

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada



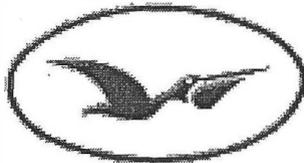
ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE PELICULAS DELGADAS
DE NITRURO DE TUNGSTENO DEPOSITADAS SOBRE ACERO 304
POR EROSION IONICA DC

TESIS
MAESTRIA EN CIENCIAS

ANABEL CLEMENTE HERNANDEZ

ENSENADA BAJA CFA, MEXICO JULIO DE 2005

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



CICESE

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN FÍSICA DE MATERIALES**

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DELGADAS
DE NITRURO DE TUNGSTENO DEPOSITADAS SOBRE ACERO 304
POR EROSIÓN IÓNICA DC**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

ANABEL CLEMENTE HERNÁNDEZ

Ensenada, Baja California, México, Julio del 2005.

RESUMEN de la tesis de **Anabel Clemente Hernández**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **MAESTRO EN CIENCIAS** en **FÍSICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California. Julio del 2005.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE TUNGSTENO DEPOSITADAS SOBRE ACERO 304 MEDIANTE LA TÉCNICA DE EROSIÓN IÓNICA DC.

Resumen aprobado por:

La nitruración de metales es una técnica valiosa para la obtención de materiales con propiedades mejoradas y que tienen potenciales aplicaciones tecnológicas. La presente investigación se ha enfocado sobre el nitruro de tungsteno. Este nitruro es un buen conductor a bajas concentraciones de nitrógeno, presenta una transición metal-semiconductor a medianas concentraciones y tienen características dieléctricas a altas concentraciones. Sus propiedades hacen que sea un material útil como barrera de difusión en la microelectrónica, electrodo en mecanismos semiconductores, y según los datos aportados en la presente investigación, como recubrimiento duro apto para evitar el desgaste en componentes mecánicos. En este trabajo se resaltan las mediciones de las propiedades mecánicas de películas delgadas de nitruro de tungsteno depositadas por erosión iónica sobre acero inoxidable AISI 304, al cual le mejora notablemente su dureza superficial. Para lo anterior se depositó una serie de películas delgadas a temperatura constante de 400°C, en una atmósfera de argón -presión constante de 4 mTorr- y a distintas presiones de nitrógeno entre 0 y 12 mTorr. La composición elemental de las muestras fue estudiada por espectroscopía de electrones Auger (AES); la estructura por difracción de rayos X (XRD); los espesores de las películas se midieron por perfilometría; la morfología se estudio por las microscopías electrónica de barrido (SEM), y de fuerza atómica (AFM); se empleo la técnica de nanoindentación para obtener la dureza y el modulo de Young. Los resultados de AES muestran que las películas depositadas entre 0 y 4 mTorr de nitrógeno son básicamente W (no hay incorporación de nitrógeno). Para el intervalo entre 5 a 12 mTorr es $W_{4+x}N$, donde x varia entre 0.3 y 0.7. Los resultados de XRD muestran que las películas depositadas a 0 y 2 mTorr tienen estructura cúbica correspondientes a la fase β -W y las películas de 5 a 12 mTorr tienen estructura romboedral WN_2 . Los espesores obtenidos están entre $1\mu m$ y $2\mu m$ para 10 min de depósito. Los resultados de AFM y SEM muestran que la superficie se vuelve más rugosa conforme aumenta la presión de nitrógeno. La dureza máxima obtenida fue de 37 GPa, correspondiendo al depósito realizado a 10 mTorr de nitrógeno. Los módulos de Young de las películas variaron entre 356 GPa a 518 GPa.

Palabras clave: Nitruro de tungsteno, Erosión iónica, Películas Delgadas, Dureza.

ABSTRACT of the thesis presented by **Anabel Clemente Hernández** as a partial requirement to obtain the **MASTER OF SCIENCE** degree in **PHYSICS OF MATERIALS**. Ensenada, Baja California, México. July 2005.

STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF TUNGSTEN NITRIDE THIN FILMS DEPOSITED BY SPUTTERING DC.

Abstract approved by:

Nitriding of transition metals is an important method to obtain high performance materials with enhanced properties for new technological applications. The current research is focused on tungsten nitride. This nitride is a good electrical conductor at low nitrogen concentrations; undergo a metallic-semiconductor transition at moderate nitrogen incorporations and dielectric characteristics at high nitrogen concentrations. At this time the tungsten nitrides are used as diffusion barriers in microelectronics and as electrode in semiconductor appliances. In this work the mechanical measurements of tungsten nitride films deposited on stainless steel, AISI 304, by means of the DC-Sputtering technique are stressed. We conclude that this material is apt to prevent the wear of machinery pieces, as it is supported in the maximum hardness value achieved. For this study a series of tungsten nitride films were deposited at unchanging temperature, 400 °C, 4 mTorr of argon, and nitrogen pressures between 0 -12 mTorr. The elemental composition of deposits was studied by Auger electron spectroscopy (AES); the morphology by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM); the crystalline status by X-ray diffraction (XRD); and the hardness and Young module was established by nanoindentation tests. AES show that the deposits made at 0 and 4 mTorr of nitrogen are basically tungsten films. For the 5-12 mTorr pressure range the films are $W_{4+x}N$, with x varying from 0.3 to 0.7. XRD shows that the films deposited at 0 and 2 mTorr are a cubic structure, like β -W. For nitrogen pressures of 5 to 12 mTorr the films have a rhombohedral WN_2 -type structure. The films thickness is between 1 to 2 μ m for 10 mins of deposition, whilst the roughness of films increases simultaneously with the nitrogen pressure. The highest attained hardness was 37 Gpa and the Young modulus fluctuated between 356- 518 GPa.

Key words: tungsten nitride, sputtering dc, thin films, hardness.

Dedicatoria

A Dios.

A mis padres: Proceso Clemente Cruz y Elsa Hernández Torrez.

A mi querida y gran amiga: Rosario Camacho Tello.

Agradecimientos

A mis queridos padres: Proceso Clemente Cruz y Elsa Hernández Torrez por todo su amor y su apoyo incondicional durante la realización de mis estudios.

A Rosario Camacho Tello por todo su cariño, comprensión y apoyo incondicional durante mi estancia en el CCMC.

Al Dr. Gerardo Soto Herrera, por la dirección y apoyo en ésta tesis.

A los doctores Felipe Francisco Castellón Barraza, Javier Camacho González y Jesús Antonio Díaz Hernández por sus observaciones y sugerencias en la evaluación de este trabajo de tesis.

A la Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón por su gran apoyo y amistad.

Al personal técnico Alex Tizado, Gumersindo Vilchis, Eloisa Aparicio, Margot Sainz, Juan Peralta, Israel Gradilla, Pedro Casillas y Enrique Medina.

Al Dr. Enrique Cuauhtémoc Sámano Tirado por su colaboración en el manejo del AFM.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) y al Centro de Ciencias de la Materia Condensada (CCMC) UNAM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante el período de realización de éste trabajo de investigación.

CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCIÓN.....	1
<i>I.1. Tratamientos de superficie.....</i>	1
<i>I.2. Materiales para recubrimientos duros.....</i>	2
<i>I.3. Concepto de dureza.....</i>	6
<i>I.4 Nanoindentación.....</i>	7
<i>I.5. Objetivos.....</i>	10
I.5.1. Objetivo general.....	10
I.5.2. Objetivos específicos.....	10
<i>I.6. Hipótesis.....</i>	10
II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	11
<i>II.1. Síntesis.....</i>	11
II.1.1. Crecimiento de películas delgadas por erosión iónica.....	13
II.1.2. Método de erosión iónica dc.....	13
II.1.3. Método de erosión iónica con magnetrón.....	14
II.1.4. Erosión iónica reactiva.....	16
II.1.5. Características del equipo de erosión iónica.....	17
<i>II:2. Caracterización.....</i>	18
II.2.1. Espectroscopia de electrones Auger (AES).....	18
II.2.2. Difracción de Rayos X (XRD).....	22
II.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	24
II.2.4. Nanoindentación.....	25
II.2.4.1. Instrumentación.....	25
II.2.4.2. Fundamentos de Nanoindentación.....	28
II.2.4.3. Cálculo de la dureza (H) y el Módulo de Young (E).....	33
II.2.5. Desarrollo Experimental.....	37
II.2.5.1. Perfilometría.....	40
III. RESULTADOS.....	42
<i>III.1. Composición química.....</i>	42
<i>III.2. Difracción de Rayos X (XRD).....</i>	47
<i>III.3. Espesores.....</i>	51
<i>III.4. Morfología.....</i>	53
<i>III.5. Rugosidad.....</i>	55
<i>III.6. Resultados de las mediciones de Nanoindentación.....</i>	58
III.6.1. Curvas de dureza frente a presión de nitrógeno.....	58
III.6.2. Cálculo del Módulo de Young.....	61
III.6.3. Curvas de carga frente a desplazamiento.....	64

CONTENIDO (continuación)

	Página
IV. DISCUSIONES.....	71
<i>IV.1. Composición química.....</i>	<i>71</i>
<i>IV.2. Estructura cristalina.....</i>	<i>73</i>
<i>IV.3. Espesores</i>	<i>74</i>
<i>IV.4. Morfología y rugosidad.....</i>	<i>74</i>
<i>IV.5. Análisis de Nanoindentación.....</i>	<i>75</i>
V. CONCLUSIONES.....	78
VI. LITERATURA CITADA.....	81
APENDICE A. Tarjetas de rayos X utilizadas en este trabajo.....	85



LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Proceso físico de la erosión iónica.....	12
2	Sistema de erosión iónica dc.....	14
3	Imágenes de un cañón de erosión iónica. a) Esquema de las componentes principales que componen un cañón. b) Imagen de un cañón. c) Zona erosionada del blanco.....	16
4	Transición Auger KMN. a) Átomo ionizado en un electrón de la capa K. b) Decaimiento del átomo al estado base cuando un electrón de la capa M ocupa el hueco de la capa K, emitiendo al mismo tiempo un electrón Auger KMN.....	19
5	Esquema de la difracción de rayos X.....	23
6	Transductor con una punta de diamante.....	26
7	Diagrama de bloques de la interfaz del AFM en modo STM con el nanoindentador.....	27
8	Indentador Berkovich. a) un esquema, b) una impresión del indentador y c) una fotografía del indentador.....	28
9	Curvas típicas de deformaciones elásticas-plásticas.....	30
10	Curva característica de nanoindentación.....	31
11	Representación esquemática de la sección transversal de una indentación, en la cual se indican las magnitudes empleadas en el análisis de las propiedades mecánicas del material.....	32
12	Equipo de erosión iónica.....	37
13	Espectro Auger del acero 304 indicando los elementos principales que contiene.....	42
14	Concentración atómica del tungsteno y nitrógeno como función de la presión de nitrógeno determinada por AES	45

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
15	Espectros Auger de los depósitos de las películas delgadas de W_xN_y	46
16	Perfil de profundidad Auger de una película de nitruro de tungsteno depositada a 12 mTorr de N_2 . La variación de la composición es de: a) W, b) N, c) O, d) C y e) Fe.....	47
17	Difractogramas de rayos X correspondientes a las películas depositadas a 0 mTorr y 2 mTorr de nitrógeno.....	49
18	Difractogramas de rayos X correspondientes a las películas depositadas a 5 mTorr, 6 mTorr, 8 mTorr, 10 mTorr y 12 mTorr de nitrógeno.....	50
19a)	Gráficas de los espesores para una película de tungsteno. En una región del escalón.....	52
19b)	Gráficas de los espesores para una película de tungsteno. En otra región del escalón arbitraria.....	52
20a)	Imagen de la superficie de las películas de W_xN_y obtenida por SEM, depositada a una presión de 0 mTorr de nitrógeno.....	54
20b)	Imagen de la superficie de las películas de W_xN_y obtenida por SEM, depositada a una presión de 6 mTorr de nitrógeno.....	54
20c)	Imagen de la superficie de las películas de W_xN_y obtenida por SEM, depositada a una presión de: 12 mTorr de nitrógeno.....	55
21	Rugosidad de las películas en función de la presión de nitrógeno.....	57
22	Gráfica de la dureza para el acero 304 en función de la carga de penetración.....	59
23	Gráfica de la dureza en función de la presión de nitrógeno para las películas de nitruro de tungsteno.....	60

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
24	Gráfica del módulo elástico efectivo como función de la presión de nitrógeno para las películas de W_xN_y	63
25	Gráfica del módulo elástico de Young como función de la presión de nitrógeno para las películas de W_xN_y	64
26	Curvas de carga en función de la profundidad de indentación para cargas de 400 μN , 800 μN y 1200 μN aplicadas sobre Acero 304.....	65
27a)	Curvas de carga-descarga de las películas de W_xN_y a 0 mTorr de nitrógeno. Las cargas fueron de 1500 μN , 2000 μN y 3000 μN	67
27b)	Curvas de carga-descarga de las películas de W_xN_y a 6 mTorr de nitrógeno. Las cargas fueron de 1500 μN , 2000 μN y 3000 μN	67
27c)	Curvas de carga-descarga de las películas de W_xN_y a 12 mTorr de nitrógeno. Las cargas fueron de 1500 μN , 2000 μN y 3000 μN	68
28	Imágenes de la película de tungsteno antes de la indentación en un área de 2 μm y a una carga de 3000 μN	69
28b)	Imágenes de la película de tungsteno después de la indentación, en un área de 2 μm y a una carga de 3000 μN	69
29	Imágenes de la película de nitruro de tungsteno depositada a 5 mTorr de nitrógeno antes de la indentación, en un área de 1.5 μm y a una carga de 3000 μN	70
29b)	Imágenes de la película de nitruro de tungsteno depositada a 5 mTorr de nitrógeno después de la indentación, en un área de 1.5 μm y a una carga de 3000 μN	70

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Condiciones requeridas para la obtención de los espectros Auger	21
II	Parámetros de depósito para la formación de las películas delgadas.....	39
III	Condiciones de depósito para el crecimiento de las películas delgadas.....	40
IV	Concentraciones atómicas de las películas.....	44
V	Espesores de las películas de tungsteno con su correspondiente estequiometría aproximada.....	53
VI	Rugosidades obtenidas con AFM a escalas de barrido de 1 μm y 2 μm	56
VII	Módulo elástico de Young de las películas de nitruro de tungsteno, obtenido a partir de los valores experimentales del módulo elástico efectivo y del cociente de Poisson.....	62

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Tratamientos de superficie

El estudio de tratamiento de superficies ha sido de gran interés en los últimos años, debido a la necesidad de mejorar las propiedades de los materiales tales como resistencia al desgaste, fricción, dureza, resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y recubrimientos protectores de espejos. Esto ha sido de gran innovación en aplicaciones tecnológicas en el área de la ciencia y de la ingeniería, sobre todo en la industria metalúrgica ya que constantemente se requieren del uso de materiales con mejores propiedades mecánicas y tribológicas, como son los nitruros, carburos y carbonitruros de metales de transición.

Para formar un recubrimiento (depósito de una película delgada sobre un sustrato) se requieren de algunos métodos de depósito o técnicas de procesamiento. En general los métodos predominantes son CVD (chemical vapor deposition) y PVD (physical vapor deposition). El primer método consiste en la formación de una película sobre un sustrato a partir de la reacción química de especies (moléculas, átomos, iones, radicales libre, etc.) en fase gaseosa. Dentro de éste método se encuentran las técnicas de deposición química por reacción en fase vapor, técnicas electroquímicas, técnicas de oxidación y técnicas de reacción a partir de soluciones químicas. En el segundo método utilizan procesos físicos para obtener directamente las especies de un material (blanco), evaporarlas y depositarlas sobre un sustrato, para ello se usan bajas temperaturas entre 200 °C y 600 °C y un alto vacío o ultra alto vacío para que el camino libre medio de las especies supere la distancia blanco-sustrato y las dimensiones de la cámara. Entre las técnicas físicas de deposición se

encuentran: la evaporación por calentamiento de un filamento o una banda metálica, la evaporación por bombardeo con un cañón de electrones, evaporación con fuentes de efusión (Knudsen), evaporación por láser pulsado (ablación láser) (Bereznai et al., 2005) y erosión iónica (Shen y Mai, 2000; Shen et al., 2000).

I.2 Materiales para recubrimientos duros

Los recubrimientos duros de un material son una de las características más importantes para que tenga un mejor funcionamiento, adaptando de la mejor manera posible sus propiedades superficiales conforme a sus requerimientos de comportamiento funcional, como por ejemplo: mejorar la resistencia al desgaste, a la fatiga y también a la corrosión, mejorar barreras de difusión, así como para aumentar su ciclo de vida. En la industria esto juega un papel económico muy importante a nivel mundial.

Las principales propiedades requeridas de estos recubrimientos son: Buena adherencia al sustrato, una alta dureza, un óptimo espesor del recubrimiento y que sean químicamente inertes, así como tener una microestructura cristalina y una morfología suave. Los nitruros y carburos de metales de transición, son materiales que poseen las características mencionadas, contienen excelentes propiedades tribológicas y son los materiales más efectivos para el recubrimientos de superficies, por ejemplo, recubrimientos de acero para herramientas de corte (Veprek, 1999). Algunos de los recubrimientos ultraduros más frecuentemente utilizados en herramientas de corte son: carburo de titanio (TiC), nitruro de titanio (TiN) y carbonitruro de titanio (TiCN) (Fang et al., 2004), (Ti, Al)N (Holleck, 1986), nitruro de cromo (CrN), carburo de cromo (Cr_3C_2), carburo de tungsteno (WC y W_2C) (Hurtado et al., 2004) y el óxido de aluminio (Al_2O_3). Los

materiales TiC, TiN y TiCN han tenido gran aplicación tecnológica en la industria aeronáutica y de semiconductores debido a su gran dureza, por tener buena resistencia a la corrosión, gran conductividad eléctrica y térmica. El TiCN, es usado como recubrimiento para aumentar la resistencia al maquinado exhibiendo una baja fricción. El CrN y el (Ti, Al)N tienen una buena resistencia a la oxidación y al desgaste. El Al_2O_3 es muy usado como barrera de difusión y es resistente al desgaste y a la corrosión. El Cr_3C_2 se caracteriza por tener gran dureza y ser resistente a los ataques químicos. El WN, W_2N , y WN_2 , tienen gran aplicación en la microelectrónica como capas pasivadoras, electrodos y barreras de difusión, en óptica se usan como películas antireflectoras, espejos de rayos X y en recubrimientos protectores de espejos (Migita et al., 2001; Shen, 2000; Hones et al., 2003).

Los nitruros en particular, son materiales que contienen fuertes cantidades de nitrógeno. El nitrógeno es un no-metal y al combinarse con un metal forma un compuesto binario que tiene una relación estequiométrica general dada por M_xN_y , donde y representa la concentración de nitrógeno en el material obtenido. El nitrógeno forma enlaces iónicos y covalentes, estos enlaces se caracterizan por tener una corta distancia interatómica y enlaces fuertes. Entonces cuando los no metales se alean con los metales les proporcionan características iónicas y covalentes, dando como resultado la formación de materiales con gran dureza, como son las cerámicas. La nitruración iónica es comúnmente usada para la obtención de mejores propiedades de los materiales. En este método, los átomos de nitrógeno ocupan sitios intersticiales en la red metálica proveyendo enlaces fuertes M-N, por lo que el Módulo de Young y la dureza de un material dependen de la composición obtenida (Oyama y Kiefler, 1992).

Una de las propiedades importantes de este tipo de aleaciones M_xN_y , y que ha sido de gran interés en los últimos años es la dureza. La dureza de un material se define como la resistencia de un material a la deformación bajo presión isostática (Veprek, 1999). Se ha realizado gran trabajo en tratar de sintetizar nuevos materiales con una dureza comparable o incluso superior a la del diamante, debido a su potencial aplicación tecnológica. El diamante es el material más duro que se conoce (10 Mohs), posee un alto límite de elasticidad, gran resistencia a esfuerzos cortantes, tiene excelentes propiedades tribológicas, presenta una alta resistencia al ataque químico, es ópticamente transparente y térmicamente estable hasta 1300 °C en ambiente de gases inertes. Debido a estas propiedades es ideal para ser utilizado en gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, pero es un material muy escaso y debido a que su uso no es muy recomendable a temperaturas altas, se requiere de la creación de nuevos materiales superduros con propiedades comparables o superiores a las del diamante. En el intento se han sintetizado una gran variedad de materiales que poseen una gran dureza (Soto, 1999) como por ejemplo el TiC, TiCN, c-BN, Cr_3Cr_2 , etc.

Dentro del grupo de metales de transición, se encuentra el tungsteno. Se le considera un metal duro y refractario así como los nitruros y los carburos de tungsteno que en general tienen una amplia gama de aplicaciones potenciales; en la microelectrónica, ingeniería e industria óptica (Shen et al., 2000). Se les considera buenos conductores de electricidad para bajas concentraciones de nitrógeno, una transición metal-semiconductor para medianas concentraciones y tienen características dieléctricas para muy altas concentraciones. Se han sintetizado películas delgadas de nitruro de tungsteno empleando

técnicas muy diversas, siendo las más empleadas: evaporación por láser pulsado, la erosión iónica dc y la erosión iónica reactiva. Se han realizado estudios de la reacción entre el nitrógeno y el tungsteno por ablación láser, encontrándose que esta reacción es muy efectiva debido a que al incorporarse el nitrógeno en la matriz de tungsteno se presentan cambios en los estados químicos, mejorando las propiedades de las películas y obteniéndose películas de buena calidad, muy densas y con baja resistividad. Por ejemplo, para películas de tungsteno a una presión de nitrógeno $P_N = 0$ mtorr la resistividad es de $135 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-1}$ y en $P_N = 12.5$ mTorr es de $42 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-1}$, aunque para presiones mayores a 12.5 mTorr la resistividad aumenta como una función de la presión de N_2 (Soto, 2003). Mediante el uso de la técnica de erosión iónica, se han sintetizado películas con durezas hasta de 24 GPa para el nitruro de tungsteno (W_2N_{1+x}) (Vieira y Ramos, 1999). Otro resultado de la medición de dureza por nanoindentación del nitruro de tungsteno con estequiometría $\text{WN}_{0.7}$ fue de 30 GPa (Hones et al., 2000). Se han realizado estudios de nitruro de molibdeno (MoN), nitruro de cromo (CrN) y nitruro de tungsteno (WN) por erosión iónica reactiva. La dureza de estos materiales fueron medidas por la técnica de nanoindentación encontrándose una dureza aproximada de 35 GPa para el WN y de 28 GPa para el MoN y de 26 GPa para el CrN (Hones et al., 2003). Recientemente se encontró que la dureza de W_2N , es de 36 GPa y de 26 GPa para el nitruro de molibdeno (Mo_2N), determinándose que la dureza esta influenciada por el alto nivel de nitrificación y por la microestructura de las películas (Bereznai et al., 2005). Estas propiedades hacen que los nitruros de metales de transición, en particular el tungsteno, tengan aplicaciones tecnológicas potenciales y ahí nuestro interés en estudiar sus propiedades mecánicas.

I.3 Concepto de dureza

La dureza de un material no es una propiedad intrínseca. Esta es una medida de la reacción de un material a un tipo de fuerza que le ha sido impuesta, depende de la técnica que se emplee para medirla y de la naturaleza del propio sistema de medida. En general, la dureza se puede definir como la resistencia de un material a ser deformado plásticamente.

Desde hace muchos años se han empleado diversas técnicas para determinar esta propiedad de los materiales, algunas de ellas son las siguientes:

- Prueba de rayado: la dureza de un material se determina por su capacidad para rayar o ser rayado por otros materiales. Un material duro es el que raya sin ser rayado. Es la base de la escala Mohs de dureza que atribuye valores de dureza comprendidos entre el 1 y el 10.
- Prueba de abrasión: La muestra se presiona con un disco rotatorio. El ritmo de pérdida de material en el proceso es una medida de dureza.
- Prueba de erosión: Es una variación del anterior en el que se disparan granos abrasivos contra el material a medir. La pérdida de masa en determinado tiempo es una medida de la dureza del material.
- Prueba de rebote: la altura a la que rebota una pelota lanzada contra el material a medir se toma como una referencia de su dureza.
- Prueba de Nanoindentación: Este es el método de dureza más ampliamente utilizado. Consiste en la aplicación de una fuerza a un indentador que se encuentra en contacto con la superficie de un sólido. La dureza viene determinada por lo tanto, por el cociente entre la fuerza aplicada al indentador y el área resultante de la huella realizada en el material. Existen varios de tipos de prueba para indentación en función de la geometría del

indentador utilizado, como pueden ser: Meyer, Brinell y Rockwell, que emplean un indentador esférico, el Vickers que emplea un indentador piramidal de base cuadrada y el Berkovich que emplea un indentador piramidal de base triangular.

Los métodos para la medida de dureza nos muestran que ésta carece de una definición precisa y de dimensiones establecidas y reconocibles. Algunos métodos de medida determinan la dureza en unidades de presión, otros en unidades de tiempo y, en algunos casos, la dureza se considera como una magnitud adimensional. La comparación de la dureza obtenida por diferentes técnicas es complicada incluso en el caso de emplear métodos muy similares, como pueden ser las medidas realizadas con indentadores de distinta geometría (Cáceres, 2002).

I.4 Nanoindentación

Esta técnica se empleó en este trabajo de tesis para la medición de la dureza y el módulo de elasticidad para las películas de W_xN_y . Se le considera un excelente método para la medición de propiedades mecánicas en pequeñas regiones de las películas delgadas (Richter et al., 2000).

Los primeros estudios de indentaciones en materiales comenzaron en los años 60 al medir las propiedades mecánicas de los metales haciendo indentaciones en ellos. Los primeros indentadores empleados para hacer estas mediciones eran tipo Vickers, cuya punta tiene forma piramidal con cuatro caras iguales y formando entre ellas ángulos de 136° , obteniéndose medidas en el intervalo de la microindentación. Posteriormente, en los años 80, se desarrolló un sistema capaz de determinar las propiedades mecánicas de los

materiales a escala atómica; la nanoindentación, gracias al desarrollo de los microscopios de efecto túnel.

Para realizar estas mediciones se requiere del uso de un indentador con las características físicas siguientes: módulo de elasticidad alto, alta dureza, sin deformación plástica, poca fricción y una buena geometría. Esas cualidades las tiene el diamante, por lo que se hizo uso de este material como punta indentador (Cáceres, 2002).

Un dispositivo de indentación que se emplea comúnmente es una punta de diamante tipo Berkovich que tiene forma de pirámide triangular, tiene una geometría bien definida debido a que los tres planos que la conforman confluyen en un punto, esto hace que sea muy sencillo penetrar los depósitos que se vayan a analizar.

Algunas técnicas de indentación para medir dureza en función de la carga aplicada se dividen en: macroindentación ($F > 10 \text{ N}$), microindentación ($10 \text{ N} > F > 10 \text{ mN}$) y la técnica de nanoindentación ($F < 10 \text{ mN}$). Estos estudios han permitido la caracterización de pequeños volúmenes de materiales con gran aplicación tecnológica, como en semiconductores, laminas delgadas y en recubrimientos protectores como se mencionó en un principio. Las técnicas tradicionales de medida de propiedades mecánicas, como la prueba de tensión-deformación, son destructivas. Como en la técnica de nanoindentación se permite la realización de indentaciones con unas profundidades de penetración del orden de nanómetros, esta técnica es de gran interés para la determinación de las propiedades mecánicas de recubrimientos superficiales en materiales con espesores del orden de micras, debido a que las profundidades de indentación son menores a 100 nm, con cargas aplicadas menores a 1 mN y debido a que se pueden hacer mediciones sobre áreas del orden de μm^2 ,

se le considera una técnica no destructiva (Colton, 2004). Esto nos ha permitido el estudio de las propiedades mecánicas de nitruro de tungsteno W_xN_y , como se verá en el próximo capítulo.

La tesis se divide, en cinco capítulos. El primer capítulo corresponde a la presente introducción. El segundo está dedicado a la descripción de las distintas técnicas experimentales que se han empleado para el desarrollo de la tesis, haciendo hincapié en la técnica de nanoindentación. El tercer capítulo a los resultados experimentales, en el cuarto capítulo a las discusiones y finalmente en el quinto capítulo se presenta las conclusiones más relevantes del trabajo.

I.5 Objetivos

I.5.1 Objetivo general

Aplicar recubrimientos de películas delgadas de nitruro de tungsteno (W_xN_y) sobre acero 304, para mejorar sus propiedades mecánicas.

I.5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar películas delgadas de W_xN_y mediante la técnica de erosión iónica DC.
- Estudiar su composición química mediante la espectroscopía AES.
- Analizar la estructura cristalina de las películas obtenidas por XRD.
- Estudiar su morfología por SEM.
- Estudiar su dureza por Nanoindentación

I.6 Hipótesis

“Nuestra hipótesis es que las propiedades mecánicas, específicamente la dureza del acero 304, puede mejorarse por la aplicación de recubrimientos de nitruro de tungsteno”.

II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Se darán a conocer las técnicas empleadas en la síntesis y caracterización de las películas de nitruro de tungsteno, empleadas en el transcurso de esta investigación.

II.1 Síntesis

Actualmente, uno de los métodos más empleados para el depósito de películas delgadas es la técnica de erosión iónica. Su uso se extiende ampliamente a la industria; en semiconductores, en medios de grabación, en la industria automotriz, así como en la fabricación de sensores o sistemas ópticos.

El método de erosión iónica se lleva a cabo cuando iones energéticos (usualmente iones de argón) de la descarga de un plasma, bombardean la superficie de un sólido (un blanco, que es el cátodo), como se puede observar en la figura 1. Los átomos del blanco son arrancados y depositados sobre un sustrato (que es el ánodo) formando un recubrimiento en forma de película delgada. El proceso físico es sencillo y el método es muy versátil, no se necesitan de altas temperaturas, los tiempos de depósito son pequeños y es muy controlable (Wasa y Hayakawa, 1992).

La erosión iónica es causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material. El número de átomos por ión incidente es el rendimiento de la erosión ("sputter yield") siendo una medida importante en la eficiencia del proceso. Algunos de los factores que influyen en éste parámetro son; la energía de iones incidentes, las masas de los iones y de los átomos del blanco y la energía de enlace del sólido.

Los átomos erosionados a la fase gaseosa no se encuentran en su estado de equilibrio termodinámico, por lo que vuelven a condensarse a su estado sólido al chocar con la superficie del sustrato formándose así una película delgada.

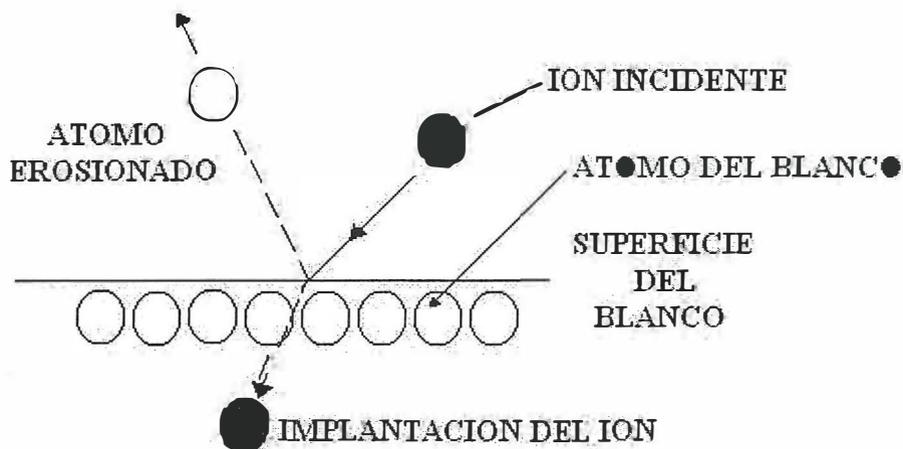


Figura 1.- Proceso físico de la erosión iónica.

Existen varios sistemas de erosión iónica, el modelo básico es el de erosión iónica a corriente directa (dc), en este sistema se utilizan blancos metálicos. Si se sustituye por un blanco aislante la descarga del plasma no se llevaría a cabo porque se acumularía sobre la superficie del blanco una carga de iones positivos, entonces para que se lleve a cabo la descarga del plasma se emplea un sistema de erosión iónica a radiofrecuencia (rf). Este sistema de erosión-rf es muy utilizado para el depósito de películas delgadas dieléctricas. Para mejorar el depósito a bajas presiones se emplea un sistema de erosión iónica con

magnetron. Las técnicas de erosión iónica dc y erosión iónica con magnetron se usaron en este trabajo y se analizarán con más detalle en las siguientes secciones.

II.1.1 Crecimiento de películas delgadas por erosión iónica

Las películas delgadas de nitruro de tungsteno fueron depositadas mediante la técnica de erosión iónica. Para ello se utilizó un equipo de erosión iónica optimizado para el desarrollo de este trabajo y el cual fue diseñado y construido en el centro de ciencias de la materia condensada (CCMC – UNAM).

II.1.2 Método de erosión iónica dc

El método de erosión iónica dc se basa en el bombardeo iónico de un blanco de material a depositar y está compuesto por un par de electrodos coplanares. Uno de los electrodos es el cátodo (blanco) y el otro es el ánodo (sustrato). Dentro de la cámara de crecimiento se le introduce el gas de argón y se aplican aproximadamente hasta 2 KeV de voltaje dc entre los electrodos iniciando la descarga del plasma. Los iones procedentes de este plasma son acelerados por el campo aplicado hacia el cátodo y lo bombardean con la energía suficiente para arrancar los átomos del blanco que, posteriormente, se depositan en el sustrato en forma de una película delgada (Wasa y Hayakawa, 1992). En la figura 2 se puede observar las componentes principales con que consta un sistema de erosión iónica utilizando corriente directa.

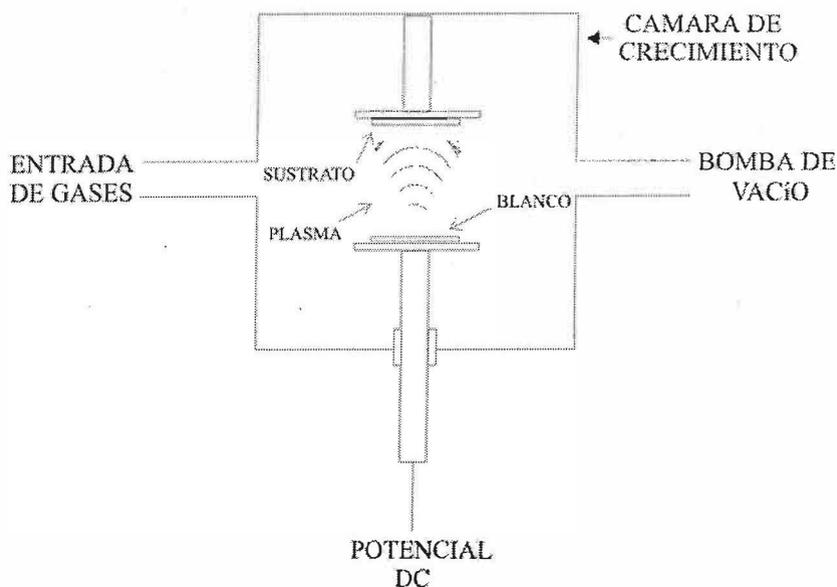


Figura 2.- Sistema de erosión iónica dc.

II.1.3 Método de erosión iónica con magnetrón

Los primeros estudios en los que se aplicó un campo magnético en los procesos de erosión fueron realizados por Penning en 1935 (Penning, 1935). La idea se volvió a retomar en 1967, cuando Hayakawa y Wasa patentaron el primer magnetrón planar (Wasa y Hayakawa, 1967). Actualmente el uso de magnetrones es muy usado para aumentar la efectividad del proceso de erosión y conseguir reducir la presión necesaria para mantener el plasma. En este sistema se superpone un campo magnético transversal a la dirección del campo eléctrico generado en la superficie de la placa y también se superpone a la descarga de manera que los electrones secundarios se vean afectados por la fuerza de Lorentz resultante. El resultado es que estos electrones son atrapados en órbitas helicoidales lo que

aumenta el camino recorrido y por lo tanto, la posibilidad de chocar con los átomos y ionizarlos. Este efecto es el que permite disminuir la presión necesaria para mantener un plasma estable. Esta disminución de presión permite el crecimiento de láminas en un ambiente limpio de impurezas. El magnetrón permite mantener los electrones confinados en una zona próxima al cátodo, lo que aumenta la efectividad de la erosión, puesto que se ionizan principalmente los átomos próximos al blanco. La principal desventaja de este sistema es que el área del blanco en la que ocurre la erosión se reduce en un 25 ó 30 % del total del blanco, que es la zona donde se produce la interacción de los campos eléctricos y magnéticos con el blanco. El resultado es un bajo aprovechamiento del material del blanco (Cáceres, 2002). La figura 3 nos muestra las partes principales que conforman un cañón de erosión con un imán.

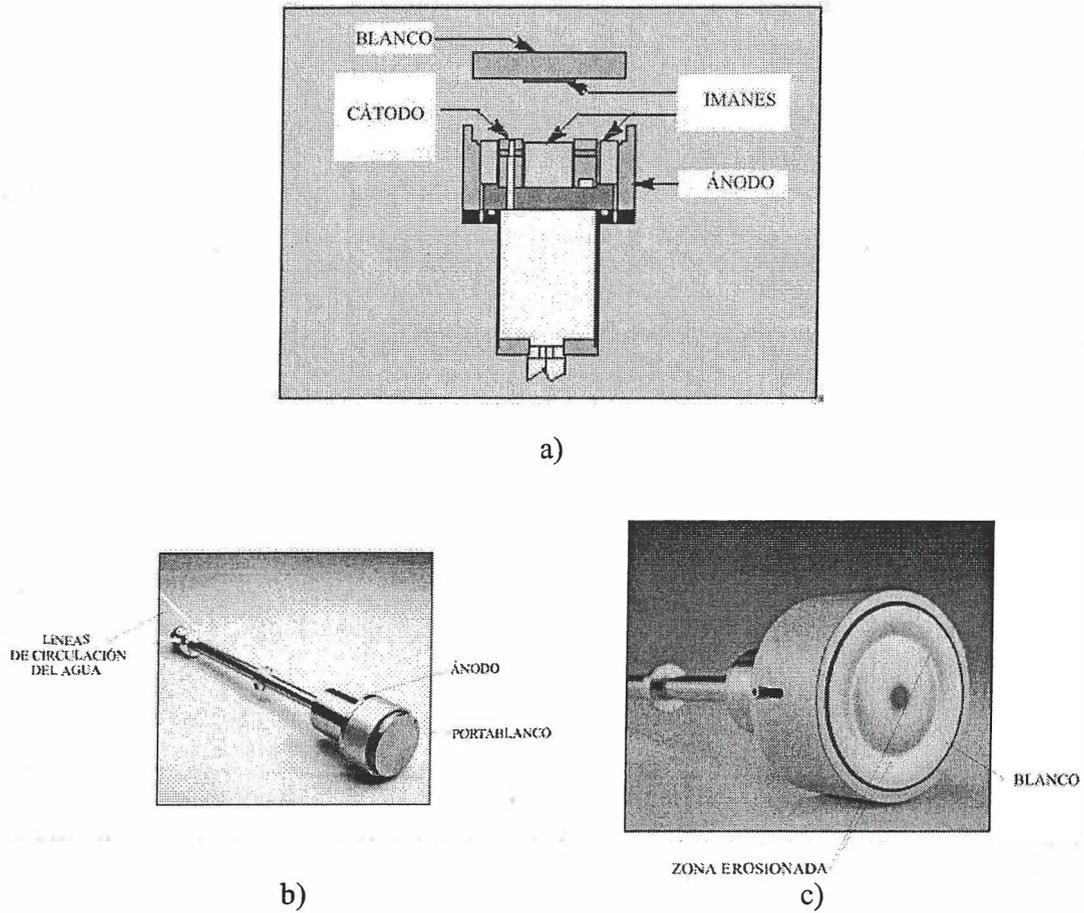


Figura 3.- Imágenes de un cañón de erosión iónica. a) Esquema de las componentes principales que componen un cañón. b) Imagen de un cañón. c) Zona erosionada del blanco.

II.1.4 Erosión iónica reactiva.

En el método de erosión iónica reactiva, se introduce en la cámara un gas para que reaccionen con los átomos depositados en el sustrato y obtener de esta manera un compuesto, como por ejemplo, nitruros y carburos. Para que estos compuestos puedan

formarse, el flujo del gas reactivo debe ajustarse de forma tal que la relación entre los átomos del blanco y los átomos de gas que llegan al sustrato sea estequiométrica.

Hay dos puntos de beneficio importantes en el control de la presión parcial de un gas reactivo. El primero es que es posible depositar compuestos tales como el TiN en la misma razón de depósito para el metal puro y segundo, el control de la presión parcial provee un control preciso de la composición del material, por lo tanto, es posible producir el mismo material en cada depósito (Sproul, 1998).

En nuestro sistema de crecimiento, partimos de un blanco de tungsteno e introducimos en la cámara argón y nitrógeno; el primero desprende átomos del blanco y el segundo reacciona con el tungsteno para formar W_xN_y .

II.1.5 Características del equipo de erosión iónica.

Una parte importante en la realización de esta tesis de maestría consistió en el uso de un equipo de erosión iónica diseñado y construido en el centro de ciencias de la materia condensada (CCMC-UNAM).

El equipo esta compuesto de una cámara de acero inoxidable, un cañón de erosión iónica, tuberías de acero inoxidable por las que fluyen los gases y unos flujómetros para regular la entrada de los gases que están conectados a una computadora donde se controla los flujos de los gases. Cuenta también con un medidor de presión Pirani que mide de 0.1 mTorr a 100 mTorr. El bombeo de la cámara se realiza con una bomba turbomolecular la cual se encuentra en operación constante al momento de hacer los depósitos. En la parte superior, dentro de la cámara, se colocan los sustratos sobre un calefactor, esto con el propósito de poder controlar la temperatura del sustrato durante el crecimiento.

El cañón de erosión iónica cuenta con sistema de enfriamiento para mantener la temperatura del blanco estable. A la vez el cañón se conecta a una fuente de poder dc con la que se realiza la descarga.

II.2 Caracterización

II.2.1 Espectroscopia de electrones Auger (AES)

La espectroscopia de electrones Auger (AES, por sus siglas en inglés), es una de las técnicas más importantes para el análisis de superficies, proporciona información cuantitativa sobre los elementos presentes en las primeras capas de la superficie de un sólido (excepto el hidrógeno y el helio), determinando su composición química así como los perfiles de concentración de un elemento químico en particular.

Al menos dos niveles de energía y tres electrones toman parte del proceso Auger. Este es un proceso que se deriva de la desexcitación de un átomo ionizado a un nivel de menor energía. La ionización se lleva a cabo principalmente cuando un átomo es excitado por un haz de electrones suficientemente energéticos, liberando un electrón de alguno de sus niveles electrónicos internos (por ejemplo, la capa K), quedando ionizado, creando un hueco electrónico. Esto causa que el átomo reordene sus niveles de energía haciendo que un segundo electrón, que proviene de algunos de sus niveles electrónicos superiores (por ejemplo, la capa M), ocupe el hueco. Con esta transición se libera una cantidad de energía ($E_{(K)} - E_{(M)}$) que puede disiparse en forma de emisión de un fotón o puede transferirse a un tercer electrón que se encuentra en una capa superior (por ejemplo, la capa N).

Si el electrón adquiere una suficiente energía cinética puede escapar del átomo, a éste fenómeno físico se le conoce como “Efecto Auger”. En la figura 4, se tiene un esquema energético de los niveles electrónicos al cuál se le ha excitado un electrón de la capa K.

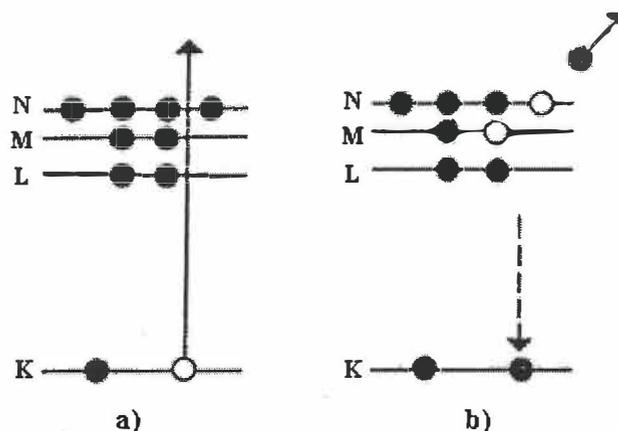


Figura 4.- Transición Auger KMN. a) Átomo ionizado en un electrón de la capa K. b) Decaimiento del átomo al estado base cuando un electrón de la capa M ocupa el hueco de la capa K, emitiendo al mismo tiempo un electrón Auger KMN.

Para este caso, la energía cinética del electrón será: $E_A = E_K - E_M - E_N - \phi_A$, donde ϕ_A es la función trabajo del material.

Al proceso de emisión de estos electrones se llama transición Auger KMN. Se pueden presentar otros tipos de transiciones, aunque debido a que las interacciones electrón-electrón son muy fuertes, las transiciones más probables son KLL y LMM.

La alta sensibilidad a la superficie de la espectroscopia Auger está determinada por el camino libre medio inelástico de los electrones dentro del material. El camino libre medio inelástico es la distancia promedio que puede viajar un electrón con una energía cinética E_K , sin sufrir pérdidas de energía. Para energías típicas, este camino libre medio inelástico está en un intervalo de 5 a 80 Å. Los electrones Auger que se producen a una profundidad mayor a 80 Å sufren pérdidas de energía y llegan a la superficie con una energía menor comparada con las energías típicas de las transiciones Auger. La contribución de estos electrones en un espectro electrónico es la radiación de fondo.

Para determinar la concentración atómica del material, se toma como referencia la sensibilidad de la plata $S_{\text{plata}} = 1$ para energías del haz primario de 3, 5 y 10 KeV. En este método se mide la intensidad del elemento que es la altura de pico a pico en el modo derivado, $\frac{d[E \cdot N(E)]}{dE}$, o el área del pico en el modo directo $E \cdot N(E)$ de una transición dada, para cada uno de los elementos de la muestra.

La concentración atómica C_x , para un elemento se calcula entonces como:

$$C_x = \frac{I_x / S_x}{\sum_{j=1}^n I_j / S_j} \times 100\% \quad [1]$$

Donde j varía sobre todos los elementos de la muestra, I_x es la intensidad del elemento x en la muestra y S_x es la sensibilidad del elemento x , la suma se efectúa sobre todos los elementos presentes y la concentración C_x se expresa en porcentaje atómico.

El uso de esta espectroscopía tiene como ventaja la realización de un análisis muy local, obteniéndose espectros Auger de regiones del tamaño del haz de electrones ($\sim 500\text{Å}$) sobre diferentes puntos de la muestra.

Otra ventaja es que se pueden determinar perfiles de profundidad erosionando varias monocapas de la superficie del material con un cañón de iones de argón.

Las mediciones se realizaron simultáneamente con la erosión, el bombardeo con electrones para excitar la emisión Auger y el análisis de los electrones emitidos. Todo el proceso se realizó en forma automática mediante el programa encargado del control de la adquisición de datos y de la electrónica del cañón de electrones.

El sistema de medición y erosión se alineó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) que nos permite obtener imágenes a partir de la corriente absorbida por la muestra durante del bombardeo con electrones. Permitiendo enfocar el haz de electrones con áreas menores a 1 mm^2 , ubicando con precisión la zona de incidencia del haz de electrones de excitación y al mismo tiempo, la posición y dimensiones del área erosionada, la cual es visible si se está bombardeando con iones simultáneamente. Las condiciones para realizar los análisis se muestran en la tabla I.

Tabla I.- Condiciones requeridas para la obtención de los espectros Auger.

Energía de iones de Argón	3 KeV
Área erosionada	1 mm^2 (aprox.)
Corriente de iones	$1 \mu\text{A}$
Tiempo de erosión entre tomas de espectros	30 seg
Corriente de electrones	300 nA

II.2.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La caracterización estructural de materiales en películas delgadas o en polvos, se obtienen por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés). La longitud de la onda de radiación incidente, debe de ser menor o del orden de magnitud de las distancias interatómicas del cristal. La difracción de rayos X nos da a conocer la distancia entre planos de los átomos de un cristal (Kittel, 1993).

La cristalografía de rayos X empezó con Von Laue en 1912 cuando demostró que una estructura cristalina, considerada como un arreglo regular y ordenado de átomos difractaba los rayos X y que éstos rayos X tienen naturaleza ondulatoria debido a que se consideró que la longitud de onda de la radiación incidente es del mismo orden de magnitud que la separación entre los átomos de la red. Posteriormente, W. L. Bragg explicó de manera sencilla el comportamiento de los haces difractados en un cristal. Al cristal lo consideró compuesto por planos paralelos. Los picos que aparecen en un difractograma pertenecen a las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos que interfieren constructivamente, por lo tanto se obtiene un pico de intensidad. Para que exista interferencia constructiva, la diferencia de las trayectorias de rayos reflejados en planos adyacentes es $2d \sin\theta$, como se muestra en la figura 5, donde θ es el ángulo de incidencia de la radiación medida a partir del plano, siendo d la distancia de separación entre los planos paralelos de la red. La interferencia constructiva se produce debido a la radiación generada por los planos cuando la diferencia entre las trayectorias es un número entero "n" de la longitud de onda λ del haz incidente, por lo tanto:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad [2]$$

la ecuación [2] se le conoce como Ley de Bragg y para que se lleve a cabo la reflexión se debe cumplir la condición $\lambda \leq 2d$ (Kittel, 1993).

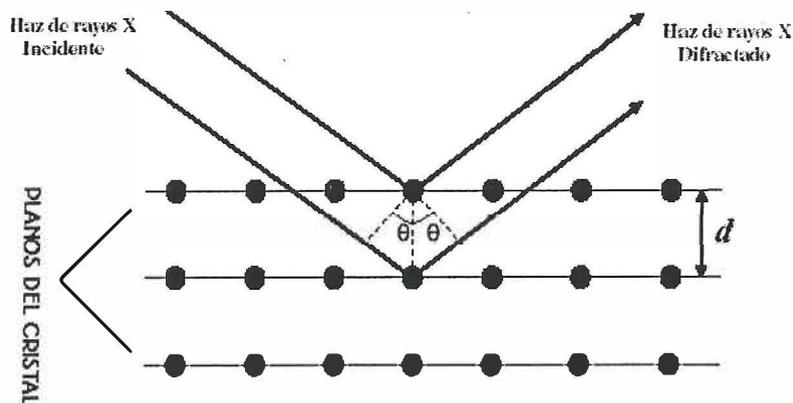


Figura 5.- Esquema de la difracción de rayos X.

En las mediciones de difracción de rayos X se hacen barridos de la intensidad de haz difractado frente al ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad de los difractogramas nos permiten identificar la estructura cristalina debido a que el máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material.

Existen varias configuraciones para la obtención de los difractogramas. En este trabajo se utilizó la de Bragg-Brentano, con ésta configuración se obtuvieron los difractogramas para cada película cristalina de nitruro de tungsteno en función del ángulo 2θ .

II.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica (SEM, por sus siglas en inglés), nos proporciona una imagen directa de la topografía de la superficie y con la cual podemos observar las condiciones morfológicas, como pueden ser la suavidad y la rugosidad, de la superficie sólida de un material: en bulto, en polvo o en forma de película delgada, de tal forma que podemos analizar las componentes que la constituyen, como son defectos y pequeñas impurezas que se encuentran sobre la superficie.

El microscopio electrónico de barrido básicamente consta de un cañón de electrones con un filamento de tungsteno el cual produce electrones por emisión termiónica acelerándolos a una energía de 2 a 30 KeV, lentes ópticas para enfocar el haz hasta un diámetro de 2 a 10 nm y unas bobinas para barrer la superficie de la muestra, en sincronía con un haz de electrones de un tubo de rayos catódicos. Las longitudes de onda de los electrones son inferiores a 0.1 nm (1 Å) para obtener así una mejor resolución de las imágenes.

Debido a la interacción del haz de electrones sobre la superficie de la muestra se van a generar una variedad de señales como son: electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, radiación de fondo (Bremsstrahlung), luz visible y calor, así como electrones transmitidos y electrones difractados (López, 2001).

El equipo consta de un detector de electrones secundarios que registra los electrones secundarios de baja energía que son expulsados de la superficie para formar una imagen, la cual se observa mediante un tubo de rayos catódicos. La amplificación de las imágenes resultan de la razón del área explorada en la muestra a la del área de la pantalla sobre la

superficie de la muestra. Se puede controlar la profundidad de penetración del haz incidente al variar su energía, resultando en un mejor control en el proceso de formación de la imagen y así su interpretación (Goodhew y Humphreys, 2001). Para la obtención de la imágenes obtenidas se uso un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-5300.

II.2.4 Nanoindentación

II.2.4.1 Instrumentación

Para hacer las mediciones de nanoindentación se utiliza un microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) que se opera en modo de microscopio de barrido por tunelaje (STM, por sus siglas en inglés) y sobre el cuál se coloca el transductor. El nanoindentador, es un transductor capacitivo que consta de tres placas paralelas montado sobre la base del AFM. La placa intermedia del capacitor es sensible al desplazamiento, la cuál sostiene un cilindro de Titanio (Ti) con una punta de diamante en el extremo, como se muestra en la figura 6. Comúnmente se utiliza una punta de diamante tipo Berkovich con forma de una pirámide de tres caras, con los lados de la pirámide formando un ángulo de 76.9° de la normal a la base.

Se instruye a la computadora con una carga (fuerza) aplicada electrostáticamente, mientras que el desplazamiento (deformación) se mide simultáneamente debido a un cambio en la capacitancia del transductor. La diferencia de potencial aplicado entre las placas se controla mediante la unidad de control que es una fuente de poder y una computadora.

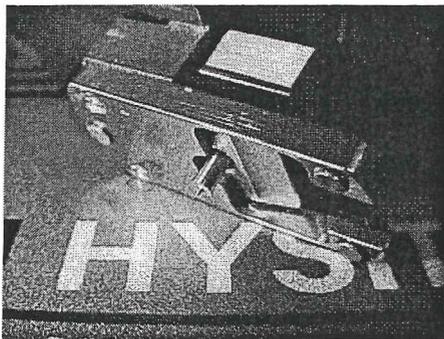


Figura 6.- Transductor con una punta de diamante.

Este instrumento híbrido AFM–nanoindentador se usa en modo cuasiestático para medir las propiedades mecánicas de varios materiales, por ejemplo, WN, CrN_x, CrO_x, CN_x y multicapas de CN/TiCN/TiN/Si (Shen et al., 2000; Wei y Barnard, 2002; Morant et al., 2005), que se usan como recubrimientos duros así como material biológico y huesos.

En la figura 7, se presenta un diagrama esquemático del equipo AFM-nanoindentador con sus respectivas componentes. La unidad de control, el piezoeléctrico, la computadora y el monitor corresponden al sistema de AFM, mientras que el transductor, la unidad de control, otra computadora, otro monitor y un adaptador de señal corresponden al sistema de indentación.

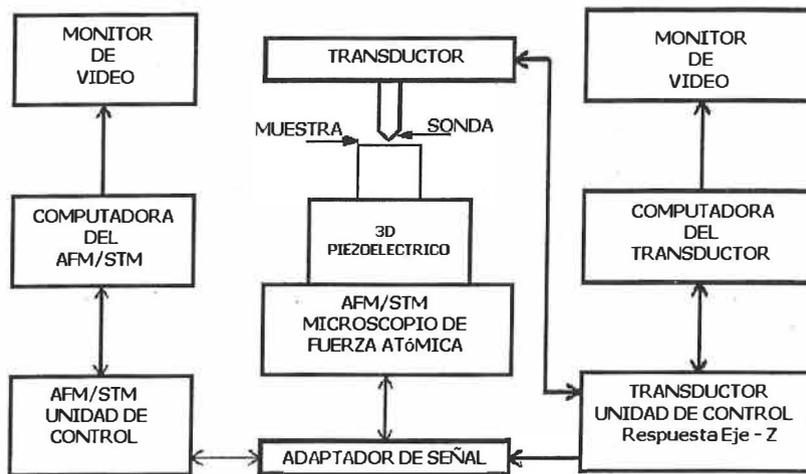


Figura 7.- Diagrama de bloques de la interfaz del AFM en modo STM con el nanoindentador.

La figura 8 corresponde al esquema del indentador Berkovich, la impresión de la indentación, así como la fotografía del indentador. Los planos de la punta forman un ángulo de 120° uno con respecto del otro, Su radio de curvatura varía de 60 a 100 nm, con un ángulo de 76.9° de la normal de la punta con respecto a cada uno de sus vértices.

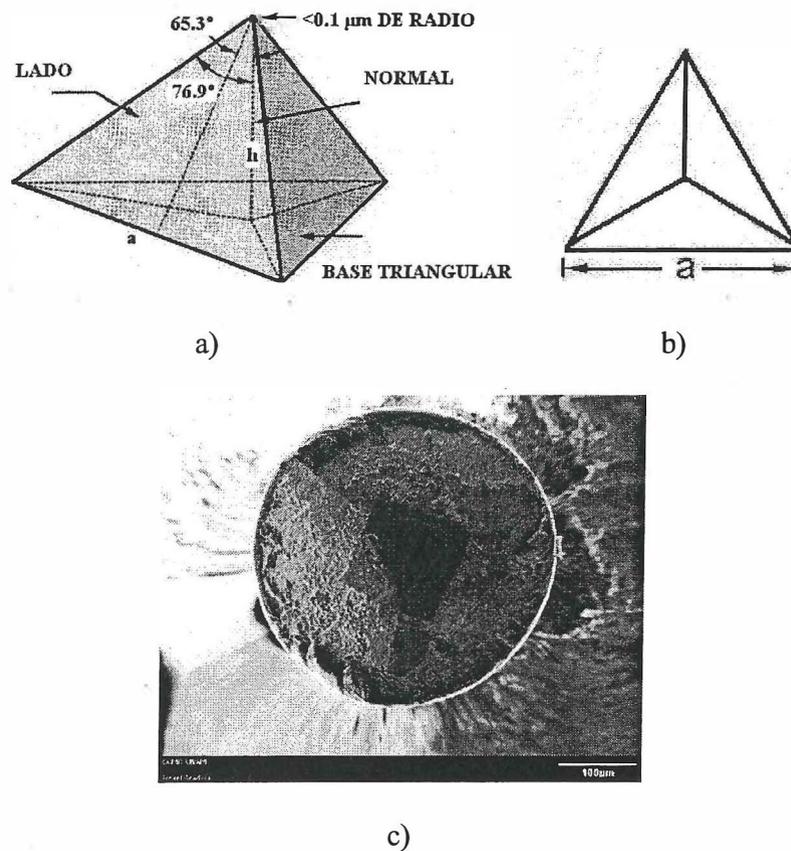


Figura 8.- Indentador Berkovich: a) un esquema, b) una impresión del indentador y c) una fotografía del indentador.

II.2.4.2 Fundamentos de Nanoindentación

Un experimento de nanoindentación para películas delgadas y materiales sólidos, está compuesto por cargas y descargas sucesivas del nanoindentador. Estas cargas y descargas dan lugar a lo que se conoce como curvas características de desplazamiento como función de la carga aplicada, registrándose en forma continua la carga de la

indentación F y el desplazamiento h , que es la profundidad de penetración durante un ciclo completo de carga y descarga.

Un sólido elástico presenta deformación elástica de acuerdo a la ley de Young, esto es, el sólido regresa a su forma original al reducir la carga aplicada a cero, esto trae como resultado que no se presente una impresión en la superficie después de la indentación. En un sólido rígido se presenta la deformación plástica cuando no recupera su forma original durante la descarga y tiene una impresión permanente. En un sólido elástico-plástico, se presenta la deformación elástica (durante la descarga) de acuerdo a la ley de Young y también presenta una deformación plástica permanente.

En la figura 9, se presentan algunos ejemplos de las curvas de indentación típicas que involucran una deformación elástica, una deformación plástica y una deformación elástico-plástica.

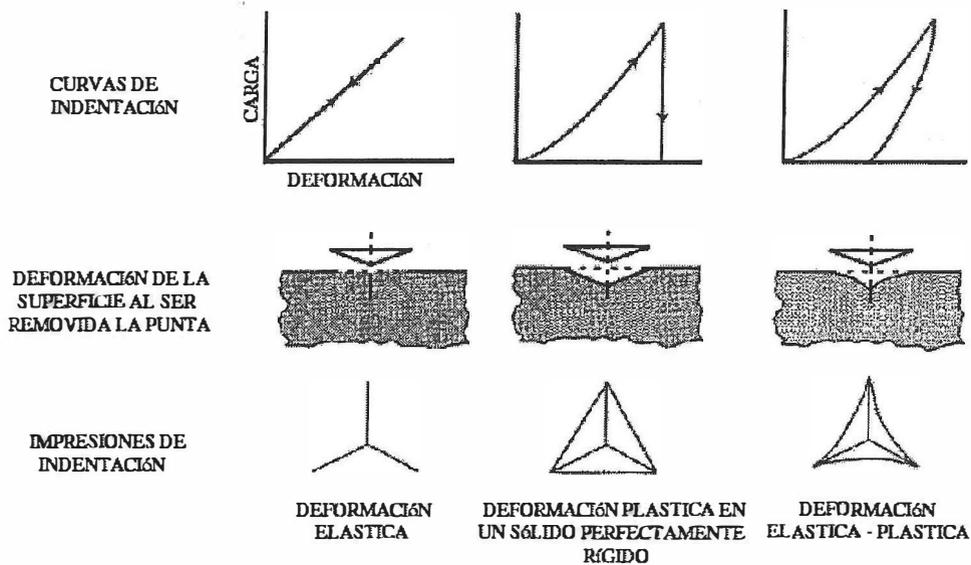


Figura 9.- Curvas típicas de deformaciones elásticas-plásticas.

Analizando la curva de carga-descarga se extrae suficiente información cualitativa del material indentado. En la zona de descarga se observa que el indentador no se queda en el punto de máximo desplazamiento, sino que el material ha recuperado gran parte del desplazamiento máximo y se obtiene por lo tanto un desplazamiento residual h_f . Según sea el valor del desplazamiento residual se puede determinar el grado de elasticidad del material a estudiar. Un material con un comportamiento preferentemente elástico recuperará gran parte del desplazamiento máximo y mientras que un material con un comportamiento plástico tendrá una recuperación muy pequeña (Bhushan, 1999).

En la figura 10, se observan los parámetros experimentales obtenidos en un proceso de nanoindentación. En esta figura se muestran varios parámetros, como la rigidez de contacto (S), que se define como la pendiente de la primera parte de la curva de descarga cuando inicia el proceso de descarga, dada por

$$S = \frac{dP}{dh}, \quad [3]$$

así como la carga máxima aplicada en la indentación (F_{\max}), el desplazamiento máximo (h_{\max}) y el desplazamiento residual que queda al eliminar la descarga del indentador (h_f). De los datos obtenidos de estas curvas se pueden obtener las propiedades mecánicas estáticas, como son: la dureza (H) y el módulo de Young (E).

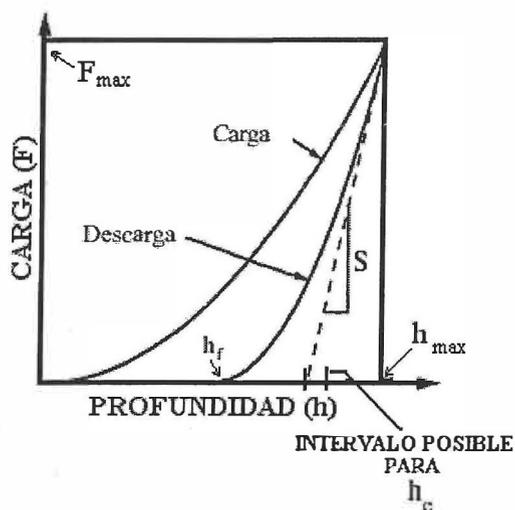


Figura 10.- Curva característica de nanoindentación.

Para tener una visión más clara de lo que sucede en un proceso de nanoindentación, se presentan los efectos que tienen lugar en la superficie de la muestra al interactuar con el indentador en el siguiente diagrama esquemático (ver figura 11). Se muestran los parámetros utilizados en un ciclo de carga-descarga, el cual presenta la deformación de una superficie elástico-plástica.

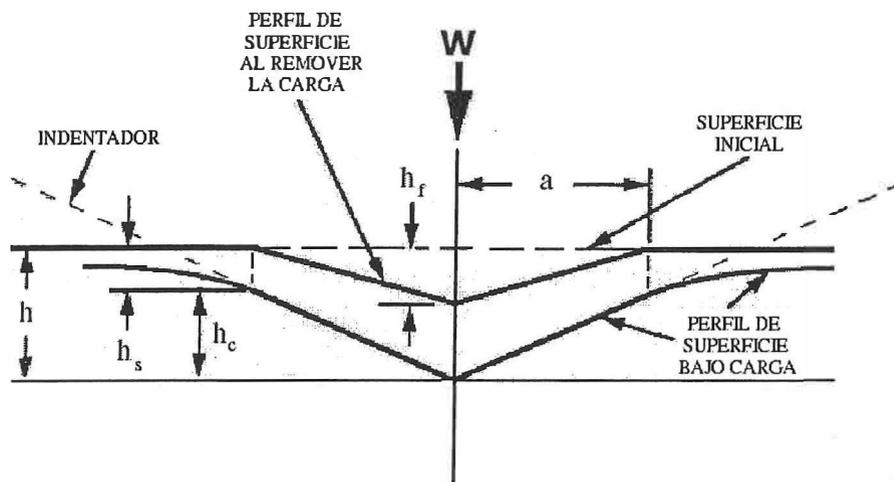


Figura 11.- Representación esquemática de la sección transversal de una indentación, en la cual se indican las magnitudes empleadas en el análisis de las propiedades mecánicas del material.

Con la carga aplicada, la superficie se deforma hasta una profundidad total (h) y es el resultado de la suma de la distancia vertical a lo largo de la que se realiza el contacto con la punta, profundidad de contacto (h_c) y del desplazamiento de la superficie a lo largo del perímetro de contacto (h_s). Tras la descarga, parte de la deformación se recupera

elásticamente y cuando el indentador se separa totalmente de la superficie, queda una profundidad residual (h_f) que depende de la naturaleza del material. Como regla general, los metales presentan un comportamiento preferentemente plástico, siendo por tanto (h_f) muy grande, sin embargo, para otro tipo de materiales como las cerámicas presentan grandes recuperaciones elásticas que hacen que el valor de (h_f) sea muy pequeño. En la carga máxima, la carga y la deformación son F_{max} y h_{max} , y el radio de contacto para una punta Berkovich, es (a) (Oliver y Pharr, 2004).

II.2.4.3 Cálculo de la dureza (H) y el Módulo de Young (E)

La teoría que se empleó para analizar los datos obtenidos es la teoría de Oliver y Pharr (Oliver y Pharr, 1992), con la que es posible obtener la dureza (H) y el módulo elástico reducido (E_r) para materiales sólidos y películas delgadas.

Como en la nanoindentación, las impresiones hechas por la punta de diamante sobre las películas con grosores hasta de una micra o menores son tan pequeñas que no es posible medirlas en forma exacta por medios ópticos, se realiza un cálculo del área en función de la geometría del indentador y la profundidad de contacto. Esto se basa en la posibilidad de describir la geometría del indentador con una función de área $F(h)$, que relaciona el área de la sección transversal del indentador con la distancia de penetración desde el vértice hasta la punta. Suponiendo que el indentador no se deforma de forma apreciable, el área de contacto en carga máxima se puede calcular a partir de una relación del tipo:

$$A = F(h_c) \quad [4]$$

La forma concreta de la función de área $F(h_c)$ tiene que determinarse de una forma experimental. Para un indentador Berkovich con una geometría de pirámide triangular perfecta, la función de área está dada por $F(h_c) = 24.5h_c^2$. Sin embargo, hay que tener en cuenta las desviaciones de una forma perfecta debido al desgaste de la punta y a otros factores. Esto lleva a una función de área corregida de la siguiente forma:

$$A = 24.5h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128}, \quad [5]$$

donde las constantes (C_i) se determinan experimentalmente para la punta que se emplea. Para determinar (h_i) a partir de las curvas carga-desplazamiento, se obtiene de una línea tangente en los primeros puntos de la curva de descarga. Se supone que el área de contacto permanece constante al principio de la descarga y que el comportamiento de la curva es lineal. El valor de h_c se extrapola del corte de la línea con el eje X; es decir, $(h_c) = (h_0)$.

Por otro lado, como en la mayoría de los casos las curvas de descarga no se pueden describir bien con una relación lineal, es necesario emplear relaciones no lineales como indicaron Pharr y colaboradores. Según estos estudios, las curvas de descarga están mejor descritas por una ley de potencias de la forma:

$$P = A(h - h_f)^m, \quad [6]$$

donde P es la carga aplicada, h es el desplazamiento del indentador, h_f es el desplazamiento final al terminar la descarga. A y m son parámetros que se determinan mediante un análisis de regresión por mínimos cuadrados de los datos experimentales. Para varios materiales, el valor de m oscila entre 1.25 y 1.6, lo que corrobora un comportamiento no lineal. Oliver y

Pharr en 1992, basándose en cálculos previos de Sneddon, propusieron un método para la determinación de la profundidad de contacto h_c , como:

$$h_c = h_0 + (1 - \varepsilon)(h_{max} - h) \quad [7]$$

o

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad [8]$$

siendo (S) la rigidez de contacto, P_{max} es la carga máxima, h_c es la profundidad de contacto y ε es un factor geométrico que puede tomar los valores de 0.72, 0.75 y 1 para geometrías de conos, esferas y punzones planos. Para el ápice de un indentador Berkovich se tomó $\varepsilon = 0.75$.

Una vez que tenemos el valor de h_c , podemos calcular el área de contacto del indentador con la ayuda de la función de área, ecuación [5], y finalmente podemos calcular la dureza del material dividiendo la carga aplicada por el área calculada.

$$H = \frac{P_{max}}{A_c}, \quad [9]$$

Otro de los datos que se pueden extraer de las curvas de carga-desplazamiento es el módulo reducido o módulo elástico efectivo E_r , este parámetro nos da la capacidad de deformación del material bajo estudio. El módulo de Young se calcula a partir de la curva de descarga, ya que ahí se presenta el comportamiento elástico del material.

Si el indentador no es perfectamente elástico, es decir, también se deforma elásticamente, se deben tener en cuenta las propiedades elásticas del indentador y esto se hace a través de la ecuación para el módulo elástico reducido, dado por:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_f^2)}{E_f} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}, \quad [10]$$

donde E_f y ν_f son el módulo elástico y el cociente de Poisson para la película y E_i y ν_i para el indentador (Oliver y Pharr, 1992; Oliver y Pharr, 2004). Si el indentador es diamante, se tiene que $E_i = 1140$ GPa y $\nu_i = 0.07$, ya que para la gran mayoría de los sólidos se tiene que ν_f es del orden de 0.3 a 0.4.

El módulo reducido se puede obtener a partir de la rigidez de contacto (S) y el área de contacto (A) como:

$$E_r = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}}. \quad [11]$$

De las ecuaciones anteriores y de los valores de módulo de elasticidad y de Poisson del indentador, se extrae el módulo de elasticidad del material que estamos estudiando, como se hará en el siguiente capítulo.

II.2.5 Desarrollo Experimental.

En la figura 12 se presenta la imagen del equipo de erosión iónica que fue diseñado y optimizado en CCMC – UNAM.

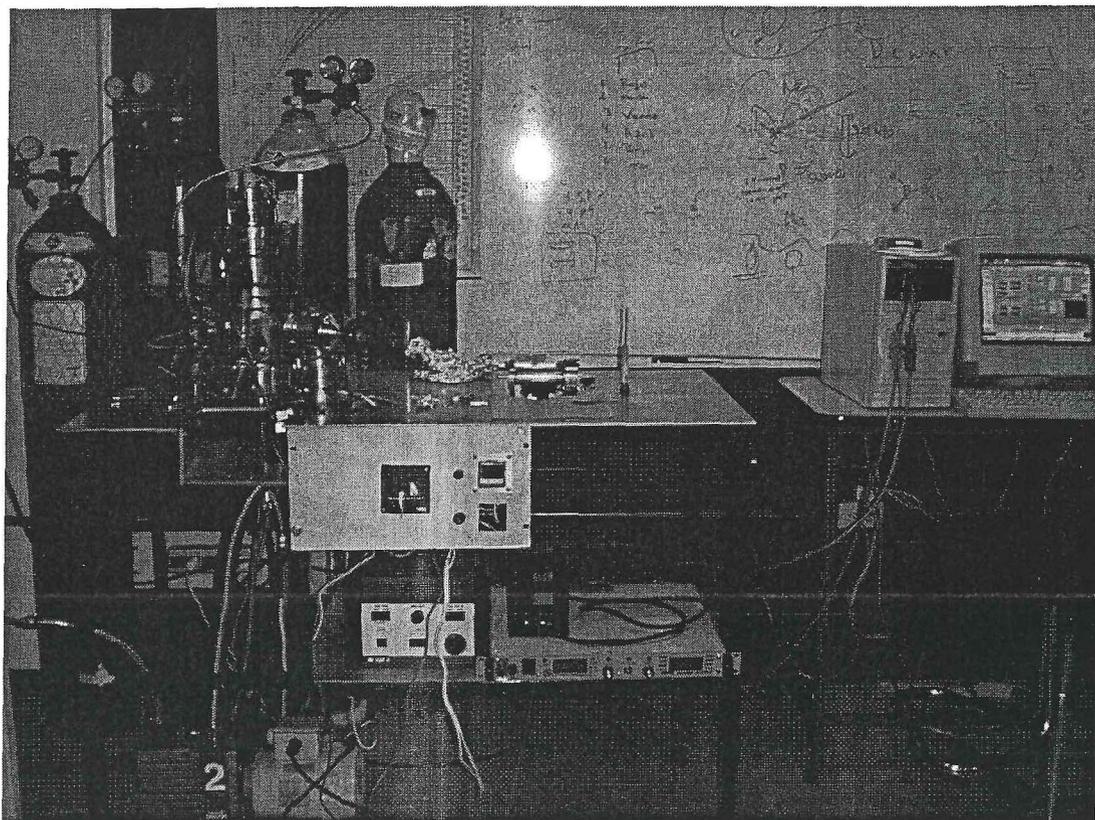


Figura 12.- Equipo de erosión iónica.

Las películas delgadas se depositaron sobre sustratos de acero 304 de 12 mm de diámetro y 0.8 mm de grosor, usando la técnica de erosión iónica de reactiva con magnetrón. Inicialmente, el interior de la cámara se evacuó usando una bomba

turbomolecular hasta obtener una presión base del orden de 10^{-4} Torr. Los sustratos se colocaron sobre un calefactor unido a un termopar para un control óptimo de temperatura constante a 400 °C, a una distancia de 3 cm del blanco de tungsteno (cátodo) en forma de disco de 5 cm de diámetro, en una geometría plano-paralelo. Sobre el cañón de erosión iónica se colocó el blanco de tungsteno, el cual se mantuvo en constante enfriamiento durante el tiempo de depósito, que fue de 10 minutos. La potencia de descarga constante de 100 W se generó usando una fuente de poder dc.

Los gases empleados en el proceso de crecimiento de películas son argón y nitrógeno de ultra alta pureza UHP 99.999%. Se generó un sistema para regular la entrada de los gases de argón y nitrógeno, que está compuesto por las tuberías de acero inoxidable y los flujómetros, con su correspondiente electrónica de control. Para ello se empleó un software de “control de presiones” generado en el CCMC para controlar las presiones de los gases. La presión del gas de argón se mantuvo constante (4 mTorr) y la presión del gas de nitrógeno se varió de 0 mTorr a 12 mTorr. En la Tabla II y III se muestran las condiciones para el control de la entrada de los gases y el material utilizado.

Tabla II.- Parámetros de depósito para la formación de las películas delgadas.

Blanco	Tungsteno puro (99.999%)
Sustrato	Acero 304
Distancia entre el blanco y sustrato	3 cm
Presión base de la cámara	10^{-4} Torr
Presión de Argón	4 mTorr
Flujo de Argón	Variación entre 3.6 y 6.9 ml/min
Presión Nitrógeno	Variación entre 0 y 12 mTorr
Flujo Nitrógeno	Variación entre 0 y 18 mTorr
Temperatura del sustrato	400 °C
Potencia	100 Watt
Tiempo de depósito	10 min

Tabla III. Condiciones de depósito para el crecimiento de las películas delgadas.

Presión Total Ar/N ₂ (mTorr)	Presión Ar (mTorr)	Presión N ₂ (mTorr)	Presión Base (mTorr)	Flujo Ar (ml/min)	Flujo N ₂ (ml/min)
4	4	0	0.3	3.6	0
6	4	2	0.4	4.3	2.0
8	4	4	0.43	4.8	4.1
9	4	5	0.77	4.2	4.7
10	4	6	0.45	5.1	6.6
12	4	8	0.34	5.6	9.8
14	4	10	0.46	6.4	13.8
16	4	12	0.36	6.9	18.0

Los parámetros que se mantuvieron fijos son: la temperatura del sustrato (400 °C), la potencia (100 Watts) y el tiempo de depósito (10 min).

II.2.5.1 Perfilometría

Por esta técnica se midieron los espesores de las películas delgadas de nitruro de tungsteno estudiadas en este trabajo con un perfilómetro. Los valores se obtuvieron al medir la altura del escalón formado por el sujetador de los sustratos y la película depositada. Para ello se desplazó aproximadamente un micrómetro la punta de diamante en posición vertical sobre la región sustrato-película. Los espesores de las películas se

determinaron con un perfilómetro, modelo Dektak, en el departamento de Óptica de CICESE.

III RESULTADOS

III.1 Composición química

Los espectros obtenidos por la técnica AES nos indicaron que la composición elemental de las películas depositadas por erosión iónica fue de tungsteno (W), nitrógeno (N), oxígeno (O) y carbono (C) para algunas muestras.

En la figura 13 se muestra el espectro Auger para el acero 304, en el cual se muestran los principales elementos que contiene, como son; cromo (Cr), hierro (Fe) y níquel (Ni). El elemento de argón (Ar) también estuvo presente debido a que se erosionó la muestra antes de analizarla.

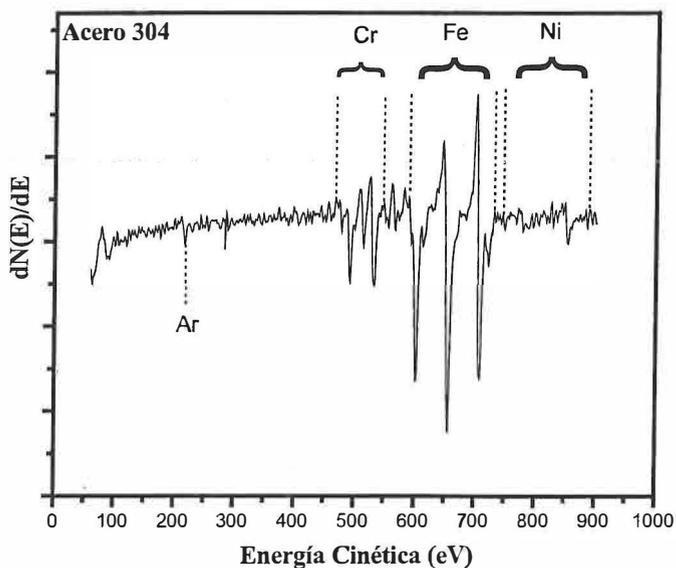


Figura 13.- Espectro Auger del acero 304, indicando los elementos principales que contiene.

La nomenclatura utilizada para el depósito de tungsteno es $D_{P000T400_WN}$. En donde P000 representa la presión del gas de nitrógeno, T400 representa la temperatura y WN representa el compuesto. Para los siguientes depósitos, solo se varió el valor de la presión, como se presenta en la tabla VI.

En la figura 14, se muestra la cuantificación de los espectros AES para las películas delgadas de nitruro de tungsteno sintetizadas, a presiones de 0 mTorr a 12 mTorr de N_2 . Se observa que al incorporarse el nitrógeno, su concentración en la muestra aumentó linealmente en la región de bajas presiones (menores a 4.5 mTorr). A presiones mayores a 4.5 mTorr, las concentraciones de nitrógeno permanecieron casi constantes, por lo que se empezó a observar una saturación de éste en el compuesto.

Tabla IV. Concentraciones atómicas de las películas.

Muestras	W (%)	C (%)	N (%)	O (%)
DP000T400 WN	96.1	0	0	3.9
DP002T400 WN	94.3	0	2.6	3.1
DP004T400 WN	94.2	0	2.7	3.1
DP005T400 WN	81.9	0	18.1	0
DP006T400 WN	82.2	0	17.8	0
DP008T400 WN	82.1	0	17.9	0
DP010T400 WN	76.1	4.8	17.5	1.6
DP012T400 WN	82.5	0	17.5	0

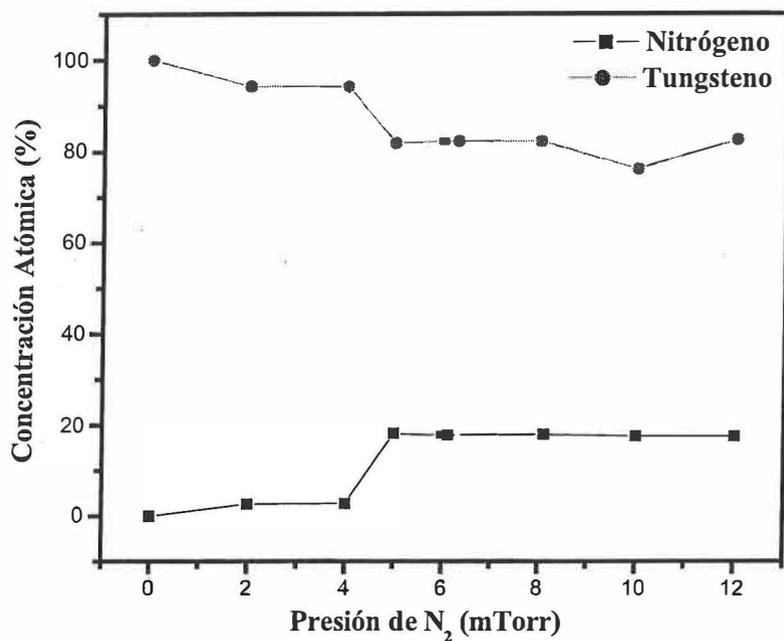


Figura 14.- Concentración atómica del tungsteno y nitrógeno como función de la presión de nitrógeno determinada por AES.

La figura 15, que está normalizada, muestra una serie de espectros Auger en los cuales se presentan las transiciones MNN del W, correspondientes a una energía de 179 eV. La transición KLL del N correspondiente a una energía de 384 eV, la transición KLL del O correspondiente a una energía de 514 eV y un pico de transición MNN del Ar, a una energía de 219 eV, para los depósitos de las películas de 0 mTorr a 12 mTorr. Se observa que conforme se aumentó la presión del nitrógeno apareció un pico de energía a 384 eV, correspondientes al depósito a 5 mTorr de nitrógeno, esto nos indicó que las películas a 2 mTorr y 4 mTorr tuvieron una baja nitruración.

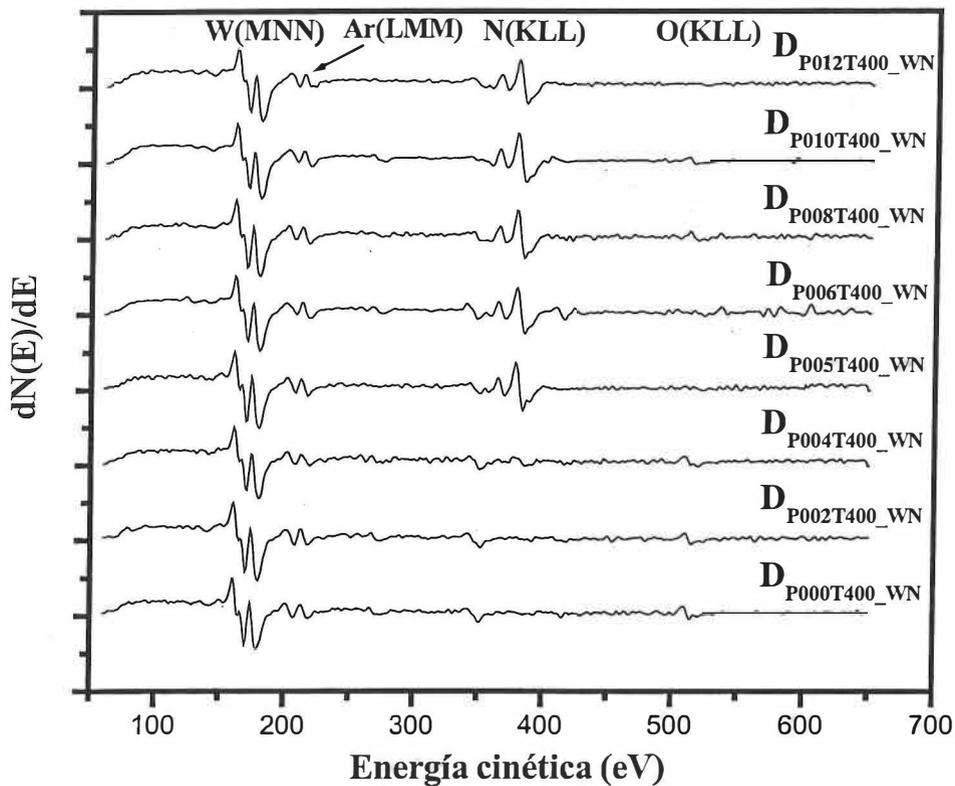


Figura 15.- Espectros Auger de los depósitos de las películas delgadas de W_xN_y .

La figura 16, muestra la evolución de las alturas pico a pico durante un perfil de profundidad Auger para a una película de nitruro de tungsteno sobre acero 304, a una presión de 12 mTorr. El perfil de profundidad se hizo en 60 minutos. Los elementos constantes que predominaron en la película fueron: tungsteno (W) y el nitrógeno (N) y muy poco oxígeno (O) carbono (C) y hierro (Fe).

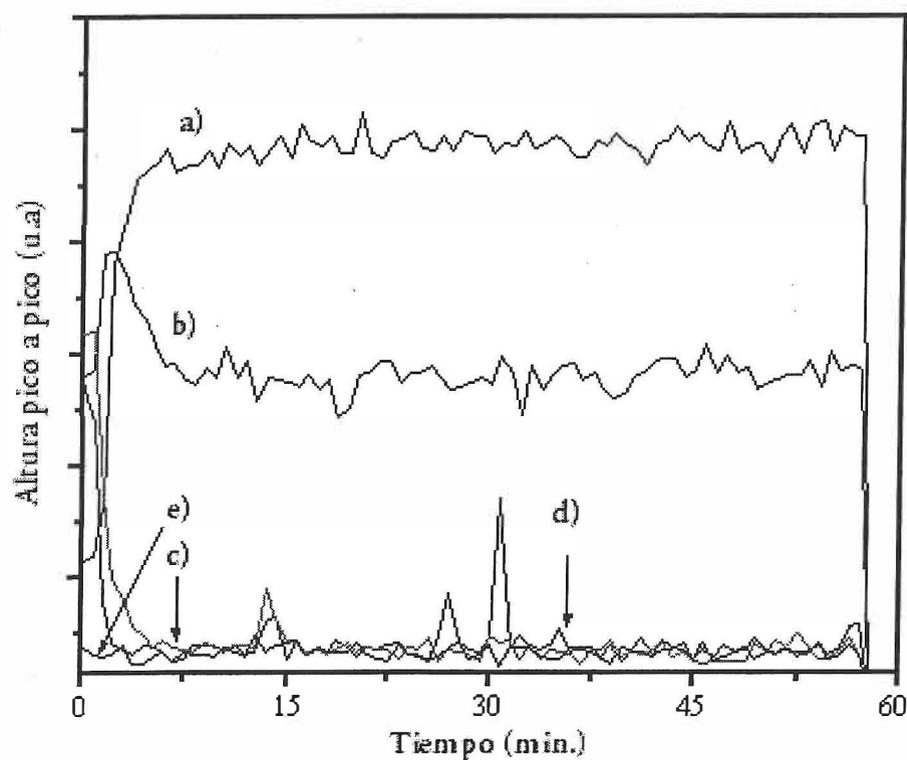


Figura 16.- Perfil de profundidad Auger de una película de nitruro de tungsteno depositada a 12 mTorr de N_2 . La variación de la composición es de: a) W, b) N, c) O, d) C y e) Fe.

III.2. Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis de la estructura cristalina de las películas de nitruro de tungsteno se realizó con difracción de Rayos X. Se utilizó un difractómetro PHILLIPS X'PERT equipado con una fuente de radiación $CuK\alpha$ que emite en una longitud de onda de 1.54056 Å a un voltaje de 45 kV y una emisión de corriente de 30 mA, el intervalo del ángulo 2θ fue de 30° a 90° .

Los difractogramas obtenidos correspondientes a las figuras 17 y 18 para las películas delgadas muestran un comportamiento cristalino.

La figura 17, la cuál está normalizada, muestra los difractogramas para los depósitos realizados a una presión de 0 mTorr y 2 mTorr de nitrógeno. En éstos difractogramas, se observa que los picos corresponden posiblemente al tungsteno metálico con una estructura cúbica β -W. Este dato se obtiene al hacer la comparación con la tarjeta de rayos X número 471319, de la base de datos de estructura de cristales inorgánicos (conocido por sus siglas en inglés ICSD, Inorganic Crystal Structure Database; ver apéndice A). El pico que se encuentra presente en la posición 39.88° corresponde a los planos (210) con una distancia interplanar de 2.25 \AA y el pico que se encuentra en la posición 86.02° corresponde a los planos (420) con una distancia interplanar de 1.12 \AA . Los picos más pequeños corresponden al sustrato del acero 304. Esto nos indicó que la película no tuvo incorporación de nitrógeno.

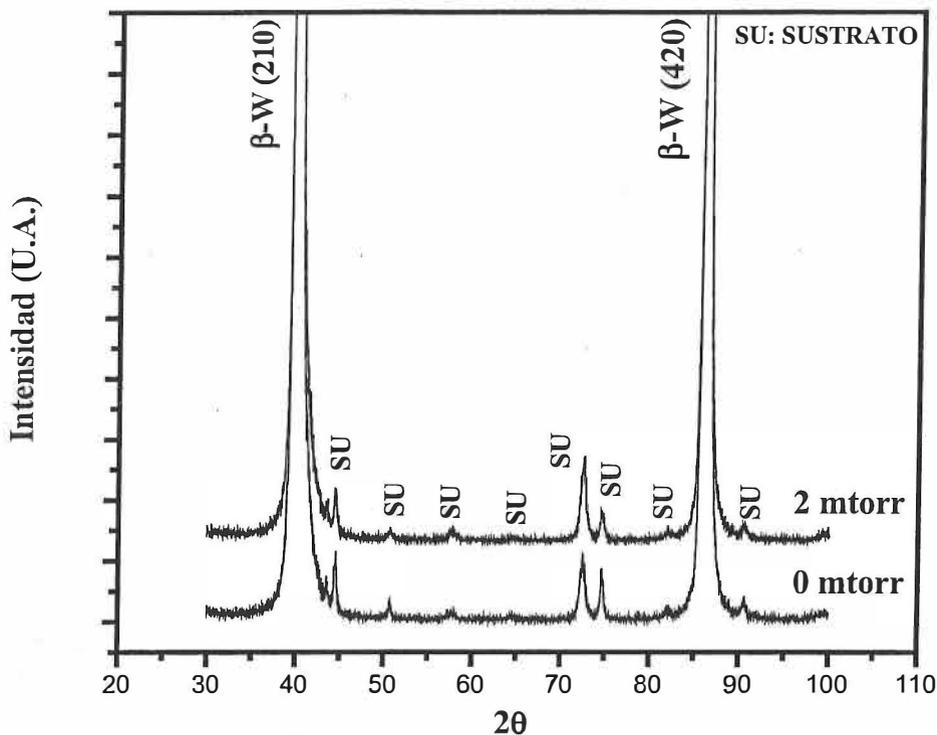


Figura 17.- Difractogramas de rayos X correspondientes a las películas depositadas a 0 mTorr y 2 mTorr de nitrógeno.

En los difractogramas de la figura 18 normalizada, se observa que para los depósitos realizados a 5 mTorr, 6 mTorr, 8 mTorr, 10 mTorr y 12 mTorr de nitrógeno corresponden posiblemente a una estructura romboédrica WN_2 (ICSD-655465; ver apéndice A). El pico presente en la posición 36.50° corresponde a los planos (101) con una distancia interplanar de 2.46 \AA . El pico que se encuentra en la posición 42.21° corresponde a los planos (104) con una distancia interplanar de 2.14 \AA . El pico que se encuentra en la posición 74.62° corresponden a los planos (116) con una distancia interplanar de 1.27 \AA y

el pico que se encuentra en una posición de 92.25° corresponde a los planos (208) con una distancia interplanar de 1.08 \AA . Los planos se presentan como una evidencia de la estructura cristalina.

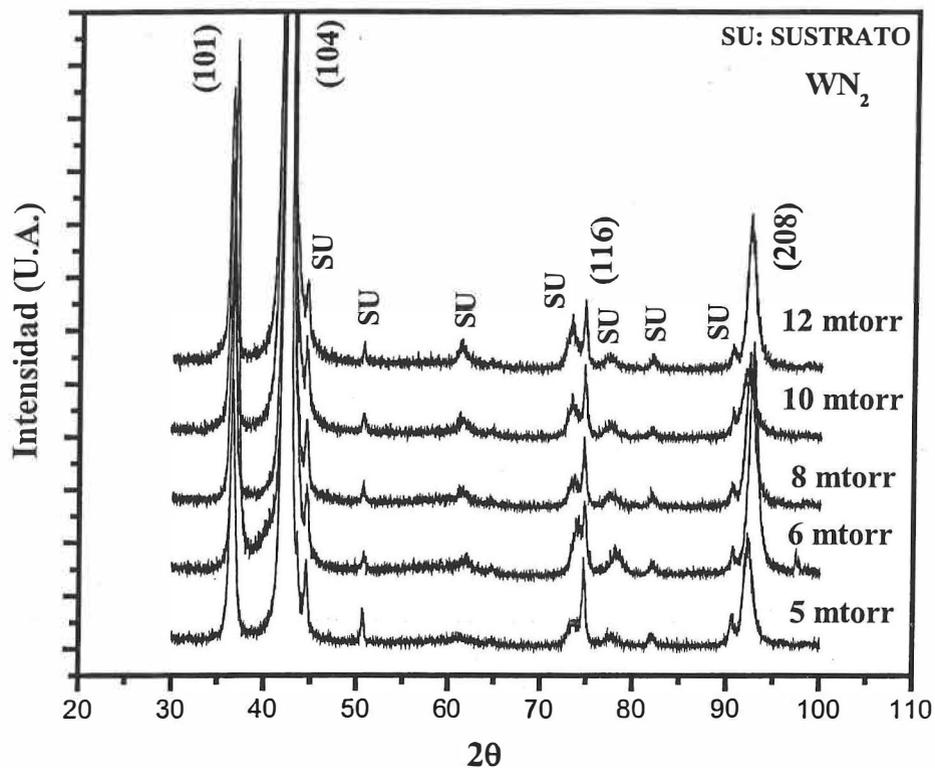
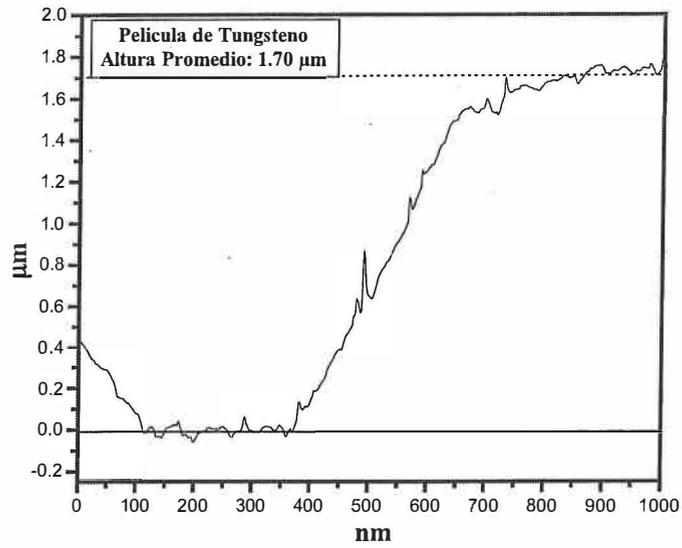


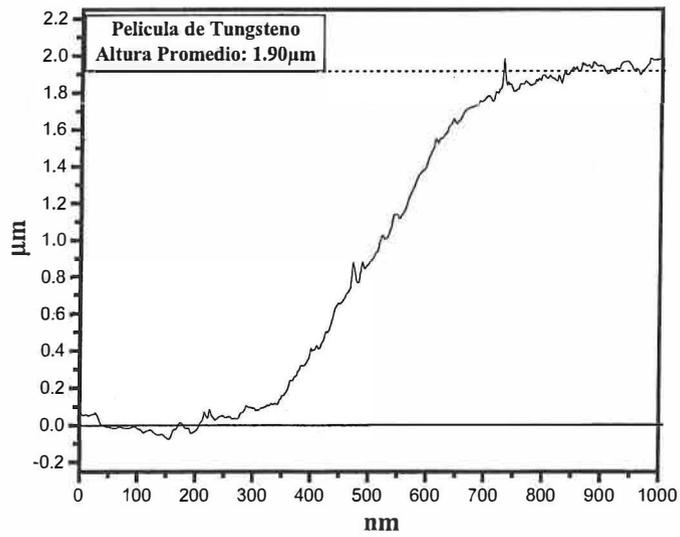
Figura 18.- Difractogramas de rayos X correspondientes a las películas depositadas a 5 mTorr, 6 mTorr, 8 mTorr, 10 y 12 mTorr de nitrógeno.

III.3 Espesores

En la tabla V, se muestran los resultados de los espesores obtenidos con el perfilómetro modelo Dektak. Se observó una variación en las alturas promedios de los espesores, medidas en dos regiones para cada depósito realizado. Al aumentar la presión de nitrógeno de 0 mTorr a 12 mTorr, los espesores disminuyeron ligeramente. Estos valores estuvieron entre 1 μm y 2 μm . En la figura 19, se tienen dos alturas promedios para la misma película de tungsteno lo que nos indicó que al sintetizar las películas no se presentó una total homogeneidad en los depósitos obtenidos.



a)



b)

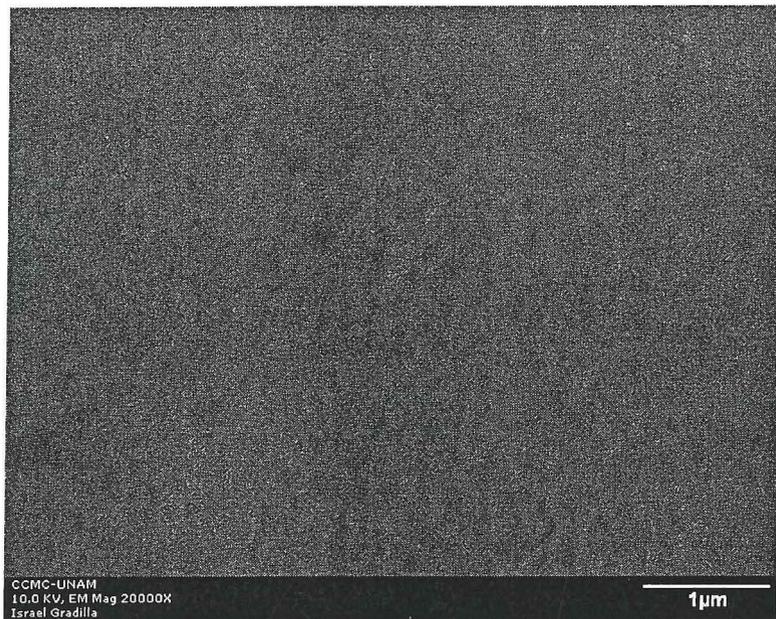
Figura 19.- Gráficas de los espesores para una película de tungsteno. a) En una región del escalón y b) en otra región del escalón arbitraria.

Tabla V. Espesores de las películas de tungsteno con su correspondiente estequiometría aproximada.

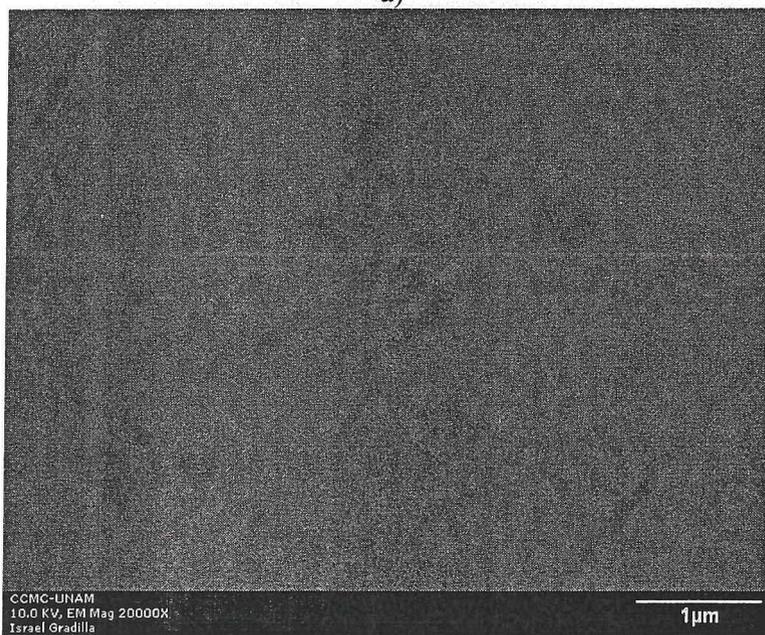
P_N (mTorr)	Espesor (μm)	Cálculo Estequiométrico	Estequiometría aproximada
0	1.80	$\text{WO}_{0.04}$	W
2	1.60	$\text{WN}_{0.02}\text{O}_{0.03}$	W
4	1.59	$\text{WN}_{0.02}\text{O}_{0.03}$	W
5	1.55	$\text{WN}_{0.22}$	$\text{W}_{4.5}\text{N}$
6	1.32	$\text{WN}_{0.21}$	$\text{W}_{4.6}\text{N}$
8	1.29	$\text{WN}_{0.21}$	$\text{W}_{4.6}\text{N}$
10	1.30	$\text{WC}_{0.063}\text{N}_{0.3}\text{O}_{0.021}$	$\text{W}_{4.3}\text{N}$
12	1.18	$\text{WN}_{0.2121}$	$\text{W}_{4.71}\text{N}$

III.4 Morfología

En la figura 20, se muestran las imágenes obtenidas por SEM, para películas depositadas a 0 mTorr, 6 mTorr y 12 mTorr de nitrógeno. Se observó una superficie suave para la películas a 0 mTorr de nitrógeno, que es la película de tungsteno y se observó que para las películas de 6 mTorr y 12 mTorr que la superficie es más rugosa.



a)



b)

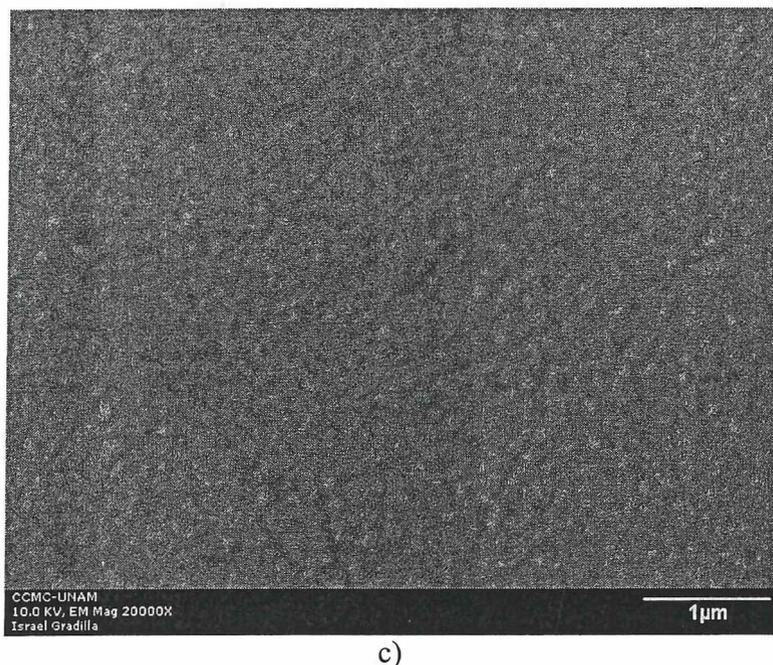


Figura 20.- Imagen de la superficie de las películas de W_xN_y obtenida por SEM depositada a presión de: a) 0 mTorr, b) 6 mTorr y c) 12mTorr de nitrógeno.

III.5 Rugosidad

La rugosidad promedio de las películas R_p fue medida por AFM en modo STM. Se observó una pequeña diferencia en los valores obtenidos, para la medición de las rugosidades de las películas en distintas áreas. Los datos obtenidos de rugosidad se graficaron en función de la presión de nitrógeno para dos diferentes escalas de $1\mu\text{m}$ y $2\mu\text{m}$. En la figura 21 se observó que el comportamiento es análogo una respecto de la otra, además de que al aumentar la presión de nitrógeno del depósito se observó un aumento de rugosidad en las películas producidas. Los valores obtenidos se muestran en la tabla VI.

Tabla VI. Rugosidades obtenidas con AFM a escalas de barrido de 1 μm y 2 μm .

P_N (mTorr)	1 μm	2 μm
0	2 nm	2.2 nm
2	2 nm	2.3 nm
4	2.5 nm	2.3 nm
5	2.4 nm	2.8 nm
6	2.5 nm	3.0 nm
8	3.1 nm	3.4 nm
10	3.4 nm	3.5 nm
12	3.5 nm	3.6 nm

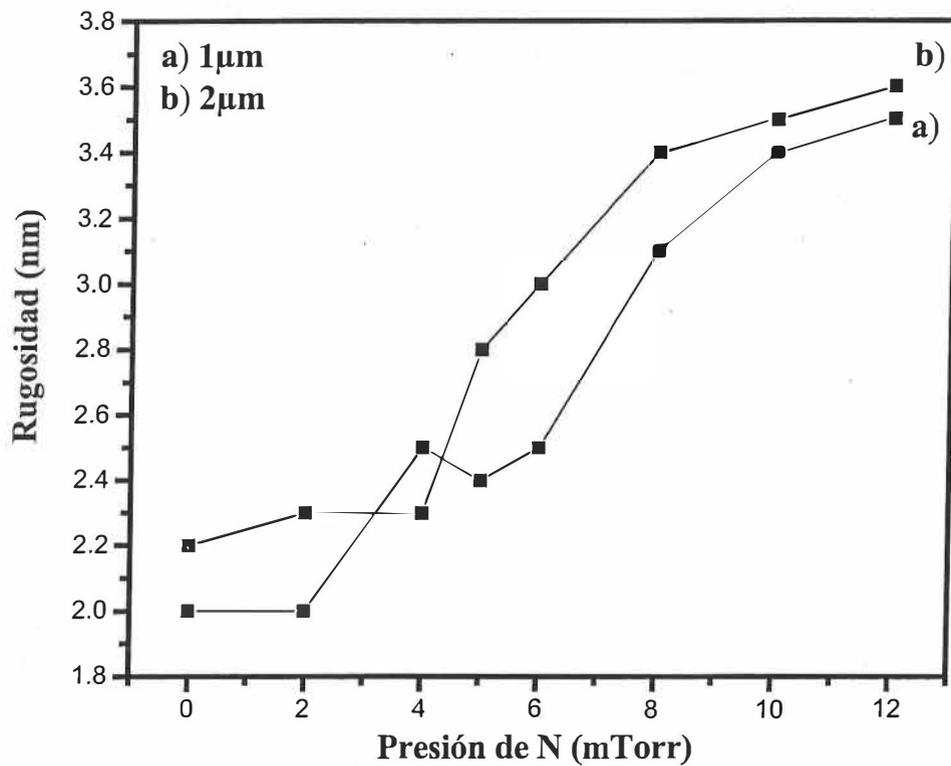


Figura 21.- Rugosidad de las películas en función de la presión de nitrógeno.

III.6 Resultados de las mediciones de Nanoindentación.

Los resultados de nanoindentación obtenidos para el sustrato de acero 304 y las películas de nitruro de tungsteno, se muestran en las figuras 22 y 23. En la figura 22 se presenta la gráfica de la dureza en función de la carga de penetración, para el acero 304 y en la figura 23 se presenta la gráfica de la dureza como una función de la presión de N_2 para las películas depositadas.

III.6.1 Curvas de dureza frente a presión de nitrógeno.

La figura 22 muestra los valores de dureza obtenidos para el acero 304 a cargas de 200 μN , 400 μN , 800 μN y 1200 μN , obteniéndose valores aproximados de dureza de 4.40 GPa, 5.52 GPa, 6.50 GPa y 8.90 GPa. Esto nos muestra que conforme se aumentó la carga sobre la superficie de las películas se presentó un aumento de la dureza del acero 304.

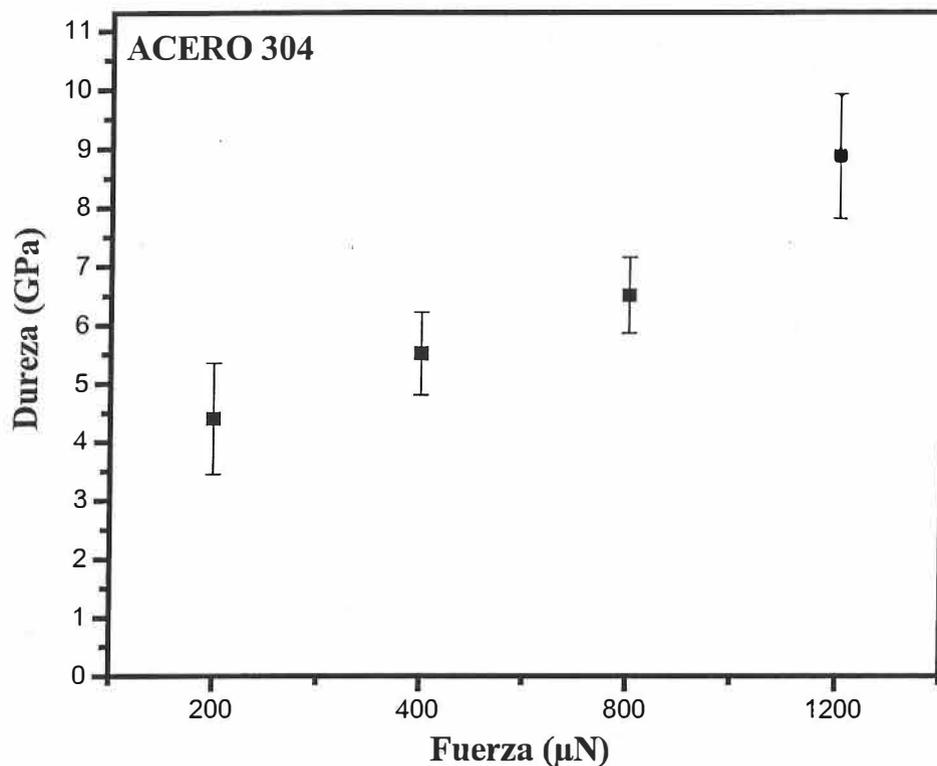


Figura 22.- Gráfica de la dureza para el acero 304 en función de la carga de penetración.

En la figura 23 se observa el comportamiento de la dureza en función de la presión de N_2 para los depósitos realizados de 0 mTorr a 12 mTorr de nitrógeno, las barras en el eje y de la gráfica indican un acortamiento del eje. Los resultados nos indicaron que conforme se va incorporando nitrógeno en las películas, hay un aumento de dureza hasta una presión de 10 mTorr y para la película a 12 mTorr de nitrógeno hay una disminución en la dureza. Los valores de dureza máximo para los depósitos a 6 mTorr, 8 mTorr y 10 mTorr de

nitrógeno son; 37.30 GPa, 37.35 GPa y 37.75 GPa. M. Bereznai y colaboradores, en este año (2005), encontraron que la dureza para el nitruro de tungsteno con una estequiometría óptima, dada por W_2N , es de 36 GPa.

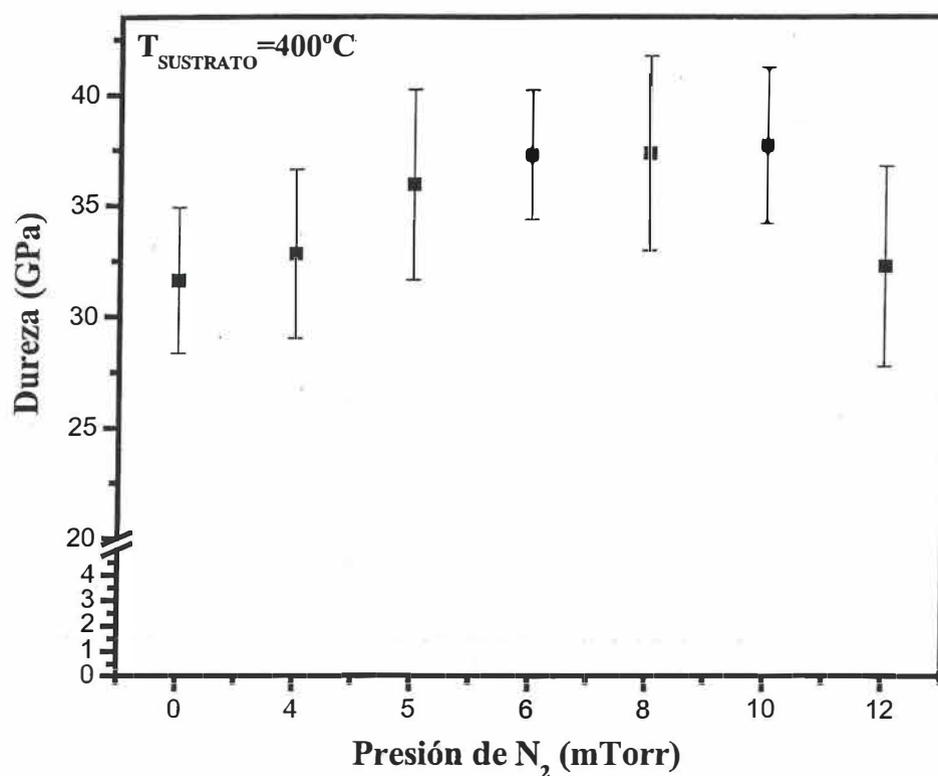


Figura 23.- Gráfica de la dureza en función de la presión de nitrógeno para las películas de nitruro de tungsteno.

III.6.2 Cálculo del Módulo de Young.

Para la obtención de los datos del módulo elástico de Young (E_f) para las películas de nitruro de tungsteno, de la ecuación [10] despejamos E_f , obteniendo:

$$E_f = \frac{1 - \nu_f^2}{\frac{1}{E_R} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad [12]$$

Se sustituyeron los valores del módulo elástico del indentador de Diamante (E_i) de 1140 GPa y su cociente de Poisson (ν_i) de 0.07 (Oliver y Pharr, 1992) así como el valor de (ν_f) de 0.25 para el nitruro de tungsteno (Hones et al., 2003). Posteriormente se sustituyeron los datos experimentales obtenidos al indentar las muestras, esto es el módulo elástico efectivo (E_R) obteniendo el módulo elástico de Young para cada una de las muestras depositadas a presiones de 0 mTorr a 12 mTorr de nitrógeno, considerando que la película a 0 mTorr de N_2 al exponerse al medio ambiente se contamina. Los resultados se muestran en la tabla VII. En las figuras 24 y 25 se presentan las gráficas correspondientes al módulo efectivo en función de la presión de N_2 y al módulo elástico de Young del material en función de N_2 , las barras en el eje y indican un acortamiento del eje.

Tabla VII. Módulo elástico de Young de las películas de nitruro de tungsteno, obtenido a partir de los valores experimentales del módulo elástico efectivo y del cociente de poisson.

Presión de N₂ (mTorr)	Módulo Elástico Efectivo E_R (GPa)	Módulo Elástico de Young E_f (GPa)
0	373.00	518.51
4	326.77	428.60
5	298.23	378.00
6	292.10	367.65
8	336.90	447.42
10	328.38	431.56
12	285.17	356.00

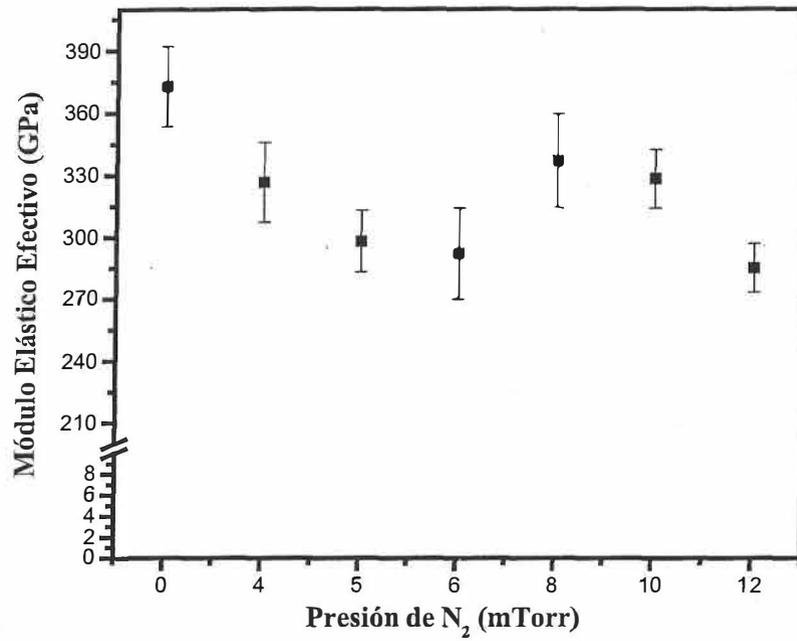


Figura 24.- Gráfica del módulo elástico efectivo como función de la presión de nitrógeno para las películas de W_xN_y .

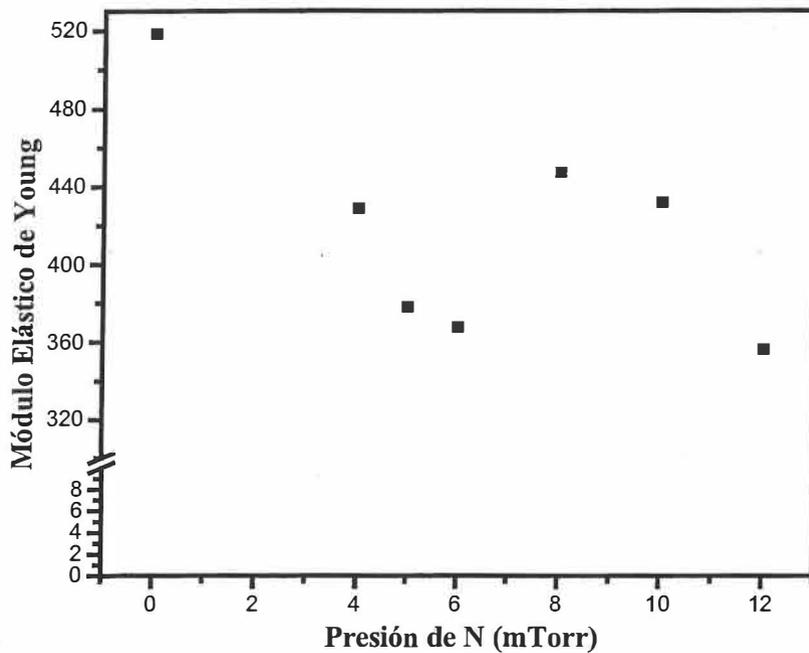


Figura 25.- Gráfica del módulo elástico de Young como función de la presión de nitrógeno para las películas de W_xN_y .

III.6.3 Curvas de carga frente a desplazamiento

En la figura 26 se observa que para el acero 304 se obtuvieron las curvas de indentación para cargas de $400 \mu\text{N}$, $800 \mu\text{N}$ y $1200 \mu\text{N}$, en función de la penetración de indentación. Se observa que el comportamiento es muy plástico, que es típico de un metal con una recuperación elástica mínima, en este caso para las tres cargas aplicadas.

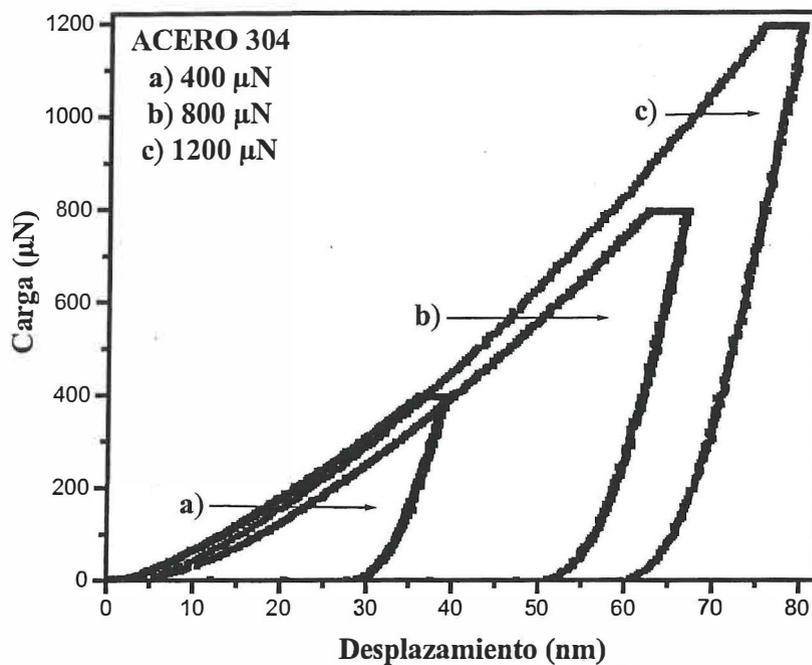
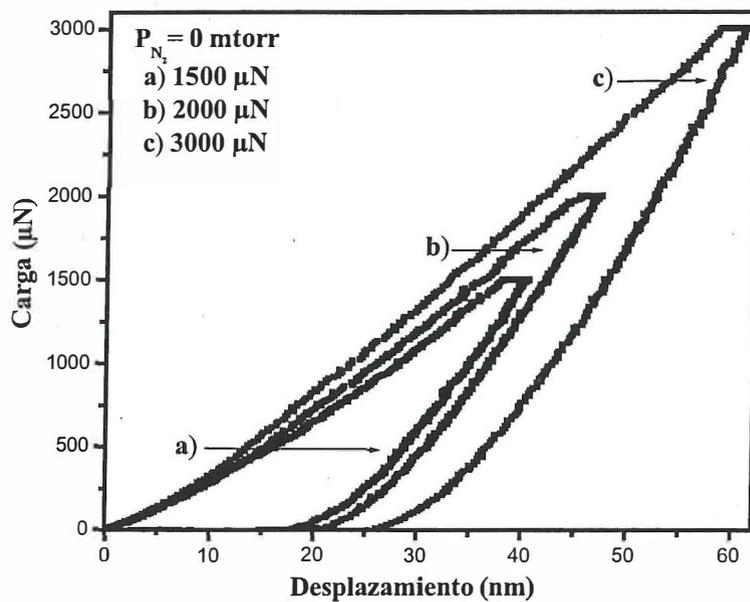


Figura 26.- Curvas de carga en función de la profundidad de indentación, para cargas de 400 μN , 800 μN y 1200 μN aplicadas sobre Acero 304.

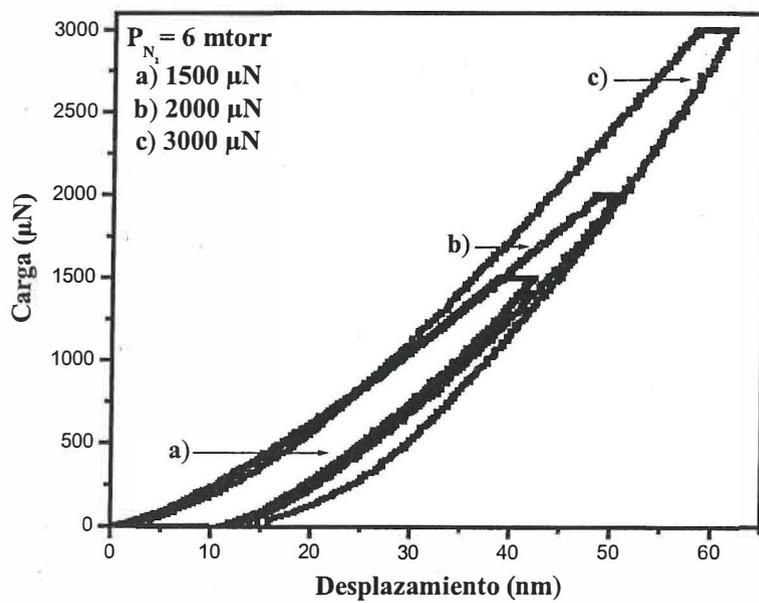
En la figura 27, tenemos en cada gráfica, tres curvas de la carga como función del desplazamiento para las películas a 0 mTorr, 6 mTorr y 12 mTorr de nitrógeno. En la curva de carga-descarga que corresponde a la película a 0 mTorr se puede apreciar un comportamiento plástico para las indentaciones de 1500 μN , 2000 μN y 3000 μN , esto nos indica que la película es muy dura.

En las gráficas b) y c) se tienen las curvas de carga-descarga para los depósitos realizados a 6 mTorr y 12 mTorr de nitrógeno. Se observó que hay una menor profundidad

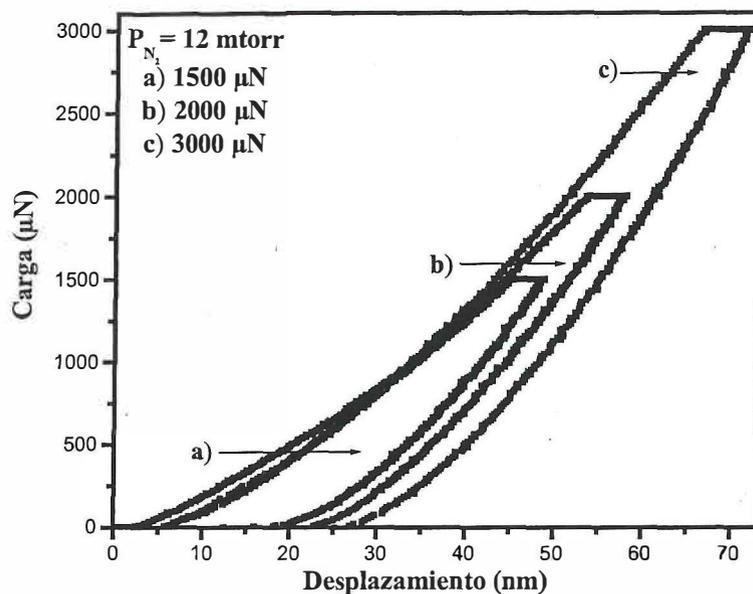
de penetración en la gráfica b) y es mayor en c). Esto nos sugiere que debido a que el material presenta una mayor resistencia al ser indentado, la película es más dura para el depósito a una presión de 6 mTorr y menor para 12 mTorr.



a)



b)



c)

Figura 27.- Curvas de carga-descarga de las películas de W_xN_y : a) 0 mTorr, b) 6 mTorr y c) 12 mTorr de nitrógeno. Las cargas fueron de 1500 μN , 2000 μN y 3000 μN .

En la figura 28 se tienen las imágenes en dos dimensiones, obtenidas con el equipo de AFM en modo STM para la película de tungsteno antes y después de ser indentada a una carga de 3000 μN . En las indentaciones sobre un área de barrido de 2 μm , se observó la huella del indentador de diamante tipo Berkovich. En la figura 29 se muestran las imágenes obtenidas para las películas de nitruro de tungsteno depositadas a 5 mTorr de nitrógeno. Como se puede observar en las imágenes, no se puede apreciar mucho la huella de la punta, esto puede ser debido a que las películas son muy duras.

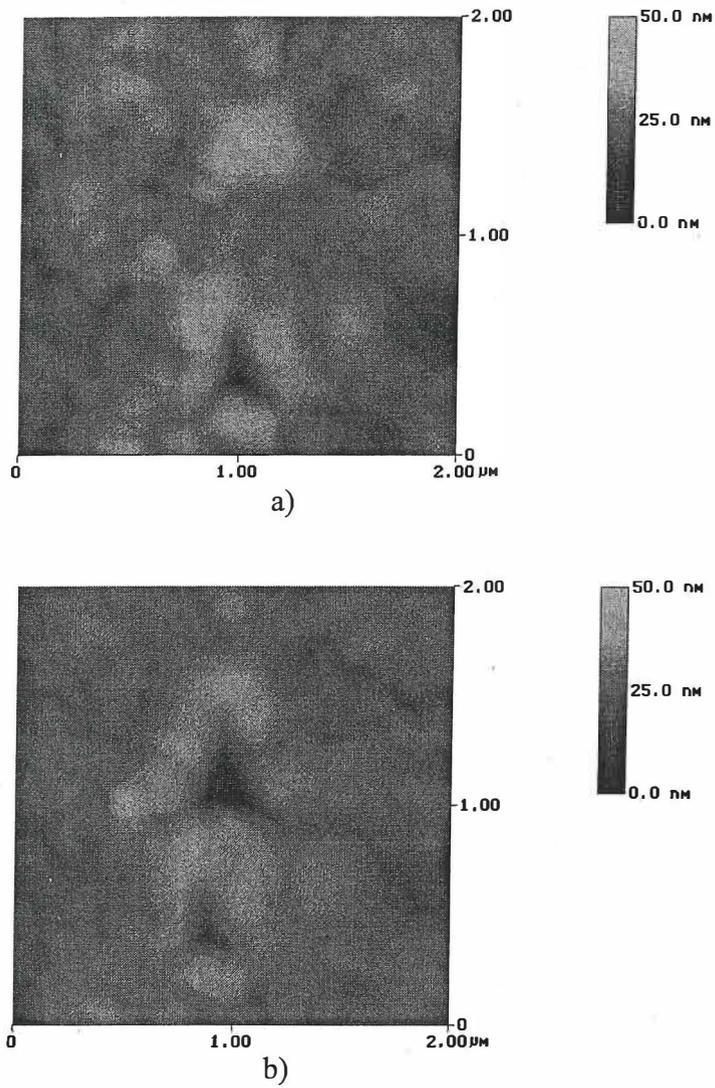


Figura 28.- Imágenes de la película de tungsteno; a) antes de la indentación y b) después de la indentación, en un área de 2 μm y a una carga de 3000 μN.

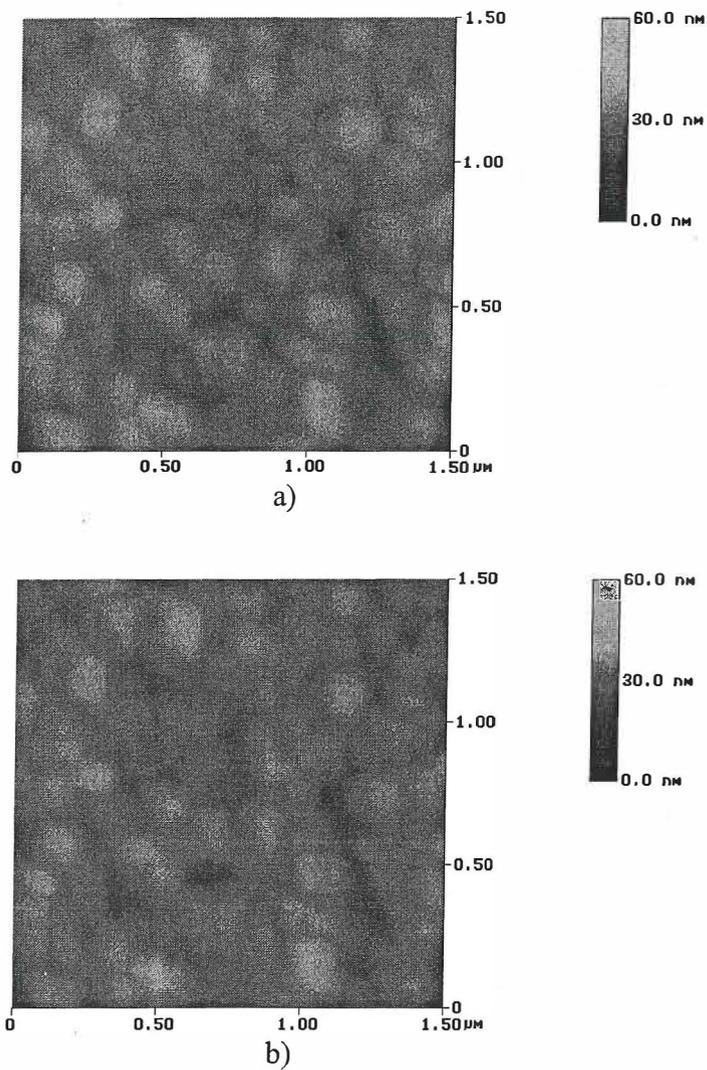


Figura 29.- Imágenes de la película de nitruro de tungsteno depositada a 5 mTorr de nitrógeno: a) antes de la indentación y b) después de la indentación, en un área de 1.5 μm y a una carga de 3000 μN.

IV DISCUSIONES

IV.1 Composición química

En la sección anterior se describieron los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo de este trabajo.

Los resultados mostraron que para los depósitos de la películas delgadas de 0 mTorr a 12 mTorr de nitrógeno, hay un incorporación de nitrógeno mostraron un ligero aumento a bajas presiones (menores a 5 mTorr) y a presiones mayores alcanza un punto de saturación en el cual el contenido de nitrógeno permanece casi constante. De los datos de AES se observa que se llega a una concentración máxima aproximadamente del 18% para la incorporación de nitrógeno. La estequiometría aproximada para presiones de 5 mTorr a 12 mTorr es: $W_{4.5}N$ para 5 mTorr, $W_{4.6}N$ para 6 y 8 mTorr, $W_{4.3}N$ para 10 mTorr y $W_{4.71}N$ para 12 mTorr. Para estos depósitos la estequiometría ideal es $W_{4+x}N$. La concentración relativa de nitrógeno a tungsteno máxima es de $x = 0.22$ ($x=[N]/[W]$). De la tabla IV, se observa que para valores mayores a 5 mTorr la concentración de N_2 permanece casi constante, probablemente para mayores presiones de N_2 , la solubilidad del N_2 en el tungsteno alcance un valor máximo.

El análisis cualitativo obtenido por AES de las películas de W_xN_y , muestra que el depósito de tungsteno a 0 mTorr de N contiene una pequeña cantidad de O, de 3.9%, que no se pudo evitar. El depósito a 2 mTorr también cuenta con una pequeña cantidad de O de 3.1% y de 2.6% de nitrógeno y el de 4 mTorr cuenta con 3.1% de O y con 2.7% de N. Debido a que estos porcentajes fueron muy pequeños, consideramos que la posible

composición de las películas es W. Los depósitos realizados a 5 mTorr, 6 mTorr, 8 mTorr, y 12 mTorr de nitrógeno contaron sólo con la presencia de tungsteno y nitrógeno. La película crecida a 10 mTorr, contiene tungsteno, nitrógeno, con una cantidad indeseada de carbono y oxígeno, de 4.8% y 1.6%. La presencia de estos elementos en el material pudieron haber afectado el resultado de la dureza obtenida, como veremos posteriormente.

Se observó que conforme se incorpora el nitrógeno se presenta un cambio en las intensidades de los picos de tungsteno y nitrógeno, aumentando la altura del pico de nitrógeno N de energía (384 eV) y disminuyendo ligeramente la altura del pico de W de energía (179 eV). De acuerdo con la señal del tungsteno puro, nos muestra que se presentó un corrimiento de 2 eV para el depósito $D_{P005T400_WN}$.

Los depósitos a 0, 2 y 4 mTorr de N_2 las películas consistieron de tungsteno e impurezas de oxígeno. Estas impurezas no se observaron en las películas crecidas a 5 mTorr, 6 mTorr, 8 mTorr y 10 mTorr de N_2 ya que se observó que la composición de las películas era solamente de tungsteno y nitrógeno.

La presencia de estas impurezas se puede deber a diversos factores. Primero que la cámara de síntesis estuviera contaminada. Como después de sintetizar las muestras las trasladamos a la cámara de análisis Auger para medir la composición química, estuvieron expuestas a la contaminación del medio ambiente. Como el equipo consta de un cañón de iones de argón con el cual se limpiaron las muestras antes de ser analizadas y se operó a ultra alto vacío probablemente pudo contener gases residuales como CO ó H_2O .

El análisis del perfil de profundidad de la película crecida a 12 mTorr mostró la presencia de carbón, oxígeno y hierro en la superficie de la muestra y conforme se hizo el

análisis se presentaron niveles constantes de tungsteno y nitrógeno, predominando la concentración de tungsteno.

IV.2 Estructura cristalina

El estudio de difracción de rayos X mostró que las películas de tungsteno a 0 mTorr y a 2 mTorr de N_2 posiblemente tienen una estructura cúbica β -W, indicando que no hay incorporación del nitrógeno en la película. Para las películas de nitruro de tungsteno depositados a 5 mTorr, 6 mTorr, 8 mTorr, 10 mTorr y 12 mTorr de N_2 tienen posiblemente una estructura romboedral WN_2 .

Se presento una variación en las distancias interplanares, por ejemplo para el plano (104) observado en 42.2° las distancias para cada uno de los depósitos son; a 5 mTorr (2.46 Å), 8 mTorr (2.46 Å), 10 mTorr (2.86 Å) y a 12 mTorr (2.47 Å). Concluyendo que a medida que se introduce el N_2 , en la estructura del tungsteno metálico se presenta una expansión en las celdas resultando en una deformación en la estructura, presentando una tensión y una compresión a medida que se incorpora el nitrógeno.

Comparando estos resultados con los que obtuvimos por AES que corresponden a una composición ideal W_4N son diferentes a los obtenidos por XRD, en donde se encontró una posible estequiometría correspondiente a WN_2 .

Estas diferencias se deben a que AES es una técnica superficial con la que se observan los elementos de tungsteno y nitrógeno que componen la superficie de la película y con la técnica de XRD se obtiene información del volumen de la película.

IV.3 Espesores

Los espesores de las películas medidos con el perfilómetro estuvieron en un intervalo de 1 μm y 2 μm . No se obtuvo un valor constante en la altura para las distintas zonas del escalón generado por el sujetador del sustrato y la película depositada. Esto se puede deber a distintos factores, uno de ellos puede ser al hecho de que al formarse la envoltura del plasma, al momento de comenzar a realizar el depósito tuvo una dirección preferencial y el sustrato no estuvo totalmente centrado en el plasma generado, otro punto importante se puede deber a que el sujetador no presionara toda la zona que abarcó en el sustrato.

A medida que aumentó la concentración del nitrógeno, se observó una disminución en los espesores, en el cual para el depósito a 12 mTorr se presentó una disminución ligeramente mayor del espesor de la película delgada. Esto posiblemente fue debido a que al incorporarse el nitrógeno, aumentó la nitruración del blanco de tungsteno, dificultando arrancar los átomos del blanco para ser depositados sobre el sustrato.

Los espesores obtenidos fueron óptimos para nuestro interés de medición de la dureza de las películas debido a que una de las condiciones para hacer indentaciones es de que la profundidad de penetración debe ser menor al 20% el espesor de la película.

IV.4 Morfología y rugosidad

Las imágenes de la superficie de las películas obtenidas por SEM en un área de 1 μm y con un aumento de 20000x mostraron una superficie muy suave para los depósitos a 0 y 2 mTorr de nitrógeno y un mayor grado de rugosidad conforme aumentó la presión de

nitrógeno hasta 12 mTorr. Las mediciones realizadas por AFM en dos áreas distintas a $1\ \mu\text{m}$ y $2\ \mu\text{m}$ mostraron que para las películas a 0 y 2 mTorr se presentó una rugosidad del orden de 2 nm y 2.3 nm para las dos áreas. Para los depósitos de 4 a 12 mTorr., la rugosidad medida fue del orden de 2.3 nm y 3.6 nm.

La rugosidad puede deberse a que las películas crecidas están sujetas al bombardeo del gas ionizado de argón y a una temperatura del sustrato de $400\ ^\circ\text{C}$, induciendo rugosidad en las películas probablemente generando algunos huecos e incorporando un poco de gas (Mattox, 1988).

IV.5 Análisis de Nanoindentación

Las propiedades mecánicas que se midieron mediante esta técnica fueron la dureza y el módulo de Young. Se probó que la dureza aumenta conforme la fuerza de penetración aumenta. La dureza del acero varió de 4.40 a 8.90 GPa para cargas de 200 a 1200 GPa. La dureza máxima del acero de 8.90 GPa corresponde a una carga de 1200 GPa.

La dureza que se encontró para las películas de nitruro de tungsteno varían de 31.65 GPa a 37.70 GPa, para presiones de nitrógeno de 0 mTorr a 12 mTorr. Los valores superiores de dureza de 37.30 GPa, 37.35 GPa y 37.70 GPa, para presiones 6 mTorr, 8 mTorr y 10 mTorr de nitrógeno. Estos valores reportados en este trabajo estuvieron de acuerdo a los obtenidos por Bereznai y colaboradores quienes encontraron que el valor de dureza para el nitruro de tungsteno con estequiometría W_2N es de 36 GPa. Cabe mencionar que la dureza de nanoindentación es cerca del 10-30% en magnitud más grande que las mediciones de dureza obtenidas por microindentación (Qian et al., 2005). Lo cual es un

indicativo para nuestras películas que se encontraron dentro de un valor óptimo para la posible estequiometría de $W_{4+x}N$.

El módulo elástico de Young para el tungsteno fue 518.51 GPa, considerando que fue contaminado por exposición al medio ambiente, por lo que el cociente de Poisson de 0.25 para el nitruro de tungsteno se usó para calcular su módulo. Los valores para las películas de 4 mTorr a 12 mTorr de N_2 fueron de 356.00 GPa hasta 447.42 GPa. Esto nos indica que la deformación de las películas es mínima, al comparar este resultado con el módulo de Young del diamante que es de 1140 GPa (Oliver y Pharr, 1992).

Con las curvas de carga y descarga presentadas de las gráficas de carga-profundidad se observó que el acero 304 tuvo un comportamiento muy plástico con una recuperación elástica mínima para cargas de 400 GPa a 1200 GPa.

Al observar las curvas de carga-descarga para las películas de nitruro de tungsteno, podemos apreciar que las películas tuvieron un comportamiento elástico-plástico. Al ser la profundidad de penetración menor, se observó que la película presentó una mayor resistencia al ser indentado, por ejemplo, para el depósito a 6 mTorr de nitrógeno la película fue más dura en comparación a la de una presión de 12 mTorr que presentó una menor resistencia al ser indentado.

Se obtuvieron las imágenes por AFM antes y después de las indentaciones para cada uno de los depósitos. Se observó claramente la huella impresa en la película de tungsteno de la punta de diamante tipo Berkovich. Para una película de nitruro de tungsteno depositada a 5 mTorr de nitrógeno se observó que no es posible observar la

huella de la punta, esto se debe a que la película es muy dura. Esto nos indica la presencia de un gran enlace químico covalente y una gran energía de cohesión.

V. CONCLUSIONES

Se crecieron películas delgadas de W_xN_y sobre sustratos de Acero 304 mediante la técnica de erosión iónica-dc, erosionando un blanco de tungsteno en un ambiente de nitrógeno, con gas de argón ionizado y variando la presión de nitrógeno en un intervalo a bajas presiones de 0 mTorr a 12 mTorr de nitrógeno de manera efectiva.

Los resultados de AES nos indicaron que las películas depositadas a 0 mTorr y 2 mTorr de N_2 , tuvieron posible estequiometría W y para las películas depositadas 5 mTorr a 12 mTorr es: $W_{4.5}N$ para 5 mTorr, $W_{4.6}N$ para 6 y 8 mTorr, $W_{4.3}N$ para 10 mTorr y $W_{4.71}N$ para 12 mTorr, con una relación estequiometría dada por $W_{4+x}N$. Las relaciones estequiométricas nos indicaron que los compuestos que se crecieron a 0 mTorr y 2 mTorr de nitrógeno fue tungsteno metálico y los compuestos que se crecieron de 5 mTorr a 12 mTorr de nitrógeno fue de nitruro de tungsteno.

Los resultados de difracción de rayos X muestran que la estructura cristalina se empezó a deformar al introducirse los átomos de nitrógeno. Las películas de a 0 mTorr y 2 mTorr de N_2 tuvieron una posible estructura cúbica β -W y las películas de nitruro de tungsteno tuvieron una posible estructura romboedral WN_2 . Esto es una indicación de una expansión en las celdas debido a la incorporación de nitrógeno resultando en una deformación en la estructura presentando una tensión y compresión de las películas depositadas. La diferencia con el resultado obtenido por AES ($W_{4+x}N$) fue debido a que AES es una técnica superficial con la que se observan los elementos de tungsteno y

nitrógeno que componen la superficie de la película y con XRD se obtiene información del volumen de la película.

Los espesores obtenidos estuvieron en un intervalo de $1\ \mu\text{m}$ y $2\ \mu\text{m}$ en promedio. Con una leve disminución del espesor de las películas a la incorporación de nitrógeno, fueron un resultado óptimo para la medición de la dureza de las películas delgadas debido a que para hacer indentaciones se tuvo presente la siguiente regla empírica, la profundidad de penetración del indentador debe ser menor al 20% el espesor de la película.

La morfología de la superficie de las películas obtenidas por SEM mostró que la superficie es muy suave a bajas presiones de nitrógeno y se vuelven ligeramente rugosas a medida que se aumentó la presión del nitrógeno. Los resultados fueron corroborados con los obtenidos por AFM, en el cual se muestra que la rugosidad estuvo en un intervalo de 2.3 nm y 3.6 nm.

Nuestro interés principal era mostrar que las propiedades mecánicas del acero 304 mejoran al aplicar el recubrimiento de nitruro de tungsteno y se probó al aumentar la dureza del Acero 304 aproximadamente en un 400%, debido a que su dureza aumentó de 8.9 GPa a una dureza de 37.70 GPa, para la película depositada a 10 mTorr de nitrógeno, obtenida mediante la técnica de nanoindentación.

El módulo elástico de Young para el tungsteno fue de 518.51 GPa y los valores obtenidos fueron de 356.00 GPa hasta 447.42 GPa para el material de nitruro de tungsteno, lo que nos indicó que no presentó una gran deformación.

Las curvas de carga-descarga obtenidas, muestran que las películas son muy duras con un comportamiento elástico-plástico. En las imágenes por AFM-STM antes y después

de las indentaciones sobre las películas no mostraron las huellas del indentador, esto es debido probablemente a la dureza de las películas, debido a que existe un gran enlace químico covalente y una gran energía de cohesión entre los átomos de tungsteno y nitrógeno.

VI. LITERATURA CITADA

- Bereznai, M., Z. Tóth, A. P. Caritcato, M. Fernández, A. Luches, G. Majni, P. Mengucci, P. M. Nagy, A. Juhász y L. Nánai. 2005. "Reactive pulsed laser deposition of thin molybdenum and tungsten nitride films". *Thin Solid Films*. 473: 16-23 p.
- Bhushan, B. 1999. "Nanomechanical properties of solid surfaces and thin films". En: Bhushan B. *Handbook of Micro/Nanotribology*. CRC Press. Second Edition. Boca Raton: 433-524 p.
- Cáceres, S., D. 2002. "Estudio de las propiedades mecánicas en monocristales y láminas delgadas de MgO mediante la técnica de nanoindentación". Tesis doctoral. UAM; Madrid, España. 246 pp.
- Colton, R. J. 2004. "Nanoscale measurements and manipulation". *J. Vac. Sci. Technol. B* 22 (4):1609-1633 p.
- Goodhew P. J., F. J. Humphreys y R. Beanland. 2001. *Electron microscopy and analysis*. Taylor & Francis. Londres. 251 p.
- Holleck, H. 1986. "Material selection for hard coatings". *J. Vac. Sci. Technol. A*. 4 (6):2661-2669 p.
- Hones, P., R. Consiglio, N. Randall y F. Lévy. 2000. "Mechanical properties of hard chromium tungsten nitride coatings". *Surface & Coatings Technology*. 125:179-184 p.
- Hones, P., N. Martin, M. Regula y F. Lévy. 2003. "Structural and mechanical properties of chromium nitride, molybdenum nitride, and tungsten nitride thin films". *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36:1023-1029 p.
- Hurtado, M. A., J. González Hernández, J. Muñoz Saldaña, P. Herrera Fierro, P. García Jimenez, R. J. Espinoza Beltrán y T. Schoiz, G. A. Schneider. 2004. *Vacuum*. 76:173-176 p.

- Kittel, C. 1993. "Introduction to solid state physics". John Wiley and Sons, Inc. Sexta edición. New York. 782 pp.
- López, de la T. L. L. 2001. "Aplicaciones de la microscopía de electrones retrodispersados en la ciencia de materiales". Tesis de Maestría. UNAM. Ensenada B. C. México. 77 pp.
- Mattox, D. M. 1989. "Particle bombardement effects on thin-film deposition": A review. *J. Vac. Sci. Technol. A* 7.(3):1105-1114 p.
- Migita, T., R. Kamei, T. Tanaka y K. Kawabata. 2001. "Effect of dc bias on the compositional ratio of WN_x thin films prepared by rf-dc coupled magnetron sputtering". *Appl. Surf. Sci.* (169-170):362-365 p.
- Morant, C., S. García Manyes, F. Sanz, J. M. Sanz y E. Elizalde. 2005. "Nanotribological properties of CN/TiCN/TiN/Si multilayer as determined by AFM". *Nanotechnology*. 16: 211-217 p.
- Ohmura, T. y Saburo M. 2003. "Evaluation of mechanical properties of ceramic coatings on a metal substrate". *Surface & Coatings Technology*. (169-170):728-731 p.
- Oliver, W. C. y G. M. Pharr. 1992. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments". *J. Mater. Res.* 7. (6):1564-1583 p.
- Oliver, W. C. y G. M. Pharr. 2004. "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation". *Advances in understanding and refinements to methodology*. *J. Mater. Res.* 19.(1):3-20 p.
- Qian, L., M. Li, Z. Zhou, H. Yang y X. Shi. 2005. "Comparison of nano-indentation hardness to microhardness". *Surface & Coatings Technology*. 195:264-271 p.
- Oyama, S. T. 1996. "Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides". En: Oyama S. Ted. *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*. Blackie academic & professional. London: 1-27 p.

- Richter, A., R. Ries, R. Smith, M. Henkel y B. Wolf. 2000. "Nanoindentation of Diamond, graphite and fullerene films". *Diamond and Related Materials*. 9:170-184 p.
- Penning, F. M., 1935. Patent 2,146,025. US
- Shen, Y. G. y Y. W. Mai. 2000. "Effect of oxygen on residual stress and structural properties of tungsten nitride films grown by reactive magnetron sputtering". *Materials Science and Engineering B*. 76:107-115 p.
- Shen, Y. G. y Y. W. Mai. 2000. "Effect of deposition conditions on internal stresses and microstructure of reactively sputtered tungsten nitride films". *Surface & Coatings Technology*. 127:239-246 p.
- Shen, Y. G., Y. W. Mai, D. R. McKenzie, Q. C. Zhang, W. D. McFall y W. E. McBride. 2000. "Composition, residual stress, and structural properties of thin tungsten nitride films deposited by reactive magnetron sputtering". *J. Appl. Phys.* 88 (3):1380-1388 p.
- Soto, H. G., W. De la Cruz, F. F. Castillón, J. A. Díaz, R. Machorro y M. H. Farías. 2003. "Tungsten nitride films grown via pulsed laser deposition studied in situ by electron spectroscopies". *Appl. Surf. Sci.* 214:58-67 p.
- Soto, H. G. 1999. "Modificación y control de la estequiometría utilizando ambientes reactivos y no reactivos en la producción de películas delgadas por ablación láser". Tesis doctoral. CICESE, Ensenada B.C. México. 85 pp.
- Sproul, W. D. 1998. "High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings". *Vacuum*. (4):641-646 p.
- Veprek, S. 1999. "The search for novel, superhard materials". *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(5): 2401-2420 p.
- Vieira, M. T. y A. S. Ramos. 1999. "The influence of ductile interlayers on the mechanical performance of tungsten nitride coatings". *Journal of Material Processing Technology*. (92-93):156-161 p.

Wasa, K. y S. Hayakawa. 1967. Patent 642,012. Japan.

Wasa, K. y S. Hayakawa. 1992. Handbook of sputter deposition technology. "Principles, Technology and Applications". Noyes Publications. Park Ridge. New Jersey, USA: 304 p.

Wei, G. y J.A. Barnard. 2002. "Nanotribological studies of thin CrN_x , CrO_x , and CN_x overcoats for magnetic recording applications", J. Appl. Phys. 91: 7565-7567 p.

APÉNDICE A. Tarjetas de rayos X utilizadas en este trabajo

β -W	2 θ	Int	h	k	l
Tungsten	35.525	26	2	0	0
	39.885	100	2	1	0
	43.880	96	2	1	1
	63.795	14	2	2	2
	66.731	29	3	2	0
	69.603	55	3	2	1
	75.199	15	4	0	0
	86.025	13	4	2	0
	88.694	28	4	2	1

Rad: CuK α 1 λ : 1.5406 Filter: θ -sp: Calculated

Cut off: Int.: Diffract. I/Cor.:

Ref: Katagiri, A., Suzuki, M., Takehara, Z.-i, J. Electrochem. Soc., 138, 767 (1991)

Sys.: Cubic S.G.: Pm3n (223)

a: 5.05 b: c: A: C:

α : β : γ : Z: [8] mp:

Ref: Ibid.

Dx: 18.964 Dm: SS/FOM: F_g = 1000(.0002, 14)

Tungsten was electrodeposited at 450 C from a melt of Zn Cl₂, Na Cl and W Cl₆ and 350 mv and a total deposition charge of 25 coulombs/cm². D-values calculated using cell parameter given in reference. Cr3-Si type. PSC: cP8. Mwt: 183.85. Volume[CD]: 128.79.

WN2	2 θ	Int	h	k	l
Tungsten Nitride	16.201	999*	0	0	3
	32.737	298	0	0	6
	36.280	566	1	0	1
	37.543	360	0	1	2
	42.272	280	1	0	4
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	45.553	289	0	1	5
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lcor.: 11.88	50.014	45	0	0	9
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)	53.534	137	1	0	7
Ref: Khitrova, V.I., Kristallografiya, 6, 549 (1961)	58.118	80	0	1	8
	64.428	85	1	1	0
	66.925	91	1	1	3
Sys.: Rhombohedral S.G.: R3m (166)	68.326	56	1	0	10
a: 2.89 b: c: 16.4 A: C: 5.6747	68.615	26	0	0	12
α : β : γ : Z: 3 mp:	73.939	52	0	1	11
Ref: Ibid.	74.169	120	1	1	6
	76.244	40	0	2	1
	77.024	30	2	0	2
	80.118	28	0	2	4
Dx: 8.897 Dm: ICSD #: 030364	82.421	32	2	0	5
	85.741	39	1	1	9
	86.281	22	1	0	13
	88.510	22	0	2	7
Peak height intensity. R-factor: 0.140. N2 W type. PSC:	89.586	6	0	0	15
hR3. At least one TF missing. Mwt: 211.86. Volume[CD]:					
118.62.					