar depósitos multicomponentes, por decir de dos elementos distintos a la vez como sería un (TiAl)N, es necesario utilizar simultáneamente dos de los tres magnetrones, lo cual sería factible ya que se cuenta con dos fuentes de energía. Aunque con la configuración actual de los componentes del reactor mostrada en la figura 1.3 no es posible de realizarlo, debido al volumen interior de la cámara que no facilita el girar los magnetrones hacia el centro de la misma, ya que la distancia de trabajo máxima que se puede manejar actualmente entre el blanco y el sustrato es del orden de unos ocho centímetros. Así que un aspecto a considerar para incrementar el volumen interno del reactor, es que pudiera tener un volumen mayor de trabajo tanto para poder colocar muestras mayores así como el colocar dispositivos auxiliares para comprender el proceso. Para ello lo que se realizó fue el diseño y construcción de una brida de acoplamiento, que en conjunto con una cámara de uno de los primeros reactores que se contaba en el laboratorio de ingeniería de superficie del ITESM CEM, permitió el aumentar el volumen sustancialmente, al poder contar ahora con más de 20 centímetros de distancia de trabajo (figura 2.16, componente G).

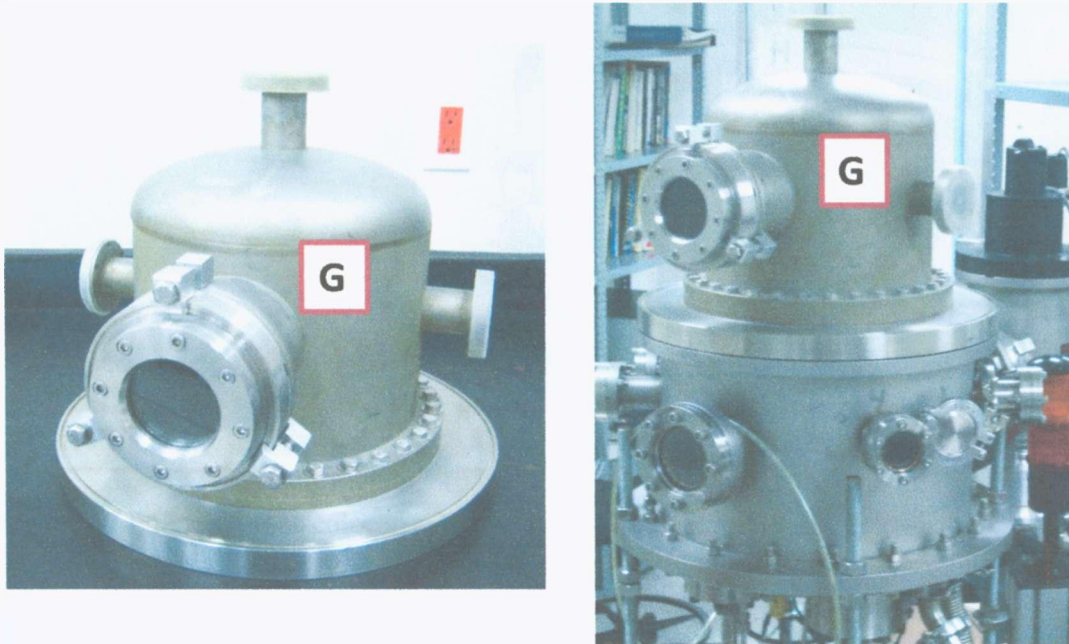


Figura 2.16 Aditamento para incrementar el volumen interno (G) del reactor.

(Original en colores)

Otras de los cambios esenciales fue el colocarle a la cámara del reactor más puertos, con lo que se le añadieron seis puertos adicionales a los costados de dicho reactor (figura 2.17, componentes H). El motivo de que fueran seis es para que siempre se contara con dos puertos que estuviesen direccionados a cada uno de los magnetrones. Con ello es posible colocar una mirilla en uno de esos dos puertos y en el otro colocar algún sensor o aditamento especial. Con esta mejora es que ahora, además de contar con los puertos inferiores que se utilizan principalmente como suministro de energía y gases además de conexiones de los sensores, se tiene una mayor versatilidad al ser posible como por ejemplo el colocar analizadores del plasma como lo son la sonda de Langmuir y la fibra óptica proveniente del monocromador.

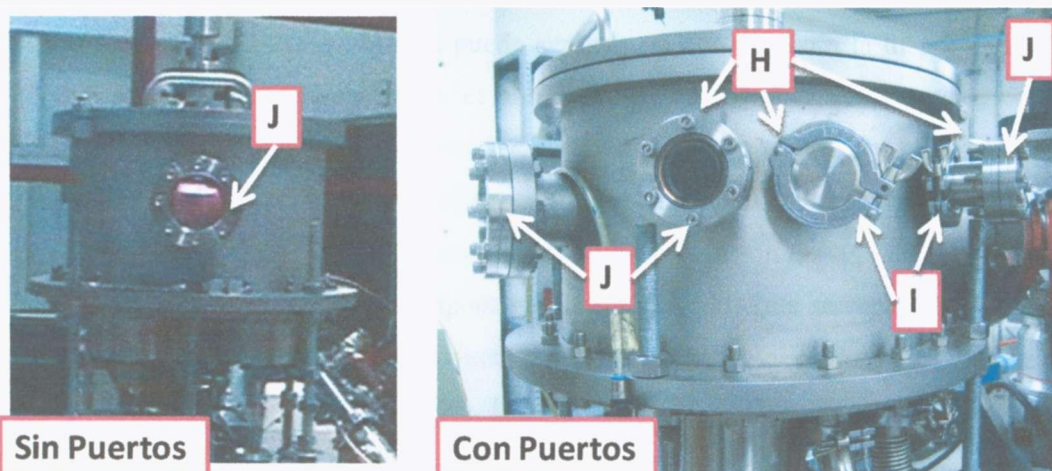


Figura 2.17 Puertos que se colocaron (H) para aumentar la versatilidad del reactor, conectores QF¹³ de los puertos (I) y conectores CF¹⁴ de los puertos (J). (Original en colores)

Adicionalmente, se ha pensado en la posibilidad de colocar en uno de los puertos un medidor de espesores de capa (figura 2.18), para tener una mayor información sobre la capa desarrollada en tiempo real y con ello obtener un mejor monitoreo de la capa que se está elaborando. Durante el desarrollo del presente escrito, se planteo la propuesta de adquirir los sensores con sus demás aditamentos para colocarlos al equipo y de esta forma hacer la medición de los espesores de las capas que se elaboren. De igual forma, se ha analizado el tener la posibilidad de pasar la fibra óptica al interior del reactor a través de uno de los puertos disponibles, para medir lugares muy específicos del plasma a través del OES



Figura 2.18 Sensores propuestos para medición de espesores de capas. (Original en colores)

¹³ QF también llamado KF: *Knife Flanges*

¹⁴ CF: *ConFlat Flanges*

Pero esto no es lo único que se puede agregar, ya que debido a la disponibilidad de puertos que se incrementaron al reactor, es posible colocar otros tipos de sensores y equipos que hasta este momento no se hayan considerado y que permiten tener la versatilidad en este equipo. Esto es posible porque se han dejado puertos estándares para hacer las conexiones. El tipo de puertos estándares con que cuenta disponible la cámara son QF40, QF25 y de CF 4½ OD. Los puertos QF (figura 2.17, componentes I) son aquellos que se requieren de clamps para poder unirlos con los demás componentes y hacer el vacío, el cual es posible al contar con un centrador de O-ring de vitón. Los puertos CF (figura 2.17, componentes J) corresponden a los que llevan tornillos pasados con sus respectivas tuercas y el vacío se logra gracias a un anillo de cobre que es deformado al comprimirlo contra el espacio que queda entre ambos puertos CF. Así que como se observará, es posible para este reactor tener un incremento en el volumen interno o algunas mejoras menores para que pueda realizar diferentes modificaciones sobre éste en el futuro.

Cabe notar que un aspecto que se propone a ser considerado en el futuro, es una manera semiautomática para realizar el cambio rápido de energía suministrada a cada uno de los magnetrones al contar con un dispositivo en donde se conectara tanto las fuentes como los magnetrones y que con un cambio de un interruptor se energizara semiautomáticamente cada magnetrón. Como se tiene actualmente estas conexiones, es que se encuentran los conectores de cada magnetrón, por lo que hay que ir conectando manualmente cada uno cuando se requiera a la fuente de suministro de energía.

Otra de las limitaciones y mejoras que se pueden realizar sobre el reactor, es la colocación de protectores (*shutter's* en inglés) de los magnetrones, para de esta manera evitar o disminuir la contaminación de los blancos que no se están utilizando cuando se está realizando el proceso de deposición utilizando uno de los magnetrones. Aquí, lo que se realiza actualmente para disminuir este aspecto de contaminación de los blancos, es realizar una etapa de limpieza del blanco de mayor tiempo (siempre hay una etapa de limpieza del blanco, se tenga o no “protegidos” los magnetrones) antes de elaborar el recubrimiento deseado.

Por último, una limitante y aspecto recomendado a analizar en el futuro es el efecto del blanco sobre el proceso, tanto debido al material del blanco en relación a la fuente de energía utilizada para pulverizarlo así como el espesor del mismo. Esto se observó durante el desarrollo del presente trabajo y es un aspecto que puede afectar los parámetros del proceso durante el transcurso del tiempo a la hora de estar llevando a cabo de forma continua varios recubrimientos con el mismo blanco, en donde se desea usar los mismos parámetros para la

elaboración de los recubrimientos que antecedieron. La hipótesis que se deja como trabajo futuro a revisar es que la conductividad del blanco así como que el espesor del mismo tiene un efecto significativo con la energía y vacío utilizado, por lo cual hay que encontrar la relación entre éstos para tomarlo en cuenta a la hora de realizar el proceso.

3. CARACTERÍSTICAS DEL SUBSTRATO Y DEPÓSITOS SELECCIONADOS

3.1 CARACTERÍSTICAS DEL ACERO PARA HERRAMIENTAS H13

El acero para herramientas de la clasificación AISI¹⁵ H13 es un acero para trabajo en caliente de alta resistencia, con 5% de cromo además de tener un alto contenido de vanadio. La tabla 3.1 muestra la composición química estándar del acero H13. Debido a la presencia de vanadio y carbono es que se desarrollan carburos de vanadio los cuales proporcionan una alta resistencia al desgaste.

Tabla 3.1 Composición química del acero AISI H13. [18]

%peso	C	Mn	Si	Cr	Mo	V
H13	0,32 – 0,45	0,20 – 0,50	0,80 – 1,20	4,75 – 5,50	1,10 – 1,75	0,80 – 1,20

Como información de las propiedades mecánicas sobre este acero H13 se tiene lo siguiente: contempla buenas propiedades al templado, mantiene una alta dureza y resistencia a altas temperaturas, presenta una buena resistencia a la ductilidad y al impacto, tiene una buena resistencia a la fatiga térmica, a la erosión y al desgaste, presenta fragilidad con el hidrógeno, además de poderse nitrurar para conseguir adicional resistencia al desgaste [18]. Debido a las propiedades de este acero descritas anteriormente, es que su tradicional uso es para condiciones de trabajado en caliente. Las aplicaciones de trabajado en caliente típicas de este acero H13 están como dados de fundición, insertos, eyectores, dados de forja, dados de extrusión, patrones y mandriles.

¹⁵ AISI: American Institute of Steel and Iron

Dentro de los tratamientos térmicos que se le pueden realizar a los aceros para herramientas H13 son el recocido, templado, revenido, así como el relevado de esfuerzos y el nitrurado. El nitrurado de aceros H13 se realiza en partes, una vez que ya tiene el maquinado final y ha sido tratada térmicamente, para que la nitruración produzca una alta resistencia al desgaste en la superficie. La profundidad de la capa nitrurada depende en gran medida del tiempo y la temperatura proporcionados para el proceso de nitrurización [19].

Para el presente proyecto se seleccionó el acero H13 como sustrato sobre el cual realizar los recubrimientos. Esta selección se debió en gran medida a que ya se ha utilizado este acero en investigaciones previas por parte del grupo del Centro de Investigación en Materiales del ITESM CEM. La investigación inmediata anterior del grupo de trabajo sobre el H13 fue el desarrollo de la nitruración de aceros para herramientas AISI H13 [25] en la cual su principal aportación para la continuación de este proyecto fue el haber mejorado las propiedades tribológicas del H13 al nitrurarlo. Ahora lo que se planea para este proyecto es mejorar las propiedades del material, principalmente en lo referente a la erosión, el desgaste y a la corrosión que pueden presentarse en sus aplicaciones como lo son dados de fundición, forja y extrusión [20], pero mediante la elaboración de recubrimientos multicapas. Esta hipótesis fue planteada por Salas [26] al encontrar que para poder solucionar los múltiples orígenes por los cuales fallan los dados, se recomendaba tener el desarrollo de un sistema multicapas además de la nitruración de los aceros H13.

Como lo menciona Panjan [21] el desgaste en las fallas de herramientas es un factor importante en los dados de fundición, además de que los mecanismos que se presentan en la fallas de los dados de fundición principalmente se deben a la fatiga térmica, la erosión y la corrosión. El desgaste está definido como la remoción de material de una superficie sólida como el resultado del movimiento de una superficie que está en contacto con otra. De esta forma tanto la fricción como el desgaste son simultáneamente el resultado del mismo contacto tribológico que se lleva a cabo entre dos superficies moviéndose. Es común encontrar que para una baja fricción corresponde un bajo desgaste y que para una alta fricción se tiene un mayor desgaste [22]. Pero esto no es una regla general y hay varios ejemplos que se muestran de manera contradictoria a esto [23]. La forma en la cual el material es removido de la superficie, se describe por una relación de varios mecanismos de desgaste. Los mecanismos típicos de desgaste son el adhesivo, el abrasivo, la fatiga y el desgaste químico. En donde es muy común en un contacto real, tener más de uno de estos mecanismos de desgaste actuando al mismo tiempo [24].

Por las observaciones de Panjan [21], referente a que los mecanismos de fallas de los dados de fundición se deben a la fatiga térmica, la erosión y la corrosión, y que Salas [26] menciona que una manera de solucionar los múltiples orígenes de fallas en los dados puede ser el desarrollo de un sistema multicapas, así como de las observaciones iniciales de Björk [20] sobre que el H13 tiene buenas propiedades ante la erosión y el desgaste y por ello su uso para dados de fundición, forja y extrusión, son los motivos principales del porqué se seleccionó para este proyecto este acero para herramientas AISI H13 nitrurado y sin nitrurar sobre el cual se realizarían los recubrimientos multicapas.

3.2 EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

A continuación se muestra una breve descripción de cómo evaluar y caracterizar los recubrimientos, así como el mostrar algunos de los diferentes sistemas tribológicos seleccionados que es posible tener para el mecanismo que se presenta y que precisamente es necesario comprender para el desarrollo del proyecto. Este tipo de recubrimientos son utilizados en aplicaciones que requieren resistencia al desgaste, erosión y la corrosión sobre un gran amplio rango de temperatura. Estos recubrimientos junto con los sustratos pueden ser considerados como compuestos, los cuales tienen una combinación única de propiedades [8]. Tradicionalmente la dureza y la ductilidad son propiedades inversas, por ello un material no puede tener una mejora de estas dos características al mismo tiempo. Una solución es el recubrimiento del material base con un material refractario, por ejemplo ya sea un carburo o un nitruro con lo cual el material base (para este caso específico acero) se protege contra la oxidación a la alta temperatura y la reacción con el material a ser cortado. Además que provee la dureza necesaria así como la resistencia al desgaste.

Por lo anterior es necesario entender cómo se realiza la medida de las propiedades de la película que se ha colocado sobre el sustrato. De esta manera hay que analizar la composición química, la estructura cristalina, las propiedades ópticas, las propiedades eléctricas y las propiedades mecánicas de estos recubrimientos, tal y como se muestra en la figura 3.1 referente a las relaciones que se tienen entre las diferentes propiedades. Con ello se

tendría un cabal entendimiento de las condiciones de crecimiento del recubrimiento y por ende de las propiedades conseguidas [1].

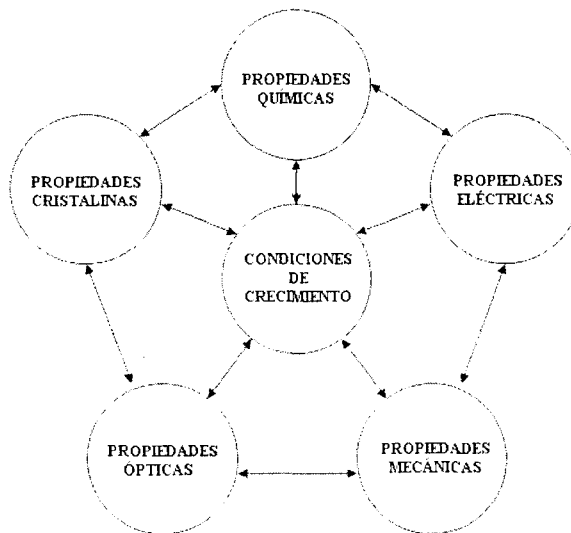


Figura 3.1 Correlaciones entre las condiciones de crecimiento y las propiedades resultantes de los recubrimientos. [1]

La caracterización y evaluación de las superficies puede ser realizada por un amplio rango de técnicas. La importancia relativa proporcionada a las diferentes propiedades depende de un diverso número de factores como por ejemplo: el nivel del recubrimiento desarrollado, la necesidad para futuras optimizaciones y la aplicación prevista. De ahí que cada propiedad del recubrimiento a ser caracterizado y evaluado, es usualmente diferente dependiendo del sistema tribológico que se tenga y que pueda ser usado ya sea para producción o para investigación. En la tabla 3.2 se muestra las diez principales propiedades ordenadas por su importancia, dependiendo si el recubrimiento será usado para producción o para investigación [8].

Tabla 3.2 Ordenamiento de las diez más importantes propiedades de los recubrimientos ingenieriles ya sea (a) por su uso en la producción y (b) para investigación y desarrollo. [8].

a) Producción	b) Investigación
1. Adherencia	1. Desempeño fricción/desgaste
2. Espesor	2. Composición
3. Superficie terminada	3. Adherencia
4. Resistencia a la corrosión	4. Resistencia a la corrosión
5. Desempeño fricción/desgaste	5. Esfuerzo interno
6. Dureza	6. Acabado superficial
7. Porosidad	7. Estructura/morfología
8. Composición	8. Espesor
9. Esfuerzo interno	9. Porosidad
10. Estructura/morfología	10. Dureza de la fractura

Para lograr un óptimo diseño de una superficie recubierta es necesario saber cómo éste se comporta en diferentes condiciones. Modelos teóricos y consideraciones son un buen inicio pero estos necesitan ser confirmados experimentalmente. De ellas las diferentes evaluaciones que se pueden realizar a los recubrimientos se encuentran divididas en evaluaciones mecánicas como son la microdureza y adhesión entre las más importantes, en evaluaciones fisico-químicas los análisis AES¹⁶, SEM, TEM¹⁷ entre otras y en evaluaciones tribológicas se tienen las pruebas de desgaste y de fricción.

La adhesión se refiere a la capacidad del recubrimiento a permanecer anclado al substrato bajo las condiciones de operación requeridas. Aunque esta definición suena sencilla, realmente la complejidad de la misma proviene en la medición de la misma, ya que no se cuenta con una medida o prueba que pueda satisfactoriamente diferenciar entre la capacidad de adhesión de diferentes recubrimientos colocados en diferentes substratos bajo diferentes condiciones de aplicación. Como ejemplo de lo anterior, se tiene al comparar un recubrimiento por PVD el cual presenta un crecimiento de su capa altamente columnar y relativamente poroso, contra uno más denso y cohesivo (figura 3.2).

Al realizar una prueba para medir la adhesión por flexión del substrato, lo cual significa poner al recubrimiento en tensión, es que el recubrimiento columnar aparentemente muestra mayor adherencia debido a que permanece adherido aunque se presentan grietas entre las fronteras columnares. En cambio el recubrimiento denso y cohesivo experimenta un gran

¹⁶ AES: Auger Electron Spectroscopy

¹⁷ TEM: Transmission Electron Microscopy

nivel de esfuerzos en la superficie de contacto entre el recubrimiento y el sustrato, haciendo que se pierda el enlace entre ellos y por ende se desprenda. Inversamente, si se realiza una prueba de contacto de deslizamiento el segundo recubrimiento permanece en su lugar mientras que con el primero es más probable que sea removido del sustrato.

Lo anterior se explica debido a las propiedades intrínsecas del recubrimiento. Como se mencionaba, un recubrimiento producido por PVD presenta en sus granos un alto crecimiento columnar, como se muestra en la figura 3.2, haciendo que sus propiedades intrínsecas como lo son sus fuerzas interatómicas y la influencia del módulo elástico, así como los esfuerzos de corte y de cedencia sean un factor influyente en la morfología del recubrimiento. De esta manera en la práctica, las características que se pueden observar en los recubrimientos son determinadas por sus diferencias morfológicas como las estructuras de los granos y el efecto de la frontera de los mismos, así como también por los esfuerzos residuales. Como ejemplo es un recubrimiento por PVD para ser utilizado para herramientas de corte si es que sus granos son densos y equiaxiales, ya que de esta forma puede soportar de mejor manera los esfuerzos de corte que se producen en comparación de que si su morfología fuera de granos columnares los cuáles podrían desprenderse por la gran frontera de grano que presentan al tener un esfuerzo de corte que los separe [8].

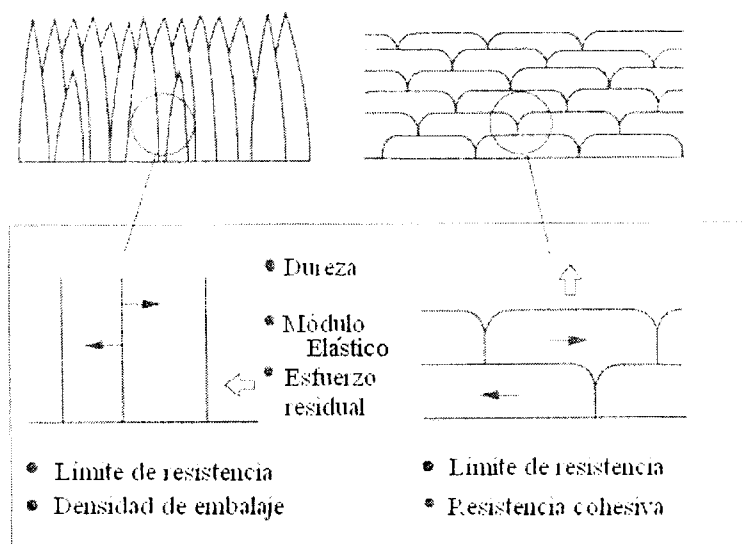


Figura 3.2 Diagramas esquemáticos de las relaciones entre las propiedades y la estructura de los recubrimientos depositados por un proceso de vapor en contra de uno por estado fundido o semifundido. [27].

Sobre el espesor, aunque aparentemente es simple, es una propiedad que tiene una compleja interrelación entre los efectos con los esfuerzos intrínsecos del recubrimiento, la dureza del recubrimiento y del sustrato además de la adhesión, las cuales también se desean optimizar. Esto ha sido representado por conceptos como “espesor de masa”, la cual reconoce que los recubrimientos tienen varias densidades y porosidades [28]. Así que la medida del espesor en función de la altura podría en muchas aplicaciones carecer de sentido sin hacer la medición de la densidad o porosidad del recubrimiento.

La superficie de los recubrimientos tiene particulares atributos sobre su deposición en un material en cuestión, que hacen que se diferencien de las superficies de los materiales hechos de los elementos de los recubrimientos, es decir las propiedades de las superficies de un recubrimiento de AlN depositado sobre un acero son diferentes a que todo el material fuera de AlN. Es importante tener cuidado de las variaciones localizadas sobre los recubrimientos, ya que es precisamente en el contacto inmediato en donde los efectos interfaciales ocurren. Efectos como soldabilidad, absorción y quimicoabsorción son controladas por la superficie inmediata, o más correctamente por la interfaz entre el recubrimiento y su interfaz, la cual puede ser sólido, líquido o gas [29]. Igualmente importante son las propiedades geométricas de la superficie especialmente las topográficas. Hay varios métodos disponibles para proveer la composición química y demás información sobre los recubrimientos. Sin embargo, una composición química no proporciona indicios suficientes sobre las propiedades que tendrá el recubrimiento para satisfacer una mejora tribológica [30].

De la morfología de los recubrimientos depende en gran medida al proceso seleccionado para realizar los recubrimientos [8], por lo cual es necesario comprender de una manera sencilla cómo se realiza éste para con ello entender las propiedades morfológicas que tendrán los recubrimientos. En sí el PVD involucra la atomización o vaporización de material de una fuente sólida y la deposición de este material en un sustrato para formar un recubrimiento. Aunque el PVD ya tiene más de 100 años de conocerse, y que el PVD auxiliado por magnetrones fue patentado hace más de 50 años [31] es en años recientes que este proceso ha tenido un mayor uso como un método para realizar recubrimientos. Últimamente ha sido en parte comprendido en su nivel fundamental y con ello haberse identificado el que proporciona a los recubrimientos una excelente adhesión, un control de la estructura y poder realizar depósitos de cerámicos a bajas temperaturas [8].

3.2.1 MODELO DE THORNTON Y EVALUACIÓN DE SISTEMAS TRIBOLÓGICOS PRESENTES EN LOS CONTACTOS DE RECUBRIMIENTOS

Precisamente se ha encontrado para el PVD auxiliado por magnetrones que el aumentar el nivel de ionización puede ser usado para maximizar o controlar los efectos que ocurren. Muchos de esos efectos, creados por la aceleración del bombardeo de especies ionizadas o neutras pueden intensificarse, incrementando la cantidad de ionización que ocurre, asegurando para ello que una gran proporción de las especies arribando precisamente a la superficie del blanco sean ionizadas. Aquí Matthews [32] encontró que “*es más ventajoso incrementar la cantidad de ionización (eficiencia de ionización) que aumentar la energía del proceso (que es el voltaje de aceleración de los iones individuales) esto para conseguir un mejor depósito a elaborar sobre el sustrato*”. Con ello, la flexibilidad que el proceso de recubrimientos por PVD muestra que la estructura del recubrimiento puede variarse en función de la presión y de la temperatura usadas durante la deposición de acuerdo al modelo elaborado por Thornton [33] y que se muestra en la figura 3.3.

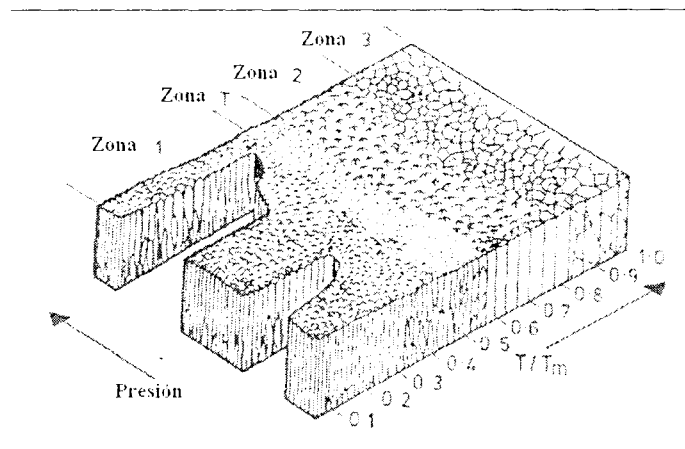


Figura 3.3 Representación esquemática de la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de argón en la microestructura de los depósitos de recubrimientos metálicos usando una fuente de pulverizado con un magnetron cilíndrico. T [K] es la temperatura del sustrato y T_m [K] es el punto de fusión del material recubierto [33].

Para este modelo la zona 1 consiste de una región cristalina que no es completamente densa, teniendo una porosidad longitudinal entre los granos. La zona “T” es una región de transición formada por granos fibrosos, dúctiles con fronteras débiles. La zona 2 es una región de estructura columnar densa y la zona 3 es una región que tiene una morfología de granos equiaxiales. La relación de temperatura (T/T_m) mostrada no es completamente apropiada para métodos de deposición auxiliados por plasma o de iones, ya que estos métodos pueden producir regularmente capas densas a temperatura bastante bajas (ejemplo del recubrimiento de TiN sobre los cerámicos en donde se tiene que es menor a 0,2 esta relación). Sin embargo, como medio para describir las estructuras que se consiguen es una herramienta ampliamente usada para categorizar los recubrimientos depositados por métodos de vapor como el PVD [8].

Los procesos tribológicos completos que suceden sobre un contacto con movimiento relativo es bastante complejo, debido a que involucran simultáneamente mecanismos de fricción, desgaste y deformación tanto a nivel micro como a escala macro, como también se tienen los efectos químicos y la transferencia de masa [34]. De esta forma es que los recubrimientos presentan una diversidad de mecanismos que no es posible de explicar con un solo análisis. Para la definición de los recubrimientos a desarrollar, es necesario el considerar los principales mecanismos tribológicos que describen los fenómenos de la fricción y el desgaste, considerando para ello la distribución del esfuerzo y la deformación en todo el contacto.

Con ello al identificar las deformaciones plásticas y elásticas totales que resultan en el proceso, es que proporcionan información sobre la partícula de desgaste y su dinámica. En los contactos con una o dos superficies recubiertas se presentan cuatro parámetros principales que controlan el proceso de contacto tribológico. Estos parámetros principales son:

1. La relación de dureza del recubrimiento a sustrato.
2. El espesor del recubrimiento.
3. La rugosidad de la superficie.
4. El tamaño y la dureza de las partículas en el contacto.

Las relaciones entre estos cuatro parámetros resultan en un número de condiciones diferentes de contacto caracterizadas por el sistema tribológico específico de contacto. En la figura 3.4 se muestra esquemáticamente algunos de los contactos tribológicos típicos cuando una esfera dura se desliza sobre la superficie recubierta [8].

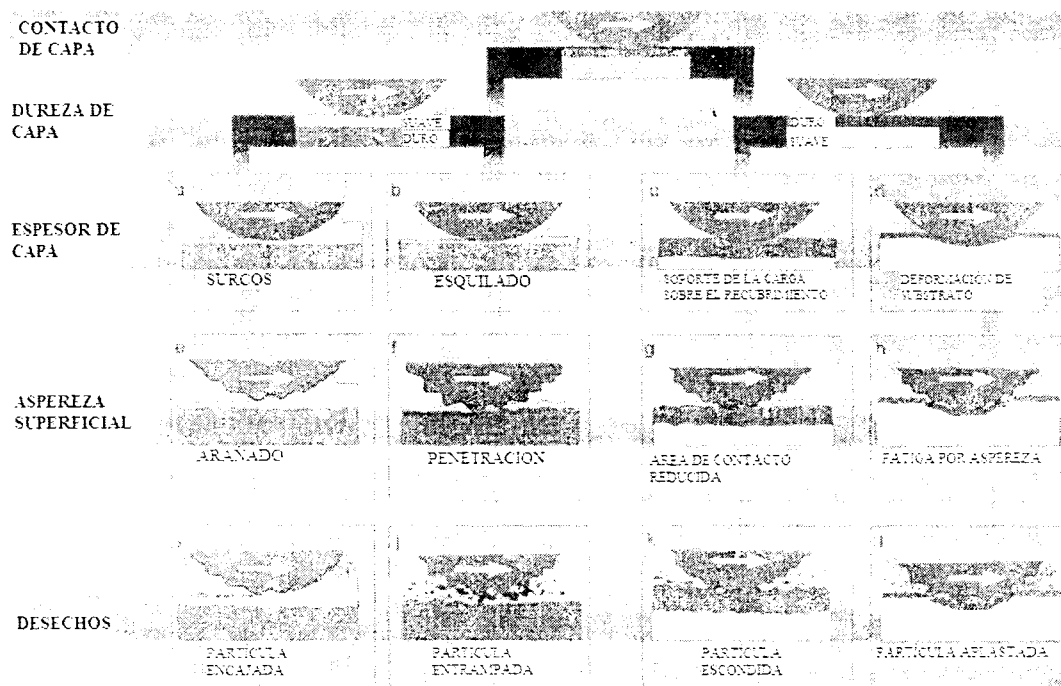


Figura 3.4 Algunos de los contactos tribológicos entre combinaciones de recubrimientos suaves y duros, así como sustratos suaves y duros, ante un antagonista duro. [8]

La dureza del recubrimiento y su relación con la dureza del sustrato son de los parámetros más importantes que influyen en el mejoramiento tribológico de la superficie recubierta. Es común considerar los recubrimientos duros y suaves de manera separada [35]. La reducción de la fricción puede ser mejorada agregando una delgada capa suave al sustrato duro, la cual produce una disminución tanto del área de contacto así como de los esfuerzos de corte interfaciales. En cambio, un recubrimiento duro sobre un sustrato suave puede reducir el desgaste debido a que previene los surcos o arado tanto a una escala macro como micro. Los recubrimientos duros son usados comúnmente en ambientes abrasivos [36].

Los mecanismos de desgaste macromecánicos pueden ser analizados utilizando el mismo esquema de representación para las situaciones típicas de contacto tribológico mostrados en la figura 3.4, pero ahora realizando unos pequeños cambios para estudiar los mecanismos de fricción que se presentan, lo cual se observa en la figura 3.5. Entre los principales parámetros de este mecanismo de fricción se tienen la dureza de la capa, el espesor de la misma, la aspereza superficial y los desechos que se generan. De ahí las doce diferentes situaciones de contacto para este tipo de contacto, pueden ser agrupadas para presentar ocho características de mecanismos de desgaste [37].

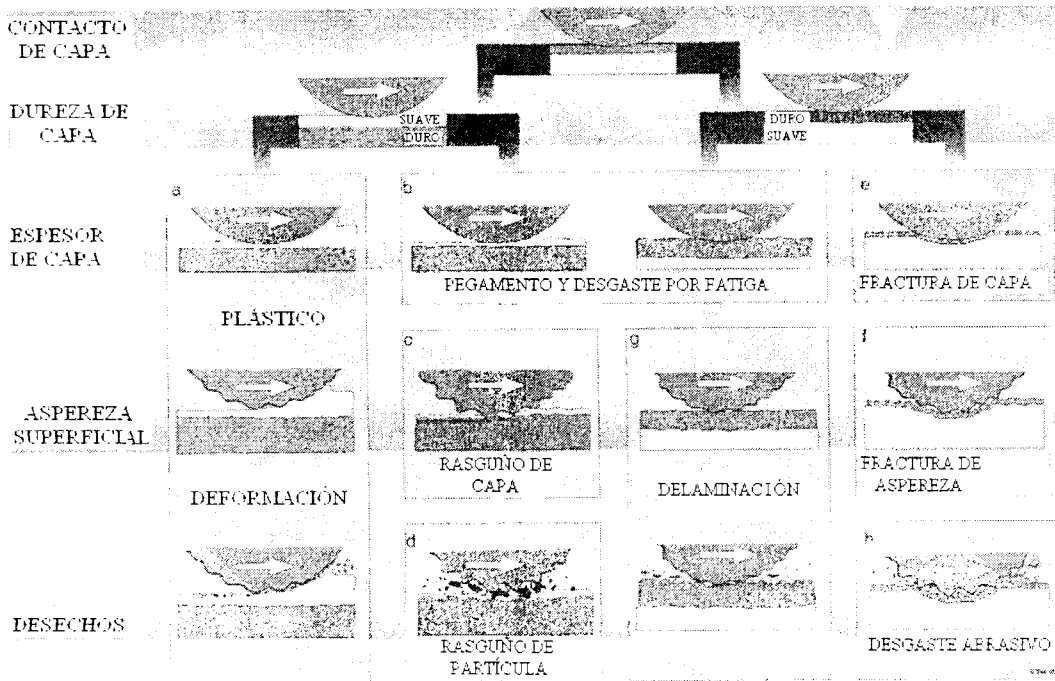


Figura 3.5 Esquema de los ocho mecanismos de desgaste macromecánicos en un contacto con superficies recubiertas. [8]

Del esquema de los mecanismos de desgaste se tiene que para el desgaste adhesivo y por fatiga se presenta en muchas condiciones de contacto. En este mecanismo, la capacidad de soporte de la carga sobre capas suaves incrementa cuando decremente el espesor de la capa, teniendo para esto que el contar con una capa suave delgada, hace tener una mejor resistencia al desgaste adhesivo debido a la pequeña área de contacto real con que cuenta [38].

La delaminación es el más común mecanismo de desgaste cuando se presenta un deslizamiento debido a un antagonista duro contra una capa dura, el cual presenta una topografía de bajos ángulos de aspereza. De esta forma la principal deformación plástica que se tiene en el contacto es menor que el esfuerzo de cedencia debido a que los esfuerzos locales en las pequeñas áreas ásperas son mucho más altas. El porcentaje de desgaste por delaminación puede ser calculado por una ecuación desarrollada por Suh [36], la cual está en función de la dureza, la longitud de contacto, la profundidad, el porcentaje de propagación de grietas, la carga, los espaciamientos entre las asperecidas y el espaciamiento entre grietas.

3.3 CARACTERÍSTICAS DEL RECUBRIMIENTO MULTICAPA SELECCIONADO

Como se ha mencionado anteriormente, el sistema a proteger ante los aspectos de erosión y desgaste así como de la corrosión que se presenta, es un acero para herramientas H13, ya que una de sus aplicaciones es como dado de fundición. Para ello, el sistema multicapa seleccionado fue una capa de adhesión de cromo (Cr), sobre la cual se realizaría una capa de nitruro de cromo (CrN) y posteriormente una capa nitruro de aluminio (AlN), todo lo anterior sobre el sustrato de H13 nitrurado o sin nitrurar, ver figura 3.6. El motivo de esta selección se debió a que se desea tener la suma de las propiedades que proporciona cada uno de estos recubrimientos y que no podría ser posible tenerlas con un solo tipo de recubrimiento [9, 27]. Es por ello que a continuación se tratará cada uno de los recubrimientos de manera separada como si se estuviera ante un antagonista duro, esto para comprender sus propiedades que pueden presentar y que aquí se desean sumar a las propiedades que tendrá el sistema multicapa seleccionado.

Los principales mecanismos de desgaste que se presentan en los dados de fundición de H13 son el adhesivo, el abrasivo, el de delaminación así como el de inestabilidad química. Para los tres primeros se observa su relación con respecto a los tipos de contactos tribológicos como a los mecanismos de desgaste en las figuras 3.b.4 y 3.b.5, respectivamente. Con ello es que se desea generar una serie de propiedades que hagan que se minimicen los desgastes antes mencionados. De esta manera los recubrimientos seleccionados son considerados duros dentro del sistema tribológico a analizar. Adicionalmente el acero para herramientas H13 es considerado un sustrato suave con respecto a los recubrimientos generados. Con ello, del apartado anterior (ver figura 3.4 y 3.b.5), se tienen las combinaciones de sustrato suave con recubrimiento duro en el cual el antagonista tradicionalmente también es duro, por lo cual se tendría que de preferencia el espesor de dichos recubrimientos sean lo mayor posible para evitar los efectos principales de erosión que puedan suceder.

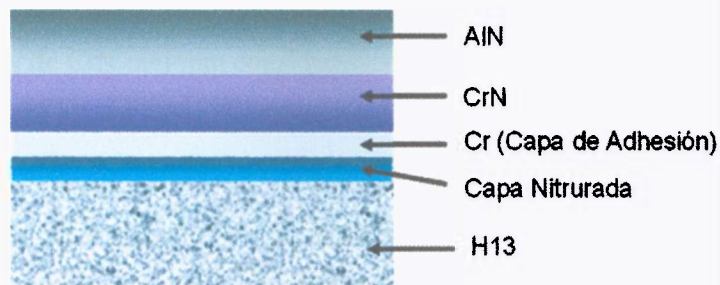


Figura 3.6 Sistema multicapa a desarrollar en el presente trabajo. (Original en colores)

La capa de adhesión es un aspecto importante ya que es la responsable de hacer la transición entre el material del sustrato contra el material de los recubrimientos a desarrollar. Como su nombre lo dice, permite la adhesión de los recubrimientos haciendo que se tenga un “anclaje” resistente ante los sistemas tribológicos que se puedan presentar sobre los recubrimientos superiores a éste. Se seleccionó que fuera la capa de adhesión de cromo debido a que el acero H13 tiene un alto contenido de cromo, por lo cual al colocarle una delgada capa de este material serviría como una transición suave con base a la estructura cristalina que tendría para el caso del recubrimiento subsecuente que se colocaría que es el CrN.

El cromo tiene una estructura cristalina BCC (cúbica centrada en el cuerpo) con radio atómico de 0,125 nm y parámetro de red de 0,388 nm y una temperatura de fusión de 1903°C. Las propiedades de los recubrimientos de cromo son usadas por su buena resistencia al desgaste y buena retención de aceite en sistemas lubricados, esto siempre y cuando se tenga un espesor de cerca de 50 μm . Pero en sistemas secos presenta una alta fricción y condiciones de deslizamiento, en donde el coeficiente de fricción alcanza valores de 0,88 con respecto a aceros al carbono o de 0,68 con respecto a aceros inoxidables. El bajo porcentaje de desgaste que presenta los recubrimientos de cromo son debidos a la delgada capa pasivadora de Cr_2O_3 sobre su superficie que se genera [8].

El primer recubrimiento desarrollado del sistema multicapa fue de CrN. El nitruro de cromo sobre un sustrato de acero tiene como propiedades el que su coeficiente de fricción varía de entre 0,6 a 0,8 con respecto a aceros. Su desgaste no es particularmente bajo, ya que se encuentra desde un rango de 10^{-6} a 10^{-4} mm^3/Nm para el disco recubierto de CrN contra los 10^{-7} a 10^{-5} mm^3/Nm de desgaste en el acero de prueba [39]. La dureza del recubrimiento de CrN se incrementa mientras que la deformación plástica en el sustrato se reduce, aunque gran

parte del material del recubrimiento es transferido al antagonista. A pesar de ello se tiene que los recubrimientos de CrN mejoran considerablemente la resistencia al desgaste abrasivo [40]. Los principales usos de este tipo de recubrimiento es como herramientas de corte, aspas de turbinas, herramientas de formado y componentes de las bombas [41].

El segundo recubrimiento y que sería la capa de trabajo es el AlN. El nitruro de aluminio es un compuesto cerámico de color blanco azulado con estructuras cristalinas del tipo hexagonal y FCC (cúbica centrada en las caras). Presenta una temperatura de fusión de 2490°C, siendo su densidad del 3,25 g/cm³. Entre sus propiedades que presenta está el que su microdureza es del orden de 1 000 a 1 600 HV y su resistencia al cortante es de 450 MPa [42]. En años recientes las películas de nitruro de aluminio han encontrado una amplia aplicación por sus excelentes propiedades físicas y químicas, tales como una dureza alta, baja conductividad eléctrica pero alta conductividad térmica, resistividad eléctrica alta, transmisión óptica y buena estabilidad química y térmica [43]. La tabla 3.3 siguiente muestra un comparativo de las propiedades del nitruro de aluminio así como el de otros cerámicos.

Tabla 3.3 Propiedades del nitruro de aluminio en comparativo de otros recubrimientos cerámicos [44].

Propiedades:	Al ₂ O ₃	SiO ₂	BeO	SiC	AlN
Conductividad térmica [W/m°C]	25 a 30	0,1	150 a 250	100 a 270	160 a 260
Coefficiente de dilatación térmica entre 100°C y 500°C [$\times 10^6/^\circ\text{C}$]	7,3	0,5	8	3,7	4,5
Resistividad a 25°C [$\Omega \times \text{cm}$]	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	4×10^{13}	$>10^{14}$
Constante dieléctrica [a 1MHz]	8,5 a 9,5	3,8	6,5	40	8,6 a 9
Fuerza dieléctrica [kV/mm]	10	1	10	0,07	14 a 17
Fuerza de doblado a 25°C [kg/mm ²]	30	7	30	40	30 a 50
Densidad [g/cm ³]	3,8	2,1	2,9	3,2	3,25

De esta manera, conociendo las propiedades que imparten cada uno de los recubrimientos del sistema multicapa, es que se contempla que las propiedades de cada una se sumen para proporcionar una mayor protección al acero para herramientas H13 en la aplicación en específico que tiene como datos de fundición.

Se ha visto que los dados de fundición presentan graves problemas de fatiga térmica, erosión, desgaste y corrosión, en donde el sistema multicapa seleccionado que se muestra en la figura 3.6, como lo plantea Salas [26] pretende dar solución a los diversos factores que hacen que fallen los dados de fundición construidos de H13. Para mejorar las propiedades de los dados se tiene la hipótesis de que la suma de las propiedades de los recubrimientos mejorarán las propiedades superficiales del acero H13, en dónde la contribución del recubrimiento de CrN es mejorar considerablemente la resistencia al desgaste abrasivo y la del recubrimiento de AlN es presentar un alto punto de fusión, con lo cuál se podrá evitar algunos de los problemas de los dados tanto de extrusión como de fundición.

4. OPERACIÓN DEL REACTOR

En este capítulo se explicará de manera esquemática y de forma general la manera de operar el reactor. La explicación en específico y con el ejemplo de uno de los experimentos realizados para el presente trabajo, se detalla en el manual de operación del reactor el cual se encuentra en el anexo A de este trabajo. De igual forma se tendrá un apartado en este capítulo en donde se mencionarán las observaciones de los parámetros significativos a tomar en cuenta durante la operación del reactor.

4.1 ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DEL REACTOR

En el esquema presentado en la figura 4.1, se observa que el funcionamiento del reactor contempla siete etapas para la elaboración de un depósito multicapas CrN y AlN. Si se requiriera realizar recubrimientos adicionales sobre éstos, se tendrían que agregar dos etapas más (etapa 8 y 9, y así sucesivamente) al esquema mostrado en la figura 4.1 por cada uno de los recubrimientos adicionales. El principio de funcionamiento de estas etapas adicionales, serían muy similares a repetir las etapas seis y siete mostradas, en donde la etapa 8 corresponde a la limpieza del blanco y la etapa 9 sería en sí el desarrollo del nitruro deseado. Todas las etapas mostradas en la figura 4.1 se tratarán a continuación.

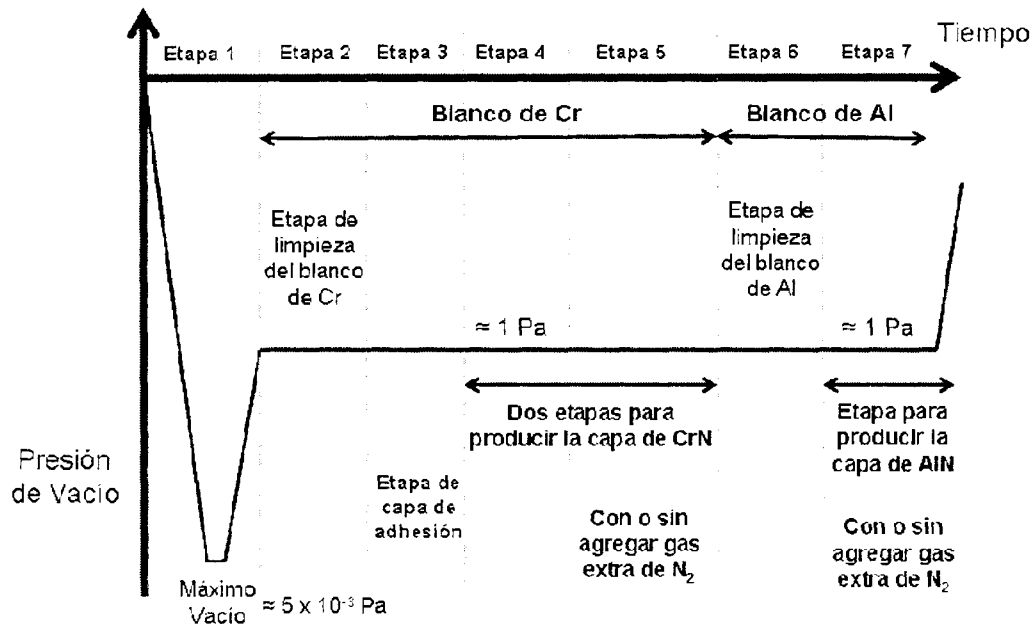


Figura 4.1 Esquema de operación del reactor para la elaboración de recubrimientos multicapas.

Partiendo del hecho de que ya se sabe operar los diferentes equipos de los sistemas que se explicaron anteriormente y de que se ha colocado adecuadamente la muestra a recubrir, es que se explicará a continuación el esquema general de la operación para realizar los recubrimientos en el reactor. Como se observa en la figura 4.1 se muestra una primera etapa en la cual es necesario realizar un máximo vacío dentro de la cámara, cuya función es hacer que el proceso sea lo más limpio posible al eliminar la mayor cantidad de gases que estén presentes. Siendo a partir de un valor de 5×10^{-3} Pa de vacío lo mejor conseguido en un tiempo de alrededor de dos horas con el funcionamiento de la bomba turbomolecular a las máximas revoluciones del reactor diseñado y construido en este proyecto.

La etapa 2 corresponde a una limpieza del primer blanco a utilizar, que en el ejemplo mostrado de la figura 4.1 es el de cromo. El interés de esta etapa es eliminar los residuos de óxidos que pueda tener el blanco tanto para que se pueda desarrollar una adecuada pulverización del blanco y con ello lograr tasas de depósito mayores, así como para que los óxidos de cromo no se depositen sobre la muestra. Se puede notar que en esta etapa la presión se incrementa llevándola a cerca de 1 Pa ($7,5 \times 10^{-3}$ torr) lo cual se logra manipulando las revoluciones de la bomba turbomolecular así como la cantidad de gas argón que se introduce a la cámara. También en esta segunda etapa es cuando se enciende el plasma en el magnetrón

no balanceado que corresponda. El tiempo recomendado para realizar la limpieza del blanco va de entre cinco a quince minutos, dependiendo de la potencia suministrada ya que al ser mayor la energía del plasma se necesita menos tiempo y viceversa.

La etapa 3 corresponde a desarrollar una capa de adhesión que permita que el sistema de recubrimientos a elaborar posteriormente, quede firmemente sujeto al sustrato. Esta capa de adhesión es necesaria aunque debe ser muy delgada, del orden de $1\mu\text{m}$ o menos, ya que solamente servirá para comenzar con el desarrollo de la siguiente capa que se realizará sobre ésta. Esta capa de adhesión, debido a sus propiedades morfológicas y cristalográficas, es importante seleccionar el material ya que debe ser compatible entre el material base de la muestra y la primera capa a elaborar. Para el ejemplo del esquema de la figura 4.1 se elaboró de cromo debido a que servirá de enlace entre un acero H13 y una capa de CrN. El tiempo de realización de esta etapa depende de varios factores, pero principalmente es de la potencia suministrada para generar el plasma así como del tipo de blanco utilizado. Esta etapa se realizó para los experimentos presentados con quince minutos o menos.

Para las etapas 4 y 5 del esquema mostrado y el ejemplo presentado, se tiene que es el desarrollo de la primera capa, en este caso de CrN. Para este proyecto de tesis se hicieron dos etapas para el primer recubrimiento, ya que una de las diferencias en el diseño del reactor y del proceso fue el suministrar nitrógeno cerca del blanco en la zona del plasma. Con ello en capítulos posteriores se observará el efecto que se presenta al ingresar nitrógeno cerca del blanco contra el no realizar esto. Durante ambas etapas se suministró nitrógeno además de argón para generar esta capa de CrN, pero adicionalmente en la etapa 5 puede suceder que se proporcione nitrógeno extra cerca del blanco. Como se observa en el esquema de la figura 4.1, la presión de trabajo se ha dejado fija, la cual es cercana a 1 Pa ($7,5 \times 10^{-3}$ torr), por lo que debido al incremento del gasto de los gases introducidos es que se debe de manipular las revoluciones de la bomba turbomolecular para mantener la presión deseada. El tiempo de permanencia de esta etapa depende además del tipo de blanco y la energía suministrada, del espesor deseado para esta capa.

Las etapas 6 y 7 son necesarias para elaborar el recubrimiento con un material diferente sobre el anterior. Aquí, y como se había mencionado al inicio de este capítulo, si se desea realizar más capas es únicamente necesario duplicar estas dos etapas por cada uno de los recubrimientos adicionales a agregar. En la etapa 6 es la limpieza del siguiente blanco a utilizar, que para nuestro caso fue de aluminio. De igual forma a como se explicó en la etapa 2, esta etapa tiene el objetivo de quitar la capa de óxido del blanco, así como si se hubiese

dado el caso, eliminar parte del depósito desarrollado sobre este blanco debido al anterior depósito cuando fue elaborado. Debido a que es una etapa de limpieza es que se utiliza únicamente el gas argón para generar el plasma, por lo que se debe de modificar los parámetros de las revoluciones de la bomba turbomolecular ya que se desea mantener una presión constante de 1 Pa ($7,5 \times 10^{-3}$ torr) como se muestra en la figura 4.1.

En la etapa 7 es el desarrollo del siguiente depósito sobre la muestra. Para ello es necesario nuevamente introducir nitrógeno al plasma que ya está en desarrollo, cuidando mantener la presión de trabajo de aproximadamente 1 Pa ($7,5 \times 10^{-3}$ torr) para este ejemplo en específico en donde se desea elaborar una capa de AlN. Aquí el nitrógeno se puede proporcionar dentro de la mezcla con argón o de igual forma como se mencionó en la etapa 5, se puede suministrar este nitrógeno cerca del sustrato. El tiempo requerido para elaborar esta capa, al igual como se mencionó en la etapa 5, depende tanto del tipo de blanco como de la cantidad de energía suministrada para tener el proceso de PVD, así como del espesor que se desea de esta capa debido a las propiedades que se desean tener. La información de la elaboración adecuada de los recubrimientos realizados en las etapas 4, 5 y 7 así como detalles de su caracterización, se tratarán en el capítulo 6 de esta tesis, mientras que la caracterización del proceso para desarrollarlos se tratará en el capítulo 5.

4.2 PARÁMETROS Y FACTORES SIGNIFICATIVOS DEL PROCESO

Como se explicó en el apartado anterior sobre la descripción de las etapas para la formación de los recubrimientos (figura 4.1), se mencionaron algunos de los parámetros específicos que afectan al proceso para el diseño de las películas. Entre éstos que se mencionaron fueron la cantidad de gas o gasto suministrado, el tipo de gas suministrado, el suministro de nitrógeno cercano al blanco (característica importante en el diseño del reactor), la presión de deposición, el tipo y la cantidad de energía suministrado para la elaboración del plasma, así como del tipo de blanco que se tiene, además del tiempo para la elaboración de cada etapa.

Algunos de los parámetros y factores que no se mencionaron en el apartado anterior pero que también son importantes en la contribución del proceso, es la relación de argón contra nitrógeno a introducir que se tratará a mayor detalle en el capítulo 5, así como también el tipo de muestra sobre la cual se desea elaborar los recubrimientos. A continuación se tratará el efecto que tiene cada uno de estos parámetros o combinación de ellos al desarrollo del proceso.

Como se puede notar, cuatro de los parámetros y factores están directamente relacionados con los gases suministrados. Dos de ellos se refieren a que es necesario que el gas (argón para los experimentos presentados) se ionice y pueda de esta manera ser un factor importante en la pulverización del blanco al ser atrapado en las líneas del flujo magnético de los magnetrones no balanceados. Pero también la cantidad del mismo tiene un impacto sobre cuánto se pulveriza, siendo que hay un punto óptimo o una serie de rango de cantidad adecuada para que se tenga este efecto buscado. Mediante experimentación se encontró que el suministrar poco argón puede hacer que no se tenga el efecto deseado en la pulverización del blanco al tener pocas especies ionizadas, pero el lado contrario que sería suministrar más argón puede a su vez hacer que no se pulverice el blanco debido al choque que hay entre las especies presentes y que no se vayan a pulverizar el blanco.

Así que hay un cierto rango o punto adecuado para tener la mayor cantidad de pulverización, que depende tanto de la presión que se desea colocar como de trabajo así como del tipo de blanco a pulverizar, para de esta manera encontrar la cantidad de gas argón adecuada para el proceso. Durante el desarrollo del presente proyecto se realizó una primera serie de experimentos que tuvieron como objetivo el encontrar el rango de la cantidad de gas a introducir para la generación de los recubrimientos. Con este rango definido es que se realizaron los experimentos cuya caracterización tanto del proceso como de los productos elaborados se presentan en los capítulos 5 y 6 respectivamente

Otros de los parámetros referentes a los gases suministrados, es cuando se tiene la elaboración de los recubrimientos, en donde se requiere que se combinen los gases suministrados, en este caso nitrógeno, con el material pulverizado del blanco para la elaboración de un compuesto específico sobre la muestra. Estos parámetros son tanto el suministro de argón como de nitrógeno, pero es necesario además conocer la cantidad de cada uno o el gasto total de ambos, así como la proporción que se suministra uno con respecto del otro. Es decir, se requiere la proporción de cuánto argón y cuanto nitrógeno a introducir del gasto total. En la práctica se ha encontrado que se debe suministrar más argón que nitrógeno,

pero para cada proceso en específico los parámetros idóneos es lo que precisamente se desea encontrar para llevar a cabo el proceso en cuestión. Para este ejemplo del sistema multicapa CrN/AlN se encontró que la cantidad de argón adecuada para este proceso fue de entre 70% a 85%¹⁸ de argón contra el resto de nitrógeno.

El último parámetro referente a los gases, es el suministro de nitrógeno cercano al blanco. Se encontró que este efecto era bastante significativo, ya que se logró para la misma cantidad de gasto y relación de gases, el que haciendo que se suministrara nitrógeno cerca del blanco se pudiera elaborar tanto los nitruros de cromo como los nitruros de aluminio que se deseaban conseguir como compuestos a depositar sobre la muestra. Este aspecto es uno de los más importantes que se explicará sobre los efectos que produjo tanto sobre los productos conseguidos así como del proceso.

La presión de trabajo es uno de los parámetros, que en conjunto con los parámetros anteriores de los gases, proporciona un valor interesante a investigar ya que hace que el proceso de deposición se realice adecuadamente. Varios autores han analizado principalmente el efecto de la presión con respecto al gasto suministrado de gases así como con la cantidad de cada gas, teniendo con ello resultados interesantes en cuanto a las curvas de cantidad de depósito elaborado [45, 46]. Para este proyecto de tesis se definió como un parámetro fijo el conseguir una presión de trabajo de alrededor 1 Pa (10^{-2} mbar). Pero es importante mencionar que este es un parámetro importante para el desarrollo del proceso. Cabe notar que la medición de la presión del interior de la cámara se consiguió a partir de colocar un sensor Baratrón que no está cercano a la cámara, por lo que la medición de la presión se realizó un tanto de manera indirecta a través de este equipo.

El tipo y cantidad de energía suministrada para el encendido y mantener el plasma y por ende del proceso, es otro de los parámetros interesantes a estudiar para llegar a entender de mejor manera el proceso a llevar a cabo. Para este reactor es posible el suministrar como energía a los magnetrones tanto radiofrecuencia (RF) como corriente directa (CD). Éstos están principalmente relacionados con el tipo de blanco que se desea pulverizar en cuanto al magnetismo del mismo, por ello utilizar RF es mejor para blancos cerámicos y CD para blancos metálicos ya que estos últimos son conductores de electricidad.

¹⁸ Para el escrito de la tesis cuando se ponga el % con respecto a la mezcla de los gases, este % se refiere al porcentaje volumétrico.

Para el caso de los ejemplos mostrados de los recubrimientos a elaborar, se trató con ambos tipos de energía, encontrándose que era más sencillo el mantener el proceso por RF para el caso del blanco de cromo, pero muy difícil para el caso del blanco de aluminio. En cambio para el caso por CD se encontró que era relativamente sencillo su uso para mantener el plasma para el caso del blanco de cromo así como para el blanco de aluminio, por lo que se definió para el desarrollo de los recubrimientos a elaborar el uso de CD para ambos blancos.

El caso del parámetro de cantidad de energía a suministrar, es un aspecto revisado en el presente proyecto, debido a que se encontró que existe un rango de valores en donde la cantidad de depósito desarrollado es mayor. En este punto muy parecido al punto de la cantidad de gas a suministrar, se tiene que hay un valor mínimo de energía, en este caso de corriente directa, del cual hay que partir para poder elaborar los recubrimientos con el cual se enciende y mantiene el plasma, pero también hay un valor máximo del cual no hay que pasarse porque tiene un efecto negativo sobre el depósito. Este parámetro en función de la presión y de la cantidad de gas o gasto suministrado, también es ampliamente estudiado por diferentes autores ya que es interesante este estudio para poder entender el proceso a llevar a cabo. [11, 45, 47, 48, 49].

Dos de los factores importantes son el tipo y características tanto del blanco como de la muestra, estos son indispensables para la definición del proceso en la elaboración de los depósitos requeridos. Esto debido a que precisamente el problema del sistema tribológico a resolver es encontrar los depósitos más adecuados para solucionar los problemas de erosión, corrosión y fricción que puedan presentarse, los cuales son precisamente el estudio requerido que se debe de definir para después poder a llevar a cabo el entendimiento del proceso que se realizará.

Por último la cinética es otro de los factores importantes a revisar para llevar a cabo los recubrimientos. Esto debido a que los espesores de las capas definen en gran medida las propiedades que tendrá este sistema multicapas contra las diferentes efectos que se desean prevenir. El efecto que tiene el espesor de la capa y la resistencia del mismo se trataron en el capítulo 3, cuando se definió el sistema tribológico a tratar así como el análisis y caracterización de los productos elaborados.

5. CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DEL PROCESO

5.1 EXPERIMENTOS REALIZADOS

Para el presente proyecto se realizaron tres principales grupos de series de experimentos, ver tabla 5.1. La relación que se tiene de la nomenclatura utilizada de estos experimentos en el escrito de la tesis y la nomenclatura utilizada durante el desarrollo del proyecto se presenta en el anexo C. El primer grupo de experimentos tuvieron como propósito el entender el funcionamiento de los diferentes equipos de los sistemas del reactor así como el comprender como se realiza el proceso PVD, para ello se realizaron una serie de experimentos modificando variables predefinidas del proceso para conseguir recubrimientos, que aunque no se presentan los resultados conseguidos en este proyecto, sirvieron como base para saber cuales serían algunos de los parámetros a manejar en los siguientes dos grupos de experimentos.

El segundo grupo de experimentos se enfocaron en el desarrollo para elaborar recubrimientos multicapas con el propósito de encontrar la relación de la composición del plasma con los parámetros de funcionamiento del proceso, que aunque no fueran los óptimos, proporcionarían información suficiente para llevar a cabo dichos recubrimientos.

El tercer grupo de experimentos, tuvieron como propósito conseguir el sistema de recubrimientos multicapas con las características tribológicas buscadas en este proyecto de tesis, en donde de éstos se caracterizarían principalmente los productos desarrollados para analizar las características de composición y morfológicas de los mismos.

En este capítulo se tratarán los resultados del segundo grupo de series de experimentos, de donde se seleccionaron tres experimentos principales de los cuales se encontró información relevante que muestra la manera de relacionar el proceso a través de la caracterización del plasma. Adicionalmente al segundo grupo de experimentos, se llevaron a cabo otros dos grupos de “pruebas específicas” con el fin de entender los parámetros de la atmósfera a través

de los resultados de la sonda de Langmuir y del análisis conseguido a partir de los resultados por espectrometría de emisión óptica (OES por sus siglas en inglés). Cabe aclarar que hay que distinguir entre “experimentos” en dónde se consiguieron los recubrimientos y “pruebas específicas” que sirvieron para el monitoreo de la atmósfera pero para las cuáles no se consiguieron recubrimientos. Con todos los experimentos anteriores, lo que se buscó fue encontrar una relación entre algunos de los parámetros del proceso contra las condiciones del plasma que se presentan para la generación de los productos.

En la figura 4.1 referente a las etapas del esquema general de la operación del reactor para la elaboración de recubrimientos multicapas, se muestra de manera general cómo se llevaron a cabo los experimentos tanto del segundo como del tercer grupo de experimentos. En la tabla 5.2 se muestra un ejemplo de la información a detalle recabada para los experimentos, en este caso en particular para el experimento I. Cabe notar que este experimento es el que se tomó como “referencia” dentro de este segundo grupo de experimentos, al cual se le realizaron mayores análisis tanto al plasma como a los productos elaborados, para tener un mayor conocimiento de ambos y de esta manera comprender como se lleva a cabo el proceso PVD.

A continuación se explicará a mayor detalle cada uno de los parámetros mostrados en la tabla 5.2, indicando características relevantes de los mismos a tomar en cuenta. Como se había mencionado en el capítulo 4 y como se tratará a mayor detalle en este y el próximo capítulo, la distancia entre el blanco y la muestra es un factor importante en PVD ya que afecta la cantidad de depósito que se elabora entre otros factores importantes. La temperatura promedio que se presenta es debido a que antes de realizar el proceso de deposición, se llevó a cabo una etapa de calentamiento de la cámara y por consiguiente de la muestra, esto con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de gases no deseados que se encuentren en los componentes de la cámara. En cuanto a la cantidad y el porcentaje de los gases de argón y nitrógeno introducidos al interior de la cámara, se observó que se requiere de un nivel mínimo de cantidad de gases a inyectar para llevar a cabo el PVD, además de que la posición y la forma de suministrarlos es un aspecto importante a revisar y a estudiar con mayor profundidad.

Tabla 5.1 Comparación de los diferentes grupos de experimentos realizados para el presente proyecto de tesis.

1er Grupo de Experimentos	2do Grupo de Experimentos	3er Grupo de Experimentos
15 experimentos realizados.	Tres principales experimentos seleccionados, denominados “I”, “II” y “III” en donde se consiguieron recubrimientos. Además se realizaron dos grupos adicionales de “pruebas específicas” para el análisis del plasma.	Tres principales experimentos seleccionados denominados “A”, “B” y “C” en donde se consiguieron recubrimientos, además de los experimentos “I” y “II”. Además se realizaron dos “experimentos específicos” (B2 y B3) con el análisis por SEM de alta resolución y DRX.
El objetivo de estos experimentos fue: poner en funcionamiento el proceso PVD para este reactor, comprendiendo sus características generales.	El objetivo de estos experimentos y pruebas específicas fue: encontrar una relación entre la atmósfera y los productos elaborados.	El objetivo de estos experimentos fue: caracterizar los productos desarrollados, principalmente en cuanto a sus composiciones y morfologías.
El análisis de los resultados no se incluyen en el presente proyecto, aunque los valores que se consiguieron de resultados sirvieron para encontrar los parámetros del proceso a utilizar en los siguientes dos grupos de experimentos.	Los resultados se muestran en el Capítulo 4.	Los resultados se presentan en el Capítulo 5.

Además en esta tabla 5.2, la presión es una de las variables de consigna que se desea tener para el proceso, ya que es una variable que se persigue al modificar los demás parámetros. Los parámetros de CD son los suministrados a los magnetrones, esto para generar el plasma y mantenerlo “encendido”, lo cual a su vez servirá en la pulverización de los blancos. Aquí lo que se tiene es que la consigna de los tres parámetros de CD se hace sobre el primer valor mostrado (potencia en watts para el blanco de cromo y voltaje en volts para el blanco de aluminio) en donde los otros dos parámetros se dejan que el sistema interno de control de la fuente de CD los establezca.

Después hay que determinar las revoluciones de giro de las aspas de la bomba turbomolecular, ya que de esa manera se tendría de forma directa una relación con la presión que se desea buscar, dependiendo adicionalmente de la cantidad de los gases suministrados al interior de la cámara para realizar el PVD entre su principal variable correlacionada. A partir del controlador de la bomba turbomolecular, se puede medir la corriente eléctrica que se suministra al motor de la misma en donde hay que tener cuidado de no sobrepasar la corriente límite para no quemar los devanados del rotor y del estator. Por último de los parámetros mostrados en la tabla 5.2 se tiene el tiempo total que se suministró energía a los magnetrones para que el proceso de PVD se realice y se generen los recubrimientos buscados.

Debido a que algunos de los valores mostrados en la tabla 5.2 de la información a detalle de los experimentos no fueron modificados en este segundo grupo de experimentos, es que en la tabla 5.3 se muestran las diferencias principales entre ellos. En ésta se observa que las principales diferencias fueron con respecto al tiempo así como la cantidad de energía utilizada para hacer el plasma. A continuación se muestran los análisis de los resultados de tres experimentos, considerando el experimento I como la referencia, en el experimento II se tiene el desarrollo de un solo tipo de recubrimiento (CrN) utilizando al igual que en el experimento III un 150% más de tiempo con respecto al experimento I para desarrollar recubrimientos de capas más gruesas, pero en el experimento III se elaboraron los dos recubrimientos (CrN/AlN) al igual que para el experimento I.

Tabla 5.2 Información a detalle del experimento I.

Experimento I				
Blanco	Cr			Al
Distancia blanco-muestra [mm]	39			49
Temperatura promedio de la pieza [°C]	80 – 50 inicial final			45 – 55 inicial final
Entrada de gases [sccm] Nitrógeno extra: y en %	10 Ar	17 Ar 3 N ₂	16 Ar 3 N ₂ 3 N ₂ extra	14 Ar 2,6 N ₂
	100% Ar	85% Ar 15% N ₂	72,7% Ar 27,3% N ₂	84,3% Ar 15,7% N ₂
Presión promedio [Pa]	1,22	1,18	1,46	1
Parámetros de CD (el primero colocado en negrillas es la consigna)	50W- 435V - 0,14 A	50W- 410V - 0,15 A	50W- 414V - 0,14 A	450V - 450W - 1,01 A
Revoluciones de la bomba turbomolecular [rpm] y corriente eléctrica de su motor [A]	14 000 0,30			12 800 0,24
Tiempo total [min]	10	20	30	30
Parámetros para la limpieza del blanco	15 min con 20 sccm de Ar y 50 W de CD a 1,22 Pa con 14 000 rpm			10 min con 14 sccm de Ar y 450 V de CD a 1,74 Pa con 10 000 rpm

Tabla 5.3 Comparativo de las diferencias principales de la segunda serie de experimentos.

Experimento:	I	II	III
Recubrimiento:	CrN & AlN	CrN	CrN & AlN
Blanco:	Cr & Al	Cr	Cr & Al
Potencia para el blanco de Cr [W]:	50	70	48
Tiempo de depositación sobre Cr [min]:	60	90	90
Voltaje para el blanco de Al [V]:	450	---	428
Tiempo de depositación sobre Al [min]:	30	---	45
% tiempo de depositación con respecto a la referencia:	referencia	150%	150%

Como se puede apreciar en la tabla 5.3, se realizó el recubrimiento de AlN en modo de voltaje de la fuente de CD en los experimentos I y III, en cambio en el experimento II se realizó únicamente un recubrimiento de CrN, el cual se llevó a cabo en el modo de voltaje en comparación de los otros dos experimentos en donde se realizó este recubrimiento pero en el modo de potencia de la fuente de CD. Así que para el experimento II se usó un voltaje de 420 V como consigna para el controlador, pero que proporcionaba aproximadamente 70 W de salida, esto para hacer los comparativos que se muestran más adelante. En cuanto a la cantidad de energía utilizada para mantener el plasma, en el experimento III se usó un 5% menos de energía para ambos recubrimientos con respecto al experimento I.

Los resultados de los experimentos I, II y III son los que se analizarán a mayor detalle para este capítulo, pero además hay “pruebas específicas” como se mencionó en la tabla 5.1, tanto para el análisis a través de la sonda de Langmuir como por OES. Las pruebas específicas para el análisis por medio de la sonda de Langmuir se muestran en la tabla 5.4. En ésta se observa que se manejó una sola potencia de 30 W en CD y se modificó tanto la presión del proceso así como la posición de la sonda de Langmuir, en cuanto a la altura con respecto al blanco así como a la distancia con respecto a la periferia.

Tabla 5.4 Pruebas específicas para el análisis con la sonda de Langmuir.

Prueba	Parámetros del Proceso		Posición de la Sonda [cm]	
	Potencia [W]	Presión [Pa]	Altura desde blanco	Dist. desde Periferia
1	30	0,5	1,5	2,54
2	30	0,5	1,5	3,81
3	30	0,5	2	2,54
4	30	0,5	2	3,81
5	30	3	1,5	2,54
6	30	3	1,5	3,81
7	30	3	2	2,54
8	30	3	2	3,81

En la figura 5.1 se aprecia a lo que se refiere “posición de la sonda” de la tabla 5.4, en donde hay dos coordenadas relevantes: la altura con respecto al blanco y la distancia con respecto a la periferia del magnetrón. Para la primera coordenada es la consideración de altura como la relación de la posición de la sonda de Langmuir con respecto a la proximidad del magnetrón. Para la segunda coordenada, que es la distancia desde la periferia, los 2,45 cm se refiere a una ubicación de la sonda de Langmuir en el centro del blanco y 3,81 cm es a medio radio del blanco visto desde la periferia del magnetrón. Con lo anterior lo que se buscó como resultado es dar seguimiento al comportamiento del plasma en esa región.

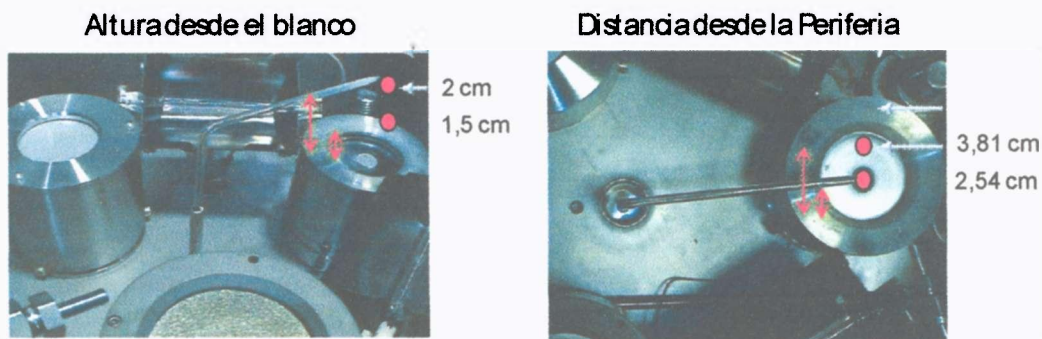


Figura 5.1 Posición de la sonda de Langmuir para las pruebas específicas.

(Original en colores)

Las “pruebas específicas” que se realizaron para hacer el análisis de OES se muestran en la tabla 5.5. Estos experimentos se dividieron en tres subgrupos que se relacionarán con los resultados de los diagramas “A”, “B” y “C” que se presentan en el apartado 5.c, en donde dichos experimentos mostrados en esta tabla muestran cambios sutiles entre ellos para el análisis. La zona de análisis de interés fue justamente en donde se presenta la mayor intensidad del plasma y que se desarrolla justo por encima del magnetron en donde se tiene la mayor emisión de vapores. Para ello se utilizó una fibra óptica que se colocó por fuera del reactor y que desde las mirillas que se adaptaron al reactor se pudiera observar el plasma que se elaboraba. En la figura 5.2 se puede apreciar cómo se coloca la fibra óptica para obtener la información de las especies presentes que se analizarían con el OES, así como también lo que se puede apreciar desde las mirillas en donde se coloca esta fibra óptica.

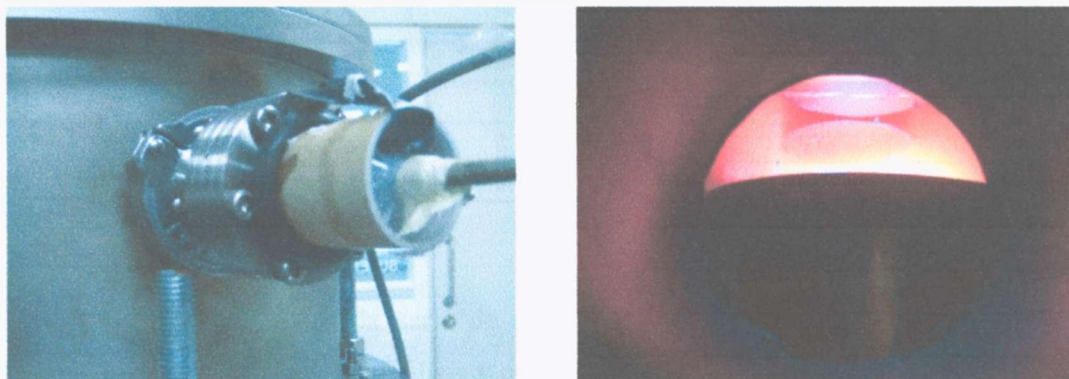


Figura 5.2 Posición de la fibra óptica para las pruebas específicas para OES.

(Original en colores)

En la tabla 5.5 se muestran el grupo de pruebas específicas realizadas para el análisis por OES. En ellas, entre los principales cambios se encuentran la cantidad de la mezcla, teniendo una menor cantidad de nitrógeno con respecto al argón al proporcionar solamente un 10% de N_2 en el subgrupo “A”. En los otros dos subgrupos se tuvo una relación de 50% Ar y 50% N_2 como gases suministrados a la cámara. Otro de los cambios es la modificación de la presión en el caso del subgrupo “C” al aumentarla a 3,5 Pa con respecto a los otros dos que fue de 2,5 Pa. Para todos los subgrupos se hicieron incrementos de 20 V, en el voltaje suministrado a los magnetrones por la fuente de CD, todo lo anterior para conseguir los diferentes espectros mostrados en el apartado 5.c.

Tabla 5.5 Pruebas específicas para el análisis por OES.

Diagrama	Prueba Específica	Presión [Pa]	% en Vol de la Mezcla	Voltaje [V]
A	1	2,5	90%Ar - 10%N ₂	200
A	2	2,5	90%Ar - 10%N ₂	220
A	3	2,5	90%Ar - 10%N ₂	240
A	4	2,5	90%Ar - 10%N ₂	260
A	5	2,5	90%Ar - 10%N ₂	280
A	6	2,5	90%Ar - 10%N ₂	300
A	7	2,5	90%Ar - 10%N ₂	320
A	8	2,5	90%Ar - 10%N ₂	340
B	9	2,5	50%Ar - 50%N ₂	200
B	10	2,5	50%Ar - 50%N ₂	220
B	11	2,5	50%Ar - 50%N ₂	240
B	12	2,5	50%Ar - 50%N ₂	260
C	13	3,5	50%Ar - 50%N ₂	200
C	14	3,5	50%Ar - 50%N ₂	220
C	15	3,5	50%Ar - 50%N ₂	240
C	16	3,5	50%Ar - 50%N ₂	260

Con la llamada segunda serie de experimentos y las pruebas específicas que se realizaron para los dos tipos de análisis y que se muestran los detalles de éstos en las tablas anteriores, es que se pasará a continuación a analizar los resultados conseguidos.

5.2 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS PARA EL ANÁLISIS DE LA SONDA LANGMUIR

Parte de este trabajo mostrado a continuación fue documentado y presentado dentro de la tesis de maestría de Rodríguez, N. [17] realizada dentro del grupo del Centro de Investigación en Materiales del ITESM CEM. De estos datos compartidos, los que fueron interés para esta tesis son los referentes al monitoreo de la temperatura electrónica (T_e) y la densidad de iones del plasma (n_i).

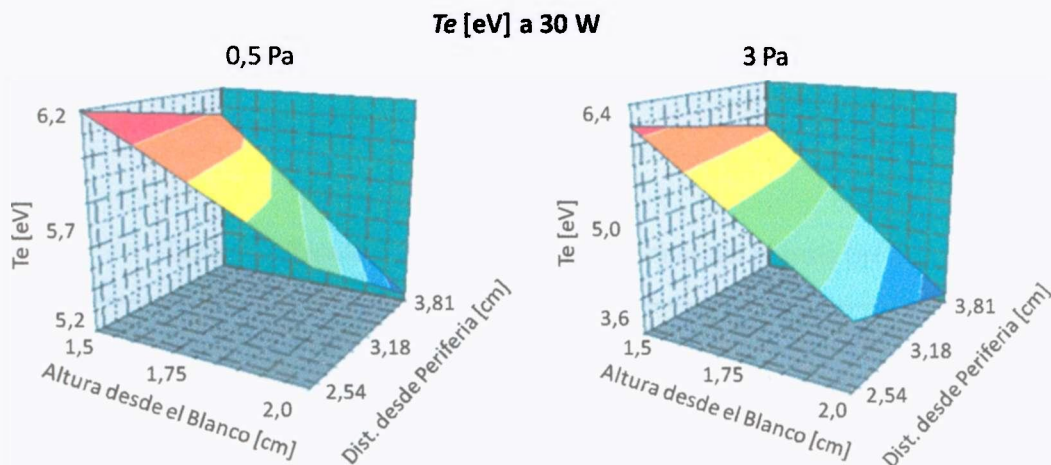
La temperatura electrónica del plasma es importante de conocer ya que nos proporciona información de la energía cinética que tienen los electrones del plasma. Esto debido a que en el plasma se relaciona que *“la energía cinética es igual a la energía térmica mediante la ecuación $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$. Con ello para una temperatura dada el promedio de velocidad al cuadrado de los electrones siempre es 1,836 veces más rápido que la velocidad de los iones”* [50]. Para el caso específico del proceso de PVD, la T_e nos indica la energía cinética que tienen estas especies para pulverizar el blanco. De esta manera es recomendable el que se tenga un mayor nivel de energía de la T_e , ya que produce una mayor pulverización del blanco y con ello al tener mayor cantidad de especies en la región del plasma es que hay mayor probabilidad de que interactúen con el nitrógeno que se está suministrando y formen los nitruros que se desean conseguir como recubrimientos.

En la tabla 5.6 se muestran los resultados de T_e del plasma y en la figura 5.3 se tienen graficados estos resultados, de las pruebas específicas realizadas como se indicaron en la tabla 5.4. De esa tabla de la sección anterior, se observa que se monitoreó el comportamiento del plasma a través de la región contenida entre la muestra y el blanco, además de hacerlo con respecto a la presión. De ahí es que al manejar presiones menores, la T_e es más estable en cada altura, observando una disminución del valor de la misma mientras se encuentra en una altura mayor con respecto al blanco. También un incremento de la presión proporciona como resultado que la T_e tenga una mayor variación con respecto a la altura analizada, de esta forma la T_e es mayor en el centro del blanco a comparación del valor conseguido cuando se aleje ligeramente del mismo.

Tabla 5.6 Resultados de la temperatura electrónica (T_e) del plasma.

Distancia [cm]		30 W a 0,5 Pa	30 W a 3 Pa
Altura desde Blanco	Dist. desde Periferia	T_e [eV]	T_e [eV]
1,5	2,54	6,195	5,234
1,5	3,81	6,058	4,992
2	2,54	5,692	4,117
2	3,81	5,232	3,670

Observando los resultados de la sonda de Langmuir de las pruebas específicas pero de una manera gráfica, ver figura 5.3, se muestra el comportamiento de la T_e con respecto a lo alto y la distancia con respecto a la periferia, del volumen contenido entre el blanco y la muestra. Como era de esperarse al estar más cerca del centro del blanco tanto en altura como con respecto al centro del blanco, se consigue el mayor nivel de T_e , mientras que si se aleja tanto en altura como del centro disminuye la T_e . Se puede apreciar de esta información sobre el ajuste de los parámetros del plasma, el que se debe de manejar una presión de vacío lo más baja posible para que se tenga una T_e más constante en cada una de las alturas entre el blanco y la muestra. Con ello la T_e es mayor si se maneja una presión menor y/o nos mantenemos en el centro del magnetrón.

Figura 5.3 Resultados gráficos de la temperatura electrónica (T_e) del plasma [17].

(Original en colores)

La densidad de iones del plasma (η_i) nos proporciona información de cuantas partículas se contiene por unidad de volumen en cierto determinado punto [51]. Aquí es interesante este valor de η_i en el plasma para el proceso PVD, debido a que nos proporciona información de la existencia de especies en el plasma. En donde algunas de ellas servirán como propulsoras de la pulverización del blanco y luego estas que se separaron del blanco se combinen con el nitrógeno suministrado para ser depositadas sobre la muestra como un compuesto de nitruro.

De manera similar que en los resultados de la T_e , se revisaron los resultados de η_i en el volumen comprendido entre la muestra y el blanco, de donde sus resultados se muestran en la tabla 5.7 y en la figura 5.4 se tienen de manera gráfica. Estos resultados corresponden a las pruebas específicas que se llevaron a cabo como se indicaron en la tabla 5.4.

En estos resultados se observa que hay menor cantidad de especies al disminuir la presión interna de la cámara. Pero se tiene que las especies a cada altura del volumen a la presión de 0,5 Pa, permanecen más homogéneamente distribuidas en la superficie del magnetrón en cuanto a su cantidad que las que se tienen a una presión mayor. Lo anterior se explica al conseguir la variación porcentual entre el valor mayor y el menor en los experimentos realizados la cual es del 5% con respecto al valor menor, a la presión de 0,5 Pa. Mientras que a 3 Pa la variación entre el valor mayor y el menor es de 71% con respecto al valor menor. Analizando los resultados de η_i nos indica que hay que manejar un valor menor de la presión si se desea un proceso más estable, lo cual también coincide a lo que se había conseguido con los resultados de la T_e .

Tabla 5.7 Resultados de la densidad de iones del plasma (η_i).

Distancia [cm]		30 W a 0,5 Pa	30 W a 3 Pa
Altura desde Blanco	Dist. desde Periferia	η_i [# /cm ³]	η_i [# /cm ³]
1,5	2,54	$1,33 \times 10^{11}$	$1,45 \times 10^{11}$
1,5	3,81	$1,27 \times 10^{11}$	$1,55 \times 10^{11}$
2	2,54	$1,34 \times 10^{11}$	$1,12 \times 10^{11}$
2	3,81	$1,31 \times 10^{11}$	$1,92 \times 10^{11}$

Revisando los resultados de la tabla 5.7 pero de manera gráfica, ver figura 5.4, se aprecia el comportamiento más estable que se tienen a una presión menor, lo cual es indicativo de que la cantidad de las partículas en el plasma son homogéneas en el volumen. La gráfica correspondiente a 3 Pa parecería “invertida” a lo que sería de esperarse, ya que se creería tener más especies en el centro y más cerca del blanco que a una parte más alejada, como lo muestra la gráfica de 0,5 Pa.

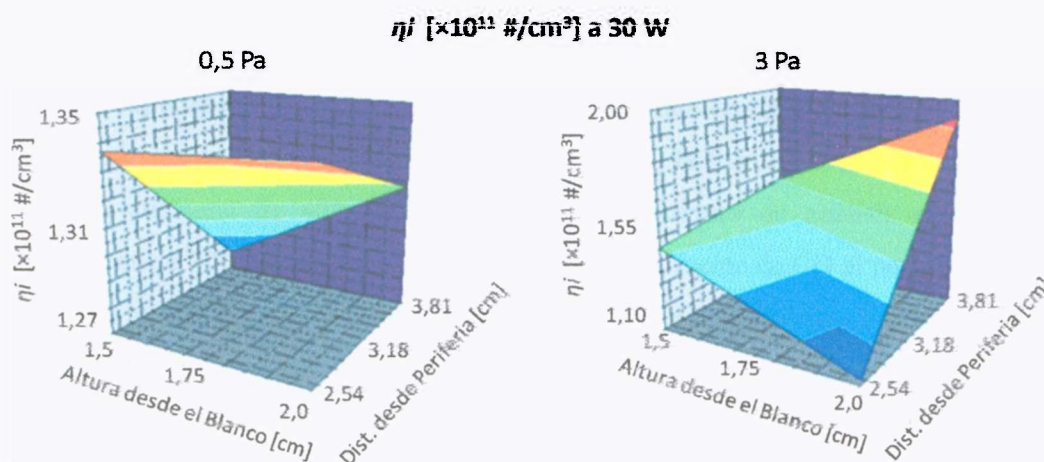


Figura 5.4 Resultados gráficos de la densidad de iones del plasma (η_i) [17].

(Original en colores)

Algo interesante de lo que se concluye de los resultados de esta gráfica a 3 Pa, es que a la hora de realizar el proceso, éste no se realizó adecuadamente ya que nos está indicando mediante estos resultados que la cantidad de las partículas hacia el volumen fuera del magnetron son mayores que las que hay en el centro. Esta observación se debe a que como se aprecia en la figura 5.4 a 3 Pa, se tienen más especies a las afueras del volumen comprendido entre el blanco y la muestra, que son las que se están inyectando a la cámara a través de los gases de entrada, que en sí son las que se están desprendiendo del blanco además de las inyectadas. Es por ello que se concluye que a mayor presión no se tendría un adecuado proceso PVD, lo cual refuerza el que se debe de utilizar una presión menor como se había observado anteriormente tanto con la T_e como la η_i a 0,5 Pa.

De esta manera se llega a la observación de utilizar preferentemente una presión menor para que el plasma sea más homogéneo en sus propiedades de T_e y de n_i , las cuales repercuten en la generación de los recubrimientos mediante el PVD. Con la información conseguida anteriormente mediante las pruebas específicas para la sonda de Langmuir y analizando tanto la temperatura electrónica del plasma como la densidad de iones del plasma, pero ahora para los experimentos de la segunda serie (ver tabla 5.3) en donde se presenta la elaboración de recubrimientos multicapas, se consiguen los resultados que se muestran en las tablas 5.b.3 y 5.b.4 y las figuras 5.b.3 a 5.b.5.

De la forma en que se llevó a cabo la segunda serie de experimentos (ver tabla 5.3), se tienen tres experimentos característicos seleccionados que son denominados I, II y III en donde el primero se realizó a 50 W como consigna de la fuente de CD, en el segundo se colocó una consigna de 420 V (en donde para cuestiones de análisis comparativo su equivalente es de 70 W que fue el valor que determinó la fuente de CD al ponerle la consigna de 420 V) y para el tercer experimento se llevó a cabo a 48 W. Para los tres experimentos se usó 100% Ar para generar la capa de adhesión. Después se introdujo nitrógeno para tener una mezcla de 85%Ar - 15%N₂ en una primera etapa y después se incrementó hasta una mezcla de 73%Ar - 27%N₂ en una segunda etapa en donde el incremento de N₂ se debe a la inyección extra de ese gas de forma direccionada al blanco, ambas etapas para la generación del recubrimiento de CrN. El ejemplo a detalle de la realización del experimento I en donde se genera el CrN se muestra en la tabla 5.2 de la sección anterior.

Analizando los resultados del comportamiento del plasma en cada uno de los blancos con la sonda de Langmuir, se observó su tendencia tanto con el cambio de la mezcla de los gases inyectados así como con la potencia suministrada. Esto se analizó tanto sobre el blanco de cromo así como con el blanco de aluminio. De esta forma se consiguió, reagrupando los resultados de la sonda de Langmuir de los experimentos de la segunda serie, la temperatura electrónica del plasma y la densidad de los iones del plasma, los cuales se muestran en la tabla 5.8 para el blanco de cromo y en la tabla 5.9 para el blanco de aluminio.

Tabla 5.8 Resultados de la sonda de Langmuir sobre el blanco de cromo.

Para el blanco de Cr			
	Plasma con:	T_e [eV]	η_i [$\#/cm^3$]
Capa de adhesión	100%Ar & 70W	146	$2,21 \times 10^9$
	100%Ar & 50W	1,72	$1,86 \times 10^9$
	100%Ar & 48W	1,73	$1,66 \times 10^9$
Primera etapa del CrN	85%Ar - 15%N ₂ & 70W	1,31	$2,17 \times 10^9$
	85%Ar - 15%N ₂ & 50W	1,38	$1,79 \times 10^9$
	85%Ar - 15%N ₂ & 48W	1,64	$1,67 \times 10^9$
Segunda etapa del CrN	73%Ar - 27%N ₂ Extra & 70W	1,48	$2,19 \times 10^9$
	73%Ar - 27%N ₂ Extra & 50W	1,41	$1,78 \times 10^9$
	73%Ar - 27%N ₂ Extra & 48W	1,63	$1,59 \times 10^9$

Graficando los resultados mostrados de la tabla 5.8, se tiene el comportamiento de la T_e cuando es inyectado adicionalmente nitrógeno, ver figura 5.5, a partir del aditamento desarrollado para llevar el nitrógeno cerca del sustrato de cromo, con respecto a las diferentes potencias utilizada para elaborar el plasma. De esta manera sobre los resultados de la T_e del plasma, se observa que al aumentar la potencia suministrada para mantener el plasma disminuye la T_e . Pero la excepción que se tiene es que a una mayor nivel de mezcla de nitrógeno en los gases inyectados así como el que se inyecte nitrógeno cerca del sustrato, se observa que hay un valor mínimo en la T_e . Esto nos proporciona un valor a ser investigado para ver que es lo que sucede alrededor de los 50 W al hacer el cambio de la mezcla de nitrógeno. Este valor de potencia sirvió para establecer que la tercera serie de experimentos deberían partir de este punto.

De la gráfica conseguida a partir de los resultados de la densidad de iones del plasma de la tabla 5.8 para el blanco de cromo, ver figura 5.6, se tiene que para un aumento en la potencia suministrada a los magnetrones se incrementa la densidad de iones del plasma. Lo anterior es indicativo de la presencia de más especies tomando en cuenta que un valor mayor de η_i significa más especies por unidad de volumen. Pero si se está inyectando la misma cantidad de gases, entonces lo que se puede interpretar es que debido a la potencia suministrada al plasma por la fuente de CD, el blanco se está pulverizando en mayor medida. Lo anterior se relaciona a que a un mayor nivel de energía en el plasma entonces se incrementa la densidad de iones del mismo. Esto es lo que se espera al tener mayor energía en

las partículas, principalmente en el argón ionizado, ya que hace que suceda la pulverización del blanco más fácilmente.

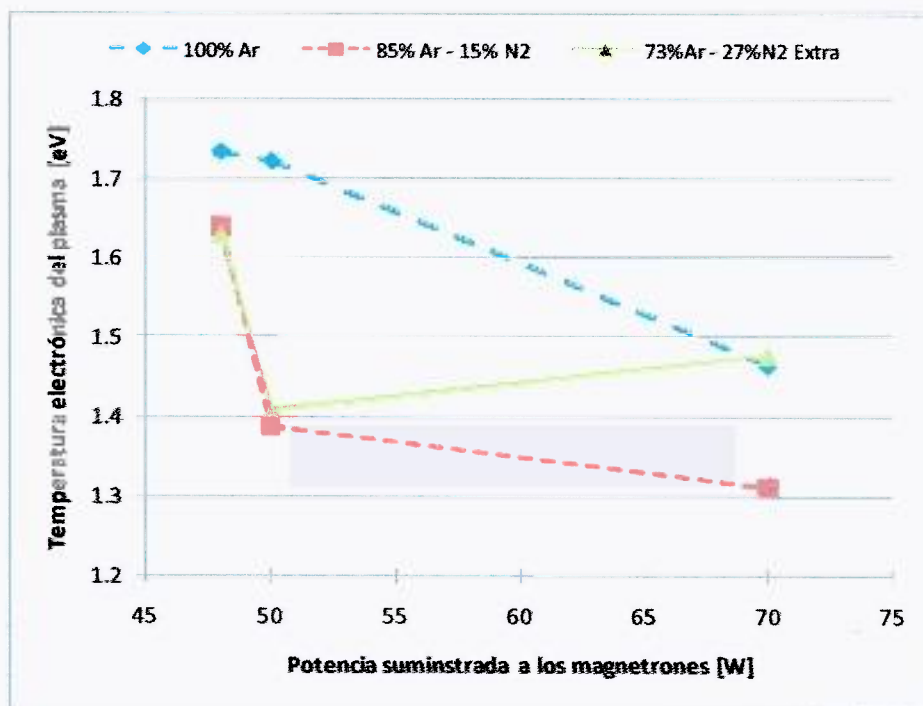


Figura 5.5 Resultados gráficos de la temperatura electrónica (T_e) sobre el blanco de cromo.

(Original en colores)

Correlacionando los datos con respecto a la T_e se tiene que también alrededor de los 50 W de suministro de energía al magnetron, hay un cambio de pendiente en las curvas de η_i , con lo cual indica que algo sucede alrededor de ese punto. Con ello es que se llevaron a cabo más experimentos (tercer grupo de experimentos) tomando como base estos 50 W, cuyos resultados se muestran en el siguiente capítulo al relacionarlos con respecto a los productos conseguidos.

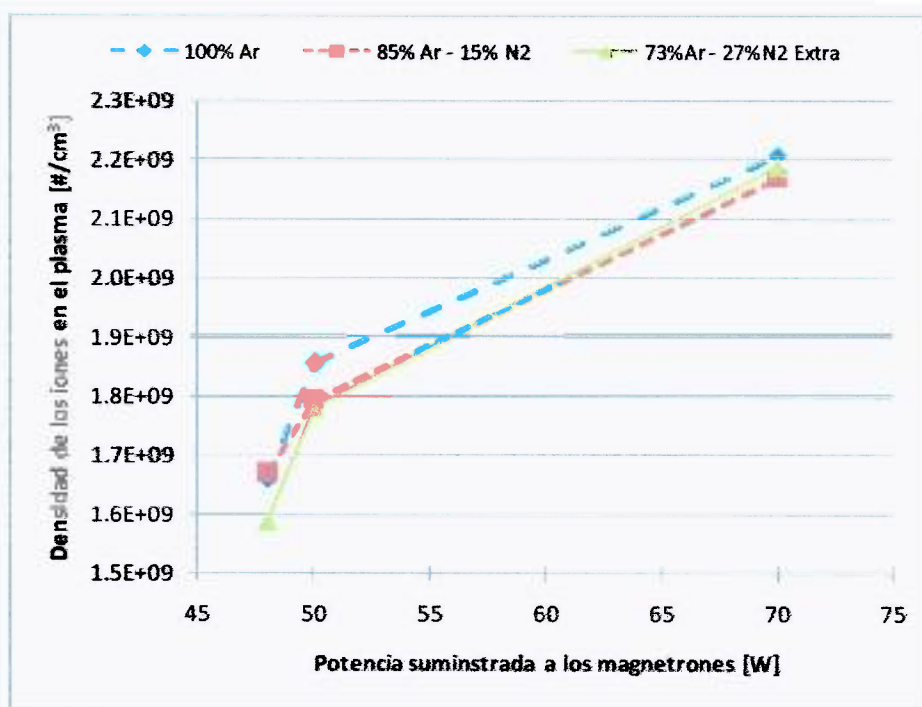


Figura 5.6 Resultados gráficos de la densidad de iones (n_i) sobre el blanco de cromo.

(Original en colores)

Analizando ahora con la sonda de Langmuir los resultados conseguidos sobre el blanco de aluminio, es que se tiene los datos presentados en la tabla 5.9 y la figura 5.7. En ellas se observan los resultados de la T_e y la n_i con una variación en la mezcla de los gases inyectados así como de la energía utilizada por la fuente de CD. Notar que se cambió al tipo de modo de consigna de la energía para el magnetron que contiene el blanco de aluminio a que fuera voltaje en lugar de potencia, como fueron los experimentos en el blanco de cromo. Este cambio se debió a que los experimentos llevados a cabo en la realización de esta tesis se realizaron paralelamente a los experimentos de Acosta, J. A. [11] la cual se trató sobre el análisis sobre el blanco de aluminio y utilizó principalmente voltaje como el medio de control de la energía del plasma.

Los resultados que se analizaron en la tabla 5.9 y figura 5.7 fueron en específico de los experimentos I y III, en donde las variables que se modificaron se observan en la tabla 5.3. El experimento II no se analizó sobre el blanco de aluminio ya que no se desarrolló un recubrimiento de AlN sobre la muestra. Pero para conseguir más información, es que se analizó lo que sucedía en un punto intermedio cuando se inyectó nitrógeno. Es por ello que en la tabla 5.9 aparece el valor de 84%Ar-16%N₂ y 428V que no corresponde a alguno de los

experimentos. Se analizó solo este punto con mezcla de argón-nitrógeno, debido a que ya se había observado con anterioridad que sobre el blanco de cromo, el tener 100% de argón su comportamiento es lineal, lo cual también sucedió sobre el blanco de aluminio.

Tabla 5.9 Resultados de la sonda de Langmuir sobre el blanco de aluminio.

Para el blanco de Al			
	Plasma con:	T_e [eV]	n_i [$\#/cm^3$]
Limpieza del Blanco	100%Ar & 450V	1,20	$4,11 \times 10^9$
	100%Ar & 405V	0,34	$1,71 \times 10^9$
Capa de AlN	84%Ar-16%N ₂ & 450V	0,94	$2,74 \times 10^9$
	84%Ar-16%N ₂ & 428V	1,49	$2,61 \times 10^9$
	84%Ar-16%N ₂ & 405V	1,46	$2,80 \times 10^9$

De la figura 5.7 se puede observar el comportamiento de la temperatura electrónica (T_e) del plasma sobre el blanco de aluminio a diferentes niveles de voltaje. Observando la curva referente a la mezcla de argón - nitrógeno se tiene que es más o menos constante hasta que disminuye en algún punto después de los 428V. De ahí es que se define que algo está sucediendo con la energía que tienen las partículas ya que su temperatura disminuye, por lo cual se debe de trabajar preferentemente a menos de 428V. Como se detalla en la tesis de Acosta, J. A. [11] sucede que hay un ciclo de histéresis alrededor de estos valores y por ello se tiene una disminución en la T_e . Esto debido a que la T_e nos proporciona la energía cinética que presentan las partículas y por consiguiente es mejor tener un valor mayor.

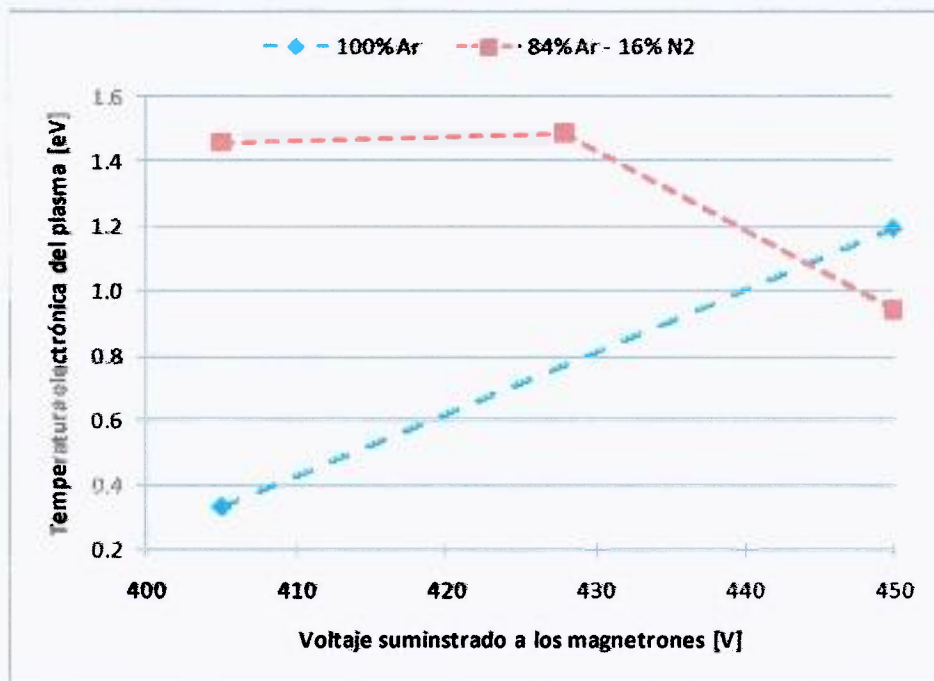


Figura 5.7 Resultados gráficos de la temperatura electrónica (T_e) sobre el blanco de aluminio.

(Original en colores)

Como se aprecia en la tabla 5.9 la densidad de iones del plasma permanece relativamente constante cuando se tiene la mezcla de argón-nitrógeno. Al permanecer relativamente constante la η_i nos relaciona que se presenta aproximadamente la misma cantidad de partículas en el plasma y por consiguiente no es afectado este parámetro del plasma por la variación en el rango de voltaje seleccionado. Cuando se tiene 100% argón al incrementar el voltaje también se incrementa la η_i . Esto se debe a que es el argón ionizado el que hace principalmente la pulverización del blanco y por consiguiente al tener más energía en las partículas de argón ionizado, hay mayor pulverización del blanco de aluminio para este caso. Cabe notar que esta tendencia aplica hasta un cierto valor ya que después disminuye, esta observación es parte del trabajo de Acosta, J. A. que realizó en su proyecto de tesis [11].

Como se ha observado en esta sección, el análisis del plasma por medio de la sonda de Langmuir permite el poder encontrar algunos parámetros de consigna del proceso que es parte del análisis que se deseaba conseguir a partir del uso de esta sonda. Con lo que el análisis del plasma permite tener más información de lo que está sucediendo en el interior de la cámara de vacío y de esta manera conocer de mejor manera el proceso PVD que se está llevando a cabo.

5.3 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS PARA EL ANÁLISIS POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA

La importancia del uso de la espectrometría de emisión óptica (OES) es que nos puede proporcionar información de las especies presentes en el plasma. Esta parte del trabajo fue realizado en conjunto con la tesis paralela que Acosta, J. A. [11] realizó, en donde hizo análisis de OES principalmente sobre el blanco de aluminio. Los datos que fueron de mayor interés para esta tesis fue el análisis de los espectros conseguidos de la atmósfera para las pruebas específicas mostradas en la tabla 5.5 así como las principales diferencias en los parámetros utilizados en la segunda serie de experimentos que se muestran en la tabla 5.3, tanto para el blanco de cromo como para el de aluminio.

Los resultados de los análisis por OES de las pruebas específicas se muestran en tres diagramas (A, B y C), que son las figuras 5.c.1 a 5.c.3. Éstas se realizaron con respecto a incrementos de 20 V en el voltaje suministrado para el desarrollo del plasma desde un valor base de 200 V, tal y como se indica en la tabla 5.5. De la figura 5.8 se aprecia que un incremento en el voltaje suministrado por la fuente de CD a los magnetrones, no necesariamente hace que se tenga presente más especies en todo el espectro. Es decir, cuando se incrementa el voltaje desde 200 V hasta 260 V efectivamente se generan más especies, pero al seguir aumentando el voltaje hace que se disminuyan las especies que se detectan por el análisis de OES.

Como se observa en la figura 5.8, para longitudes de onda menores de 310 nm se tiene que al incrementar el voltaje hay una relación directa con las especies que se detectan. Pero para las longitudes de onda mayores a 310 nm se llega a un punto máximo de 260 V. Esto hace suponer que ese es el voltaje adecuado para conseguir una mayor cantidad de especies presentes. Así que si se aumenta o se disminuye el voltaje a partir de 260 V se tiene que disminuyen las especies presentes a partir de 310 nm de longitud de onda. La intención de este primer grupo de pruebas específicas, fue el de encontrar una relación entre el voltaje y las especies presentes, es por ello que solamente se analiza su comportamiento de detección sin interesarse en el análisis de que especies están presentes. Adicionalmente, para los espectros

conseguidos por OES el interés principal fue el de detectar la presencia de las especies en el plasma, en específico la referente al nitrógeno ionizado

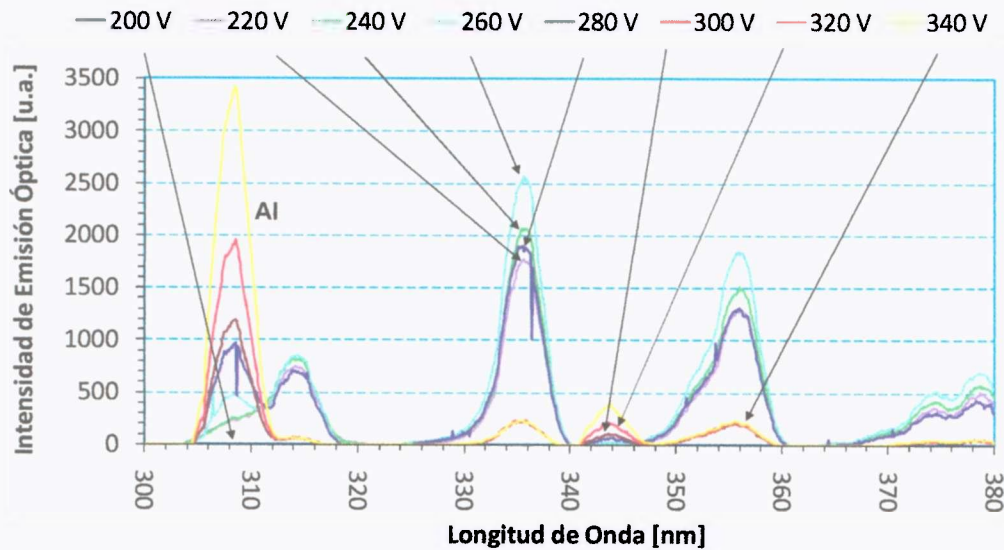


Figura 5.8 Diagrama A, resultados de las pruebas específicas 1 a 8 por OES con 90%Ar - 10%N₂ a 2,5 Pa. (Original en colores)

En el segundo grupo de pruebas específicas identificadas como diagrama B (ver figura 5.9) se llevaron a cabo la serie de experimentos mostrados en la tabla 5.5, pero hasta el valor de 260 V conseguido como óptimo en el anterior grupo. En este segundo grupo de pruebas específicas se utilizó la misma presión de 2,5 Pa que con el grupo de pruebas específicas del diagrama A. La diferencia principal que se tiene en este segundo grupo de pruebas específicas (diagrama B) en comparación del primer grupo (diagrama A) es el incremento del contenido de nitrógeno en la mezcla, el cual se realizó en una relación de 50%Ar - 50%N₂.

Del análisis que se consigue, es que también la curva de 260 V es la que presenta mayor cantidad de especies detectadas. Es decir, se mantiene una relación directa entre el voltaje y el incremento de las especies presentes en el plasma. Por lo que la mezcla es un factor importante sobre la presencias de las especies que se desean al incrementar el voltaje para la generación del plasma.

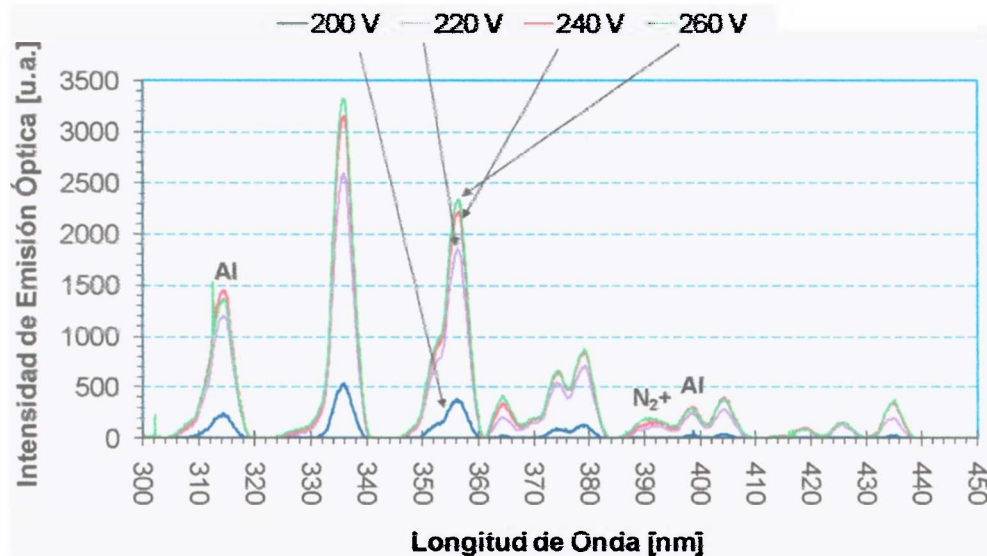


Figura 5.9 Diagrama B, resultados de las pruebas específicas 9 a 12 por OES con 50%Ar - 50%N₂ a 2,5 Pa. (Original en colores)

Para el tercer grupo de las pruebas específicas para este análisis (ver tabla 5.5) y que se denominó diagrama C, se tiene que se incrementó la presión a 3,5 Pa. Se mantuvo la relación de 50%Ar - 50%N₂ del segundo grupo de pruebas específicas, así como el observar solamente hasta el valor que se había determinado de 260 V. En la figura 5.10 se muestran las curvas que se consiguieron mediante los resultados de este tercer grupo de pruebas específicas.

Al observar la figura 5.10 y compararla contra la 5.c.2, se puede apreciar que para este diagrama C, la presión tiene un efecto importante en las especies que se presentan. Con ello se observa que no hay un valor óptimo de voltaje para el plasma como había sucedido con los experimentos del diagrama B. Lo que se aprecia es que dependiendo del rango de análisis de la longitud de onda se consigue un cierto voltaje en donde se presenta la mayor cantidad de especies y para otro rango de longitud de onda es otro voltaje con su respectiva cantidad de especies. Pero a partir de las tablas y gráficas de este segundo grupo de pruebas específicas, no proporciona una estabilidad o relación directa con la cual se pueda determinar algún parámetro de consigna a utilizar en los experimentos. Por lo que a una presión mayor los parámetros de control del proceso por voltaje se complican. Con ello se determina que se debe de manejar presiones menores para tener una estabilidad de los parámetros.

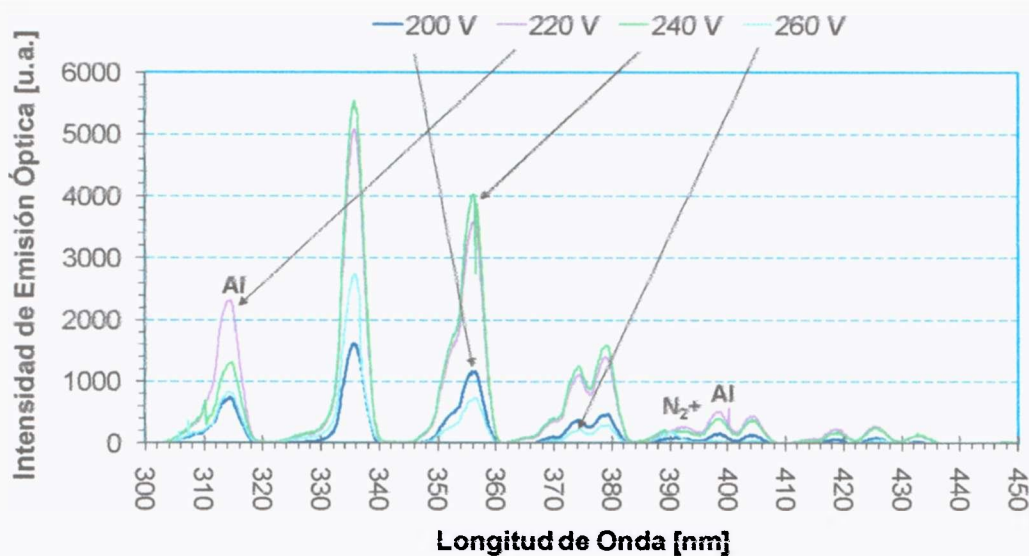


Figura 5.10 Diagrama C, resultados de las pruebas específicas 13 a 16 por OES con 50%Ar - 50%N₂ a 3,5 Pa. (Original en colores)

Mediante los resultados de las pruebas específicos de la tabla 4.a.4, se consigue que los factores importantes sean la mezcla de gases como la presión para tener un parámetro óptimo de la energía para generar el plasma. Con ello, lo que también se determinó, es que el análisis por OES puede servir para monitorear el proceso durante la elaboración de los recubrimientos debido a que el monitoreo de la cantidad de especies presentes es un indicativo de que el proceso PVD se está llevando a cabo. Adicionalmente se consiguieron un par de parámetros recomendados para mantener estable el plasma, principalmente referente a que la presión debe ser menor, siendo alrededor de 1 Pa un punto óptimo. El otro aspecto fue el que se debe de aumentar tanto el contenido de nitrógeno en la mezcla en porcentaje como en cantidad total de gas suministrado, siendo para el caso de este proyecto que el total de gas suministrado fuera de alrededor de 20 sccm, de donde el porcentaje de nitrógeno estuviese entre el 15% al 30% del volumen total.

Para corroborar lo anterior, es que se pasó a realizar análisis de OES sobre los experimentos en donde se elaboraron los recubrimientos multicapas. Estos son los experimentos I y III que se muestran los detalles de elaboración de los mismos en las tablas 5.a.2 y 5.a.3. En ambos lo que se realizó fue una capa de CrN y sobre ésta una de AlN. En las figuras 5.c.4 y 5.c.5 se muestran los resultados de los espectros conseguidos por OES.

En la figura 5.11 se aprecia el comportamiento de los espectros con respecto a la mezcla a una presión de alrededor de 1 Pa y a una energía para mantener el plasma de 50 W, esto sobre el blanco de cromo. En esta figura se puede observar que al incrementar el contenido de nitrógeno en la mezcla aparece más marcado el pico de 391,4 nm referente al nitrógeno ionizado. Así que con ello se corrobora que el análisis por OES proporciona información relevante de lo que está sucediendo en el plasma. Aunque no puede ser concluyente ya que la comprobación de esta hipótesis se tiene que llevar a cabo con el análisis de los recubrimientos, lo cual se tratará en el capítulo siguiente.

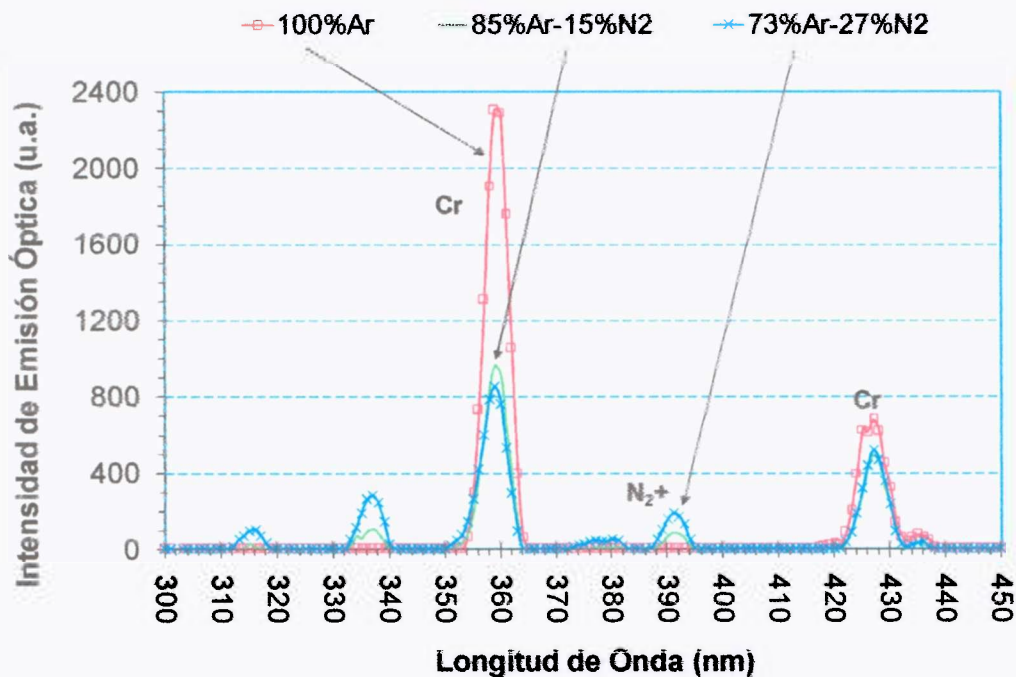


Figura 5.11 Espectro comparativo del experimento I sobre el blanco de cromo a 50W.

(Original en colores)

Se observa también en esta figura 5.11, que al incrementar el contenido de nitrógeno, disminuye la presencia de cromo. Notar que el argón es precisamente el que participa principalmente en la pulverización del blanco y por consiguiente se genera menos cromo del blanco que se está pulverizando si hay menor cantidad de argón.

Para el blanco de aluminio, se definió el comparar dos de los experimentos de generación de los recubrimientos para ver lo que sucedía ahora con respecto a la energía

suministrada al plasma. Los experimentos seleccionados fue el I de la segunda serie de experimentos contra el experimento C de la tercera serie de experimentos. Se muestra en esta sección este último experimento que se analizará a mayor detalle en el siguiente capítulo, pero que para cuestiones de comparación y similitud a lo realizado sobre el blanco de Cr es importante considerarlo en esta sección. En la figura 5.12 se aprecia que al incrementar la cantidad de nitrógeno, que se suministra cerca del sustrato, se presenta un aumento del nitrógeno ionizado. Como analogía a lo que se observó sobre el blanco de cromo, la presencia de este nitrógeno ionizado es indicativo de que se está consiguiendo el recubrimiento de AlN como lo fue para el caso del CrN.

El pico 391,4 nm referente a N_2^+ es posible apreciarlo en esta figura 5.12 cuando se está llevando a cabo el PVD para generar el recubrimiento de AlN. Esto es a pesar de que este pico puede estar confundido con el pico de aluminio, en donde el suministrar nitrógeno cerca del blanco puede hacer que el PVD sobre el blanco de aluminio sea lo más adecuado para la generación de AlN [52]. Estas hipótesis, tanto la de generación de los recubrimientos de CrN y de AlN se tratará a mayor detalle en el siguiente capítulo, donde se presenta la caracterización de los productos elaborados.

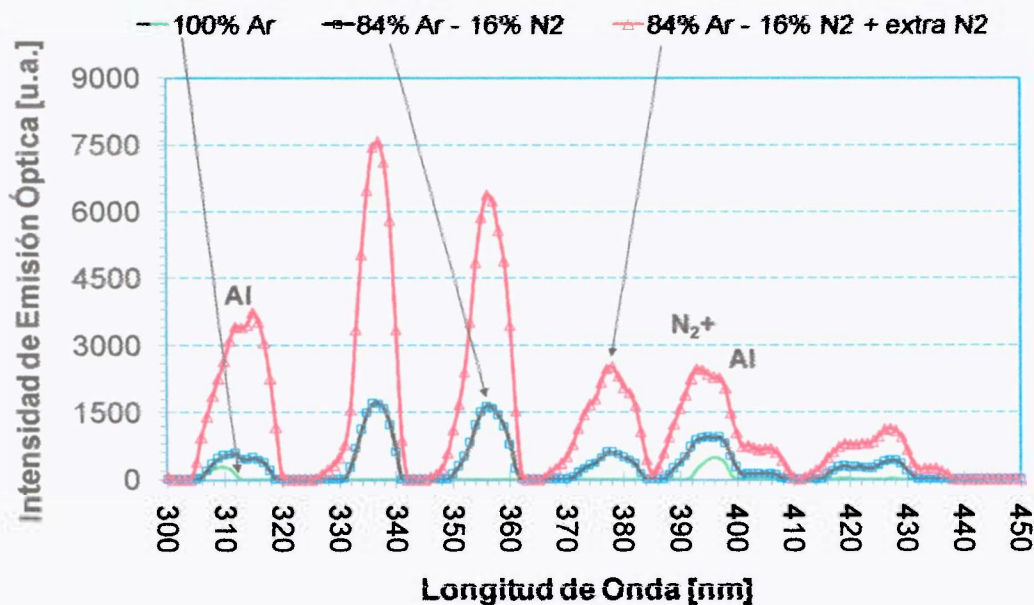


Figura 5.12 Espectro comparativo entre los experimentos I y C con 250 V y diferentes mezclas de gases sobre el blanco de aluminio.

6. CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS DEPÓSITOS

6.1 EXPERIMENTOS REALIZADOS

En este capítulo se tratarán los resultados de los experimentos del segundo y tercer grupo, ver tabla 5.1. Para identificar el grupo al que pertenecen, se hace una diferenciación a partir de la nomenclatura que tienen éstos. Los experimentos I y II corresponden a los del segundo grupo y los experimentos A, B, B2, B3 y C pertenecen al tercer grupo. En el anexo B se presenta un análisis de resistencia a la polarización comparando la corriente y resistencia ante la corrosión del acero H13, el acero H13 nitrurado, el acero H13 nitrurado y recubierto con CrN/AlN además de el acero H13 nitrurado y recubierto con CrN/AlN pero con suministro de nitrógeno extra cerca del blanco de Cr.

En la tabla 5.3 se observan las diferencias principales del segundo grupo de experimentos, encontrándose que para el experimento I se hizo un sistema multicapa de CrN y AlN, mientras que en el experimento II solamente se realizó un recubrimiento de CrN, todos sobre un substrato de acero H13. En estos dos experimentos se suministró nitrógeno extra cerca de la superficie del blanco (figura 2.4, componente 12) para la generación de la capa de CrN, además de introducir por otro conducto no cercano a la muestra (figura 2.4, componente 11), una mezcla de 85% de argón y 15% de nitrógeno. Los experimentos I y II en este capítulo tendrán como propósito el servir de comparativos para los experimentos A, B y C.

Para el caso del experimento I, en el que se elaboró el recubrimiento multicapa, se tendrá su comparación contra el experimento A en donde a este último se hizo el sistema multicapa pero con 150% más de tiempo para el depósito de cada uno de los dos recubrimientos, recordar que el 100% de tiempo utilizado para los recubrimientos elaborados corresponde al experimento I (ver tabla 5.3), además de utilizar un 5% menos de potencia proporcionada a los magnetrones con respecto a este experimento I (tabla 5.3). Para el caso

del experimento B se usó de manera similar los parámetros del experimento I, siendo la diferencia que para este experimento B se le suministró N_2 extra cerca del blanco, tanto para la elaboración del recubrimiento de CrN como para el recubrimiento de AlN. En la tabla 6.1 se puede observar las diferencias principales entre los experimentos I, A y B para la realización de los recubrimientos de CrN y AlN.

Tabla 6.1 Diferencias entre los experimentos con depósito multicapa de CrN y AlN.

Experimento:	I	A	B
Recubrimiento:	CrN & AlN	CrN & AlN	CrN & AlN
Blanco:	Cr & Al	Cr & Al	Cr & Al
Potencia para el blanco de Cr [W]:	50	48	50
Tiempo de depositación sobre Cr [min]:	60	90	60
Suministro de N_2 extra sobre blanco de Cr:	Sí	Sí	Sí
Voltaje para el blanco de Al [V]:	450	450	450
Tiempo de depositación sobre Al [min]:	30	45	30
Suministro de N_2 extra sobre blanco de Al:	No	No	Sí
% tiempo de depositación con respecto a la referencia:	referencia	150%	100%

En la tabla 6.2 se muestran las principales diferencias entre el experimento II y el C en dónde únicamente se elaboró el recubrimiento de CrN. Para el caso del experimento II la diferencia contra el experimento C, es que al primero se le suministró N_2 extra cerca del blanco mientras que al último no se tuvo este gas extra para la elaboración del CrN. Adicionalmente, el tiempo de elaboración del recubrimiento para el caso del experimento C fue igual del 100% del tiempo como el experimento I, mientras que para el experimento II fue de un 150% de tiempo con respecto al experimento I. En estos dos experimentos se les introdujo a la cámara del reactor una mezcla de gases que tenía una relación de 85% Ar - 15% N_2 en un conducto diferente al que se le suministró N_2 extra cerca del blanco de Cr. Cabe aclarar que para cuestiones de comparación los 420 V de voltaje suministrado por el controlador de CD al blanco de Cr como consigna, representa un valor de 70 W conseguido por el circuito de dicho controlador y que fue el proporcionado como potencia al magnetrón.

Tabla 6.2 Diferencias entre los experimentos con depósito de CrN

Experimento:	II	C
Recubrimiento:	CrN	CrN
Blanco:	Cr	Cr
Potencia para el blanco de Cr [W]:	70	58
Tiempo de depositación sobre Cr [min]:	90	60
Suministro de N ₂ extra sobre blanco de Cr:	Sí	No
% tiempo de depositación con respecto a la referencia:	150%	100%

Debido a que en este capítulo se analizarán los recubrimientos, para estos cinco experimentos se elaboraron recubrimientos tanto sobre el acero H13 así como sobre un acero 1045 que servirá de patrón. Estos recubrimientos fueron caracterizados a través de SEM-EDS, SEM de alta resolución y DRX, cuyos resultados y análisis comparativos se muestran a continuación.

Adicionalmente se realizaron dos “experimentos específicos” denominados B2 y B3 (ver tabla 6.3) en donde se utilizaron parámetros similares a los del experimento B, siendo las diferencias más importantes el modo de control de la fuente de CD utilizado para realizar el blanco de AlN, así como la cantidad de energía utilizada en el mismo como el suministro del nitrógeno directo sobre el blanco para el experimento B3, tanto para el blanco de Cr como el de Al. Esto último, nitrógeno directo sobre el blanco, se refiere a que todo el nitrógeno fue suministrado cerca del blanco y el argón se suministró separadamente de éste, es decir, cuando se menciona suministro extra de nitrógeno se refiere a que el 50% del volumen de nitrógeno del total de éste gas, se envía de manera combinada con el argón y el otro 50% se suministró cerca del blanco, a diferencia con respecto a decir suministro directo de nitrógeno en donde el total del volumen de nitrógeno se suministra cerca del blanco (figura 2.4, componente 12) y el total del volumen de argón se suministra por otro conducto (figura 2.4, componente 11).

En la tabla 6.3 se presenta ese comparativo de los experimentos específicos que se realizaron con respecto al experimento B. En ella se observa que la cantidad de energía utilizada para el blanco de aluminio, fue diferente para cada uno de los experimentos tanto en el modo de consigna de control (voltaje ó corriente) como en la cantidad, siendo para el experimento B la consigna en voltaje de 450 V, para el B2 fue una consigna de corriente de 0,5 A y para el B3 nuevamente la consigna fue de voltaje pero de 250 V. Estas diferencias en consignas, fue para el caso del experimento B2 el obtener mayor información de qué le

sucede al recubrimiento si se coloca como consigna de control la corriente, como los experimentos realizados para la tesis de Acosta, J. A. [11], pero con la diferencia a aquellos de que en éste se suministró nitrógeno extra cerca de los blancos de Cr como de Al. Para el caso del experimento B3, debido a la introducción del nitrógeno directo al blanco de aluminio hubo un cambio en la cantidad de voltaje utilizado por esta situación para mantener el plasma, es por ello que fue necesario el disminuir el voltaje utilizado.

Tabla 6.3 Diferencias entre los experimentos específicos B2 y B3 contra B.

Experimento:	B	B2	B3
Recubrimiento:	CrN & AlN	CrN & AlN	CrN & AlN
Blanco:	Cr & Al	Cr & Al	Cr & Al
Potencia para el blanco de Cr [W]:	50	50	50
Tiempo de depositación sobre Cr [min]:	60	60	60
Suministro de N ₂ extra sobre blanco de Cr:	Sí	Sí	No
Energía para el blanco de Al:	450 V	0,5 A	250 V
Tiempo de depositación sobre Al [min]:	30	30	30
Suministro de N ₂ extra sobre blanco de Al:	Sí	Sí	No
Suministro de N ₂ extra sobre blanco de Al:	No	No	Sí
% tiempo de depositación con respecto a la referencia:	100%	100%	100%

6.2 RESULTADOS DE LOS RECUBRIMIENTOS CONSEGUIDOS A PARTIR DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y MICROANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE LOS PRODUCTOS (SEM-EDS)

A partir de la figura 6.1 se muestra el comparativo de las micrografías por SEM de los experimentos I, A y B, que se elaboraron a partir de los parámetros indicados mediante la tabla 6.1 sobre un acero H13. En esta figura se tienen para cada experimento dos imágenes, una a 1 000 X y otra a 3 000 X.

Las semejanzas que se presentan entre el experimento I y el A, que se observa en la figura 6.1, es que presentan una morfología muy similar en cuanto al tipo de crecimiento de

los dos recubrimientos elaborados. Sobre la imagen con magnificación mayor se ve la diferencia entre la capa de CrN (la inferior) que presenta un crecimiento columnar y la capa de AlN (la superior) que tiene un crecimiento con bastante porosidad. Esta diferencia de morfología puede deberse a la cantidad y la manera de suministrar el nitrógeno para la generación de dichos recubrimientos, ya que para el desarrollo del CrN se administró nitrógeno extra cerca del blanco de cromo, cosa que no se realizó para elaborar el recubrimiento de AlN, así como que la cantidad de nitrógeno fue mayor para la generación del recubrimiento de CrN comparado contra el de AlN. Además que los parámetros de generación de las capas fueron diferentes, por lo que posiblemente también tuvo un efecto en la morfología de las capas que se elaboraron.

Adicionalmente se observa que el espesor de la capa en A es mayor que con respecto al experimento I, lo cual concuerda con lo esperado ya que se le proporcionó un 150% más de tiempo para la generación de dichas capas. Con ello el parámetro del tiempo para estos experimentos, se ve que está relacionado directamente con la producción de capas más gruesas si los demás parámetros del proceso se mantienen constantes. Esto se podría comprobar si se le adaptara un sensor de crecimiento de capas al reactor como se sugirió en el capítulo 2. Claro está que hay otros factores que influyen en el desarrollo de capas más gruesas como lo es la presión y la cantidad de energía proporcionada al magnetrón.

En cambio la comparación del experimento B con respecto al I, donde la diferencia en el proceso fue que al primero se le suministró N_2 extra cerca de ambos blancos, presenta una diferencia notable en cuanto a la morfología que tiene la capa de AlN, ya que se observa que esta capa superior es densa y con poca rugosidad (lisa) en su superficie. La capa de CrN se mantiene aparentemente igual al encontrarse un crecimiento columnar como fue el caso de los otros dos experimentos. Cabe notar, en cuanto al espesor de la capa de AlN del experimento B, es más grande en comparación del experimento I, a pesar de que se utilizó el mismo tiempo de deposición. Con ello se observa que el parámetro de suministro de N_2 cerca del blanco puede ser un factor importante para la elaboración de capas más densas de AlN así como tal vez influye en la cantidad de deposición de la misma haciendo que se generen capas más gruesas utilizando el mismo tiempo de deposición.

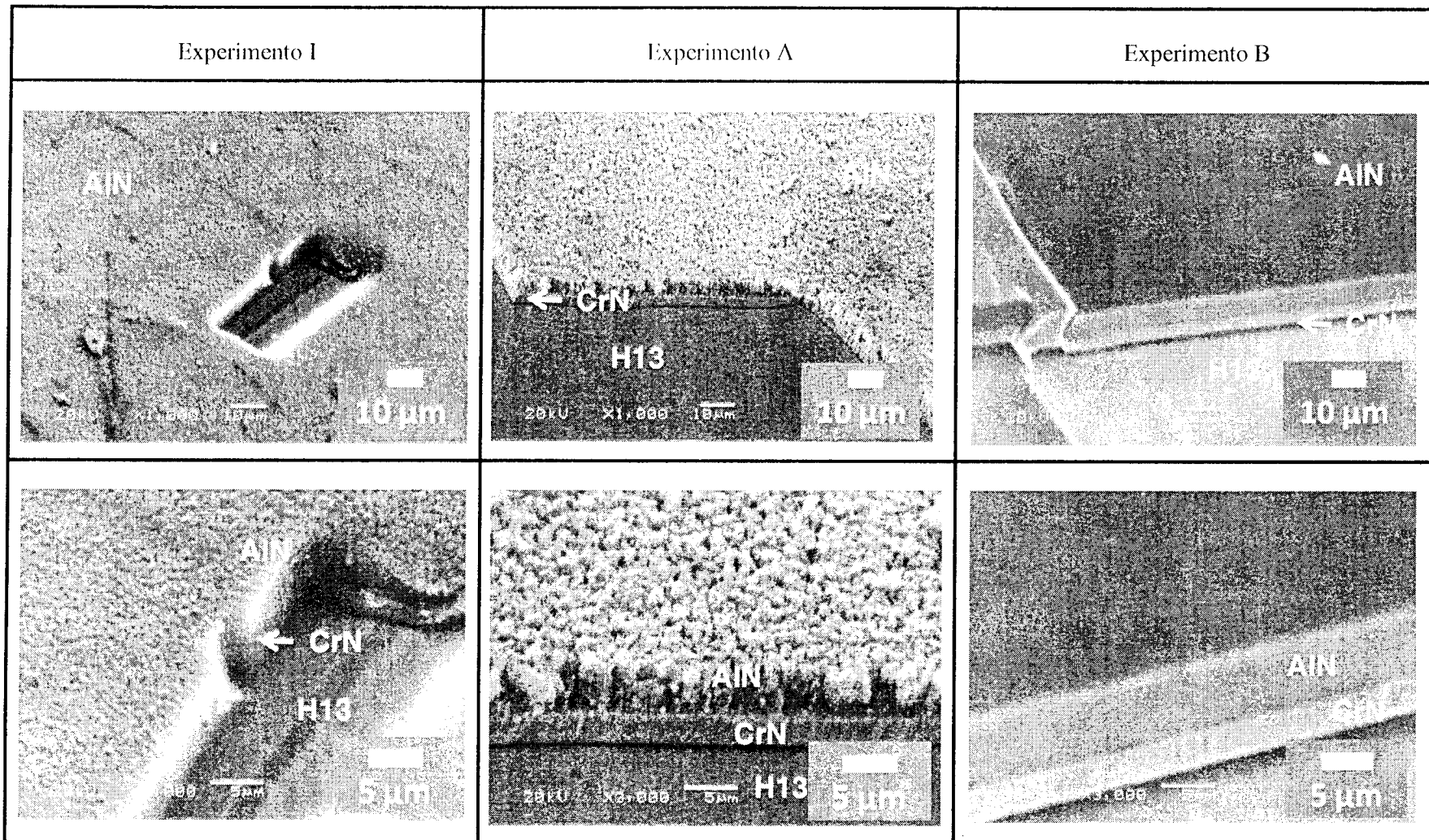


Figura 6.1 Comparativo de las micrografías por SEM entre los experimentos I, A y B sobre un acero H13.

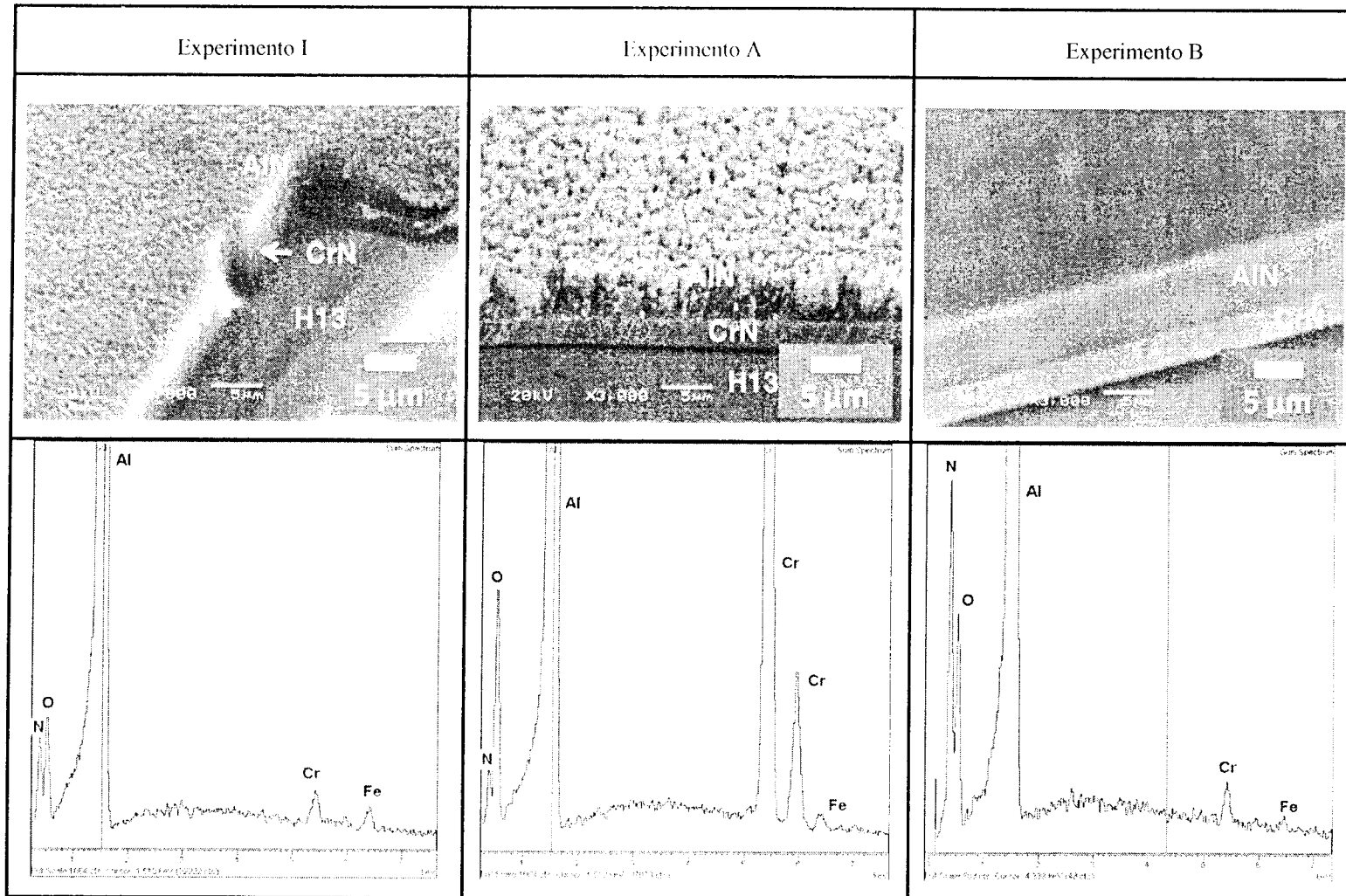


Figura 6.2 Comparativo por SEM-EDS entre los experimentos I, A y B sobre H13.

En la figura 6.2, se hace un comparativo de los experimentos I, A y B a partir de los microanálisis por espectroscopia por dispersión de energía de los productos (EDS) a 27 kV realizados a toda la superficie de la imagen que se anexa, es decir se consiguieron el microanálisis de todas las capas que se muestran. En ellos se logra apreciar que el pico de nitrógeno es mayor (todos los espectros tienen la misma escala vertical así como se utilizó el mismo tiempo de captura de especies) en el experimento B, lo cual fortalece la observación que se tenía anteriormente de que el suministrar nitrógeno extra cerca del blanco ayuda para la formación de la capa de AlN. En los EDS de esta figura 6.2 se observa la presencia de los elementos de N, O, Al, Cr y Fe, que aunque no es una información concluyente que indiquen estos elementos la formación de compuestos de AlN y CrN, el que se encuentren presentes apoya el que pueda estarse elaborando dichos recubrimientos y que son los que se observan mediante las micrografías por SEM que se presentan.

Ya que puede tenerse la duda de que los espectros por EDS que se muestran, debido a la energía que se está utilizando de 27 kV, puedan estar proporcionando información del acero H13 que además contiene cromo, es que en la figura 6.3 se muestra el comparativo de los experimentos I, A y B en donde se elaboraron dichos recubrimientos a la par de los que se hicieron sobre un H13 pero en un acero 1045, el cual servirá como patrón para que se tenga más información de los productos elaborados.

En esta figura 6.3, se hizo un acercamiento aun mayor a lo que fueron los productos elaborados. con lo cual las imágenes por SEM muestran más detalles que en las anteriores figuras no se apreciaban con claridad. De esta manera del experimento I, la porosidad que se observaba en el AlN (capa superior) no es tanta como la que se aprecia en el experimento A, pero la capa densa y lisa del experimento B si se muestra de igual forma que en las imágenes anteriores. El crecimiento columnar presente de lo que es el CrN (capa inferior) se observa mejor en todas las imágenes. Adicionalmente los espectros de EDS los cuales fueron realizados a 20 kV, muestran los mismos picos de los elementos de N, O, Al, Cr y Fe, con lo cual el cromo presente es producto del PVD llevado a cabo y no del acero, ya que el 1045 no contiene cromo como podría “confundirse” en los espectros de EDS realizados sobre los recubrimientos de CrN y AlN elaborados en el acero H13 de la figura 6.2.

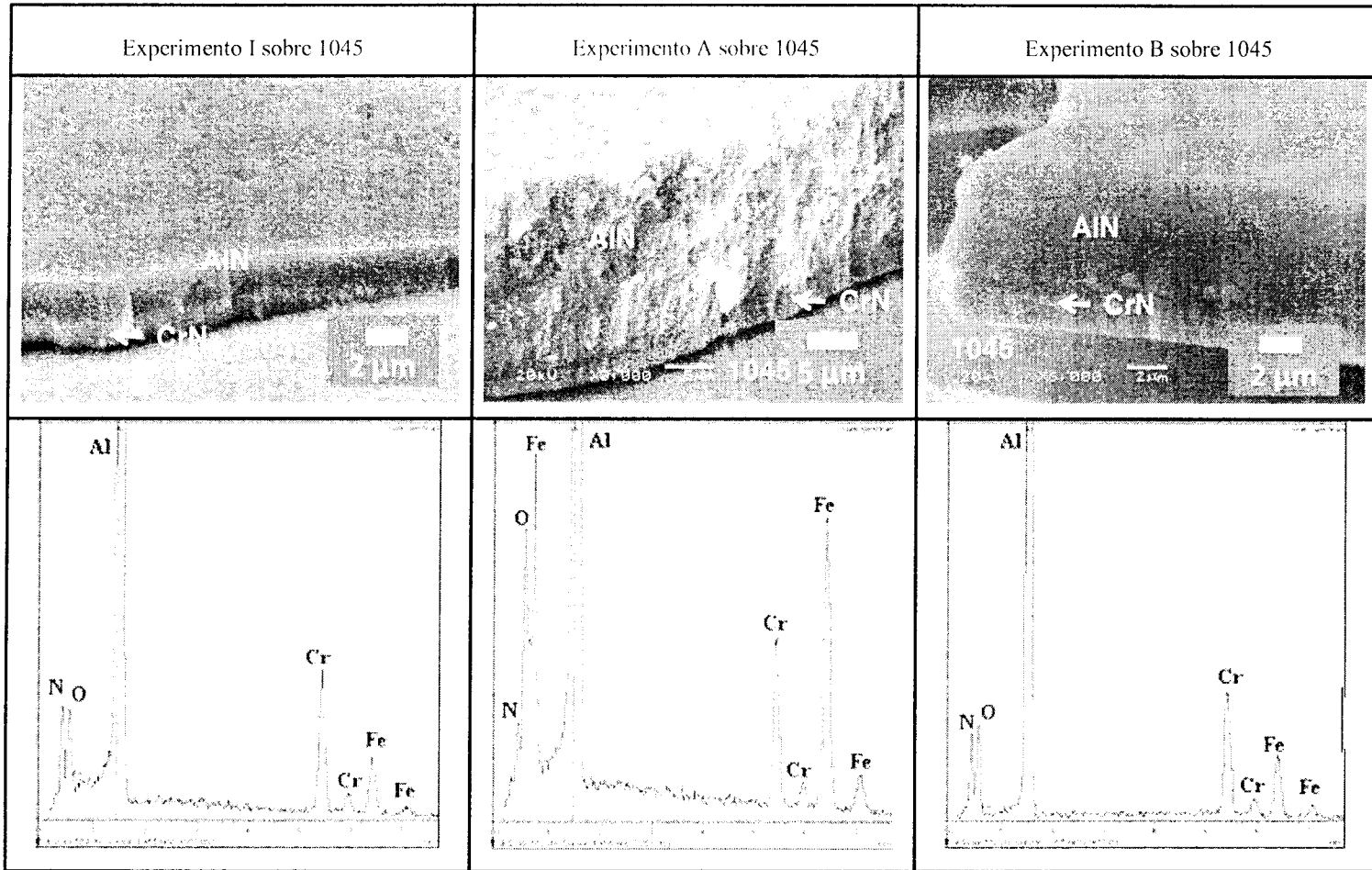


Figura 6.3 Comparativo por SEM-EDS entre los experimentos I, A y B sobre 1045.

Para el caso de los experimentos II y C referentes a la elaboración de únicamente el recubrimiento de CrN, como los experimentos de la primera serie del proyecto de tesis se hicieron en secuencia, para perfeccionarlos antes de elaborar los recubrimientos multicapas, es que no requirieron de un análisis mayor a lo que ya se proporcionó en las figuras comparativas anteriores, ya que los resultados por SEM-EDS son similares a los analizados anteriormente para el caso del CrN. Es por ello que a continuación sólo se incluye en la figura 6.4 una micrografía del recubrimiento elaborado durante el experimento II, en el cual se suministró N₂ extra cerca del blanco. En esta figura se aprecia que las columnas de CrN que se generaron fueron de aproximadamente 3,81 μm de altura y que la morfología de la superficie es un tanto porosa, lo cual puede ser una superficie adecuada para que la siguiente capa a elaborar sobre ésta, tenga una mejor adhesión.

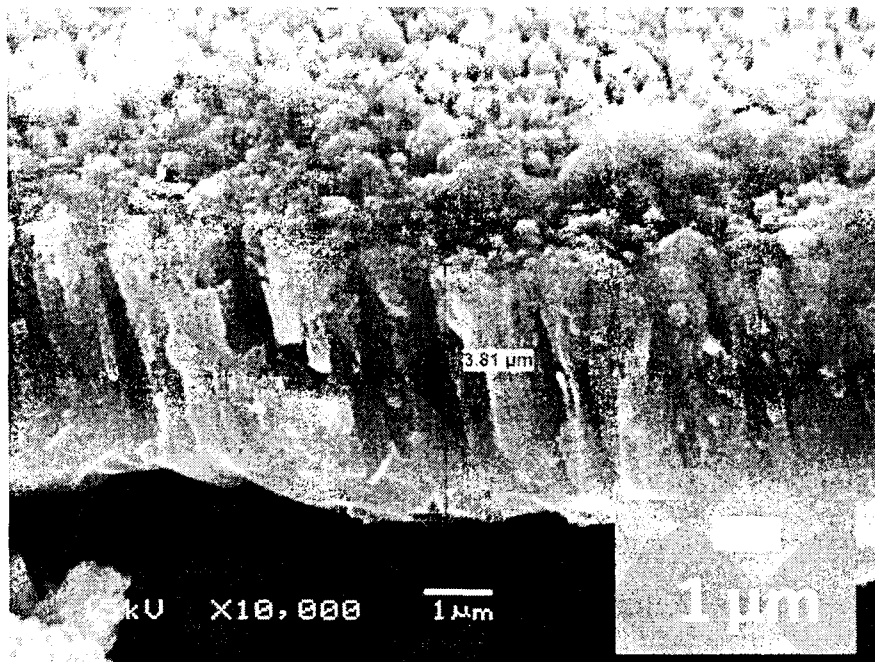


Figura 6.4 Micrografía del CrN elaborados sobre H13 del experimento II.

6.3 RESULTADOS DE LOS RECUBRIMIENTOS A PARTIR DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE ALTA RESOLUCIÓN

En la figura 6.5 se pueden apreciar las micrografías conseguidas a partir del SEM de alta resolución de los experimentos I, A y B, la morfología que presentan. De éstas se puede observar que en los experimentos I y A la presencia de porosidad, en donde anteriormente de la figura 6.1 se había identificado esto, pero además se puede concluir que la formación de la misma es de diferente mecanismo de crecimiento de la capa de AlN gracias a la morfología que se aprecia mejor. Cabe hacer notar que las imágenes por SEM de alta resolución fueron obtenidas por el Dr. Rudolf Reichelt, director del Institute for Medical Physics and Biophysics, University of Muenster, en Alemania.

De este análisis por SEM de alta resolución (figura 6.5) se tiene que la porosidad para el experimento I se debe al crecimiento un tanto ordenado de subcapas de granos columnares que conforman la capa de AlN. En cambio la porosidad del experimento A se debe a la presencia también de granos columnares pero acompañados de un crecimiento piramidal, que forman “picos” que sobresalen de la superficie, generando con ello una mayor porosidad y rugosidad que puede acarrear problemas de desgaste abrasivo si se pone en contacto con otra superficie de igual o mayor dureza. Estos dos tipos de crecimiento que muestran tanto el experimento I como en el experimento A, ya habían sido reportados por Zhou [53], en donde muestra como con un software de análisis de crecimiento de capas desarrollado por el Rensselaer Polytechnic Institute puede modelar debido a ciertas condiciones del proceso PVD las características finales que tendrá dichas capas, lo cual concuerda con los resultados de los crecimientos que fueron obtenidos en este trabajo por los experimentos I y A en esta figura 6.5.

Para el caso del experimento B, en donde la diferencia contra el experimento I fue el suministro de N_2 extra cerca del blanco, se observa que la característica de su superficie densa y poca rugosa (lisa) que se identificó en el apartado anterior en la figura 6.1, se debe a una estructura con columnas mucho más pequeñas a los conseguidos con el experimento I, los cuales debido a las micrografías por SEM de alta resolución, es a que se pudo llegar a este análisis. Es por ello que la apariencia a una menor magnificación (figura 6.1) se observa este recubrimiento de AlN como una superficie lisa.

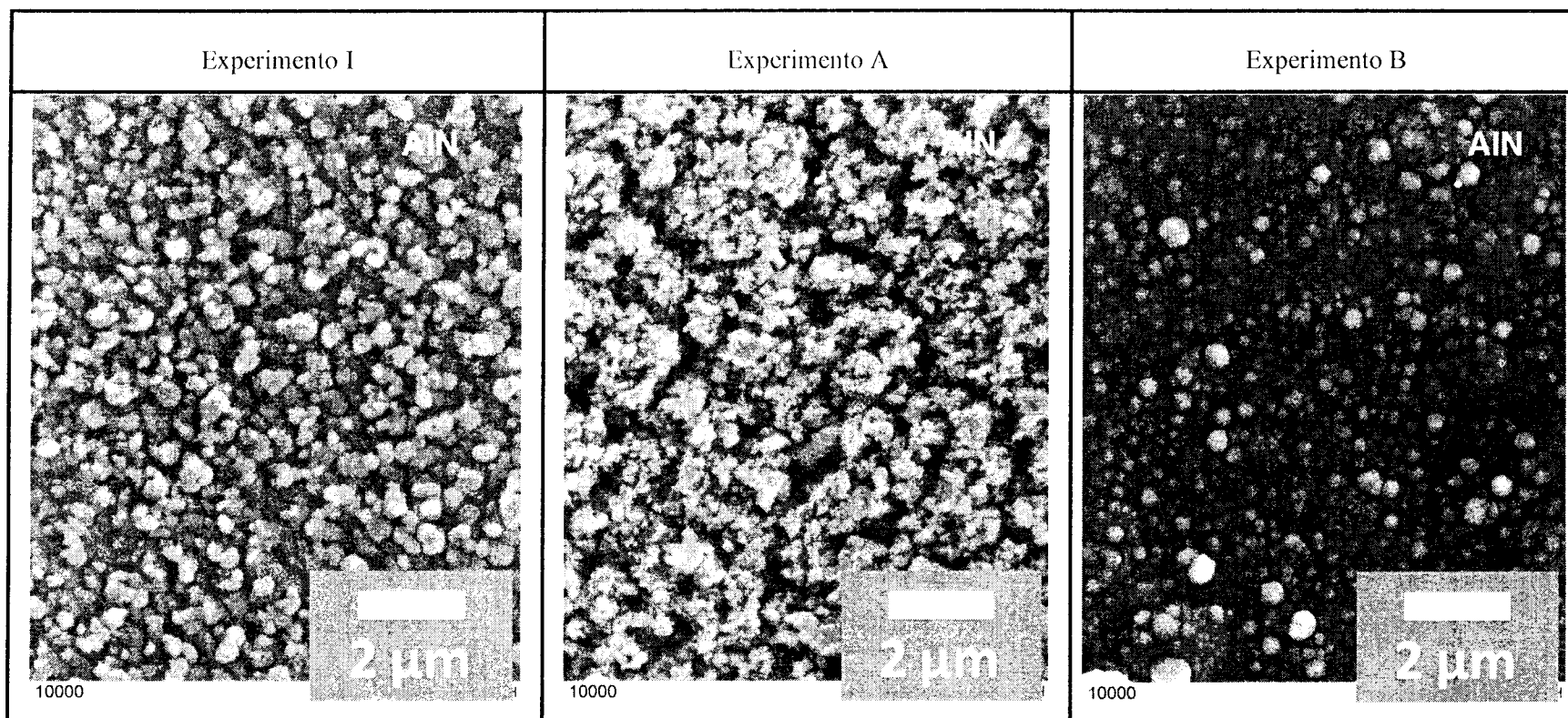


Figura 6.5 Micrografías de la vista de la superficie por SEM de alta resolución de los experimentos I, A y B sobre el acero H13.

Adicionalmente se analizaron otras micrografías del SEM de alta resolución, las cuales se presentan en la figura 6.6. En ella se observa el comparativo entre los mismos experimentos I, A y B pero ahora de manera lateral en donde se aprecia la morfología del crecimiento de estas capas. En esa figura 6.6 se muestra un par de imágenes para cada uno de los tres experimentos. Las imágenes de la fila superior fueron conseguidas a partir del sensor que detecta electrones secundarios (SE por sus siglas en inglés) y la segunda fila (la inferior) fue la misma zona, pero muestra la imagen que proporciona el sensor que detecta los electrones retrodispersado (BE por sus siglas en inglés). Recordar que de manera general la imagen que resulta a partir de los electrones secundarios proporciona información de la morfología de las capas, mientras que las imágenes que resulta de la captura por electrones retrodispersados además proporciona información cualitativa sobre la composición de los compuestos que se encuentran presentes en la zona de análisis. Con ello, cuándo se detecta la zona con electrones secundarios se aprecia la “topografía” de la superficie y cuándo se hace con electrones retrodispersados la tonalidad principalmente en la escala de grises representa donde se encuentran las capas de CrN y de AlN, así como el de otros elementos químicos y compuestos que puedan estar presentes en la zona de análisis.

De la figura 6.6 se pueden identificar características que anteriormente ya se habían observado tanto en las figuras 6.1 y 6.5, como lo es el crecimiento más ordenado de las subcapas del recubrimiento de AlN (superior) en el experimento I contra el crecimiento desordenado en el mismo recubrimiento pero del experimento A. Es por ello que mediante el análisis por electrones secundarios se aprecia esta morfología lateral del crecimiento que también se veía en la figura 6.5 pero observando la superficie.

Para todos los experimentos mostrados en la figura 6.6, se puede apreciar el crecimiento columnar de la capa de CrN (en medio) mediante el análisis con electrones secundarios y la ubicación de esa capa con el análisis a través de los electrones retrodispersados, al notarse que sobre el material base que es el H13, y que se aprecia con una tonalidad más clara con respecto a los dos recubrimientos, se encuentra la delgada capa de CrN columnar. Cabe notar que para el experimento I se aprecia que no hubo una adhesión entre las capas de CrN y AlN en esa zona de análisis debido a la separación que hay entre dichos recubrimientos, pero en los otros dos experimentos aparentemente si lo hay, lo cual puede observarse por la transición rápida que hay en la tonalidad debido al análisis con electrones retrodispersados.

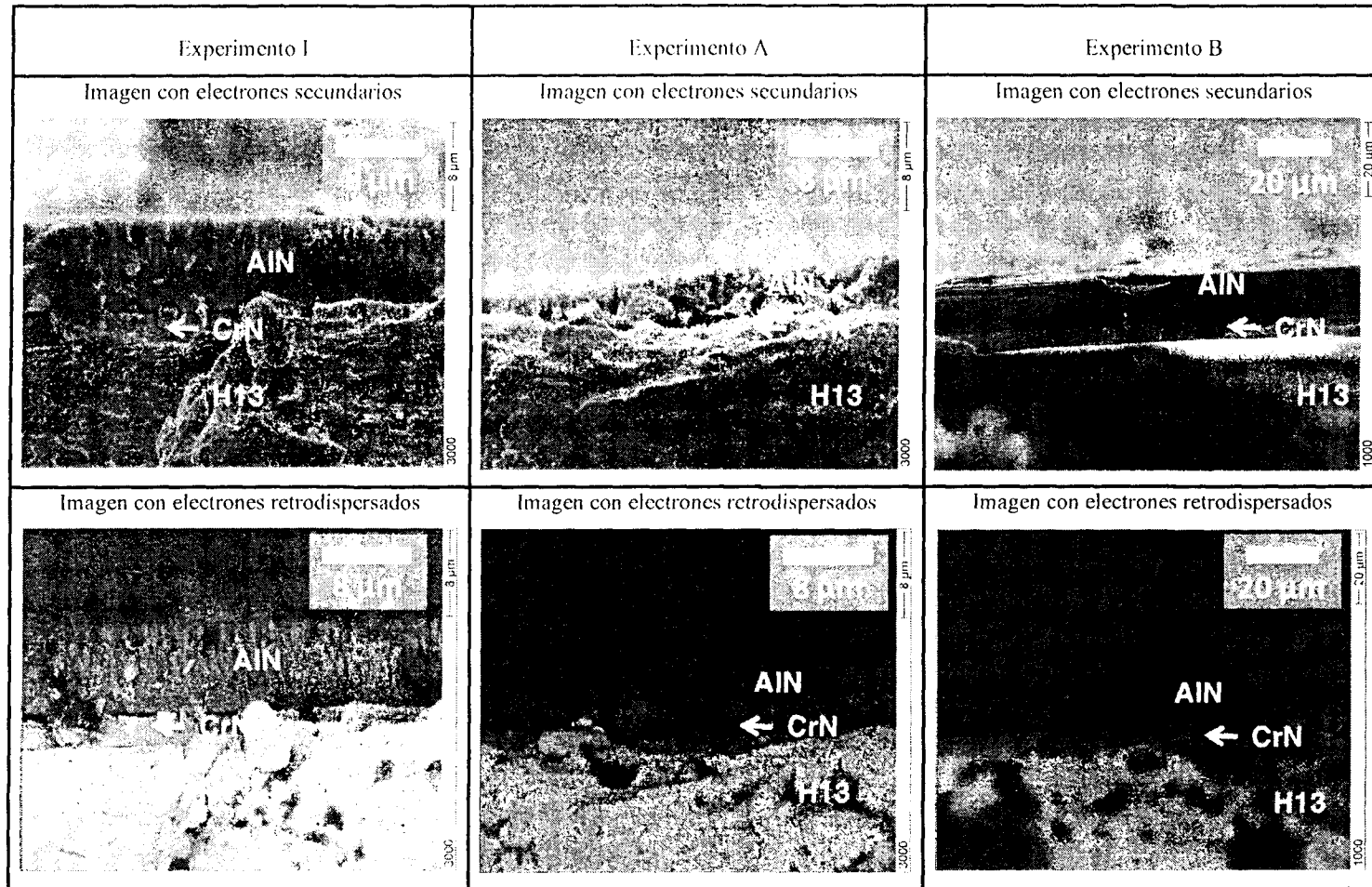


Figura 6.6 Micrografías de la vista lateral por SEM de alta resolución de los experimentos I, A y B sobre el acero H13.

De esa figura 6.6 pero para el experimento B, se aprecia además que la capa de AlN precisamente es mucho más densa que en comparación de los otros dos experimentos, así como el que en su superficie se presenta una rugosidad muy baja, al tener una superficie lisa. Esta superficie lisa se cree fue obtenida debido a que se suministró nitrógeno extra cerca del blanco de Al para la generación de la capa de AlN.

Para el caso de los experimentos específicos B2 y B3 de los cuales la tabla 6.3 muestra la diferencia entre ellas, se puede apreciar en la figura 6.7 la característica que tiene la superficie a una mayor magnificación. Notar que se corrobora lo que se observó en el experimento B de la figura 6.5 referente a que el suministro de nitrógeno cerca del blanco hace que se tenga una capa mucho más densa. Como se aprecia en esta figura 6.7 se tiene a una mayor magnificación de los granos que conforma la capa de AlN sobre su superficie, además de que se aprecia el crecimiento columnar y denso de las capas para la vista lateral.

En la figura 6.8 se observa la vista lateral del crecimiento de las capas de los experimentos B2 y B3. La mayor magnificación conseguida a partir de las imágenes conseguidas con el SEM de alta resolución, es que sabemos las capas que integra el recubrimiento. Con ello en la parte más cercana al sustrato de H13, se aprecia el crecimiento de la capa de adhesión de Cr, seguida de ella hay una capa de crecimiento columnar que comparada a las otras dos es mucho mayor, que es de CrN y la capa de la superficie que es más delgada corresponde a AlN. La diferencia de esta figura 6.8 conseguida con estos experimentos específicos B2 y B3, con respecto a los del experimento B de la figura 6.6, es que la capa de CrN es más grande que la de AlN. La hipótesis que se tiene sobre porque haya sucedido esto, fue revisando los valores de generación de la capa de la tabla 6.3, en donde para la generación de la capa de AlN aunque se utilizó el mismo tiempo, la energía suministrada a los magnetrones fue menor, por consiguiente la capa desarrollada que se observa en esta figura 6.8 es más delgada.

Con ello se identifica de lo anterior que un análisis por SEM de alta resolución puede ser una gran herramienta de trabajo para poder observar de una mejor forma la ubicación de las capas a partir del análisis que se presentan la imagen que se obtiene con electrones retrodispersados. Además otro aspecto importante es la mejor caracterización de la morfología que tiene dichos recubrimientos al poder analizar la imagen a través de los electrones secundarios. Así que el análisis por SEM de alta resolución fue de gran utilidad para conocer tanto la morfología como la ubicación de las fases presentes para el sistema multicapa.

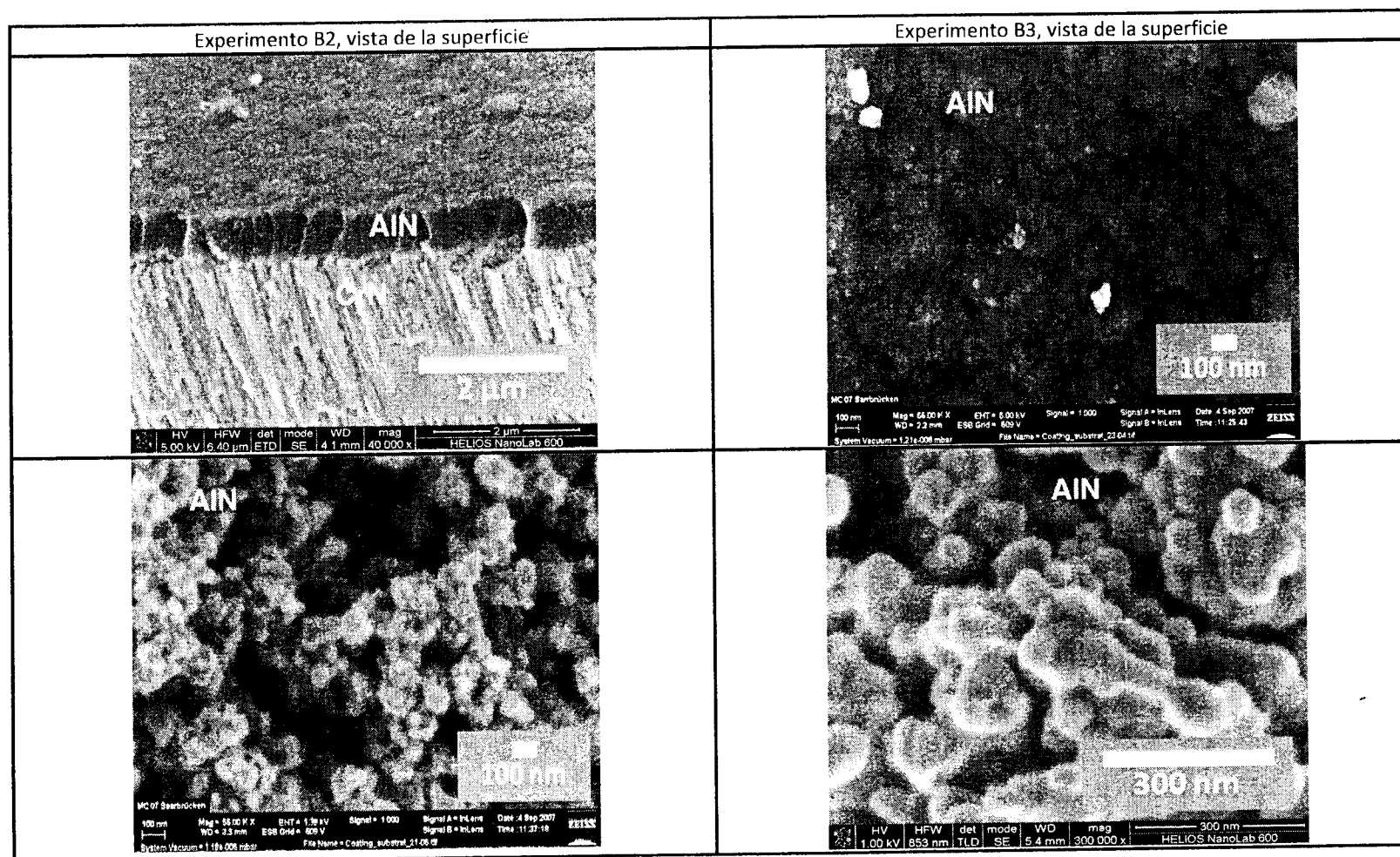


Figura 6.7 Micrografías de la vista de la superficie por SEM de alta resolución de los experimentos B2 y B3 sobre el acero H13.

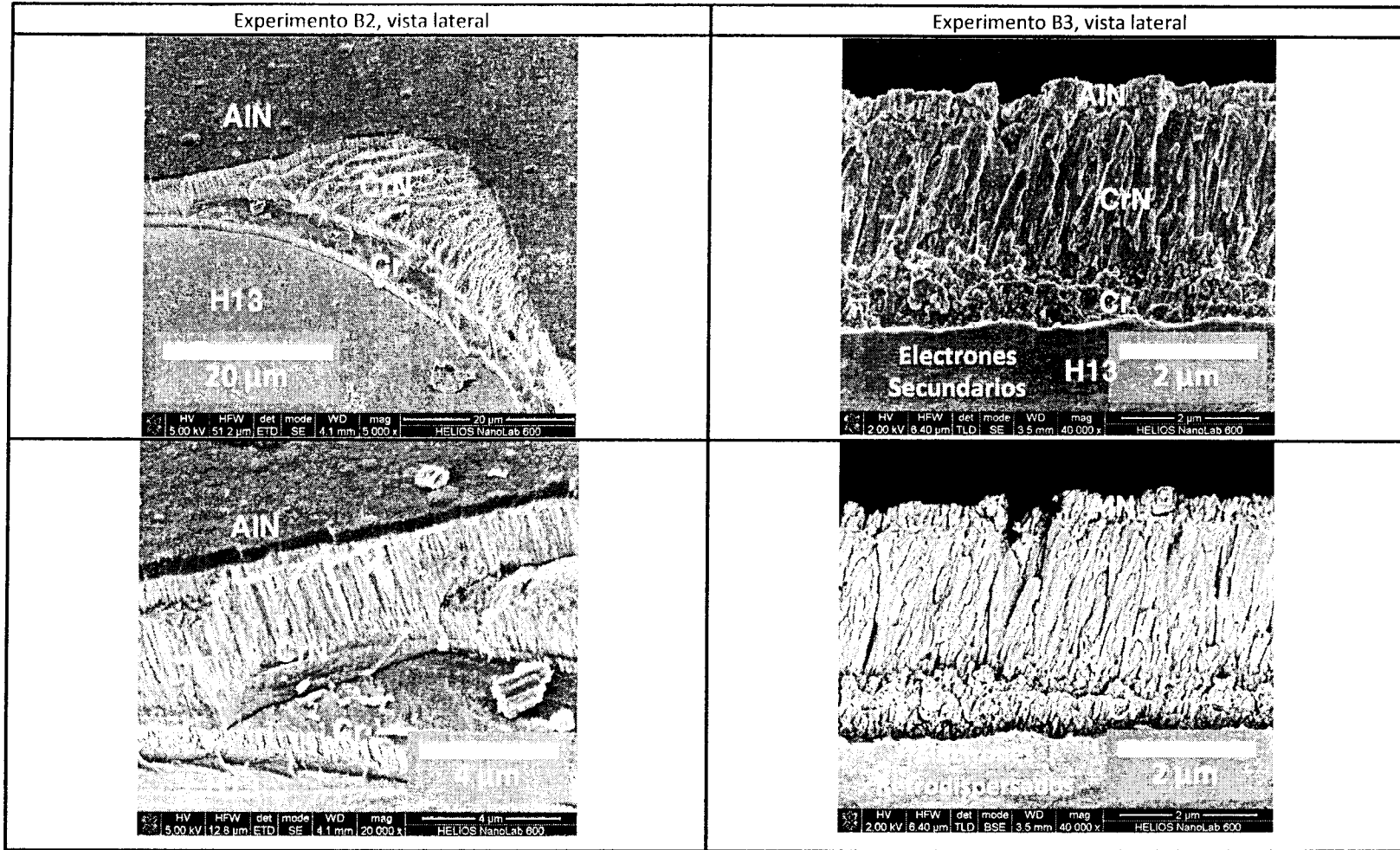


Figura 6.8 Micrografías de la vista lateral por SEM de alta resolución de los experimentos B2 y B3 sobre el acero H13.

6.4 RESULTADOS DE LOS RECUBRIMIENTOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Sobre los análisis conseguidos a partir de los resultados por difracción de rayos X de los recubrimientos desarrollados en este proyecto de tesis, se observan en las figuras 6.d.1 a 6.d.5 comparativos de los espectros conseguidos entre lo que son el experimento I contra el acero H13 que servirá como patrón, el experimento I contra el experimento A, el I contra el B, el II contra el C y el B2 contra el B3, respectivamente. La figura 6.9 tiene como propósito el que sirva de patrón el análisis por DRX del acero H13 con respecto a los demás espectros que se estarán revisando en este apartado.

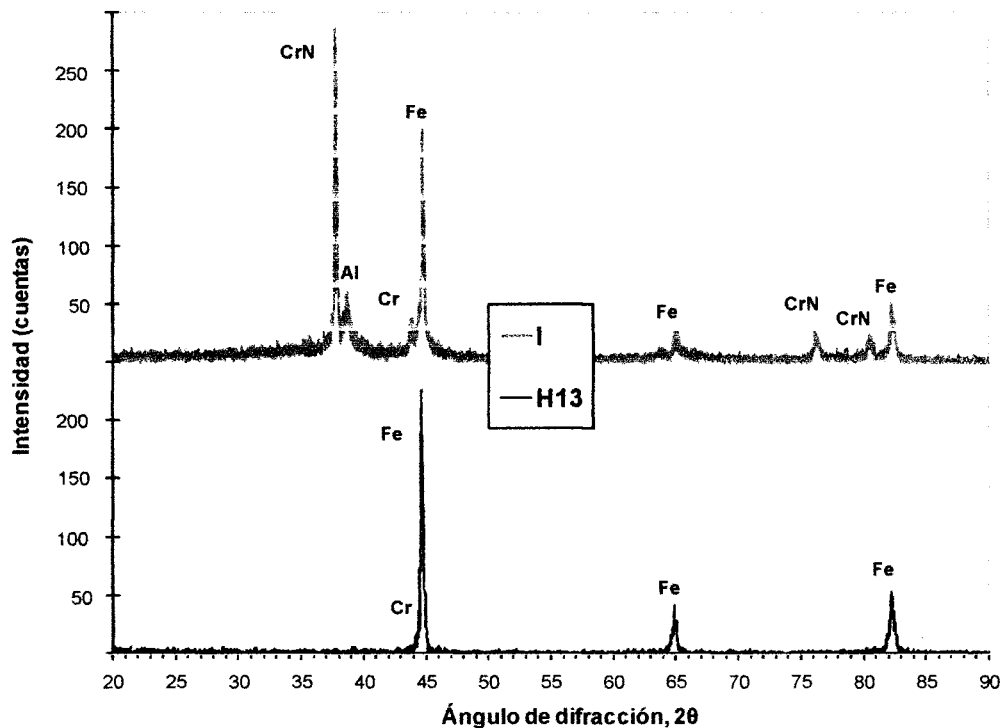


Figura 6.9 Espectro comparativo de DRX entre el experimento I y el acero H13.

(Original en colores)

De esta manera en la figura 6.10, en donde hay que recordar que la diferencia principal fue utilizar un 150% más de tiempo en el experimento A en comparación del experimento I (ver tabla 6.1), se observa principalmente un incremento en la intensidad del pico de Al además de la presencia de los picos de CrN, lo cual sería indicativo de que el utilizar un mayor tiempo de deposición hace que los picos se incrementen, principalmente el de aluminio que es el que se encuentra en la superficie y es detectado más fuertemente por el analizador. Aquí la presencia de la señal de Al por DRX nos indica que no se formó la capa de AlN lo cual se puede determinar que hubo problemas en el manejo de los parámetros usados para el proceso para el desarrollo de la capa que se desea tener. Notar como datos interesantes que para la generación del recubrimiento de CrN se suministró nitrógeno extra cerca de la superficie del blanco de Cr, además de que no se muestra la presencia de AlN y que dentro del proceso de elaboración de esa capa no se introdujo nitrógeno extra sobre el blanco de Al.

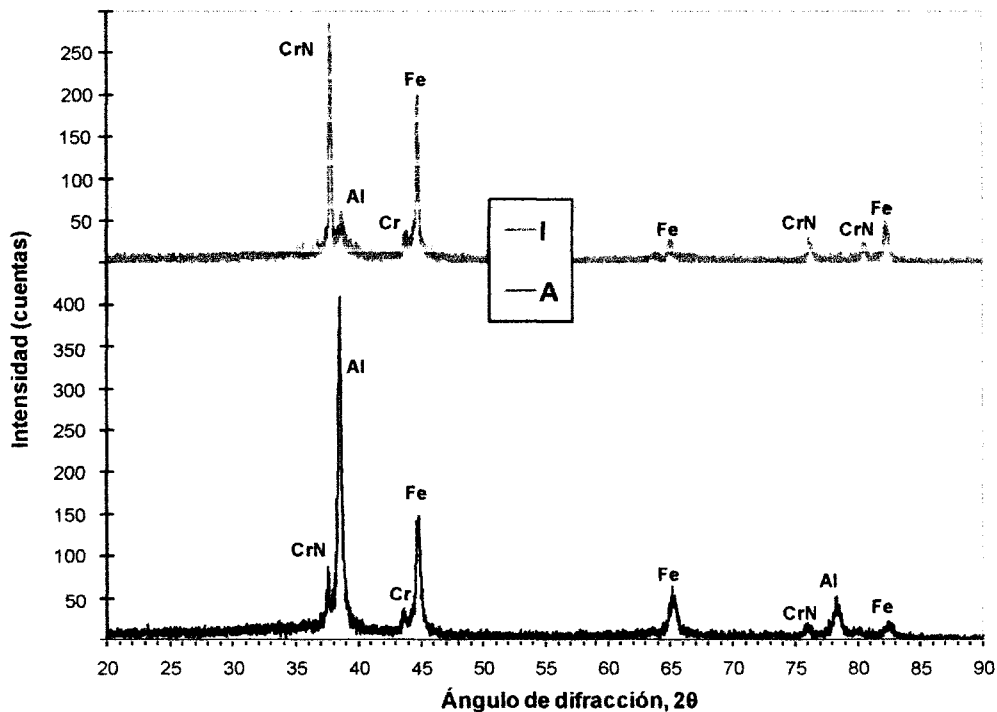


Figura 6.10 Espectro comparativo de DRX entre los experimentos I y A.

(Original en colores)

Correlacionando los resultados con la figura 6.1 que muestra las micrografías realizadas por SEM, se tiene que el espesor de la capa de AlN en el experimento A es mayor que la del experimento I. Así que por medio del análisis por DRX hace que los picos de Fe disminuyan en A, que es provocado al tener un mayor espesor de la capa de AlN sobre CrN y esta a su vez sobre el acero H13, lo cual concuerda con el espectro de la figura 6.10. Otra correlación entre resultados es a partir de la figura 6.2, en donde se muestra tanto las micrografías por SEM como los análisis por EDS, el cual se aprecia entre los experimentos I y A que hay mayor presencia tanto de Al como de Cr, en donde al analizar el espectro correspondiente por DRX (figura 6.10) se observa efectivamente un incremento del pico de Al pero no de Cr, pero debido a que hay un mayor espesor de la capa de aluminio y debido a que el análisis por DRX es superficial es por ello que no detecta un incremento en el pico de Cr, lo cual también concuerda con el análisis esperado. Adicionalmente, y como un resultado a revisar es que aunque se tiene presencia de nitrógeno en el EDS de la figura 6.2, en el espectro de DRX de la figura 6.10 se observa que el nitrógeno se está combinando con el cromo para formar el CrN, pero no el AlN lo cual es un indicativo de que no se formó este último compuesto y por ello la presencia del pico de Al.

Para el caso de la figura 6.11, del espectro por DRX se puede observar entre lo más característico que aparecen pequeños picos de la presencia de AlN (ver recuadro de aumento de esa figura) que no se tenía en el experimento I y que además el pico de Al es eliminado, esto para el experimento B en comparación del experimento I. Aquí el cambio significativo en los parámetros entre estos dos experimentos fue el suministro de nitrógeno extra cerca de los blancos tanto de Al como de Cr para el B en comparación del I en donde este nitrógeno extra solamente se tuvo para el blanco de Cr, ver tabla 6.1. Con ello, lo que nos hace suponer estos resultados es que el suministro de nitrógeno extra sobre los blancos puede ser un factor que apoye la formación de las capas de nitruros en la superficie de las muestras. Con ello, se tendría que para poder tener un mejor proceso de PVD, el suministro de nitrógeno cerca de la superficie de los blancos debe de ser analizado y estudiado con mayor cuidado para conocer qué es lo que está sucediendo, lo cual está apoyando la formación de los nitruros que de manera convencional no sucede al suministrar el nitrógeno mezclado con el argón.

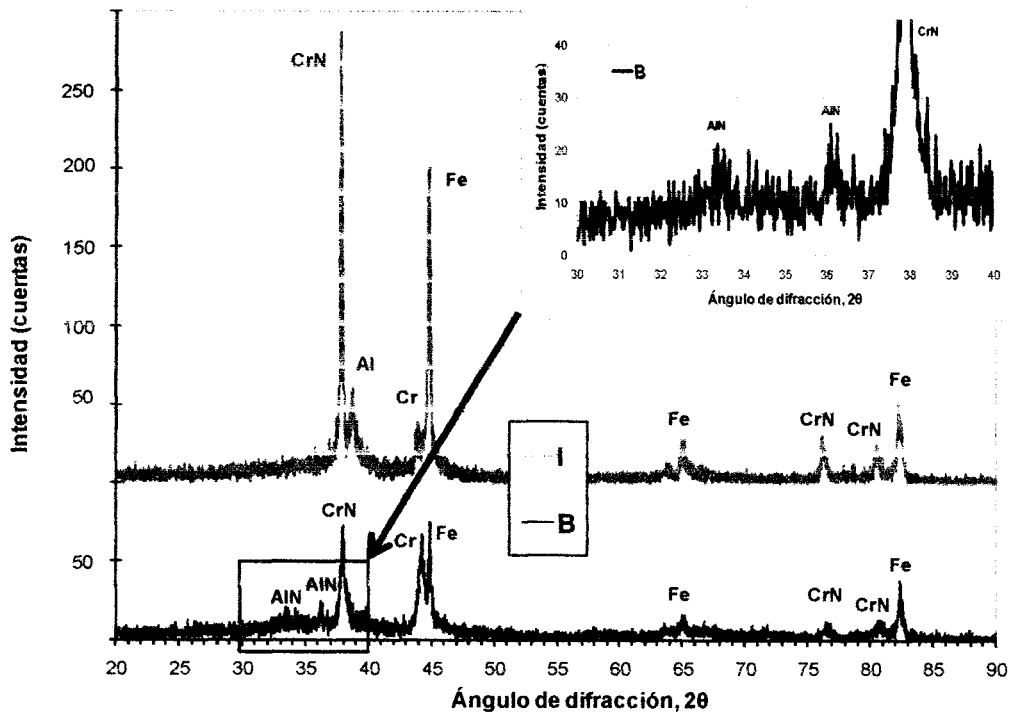


Figura 6.11 Espectro comparativo de DRX entre los experimentos I y B.

(Original en colores)

En esta figura 6.11 al correlacionar los resultados con las micrografías por SEM de la figura 6.1 se tendría que la presencia del tipo de superficie más densa en el experimento B, sería un indicativo de que se está formando el AlN y no el ahora identificado crecimiento de Al que sucedió tanto en el experimento I como en el A con una morfología porosa. Adicionalmente, a partir de los análisis por SEM de alta resolución mostrado en la figura 6.5 del experimento B, se tendría que el crecimiento columnar pequeño da como resultado el aspecto más denso de la capa y que este tipo de crecimiento según por lo observado mediante el espectro por DRX se tendría que ese sería el tipo de crecimiento para el AlN. Adicionalmente el espectro del experimento B por EDS de la figura 6.2 muestra que el pico de nitrógeno creció sustancialmente en comparación a ese mismo pico pero en los espectros por EDS de los otros dos experimentos, lo cual hasta ese momento se creía que la presencia de nitrógeno podría confirmar la formación tanto del CrN como del AlN, pero al tener ahora el análisis de los resultados por DRX se comprueba en parte, que precisamente se consiguió tanto el recubrimiento de CrN como de AlN sobre la muestra para el experimento B siempre y cuando el pico de la presencia de nitrógeno por EDS sea mayor que el de oxígeno.

De la figura 6.12, se observa el comparativo de los resultados por análisis por DRX entre los experimentos II y C, siendo lo común en ambos experimentos la formación únicamente de la capa de CrN y en donde su principal diferencia fue el suministro de nitrógeno extra cerca del blanco en el caso del experimento II y la ausencia de este en el C. ver tabla 6.2. De esta figura 6.12 se aprecia que el espectro conseguido para el experimento II se tiene la presencia de los picos tanto de CrN como de Fe, lo cual para el experimento C la presencia de estos picos de CrN disminuyen sustancialmente además de que aparecen los picos de la Cr en este espectro. Con ello se puede identificar que precisamente el suministro de nitrógeno extra cerca de la superficie es un factor importante dentro del proceso de PVD realizado para la elaboración de las capa de CrN. Correlacionando este resultado con la micrografía por SEM de la figura 6.4 se tendría que el crecimiento columnar denso que se muestra corresponde al compuesto de CrN como se puede identificar en el espectro por DRX de la figura 6.12.

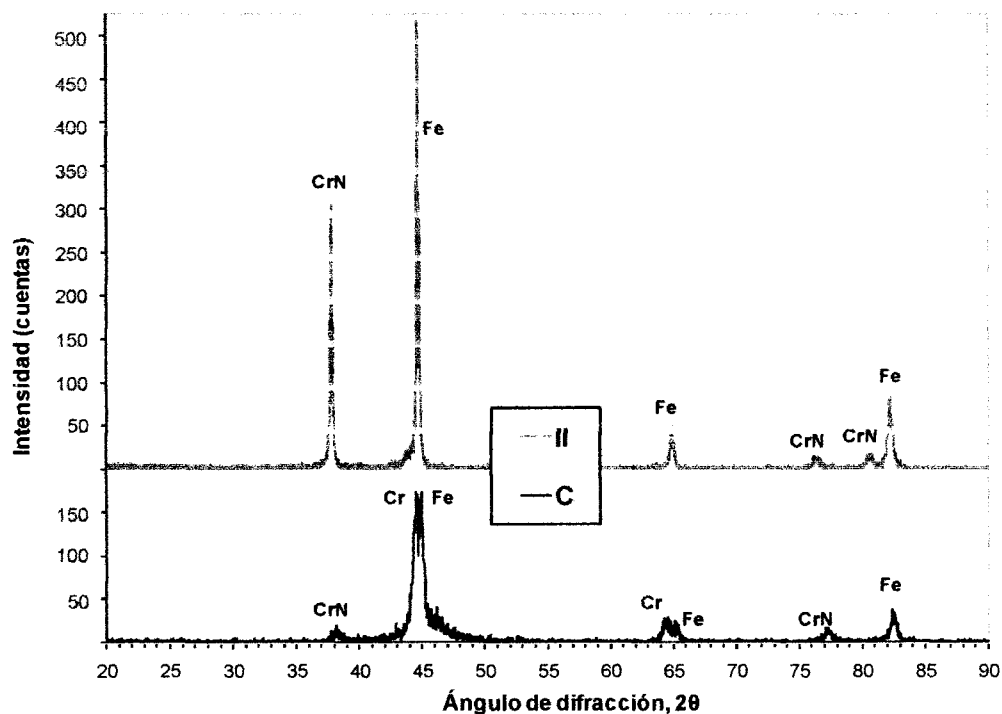


Figura 6.12 Espectro comparativo de DRX entre los experimentos II y C.

(Original en colores)

De la figura 6.13, se aprecia el comparativo de los resultados por el análisis por DRX entre los experimentos B2 y B3, en donde la principal diferencia fue el suministro de nitrógeno extra cerca del blanco para el experimento B2 y el suministro de nitrógeno directo cerca del blanco para el experimento B3. Se puede notar que los picos del experimento B3 son mucho más grande a comparación de los resultados del experimento B2, correlacionando los resultados con la figura 6.8 de SEM de alta resolución y los parámetros con los cuales se realizaron estos experimentos (tabla 6.3) se presenta que la capa de AlN fue mucho más pequeña en ambos experimentos (alrededor de 0,5 μm) con respecto al experimento B (alrededor de 7 μm). Además debido a que la capa de CrN fue mayor cuando se suministró nitrógeno directo, que fue el caso del experimento B3 (alrededor de 2,5 μm), en comparación a cuando no se realiza esto como fue en el experimento B (menor de 2 μm), es que en el espectro de DRX es mayor y se aprecia que el pico de Fe disminuye sustancialmente por este motivo. Con ello lo que se puede relacionar es que el suministrar todo el nitrógeno cerca del blanco (suministro de nitrógeno directo, ver tabla 6.3), hace que la capas aumenten en su espesor. Aunque para este par de experimentos B2 y B3, parecería que solamente incrementó la de CrN pero realmente hubo un incremento de ambos recubrimientos (CrN y AlN), pero debido a la menor energía suministrada para la generación del plasma en el blanco de aluminio es que presenta un decremento con respecto al experimento B.

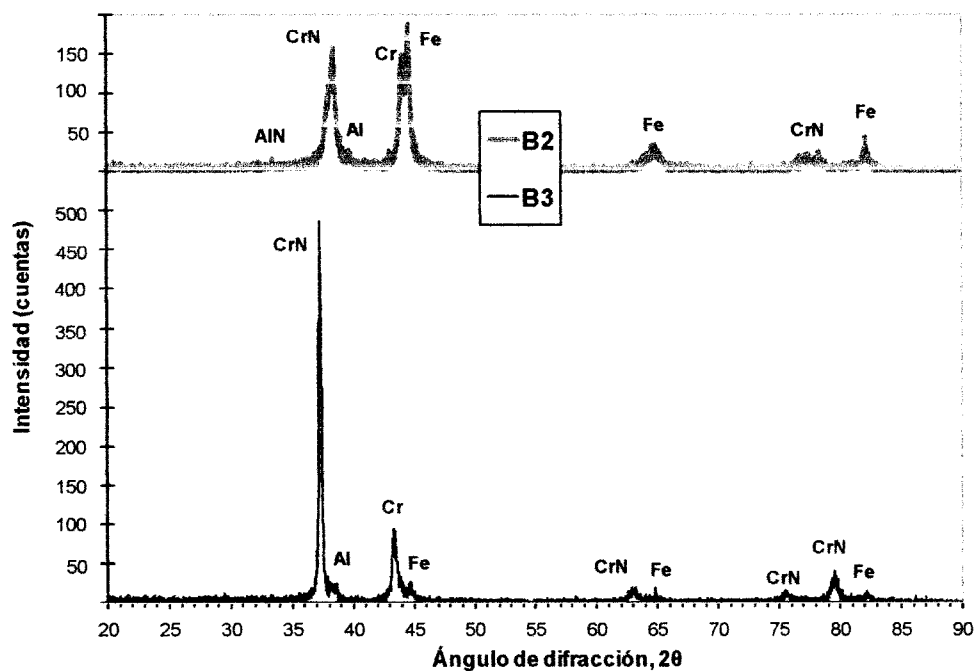


Figura 6.13 Espectro comparativo de DRX entre los experimentos B2 y B3.

(Original en colores)

7. CONCLUSIONES Y RECAPITULACIÓN

7.1 CONCLUSIONES SOBRE EL DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR

Las conclusiones que se pueden conseguir a partir del capítulo 2 referente al diseño y construcción del reactor son las siguientes:

- Se trabajó en el diseño y construcción de un reactor que realizara el proceso PVD encontrándose que fue necesario el conocer la teoría correspondiente para la generación de vacío y de dicho proceso. Con ello se logró identificar la importancia de las características técnicas de los componentes específicos que conforman los sistemas del reactor para la selección de éstos para el proceso.
- Se comprendió el funcionamiento de los equipos que están involucrados en el proceso PVD, logrando de esta manera el conocer para este proyecto las ventajas y limitaciones que los diferentes sensores pueden proporcionar. Con ello se generó conocimiento entre el grupo de Investigación en Materiales del ITESM CEM para fortalecer el área de desarrollo de reactores de vacío.
- Se identificaron buenas y malas prácticas a la hora de realizar recubrimientos, con lo cuál es mucho más fácil el poder identificar las cuestiones que se hacen bien o que se hacen mal en el uso de los diferentes equipos que son requeridos para un reactor PVD.
- Se obtuvo conocimiento sobre la forma de identificar problemas en el equipo, el cuál ha sido compartido ante el grupo de investigadores que usamos los diferentes equipos y reactores con que se cuenta en el laboratorio de recubrimientos del ITESM CEM, con lo que se facilita el trabajo en el mismo así como la identificación de equipo que requiere compostura o mantenimiento.

- Se desarrollaron técnicas de trabajo para el uso del reactor así como de los equipos alrededor de éste, con el fin de que los investigadores y alumnos que lo usamos compartamos el conocimiento adquirido a través de este trabajo.

7.2 CONCLUSIONES SOBRE LA CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DEL PROCESO

De los resultados presentados mediante el análisis por la sonda de Langmuir así como por el análisis por espectrometría de emisión óptica (OES), se concluye lo siguiente:

- Tanto los resultados obtenidos a partir del monitoreo del plasma con la sonda de Langmuir como por el OES, son de gran utilidad, ya que nos proporcionan un monitoreo de las características del plasma así como de las especies que se encuentran presentes en el mismo durante el proceso PVD.
- Los resultados que se observan a partir del análisis del plasma por medio de la sonda de Langmuir, como lo son la temperatura electrónica así como la densidad de iones del plasma, son mediciones directas y confiables de que el plasma tiene las características necesarias para la generación de los recubrimientos buscados, esto a pesar de tener una serie de diversos parámetros del proceso correlacionados entre sí a la hora de llevar a cabo el PVD.
- El análisis de los resultados por medio de la sonda de Langmuir como por OES, indican que se debe de manejar una presión baja, que para este proyecto se estableció en alrededor de un pascal, así como el incrementar tanto el contenido como la cantidad de nitrógeno en la mezcla, que depende del recubrimiento a elaborar y que para este proyecto se estableció que fuera entre el 15% al 23% de nitrógeno en volumen en la mezcla y en cuanto a cantidad de alrededor de 20 sccm para este reactor, si lo que se desea es conseguir un recubrimiento de nitruro sobre ella.

- El análisis de la T_e proporciona la información de la energía cinética de las partículas presentes en el plasma, las cuales correlacionando ésta con respecto al análisis por OES, se encuentran las especies presentes además de que si tienen o no las especies la energía suficiente para generar el compuesto de nitruro.
- El pico 391,4 nm que muestra el análisis por OES puede ser un valor usado de monitoreo para la identificación del nitrógeno ionizado, el cual se puede correlacionar con la generación de nitruros de cromo o de aluminio sobre la muestra.
- El suministro de nitrógeno extra cerca del blanco, provocó que el pico 391,4 nm del análisis de OES se intensificara, como se mostró en la figura 5.12, por lo que este criterio diferente en el suministro del nitrógeno al reactor para el proceso PVD, puede ser un aspecto relevante a ser estudiado a mayor profundidad ya que apoyaría la formación de los nitruros que se están deseando generar.
- Debido a que los resultados que muestra la sonda de Langmuir como el OES son de la atmósfera del plasma, es que se requiere analizar los recubrimientos conseguidos sobre las muestras para determinar la generación de los recubrimientos que se buscan. Es decir, ambos análisis son un apoyo para conocer lo que sucede en el plasma pero no son concluyentes para determinar si se elaboran o no los recubrimientos deseados por si solos pero son una ayuda interesante para identificar y predecir si los recubrimientos elaborados serán los que se buscan.

7.3 CONCLUSIONES SOBRE LA CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS DEPÓSITOS

De los resultados presentados mediante el análisis por microscopía electrónica de barrido y microanálisis por espectroscopia por dispersión de energía de los productos (SEM-EDS), así como por los resultados del SEM de alta resolución y los análisis por difracción de rayos X (DRX), se tienen las siguientes conclusiones:

- Los resultados a partir del SEM-EDS proporcionan información suficiente para conocer principalmente la morfología de cada uno de los recubrimientos, además de tener una interpretación cualitativa de los elementos químicos presentes en las capas del material. Es por ello que los resultados conseguidos a partir del análisis por EDS que se muestran en las figuras 6.2 y 6.3, en especial la presencia del pico de nitrógeno, no son concluyentes para identificar la formación de los nitruros. Pero la presencia de este pico de nitrógeno apoya el que pueda estar formándose el nitruro en comparación de que no se tenga. Así que un análisis relativamente rápido es conseguir resultados por SEM-EDS a partir de las muestras conseguidas, para saber si el proceso se realizó adecuadamente o no.
- Los resultados del análisis del SEM de alta resolución, es de gran ayuda para conocer a mayor detalle la morfología que presentan los recubrimientos e inferir algunas de las propiedades que el mismo pueda tener. Al correlacionar estos resultados con los que se identifican a partir del análisis por DRX, sirven como una excelente herramienta para conocer la morfología y la presencia de los nitruros elaborados. De esta forma, los recubrimientos conseguidos en los experimentos B y B2, muestran la presencia a partir del análisis por DRX del nitruro de aluminio que en los demás experimentos al parecer no se consiguieron.
- A partir de la observación de los resultados de los experimentos II y C, principalmente de la figura 6.12 se concluye que el suministro de nitrógeno extra está apoyando la formación del nitruro de cromo. Revisando detalles de estos experimentos en donde se tiene la misma cantidad y relación de gases argón – nitrógeno, pero teniendo la diferencia principal de que para el experimento II el nitrógeno se suministró cerca del

blanco, es que se le atribuye a este diseño de suministro de nitrógeno extra el que se haya logrado la formación del nitruro de cromo en el II.

- Por analogía al punto anterior, se realizaron los experimentos B, B2 y B3 con la intención de observar el efecto de la introducción de nitrógeno extra cerca del blanco de aluminio para ver la identificación de los picos de AlN. De las figuras 6.11 y 6.13 se observa pequeños picos de la presencia del nitruro de aluminio, cuya baja intensidad se atribuye más bien a que la capa de CrN que fue más gruesa en los experimentos B2 y B3 confundió el efecto buscado al tener mayor señal del CrN. Así que se recomienda en el futuro hacer estudios de las capas de manera individualmente, antes de generar recubrimientos multicapas.
- Para los recubrimientos elaborados mediante este proyecto, esta combinación de resultados de los análisis por SEM de alta resolución y DRX proporciona una información importante a considerar, por lo que sería necesario contar con estos equipos para el Centro de Investigación en Materiales del ITESM CEM.
- El análisis por DRX es la mejor herramienta para identificar la presencia de nitruros que se elaboraron mediante el proceso PVD ya que muestra mediante su espectro la identificación de los picos de los compuestos que se realizaron en los recubrimientos, en este caso para el proyecto es el CrN y el AlN (figuras 6.9 a 6.13). Estos análisis de los resultados por DRX se pueden correlacionar con los valores de los parámetros usados durante el proceso como lo son el suministro y cantidad de los gases, así como la presión para la formación de los recubrimientos, para de esta manera tener una mejor consigna en algunos de los factores principales del mismo y con ello lograr la formación de los nitruros.
- Se correlacionó, mediante los análisis de EDS, SEM de alta resolución y en especial con el análisis de los resultados por DRX, que el suministro de nitrógeno cerca del blanco, apoya en la formación de los nitruros que se desean elaborar. Por ello es necesario realizar un mayor análisis e interpretación de resultados en el futuro para encontrar el lugar específico dentro del volumen contenido entre el blanco y la muestra más adecuado para ser suministrado el nitrógeno extra, así como la cantidad de este gas que proporcionen una correlación más directa entre la formación de los recubrimientos de nitruros y los análisis por DRX además de la morfología que presentan, que apoyen para identificar la presencia de los nitruros que se desean elaborar.

7.4 RECAPITULACIÓN

Teniendo como antecedente las conclusiones específicas que se trataron anteriormente, es que se enfocará este apartado a dar respuesta a los objetivos generales y específicos del presente trabajo. Para ello y recordando los dos objetivos generales, además de los objetivos específicos que se describieron en el apartado 1.c de este trabajo de tesis, se tiene al correlacionarlos lo siguiente:

Del objetivo general referente a diseñar, construir, instrumentar y caracterizar un reactor que realice el PVD, se mostró mediante el desarrollo del presente trabajo el cumplimiento de este objetivo, para lo cual basándonos principalmente en el capítulo 2 se definió cada una de los sistemas y componentes que tiene el reactor que se diseñó y se construyó para llevar a cabo el PVD para la generación del recubrimiento multicapas que se seleccionó.

Adicionalmente para cumplir con la caracterización del reactor, se mostró en el capítulo 5 mediante los resultados analizados de la sonda de Langmuir y el análisis por espectrometría de emisión óptica, se logró conseguir información referente al plasma que se elabora durante el desarrollo de los recubrimientos a través del proceso PVD, cuyos análisis de los resultados se mostró que son de gran utilidad tanto para comprender el proceso a través de la caracterización de la atmósfera del plasma durante la elaboración de los recubrimientos.

También y como parte del objetivo general, se requirió de la caracterización de los productos, para lo cual a través de los resultados y análisis por SEM-EDS, SEM de alta resolución y DRX vistos en el capítulo 6, se demostró que el proceso PVD que se planeó que se llevaría a cabo en el reactor dio en parte como resultado el recubrimiento multicapa buscado, en donde se consiguió la capa de adhesión de Cr, el recubrimiento de CrN y una combinación de recubrimiento de Al con AlN y muy probablemente también un óxido de aluminio, cuándo se deseaba conseguir únicamente el AlN. De manera similar y mediante las figuras seleccionadas 6.b.3, 6.c.1 y 6.d.2 se demuestran el sistema de recubrimientos multicapas conseguidos, así como los espectros correspondientes que muestran la obtención del sistema multicapa que se elaboró.

Sobre los siete objetivos específicos que se determinaron en el apartado 1.c se presenta a continuación el objetivo así como su respuesta y conclusión a lo que se llegó en lo particular para cada uno:

- 1)** Diseñar y construir un reactor que tenga la versatilidad de poder realizar el PVD con tres magnetrones para la elaboración de recubrimientos monocapas, multicapas y multicomponentes a partir de fuentes de energía de corriente directa, radiofrecuencia o combinación de ambas.

Para este primer objetivo específico y como se explicó en el capítulo 2, se tiene que el reactor que se diseñó y construyó, tiene la particularidad de poder utilizar las fuentes de CD o RF o una combinación de ambas, ya que se tiene disponible estos dos tipos de fuentes de energía con el conector requerido para que se le suministre a los magnetrones (ver figura 2.6). En específico, durante el desarrollo del presente proyecto se focalizó el trabajo en la obtención de un sistema multicapa de CrN / AlN, utilizando para ellos la fuente de CD como suministro de energía, pero además durante el desarrollo de los experimentos de la primera etapa, se elaboraron recubrimientos mediante RF.

También se consiguieron durante el desarrollo del presente trabajo, recubrimientos monocapas como el CrN mostrado en la figura 6.4. Aunque no se realizó un recubrimiento multicomponente durante el presente proyecto, se diseñó un acoplamiento al reactor (ver figura 2.16), para poder utilizar dos de los magnetrones flexibles y dirigirlos al centro del interior de la cámara, para que con ello poder realizar este tipo de recubrimiento multicomponente. De esta forma se logró cumplir con la versatilidad que se requería en este objetivo específico, para el reactor que se diseñó y construyó durante el desarrollo del presente proyecto de tesis.

- 2)** Diseñar y construir un reactor que tenga la versatilidad de poderlo instrumentar con diferentes equipos y sensores a través de los diversos tipos de puertos a colocar y que sean acorde a los que se puedan conseguir comercialmente.

Gracias a que la cámara con la cual se comenzó este proyecto, contaba con suficiente volumen interior, se logró colocarle una serie de puertos adicionales para poderlo instrumentar. De esta manera y como también se trató en el capítulo 2, es que a partir de las mirillas, conectores y puertos se logró instrumentar el reactor. Para ello y como demostración de algunos ejemplos, se tiene que colocando la fibra óptica en la parte inmediata exterior de

las mirillas, se consiguió el espectro que se deseaba conocer del plasma (ver figuras 2.a.1.5 y 5.a.2).

Adicionalmente, componentes como termopares, medidores de presión y conexiones a la lámpara interior, se llevaron a cabo a partir de alguno de los conectores que ya se encuentran presentes como parte misma del reactor (ver figura 2.4). Para el caso de los puertos se vio que era posible colocar en ellos la sonda de Langmuir para poder obtener datos del plasma (figura 2.7), así como los sensores para medición de los espesores de capas comerciales propuestos para ser colocados a uno de los puertos con que cuenta el reactor (figura 2.18).

Observando la figura 2.17, es que se aprecian precisamente las mirillas, conectores y puertos con los cuales cuenta actualmente el reactor, después de haber realizado un cambio en el diseño para dar mayor versatilidad en los puertos disponibles. Con todo lo anterior es que se logró tener la versatilidad para este reactor que se diseñó y construyó como parte de este proyecto de tesis, tuviese la posibilidad de colocarle varios tipos diferentes de equipos y sensores a través de sus puertos y conectores con que cuenta.

3) Instrumentar el reactor para hacer el monitoreo del PVD a través principalmente de la presión, temperatura y especies presentes en el interior de la cámara.

Para conseguir este objetivo específico, se planteó la necesidad de qué es lo que se deseaba medir y en que rangos, por lo cual desde el diseño fue necesario cuando se adquirieron los sensores, el tener muy presente estas condiciones. Es por ello que para la medición de la presión se tiene con un sistema mixto de sensores que son los del tipo Pirani, cátodo frío y Baratrón, para los cuales su principio de funcionamiento es diferente y por ello se prestó especial cuidado en el lugar de colocación de los mismos para que tanto los sensores no fueran dañados por el proceso, como el que proceso no fuera influenciado por los sensores. Ejemplo de esto último, es el campo magnético muy fuerte que se genera debido al sensor de cátodo frío, por lo cual había que colocarlo a cierta distancia de los magnetrones para que no fuera afectado la realización de los recubrimientos, así como que ni éstos fueran afectados por aquel.

Para la medición de la temperatura, se utilizaron pasamuros que tuviesen conectores de termopares K, así como los cables eléctricos para conectar la lámpara de calentamiento que se colocó en el interior del reactor (ver figura 2.4), los cuales en el exterior van conectados a un controlador de temperatura y medición de la misma. Para lo que son las especies presentes

principalmente en el plasma, es que se tuvo que realizar una modificación a la cámara del reactor con que se contaba (ver figura 2.17) para incrementar a seis la cantidad de puertos y de esta manera tener siempre una mirilla apuntando a la zona de cada magnetrón, para de esta manera colocar sobre este la fibra óptica del analizador de espectrometría de emisión óptica (ver figura 5.2), así como otro puerto adicional apuntando a cada magnetrón para colocar sobre éste la sonda de Langmuir y con ello lograr conseguir la medición de las especies que se encuentran en el interior de la cámara, en específico en el plasma, cuyos resultados se mostraron en el capítulo 5.

- 4) Identificar un producto multicapa que satisfaga una aplicación específica, dentro del marco teórico del análisis tribológico y elaborarlo utilizando para ello el equipo que se diseñó, construyó y caracterizó.

Para conseguir este objetivo, el capítulo 3 se trató primordialmente para comprender las bases teóricas que rigen un sistema tribológico, así como el conocer lo que los diferentes autores expertos en la materia reportan sobre la selección del sistema tribológico más adecuado dependiendo del problema que se tiene. Con ello se encontró que para resolver los problemas que se presentan en los dados de fundición los cuales son del acero H13 mediante la clasificación de AISI, fue necesario el desarrollo de recubrimientos multicapas para que la suma de las propiedades de cada uno de las capas que lo integra, puede contribuir en la solución del complejo mecanismo de erosión, corrosión y desgaste que se presentan.

Este cuarto objetivo específico sirvió para la definición del sistema tribológico que se tenía presente sobre el acero H13 utilizado como dado de fundición, en donde los problemas que se presentan fueron analizados para ser resueltos mediante el uso de un recubrimiento multicapa de CrN / AlN que contrarrestaran los efectos de erosión, corrosión y desgaste. Con ello, se cumplió con este objetivo específico y el objetivo general, al conseguir un recubrimiento multicapa para una aplicación específica.

- 5) Caracterizar el proceso PVD para conseguir parámetros de operación adecuados para la elaboración de recubrimientos multicapas, esto a través de la sonda de Langmuir y el espectrómetro de emisión óptica (OES) además de los productos conseguidos.

El desarrollo del capítulo 5 tuvo como propósito el cumplir con este objetivo específico, ya que como el nombre de ese capítulo lo dice, trata sobre la caracterización del proceso a través tanto de la sonda de Langmuir así como por OES. Para ello es que el desarrollo de ese capítulo marca los análisis que se consiguieron a partir de estos dos tipos de

análisis, pero además se focalizaron sus resultados para encontrar una relación con el proceso. Es por ello que se encontró varias conclusiones al respecto (ver apartado 5.d) siendo de las más interesantes las siguientes que se transcriben de ese apartado:

- Tanto los resultados conseguidos del monitoreo de la atmósfera a partir de la sonda de Langmuir como por el OES, son de gran utilidad para conocer lo que está sucediendo durante el proceso PVD, ya que nos proporcionan un monitoreo de las características del plasma así como de las especies que se encuentran presentes en el mismo.
 - El análisis de los resultados por medio de la sonda de Langmuir como por OES, indican que se debe manejar una presión baja (alrededor de un pascal) así como el incrementar tanto el contenido como la cantidad de nitrógeno en la mezcla, si lo que se desea es conseguir un recubrimiento de nitruro sobre ella.
- 6) Caracterizar el recubrimiento multicapas seleccionado a través de los análisis por microscopía electrónica de barrido y análisis de espectros de los productos (SEM-EDS), por microscopía electrónica de barrido de alta resolución, así como también por difracción de rayos-X (DRX).

De manera similar al objetivo específico anterior, el capítulo 6 tuvo el propósito de cumplir con este sexto objetivo. Por ello es que en el desarrollo de ese capítulo se tuvo el análisis de los productos que se elaboraron a partir del cuarto objetivo específico. Con ello en el capítulo 6 se trató a detalle la caracterización de los productos elaborados a partir de SEM-EDS, SEM de alta resolución y DRX con lo cual se cumplió con dicho objetivo específico. A partir del desarrollo de ese capítulo se encontraron varias conclusiones al respecto siendo de las más relevantes las siguientes:

- El análisis por DRX es la mejor herramienta para identificar la presencia de nitruros que se elaboraron mediante el PVD ya que muestra mediante su espectro la identificación de los picos de los compuestos que se realizaron en los recubrimientos, en este caso para el proyecto es el CrN y el AlN. Estos análisis de los resultados por DRX se pueden correlacionar con los valores de los parámetros usados durante el proceso para la formación de los recubrimientos, para tener una mejor consigna en algunos de los factores principales del mismo y con ello lograr la formación de los nitruros.
- Se correlacionó, mediante los análisis de EDS, SEM de alta resolución y en especial con el análisis de los resultados por DRX, que el suministro de nitrógeno cerca del blanco, apoya en la formación de los nitruros que se desean elaborar. Por ello es necesario realizar un

mayor análisis e interpretación de resultados en el futuro para encontrar el lugar específico dentro del volumen contenido entre el blanco y la muestra más adecuado para ser suministrado el nitrógeno extra, así como la cantidad de este gas que proporcionen una correlación más directa entre la formación de los recubrimientos de nitruros y los análisis por DRX además de la morfología que presentan, que apoyen para identificar la presencia de los nitruros que se desean elaborar.

- 7) Proporcionar un manual de operación del equipo con el fin de que investigadores que deseen utilizar el equipo elaborado, puedan hacerlo a través de esta guía rápida y con ello transmitir las experiencias aprendidas a partir del presente trabajo.

En el capítulo 4 se trató de manera general la operación del reactor, pero el detalle de cómo realizar los experimentos se encuentra en el primer anexo referente al “manual de operación del reactor”. Con el apoyo de este es posible el utilizar el reactor para la generación de recubrimientos, en donde además se proporciona información aprendida por experiencia en el manejo del mismo a la hora de producir los recubrimientos. El manual anexo es una guía para cómo operar el reactor adecuadamente, pero si el investigador debe de realizar un producto de recubrimiento específico lo más probable es que tenga que cambiar parte del procedimiento mostrado para adecuarlo a las condiciones específicas para lo que desea conseguir. Pero el manual de operación del reactor es un muy buen comienzo para que el investigador que desee realizar recubrimientos con el equipo diseñado y construido para el desarrollado de esta tesis pueda comenzar desde una base confiable.

7.5 CONCLUSIONES GENERALES

Con toda la recapitulación anterior, la principal conclusión general es sobre la relación que hay entre el proceso de elaboración de las capas, la estructura que las capas tienen así como con las propiedades físicas y mecánicas que se pueden conseguir en estas capas. Se puede analizar y concluir a partir de los resultados del monitoreo del plasma que la información que proporciona la sonda de Langmuir así como el OES son importantes para poder hacer un monitoreo del proceso mucho mejor y en tiempo real, que permita de esta manera el desarrollar recubrimientos con características muy específicas en cuanto a su morfología las cuales gracias a los análisis por SEM, SEM de alta resolución y DRX se han determinado y que de esta manera se ve afectada la superficie, que para el sistema tribológico que se tiene, hace que mejore sustancialmente sus propiedades.

Se deja como trabajo futuro el caracterizar mecánicamente los recubrimientos conseguidos, para de esta manera desarrollar parámetros óptimos del proceso para el sistema multicapa buscado y con ello disminuir los efectos no deseados de desgaste y erosión en la aplicación práctica que se determinó que fue en dados de fundición de H13. El presente trabajo muestra la relación que tiene la caracterización de los productos y del proceso para la formación de recubrimientos específicos.

8. REFERENCIAS

- [1] Wasa, K. & Hayakawa, S.; Handbook of sputter deposition technology, principles, technology and applications; Noyes Publications; 1992.
- [2] Wehner, G.K. & Anderson, G.S.; Handbook of Thin Film Technology; Eds Maissel L.I. & Glang, R.; McGraw-Hill; 1970.
- [3] Waits, R.K.; Thin Films Deposition and Patterning; AVS Monograph M-18; 1998.
- [4] Westwood, W.D.; Sputter Deposition; AVS; 1993.
- [5] Bunshah, Rointan F.; Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings; Noyes Publications,; 1994.
- [6] Hoffman, Dorothy M., Singh, Bawa & Thomas, John H.; Handbook of Vacuum Science and Technology; Academic Press; 1997.
- [7] Mahan, John E.; Physical Vapor Deposition of Thin Films; John Wiley & Sons, Inc.; 2000.
- [8] Holmberg, Kenneth & Matthews, Allan; Coatings Tribology, properties, techniques and applications in surface engineering; Elsevier; 1994.
- [9] Mattox Donald M.; Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing; Noyes Publications; 1998.
- [10] Figueroa, Ulises; Tesis doctoral: Producción de AlN por nitruración iónica y deposición física de vapor en la aleación de aluminio 7022; ITESM CEM; 2005.
- [11] Acosta, Jorge; Tesis de doctorado: Caracterización de un prototipo experimental para el depósito físico de vapores y síntesis de películas delgadas de AlN; ITESM CEM; 2007.
- [12] Berg, S. & Nyberg, T.; Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes; Thin Solid Films 476 (2005) 215-230.
- [13] Instruction Manual MKS type 247D Four Channel Readout; MKS Instruments, Inc.; 1997.
- [14] The Advanced Energy ATX Tuner, User Manual; Advanced Energy Industries, Inc.; 1991.

- [15] The Advanced Energy MDX 1.5K, User Manual; Advanced Energy Industries, Inc.; 1991.
- [16] Vacuum Products Catalog, 7th Edition; Kurt J. Lesker Company; 2004.
- [17] Rodríguez, Nadia; Tesis de maestría: Caracterización del plasma en un reactor PVD con la ayuda de la sonda de Langmuir; ITESM CEM; 2005.
- [18] Metal Handbook v1 pags 441 – 443.
- [19] Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels, 2nd Edition; ASM International.
- [20] Björk, Thomas, Westergard, Richard & Hogmark, Sture; Wear 249 (2001) 316 – 323.
- [21] Panjan, P. et al.; Surface & Coatings Technology; 180-181 (2004) 561-565.
- [22] Suh, N.P. & Saka, N.; Effect of microstructure on friction and wear of metals; Fundamentals of Tribology; The MIT Press; London; 1980.
- [23] Franklin, S.E.; Philips; The friction and wear characteristics of several wear-resistant surface coating; CFT Technology; 1991.
- [24] Holmberg, K. & Folkenson, A.; Tribological bases for accelerated testing, operational reliability and systematic maintenance; Elsevier; 1991.
- [25] Apuntes para la realización de la tesis de maestría de Norberto; ITESM CEM; 1999.
- [26] Salas, O., Kearns, K., Carrera, S. & Moore, J. J.; Tribological behavior of candidate coatings for Al die casting dies; Surface and Coatings Technology; 172 (2003) 117 -127.
- [27] Rickerby, D. S. & Matthews, A.; Advanced surface coatings: A handbook of surface engineering; 1991.
- [28] Pulker, H.K.; Coatings on Glass; Thin Films Science and Technology; Elsevier; 1984.
- [29] Iliuc, I.; Tribology of thin layers; Tribology series No. 4; Elsevier; 1980.
- [30] Ferrante, J.; Practical applications of surface analytical tools in tribology; Lubrication Engineering; 1982.
- [31] Berghaus, B; Improvements in and related to the coating of articles by means of thermally vaporized material; UK Patent specification 510992; 1938.
- [32] Matthews, A.; The development of ion plated coatings for metal forming tools: PhD Thesis; Salford University; 1980.

- [33] Thornton, J.A.; Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings; *J. Vac. Sci. Technology*; vol 11 (1974) pag. 666.
- [34] Holmberg, K.; A concept for friction mechanisms of coated surface; *Surface and Coatings Technology*; 1992.
- [35] Arnell, R.D.; The mechanisms of tribology of thin films systems; *Surface and Coatings Technology*; 1990.
- [36] Suh, N.P.; *Tribophysics*; Prentice-Hall; 1986.
- [37] Holmberg, K., Ronkainen, H. & Matthews, A.; Wear mechanisms of coated sliding surfaces; *Thin films in tribology*; 19th Leeds-Lyon Symp. On Tribology on Leeds, UK; Elsevier; 1992.
- [38] El-Sheriny, M. & Salem, F.; Tribological properties of PVD silver films; *ASLE Trans.*; 1986.
- [39] Bull, S.J. & Rickerby, D.S.; Evaluation of coatings in: *Advanced surface coatings – a handbook of surface engineering*; London, Blackie, 1991 315-342.
- [40] Leyland et al; Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steel for improve wear resistance; *Surface and Coatings Technology*; 1993.
- [41] Randhawa, H.; Review of plasma-assisted deposition processes; 17th ICMCTF 1990; San Diego USA.
- [42] Shim, Yun-Keun, Kim, Yoo-Kee, Lee, K.H. & Hann, Seunghee; The properties of AlN prepared by plasma source ion implantation techniques; *Surface and Coatings Technology*, 131 (2000) 345-349.
- [43] Chen, H.Y, Stock, H.R. & Mayr, P.; Plasma assisted nitriding of aluminum; *Surface and Coatings Technology*; 1994.
- [44] *Materials and Manufacturing Processes*, Vol 10 No. 4; 1995.
- [45] Park, Jong-Keuk & Baik, Young-Jonn; The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN-CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering; *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1519 – 1523.
- [46] Kim, Gwang S., Lee, Sang Y., Hahn, Jun H.; Synthesis of CrN-AlN superlattice coatings using closed-field unbalanced magnetron sputtering process; *Surface and Coatings Technology* 171 (2003) 91 – 95.

- [47] Kim, Gwang S., Lee, Sang Y., Hahn & Jun, H.; Synthesis of CrN-AlN superlattice coatings using closed-field unbalanced magnetron sputtering process; *Surface and Coatings Technology* 171 (2003) 91 – 95.
- [48] Joshi, V., Srivastava, A. & Shivpuri, R.; Intermetallic formation and its relation to interface mass loss and tribology in die casting dies; *Wear* 256 (2004) 1232 – 1235.
- [49] Lee, Sang Yul; Mechanical properties of TiNx / Cr1-xN thin films on plasma nitriding-assisted AISI H13 steel; *Surface and Coatings Technology* 193 (2005) 55 – 59.
- [50] Ruzic, David N., *Electric Probes for low temperatura plasmas*; AVS Press; 1994.
- [51] Langmuir, J. & Blodget, K. P.; *Phys. Rev*; 1923; No 22 p 347.
- [52] Acosta, J., Rojo, A., Salas, O. & Oseguera, J.; Process monitoring during AlN deposition by reactive magnetron sputtering; *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7992 – 7999.
- [53] Zhou, C.M. & Gall, D.; Ta Nanopillar Arrays Grown by Glancing Angle Deposition; Rensselaer Polytechnic Institute; ICMCTF 2007; San Diego USA.

ANEXOS

ANEXO A. MANUAL DE OPERACIÓN DEL REACTOR

En este apartado se tendrá la manera de operar el reactor para realizar un recubrimiento multicapa específico. Cabe aclarar que algunos de los valores, no necesariamente son los que se necesitan para realizar los recubrimientos, ya sean de una o de varias capas, ya que esto depende y están influenciados por diversas variables que son definidos por quién desee utilizar el equipo. Así que a continuación se tendrá una de las maneras como se debe de “encender” el equipo para la generación de los recubrimientos, así como una parte referente al “apagado” del equipo. En la figura A se muestra un esquema de las partes del reactor.

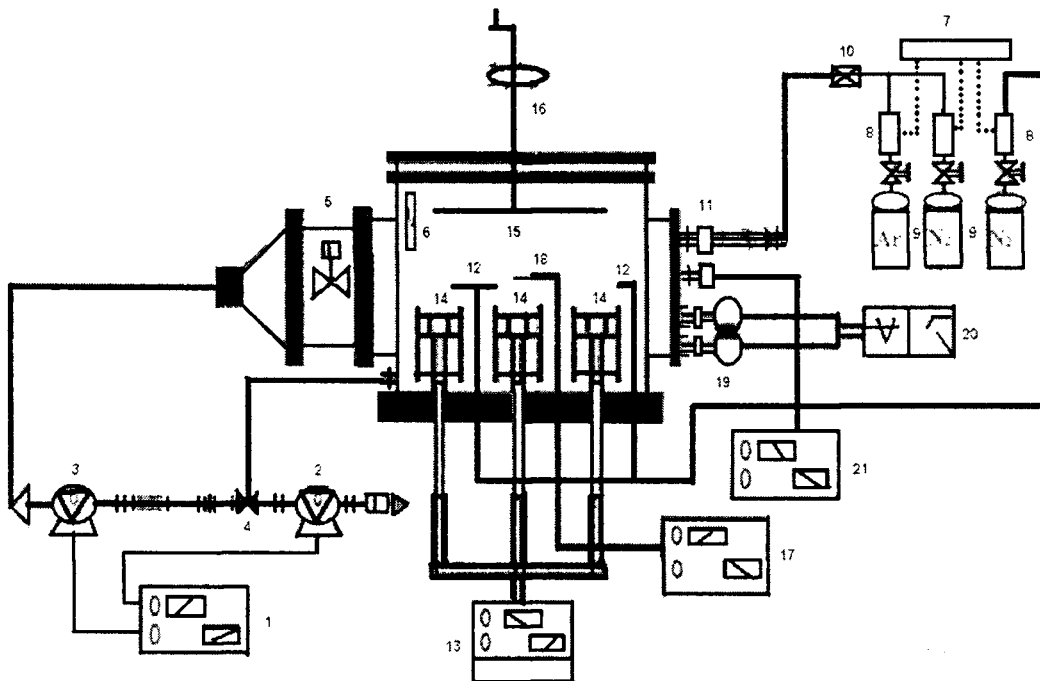


Figura A.1. Esquema del reactor de vacío de tres magnetrones.

1. ENCENDIDO DEL EQUIPO.

Considerando que ya se realizó una inspección de que los equipos están correctamente conectados con sus cables tanto a la energía como entre sí (sensores y equipos a sus respectivos controladores); la cámara, el portamuestra, las carcassas de los magnetrones se encuentran limpios (sin depósitos de procesos anteriores) para su buen funcionamiento; que se tenga conductividad eléctrica entre el blanco y su conector, pero no del blanco hacia la carcasa tanto del magnetrón como de la cámara; los blancos se encuentran relativamente limpios al haberles quitado el envenenamiento que hubiesen tenido en un proceso anterior y

que la o las muestras están colocadas en el portamuestra de la cámara con las características deseadas (tradicionalmente pulidas a acabado espejo y limpias de cualquier tipo de grasa), entonces se tendrá a continuación la explicación del procedimiento de encendido del reactor para la generación de recubrimientos ya sea de una sola capa o multicapas. Se tendrá en un esquema de pasos para que no se “olvide” realizar alguno en específico y se tendrá en estos pasos lo que se realiza para un ejemplo de un recubrimiento multicapa.

PRIMER PASO: Colocación de referencias de las distancias muestra vs sustrato. Se fija y mide la distancia que hay entre la muestra y el sustrato, para lo cual se realiza de manera indirecta tomando en cuenta que la altura que se tiene en la cámara es de 235 mm. En la figura A.2 se muestra el esquema de las medidas tradicionales a conseguir, para que la diferencia de estas mediciones proporcione la distancia muestra – blanco.

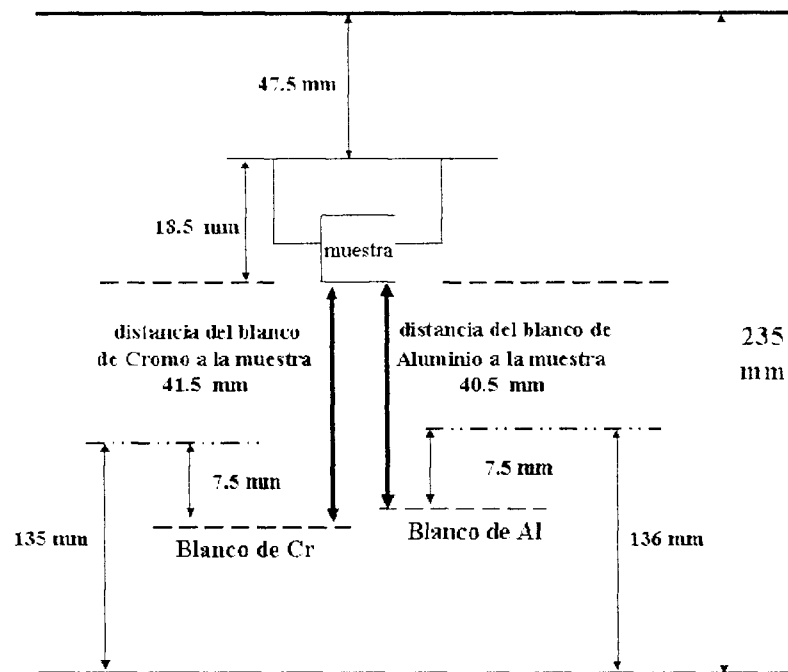


Figura A.2. Esquema de las distancias a conseguir para encontrar la distancia muestra-blanco.

SEGUNDO PASO: Cierre de cámara y colocación de referencia de la muestra. Cerrar la compuerta de la cámara, teniendo cuidado de observar en qué posición se encuentra la muestra (de los 360° en qué grado se encuentra la muestra). Cada magnetrón se encuentra a 120° entre sí, por lo que la muestra hay que ubicarla con respecto a una referencia para saber que el girarla a cierto grado corresponderá a estar colocada sobre un específico magnetrón. Aquí tradicionalmente es colocarla a 180° (lado contrario) del primer magnetrón que se utilizará

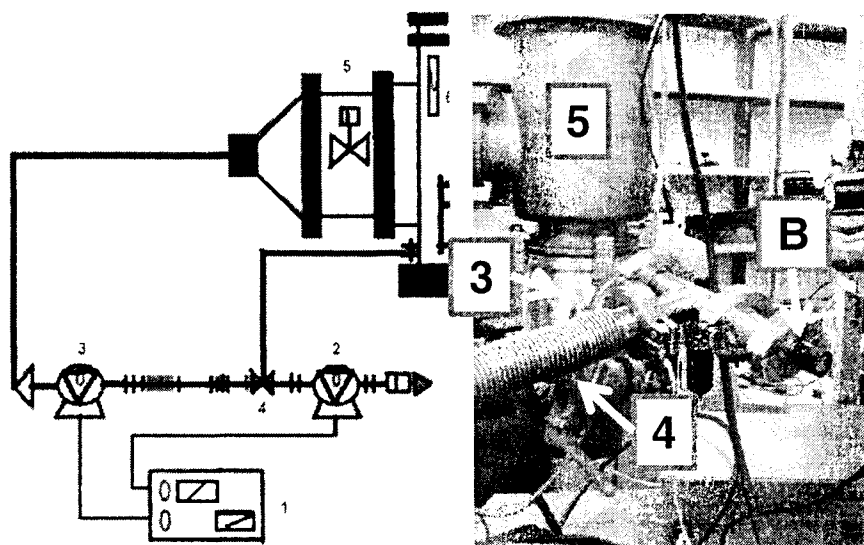


Figura A.3. Bomba turbomolecular (3), válvula de ángulo recto (5) y válvula de alivio (B).

TERCER PASO: Cerrar completamente la válvula de alivio (ver figura A.3) así como mover la palanca de la válvula de dos vías tres posiciones dirigida hacia el reactor para que se comience con la extracción del aire de la cámara, esto es decir colocarla apuntando al lado contrario de la bomba turbomolecular, observar figura A.4. Notar que tradicionalmente la bomba turbomolecular se encuentra en vacío por lo que no se debe de mover la palanca hacia dicha bomba.

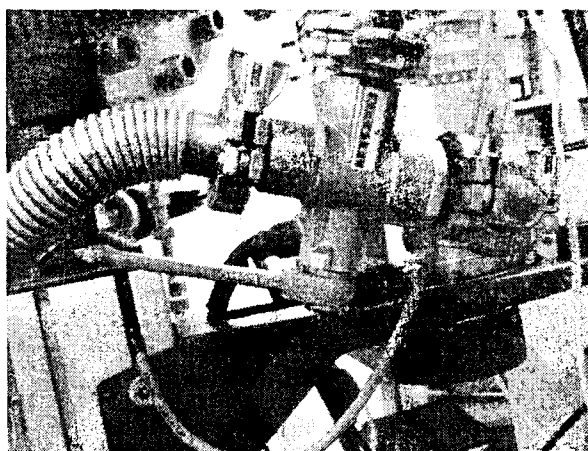


Figura A.4. Palanca de la válvula de tres posiciones dirigida hacia el reactor.

CUARTO PASO: Energizado del semáforo y de las bombas. Encender los multicontactos en donde se encuentran conectados entre otros equipos el semáforo y el control de la apertura de la válvula de ángulo recto. Al encenderlo el semáforo deberá de estar parpadeando en amarillo lo cual indica que la válvula de ángulo recto está cerrada, es decir se encuentra vacío en la bomba turbomolecular. Además encender el controlador de las bombas, para lo cual su

contacto o apagador se encuentra en la parte posterior, cerca de donde se encuentra el control de la apertura de la válvula de ángulo recto. Si el semáforo se encuentra parpadeando en rojo, es indicativo que la válvula de ángulo recto se encuentra abierta a lo cual hay que apagar el contacto del control de la apertura de dicha válvula para que se cierre la válvula y entonces el semáforo se ponga a parpadear en amarillo.

QUINTO PASO: Encendido de la bomba mecánica y turbomolecular. Después de que el controlador de las bombas hace su encendido y verificación de que los equipos se encuentren bien, hay que empezar con el vacío para lo cual hay que encender la bomba mecánica así como dar el parámetro de cuándo se desea que se encienda la bomba turbomolecular. Para realizar esto último hay que irse al menú principal del controlador de las bombas oprimiendo el botón de “previous” las veces necesarias para que aparezcan como opciones “Display”, “Setup” y “Running in”, ver figura A.5. Si el controlador muestra un error, revisar el manual del controlador para corregir la falla.

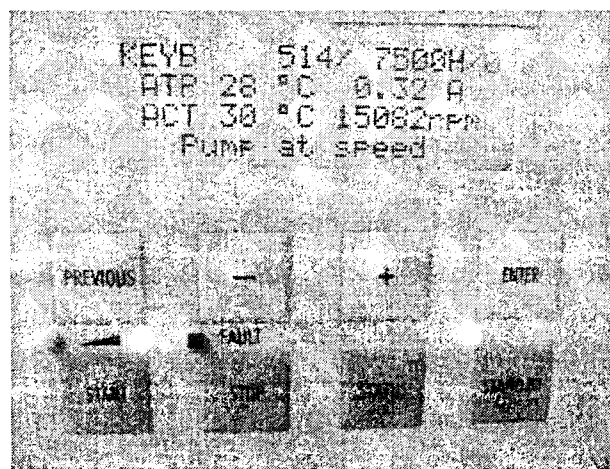


Figura A.5. Pantalla y botones del controlador de las bombas.

Con los botones de “-” y/o “+” moverse a la opción de “Setup” y entrar a esta opción oprimiendo el botón de “Enter” para lo cual solicita un código de acceso, dejar el que aparece por default (que es cero) y oprimir nuevamente “Enter” para estar adentro del menú de “Setup”. Adentro de este menú, nuevamente con los botones de “-” y/o “+” moverse a la opción de “Set Start Delay”. Cuando se encuentre seleccionada esta opción oprimir “Enter” para hacer el cambio de los minutos y segundos en los cuales se desea que se encienda la bomba turbomolecular después de que haberse encendido la bomba mecánica, es decir aquí se le proporciona el tiempo de retraso para que encienda la bomba turbomolecular. Para hacer el cambio de los minutos y segundos hay que utilizar tanto los botones “-” y/o “+” para decrementar o incrementar y oprimir “Enter” para hacer la selección del tiempo. Después de

experimentación se ha encontrado que con un tiempo de 6 minutos y 30 segundos es tiempo más que suficiente para que el vacío para esta cámara sea menor a 10 Pa (0,1 mbar o $7,5 \times 10^{-2}$ torr) que es la presión máxima necesario para que pueda arrancar sin problemas la bomba turbomolecular.

Una vez definido el tiempo de retraso de arranque de la bomba turbomolecular, verificar que el indicador que es de color ambar del botón de “Stand By” se encuentre apagado, ver figura A.5 en donde se muestra cuando está encendido. Si se encuentra encendido oprimir el botón “Stand By” para apagarlo. Con ello nos encontramos listos para iniciar el vacío para lo cual en los botones hay que oprimir “Start” para que arranque la bomba mecánica. Aquí se observará y se escuchará que la bomba mecánica arranca y para “ayudarlo” a realizar el vacío hay que cerrar un poco más la compuerta superior del reactor haciendo presión hacia abajo de dicha compuerta. Observar que de la salida del filtro de la bomba mecánica (ver figura A.6) se observará que sale un gas grisáceo, este no hay que aspirarlo debido a que es tóxico (es parte del aceite del funcionamiento de la bomba mecánica). Cuando el gas deje de salir, así como el “ruido” de la bomba mecánica disminuya, entonces se puede dejar de hacer presión a la compuerta de la cámara. Si el ruido de la bomba mecánica no disminuye o el gas continúa saliendo después de un minuto de funcionamiento, es indicativo de que hay una fuga hacia la cámara del reactor por lo que hay que revisar inmediatamente donde se encuentra la fuga. Tradicionalmente cuando sucede esto es que se olvidó el cerrar completamente la válvula de alivio y/o no se realizó la suficiente presión a la compuerta para cerrar la cámara. Si en el siguiente minuto no se encuentra donde es la fuga hay que apagar el equipo oprimiendo el botón de “Stop” para localizar la fuente de fuga de aire hacia la cámara.

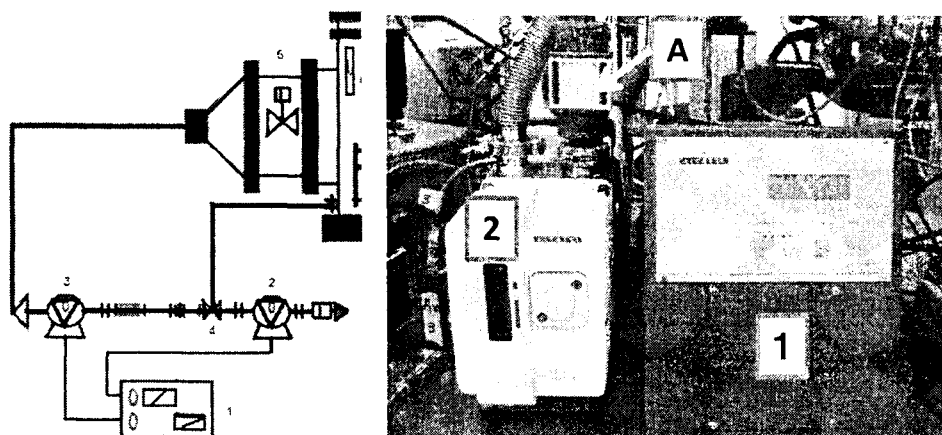


Figura A.6. Bomba mecánica (2), filtro de salida de gases (A) y controlador (1).

SSEXTO PASO: Medición de la presión. Ahora hay que encender el medidor de la presión del Baratrón, ver figura A.7. En este medidor, colocar la perilla de “selección de las unidades” de la presión en mmHg (recordar que 1 mmHg es 1 torr o 133,32 Pa) así como la perilla de la “selección del rango” en X1.

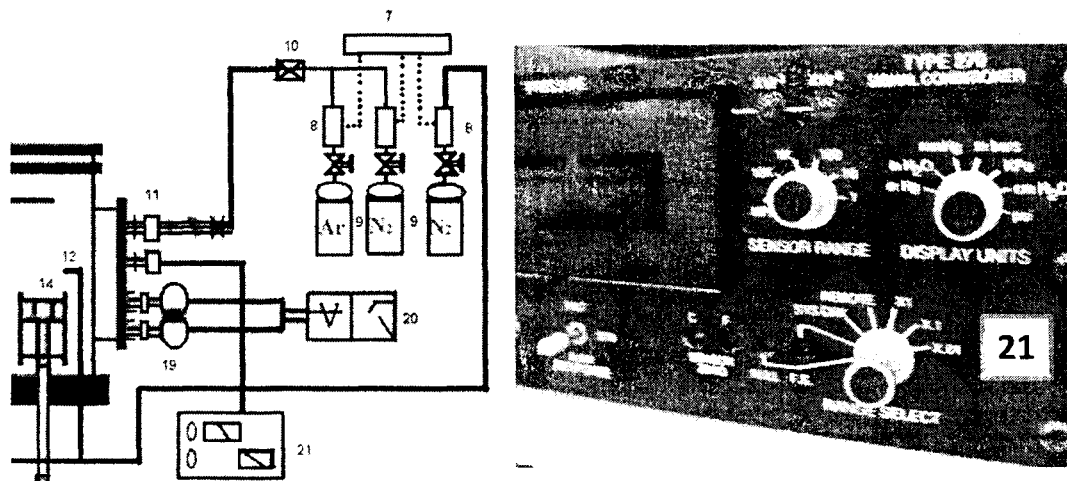


Figura A.7. Monitoreo de la presión a partir del sensor Baratrón.

La perilla del “rango del sensor” siempre dejarla en 1 (observar figura A.8). Después de uno o dos minutos comenzará a medir la presión este medidor ya que su rango de medición va desde presiones menores de 13,33 Pa (1×10^{-1} torr).

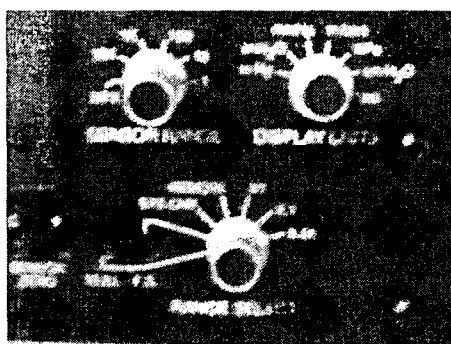


Figura A.8. Perillas del monitoreo de la presión del sensor Baratrón.

SÉPTIMO PASO: Cuando en el medidor del Baratrón indique una presión menor a 13,33 Pa (0,133 mbar o 0,1 torr), mover la palanca de la válvula de dos vías y tres posiciones dirigida hacia la bomba turbomolecular (ver figura A.9) así como accionar la apertura de la válvula de ángulo recto a través de accionar el encendido de su controlador que se encuentra en la parte posterior del controlador de las bombas, esto sucede aproximadamente entre los tres a cinco minutos de haber comenzado con el vacío. Al accionar la apertura de la válvula de ángulo recto, el semáforo cambiará a parpadear en rojo. Esto lo que indica es que dicha válvula se

encuentra abierta y que hay conexión directa entre la bomba turbomolecular y el espacio de la cámara del reactor.

Si se observa que después de cinco minutos no se llega a una presión menor de 13,33 Pa (0,133mbar o 0,1 torr) o si el semáforo no cambia y sigue parpadeando en amarillo, apagar la bomba mecánica y el proceso de inicio del vacío oprimiendo el botón de “Stop” del controlador. Aquí lo que tradicionalmente puede pasar al encontrar este par de problemas es que para el caso de no conseguir una presión menor a 13,33 Pa (0,133mbar o 0,1 torr) es debido a una fuga grande hacia la cámara del reactor, por lo que hay que encontrarla. Si sucede que a pesar de oprimir el contacto del apertura de la válvula de ángulo recto el semáforo sigue parpadeando en amarillo, lo que puede ser es que no está conectado a la energía el controlador de la apertura de la válvula o que no se tenga aire a presión para poder accionar la apertura de la válvula de ángulo recto ya que su posición es normalmente cerrada y requiere de aire a presión para abrirse.

Si todo marcha bien, a los seis minutos y medio o en el tiempo que se haya programado el retardo de encendido de la bomba turbomolecular, esta debe de encender e irse a 27 000 revoluciones por minuto. En el controlador de las bombas oprimir el botón “status” para observar la corriente que está consumiendo la bomba turbomolecular así la temperatura y las revoluciones a la que se encuentra trabajando. Aquí un punto importante de la operación, es que la corriente de la bomba turbomolecular no debe de sobrepasar de 0,44 A por más de medio minuto. Si se mantiene en una corriente superior a este valor por más de medio minuto, oprimir la tecla “Stop” inmediatamente para apagar el funcionamiento de las bombas, ya que presenta una fuga grande hacia el reactor que se está haciendo aunque no se consiga un vacío adecuado y que puede dañar la bomba turbomolecular, ya sea en sus aspas por haber muchas partículas o en el motor eléctrico al tenerse una sobrecarga de corriente.

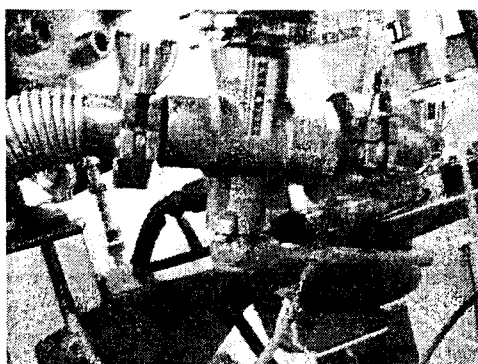


Figura A.9. Palanca de la válvula de dos vías tres posiciones dirigida hacia la bomba turbomolecular.

OCTAVO PASO: Encendido del gobernador de los controladores de flujo másico así como la colocación de cables a los magnetrones. Encender el gobernador de los controladores de flujo másico de los gases (ver figura A.10) ya que requiere de cuando menos una hora para poder autocalibrarse.

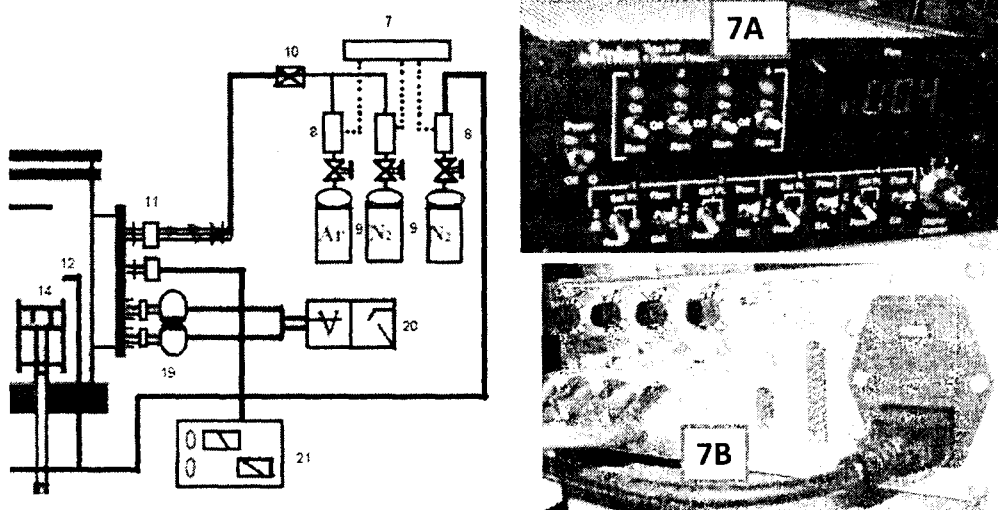


Figura A.10. Gobernador de los controladores de flujo másico.

Abrir las válvulas de paso de los gases que se van a utilizar y revisar que los manómetros muestren presión en la línea lo cual es indicativo de que se tiene una adecuada alimentación de los gases. Además verificar que se encuentre conectado el cable que conecta el magnetrón correspondiente al proceso que se desea iniciar, ver figura A.11. En el medidor del Baratrón se puede hacer cambios tanto en la perilla de “selección de las unidades” así como la perilla de la “selección del rango” para poder observar la presión en otras unidades así como tener más decimales después del punto.



Figura A.11. Conexión del cable que suministrará la energía al magnetrón.

NOVENO PASO: Etapa de máximo vacío para conseguir la mejor atmósfera de trabajo. Encender la lámpara para incrementar la temperatura en la cámara, para lo cual solamente es necesario poner en “On” tanto el controlador de calefacción de la cámara como la perilla de encendido de la lámpara, ver la figura A.12. Notar que hay posibilidad de tener dos lámparas en la cámara por lo que hay dos perillas de encendido. Regular la temperatura deseada de ser necesario en el medidor-controlador PID del controlador de calefacción. Si el medidor del controlador de calefacción marca un error, lo más probable es que el termopar no está conectado ya sea en la parte inferior de la cámara o en la parte posterior del controlador de calefacción. Si la lámpara no enciende a pesar de estar recibiendo el monitoreo de la temperatura, puede ser que el fusible de la lámpara esté fundido, una situación poco probable es que se tenga un corto en el contacto de la lámpara en el interior de la cámara y tal vez por eso no encienda. De tener esta última situación, quedará inhabilitada la calefacción para este ensayo por lo que hay que apagar el controlador de calefacción y revisar la situación cuando se termine el experimento.

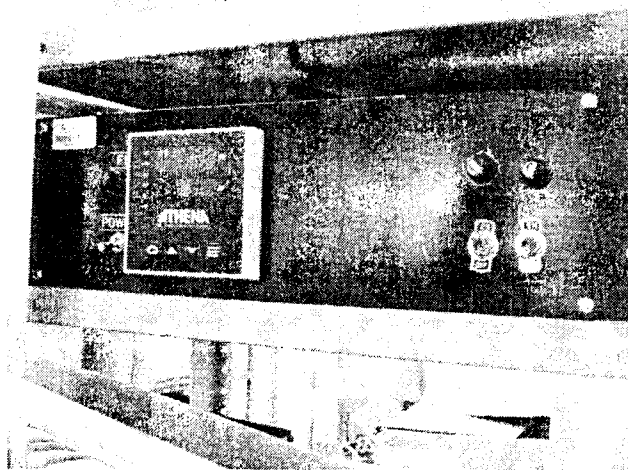


Figura A.12. Controlador de la lámpara de calentamiento.

Esperar a que se consiga el máximo vacío posible para que la cámara se encuentre en las mejores condiciones de inicio de trabajo. Tradicionalmente se consigue alrededor de 4×10^{-3} Pa (4×10^{-3} mbar o 3×10^{-5} torr) en aproximadamente una hora y media a dos horas de vacío. Si después de ese tiempo no se consigue una presión de vacío razonable, se tiene como alternativa dejar más tiempo para que se realice el vacío y/o empezar a realizar pruebas de fugas para detectar donde se encuentra la fuga que tradicionalmente es pequeña y que hace que no se consiga la máxima presión de vacío. Al terminar con el tiempo dedicado para conseguir el máximo vacío, hay que apagar el sistema de calefacción para lo cual hay que poner en “off” las perillas de las lámparas. Aquí si se desea monitorear la temperatura se

puede dejar encendido el controlador aunque las lámparas si es necesario apagarlas antes de continuar con los siguientes pasos. Si no se va a monitorear la temperatura, entonces también apagar el controlador.

DÉCIMO PASO: Etapa de calibración del Baratrón. Después de conseguido el máximo vacío, encender el medidor del sensor de cátodo frío (ver figura A.13) para observar en este equipo de monitoreo la presión de vacío en el interior de la cámara. Con esta referencia que marca el sensor de cátodo frío, hacer la calibración del medidor del Baratrón para lo cual utilizando un desarmador plano del tipo de relojero, mover el tornillo del medidor del Baratrón, son dos tornillos uno de ajuste grueso y otro de ajuste fino localizados junto a la perilla de “selección de rango” del lado izquierdo como se muestra en la figura A.8, hasta que marque un valor parecido al que tiene el medidor del cátodo frío en la misma escala de unidades que son torr. Al terminar de calibrar el medidor del Baratrón, apagar el medidor del sensor de cátodo frío.

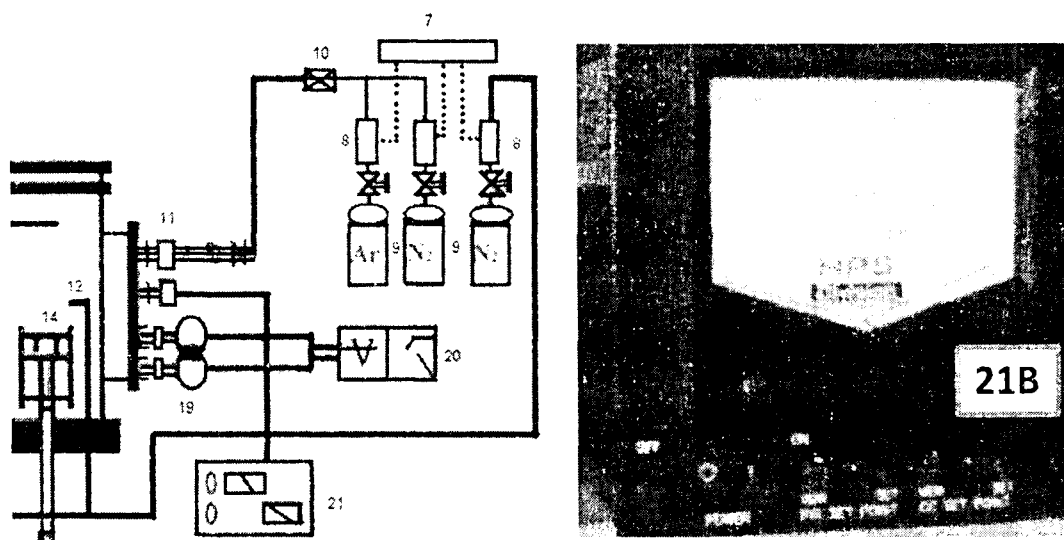


Figura A.13. Monitoreo de la presión de los sensores pirani y de cátodo frío.

ONCEAVO PASO: Definición de los Parámetros a utilizar. Con todas las etapas anteriores, lo que se ha logrado es conseguir un “ambiente de trabajo” bastante limpio para entonces comenzar a realizar los depósitos. De esta manera de las variables del proceso a realizar se debe de seleccionar la relación de presión vs velocidades de la bomba turbomolecular vs la cantidad de gases a introducir a la cámara vs el tipo de energía para realizar el plasma vs el modo de control vs la cantidad de energía a suministrar. Tradicionalmente la presión de encendido del plasma es entre 2 a 5 Pa (0,02mbar a 0,05mbar), dependiendo de otras variables como son el espesor y el tipo del blanco, la energía utilizada, el tipo de energía a utilizar (radio frecuencia o corriente directa) así como el modo de control de la energía a utilizar (en

CD puede controlarse la potencia, el voltaje o la corriente). Un ejemplo de cómo relacionar estas variables para conseguir un depósito por ejemplo de CrN es el siguiente (ver figura A.14): de estas variables es tener una presión de trabajo de 0,01mbar (un pascal) con la introducción de 20sccm de argón y una velocidad de la bomba turbomolecular de entre 14 000 a 15 000 rpm. Además de que se utilizará CD como energía en modo de potencia a 50 W. Se realizará una limpieza del blanco primero y después se comenzará con una capa de adhesión y luego la generación del CrN al cambiar a tener una relación de 16 sccm de argón y 6 sccm de nitrógeno. Es decir, en este paso se debe de definir cuales son los parámetros deseados, aunque puede ser que durante el proceso habrá que “adaptarse” dependiendo las condiciones que se van presentando.

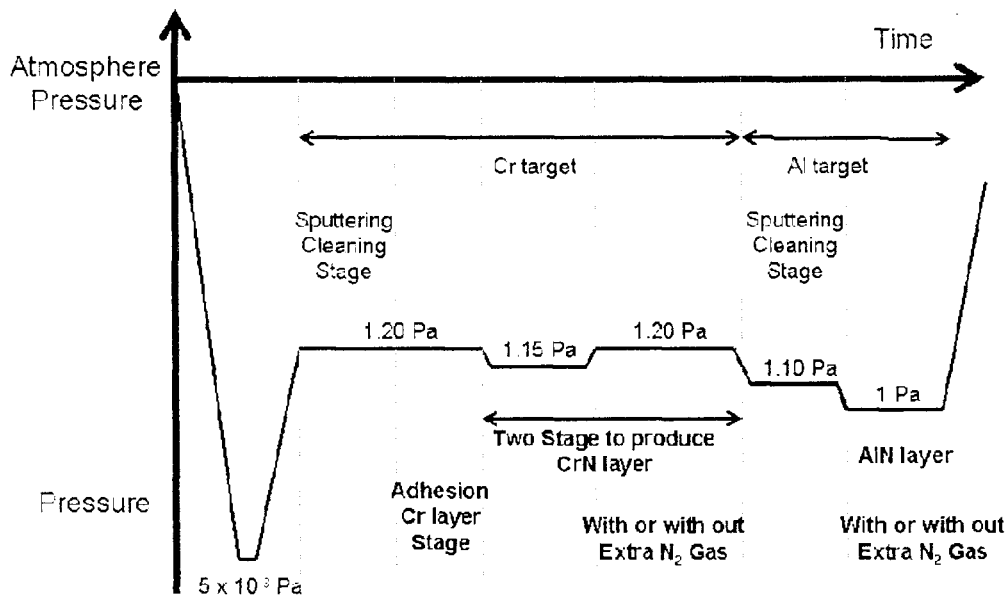


Figura A.14. Esquema de procedimiento para realizar un recubrimiento multicapa.

DOCEAVO PASO: Modificación de las revoluciones de la bomba turbomolecular. Debido a que la presión aproximada por experimentación para el encendido del plasma se ha encontrado entre 2 a 5 Pa (0,02 mbar a 0,05 mbar), es que es necesario primero disminuir las revoluciones de la bomba turbomolecular. Para ello, hay que irse al controlador de las bombas y oprimir el botón de “previous” las veces necesarias para que aparezcan como opciones “Display”, “Setup” y “Running in” que es el menú principal, ver figura A.5. De ahí con los botones de “-” y/o “+” moverse a la opción de “Setup” y entrar a esta opción oprimiendo el botón de “Enter” para lo cual solicita un código de acceso, dejar el que aparece por default (que es cero) y oprimir nuevamente “Enter” para estar adentro del menú de “Setup”. Adentro de este menú, nuevamente con los botones de “-” y/o “+” moverse a la opción de “Stand By”

y una vez seleccionada oprimir “Enter” para modificar las velocidades de la bomba turbomolecular hay que utilizar tanto los botones “-” y/o “+” para decrementar o incrementar y oprimir al finalizar “Enter” para hacer la selección de las revoluciones por minuto que tenga la bomba turbomolecular. Para el ejemplo se selecciona 12 000 rpm. Una vez seleccionado el valor, hay que oprimir la tecla “Stand By” la cual inmediatamente su indicador ambar se enciende y se escucha que la bomba turbomolecular disminuye su velocidad. Se puede monitorear la velocidad al oprimir la tecla “Status”.

TRECEAVO PASO: Encendido del sistema de enfriamiento. Conectar la bomba de agua a la energía eléctrica, que su enchufe se encuentra cerca del multicontacto. Verificar que se cuenta con la suficiente cantidad de agua en el contenedor en donde se encuentra la bomba sumergible y revisar que en la manguera de retorno se tenga un flujo constante de agua. Si no hay agua que esté retornando, muy posiblemente esté cerrada alguna de las válvulas de las mangueras. Hay una válvula enseguida de la salida del agua sobre la mesa y justo encima de donde se encuentra el contenedor de agua y la otra válvula se encuentra debajo de la cámara del reactor justo antes de la bifurcación que se hace para suministrar el enfriamiento a cada uno de los magnetrones.

CATORCEAVO PASO: Colocación de parámetros en el gobernador de controladores de flujo másico de los gases. Mientras que la bomba turbomolecular llega a las revoluciones seleccionadas, en el gobernador de los controladores de flujo másico (ver figura A.10), seleccionar el canal a observar en el “*display*” en el cual se va a proporcionar argón. Luego con la perilla del canal correspondiente de la parte inferior, ponerla hacia arriba y mantenerla para observar el valor de “Set” que se tiene. Para modificar el valor, utilizando un desarmador plano del estilo de relojero, en el tornillo correspondiente girarlo para aumentar o disminuir la cantidad de gas que se desea mandar, lo anterior manteniendo la perilla para arriba para conocer el valor del “Set” que se está colocando, para el ejemplo es colocar 20 sccm de argón. Hacer lo mismo para los demás canales que se van a utilizar como es el caso del nitrógeno que se utilizará 6 sccm.

QUINCEAVO PASO: Activación del flujo de gases. Una vez que la bomba turbomolecular llega a las revoluciones por minuto seleccionadas, activar en el gobernador de controladores de flujo másico el encendido del argón que se introducirá a la cámara. Se observará que en el medidor del Baratrón aumentará la presión. Por lo cual hay que ir modificando las revoluciones de la bomba turbomolecular tal y como se explicó en el doceavo paso hasta que el medidor de presión marque entre 2 a 5 Pa (0,02 mbar a 0,05 mbar).

DIECISEISAVO PASO: Encendido del Plasma. Al tener la inyección del gas argón en el valor deseado así como las revoluciones necesarias para tener la presión de arranque del plasma, se enciende la fuente de energía. Para el caso del ejemplo que se está desarrollando, se enciende la fuente de corriente directa y se coloca en el modo de control en potencia al oprimir la tecla izquierda únicamente del juego de teclas que se encuentran en la parte superior izquierda del controlador (la que se ve encendida en la figura A.15). Para ver el valor de la referencia que se desea, en este caso de 50 W, se oprime el botón izquierdo del juego de dos que se encuentran del lado derecho del controlador (el que se ve encendido en la figura A.15) y para regular la referencia con la perilla grande que se encuentra en la parte inferior derecha, se gira hasta conseguir el valor de 50 W que marca el “display” del lado derecho. Una vez puesta la referencia se suministra la energía al magnetron oprimiendo el botón azul de “On” que está en la parte inferior central del controlador (la que se ve encendida en la figura A.15), con lo cual después de realizada la rampa de aproximadamente tres minutos se encenderá el plasma en el magnetron correspondiente (para el caso del ejemplo, se cuenta con el substrato de cromo). Si en el “display” del controlador del lado izquierdo, que es el valor real que se tiene, aparece que no se llega al valor deseado (por decir 48 W para el ejemplo), entonces se mueve la perilla para aumentar la referencia y que el valor real sea el que se deseaba de 50 W, tal y como se observa en la figura A.15.



Figura A.15. Controlador de la fuente de corriente directa.

DIECISIETEAVO PASO: Etapa de Limpieza del Blanco. Una vez que el plasma “encendido” se comienza a tomar el tiempo ya que esta es una etapa de “limpieza” del substrato, el cual se deja en ese estatus por alrededor de cinco a diez minutos. A la par y como se explicó en el doceavo paso, se modifica las revoluciones de la turbo en la opción de “Stand By” para que en el medidor de la presión se llegue a un valor cercano a un pascal que es el que se busca para este ejemplo.

DIECIOCHOAVO PASO: Etapa de la generación de la capa de adhesión. Después de la etapa de limpieza del blanco, se gira la perilla que está conectada a las muestras que están en el interior de la cámara, hasta colocarlas encima del magnetrón que se está elaborando el plasma, ver figura A.16. De esta manera se deja la muestra en esa posición para la generación de la capa de adhesión. Para el ejemplo en cuestión el tiempo que se dejó en esa posición fue de 10 minutos.

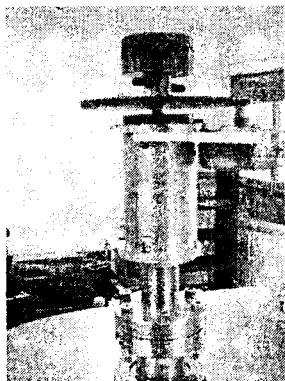


Figura A.16. Perilla exterior que en su interior están colocadas las muestras.

DIECINUEVEAVO PASO: Etapa de la generación de la capa de CrN. Ya que pasó la etapa de la colocación de la capa de adhesión se comienza con la generación de la capa de CrN. Este paso es un tanto complicado ya que a la par que se está modificando las revoluciones de la bomba turbomolecular como se indica en el doceavo paso, se debe de disminuir la cantidad de argón y aumentar la cantidad de nitrógeno en el gobernador de los controladores de flujo másico (figura A.10) como se explicó en el catorceavo paso. Esta combinación de procedimientos debe ser poco a poco, moviendo uno a la vez en una cantidad pequeña hasta llegar a los parámetros deseados. En el caso de este experimento fue llegar a 16 sccm de argón, 6 sccm de nitrógeno y las revoluciones de la bomba turbomolecular quedó finalmente en 16 000 rpm, para mantener una presión de un bar aproximadamente. Aquí los puntos de cuidado que hay que observar es que a la hora de introducir el nitrógeno y disminuir el argón, la presión se puede “disparar” para arriba o para abajo de 1 Pa (0,01mbar), situación que no es deseable debido a que se puede apagar el plasma o se puede contaminar el blanco. Por ello es que hay que modificar las revoluciones de la bomba turbomolecular para que no se modifique mucho al modificar los parámetros de entrada de los gases. Adicionalmente hay que estar observando qué es lo que le pasa al plasma, ya que puede suceder que empiece a “parpadear” lo cual es indicio de que está a punto de apagarse, por lo que hay que estar muy pendiente de lo que está sucediendo durante el proceso y más durante esta etapa de modificación de parámetros pero además en los siguientes minutos, ya que en algunas ocasiones el plasma se apaga

debido a que no son los parámetros óptimos. Si llegase a suceder esto, hay que comenzar todo desde el inicio, colocando nuevas muestras y modificando los parámetros para el proceso. Los parámetros más significativos se ha observado que son los de la cantidad de energía suministrada, el modo de control y la presión de trabajo. Para nuestro ejemplo, se deja por alrededor de 50 minutos en las condiciones de la combinación de argón y nitrógeno. Con ello lo que se consigue es un espesor de aproximadamente $5\mu\text{m}$ de un depósito de CrN, ver figura A.17. Cuando se termina el tiempo de depósito que se definió para el proceso el procedimiento para detenerlo es en primer lugar “apagar” la fuente de energía al oprimir el botón rojo de “Off” que se encuentra en la parte inferior central de dicho controlador (ver figura A.15), después de eso en el Controlador de de los controladores de flujo másico hay que desactivar el flujo de gases al colocar las perillas en “off”. Se observará que la presión que marca el medidor del baratrón disminuirá.

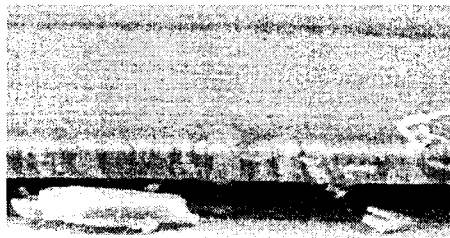


Figura A.17. Depósito de CrN con los parámetros del ejemplo mostrado.

VEINTEAVO PASO: Elaboración de un segundo depósito sobre el primero. Si se desea realizar un segundo depósito sobre el primero desarrollado, por ejemplo AlN sobre el CrN, los siguientes pasos mostrarían este proceso.

Definición de los parámetros a utilizar para el segundo depósito. Muy parecido a como se realizó para el primer depósito y que se explicó en el onceavo paso, hay que tener definido los parámetros del proceso a elaborar para el segundo depósito. Para el ejemplo que se está explicando fue la generación de AlN sobre el CrN para lo cual se estableció utilizar la fuente de corriente directa pero ahora en modo de control de voltaje utilizando 250 V, los gases a introducir serían de 18sccm de argón en la parte de limpieza del blanco y una presión entre 2 a 5 Pa (0,02mbar a 0,05mbar) logrando para el encendido del plasma una velocidad de la bomba turbomolecular de 10 000 rpm que luego se elevó a 13 000 rpm para disminuir la presión esto por un tiempo de 10 minutos para hacer la limpieza del blanco de aluminio. Después se utilizó 18sccm de argón y 6sccm de nitrógeno, utilizando una presión de trabajo

de un pascal como parámetro a controlar y que se logró con 16 000 rpm de la bomba turbomolecular, dejando estos parámetros por un tiempo de 30 minutos para la generación del depósito de AlN.

VEINTIUNAVO PASO: Cambio de conexiones de la fuente de energía para el segundo depósito. Una vez que se terminó el primer depósito a realizar sobre la muestra según el proceso establecido así como la definición de los parámetros a utilizar para el segundo depósito, el siguiente paso es desconectar el cable de la fuente de energía del magnetrón utilizado y pasarlo al magnetrón en el cual se encuentra el siguiente sustrato con el cual se va a trabajar. Se recomienda que la fuente de energía se apague completamente al desenergizarla oprimiendo el botón rojo que se encuentra del lado inferior izquierdo (ver figura A.15) con lo cual se observará que se “apaga” el equipo aunque el ventilador del mismo seguirá funcionando, y luego en el apagador de la parte posterior apagarlo también, lo anterior con el objetivo de garantizar que no tiene energía el equipo y evitar de esta manera una descarga sobre el operario. Al tener ya conectado el siguiente magnetrón, y para el ejemplo que se está explicando, se reestablece la energía de la fuente al “encender” el equipo primero con el interruptor de la parte posterior y luego al oprimir el botón rojo del frente del equipo que está en el lado inferior izquierdo.

VEINTIDOSAVO PASO: Modificación de la velocidad de la bomba turbomolecular. De igual forma como se explicó en el doceavo paso, se modifica las revoluciones de la bomba turbomolecular para el encendido del plasma. Para ello y para este ejemplo en específico fue necesario llevar a 10 000 rpm las revoluciones para lograr encender el plasma.

VEINTITRESAVO PASO: Colocación de parámetros en el gobernador de los controladores de flujo másico de los gases y en la fuente de energía. De manera similar a como se explicó en el catorceavo paso, mientras que la bomba turbomolecular llega a las revoluciones seleccionadas, en el Controlador de los controladores de flujo másico (ver figura A.10) hay que colocar los parámetros seleccionados para el proceso. Para el ejemplo es colocar 18 sccm de argón y para el caso del nitrógeno que se utilizará 6 sccm totales, pero al igual que en el anterior depósito, la cantidad de nitrógeno será gradualmente incrementada hasta llegar al valor que se introducirá. De manera similar como se explicó en el décimo sexto paso, se coloca la referencia a utilizar de voltaje para el experimento. La diferencia que se tiene con respecto al ejemplo del primer depósito es que ahora se desea controlar por medio de voltaje, para ello lo que se hace de cambio es que se debe de tener encendido los dos botones del lado izquierdo superior (ver figura A.15) para que se encuentre esta fuente en modo de control de

voltaje. Pero al igual que en el décimo sexto paso, la colocación de la referencia se hace igual, en este caso se desea 250 V.

VEINTICUATROAVO PASO: Encendido del plasma. Una vez que la bomba turbomolecular llegó a las revoluciones, se enciende el suministro del argón mediante la perilla del canal correspondiente en el gobernador de los controladores de flujo másico (ver figura A.10), aquí se observará que la presión aumentará llegando a aproximadamente a 4 Pa (0,04mbar) ver figura A.7. Después se enciende el suministro de energía hacia los magnetrones a partir de la fuente de energía (figura A.15), aquí se observará que el voltaje incrementará paulatinamente hasta llegar a la referencia y dentro de la cámara se tendrá que se encenderá el plasma. Una vez que se enciende el plasma, se incrementará las revoluciones de la bomba turbomolecular a cerca de 13 000 rpm para que la presión disminuya a alrededor de 2 Pa (0,02 mbar). Si el plasma no encendió o se apaga durante el último proceso, será necesario realizar nuevamente este paso pero modificando ya sea las revoluciones de la turbomolecular a un valor ligeramente menor o incrementar la cantidad de argón a introducir o aumentando la cantidad de energía suministrada o una combinación de los tres factores anteriormente mencionados a modificar.

VEINTICINCOAVO PASO: Limpieza del blanco. De manera similar a como se explicó en el décimo séptimo paso, una vez que el plasma se encuentra “encendido”, se comienza a tomar el tiempo para lo cual se deja en estos parámetro por alrededor de cinco a diez minutos.

VEINTISEISAVO PASO: Generación de la capa de AlN. Debido a que es la segunda capa no es necesario una capa de adhesión por lo cual se realiza directamente el segundo recubrimiento sobre la muestra, para ello se va introduciendo paulatinamente nitrógeno a la cámara a través del gobernador de los controladores de flujo másico de los gases y a la par, y como se explicó en el doceavo paso, se modifica las revoluciones de la turbo en la opción de “Stand By” para que en el medidor de la presión se llegue a un valor cercano a 1 Pa (0,01 mbar). Aquí el proceso se debe de hacer lentamente y como también fue explicado en el décimo noveno paso del primer recubrimiento, es necesario incrementar poco a poco la cantidad de nitrógeno a introducir, luego incrementar poco a poco las revoluciones de la bomba turbomolecular para que la presión disminuya a cerca de un pascal al terminar el procedimiento anterior. Para el ejemplo que fue introducir 18sccm de argón y 6sccm de nitrógeno requirió de llegar a 16 000rpm en las revoluciones de la bomba turbomolecular. Se dejaron estos parámetros por 30 minutos y terminando ese periodo de tiempo, se apagó el suministro de energía a los magnetrones para apagar el plasma y posteriormente el suministro de los gases para el

proceso realizado. De esta forma se consiguió un par de recubrimientos de CrN y AlN como se muestran en la figura A.18 siguiente, en donde se consiguió una capa de alrededor de 5 micras de CrN (recubrimiento inferior) y una capa de 8 μm de AlN (recubrimiento superior).

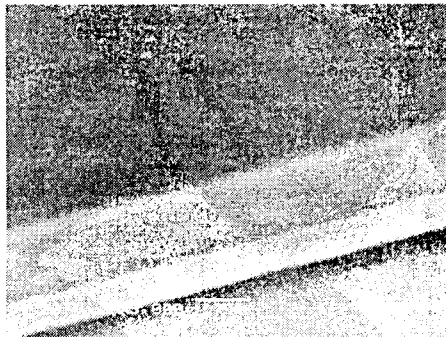


Figura A.18. Depósito de CrN / AlN con los parámetros del ejemplo mostrado.

2. APAGADO DEL EQUIPO.

Tomando en cuenta que se realizó la generación del recubrimiento o recubrimientos, así como por alguna circunstancia no se culminó el proceso pero es necesario hacer el apagado de todos los equipos de los sistemas que están conectados para la realización del PVD del reactor de vacío, en los siguientes pasos se mostrará el procedimiento de “apagado” del equipo:

PRIMER PASO: Apagado de la fuente de energía. Ya sea que se tenga un problema a la hora de la realización del proceso o se ha culminado el tiempo predeterminado para la generación del recubrimiento, lo primero que hay que hacer es el apagado del suministro de energía a los magnetrones, para lo cual hay que oprimir el botón rojo de la fuente de energía que se encuentra en la parte inferior central (ver figura A.15). Después hay que desenergizar la fuente de energía oprimiendo el botón rojo de apagado del frente del controlador que se encuentra en la parte inferior izquierda (ver figura A.15), aquí se observará que la pantalla así como las luces de los botones se apagarán, pero se escuchará que el ventilador sigue funcionando. Finalmente hay que apagar la fuente de energía para lo cual hay que utilizar el interruptor posterior de la fuente de energía. Con lo anterior, se tendrá la seguridad de poder manipular el cable que conecta a la fuente de energía con el magnetrón, además de que no se dañarán ni la fuente de energía ni el magnetrón debido a problemas que se presentaran durante el proceso.

SEGUNDO PASO: Apagado del suministro de los gases. Lo siguiente en orden a apagar es el suministro de los gases, para lo cual en el gobernador de los controladores de flujo másico se pone cada interruptor de los canales encendidos en "Off". Aquí se observará en el medidor del Baratrón que la presión comenzará a disminuir. Adicionalmente y como medida adicional de protección para evitar fugas, se cerrará la válvula de paso de los gases que se utilizaron.

TERCER PASO: Apagado de las bombas. El siguiente paso es apagar las bombas de vacío pero también proteger la bomba turbomolecular ante algún problema que se esté presentando durante el proceso. Aquí la sugerencia es que primero es apagar el "Stand By" de la bomba turbomolecular oprimiendo dicho "Stand By" del controlador de las bombas (ver figura A.5) para que de esta manera la bomba turbomolecular incremente sus revoluciones hasta las 27 000 rpm. Una vez que se llegue a estas revoluciones y se observe un decremento significativo de la presión, se cerrará la válvula de ángulo recto que protege a la bomba turbomolecular de lo que se realice en la cámara del reactor, para lo cual se apaga el interruptor de dicha válvula que se encuentra en la parte posterior del controlador de las bombas, aquí se observará que el semáforo destellará en amarillo lo cual indica que se cerró correctamente la válvula de ángulo recto. Posteriormente en el controlador de las bombas se oprime el botón "Stop" para que se apaguen ambas bombas. Se escuchará que la bomba turbomolecular comenzará a disminuir paulatinamente sus revoluciones. Después de que el controlador hace unas verificaciones, como es el tiempo de venteo que aparece en la pantalla, se puede apagar el controlador mediante el interruptor trasero. Con lo anterior que se explica en este paso, se tendría apagado el sistema de vacío.

Un detalle que se encontró durante el proceso, es que algunas veces las piezas se oxidaban con bastante facilidad debido a la entrada de aire a la cámara así como a la temperatura que se tiene durante el proceso. Para evitar un poco esto, es que se puede dejar "inundada" la cámara con argón pero que se mantenga aun una presión de vacío menor a 10 Pa (0,1 mbar) de preferencia. Para realizar esto lo que se hace es encender nuevamente el controlador de suministro de gases e introducir argón hasta que la presión en el interior de la cámara se incremente al orden de un par de unidades de pascales. Después hay que apagar el canal del suministro de argón como el gobernador de los controladores de flujo másico de los gases.

CUARTO PASO: Apagado del monitoreo de la presión, temperatura y enfriamiento de los magnetrones. Una vez que ya se haya apagado y protegido los principales equipos como son la fuente de energía, los magnetrones y la bomba turbomolecular se hace el apagado de los

demás equipos que no necesariamente deberá ser en el orden que se presenta. Para el apagado del enfriamiento de los magnetrones lo único que se hace es desconectar físicamente el enchufe de la bomba de agua que está conectado al multicontactos y posteriormente apagar el interruptor de los multicontactos. Se observará que el semáforo también se apagará. Para el apagado del monitoreo de la presión se deberá de apagar el interruptor del medidor de la presión del cátodo frío (ver figura A.13) así como el interruptor del monitoreo de la presión del Baratrón (ver figura A.7). Recordar que el medidor de la presión por el cátodo frío debió de haberse apagado antes de realizar el “Stand By” de la bomba turbomolecular ya que solamente se enciende para poner la referencia del medidor de Baratrón. El apagado del monitoreo de la temperatura se hace poniendo en “off” el interruptor principal del controlador de la temperatura (ver figura A.12).

QUINTO PASO: Colocación de presión atmosférica para la bomba mecánica. Debido a que la bomba mecánica no se debe de dejar a presión de vacío, es que es necesario hacer el siguiente procedimiento para que la presión en la bomba mecánica sea la misma que la de la presión atmosférica, esto debido a que si se deja a presión de vacío, el aceite de la bomba mecánica podría “subir” literalmente por el conducto que lleva a la bomba turbomolecular o a la cámara del reactor, dañando la primera y teniendo que hacer una limpieza mucho más profunda de los componentes que contengan aceite. Para esto hay que colocar la palanca de la válvula de dos vías tres posiciones apuntando hacia donde se encuentra la válvula de alivio que también conecta a la bomba mecánica, ver figura A.19. Ya en esta posición “central” se abrirá ligeramente la válvula de alivio al girarla en contra de manecillas. Se escuchará que “entrará” aire a los ductos lo cual es lo deseado para que esa parte se vaya a presión atmosférica.

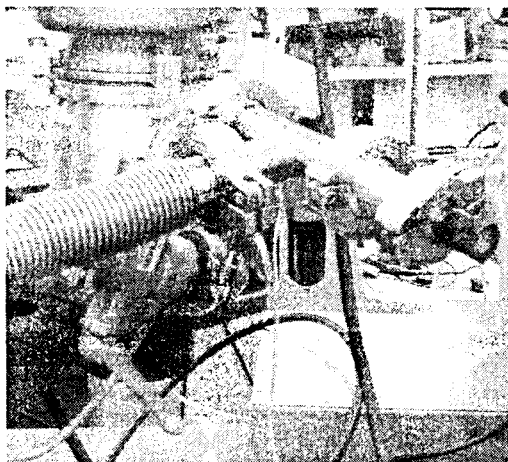


Figura A.19. Palanca de la válvula de dos vías tres posiciones dirigida hacia la bomba mecánica.

SEXTO PASO: Colocación de presión atmosférica a la cámara del reactor. La recomendación para realizar este paso es después de haber pasado un rato (puede ser desde unos minutos hasta unas cuantas horas) para garantizar que la temperatura en el interior de la cámara así como del blanco y la muestra disminuya y de esta manera prevenir envenenamiento del blanco como el que se cause desprendimiento del recubrimiento elaborado. Para llevar a presión atmosférica la sección de la cámara se deberá mover la palanca de la válvula de dos vías tres posiciones apuntando hacia la cámara, tal y como se muestra en la figura A.4 y después abrir la válvula de alivio (figura A.19) paulatinamente para introducir aire al interior. Notar que el procedimiento de llevar a presión atmosférica la cámara no debe ser muy rápido ya que puede dañarse el sensor pirani si es que está conectado o se puede desprender el recubrimiento generado debido a un enfriamiento brusco. Una vez que se tenga presión atmosférica en la cámara es posible abrir la compuerta superior de la cámara del reactor para sacar la muestra así como para comenzar con la limpieza del equipo para tenerla lista para el siguiente experimento.

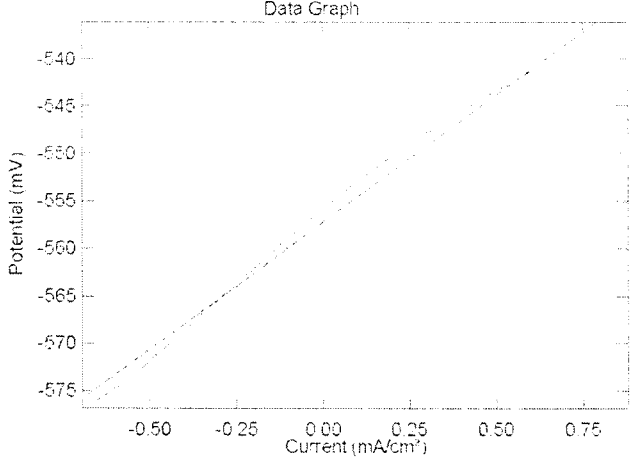
ANEXO B. ANÁLISIS DE CORROSIÓN

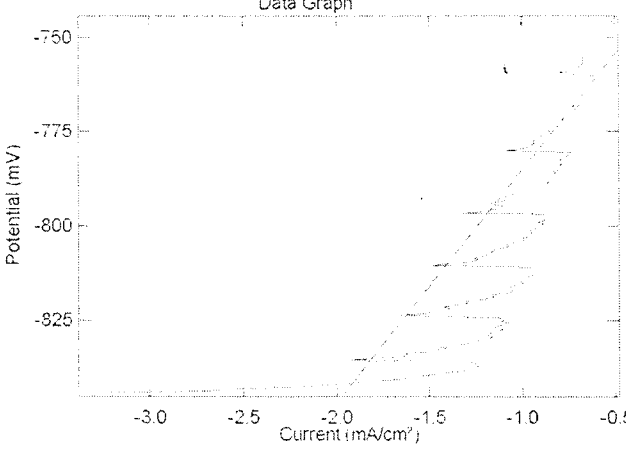
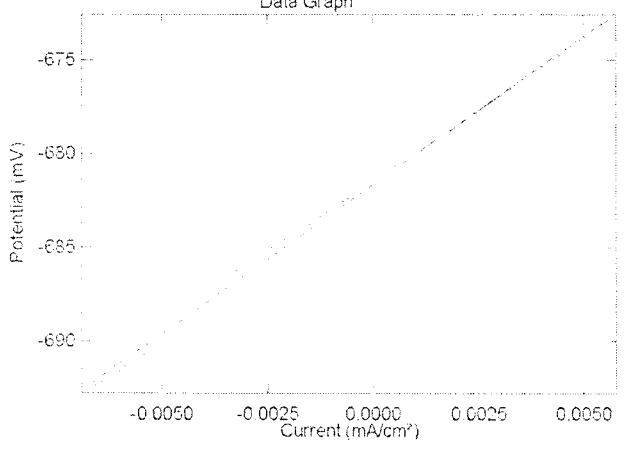
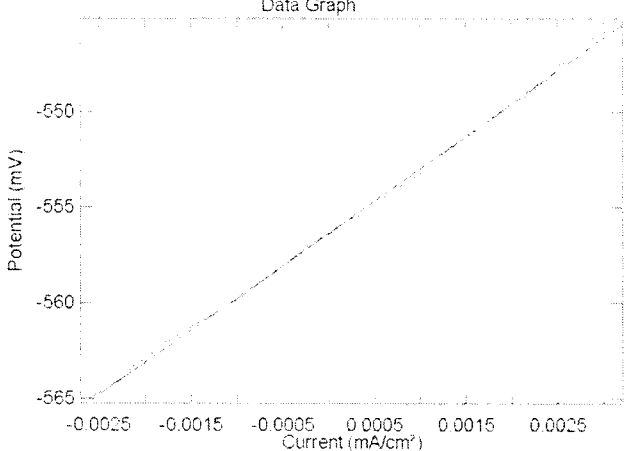
Como parte del desarrollo del proyecto de la tesis se realizó un análisis de resistencia a la polarización de los siguientes cuatro experimentos:

- Acero H13
- Acero H13 nitrurado
- Acero H13 nitrurado y recubierto con CrN/AlN
- Acero H13 nitrurado y recubierto con CrN/AlN con suministro extra de N_2 cerca del blanco de Cr

Cuyos resultados de la resistencia y de la corriente que presenta cada uno de ellos se observa en la tabla B.1 siguiente. En esta tabla se observa cómo la resistencia aumenta sustancialmente con respecto al H13, al igual que la corriente disminuye también dramáticamente en comparación a tener el H13. Este análisis nos indica que el poner el tratamiento de nitrurado mejora las propiedades del H13 y si se le pone los recubrimientos de CrN/AlN sus propiedades ante la corrosión son mejores y si además se le suministra nitrógeno extra cerca del blanco de Cr, entonces se logra sus mejores propiedades ante la corrosión para el caso del H13.

Tabla B.1 Prueba de corrosión: análisis de resistencia a la polarización

<p>H13</p>	 <p>The graph is a linear plot titled 'Data Graph'. The y-axis is labeled 'Potential (mV)' and ranges from -575 to -540 in increments of 5. The x-axis is labeled 'Current (mA/cm²)' and ranges from -0.50 to 0.75 in increments of 0.25. The data points form a straight line with a positive slope, starting at approximately (-0.50, -575) and ending at (0.75, -540).</p>	<p>LPR = 26.611 Ohm.cm² I_{corr} = 0.9803 mA/cm²</p>
-------------------	---	--

H13 Nitrurado		<p>LPR = 61.335 Ohm.cm² I_{corr} = 0.4253 mA/cm²</p>
H13 Nitrurado con recubrimientos de CrN/AlN		<p>LPR = 1586 Ohm.cm² I_{corr} = 0.0387 mA/cm²</p>
H13 Nitrurado con recubrimientos de CrN/AlN con extra N₂ para el CrN		<p>LPR = 3383.6 Ohm.cm² I_{corr} = 0.0181 mA/cm²</p>

En la figura B.1 se muestra el acetato utilizado en la presentación realizada en el ICMCT'06, en donde se observa el comparativo de la tabla anterior en una sola hoja

Results: Corrosion Test. Polarization resistance analysis

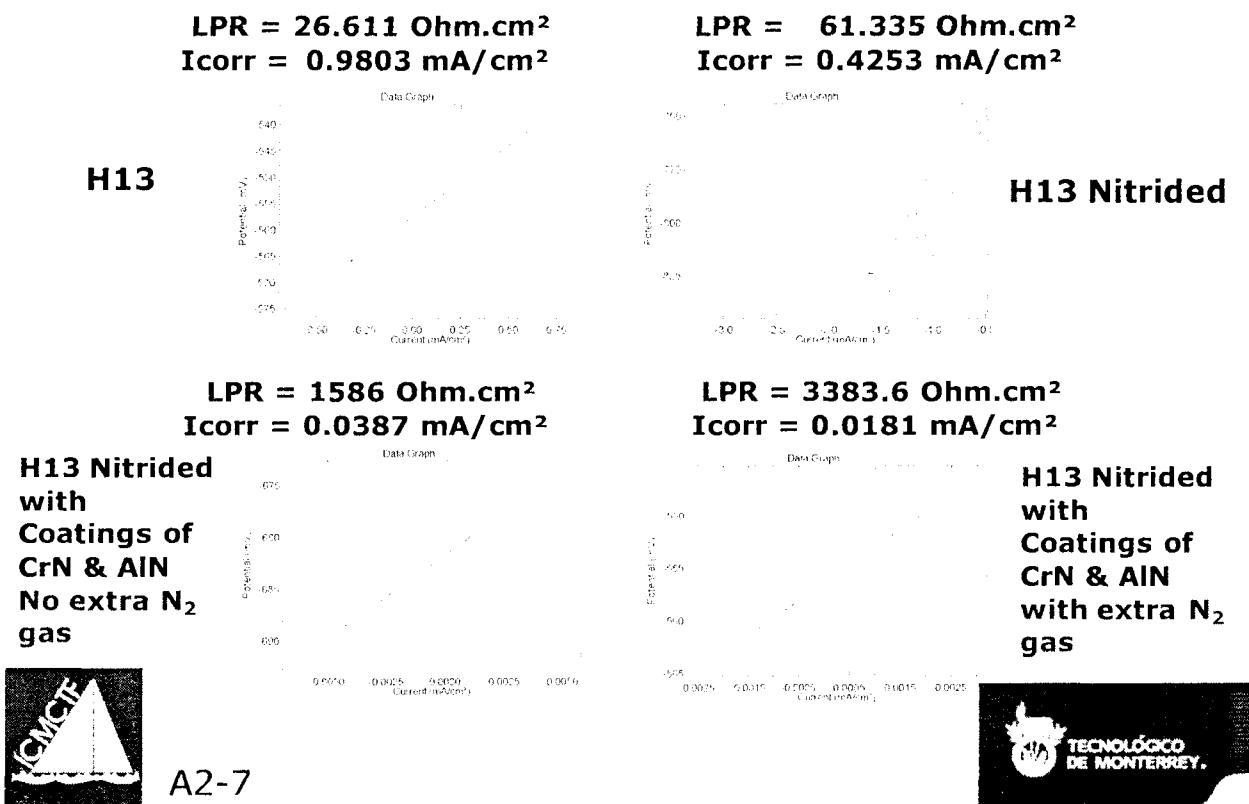


Figura B.1 Acetato presentado en el ICMCTF'06 del comparativo de la mejora de las propiedades ante la corrosión del H13 al tratarlo por nitruración y después realizar un recubrimiento multicapa de CrN/AlN sobre el H13 nitrurado.

ANEXO C. RELACIÓN DE EXPERIMENTOS

Debido a que se hizo un ajuste a la nomenclatura de los experimentos llevados a cabo durante el desarrollo del proyecto de la tesis para de esta forma ser presentados de una manera ordenada en el presente escrito de la tesis, es que en la tabla siguiente se muestra la correlación entre los experimentos secuenciales realizados durante el proceso del proyecto de tesis y su correspondiente nomenclatura que se usó para el escrito de la tesis. Por ejemplo, se tiene que el experimento secuencial de la bitácora ARV17 corresponde al experimento I del escrito de la tesis. Esta tabla se presenta para fines de referencia, ya que las muestras, análisis y bitácoras de los experimentos que se llevaron a cabo y que no se presentan en el escrito, están referidos a esta nomenclatura secuencial y por ello se desea dejar este antecedente en caso de requerirse en el futuro.

Tabla C.1 Correlación de experimentos secuenciales con respecto a los presentados en el escrito de la tesis.

Experimento secuencial durante el desarrollo del proyecto:	Experimento equivalente para el escrito de la tesis:
ARV15	II
ARV17	I
ARV18	III
ARV19	C
ARV20	A
ARV21	B2
ARV22	B
ARV23	B3

BIBLIOTECA



cem 296635

