



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS
TRANSPARENTES DURAS DE Al-Si-N USANDO LA
TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:
M. en C. LAURA PATRICIA RIVERA RESENDIZ

TUTOR PRINCIPAL
Dr. EDGAR ENRIQUE CAMPS CARVAJAL
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
Dra. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Dr. STEPHEN MUHL SAUNDERS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CDMX, AGOSTO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

***A mis padres: Adela Reséndiz y Arturo Rivera
y mis hermanos: Leticia y Fernando por su
amor y apoyo incondicional.***

***A mi precioso José G. Quiñones por su
paciencia, motivación y amor constante.***

Agradecimientos

Agradezco a CONACYT por el apoyo económico brindado durante la realización de este trabajo de tesis.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Autónoma de México así como al posgrado y coordinación del IIM por brindarme todo el apoyo durante mi estancia.

Agradezco al ININ por permitirme realizar gran parte de mi trabajo de tesis.

Quiero agradecer a mi asesor de tesis, el Dr. Edgar Enrique Camps Carvajal por la oportunidad que me ha brindado de poder realizar este proyecto con todo su apoyo, confianza y dedicación continua, así como por sus conocimientos transmitidos durante estos años.

Agradezco a mi comité tutor, el Dr. Stephen Muhl Saunders y la Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada, por las valiosas contribuciones que hicieron a lo largo de este trabajo así como por el tiempo que dedicaron para revisarlo, aún a pesar de tantas actividades que los ocupan.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio: Johans, Victor, Fernando, Mariela, Osmar, Roberto, Julio, Claudia y Lilia por compartir sus conocimientos para enriquecernos todos.

Quiero agradecer a todos los técnicos del ININ por su colaboración y apoyo en las mediciones de espectroscopia, especialmente a Rafael Basurto, Pavel López, Carlos Salinas y Jorge Pérez.

Agradezco a mis padres: Adela, Arturo y mis hermanos: Lety y Fer por su comprensión, comunicación constante y apoyo a pesar de la distancia.

Agradezco infinitamente a mi chiquito precioso José G. Quiñones quien siempre ha estado a mi lado compartiendo alegrías y angustias, por impulsarme siempre a salir adelante para superarme día a día, por su apoyo incondicional y por su amor constante. Gracias mi amor.

Gracias a todos los amigos que me han apoyado y animado con cariño durante todo el tiempo de realización de este trabajo así como a las personas que me faltaron por mencionar en estas líneas y que de alguna forma estuvieron presentes durante esta etapa de mi vida, gracias infinitas.

Resumen

Películas delgadas de Al-Si-N se depositaron mediante la ablación simultánea de los blancos de aluminio y silicio en una atmosfera reactiva 100 % N₂. Los recubrimientos se depositaron a presiones de trabajo de 0.6 y 1 Pa con una temperatura de substrato de 200 °C. Los parámetros de plasma (energía cinética media y densidad iónica) se estudiaron y caracterizaron mediante las curvas de tiempo de vuelo (TOF) obtenidas de la sonda plana de Langmuir. El análisis de las especies químicas del plasma combinado de los blancos de aluminio y silicio se realizó mediante espectroscopía de emisión óptica (OES). Los parámetros del plasma de aluminio permanecieron constantes durante todos los experimentos, con una energía cinética media de iones de 200 eV y una densidad iónica de $9.3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Para el blanco de silicio se utilizó una energía cinética media de iones de 40 eV en todos los experimentos, variando únicamente la densidad iónica de 0.7×10^{18} a $3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$, lo que permitió incorporar diferentes contenidos de silicio en las películas en un rango de 4 a 20 % at.

En una serie diferente de experimentos en la que se analizó el comportamiento de las especies químicas presentes en el plasma combinado, se varió la presión de trabajo de 0.4 a 1 Pa. Los parámetros del plasma de aluminio se ajustaron tal que permanecieran constantes a los valores anteriormente mencionados. Para el caso del plasma de silicio la energía cinética media se mantuvo a 40 eV variando únicamente la densidad iónica en función de la presión de trabajo.

El análisis de los resultados de OES del plasma combinado, mostró cambios en la intensidad de las especies químicas de N_2^+ , Si^{2+} , Al^+ y Al^0 debido al efecto en el cambio de la presión de trabajo de 0.4 a 1 Pa.

La composición química de los recubrimientos evaluada por XPS, mostró un incremento significativo en el contenido de silicio de las muestras debido al incremento en la presión de trabajo. El estado químico que presentan las películas de Al-Si-N en función del contenido de silicio y el análisis por HR-TEM, sugiere la formación del nanocompuesto de $w-AlN/a-Si_3N_4$ para contenidos de silicio de 4 a 6 % at. Por encima de 6 % atómico de silicio es probable que el material forme una solución sólida de Al-Si-N. Para un contenido de silicio de 20 % at. predominó la fase $a-Si_3N_4$.

El máximo valor de dureza alcanzado fue de 30 ± 1.5 GPa, para la película con 4 % at. de silicio. Para contenidos de silicio mayores de 4 % at; los recubrimientos exhiben durezas más bajas. La prueba de rayado en las películas con diferentes contenidos de silicio mostró buena adherencia al substrato. Para contenidos de silicio entre 8 y 20 % at. la adherencia de la película resistió una carga de alrededor de 10 N sin presentar falla por tensión Hertziana, para la muestra con 4 % at. el límite de carga fue de 25 N antes de presentar el recubrimiento fallas de tensión por arco. La mayoría de las películas resistió una carga máxima de 90 N sin presentar delaminación. El análisis por espectroscopia Raman de la huella residual de la prueba de rayado, no mostró cambios de fase inducidos por efecto de la carga aplicada a los recubrimientos.

Abstract

Al-Si-N thin films were deposited by the simultaneous laser ablation of silicon and aluminum targets in a reactive 100 % N₂ atmosphere. Deposition pressures of 0.6 and 1 Pa were used for growth of the coatings at a substrate temperature of 200 °C. Plasma parameters (mean kinetic energy and ion density) were calculated from the time of flight (TOF) curves measured by a Langmuir planar probe. The chemical species contained using the combined aluminum and silicon plasmas were analyzed by optical emission spectroscopy (OES). The aluminum plasma parameters were kept constant during all the experiments, which gave a mean kinetic ion energy of 200 eV and an ion density of $9.3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$. For the silicon plasma a mean kinetic ion energy of 40 eV was fixed, but the ion density was varied from 0.7×10^{18} to $3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$. This variation produced an incorporation of silicon in the films from 4 to 20 at %.

In a different set of experiments where the chemical species of the combined plasma were analyzed, the deposition pressure was varied from 0.4 to 1 Pa. Aluminum plasma parameters were adjusted to remain constant regardless the pressure at the same values mentioned before. For the case of the silicon plasma the mean kinetic ion energy was maintained at 40 eV and the ion density was varied with pressure. OES results analysis, showed intensity changes in the emissions corresponding to N₂⁺, Si²⁺, Al⁺ y Al⁰ as the pressure increase from 0.4 to 1 Pa.

The chemical composition of the samples determined by XPS, showed a significant increase of the silicon content in the films, this effect was attributed to the increase in deposition pressure.

The chemical state together with HR-TEM analysis of the Al-Si-N thin films suggested the formation of a w-AlN/a-Si₃N₄ nanocomposite for silicon contents from 4 to 6 at %. For silicon contents higher than 8 at. % the a-Si₃N₄ phase was predominant and the films behaved a solid solution. For a silicon content of 20 at. % the a-Si₃N₄ phase was predominant.

The maximum hardness value was 30 ± 1.5 GPa corresponding to the film with 4 at % of silicon. The hardness decreased for silicon contents greater than 4 at. % was observed. Scratch tests on the films with different silicon contents showed that the samples had a good adherence to the substrate. For silicon contents between 8 and 20 at % the films adherence resistance was of 10 N before showing a Hertz tensile cracks. The sample with 4 at. % of silicon, resisted a load of 25 N before failure by arc tensile cracks. Most of the coatings resisted a maximum load of 90 N without delamination. Raman spectroscopy crack analysis of the scratch tests show no phase changes induced by the applied load.

Índice

Resumen	vi
Abstract	viii
Nomenclatura	xvii
Unidades y Símbolos	xx
Abreviaturas	xxii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	4
1.1.1 El sistema Al-Si-N _____	4
1.1.1.1 Diagrama de equilibrio del sistema Al-Si-N _____	4
1.1.2 Recubrimientos Nanocompuestos _____	6
1.1.2.1 Formación de los recubrimientos nanocompuestos duros _____	7
1.1.2.2 Microestructura de las películas producidas en regiones de transición _____	7
1) Región de transición desde la fase cristalina a la amorfa _____	7
2) y 3) Transición entre dos orientaciones cristalográficas preferenciales de granos o dos fases cristalinas _____	9
1.2 Investigaciones previas	11
Capítulo 2. Depósito por Láser Pulsado y Caracterización del plasma	18
2.1.1 Interacción láser- blanco _____	19
2.1.2 Interacción láser- material eyectado _____	21
2.1.3 Expansión del plasma _____	22
2.1.4 Síntesis de las películas delgadas _____	24
2.2 Diagnóstico del plasma _____	24
2.2.1 Sonda de Langmuir _____	24
2.2.2 Espectroscopia de Emisión Óptica _____	29

Capítulo 3. Técnicas de Caracterización.....	32
3.1 Perfilometría _____	32
3.2 Microscopia electrónica _____	33
3.2.1 SEM _____	33
3.2.2 TEM _____	34
3.3 Caracterización óptica _____	36
3.3.1 Espectros de transmitancia obtenidos por UV- Vis _____	36
3.4 Propiedades Mecánicas _____	36
3.4.1 Nanoindentación _____	36
3.4.1.1 Método de Oliver y Pharr _____	38
3.4.1.2 Modelo de Korsunsky _____	40
3.5 Espectroscopia Foelectrónica de rayos-X _____	41
3.5.1 Espectros _____	43
3.6 Prueba de Rayado _____	44
3.6.1 Parámetros extrínsecos de la prueba de rayado _____	45
3.6.2 Parámetros intrínsecos de la prueba de rayado _____	46
3.7 Espectroscopia Raman _____	46
Capítulo 4. Desarrollo Experimental.....	48
Capítulo 5. Resultados Experimentales.....	57
5.1 Diagnóstico de Plasmas _____	57
5.1.1 Espectroscopia de Emisión Óptica _____	57
5.1.2 Curvas de tiempo de vuelo / Sonda de Langmuir _____	64
5.2 Propiedades Químicas _____	66
5.2.1 Composición Química _____	67
5.2.2 Análisis del estado químico de las películas de Al-Si-N _____	70
5.3 Propiedades Ópticas _____	79
5.3.1 Transmitancia _____	80
5.3.2 Brecha Óptica (BG) _____	83

5.4 Propiedades Mecánicas	84
5.4.1 Dureza	85
5.5 Propiedades Morfológicas	90
5.5.1 SEM	90
5.6 Propiedades Estructurales	93
5.6.1 TEM	93
5.7 Propiedades Tribológicas	95
5.7.1 Análisis por Espectroscopia Raman de la huella residual de la prueba de rayado	100
Capítulo 6. Conclusiones	106
Trabajo a futuro	109
Bibliografía	111

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Sección isotérmica del sistema Al-Si-N a 600 °C [31].</i>	5
<i>Figura 2. Ilustración esquemática de las regiones de transición del sistema $Me_{1-x}B_xN$. a) Región de transición desde la fase cristalina a la fase amorfa, b) Región de transición entre dos fases cristalinas o dos orientaciones cristalográficas preferenciales de granos.</i>	8
<i>Figura 3. Desarrollo de la microestructura de las películas producidas en la transición de la fase cristalina a la fase amorfa al incrementar la cantidad del elemento B en $Me_{1-x}B_xN$.</i>	9
<i>Figura 4. Microestructura de las películas de $Me(B)N_x$ producidas en los bordes de grano [a) y c)] y dentro b) de la región de transición entre dos orientaciones cristalográficas preferenciales de grano o dos fases cristalinas.</i>	11
<i>Figura 5. Esquema de un sistema PLD.</i>	19
<i>Figura 6. Esquema de la curva característica I-V de una sonda de Langmuir.</i>	26
<i>Figura 7. Arreglo experimental para la obtención de la curvas de tiempo de vuelo.</i>	28
<i>Figura 8. Niveles de energía involucrados en un experimento típico de OES.</i>	29
<i>Figura 9. Esquema representativo del equipo de OES utilizado en este trabajo.</i>	31
<i>Figura 10. Esquema de medición del espesor.</i>	33
<i>Figura 11. a) Curva carga- desplazamiento, b) patrón de deformación elasto-plástico de la muestra durante y después de la indentación.</i>	39

<i>Figura 12. Proceso de emisión de XPS con a) una eyección de un fotoelectrón después de la absorción de un fotón y b) el proceso de relajación, como resultado la emisión de un electrón Auger KL_{2,3}. Los dos tipos de electrones pueden detectarse durante el análisis.....</i>	42
<i>Figura 13. Diagrama esquemático del sistema PLD.</i>	50
<i>Figura 14. Gráfica semi-logarítmica de la curva I-V para el cálculo de T_e y V_p [95].</i>	54
<i>Figura 15. Evolución temporal de diferentes líneas atómicas y bandas moleculares de la ablación simultánea de Al y Si en una atmósfera reactiva de N₂ a una distancia blanco-substrato de 6 cm.....</i>	54
<i>Figura 16. Espectros de emisión óptica empleando diferentes valores de N_{p-Si} a una presión de 0.6 Pa bajo una atmósfera reactiva de N₂ al 100 %.</i>	62
<i>Figura 17. Intensidad de las principales especies químicas en función de la presión de trabajo empleando dos configuraciones de gas reactivo; a) N₂ y b) N₂/ Ar (60 / 40).....</i>	63
<i>Figura 18. Curvas de tiempo de vuelo para a) Aluminio y b) Silicio.....</i>	65
<i>Figura 19. Contenido de silicio en las muestras en función de N_{p-Si} a presiones de trabajo de 0.6 Pa y 1.0 Pa.....</i>	69
<i>Figura 20. Evolución del estado químico de las películas de Al-Si-N con a) 4, b) 6.2, c) 8.5 y d) 20 % at. de silicio en los espectros de Al 2p, Si 2p y N 1s.</i>	72
<i>Figura 21. Variación de las propiedades ópticas: b) índice de refracción y c) coeficiente de extinción a 633 nm en función del contenido de silicio a partir del ajuste de a) los espectros de transmitancia de los datos experimentales.</i>	81
<i>Figura 22. Brecha óptica directa (E_g) en función del contenido de silicio en las películas. ...</i>	83
<i>Figura 23. Dureza de las películas (H_f) para diferentes contenidos de silicio.</i>	85

<i>Figura 24. Curvas de carga-desplazamiento típicas de las películas de Al-Si-N.</i>	86
<i>Figura 25. a) Esquema de los principales mecanismos de deformación de la indentación de una película delgada, b) Curva de $H_c - \beta$ para la película con 4 % at. de silicio.</i>	87
<i>Figura 26. Sección transversal de la película de Al-Si-N depositada sobre cuarzo a 200 °C.</i>	91
<i>Figura 27. Morfología superficial del recubrimiento de Al-Si-N con 4 % at. de silicio a diferentes aumentos.</i>	93
<i>Figura 28. Micrografías de HR-TEM de las películas de Al-Si-N con a), b) 4 % at. de silicio y c), d) 6.2 % at. de silicio a diferentes aumentos.</i>	94
<i>Figura 29. Daño gradual de las películas de Al-Si-N con diferentes contenidos de silicio en la prueba de rayado.</i>	97
<i>Figura 30. Perfil de la huella generada de la prueba de rayado de las películas de Al-Si-N.</i>	99
<i>Figura 31. Película con 4 % at. de silicio; c) espectros Raman de las diferentes zonas de la huella, a) y b) micrografías de la zona R2 y R5.</i>	100
<i>Figura 32. Película con 8.8 % at. de silicio; c) espectros Raman de las diferentes zonas de la huella, a) y b) micrografías de la zona R2 y R4.</i>	102
<i>Figura 33. Película con 11.5 % at. de silicio; c) espectros Raman de las diferentes zonas de la huella, a) y b) micrografías de la zona R2 y R4.</i>	102
<i>Figura 34. Película con 16.8 % at. de silicio; c) espectros Raman de las diferentes zonas de la huella, a) y b) micrografías de la zona R2 y R4.</i>	104
<i>Figura 35. Película con 20 % at. de silicio; c) espectros Raman de las diferentes zonas de la huella, a) y b) micrografías de la zona R2 y R4.</i>	104

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Condiciones experimentales para el depósito de las películas de Al-Si-N.</i>	54
<i>Tabla 2. Líneas de emisión características representativas de las especies: Al⁰, Al⁺, Si⁰, Si²⁺ y N₂⁺ generadas a partir de la ablación simultánea de los blancos de Al y Si.</i>	56
<i>Tabla 3. Especificaciones de la rejilla 1200 g/mm (300 nm).</i>	58
<i>Tabla 4. Energía de enlace de los espectros: Al 2p, Si 2p y N 1s de las muestras con 4, 6.2, 8.5 y 20 % atómico de silicio.....</i>	78

Nomenclatura

a-	amorfo
a_s	área de sonda
a	constante de red
a_o	constante de red libre de esfuerzos
A_c	área de contacto
AlN	nitruro de aluminio
c	velocidad de la luz
c_o	constante de red libre de esfuerzos
CC	modelo de Campi-Coriasso
C_v	calor específico
DC	corriente directa
dH	derivada de la dureza
dP	derivada de la carga
E	energía
E_Y	módulo elástico
E_{eff}	módulo elástico efectivo
E_g	ancho de banda prohibida
E_i	módulo elástico del indentador
E_k	energía cinética media de los iones.
E_{k-Al}	energía cinética media de los iones de aluminio.

E_{k-Si}	energía cinética media de los iones de silicio.
h	constante de Planck
H	dureza
H_c	dureza compuesta
h_c	profundidad de contacto
H_f	dureza de la película
h_f	profundidad final
$h_{m\acute{a}x}$	profundidad máxima
H_s	dureza del sustrato
h_s	profundidad inicial
$I(t)$	corriente de sonda en función del tiempo
I	densidad de potencia
I_e	corriente electrónica de saturación
I_i	corriente iónica de saturación
IR	infrarrojo
I_{sat}	corriente de saturación
I-V	Corriente- Voltaje
k	coeficiente de extinción
L	distancia de la sonda al sustrato
L_{c1}	carga crítica por agrietamiento
L_{c2}	carga crítica por desprendimiento
m	masa del ion
Me	metales de transición
MeN	metales de nitruros de transición

n	índice de refracción
nc-	nanocrsitalino
N_e	densidad electrónica
N_p	densidad de plasma de iones generada a partir de la ablación de un blanco
N_{p-Al}	densidad de plasma de iones de aluminio
N_{p-Si}	densidad de plasma de iones de silicio
P	carga
P_{máx}	carga máxima
r	radio del indentador
R	reflectividad
S	rigidez de contacto
Si₃N₄	nitruro de silicio
t	espesor del recubrimiento
T_e	temperatura electrónica
T_s	temperatura de substrato
TL	modelo de Tauc- Lorentz
UV-Vis	ultravioleta-visible
V_f	voltaje flotante
V_{plasma}	voltaje de plasma
V_{sonda}	voltaje de sonda
w-	wurtzita hexagonal
w	distancia

Unidades y Símbolos

°C	grados centígrados
% at.	porcentaje atómico
cm	centímetros
eV	electronvolts
$e\phi$	función de trabajo
GPa	gigapascales
Hz	Hertz
hν	energía de un fotón
J	Joules
kV	kilovolts
MHz	megahertz
mm	milímetros
mN	milinewton
mW	miliwats
nm	nanómetros
ns	nanosegundos
Pa	Pascal
s	segundos
W	Wats
α	coeficiente de absorción

β'	indentación relativa
δ	profundidad de indentación medida sobre la huella residual del indentador
ΔE	diferencial de energía
ε	constante de geometría del indentador
κ	conductividad térmica
λ	longitud de onda
μA	microamperes
μm	micrometros
ν	módulo de Poisson
ν_i	módulo de Poisson del indentador
τ	duración de pulso

Abreviaturas

AES	Auger Electron Spectroscopy (Espectroscopia de Electrones Auger)
AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopia de Fuerza Atómica)
Al	Aluminio
AN	Fase cristalina
BE	Binding Energy (Energía de Enlace)
BG	Bandgap (Ancho de banda prohibida)
BN	Fase amorfa
CVD	Chemical Vapor Deposition (Depósito por Vapor Químico)
DC-MS	Direct Current Magnetron Sputtering (Erosión Catódica de Corriente Directa)
EEDF	Electron Energy Distribution Function (Función de Distribución de Energía del Electrón)
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy (Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones)
EPMA	Electron Probe Micro Analysis (Microanálisis por Sonda de Electrones)
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis (Análisis de Detección de Recuperación Elástica)
EXELFS	Extended Energy Loss Fine Structure (Pérdida de Energía Extendida en la Estructura Fina)
FWHM	Full Width at Half Maximum (Ancho a Media Altura)
GI-XRD	Grazing Incidence X-ray Diffraction (Difracción de Rayos-X con Ángulo de Incidencia Rasante)

GW	Gate Width (Tiempo de Apertura)
HIPIMS	High Power Impulse Magnetron Sputtering (Erosión Catódica Pulsada de Alta Potencia)
HR-TEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopia de Transmisión de Electrones de Alta Resolución)
HR-XPS	High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por rayos-X de Alta Resolución)
KE	Kinetic Energy (Energía Cinética)
MBE	Molecular Beam Epitaxy (Epitaxia por Haces Moleculares)
MC	Monocapa
MOVPE	Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (Epitaxia en Fase Vapor de Metales Orgánicos)
MS	Magnetron Sputtering (Erosión Catódica)
NIST	National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología)
OE	Optical Emission (Emisión Óptica)
OES	Optical Emission Spectroscopy (Espectroscopia de Emisión Óptica).
PE	Photo-Electron (Fotoelectrón)
PLD	Pulsed Laser Deposition (Depósito por Láser Pulsado)
RF-	Radio Frecuencia
SAED	Selected Area Electron Diffraction (Difracción de Electrones en un Área Seleccionada)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Barrido)
Si	Silicio
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopia de Transmisión de Electrones)
TOF	Time of Flight (Tiempo de Vuelo)

XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X)
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción por Rayos-X)

Capítulo 1

Introducción

Durante las últimas dos décadas, los recubrimientos nanoestructurados basados en nitruros y carburos de metales de transición han sido de gran interés debido a sus excelentes propiedades. Estos recubrimientos muestran mejoras en sus propiedades: mecánicas, químicas y tribológicas [1–6], lo que los hace altamente atractivos para aplicaciones industriales en maquinado de alta velocidad [7–10], en aplicaciones para desgaste [11,12] y en aplicaciones decorativas [13–15], poniendo especial énfasis en los recubrimientos basados en la combinación de nitruros y/o carburos de Ti, Cr, Al y Si (por ejemplo: Ti-N, Al-N, Ti-Si-N, Al-Si-N, Ti-Al-Si-N) los cuales están disponibles en el mercado y son usados como recubrimientos duros de protección para maquinado de herramientas [16–19]. Los recubrimientos mencionados anteriormente pueden depositarse en una sola capa o varias capas de dos o más elementos. En recubrimientos de una sola capa, es posible formar materiales nanocompuestos o bien materiales en solución sólida, aunque hasta el momento se desconocen los factores (condiciones experimentales: temperatura, presión de trabajo; selección y proporción de los elementos a combinar, etc.) que se deben considerar para formar una u otra estructura [10,20–23]. Especial énfasis se ha puesto a los recubrimientos duros basados en nanocompuestos de nitruros de metales de transición (MeN) de tipo nc-MeN/a-MeN —como por ejemplo: los recubrimientos del nanocompuesto nc-TiN/a-SiN_x (nc-: nanocristalino, a-: amorfo) — debido a que presentan valores de dureza por encima de 40 GPa y los cuales son ampliamente estudiados [5,24]. Los recubrimientos

basados en la combinación de Ti-Si-N o Ti-Al-N, poseen buenas propiedades mecánicas y tribológicas (dureza entre 30-40 GPa, módulo de elasticidad con valores entre 250 a 350 GPa y un coeficiente de fricción por encima de 0.6 [9,12,17,19,25–27]), sin embargo, estos recubrimientos son opacos debido a su naturaleza metálica y no pueden ser utilizados en aplicaciones que requieren transparencia óptica. En ambos casos es posible la formación de nanocompuestos, que de acuerdo a sus características particulares, presentan mejores propiedades mecánicas en comparación con los depósitos en solución sólida.

La combinación de nanocristales de un nitruro ópticamente transparente y duro como el AlN (con una brecha óptica de 6.5 eV), embebidos en una matriz amorfa como el SiN_x, conlleva a la formación de un recubrimiento duro y ópticamente transparente [2,20,28,29] del sistema Al-Si-N.

De acuerdo con la sección isotérmica a 600 °C del diagrama de equilibrio ternario existente de Al-Si-N [30–32] —del cual se hablará en detalle en la sección 1.1.1— el AlN y Si₃N₄ son inmiscibles, sin embargo, respecto a lo reportado en la literatura, el crecimiento de películas de Al_{1-x}Si_xN en solución sólida a una temperatura de 800 °C [33,34], mientras que otros autores han sugerido la formación de una mezcla de estructuras (nanocompuesto + solución sólida) [35]. Recubrimientos nanoestructurados de Al-Si-N crecidas a una temperatura de 200 °C, muestran que se puede obtener cualquiera de las estructuras reportadas anteriormente [1,36]. En relación con lo reportado en la literatura se puede inferir que el cambio estructural de solución sólida a nanocompuesto o viceversa de los recubrimientos de Al-Si-N, depende de la cantidad de silicio que se incorpora en la película. Diversos autores han coincidido que el mejoramiento en las propiedades mecánicas de las películas de Al-Si-N, específicamente de la dureza, se debe a la formación del nanocompuesto de AlN/a-Si₃N₄ [37–43]. De acuerdo con lo reportado por Pélisson et al. [37], los recubrimientos de Al-Si-N con un contenido de silicio entre 6 y 10 % atómico se conforman de nanocristales de Al_{0.44}Si_{0.06}N_{0.5} dentro de una matriz amorfa de Si₃N₄ (nanocompuesto), los cuales presentaron la dureza más alta en comparación con la solución sólida de Al-Si-N (para [Si] < 6% at. y [Si] > 10% at.). El cambio en el valor de dureza

observado por los autores lo relacionaron con el refinamiento del tamaño de grano a partir de procesos de deformación en la estructura cristalina y la segregación de fases [20,44–46].

La mayoría de los trabajos reportados para el crecimiento de películas de Al-Si-N se han realizado utilizando la técnica de magnetrón sputtering (MS) —también llamada erosión catódica o espurreo— y en algunos otros trabajos se ha utilizado la técnica denominada erosión catódica pulsada de alta potencia (HIPIMS), en la que es posible obtener mayor cantidad de iones con mayor energía en comparación con el erosionado catódico convencional. Algunas comparaciones de la dureza del material formado con DC-MS (17 ± 1 GPa) y HIPIMS (22 ± 3 GPa) [47], muestran que se pueden obtener mejores resultados al utilizar la técnica de HIPIMS, sin embargo, también es posible encontrar resultados similares a los de HIPIMS cuando se utiliza MS (30 GPa) [29]. En general se puede concluir que aún existen en la literatura resultados no concluyentes, en relación a las condiciones adecuadas para la formación de las películas delgadas de Al-Si-N y de sus propiedades, por lo que en el presente trabajo se propone realizar este estudio, utilizando la técnica de ablación láser. La técnica de depósito por ablación láser (PLD) involucra la generación de un plasma a partir de la ablación de un blanco sólido en el que toman lugar diversos procesos físicos y químicos complejos. Dichos procesos se producen como resultado del choque de las partículas entre sí y en su caso con el gas de fondo. Los iones y átomos altamente energéticos en el plasma, inducido por el láser, producen una movilidad superficial alta en los sustratos, favorece el crecimiento de películas con temperaturas del sustrato relativamente bajas (25 °C), por lo tanto, el control de la formación de plasmas densos y energéticos permite optimizar los recubrimientos del sistema Al-Si-N de forma similar como se optimizaron para los recubrimientos del tipo Ti-Si-N [17,28,48]; por esta razón el depósito de películas delgadas por ablación láser es una técnica prometedora para la fabricación de recubrimientos de Al-Si-N.

Algunas posibles aplicaciones de los recubrimientos delgados transparentes de alta dureza, con valores que varían entre 20 GPa y 30 GPa, incluyen dispositivos emisores de campo [34], emisores de luz ultravioleta [49], recubrimientos antioxidantes [35], películas delgadas con índices de refracción que se pueden ajustar de acuerdo a la aplicación [39].

1.1 Antecedentes

1.1.1 El sistema Al-Si-N

1.1.1.1 Diagrama de equilibrio del sistema Al-Si-N

El diagrama de equilibrio del sistema Al-Si y Al-N reportado en [31] menciona al nitruro de aluminio (AlN) como la única fase¹ binaria estable. El AlN puede existir en su forma estable como wurtzita hexagonal (w-) y en su forma metaestable cúbica tipo NaCl [50]. En el sistema Si-N, el único nitruro de silicio de fase estable reportado es el Si₃N₄ [31]. El Si₃N₄ tiene dos formas cristalográficas hexagonales: α -Si₃N₄ y β -Si₃N₄ [39]. El β -Si₃N₄ se considera usualmente como la forma estable del Si₃N₄ [51].

El sistema Al-Si-N se ha estudiado poco hasta ahora. El único diagrama de fases ternario de Al-Si-N elaborado a partir de datos experimentales fue el reportado por F. Weitzer et al. [30] el cual se muestra en la figura 1. El experimento realizado por los autores consistió en poner en contacto una superficie de aluminio sobre una superficie de Si₃N₄ a 600 °C durante 15 minutos en una atmósfera de argón. La interfase generada entre ambos materiales fue analizada posteriormente mediante XRD, TEM y AES [52,53]. Los datos termodinámicos indican que la reacción $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Al} \rightarrow 4 \text{AlN} + 3 \text{Si}$, es favorable [30,53]. No obstante, la formación de una capa delgada de AlN en la interfase impidió la difusión completa del aluminio y por lo tanto no se alcanzó el equilibrio termodinámico. De acuerdo con lo reportado, los autores concluyeron que existe un equilibrio metaestable entre el nitruro de silicio y el nitruro de aluminio, en consecuencia no es posible formar un compuesto² que incluya los tres elementos mucho menos una solución sólida³.

¹ Fase: porción homogénea de un sistema que tiene características físicas y químicas uniformes: un material puro, un sólido, un líquido o un gas se consideran fases.

² Un compuesto químico es una sustancia formada por la unión de dos o más elementos de la tabla periódica, en una razón fija.

³ Una solución sólida es un sólido que consta de dos o más elementos que están dispersos atómicamente y forman una estructura de una sola fase.

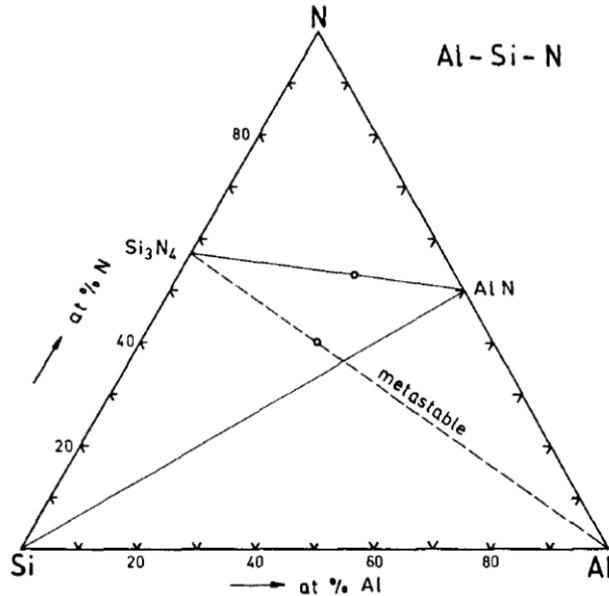


Figura 1. Sección isotérmica del sistema Al-Si-N a 600 °C [31].

Hillert et al. [51] calcularon el diagrama de fases del cuasi-binario Si_3N_4 -AlN —omitiendo la solubilidad del AlN en Si_3N_4 y viceversa— empleando un modelo de solución ideal en fase líquida. Para ello, los autores emplearon un modelo de dos sub-redes de un líquido iónico de tipo $(\text{Al}^{3+})_p$ y $(\text{N}^{3-}, \text{SiN}^{0}_{4/3})_Q$ donde $Q=3$ y p varió en función de la composición (en fracción molar del aluminio). Este modelo se usó para calcular la energía libre de Gibbs de una solución líquida tomando en cuenta las propiedades del AlN puro y del Si_3N_4 puro. Con base a los resultados se calculó el diagrama de fases binario Si_3N_4 -AlN a 1 Bar y se predijo la formación de un líquido eutéctico a 2269 K y 64.3 % en mol de AlN, omitiendo el equilibrio en fase gaseosa de los compuestos. Los autores concluyeron con base en los resultados, que no puede existir una solución líquida de AlN y Si_3N_4 a una presión de 1 Bar debido a que el AlN y el Si_3N_4 se evaporan a una presión por debajo de 1 Bar y en consecuencia no logran disolverse. En particular el Si_3N_4 se descompone en silicio y gas de N_2 a 2114 K, esta temperatura es menor comparada con la temperatura eutéctica reportada.

Algunos otros autores [36,54,55] han reportado diagramas de fases altamente elaborados empleando modelos teóricos de sistemas cuasi-binarios o cuasi-ternarios basados en nitruros, carburos y boruros de metales de transición, desafortunadamente no se ha encontrado alguno que complemente la información existente del sistema Al-Si-N.

1.1.2 Recubrimientos Nanocompuestos

Uno de los conceptos fundamentales en la búsqueda de nuevos materiales que presenten una mejora en las propiedades físicas y mecánicas (incremento en la dureza, mayor resistencia a la oxidación y al desgaste) se basa en el hecho de que el módulo de compresibilidad de un material puede variar debido a cambios en la estructura y en la fuerza de los enlaces interatómicos [56]. Siguiendo este concepto, se han sintetizado materiales superduros ($H \geq 40$ GPa), donde los mecanismos típicos que llevan a la fractura de materiales cristalinos (multiplicación, movimiento y acumulación de dislocaciones) y materiales amorfos (crecimiento de microgrietas), se evitan mediante la combinación de al menos dos fases diferentes. Resultados experimentales muestran que este concepto se logra formando películas compuestas de un material nanocristalino embebido en una matriz resistente (amorfa o cristalina), formando así una estructura nanocompuesta. Debido a esta estructura única, las películas nanocompuestas exhiben propiedades que difieren enormemente de los materiales micro o nanocristalinos. La idea en general involucra la preparación de nanocristales de nitruros, carburos, boruros u óxidos refractarios de metales de transición (MeN, MeC, MeB o MeO) —los cuales actúan como primera fase —dentro de una matriz resistente, la cual substituya los límites de grano de los nanocristales de la primera fase [2,57,58]. La formación de una estructura nanocompuesta se atribuye principalmente a la segregación de una segunda fase en los límites de grano de la primera fase. Este efecto es el responsable de impedir el crecimiento de grano y por lo tanto la formación de una estructura de escala nanométrica [20,24].

De acuerdo con J. Musil [20,59], actualmente se conocen dos grupos diferentes de películas nanocompuestas, las cuales son:

1. nc – MeN (C, B, O) / fase dura —combinación de dos fases duras— y
2. nc – MeN (C, B, O) / fase suave —combinación de una fase dura y una fase suave— (Me: Ti, Zr, W, V, Cr, Mo, Ta, Al). Donde nc- denota la fase nanocristalina.

En principio, todas las películas nanocompuestas de dos fases contienen una fase cristalina dura. Se ha encontrado que la segunda fase puede ser amorfa o nanocristalina, dura o suave.

De acuerdo a su composición química los recubrimientos nanocompuestos duros se dividen en dos grupos principales:

- 1) Nanocompuestos Cristalinos / Amorfos
 - a. nc-MeN / a-nitruros: nc-TiN/a-Si₃N₄ [2], nc-WN/a-Si₃N₄ [60], nc-ZrN/a-Si₃N₄ [61]
 - b. nc-MeN (C) / a-compuestos de boro: nc-Ti(B, O) / a-(TiB₂, TiB) [62], Ti-B-C [63]
 - c. nc-MeN / a-metales: nc-ZrN / Cu [64], nc-TiN / Ni [65], nc-TiN / Mo [66], nc-CrN / Cu [67], nc-CrN / Ni [68], nc-ZrN / Y [69], nc-ZrN / Ni [70], nc-AlN / Cu [71]
 - d. nc-MeC / a-C: nc-TiC / DLC [72]
 - e. nc-WC + nc-WS₂ / DLC [73]
 - f. nc-MeC / a-C + a-nitruro: nc-Mo₂C / a-C+a-Mo₂N [74]

- 2) Nanocompuestos Cristalinos / Cristalinos
 - a. nc-MeN / nc-nitruros: nc-TiN /nc-BN [75], nc-TiN /nc-W₂N [57]
 - b. nc-MeN / nc-metal: nc-AlN /Ti [76], nc-TiN /Al [77].

Donde a- representa la fase amorfa.

1.1.2.1 Formación de los recubrimientos nanocompuestos duros

Las películas nanocristalinas se caracterizan por señales de difracción de rayos-X anchas y de baja intensidad. Tales películas se forman por la transición de regiones donde la estructura cristalina de película cambia fuertemente. De acuerdo con lo reportado con J. Musil [24,59], existen tres grupos de transiciones: 1) transición desde la fase cristalina a la fase amorfa, 2) transición entre dos fases de diferentes materiales cristalinos y 3) transición entre dos orientaciones preferenciales de granos del mismo material.

1.1.2.2 Microestructura de las películas producidas en regiones de transición

1) Región de transición desde la fase cristalina a la amorfa

La transición desde la fase cristalina (MeN) a la fase amorfa ocurre en el caso donde el segundo elemento químico agregado —para efectos prácticos llamémosle B— (algunas referencias de este tipo de recubrimientos se mencionan en la sección 1.1.2. para nanocompuestos nanocristalinos/amorfos) al compuesto MeN forma una fase amorfa de

nitruro B_xN_y en la película formada de la combinación de estos dos compuestos: $Me_{1-x}B_xN$. La película $Me_{1-x}B_xN$ con $B \approx B_1$ —producido en la región cristalina durante la transición desde la fase cristalina a la fase amorfa— en la mayoría de los casos exhibe una fuerte orientación cristalográfica preferencial de granos (figura 2a). Tales películas presentan normalmente una microestructura columnar. Las columnas regularmente perpendiculares al sustrato se componen de pequeños granos orientados en una dirección cristalográfica (figura 4a) [3,10,20,21,59,78–81].

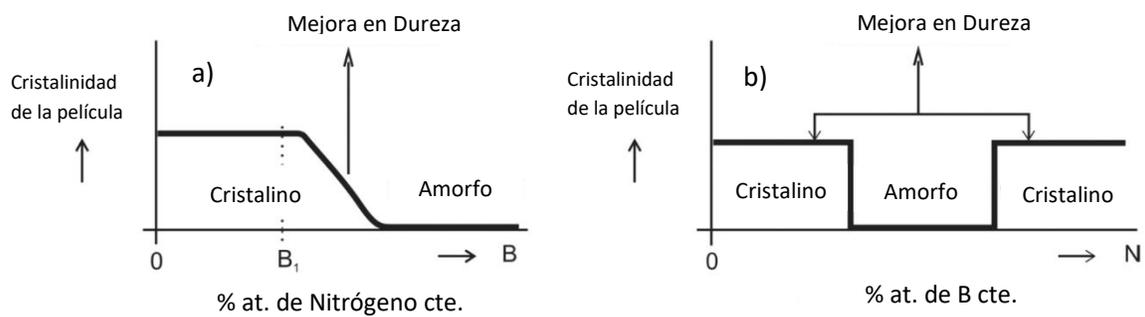


Figura 2. Ilustración esquemática de las regiones de transición del sistema $Me_{1-x}B_xN$. a) Región de transición desde la fase cristalina a la fase amorfa, b) Región de transición entre dos fases cristalinas o dos orientaciones cristalográficas preferenciales de granos.

De acuerdo al incremento en la cantidad del elemento B en la película $Me_{1-x}B_xN$, el contenido de la fase amorfa del nitruro B_xN_y incrementa. Al inicio, el nanocompuesto con microestructura columnar (figura 4a) se convierte en nanocompuesto del tipo $Me_{1-x}B_xN$, donde cada nanograno de $Me_{1-x}N_{1-y}$ está rodeado de una capa delgada ($\sim 1-2$ MC) de fase amorfa del nitruro B_xN_y (figura 3a); donde MC es la monocapa. Un incremento mayor en el contenido de la fase de nitruro $a-B_xN_y$ da como resultado la formación de un nanocompuesto donde los nanogranos se encuentran embebidos en la matriz amorfa de B_xN_y (figura 3b). La distancia de separación (w) entre los nanogranos incrementa y el número de granos disminuye al incrementar la cantidad del elemento B en la película hasta la formación completa de la fase amorfa de un nitruro estequiométrico BN (figura 3c) [3,20].

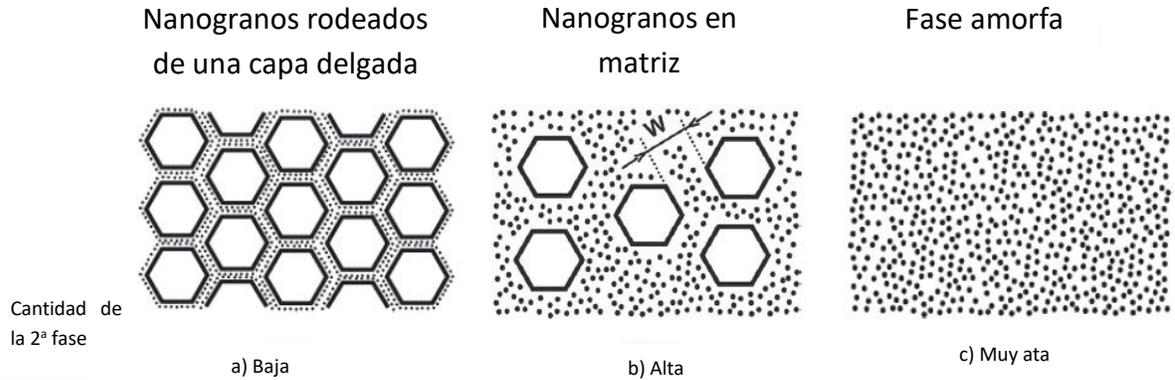


Figura 3. Desarrollo de la microestructura de las películas producidas en la transición de la fase cristalina a la fase amorfa al incrementar la cantidad del elemento B en $Me_{1-x}B_xN$.

De acuerdo con los reportes mencionados anteriormente acerca de la microestructura de los recubrimientos, las películas que presentan una microestructura columnar y las películas compuestas por nanocristales rodeados de una fase amorfa, presentan mejores propiedades mecánicas (particularmente en la dureza, H) en comparación con películas amorfas. Para producir películas con estas microestructuras se requieren bajas cantidades del elemento B ($\leq 10\%$ at.). La razón del porqué los nanocompuestos de nc-MeN/a-Si₃N₄ exhiben una mejora en H , se debe a que el contenido de silicio en las muestras es $\leq 10\%$ at.

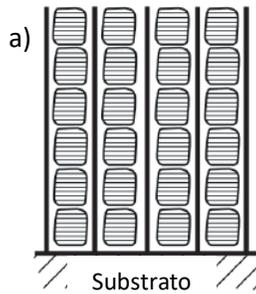
2) y 3) Transición entre dos orientaciones cristalográficas preferenciales de granos o dos fases cristalinas

Las películas producidas dentro la región de transición entre orientaciones cristalográficas preferenciales de granos exhiben una estructura amorfa. Razón por la cual la microestructura de las películas $Me(B)N_x$ producidas dentro de la región de transición entre dos orientaciones cristalográficas preferenciales de granos o dos fases cristalinas de nitruros $Me(B)N_x$ y $B(Me)N_y$ es diferente de las películas nanocompuestas formadas dentro de la región de transición desde la fase cristalina a la fase amorfa. Las películas formadas dentro de la región de transición entre dos orientaciones cristalográficas preferenciales de granos exhiben una microestructura globular densa y están compuestas de una mezcla de pequeños granos con diferente orientación cristalográfica. Además, estas películas también

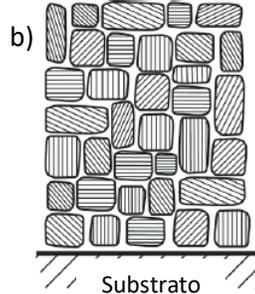
muestran una mejora en la dureza; una descripción más detallada se encuentra en las siguientes referencias [78,82]. Por lo tanto, la mezcla de granos pequeños que sean del mismo material pero con diferente orientación cristalográfica da como resultado un incremento en la dureza de las películas y en consecuencia la diferencia en la orientación cristalográfica del mismo material representa otro tipo de microestructura. Este hallazgo es de gran importancia debido a que se puede explicar el incremento en la dureza en películas compuestas de una sola fase, sin embargo, es necesario llevar a cabo experimentos adicionales que demuestren la validez de esta afirmación. Por el contrario, las películas de Me(B)N_x que se forman fuera de los bordes de grano de la región de la transición entre dos orientaciones cristalográficas preferenciales de granos se caracterizan por tener señales de difracción de rayos-X muy intensas. Los reportes muestran que estas películas también exhiben una microestructura columnar. Del mismo modo que en el caso de la transición de la fase cristalina a la fase amorfa, las películas con estructura columnar también exhiben un incremento en la dureza. La existencia de una microestructura columnar en películas con orientación cristalográfica preferencial de granos ha sido demostrada experimentalmente por diferentes autores cuyos reportes concuerdan con lo descrito anteriormente [25,61,78,83]. Una ilustración esquemática de la microestructura de las películas del tipo Me(B)N_x con mejoras en la dureza está dada en la figura 4.

En la figura 4 b) se observa una microestructura nanocristalina con diferente orientación cristalográfica la cual presenta una estructura amorfa (dentro de la transición); en la figura 4 a) y 4 c) se observa una microestructura columnar con una orientación preferencia, estas presentan una estructura cristalina (en los límites y fuera de la transición).

Microestructura columnar con orientación preferencial de granos (200)



Microestructura globular con nanogranos con diferente orientación (estructura amorfa)



Microestructura columnar con orientación preferencial de granos (220)

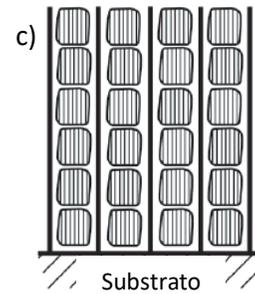


Figura 4. Microestructura de las películas de $Me(B)N_x$ producidas en los bordes de grano [a) y c)] y dentro b) de la región de transición entre dos orientaciones cristalográficas preferenciales de grano o dos fases cristalinas.

1.2 Investigaciones previas

El sistema Al-Si-N se ha investigado básicamente en su forma de nitruro de aluminio (AlN) dopado con silicio, utilizando contenidos de silicio bajos (≤ 10 % atómico). A partir de cálculos de dinámica molecular cuántica se concluyó que una atmósfera rica en nitrógeno favorece la incorporación de silicio substituyendo los sitios que corresponden al aluminio en la red cristalina de AlN [84].

En 1990, Maeno et al. propusieron la formación de Al-Si-N en solución sólida a partir de la caracterización de las muestras por XPS y EPMA (Electron Probe Micro Analysis) [85]. Las películas de Al-Si-N y Al-Si-O-N fueron depositadas por erosión catódica —también denominada como espurreo— de radio frecuencia (RF-sputtering) utilizando un blanco de AlSi; en la descripción experimental no se especificó la temperatura de sustrato en la que se depositaron las películas. Las razones de Al/(Al+Si) exploradas, estuvieron dentro de un rango de 0.47 a 0.63. Películas de Si_3N_4 puro y AlN puro fueron depositadas para comparar resultados. Los autores encontraron que el índice de refracción de las películas de Al-Si-N varió en función del contenido de silicio (el cual no se menciona de forma explícita en % at; por lo que se desconoce el límite de solubilidad). Todas las muestras analizadas por

rayos-X fueron amorfas. El estado químico de las muestras se llevó a cabo mediante análisis de los espectros de Al 2p, Si 2p y N 1s adquiridos por XPS, los cuales se ajustaron para identificar el tipo de enlaces presentes en las muestras. Los enlaces identificados para el espectro de Al 2p fueron: Al⁰ (metálico, Al-Al), Al-O y Al-N; para el espectro de Si 2p se identificaron los enlaces de: Si⁰ (metálico, Si-Si), Si-N y Si-N-Al; y para el espectro de N 1s los enlaces identificados fueron: Si-N-Al y Al-Si-N-O. De acuerdo con la información proporcionada por XPS y usando los datos de EPMA, los autores elaboraron un modelo de composición y concluyeron que las películas estaban formadas de una mezcla de AlN y Si₃N₅ en vez de AlN y Si₃N₄. Los autores dedujeron este resultado a partir de la sustitución del AlN por Si en Si₃N₄. Sin embargo, debido a la escasez de información experimental y argumentación científica, estos resultados no fueron concluyentes.

En 1993, Henry et al. comenzaron algunas investigaciones con depósitos de AlN y Si₃N₄ por CVD [35]. Con una presión de trabajo de 133 Pa y temperaturas entre 1000 °C y 1300 °C se depositaron películas de Al-Si-N sobre SiC. Los precursores usados fueron AlCl₃, SiCl₄ y NH₃ con N₂ como gas de arrastre, sin embargo, los autores solo describen como fue el proceso de depósito sin entrar en detalles de caracterización de las películas. Es a partir de lo reportado por Henry et al. que se intensificó el depósito de películas de Al-Si-N por CVD. Los resultados más detallados acerca de este tipo de películas fueron publicados por Mazel et al. [35]. Los análisis de TEM (Campo claro/Campo oscuro/ Difracción de electrones), alta resolución de TEM (HR-TEM), espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS), pérdida de energía extendida en la estructura fina (EXELFS), XRD y SEM fueron reportados. Dos muestras fueron depositadas a 1100 °C. La primera muestra con una razón de Si/Al igual a 2 (determinada por EELS) fue amorfa; la segunda correspondiente a Si/Al = 1, estaba compuesta por nanocristales con un tamaño promedio de 5 nm con una estructura de AlN tipo wurtzita analizada por XRD. Los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS), se registraron en posiciones intermedias entre los picos de AlN y Si₃N₄, por lo que los autores concluyeron que la película estaba compuesta de una mezcla de AlN y Si₃N₄. Como prueba adicional, se realizó EXELFS en ambas muestras para calcular las longitudes de enlace del Al-N, Al-Al, Si-Al, Si-N y Si-Si. En este último análisis los resultados

experimentales fueron semejantes al valor teórico de AlN puro y Si₃N₄ puro. A pesar del análisis realizado, los autores no dieron una explicación en cuanto al tipo de estructura encontrada en sus películas. Una tercera muestra se depositó a 1000 °C con un contenido de aluminio más alto que en las dos muestras previas. Los autores reportaron una segregación de silicio en la superficie de esta tercera muestra. Adicionalmente, muestras ricas en silicio y en aluminio se depositaron a 1300 °C, mostrando estructuras de α-Si₃N₄ y AlN tipo wurtzita, cada una con inclusiones potenciales de un segundo nitruro (no detectable por XRD). En una segunda publicación, el mismo grupo reportó resultados de muestras depositadas a 1100 °C con técnicas de caracterización de EPMA, XRD y XPS [86]. El Si₃N₄ fue identificado como amorfo en todos los casos, mientras que el AlN fue cristalino en todos los experimentos. Cinco composiciones fueron estudiadas (llamadas 100, 40, 20, 5 y 0 % at. de aluminio), se calcularon los parámetros Auger usando transiciones de Al KL_{2,3} L_{2,3} y Si KL_{2,3} L_{2,3}. Los parámetros Auger no mostraron sensibilidad alguna con respecto a las variaciones en composición. El ensanchamiento de la respuesta espectral de la transición de Al-Si-N, muestra la presencia de un mayor número de enlaces químicos a parte del Si-N₄ y el Al-N₄ encontrados en el AlN y el Si₃N₄. Esto se atribuyó a la contribución de dominios de interface asociados a la posible formación de tetraedros de Si-N_xAl_y con $x + y = 4$.

Taniyasu et al. reportaron la formación de una aleación ternaria de Al-Si-N con bajo porcentaje atómico de silicio en una red de wurtzita de AlN [87]. Los autores crecieron AlN dopado con silicio a 900 °C a bajas presiones usando Epitaxia en fase vapor de metales orgánicos (MOVPE) a partir de trimetilaluminio, silano y amonio sobre sustratos de SiC. Las constantes de red a y c de las películas de Al-Si-N fueron determinadas con una exactitud del 0.01 % por XRD de alta resolución. A partir de aquí, los parámetros de red a_0 y c_0 libres de esfuerzos, se calcularon asumiendo un esfuerzo residual biaxial de los recubrimientos y usando constantes elásticas así como los radios c_0/a_0 del AlN puro. Los parámetros de red a_0 y c_0 calculados mostraron un comportamiento lineal decreciente al incrementar el contenido de silicio. De acuerdo a los resultados, los autores concluyeron la formación de una solución sólida de Al_{1-x}Si_xN en el rango de $0 \leq x \leq 0.12$, donde los átomos de silicio

substituyeron los sitios de los átomos de aluminio en la red wurtzita del AlN. Para $x \geq 0.12$, la explicación sugerida por los autores fue que existió una máxima solubilidad de silicio en AlN debido a la substitución de átomos de silicio en sitios originalmente ocupados por aluminio. Se encontró que el oxígeno estaba por debajo del límite de detección de la espectroscopia de electrones Auger (AES).

Hermann et al. depositaron AlN dopado con altos contenidos de silicio usando epitaxia de haces moleculares (MBE) asistido por plasma con temperatura de sustrato de 860 °C sobre zafiro [49]. Se usó N₂ como gas de fondo y una fuente de plasma RF, mientras los átomos de silicio y aluminio fueron evaporados a partir de celdas de efusión. La composición química se controló modificando el flujo de silicio. La concentración de silicio en las muestras varió desde $5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ hasta $5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (0.8 – 5.4 % at. de silicio) tal como fue revelado en el análisis por ERDA (análisis de detección de recuperación elástica). El promedio de concentración de oxígeno en las muestras fue de $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Las muestras ricas en aluminio condujeron a una segregación de silicio en la superficie con un gradiente de concentración de silicio sobre el espesor de la película; mientras que la concentración de silicio fue homogénea bajo condiciones ricas en nitrógeno. Resultados de XRD de alta resolución y microscopia de fuerza atómica (AFM) revelaron que la calidad cristalina se deterioró a partir de la concentración de silicio de $[\text{Si}] > 1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, como evidencia de esto se observó un incremento repentino del ancho a media altura del pico de difracción (002) del AlN. Los autores afirman que esto está asociado a la formación de la aleación de AlSiN. El deterioro de la calidad cristalina estuvo acompañado de la disminución de energía de activación de la conductividad y el aumento de conductividad a temperatura ambiente. En resumen, los datos reportados sugieren que la formación de la solución sólida de Al_{1-x}Si_xN es posible en condiciones de crecimiento ricas en N₂ [49], mientras que la segregación de silicio se favorece en condiciones ricas en aluminio [88]. Sin embargo, los autores fueron poco concluyentes con respecto a la formación de la solución sólida y el límite de solubilidad del silicio en el AlN. Los resultados anteriores podrían estar de acuerdo con el límite de solubilidad reportados por Kasu et al. [87], donde la máxima cantidad de silicio incorporada en la red de nitruro de aluminio fue de 6 % at.

Diversos trabajos sobre crecimiento de películas de Al-Si-N han reportado picos de XRD donde muestran la fase de wurtzita de AlN y picos de XPS muy cercanos a los esperados para Si₃N₄ y AlN, los cuales tomaron fácilmente como prueba de formación de una mezcla de dos fases de AlN/Si₃N₄ [39,40,89,90]. En todos los casos el AlN creció con estructura cristalina, mientras que el Si₃N₄ fue amorfo como consecuencia de la baja temperatura de depósito. Estos pocos estudios tienden a explicar que no es posible formar un compuesto ternario, al menos a bajas temperaturas de depósito, pero no se proporcionan las bases para negar su existencia. A partir de estos datos publicados no puede concluirse si puede o no formarse una mezcla de AlN y Si₃N₄ o una solución sólida de Al-Si-N.

En 2005 Li et al. [40], afirmaron haber depositado películas del nanocompuesto de nc-AlN/a-SiN_x usando DC power magnetron sputtering a partir de blancos de aluminio y silicio, utilizando una mezcla de Ar/N₂ como gas de fondo a 200 °C. Las muestras fueron depositadas variando la composición a partir de AlN puro hasta SiN_x puro. En el artículo se omite información directa acerca de la concentración de silicio, además, no hay evidencia clara si las muestras tuvieron una estructura multicapa o si presentaron una nanoestructura isotrópica. Datos de dureza fueron reportados (no se especifica la técnica) para una muestra de composición de Al-Si-N con un máximo de 30 GPa. La transmitancia en el rango del espectro visible fue de 85 % reportada para un espesor de 1.2 μm independientemente del tamaño de grano y la composición. Estos resultados prometedores se ven opacados por la falta de una descripción clara sobre las condiciones de depósito así como la limitada discusión de resultados.

En 2007 Péliesson et al. [29], depositaron películas de AlSiN usando reactive DC magnetron co-sputtering a partir de AlN puro incrementando el porcentaje atómico de silicio utilizando temperaturas de sustrato de 200 °C y 500 °C. Los autores realizaron un análisis de resultados de XRD similar al de Taniyasu et al. [34]. Ambos trabajos concluyen que el límite de solubilidad del silicio en AlN es de 6 % at. argumentando la formación de una solución sólida de Al_{1-x}Si_xN para contenidos de silicio por debajo de 6 % at. Por encima del límite de solubilidad hasta 16 % at. de silicio, los autores infirieron la formación de un nanocompuesto del tipo Al_{0.44}Si_{0.6}N_{0.5}/a-SiN_x. Para contenidos [Si] > 16 % at. las muestras

fueron amorfas. Se analizaron a la par datos de dureza y esfuerzos residuales de los cuales no dan un argumento claro conforme al cruce de resultados obtenidos de las propiedades mecánicas y las propiedades microestructurales. En 2014 el mismo grupo de Pélisson [91], analizó la evolución de la microestructura y la morfología así como las propiedades ópticas de las películas depositadas en [29]. Los autores encontraron una amplia variedad de microestructuras, dependiendo del contenido de silicio en las películas. Esquematizaron cuatro diferentes zonas: la zona I. Corresponde a la solución sólida de 0 a 4 % at. de Si (presentan evidencia de una microestructura columnar); II. Formación del borde de grano de Si_3N_4 de 4 a 7 % at. de Si, a partir de 4 % at. de silicio se pierde la estructura columnar observada; III. Disminución de tamaño de grano y crecimiento de una monocapa del borde de grano de Si_3N_4 de 7 a 12 % at. de Si; IV. Para contenidos de silicio por encima de 12 % at. hubo una reducción abrupta de tamaño de grano así como un incremento en el espesor del borde de grano hasta tener una película amorfa de Si_3N_4 . Las propiedades ópticas de tres muestras con diferentes contenidos de silicio (2.5, 9.5 y 18 % at.) reportadas por los autores fueron obtenidas por UV-Vis. Los tres depósitos mostraron el comienzo de transmitancia alrededor de una longitud de onda de 300 – 330 nm. El índice de refracción n , y el coeficiente de extinción k , encontrado para una longitud de onda de 633 nm fue de 2.03 y 0.008 para la región I, II y III respectivamente.

De acuerdo a la información consultada en la literatura, poco se ha dado a conocer el límite de solubilidad de silicio en la red de nitruro de aluminio, por lo que se pone en duda en que rango de composición de silicio y bajo qué condiciones experimentales se presenta el cambio de solución sólida (cristalina/amorfa) a nanocompuesto de nc-AlN/a-SiN_x o viceversa. Además, dado el análisis previo de los antecedentes aquí presentados podemos observar que no se ha incursionado en el desarrollo de películas delgadas de Al-Si-N utilizando la técnica de ablación láser por lo que deja un campo amplio para la investigación.

El interés por la ablación láser surgió debido a su capacidad bajo ciertas condiciones experimentales de reproducir la composición del blanco que se ablaiona en la película delgada que se deposita. Por otro lado, los parámetros de plasma (energía cinética media y densidad de iones) se pueden variar en un amplio intervalo de modo que los materiales que

se forman pueden adquirir propiedades diferentes dependiendo de las condiciones experimentales y los parámetros de plasma que se usen. La técnica del PLD permite depositar materiales amorfos utilizando energías bajas o el mismo material pero con estructura cristalina utilizando energías altas; un ejemplo de esto se puede corroborar en [48], donde los autores describen la síntesis de películas delgadas de TiN por PLD a temperatura ambiente, con estructura cristalina bien definida y orientación preferencial que depende de los parámetros de plasma utilizados. Además, mediante la variación de la densidad de plasma, la composición del material también se puede modificar.

Capítulo 2

Depósito por Láser Pulsado y

Caracterización del plasma

La técnica de depósito por láser pulsado (PLD) se basa en un proceso físico en fase vapor llevado a cabo en un sistema de vacío de atmósfera controlada. En PLD un pulso láser es enfocado sobre el material que será depositado (blanco). Debido a una densidad de energía suficientemente alta cada pulso láser vaporiza o ablaiona un volumen pequeño de material en un tiempo muy corto (6 - 12 ns) creando una plasma —comúnmente denominado pluma—. El material es eyectado en dirección perpendicular a la superficie del blanco, por lo que generalmente se coloca el substrato frente al blanco. La pluma de ablación provee el flujo de material para el crecimiento de una película. Las condiciones de ablación se eligen tal que la pluma de ablación (el plasma) puede incluir átomos neutros y moléculas, iones positivos y negativos, cúmulos, electrones y fotones. Esto se logra típicamente seleccionando una longitud de onda láser ultravioleta (UV) con un ancho de pulso del orden de nanosegundos el cual es fuertemente absorbido en un volumen pequeño de material del blanco. La absorción láser por el material eyectado crea un plasma. Desde el punto de vista experimental, la técnica de PLD es muy sencilla. La figura 5 muestra de forma esquemática los elementos necesarios de un sistema PLD.

En sentido crítico, una limitante importante de la técnica es que el láser no debe impactar sobre el mismo punto en el blanco ya que este se perforaría y se acabaría el proceso; para evitarlo es necesario rotar el blanco, de forma que la ablación ocurra sucesivamente en puntos distintos del blanco.

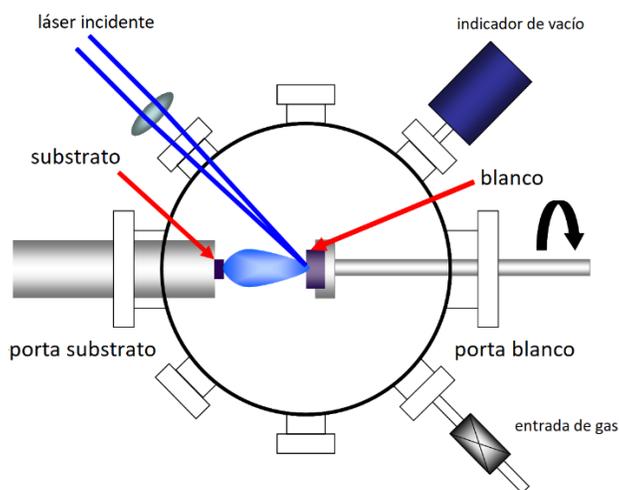


Figura 5. Esquema de un sistema PLD.

Los mecanismos físicos involucrados en la síntesis de materiales por PLD son enormemente complejos y están relacionados entre sí. Para describirlos de manera general podemos considerar que el proceso de PLD comprende diferentes etapas que tienen lugar de forma sucesiva desde el instante en que el pulso láser incide sobre el blanco hasta el momento en que se completa la síntesis de la película delgada. Así podemos distinguir cuatro etapas consecutivas que se describen a continuación: i) interacción del pulso láser con el blanco, ii) interacción del pulso láser con el material eyectado, iii) expansión del plasma generado y iv) formación de la película delgada [92–94].

2.1.1 Interacción láser- blanco

La descripción teórica de la interacción de un haz láser con un sólido, engloba diferentes procesos que son descritos mediante modelos teóricos, por lo que únicamente se describirán de forma fenomenológica los procesos que intervienen en la interacción superficial del haz láser con el blanco. La duración de un pulso puede ser de μs , ns , ps o fs

(micro, nano, femto o picosegundos). Una de las características del proceso de ablación es la existencia de un umbral de intensidad del láser a partir del cual se produce la eyección de material. Este fenómeno es una consecuencia de que el calor absorbido por unidad de volumen sea mayor que el calor latente de vaporización del sólido. Por este motivo, la densidad de potencia (I) utilizada típicamente en PLD depende considerablemente del material que se pretende ablacionar. De forma amplia ésta oscila entre 10^7 a 10^9 W cm^{-2} para láseres con una duración de pulso (τ) de 10 a 20 ns y una frecuencia típica de repetición de 1 a 20 Hz. En estas condiciones los mecanismos principales de absorción del haz láser que conducen a la eyección de material desde la superficie del blanco son: a) térmico y b) la ruptura dieléctrica del sólido que induce la generación en avalancha de electrones libres.

a) Mecanismo térmico

Para densidades de potencia del láser moderadas ($I \leq 10^7$ W cm^{-2}), la absorción de la radiación láser por un sólido tiene lugar fundamentalmente a través de procesos clásicos de excitación electrónica, la cual se relaja en un intervalo de tiempo del orden de 10^{-12} segundos a través de la interacción de los electrones con la red de átomos que configuran el sólido. La energía se transforma entonces en vibraciones de red dando lugar al calentamiento del material irradiado. Para pulsos láser de nanosegundos los procesos de conducción y difusión térmica controlan la transferencia de la excitación inducida por el pulso láser a la red. El aumento de la temperatura de la superficie del blanco, depende tanto de los parámetros del láser (longitud de onda λ , duración del pulso τ , intensidad, coherencia temporal y espacial, ángulo de incidencia y polarización) como de las propiedades ópticas (reflectividad R , coeficiente de absorción α) y térmicas (calor específico C_v , conductividad térmica κ) del blanco.

b) Mecanismo por ruptura dieléctrica

El empleo de potencias más elevadas ($I \geq 10^8$ W cm^{-2}), induce la ruptura dieléctrica en la mayoría de los materiales, ya que las intensidades del campo eléctrico asociado son del orden de 10^5 V cm^{-2} . La aplicación de intensidades de campo eléctrico tan

elevadas en el material, induce la generación de portadores libres incluso en materiales aislantes poco absorbentes.

En la superficie del material (blanco) se absorbe la energía electromagnética del pulso láser (debido a la ruptura dieléctrica) provocando la excitación de los estados electrónicos que es rápidamente (~ 1 ps) convertida en plasmones, electrones libres y excitones en el caso de materiales no conductores. Con esto se deposita una gran cantidad de energía en un volumen muy pequeño y durante un tiempo muy corto (6 - 12 ns), elevando la temperatura superficial del blanco, con lo cual aparece una interfaz líquido-sólido que se mueve hacia el interior de éste. La interfaz entre el material ya fundido y el sólido, continua avanzando mientras el material se vaporiza en forma de pluma. La absorción fotónica por parte del material producto de la ablación da origen a la formación de un plasma, el cual esta constituido por iones, átomos neutros, excitados y energéticos, moléculas, electrones libres particulados e incluso pequeñas gotas que han sido eyectadas en dirección perpendicular a la superficie del blanco. El grado de ionización del material eyectado es aproximadamente de 10 a 20 %.

Hemos visto como la naturaleza del blanco a través de sus propiedades (ópticas y térmicas) es esencial a la hora de determinar el régimen que domina en el proceso de eyección. Estas propiedades no solo dependen del material del que está constituido el blanco sino también de su forma de preparación. Los mejores resultados se obtienen siempre con materiales que sean sólidos metálicos (policristalinos o monocristales) en comparación con los materiales sinterizados y dentro de estos, los mejores resultados corresponden a los más densos.

2.1.2 Interacción láser- material eyectado

La ablación del blanco se inicia (~ 1 ps) inmediatamente después del comienzo del pulso láser. Puesto que la duración del pulso láser es de decenas de nanosegundos, es posible que parte del pulso láser interactúe con el material eyectado. Para las densidades de potencia

utilizadas típicamente en PLD esta interacción modifica la composición y el estado energético del material eyectado desde el blanco.

La absorción parcial de la energía del pulso láser por el material eyectado, induce la disociación de las moléculas presentes en la fase gaseosa, así como la ionización de los átomos neutros a través de procesos fotónicos o de impacto electrónico, lo que da lugar a la formación de un plasma denso en las proximidades de la superficie del blanco. Simultáneamente, los electrones libres presentes en el plasma son capaces de absorber parte de la radiación incidente mediante procesos de dispersión inelástica de electrones (Bresstrahlung inverso), lo que provoca el calentamiento y excitación del material eyectado. La relajación posterior de las especies químicas da lugar a una emisión luminosa visible, denominada pluma que constituye una de las características distintivas del PLD.

El calentamiento del material eyectado queda determinado por el coeficiente de absorción del plasma que depende a su vez, de la densidad de especies y de la temperatura del plasma, así como de la longitud de onda y la duración del pulso láser.

2.1.3 Expansión del plasma

Próximo a la superficie del blanco las partículas del plasma incipiente colisionan entre sí termalizándose parcialmente, a lo que se denomina la capa Knudsen y tiene un espesor aproximado de 50 μm . A partir de ésta distancia, la pluma comienza a expandirse a velocidades supersónicas en dirección perpendicular a la superficie del blanco y puede describirse mediante la estadística de Maxwell-Boltzmann. Esta distribución se caracteriza por la velocidad de su centro de masas en dirección perpendicular a la superficie del blanco, lo que provoca una expansión del plasma fuertemente direccional. En algunos casos el carácter direccional de la expansión del plasma en vacío y la elevada energía cinética de las especies presentes en el plasma tienen un efecto positivo en la calidad de las películas.

Típicamente, según el modelo más aceptado, se espera que la forma de la pluma tenga una distribución de tipo coseno: $\cos^n(\Theta)$, donde Θ es el ángulo de dispersión y n es un parámetro que varía entre 1 - 10 dependiendo del material y de los parámetros del láser así

como del tamaño y forma del spot [14]. Para valores de n próximos a la unidad, se considera que el proceso dominante es el de evaporación.

Las especies emitidas consisten en iones, átomos neutros, clusters, particulados macroscópicos arrancados del blanco resultado de la condensación/aglomeración durante el vuelo de las partículas en el vapor supersaturado. Estas especies se expanden rápidamente llevando diferentes energías cinéticas, y debido a interacciones con otras partículas, producen un cambio en la distribución de sus energías. Por ejemplo, la interacción coulombiana entre iones y electrones provoca una desaceleración de éstos con respecto a las partículas neutras. Los iones por lo contrario son acelerados en el plasma a velocidades mayores que las especies neutras. Valores típicos de energías en el plasma en expansión son 0.1-0.5 eV para electrones, 1-200 eV para iones, y algunos pocos eV para especies neutras.

La expansión de la pluma es diferente en vacío o en presencia de gas. En vacío, el proceso de expansión de la pluma se considera adiabático transformando la energía térmica del plasma en energía cinética de las especies presentes en él. Por otro lado, la dispersión en presencia de un gas y su posible carácter reactivo determinan las condiciones en las que tiene lugar la expansión del plasma, ya que la energía cinética, la distribución espacial e incluso la naturaleza de las especies presentes en el plasma pueden verse alteradas. Todo ello afecta la morfología, composición y estructura cristalina de las películas producidas por PLD. Por lo tanto, el control de la dinámica de la expansión del plasma y el análisis de los procesos que tienen lugar durante dicha expansión son críticos para determinar las condiciones óptimas de síntesis de las películas.

La fluencia del láser tiene un efecto significativo en el tamaño, forma, y densidad de las especies. La fluencia se puede modificar variando la potencia del láser o el tamaño de spot del láser. Aparentemente a fluencias muy altas, se puede observar una ligera inclinación en la distribución angular de la pluma perpendicular al blanco, posiblemente debido al deterioro provocado en la superficie del blanco y en consecuencia, modificando sutilmente la "dirección perpendicular" de la pluma a la superficie del blanco. Una inclinación similar

puede observarse cuando el haz del láser no tiene una distribución uniforme o cuando el tamaño del spot es demasiado pequeño.

2.1.4 Síntesis de las películas delgadas

Una vez que las especies alcanzan el sustrato, tiene lugar la nucleación y crecimiento de la película delgada. Este en general es un procedimiento semi-empírico, en el que la obtención de películas con buena calidad requiere la optimización para cada caso particular no solo de los parámetros experimentales que determinan la composición y expansión del plasma, sino también de los procesos que tienen lugar en el sustrato durante el crecimiento de la película. Estos últimos están determinados por el tipo de sustrato y la temperatura aplicada a este. La presencia de una atmósfera permite controlar la energía cinética de las especies que alcanzan el sustrato mediante una elección adecuada de la presión de trabajo y la distancia blanco-sustrato así como la elección apropiada de la densidad de energía del láser.

2.2 Diagnóstico del plasma

El estudio de los plasmas requiere el uso de técnicas de diagnóstico que nos permitan determinar experimentalmente su estado físico y químico. Las diferentes técnicas de diagnóstico existentes requieren, en general, no solo experimentos bien diseñados sino también modelos teóricos sobre el estado del plasma que permitan interpretar las diferentes señales ópticas y/o eléctricas procedentes del plasma. Las técnicas de análisis utilizadas para estudiar los plasmas producidos de la ablación de los blancos de aluminio y silicio para la formación de las películas delgadas de Al-Si-N en este trabajo de tesis fueron: la sonda plana de Langmuir y espectroscopia de emisión óptica (OES), las cuales se describirán a continuación.

2.2.1 Sonda de Langmuir

Una de las técnicas más importantes y frecuentemente usadas en el diagnóstico del plasma por el método electrostático es la sonda de Langmuir. La sonda de Langmuir

consiste de un electrodo insertado en el plasma y sirve para determinar los valores de las densidades electrónica (n_e) e iónica (n_i), la temperatura electrónica (T_e), la función de distribución de electrones y la energía cinética media de los iones calculada a partir de la curva de tiempo de vuelo de las especies en el plasma (TOF).

Dado que la superficie de la sonda está polarizada con un voltaje, esta generará un movimiento de partículas cargadas que se encuentran a su alrededor, atrayendo a su superficie las partículas de signo contrario al potencial de polarización, este efecto genera una corriente de la forma:

$$I = evAn$$

Donde: A es el área de la sonda (m^2), e es la carga del electrón (Coulomb), v (m/s) y n (m^{-3}) son la velocidad y la densidad de las partículas, respectivamente [95,96]. De esta manera, se establece una relación entre la corriente I que circula en la sonda como función del voltaje aplicado a la sonda V . Esto permite obtener una curva $V - I$ (ver figura 6), conocida como curva característica de Langmuir. Este tipo de curvas proporciona información acerca de la densidad y temperatura de los electrones presentes en éste. Como el plasma es un medio conductor, la gráfica de la corriente medida contra el potencial aplicado proporciona información acerca de la densidad y la temperatura de éste. A medida que se aumenta el potencial de la sonda desde un valor negativo hasta uno positivo de la misma magnitud, la corriente colectada por la sonda cambiará de acuerdo con la curva idealizada correspondiente a la sonda simple. Cuando el potencial de la sonda V es suficientemente negativo con respecto al potencial flotante V_f (potencial en el cual la densidad de corriente neta es cero debido al equilibrio de las cargas de las partículas del plasma), la sonda aceptará únicamente iones positivos. Cuando V es muy negativa, todos los electrones serán repelidos de forma que la corriente recolectada por la sonda alcanza un valor casi constante; a esta corriente se le llama: corriente iónica de saturación $I_{i_{sat}}$, dando lugar a una corriente electrónica neta negativa.

Cuando el potencial de la sonda V se hace mayor que V_f , el número de electrones captados por la sonda es mayor que el de iones, lo cual da lugar a una corriente iónica neta

positiva. Al incrementa más V , vuelve a crecer la corriente hasta que V llega a igualar el potencial del plasma V_p (potencial promedio, entre la región de mayor concentración de carga negativa y la mayor concentración de carga positiva en el plasma), los iones del plasma empiezan a ser repelidos por la sonda dando lugar a un nuevo aumento de I . Si V se incrementa todavía más se consigue repeler todos los iones y la sonda capta la corriente electrónica de saturación $I_{e\text{sat}}$.

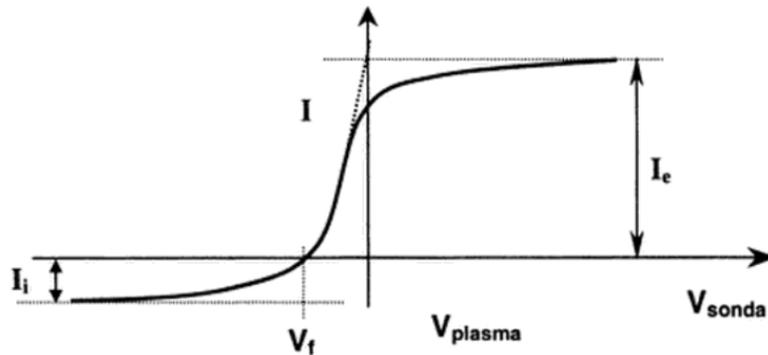


Figura 6. Esquema de la curva característica I-V de una sonda de Langmuir.

Cuando una sonda está en contacto con un plasma, la caída de potencial entre el plasma y la sonda abarca una región cuyo espesor es del orden de unas cuantas longitudes de Debye, la cual rodea la sonda. Esta región se le conoce con el nombre de sheath (capa). En el sheath no existe neutralidad de carga por consiguiente el campo eléctrico es fuerte. Asumiendo que la distribución de temperatura de los electrones es Maxwelliana la variación de la densidad electrónica en el sheath creado por la diferencia de potencial es:

$$\frac{n'_e}{n_e} = \exp - \frac{e(V_p - V_f)}{kT_e}$$

Los electrones n'_e poseen, antes de cruzar la cubierta de apantallamiento, una energía mayor o igual a $e(V_p - V_f)$, donde k es la constante de Boltzmann, T_e es la temperatura electrónica (kT_e en eV) y e la carga del electrón (en Coulombs). Si consideramos que el potencial aplicado a la sonda es suficientemente negativo como para coleccionar solamente la corriente iónica I_i , entonces la corriente coleccionada por la sonda es:

$$I_i = ev_B A n_i$$

Donde n_i es la densidad iónica (m^{-3}) y v_B es la velocidad de Bohm, dada por:

$$v_B = \left(\frac{eT_e}{m} \right)$$

Donde m es la masa de ion. Sin conocer la densidad podemos medir T_e , considerando que el potencial aplicado a la sonda está retardado respecto al potencial del plasma, entonces usando la relación de Boltzmann, la corriente de los electrones está dada por:

$$I_e = \frac{en_e v_e A}{4} \exp \frac{(V - V_p)}{kT_e}$$

Donde n_e es la densidad electrónica (m^{-3}) y v_e es la velocidad de los electrones, dada por:

$$v_e = \left(\frac{8eT_e}{\pi m} \right)^{1/2}$$

Si definimos la corriente de saturación electrónica como:

$$I_{e_{sat}} = \frac{en_e v_e A}{4}$$

Y tomamos el logaritmo tenemos:

$$\ln \left(\frac{I_e}{I_{e_{sat}}} \right) = \frac{(V - V_p)}{T_e}$$

Vemos que el inverso de la pendiente del logaritmo de la corriente de electrones en la sonda con respecto al potencial de la sonda V da el valor de T_e directamente en eV. Las anteriores expresiones son estrictamente validas en condiciones donde no hay colisiones en el sheath, es decir donde la trayectoria libre media es mayor que las dimensiones del sheath.

Una característica importante de la sonda electrostática consiste en que realiza mediciones locales. Sin embargo, su presencia física provoca perturbaciones del plasma en su vecindad, por lo que en general se requiere que sus dimensiones sean lo más pequeñas posible. Es importante mencionar que existen diferentes tipos de sondas electrostáticas, las más comunes son:

- Sonda cilíndrica sencilla y doble.
- Sonda esférica.
- Sonda plana

Este último tipo de sonda es la que se empleó en el presente trabajo para la caracterización de los plasmas [96–102].

La figura 7 muestra el arreglo experimental de la conexión de la sonda, esta se ubica en la posición del sustrato y por medio de un osciloscopio se recolectan las señales eléctricas provenientes del plasma, estas señales varían en función del tiempo y por la forma que obtienen son llamadas curvas de tiempo de vuelo o curvas TOF (por sus siglas en inglés *time of flight*). La sonda se polarizó negativamente de modo que la señal de corriente en la sonda fue de los iones (los cuales tienen carga positiva) presentes en el plasma. Para la medición de esta corriente se ubicó una resistencia ($R = 18 \Omega$) en el circuito eléctrico mostrado en la figura 7 y se registró la caída de voltaje por medio de un osciloscopio de modo que las curvas TOF se pueden graficar quedando representadas como la corriente en función del tiempo $I(t)$.

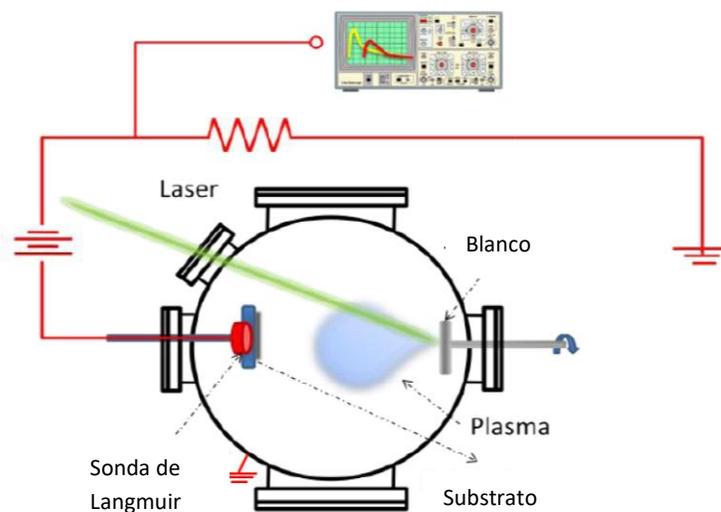


Figura 7. Arreglo experimental para la obtención de la curvas de tiempo de vuelo.

La energía cinética promedio de los iones se puede calcular a partir de las curvas TOF obtenidas. En este trabajo se utilizó la metodología propuesta por Bulgakova y colaboradores [103]. Para esto, se considera que las curvas TOF presentan una distribución de energía del tipo Maxwell-Boltzmann y se asume que solo hay un tipo especie de ion en la pluma del plasma. El modelo propuesto en [103] se ajusta a los resultados obtenidos en la sección 5.1.1.

2.2.2 Espectroscopia de Emisión Óptica

La espectroscopia de emisión óptica (OES) analiza la radiación emitida del plasma. La emisión óptica se presenta solo bajo circunstancias especiales, es decir, mediante transiciones radiativas entre distintos niveles de energía. Es un método ampliamente usado en PLD ya que es una técnica no destructiva la cual no perturba el plasma observado, además, permite monitorear in situ algunos de los procesos químicos que ocurren en el plasma. La emisión óptica es importante durante el proceso de ablación donde las especies en fase gaseosa ascienden a estados electrónicos excitados por colisiones con electrones energéticos.

Cuando los electrones regresan a su nivel de energía base, puede existir una emisión de radiación electromagnética que genera un espectro de líneas de emisión, en el que la longitud de onda λ , de estas líneas está relacionada con la diferencia de energía (ΔE) que existe entre los niveles involucrados en la transición. La diferencia de energía se puede conocer por medio de: $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$, en donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz. La radiación emitida es dispersada por el monocromador separando espacialmente las longitudes de onda de la luz y detectada en una cámara CCD. El proceso de emisión de OES se representa en la figura 8.

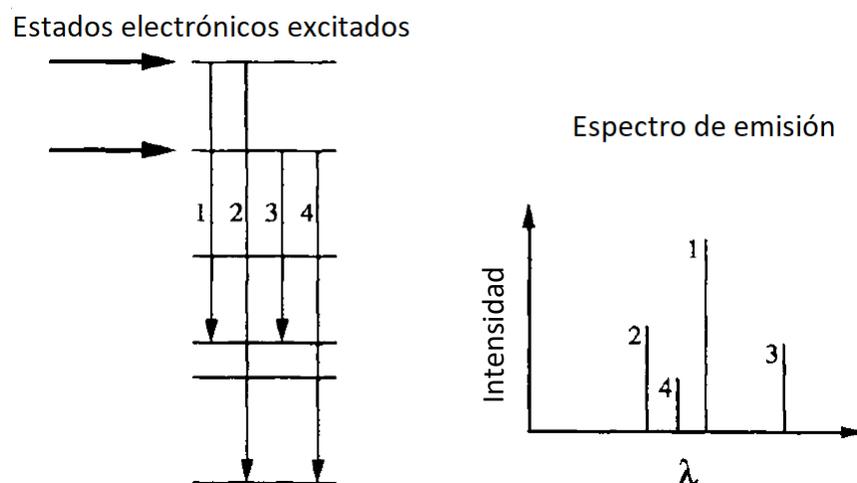


Figura 8. Niveles de energía involucrados en un experimento típico de OES.

Solo las especies excitadas en el plasma son detectadas por OES. El espectro que se observa proporciona información acerca de la densidad de estados excitados el cual no refleja directamente el perfil de población en el estado basal, esto se debe a que la fracción de especies en el plasma que cumple esta condición (especies en estado fundamental) es muy pequeña.

El espectro de líneas de emisión es característico del elemento que lo genera, por lo tanto, es posible utilizarlo para determinar la presencia diferentes estados de excitación de las especies químicas presentes en el plasma. El análisis cuantitativo de la intensidad de las señales obtenidas por OES debe realizarse con precaución ya que la intensidad de las especies depende del producto de la densidad de especies, la eficiencia de excitación, la temperatura electrónica y la velocidad de la emisión de las especies [104,105].

Los plasmas producidos por láser pulsado UV (Nd:YAG – 1064 nm) son fuentes que experimentan una rápida evolución temporal de sus parámetros característicos (mencionados en la sección 2.2.1), a partir de la absorción del pulso láser. Cuando los plasmas son generados dentro de un sistema de vacío, con energías de pulso alrededor de 200 mJ, generalmente con un tiempo de integración del orden de 500 ns es suficiente para medir las líneas espectrales. Por otro lado, intervalos de tiempo más pequeños pueden ser utilizados bajo ciertas condiciones experimentales en las cuales se requiera observar en detalle la evolución temporal del plasma generado de la ablación del blanco. Además, es necesario considerar que los parámetros característicos del plasma, tienen una determinada distribución espacial que evoluciona temporalmente conforme el plasma se expande y enfría. La capacidad de los equipos experimentales para resolver espacialmente la emisión del plasma depende fundamentalmente de la elección del sistema óptico para colectar la luz, el tipo de espectrógrafo y el detector. Es necesario aclarar, que el espectro medido corresponde a la integración de la radiación emitida por el plasma a lo largo de la línea de observación, de modo que el valor obtenido de la intensidad de las especies de acuerdo a los parámetros preestablecidos de adquisición es un valor promedio.

El equipo utilizado para el análisis de las especies químicas en el plasma por OES (ver figura 9) generalmente consiste de:

- Sistema de lentes: sirve para recolectar la luz emitida por el plasma, en el extremo del sistema de lentes se localiza una fibra óptica, la cual se emplea para reducir la zona de observación a un cilindro de aproximadamente 5 mm de diámetro.
- Fibra óptica: funciona como medio para conducir la luz recolectada hacia la rendija de entrada del espectrómetro.
- Espectrómetro: separa las diversas longitudes de onda de la luz colectada.
- Sistema de detección: detecta la señal luminosa; puede consistir de una cámara ICCD (con tiempos de apertura de hasta 5 ns) o un tubo fotomultiplicador.
- Interface gráfica: permite desplegar la intensidad luminosa en función de la longitud de onda.

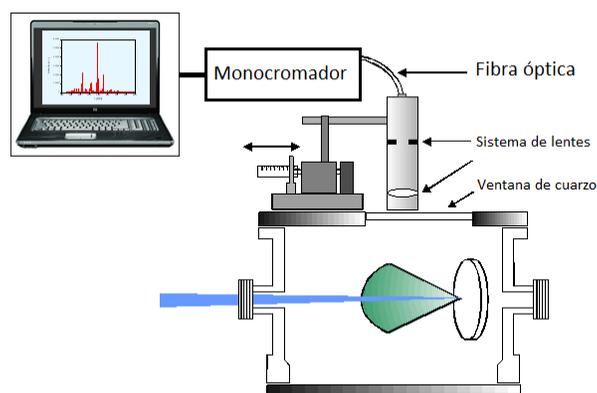


Figura 9. Esquema representativo del equipo de OES utilizado en este trabajo.

Capítulo 3

Técnicas de Caracterización

3.1 Perfilometría

La perfilometría es una técnica que se utiliza para medir el perfil de una superficie. Un perfilómetro mide la topografía de una muestra para proporcionar una imagen topográfica de su superficie. Los perfilómetros están equipados con una punta fina de diamante que se hace recorrer sobre una sección lineal de la superficie a analizar. El perfil de un trazo sobre una superficie se consigue mediante un sensor electromagnético. Las variaciones de alturas son registradas y el conjunto de datos da lugar a un perfil lineal. La extensión del trazo, la fuerza aplicada sobre la superficie por la punta y otros parámetros son controlados desde una computadora quien comanda las mediciones. Un perfilómetro se usa principalmente en la medición de espesores de películas delgadas planas, profundidad de cráteres y detalles topográficos de interés en la superficie, así como la cuantificación de parámetros estructurales de superficies, como la rugosidad.

El espesor de las películas de Al-Si-N, se midió usando un perfilómetro KLA Tencor D-120 con una resolución de 0.1 nm. Sobre cada muestra se colocaron 4 escalones (puntos de plata los cuales fueron fácilmente removidos de la película), cerca de los bordes del sustrato a partir de los cuales se obtuvieron 8 mediciones que permitieron obtener una distribución del espesor de la película, ver figura 10. Se realizaron algunas mediciones de espesor en el centro de las películas, donde se encontró que el espesor de estas fue

ligeramente mayor (~ 15 nm) debido a que el substrato se colocó en la línea central de la dirección de propagación de la pluma del plasma. La longitud del trazo sobre la superficie de la película donde fueron colocados escalones fue de 2 mm con una carga de 5 mg. La rugosidad promedio R_a , de las películas fue de alrededor 60 nm.

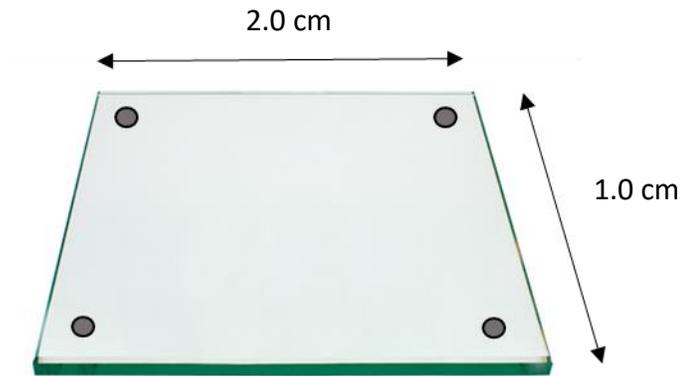


Figura 10. Esquema de medición del espesor.

3.2 Microscopia electrónica

3.2.1 SEM

Microscopia electrónica de barrido se usó para investigar la morfología de los recubrimientos. En esta técnica, se escanea la superficie de una muestra mediante una haz de electrones de alta energía (20 keV). Los electrones secundarios se producen como resultado de colisiones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra. Los electrones secundarios poseen energías entre 0 y 50 eV. La imagen obtenida de los electrones secundarios que escapan, nos proporcionan información topográfica de la superficie de la muestra. El contraste químico se obtiene a partir de los electrones retrodispersados [106]. Sin embargo, para las películas de Al-Si-N no se obtuvo ningún contraste químico de las fases de AlN y Si_3N_4 debido a la pequeña diferencia en el número atómico del aluminio y el silicio.

Las películas delgadas de Al-Si-N depositadas sobre cuarzo se observaron en sección transversal y superficial; las muestras no se recubrieron con ningún tipo de material (C, Au) para evitar pérdidas de información proporcionada a partir de las imágenes. La obtención

de las imágenes se logró aterrizando las muestras con cinta de carbono al porta muestras del equipo. Para la adquisición de las imágenes se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL-7600f LVSEM (con una resolución de 1.0 nm a 15 kV y 1.5 nm a 1kV) con una aceleración de voltaje de 2 kV para las muestras en sección transversal y de 10 a 15 kV para las imágenes superficiales.

3.2.2 TEM

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite investigar la microestructura de las muestras a escala atómica. En el microscopio electrónico de transmisión, la fuente de luz es reemplazada por una fuente de electrones emitidos por efecto termoiónico que utiliza usualmente un filamento de LaB_6 (hexaboruro de lantano) por el cual se hace circular una corriente para calentarlo. Para que los electrones puedan ser acelerados debe trabajarse en condiciones de alto vacío (10^{-4} a 10^{-6} torr; 1torr = 1mm de Hg a 0^0). Las lentes ópticas, el condensador y el objetivo, son remplazados por lentes electromagnéticas y en lugar de la pantalla de proyección, el TEM tiene una pantalla fluorescente, la misma que emite luz cuando es impactada por los electrones a gran velocidad. La trayectoria completa del haz de electrones, desde la fuente hasta la pantalla debe realizarse a través de una unidad sellada y al vacío (columna).

Los principales componentes de la columna electrónica son los siguientes: el cañón de electrones, las lentes electromagnéticas (cuyo número, tipo y calidad varía dependiendo del equipo), la cámara de la muestra y la cámara de proyección donde se encuentra la pantalla. Esta cámara suele tener un diámetro mayor que el de la columna, para poder acomodar otro tipo de detectores, cámaras fotográficas o de video, para obtener mayor información de la muestra e imágenes de la misma.

El cañón de electrones consiste de un filamento de alambre de LaB_6 doblado en forma de V (ánodo-cátodo) y de un electrodo Wehnelt. El electrodo de control Wehnelt tiene una apertura circular de 1 a 3 mm de diámetro y está centrado en el ápice del filamento. A través del electrodo se hace circular una corriente alta para calentarlo hasta una temperatura

cercana a los 2700 °C, provocando el desprendimiento de electrones los cuales forman una nube alrededor del filamento; mediante la aplicación de un elevado voltaje al ánodo, los electrones son direccionados desde la nube y atraídos hacia el agujero central del cilindro Wehnelt. Este voltaje es controlable y puede variar entre 20,000 y 300,000 voltios. Una vez que los electrones salen del cilindro estos tienden a dispersarse nuevamente, sin embargo, el conjunto de lentes electromagnéticas condensadores impide esta dispersión, manteniendo la concentración del haz; éste atraviesa el delgado espécimen y luego las lentes del objetivo forman una primera imagen ampliada e invertida de la muestra; el haz electrónico focalizado es expandido mediante las lentes de proyección, las cuales formarán una imagen real (no invertida) de la muestra. Finalmente los electrones impactan en la pantalla fluorescente, la cual transforma la imagen electrónica en una imagen visible [107–109].

Las muestras de Al-Si-N se caracterizaron estructuralmente por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), usando un microscopio JEOL JEM-2010 con un cañón de electrones termoiónico de LB_6 con un tamaño de apertura que puede ajustarse entre 10 a 100 μm de diámetro. El equipo tiene una resolución de 1.9 Å punto a punto, utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV y una corriente de 16 μA . Se realizó difracción de electrones de un área seleccionada (SAED - en este modo la amplificación puede ser de 2000X a 1, 500, 000X) a una longitud de cámara de difracción de electrones de 20 cm [110].

Para la caracterización por HR-TEM, las muestras se depositaron sobre un substrato de sal, reproduciendo las condiciones experimentales (parámetros de plasma, presión de trabajo, distancia blanco-substrato, etc.) usadas en experimentos previos. Los substratos de sal se disolvieron en agua y los fragmentos de película resultante se colectaron y colocaron sobre una rejilla de cobre estándar de malla 400. Las micrografías obtenidas de HR-TEM proporcionaron información acerca de la microestructura (tamaño, forma y distribución de los nanocristales) y orientación cristalina. Los patrones de difracción de electrones permitieron la identificación de los nanocristales presentes en las muestras.

3.3 Caracterización óptica

3.3.1 Espectros de transmitancia obtenidos por UV- Vis

Los espectros de transmitancia óptica se obtuvieron por espectroscopia UV-Vis, usando un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35, equipado con una esfera integradora. El rango de longitud de onda en los que se obtuvieron los espectros fue de 200 a 1000 nm a una velocidad de 480 nm/min. Las constantes ópticas, incluyendo el coeficiente de extinción k , y el índice de refracción n , se determinaron a partir de los espectros de transmitancia empleando el programa CODE (W. Theiss: Hard and Software [111]); para el cálculo de estas constantes ópticas se requirió de los espesores obtenidos de las mediciones de perfilometría. El modelo Tauc-Lorentz (TL) se empleó para el ajuste de la mayoría de los espectros de transmitancia [112] excepto para las muestras con 4 y 6 % at. de silicio; en las cuales fue necesario un ajuste adicional con el modelo de Campi y Coriasso (CC) [113], donde se agregó la parte imaginaria con el objetivo de tomar en cuenta la débil absorción IR en el rango de 0.5 eV a 1.25 eV, que se observó en estas películas. Los modelos anteriormente mencionados solo proporcionaron la parte imaginaria de la función dieléctrica, la parte real se obtuvo empleando las relaciones de Kramers/Kroning [114]. La brecha óptica directa E_g , de las películas se obtuvo utilizando el modelo de Tauc [115] a partir de los datos del coeficiente de extinción óptico calculados por el programa CODE.

3.4 Propiedades Mecánicas

3.4.1 Nanoindentación

La técnica de indentación se usa para determinar la dureza de un material. Esta técnica consiste en presionar un indentador de geometría conocida (esférico, cónico o piramidal de base cuadrada, romboédrico o triangular) dentro de una superficie utilizando una carga fija. La profundidad de penetración o el área resultante de la impresión puede usarse como una medida de resistencia a la deformación del material estudiado (la medición de la huella a escala nanométrica resulta difícil, para ello es necesario utilizar una prueba de indentación instrumentada la cual se describirá a continuación). La dureza H , de un material se define

como la resistencia a la deformación plástica y se expresa como el ratio entre la máxima carga $P_{m\acute{a}x}$, y el área de contacto A .

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A}$$

En un ensayo convencional de dureza, se mide la impresión residual en la superficie después de la prueba. Diversos tipos de ensayos pueden realizarse con diferentes geometrías de indentador. Debido a las diferencias en las deformaciones plásticas inducidas, los valores de dureza obtenidos con las diferentes geometrías de indentador (Vickers, Rockwell, Berkovich) no pueden compararse fácilmente. Es importante mencionar que la dureza no es una propiedad intrínseca del material pero la medición final representa la suma de la contribución de varios efectos. Estos efectos comprenden: el límite elástico, efectos del límite de grano, distribución de defectos, etc. Por lo tanto, los valores de dureza están relacionados con procedimientos de ensayo estándar.

Las propiedades mecánicas de las películas delgadas pueden deducirse a partir de las indentaciones con profundidades pequeñas (del orden de micrómetros o menores) usando la técnica de nanoindentación. A esta escala, la medición exacta de la impresión residual sería muy complicada usando un microscopio óptico. Por esta razón, se desarrolló una metodología específica basada en el registro dinámico de los datos de la carga aplicada (actuador inductivo) y el desplazamiento (sensor capacitivo) a medida que el indentador actúa dentro de la superficie de la muestra para ello es necesario que las muestras tengan una superficie lisa.

Al penetrar el indentador con cierto valor de carga en el material, se inducen deformaciones elásticas y plásticas las cuales causan la formación de la impresión de dureza de acuerdo a la forma del indentador hasta cierta profundidad de contacto h_c . A medida que se retira el indentador, solo el desplazamiento elástico del material se recupera, esta recuperación permite la determinación de las propiedades elásticas de un material.

La dureza y el módulo de Young (también llamado modulo elástico E) se deducen a partir de las curvas de carga-desplazamiento así como del área de contacto proyectada A_c .

Una curva típica de carga-desplazamiento y un patrón de deformación se puede observar en la figura 11 [116].

3.4.1.1 Método de Oliver y Pharr

El procedimiento para calcular H y E no es directo. El método más utilizado usado para el análisis de datos en un ensayo de indentación es el método de Oliver y Pharr. Una explicación breve de estos parámetros tal y como fueron desarrollados por Oliver y Pharr [117] se describe a continuación. Oliver y Pharr relacionan la carga P , con el desplazamiento h . La profundidad de contacto está dada por:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x}}{S}$$

Donde ε es una constante que depende de la geometría de la punta. Para una punta Berkovich o esférica ε es igual a 0.75 mientras para una cónica es igual a 0.72. La rigidez de contacto S , a la profundidad máxima es:

$$S = \left| \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{m\acute{a}x}}$$

La dureza H , se define como la presión media que el material soporta durante la carga. La ecuación para calcular el valor de dureza es la siguiente:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A(h_c)}$$

Donde $A(h_c)$ es el área de contacto proyectado a carga máxima. h_c se usa para calibrar el área de contacto. $A_c = 24.56 h_c^2$ para un indentador Berkovich perfecto. Para la calibración de la punta se usa la función de área de la forma:

$$A_c = C_0 h_c^2 + \sum_{i=0}^n C_i (h_c)^{(1/2)^i}$$

Donde C_i (incluyendo C_0) son constantes determinadas por el proceso de ajuste de la curva.

El módulo elástico efectivo o reducido se expresa como:

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}}$$

Donde β es un constante que depende de la geometría de la punta, para una punta Berkovich esta constante tiene el valor de 1.034 para una simetría piramidal.

El módulo elástico efectivo considera el módulo elástico del material pero también la del indentador a través de la relación:

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

E_i y ν_i son el módulo de Young y el módulo de Poisson del indentador, para el caso de diamante $E_i = 1141$ GPa y $\nu_i = 0.07$.

Combinando los resultados experimentales obtenidos con el método de Oliver y Pharr y el método de Korsunsky [118] se determinó el valor de la dureza de las películas.

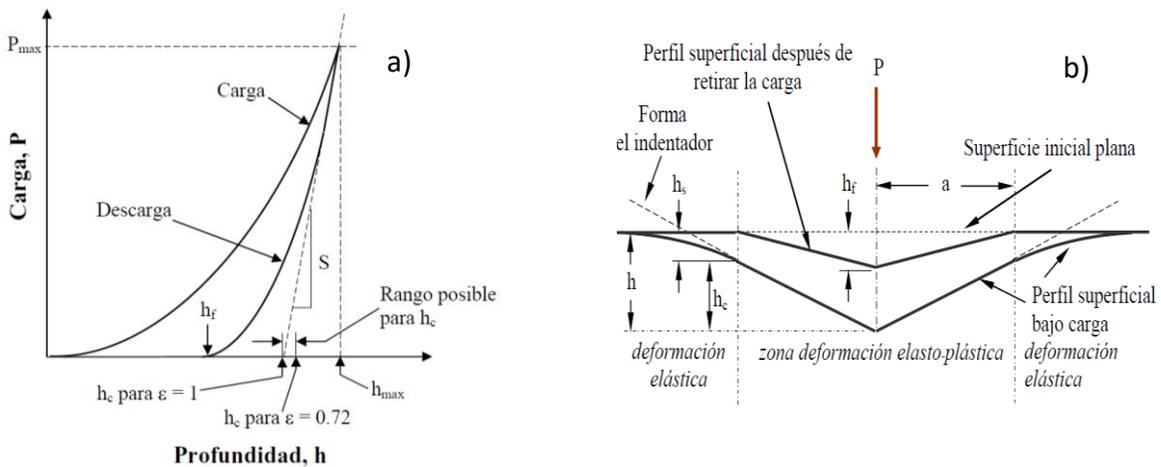


Figura 11. a) Curva carga- desplazamiento, b) patrón de deformación elasto-plástico de la muestra durante y después de la indentación.

3.4.1.2 Modelo de Korsunsky

En este modelo, la dureza del sistema compuesto por el recubrimiento y el sustrato se conoce variando la carga aplicada y/o la profundidad de indentación en las mediciones de nanoindentación. La dureza es considerada como una función de la profundidad de indentación relativa β' (profundidad de indentación normalizada con respecto al espesor del recubrimiento), la dureza del sustrato y la dureza del recubrimiento. La función contiene un solo parámetro de ajuste k' , el cual describe un amplio rango de propiedades del sistema recubrimiento-sustrato y del indentador (por ejemplo: la fragilidad del recubrimiento, geometría del indentador, etc). El modelo se resume como:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k'\beta'^2}$$

Donde H_c es la dureza del sistema compuesto por el recubrimiento y el sustrato, H_s es la dureza del sustrato y H_f es la dureza de la película, $k' = t/\alpha$ donde, t es el espesor del recubrimiento y α tiene dimensión de longitud y $\beta' = \delta/t$ es la profundidad de indentación relativa. De acuerdo con el modelo δ describe la profundidad de indentación medida sobre la huella residual del indentador, después de haber retirado la carga. El parámetro α puede depender de la relación entre la tenacidad de fractura del recubrimiento y la dureza del sustrato en el caso de que se genere una fractura en el recubrimiento debido a la indentación o puede ser proporcional al espesor del recubrimiento t y la relación H_f/H_s en el caso que se genere una deformación plástica sin llegar a la fractura del recubrimiento debido a la indentación. En los parámetros de ajuste, el valor de H_s se obtiene midiendo directamente la dureza del sustrato; H_c y β' se determinaron experimentalmente. Por otro lado, el valor de H_f y k' se determinaron a través del ajuste en la variación encontrada experimentalmente de H_c con la profundidad total de indentación. Las mediciones de dureza se realizaron usando un nanoindentador CSM con punta Berkovich. Los valores de dureza de las películas, se obtuvieron aplicando el modelo de Korsunsky [118] de dureza compuesta. Los datos reportados representan un promedio de múltiples indentaciones abarcando un rango de cargas de 1 mN a 10 mN.

3.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) es una técnica espectroscópica semi-cuantitativa que puede usarse para medir la composición elemental, el estado químico y el estado electrónico de los elementos de un material (excepto para el H y el He).

XPS es una técnica que se basa en el efecto fotoeléctrico, en la que la superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos (las radiaciones $K\alpha$ más usadas son de Mg y Al con energías de 1253.6 y 1486.6 eV, respectivamente). Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de ligadura o de enlace BE (binding energy), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, teniendo como resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética KE (kinetic energy), donde $e\phi$ es la función de trabajo del aparato, que es pequeña y casi constante.

$$h\nu = KE + BE + e\phi$$

Por tanto, irradiando el material con fotones de energía bien definida y midiendo la energía cinética de los electrones emitidos, es posible obtener un espectro de energías de enlace de los átomos. Cada elemento tiene un conjunto de energías de enlace de electrones característico que los distingue, por lo tanto, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. Además, la ecuación anterior indica que cualquier cambio en las energías de enlace se reflejará en las energías cinéticas, lo que significa que los cambios en el ambiente químico de un átomo se pueden estudiar con los cambios de las energías fotoelectrónicas, suministrando información química.

Aunque el XPS se relacione principalmente con los fotoelectrones y sus energías cinéticas, la emisión de electrones por otros procesos físicos también sucede. Un fotoelectrón emitido deja detrás de sí un hueco interno en el átomo. La secuencia de hechos que siguen a la creación del hueco interno se muestra esquemáticamente en la figura 12. La ganancia en energía asociada a la relajación electrónica después de la emisión de un fotoelectrón puede disiparse ya sea en la emisión de un fotón o un electrón Auger (electrón secundario).

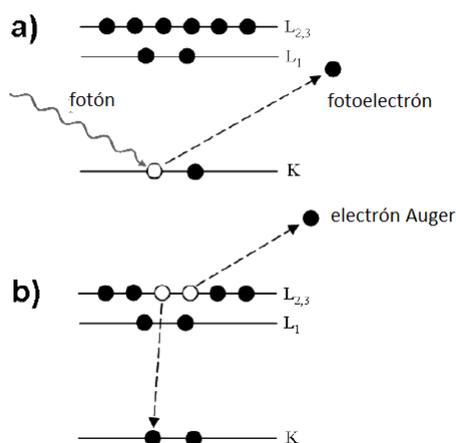


Figura 12. Proceso de emisión de XPS con a) una eyección de un fotoelectrón después de la absorción de un fotón y b) el proceso de relajación, como resultado la emisión de un electrón Auger KL_{2,3}. Los dos tipos de electrones pueden detectarse durante el análisis

Para hacer un análisis de XPS se necesita una fuente de excitación que proporcione fotones de energía $h\nu$ bien definida. El tipo de fotones más adecuado para producir el efecto fotoeléctrico al interactuar con la materia son los rayos X. Por tanto, en esta técnica se suele usar una fuente de rayos X, siendo los materiales que más se utilizan como ánodo: el magnesio (cuya línea K α tiene una anchura natural de 0.7 eV y una energía de 1253.6 eV) y el aluminio (cuya línea Al K α es de 1486.6 eV con 0.85 eV de anchura).

Una vez que los electrones son arrancados de los átomos han de alcanzar el analizador sin sufrir ninguna pérdida en su energía cinética, y para ello, es necesario que en su recorrido no encuentren materia con la que puedan interactuar. En XPS es habitual trabajar con presiones residuales en la cámara de análisis, del orden de 1.33×10^{-7} a 1.33×10^{-8} Pa. En cuanto a la forma de los picos, las pequeñas pérdidas de energía, incluso trabajando con ultra alto vacío y con fuentes de rayos X casi monocromáticas, hacen que las líneas del espectro se conviertan en una distribución con una determinada anchura, como sucede en gran parte con las técnicas espectrales. La mayoría de las líneas son una mezcla de un perfil Gaussiano y un Lorentziano, aunque en algunos elementos metálicos pueden aparecer distribuciones asimétricas. La anchura de los picos provoca solapamientos entre líneas fotoelectrónicas de energías muy próximas, de modo que dos picos que se encuentren a una distancia inferior a la resolución energética del equipo no quedarán resueltos en el espectro.

La resolución en energía depende de la anchura natural del haz de fotones, de la resolución energética del analizador así como de las características conductoras de la muestra. De forma general, se suele definir la resolución en energía de un equipo como la anchura a media altura (FWHM) del pico principal de una muestra patrón para XPS.

Por lo tanto, XPS es una técnica de análisis composicional, tanto cualitativa como cuantitativa, que además, permite determinar el estado químico de los elementos en la superficie de un material. Su gran sensibilidad superficial permite la detección de prácticamente todos los elementos, por lo que es posible obtener una gran cantidad de información como lo es la estequiometría, el estado químico y la estructura electrónica; lo que hace que sea la técnica más usada para el estudio de superficies [119].

3.5.1 Espectros

El espectro de XPS está formado por una serie de picos, sobre un fondo (*background*), producido por los choques inelásticos de los electrones que pierden la mayor parte de su energía antes de abandonar la muestra. La energía de los rayos X usados, limita los niveles electrónicos de cada elemento que pueden sufrir fotoionización, así que solo foto-emiten los niveles con mayor sección eficaz de absorción de los fotones incidentes. Para cada elemento químico se observa siempre un conjunto de picos con ciertas energías características que permiten identificarlo claramente. Habitualmente se utiliza el pico fotoelectrónico más intenso o pico principal para realizar el análisis cuantitativo y obtener información acerca del estado químico. Además de este tipo de picos, pueden aparecer otros debido a otros procesos físicos, haciendo que el espectro de XPS (y por lo tanto su análisis) sea en ocasiones complejo.

En un análisis típico de XPS, cuando la composición de la superficie a estudiar es desconocida, primero se debe obtener un espectro de barrido amplio, para identificar los elementos químicos que contiene la muestra que se denomina *barrido o espectro general* (survey) típicamente de 0 a 1100 eV, debido a que la mayoría de los elementos químicos tienen sus picos principales por debajo de 1100 eV. Una vez que la composición elemental

ha sido determinada, se obtienen regiones energéticas de los picos seleccionados, siendo estos registros los denominados *barridos detallados o multirregión*, los cuales se caracterizan por seleccionar varias zonas, empleando una ventana de energía con un intervalo de entre 20 y 30 eV; obteniéndose picos de alta resolución, que dan lugar a espectros de mejor calidad para el estudio de la composición química. Para determinar correctamente la posición de los picos se realizó un ajuste de la señal obtenida utilizando curvas gaussianas, lo que permitió dar un valor más exacto del centro del pico y separar las contribuciones que estén parcialmente solapadas [120,121].

Para el análisis de composición química de las películas de Al-Si-N se utilizó un equipo de XPS K-alpha Thermo Scientific System con Al K α (1486 eV) como fuente de rayos X a una presión base de 8×10^{-7} Pa. Las mediciones del perfil de los elementos se llevaron a cabo usando un rayo de iones de Ar $^{+}$ a 2 kV y una energía de paso de 147 eV. Los datos fueron colectados en pasos de 5 segundos durante 5 minutos. El valor reportado de cada elemento fue el promedio en porcentaje atómico (% at.) de cada uno de los espectros. Mediciones de alta resolución (HR-XPS), se llevaron a cabo con una energía de paso de 25 eV con pasos de energía de 0.03 eV. El análisis de los espectros de Al 2p, Si 2p, N 1s y O 1s fueron analizados con el software OriginPro 8.6 empleando un ajuste Gaussiano y una substracción de fondo tipo Shirley.

3.6 Prueba de Rayado

La prueba de rayado consistió en realizar una indentación con un indentador de geometría conocida mientras que la muestra o el indentador se desplaza en una dirección (dirección de rayado), manteniendo en todo momento la punta del indentador en contacto con la muestra. El rayado de la muestra puede realizarse de tres formas: una línea a carga constante, una línea incrementado la carga o varias líneas a carga constante pero incrementando la carga entre una y otra. El objetivo de este ensayo fue evaluar la adherencia de las películas de Al-Si-N con diferentes contenidos de silicio y determinar la carga a la cual el recubrimiento falla por aplicación de una fuerza de corte. El concepto de falla se puede definir como el inicio de agrietamiento alrededor de la huella o el

desprendimiento de la película parcial (debris) o total. El tipo de falla del recubrimiento depende de las propiedades mecánicas de la película y del sustrato así como de las fuerzas que unen a ambos. Generalmente cuando se aplica una carga sobre el material, ocurre deformación elástica y plástica en el recubrimiento y subsecuentemente en el sustrato, presentando este último una deformación plástica. La primera falla por agrietamiento y la segunda falla por desprendimiento son señaladas como la carga crítica L_{c1} y L_{c2} , respectivamente. La carga crítica en general, está en función de una serie de parámetros que se clasifican en dos grupos: intrínsecos y extrínsecos [122].

Para las pruebas de rayado se aplicaron cargas progresivas de 0 a 90 N (límite de carga que tiene el equipo), empleando un indentador con punta esférica de Al_2O_3 con 2 mm de diámetro. La longitud de la huella fue de 5 mm usando una velocidad promedio de 0.05 mm/seg. (3.33×10^{-5} m/s) en todas las pruebas.

3.6.1 Parámetros extrínsecos de la prueba de rayado

- Radio de la punta del indentador: la presión ejercida por el indentador sobre la muestra varía como $1/R^2$ donde R es el radio del indentador, debido al cambio de área del contacto. Teniendo en cuenta esto se debe tener precaución a la hora de comparar las medidas realizadas con indentadores de radios diferentes.
- Velocidad de rayado: es la velocidad a la cual el indentador recorre la distancia de rayado.
- Velocidad de carga: velocidad a la cual se incrementa la carga linealmente desde un valor inicial establecido hasta el valor final deseado.
- Desgaste de la punta del indentador: este parámetro es muy importante debido a que si el indentador no presenta una superficie esférica libre de defectos, puede causar daños en la película, no como consecuencia de las tensiones generadas sino por el contacto físico, produciendo rayones en el recubrimiento. Esto se debe controlar mediante inspecciones microscópicas del indentador antes de realizar cada prueba.

3.6.2 Parámetros intrínsecos de la prueba de rayado

- Propiedades del substrato: la dureza, el módulo elástico, el esfuerzo de cedencia, el coeficiente de expansión térmica y la rugosidad influyen en la acumulación de tensiones residuales en la película.
- Propiedades de la película: la dureza, el módulo elástico, las tensiones residuales, las propiedades de la interfase, rugosidad y espesor del recubrimiento influyen en el valor de la carga crítica.
- Coeficiente y fuerza de fricción entre la punta del indentador y la película.
- Condiciones en la superficie del recubrimiento (existencia de capas lubricantes o superficiales) y condiciones del ensayo (humedad, temperatura), pueden afectar la estructura y propiedades de la película.

3.7 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una herramienta de caracterización estructural primaria. Los espectros Raman son más sensibles a longitudes, resistencia y arreglos de enlaces en un material en vez de la composición química, lo que permite diferenciar las fases presentes de un material. Los espectros Raman de materiales cristalinos responden de igual forma a los detalles de los defectos y el desorden relacionados con imperfecciones estructurales que a las impurezas químicas [106].

Para la caracterización de la estructura de las películas así como la huella residual de la prueba de rayado, se usó un sistema de espectroscopia Micro-Raman: Lab RAM HR-800 equipado con un microscopio confocal BX 40, una cámara CCD y un láser Nd: YAG en su segundo armónico (532 nm) con una potencia máxima de 6 mW. El enfoque del haz láser sobre la muestra fue mediante una lente objetivo de 50X. La potencia del láser fue regulada usando un filtro neutral de densidad ($OD = 0.3$) para prevenir el calentamiento y los cambios estructurales en las muestras, esto se verificó mediante el análisis en el cambio de las

señales adquiridas durante la medición. Para la medición de un espectro Raman se promediaron 50 adquisiciones y un tiempo de exposición de 5s. Todos los espectros fueron calibrados usando la línea de silicio a 520.7 nm antes y después de cada medición.

Capítulo 4

Desarrollo Experimental

El depósito de las películas delgadas de Al-Si-N se llevó a cabo dentro de una cámara de vacío de acero inoxidable. La evacuación del sistema de PLD consistió de dos etapas, en la primera etapa se realizó un pre-vacío o vacío primario a una presión de 0.3 Pa empleando una bomba mecánica, cuando se hubo alcanzado esta presión la cámara se evacuó a una presión base de 4×10^{-4} Pa utilizando una bomba turbomolecular (segunda etapa). El objetivo principal de la evacuación de la cámara a bajas presiones en nuestro caso, fue el de disponer de una atmósfera limpia libre de contaminantes como lo son el O_2 , C y el H_2O . Aún manteniendo una presión base de 4×10^{-4} Pa, siempre existe gas residual de aire dentro de la cámara, llevando a la incorporación de oxígeno en nuestras películas. Con la intención de disminuir la cantidad de oxígeno en las películas proveniente del aire residual, se evacuó la cámara a una presión base de 8×10^{-5} Pa, proceso que llevó un tiempo de 4 a 5 hrs, mientras que evacuar a 4×10^{-4} Pa llevó un tiempo de 3 hrs. El análisis químico elemental por XPS de las películas crecidas bajo las mismas condiciones de depósito tales como parámetros de plasma, distancia blanco-substrato, presión de trabajo, temperatura de substrato, etc; utilizando dos presiones base distintas (4×10^{-4} y 8×10^{-5} Pa) no generó un cambio significativo en el contenido de oxígeno (en % atómico) en las muestras, el resto de los elementos analizados (Al, Si, N y C) fueron similares, por lo que se utilizó la presión base de 4×10^{-4} Pa. Durante la segunda etapa, la cámara de vacío se calentó a una temperatura ligeramente por encima de los 50 °C durante 30 minutos con el objetivo de eliminar el agua

adsorbida en las paredes de la cámara. Para el llenado de la cámara con el gas reactivo, se realizó previamente una limpieza de la línea de gas durante la primera etapa de vacío aprovechando el bombeo mecánico, esto se realizó durante un tiempo de aproximadamente 10 minutos; esta limpieza contribuyó al desplazamiento del O_2 fuera de la cámara de ablación. Una vez limpia la línea de gas se cerró la válvula entrada del mismo y se continuó con la segunda etapa del vacío. El gas reactivo que se usó fue de N_2 de alta pureza (99.997%). La presión de trabajo que se empleó en la mayoría de los experimentos fue de 0.6 Pa, sin embargo, también se usaron presiones de trabajo de 0.4, 0.8 y 1.0 Pa (ver sección 5.1.1). Dentro de la cámara de vacío, la posición de los blancos fue perpendicular uno respecto de otro. La superficie de los blancos fue homogénea al inicio de todos los experimentos, para ello se desbastó ligeramente con hojas finas de lija de carburo de silicio (220) y posteriormente se limpiaron con C_2H_6O (alcohol etílico), esto con el fin de evitar cambios en las condiciones del plasma debido a la rugosidad superficial de los blancos además de tener una superficie limpia libre de impurezas. El substrato (cuarzo o silicio) acoplado a un calentador de substratos, se ubicó frente al blanco de aluminio a una distancia de este de 6 cm tal como se observa en la figura 13. Algunos experimentos se realizaron variando la distancia blanco-substrato manteniendo las mismas condiciones experimentales así como los parámetros de plasma; se observó que a una distancia de 5 - 5.5 cm los recubrimientos presentaron una rugosidad elevada ($R_a = 100$ nm) y un espesor de película de 310 nm, que en comparación con las películas depositadas a 6 cm (espesor de 280 nm) de distancia no representaban un cambio significativo en el espesor pero si se disminuyó la rugosidad, además de que las películas con alta rugosidad fueron difíciles de indentar. Por otro lado, a una distancia de 6.5 cm, las películas presentaron una superficie homogénea y baja rugosidad ($R_a = 40$ nm), sin embargo, los espesores de las películas disminuyeron de manera considerable entre valores de 180 a 200 nm. Al substrato se le colocaron pequeños puntos de plata en los bordes (figura 10) los cuales fueron retirados fácilmente con acetona con la finalidad de medir el espesor de las películas. La sonda plana de Langmuir se ubicó ligeramente encima del porta-substratos, esta al igual que el porta-substratos pueden desplazarse hacia adelante o hacia atrás en la cámara de ablación,

lo que permitió colocarla en la misma posición del sustrato (llevando este hacia atrás) para poder analizar y ajustar los parámetros del plasma (E_k y N_p) de cada uno de los blancos, la descripción detallada se encuentra en la sección 2.2.1. La configuración experimental de la cámara de ablación se muestra en la figura 13.

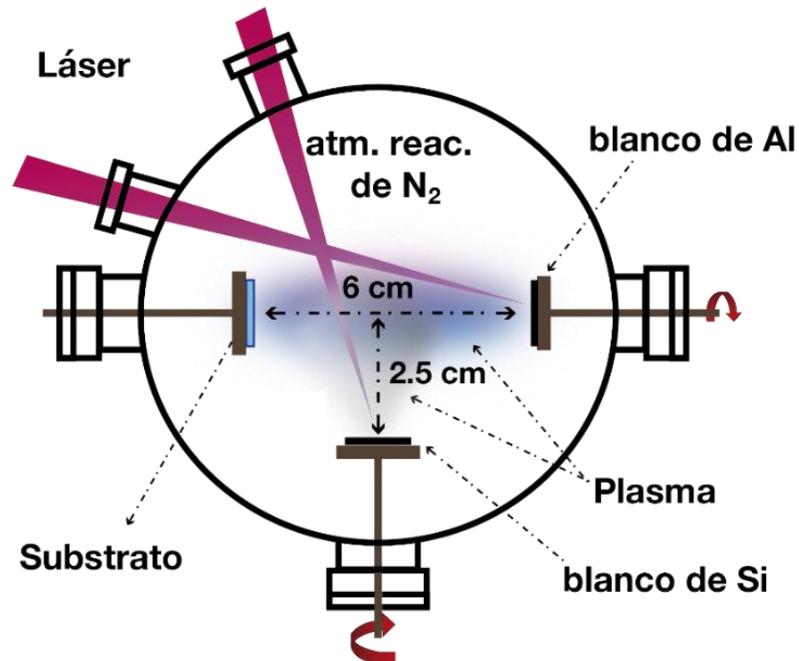


Figura 13. Diagrama esquemático del sistema PLD.

Inicialmente se depositaron películas sin calentar los sustratos pero estas se desprendían con facilidad debido a los esfuerzos (tensión/compresión) generados entre el sustrato y el recubrimiento al momento del depósito, por lo que se decidió usar una temperatura de sustrato de 200 °C para garantizar la adherencia de las películas en los sustratos.

Para la ablación de los blancos se utilizó un láser de Nd:YAG que emite en su longitud fundamental (1064 nm), con 5 ns de ancho de pulso, 10 Hz de frecuencia y 500 mJ de energía máxima de salida por pulso. Para lograr la ablación simultánea de los blancos se dividió el rayo láser en dos haces de igual intensidad utilizando un divisor de haz 50/50 de sílice fundida de grado UV y ángulo de incidencia de 45°. Los haces fueron dirigidos y

enfocados a cada uno de los blancos. Con el objetivo de obtener compuestos ternarios, los recubrimientos se depositaron ablacionando simultáneamente dos blancos de alta pureza (99.999 %): un blanco de aluminio (Al) y uno de silicio (Si) en una atmósfera reactiva de nitrógeno (N_2). Los blancos de 2.5 cm de diámetro, se mantuvieron rotando a 15 rpm durante el proceso de ablación para evitar la perforación de los mismos. La distancia del punto de ablación del blanco de silicio al área central del substrato se varió de 3.5 a 5 cm, permitiendo así la variación en la densidad de plasma de silicio (N_{p-si}). La energía del láser se midió con un medidor digital de energía acoplado a un sensor que absorbe la radiación de un pulso laser. El sensor se alineó con respecto a la trayectoria del láser colocándolo fuera de la ventana de la cámara de ablación por donde incide el láser que es dirigido y enfocado al blanco correspondiente; debido a que la ventana de la cámara de ablación por la que incide el láser disminuye la energía de este, se colocó en la trayectoria del láser y delante del sensor, una placa del mismo material de la ventana (vidrio) para obtener un valor de la medición aproximado al valor real. La energía de láser reportada fue el promedio de la medición de 10 pulsos del láser, la energía de láser empleada para ablacionar el blanco de aluminio fue de 150 mJ y para el blanco de silicio fue de 100 mJ en promedio. La reducción de la energía de láser se logró utilizando atenuadores (vidrios) colocados en la trayectoria del láser. El máximo valor de energía láser disponible para la ablación del blanco de aluminio fue de 200 mJ debido a las pérdidas de energía en los espejos (aproximadamente del 5 %) y a la ventana de la cámara de ablación. Esta energía se utilizó en algunos depósitos de prueba para analizar el efecto producido en los recubrimientos (evidentemente manteniendo el resto de los parámetros de plasma constantes así como las condiciones experimentales), los resultados que se observaron fueron: películas rugosas ($R_a \sim 100$ nm) con alto contenido de O_2 ($\geq 10\%$ at.) Este incremento en la energía trajo consigo un deterioro del blanco mayor en comparación con la energía de láser de 150 mJ, el daño de la huella de ablación formada en el blanco de aluminio fue tal que los parámetros del plasma de aluminio se modificaron (disminuyeron). Los parámetros del plasma se midieron al haber transcurrido 1 hora de ablación de los blancos, razón por la cual se utilizó una energía de láser de 150 mJ para ablacionar el blanco de aluminio, con este valor de

energía de láser, el blanco de aluminio evidentemente sufre cierto deterioro pero los parámetros de plasma se conservan al transcurrir 1 hr. El incremento en el espesor de la película implica tiempos más largos de ablación, por lo que para obtener recubrimientos más gruesos fue necesario ablacionar una zona nueva del blanco y ajustar los parámetros de plasma (normalmente este ajuste es mínimo ya que un pequeño desplazamiento del punto de ablación no altera los parámetros de plasma). Con el propósito de incorporar bajos contenidos de silicio en las películas, se utilizó una energía de láser menor a la utilizada en el blanco de aluminio. Para ello se llevó a cabo una serie de depósitos de prueba en los que se modificó únicamente la energía de láser de silicio manteniendo constantes el resto de los parámetros de plasma así como los parámetros experimentales. Las energías de láser que se utilizaron fueron de 60, 80 y 100 mJ. Los depósitos empleando una energía de láser menor de 100 mJ presentaban características similares a los depósitos utilizando una energía de láser de 200 mJ para el blanco de aluminio, esto es, películas salpicadas, altos contenidos de oxígeno (8 - 10 % at.), y baja tasa de depósito (130 nm de espesor durante una hora de ablación). Aún empleando una energía de 100 mJ fue necesario atenuar el láser para lograr incorporar pequeñas cantidades de silicio en los recubrimientos.

Desde este punto y a lo largo del texto, para efectos de simplicidad se nombrará densidad de plasma de Si (N_{p-Si}) o Al (N_{p-Al}), a la densidad de iones generada de la ablación del blanco de silicio o aluminio, respectivamente.

Para cada valor de presión de trabajo, la fluencia (energía/ área) usada sobre el blanco de aluminio se ajustó a un valor de 9 J/ cm² o cercano para mantener constante la energía cinética media de aluminio E_{k-Al} y una densidad de plasma de aluminio N_{p-Al} . La fluencia de láser usada sobre el blanco de silicio estuvo dentro de un rango de 3 - 9 J/ cm² con una energía cinética media E_{k-Si} , alrededor de 40 eV.

Los parámetros de plasma (energía cinética media y la densidad de iones), se midieron usando una sonda plana de Langmuir de 6 mm de superficie transversal × 1 mm de espesor polarizada a -50 V (a este potencial de polarización la corriente de sonda está saturada). La corriente de la sonda se obtuvo midiendo la caída de potencial a través de una

resistencia de 15 ohms utilizando un osciloscopio digital Tecktronix de 500 MHz. A partir de las mediciones de sonda, se generaron las curvas de tiempo de vuelo de los iones (TOF). A través de la información obtenida de las curvas TOF, es posible estimar la energía cinética media de los iones E_k , utilizando la relación [123]:

$$\langle E_k \rangle = \frac{mL^2 \int_0^\infty t^{-2} I(t) dt}{2 \int_0^\infty I(t) dt}$$

La relación de unidades está dada por: $eV = 1.6 \times 10^{-19} (Kg \cdot m^2 \cdot s^{-2})$

Donde m es la masa de los iones, L es la distancia de la sonda al substrato e $I(t)$ es la corriente de la sonda en función del tiempo.

La densidad de los iones contenidos en el plasma N_p , se calculó a partir de la relación:

$$N_p = \frac{I_{sat}}{0.6 a \cdot e \sqrt{\frac{kT_e}{m}}}$$

La relación de unidades está dada por: $m^{-3} = \frac{A}{0.6 m^2 (A \cdot s) \sqrt{\frac{eV}{Kg}}}$

Donde, I es la corriente en la sonda, a es el área de la sonda (πr^2), T_e la temperatura electrónica, m la masa del ion y k es la constante de Boltzmann. La corriente de saturación I_{sat} , se obtiene a partir de la curva TOF utilizando el valor máximo $I(t)$. El valor de kT_e se obtiene graficando $\ln I$ en función de V , la pendiente de la región de retardo de electrones (en la figura 14 esta región corresponde a la pendiente graficada de 0 a $1 V_0$) de la gráfica semi-logarítmica de la curva característica $\ln I - V$ para un plasma pulsado, representa la temperatura electrónica; a partir de esta curva también se puede conocer el potencial del plasma V_p , ver figura 14. Los parámetros de plasma se obtuvieron ablacionado el blanco de aluminio o silicio de forma independiente [95,96].

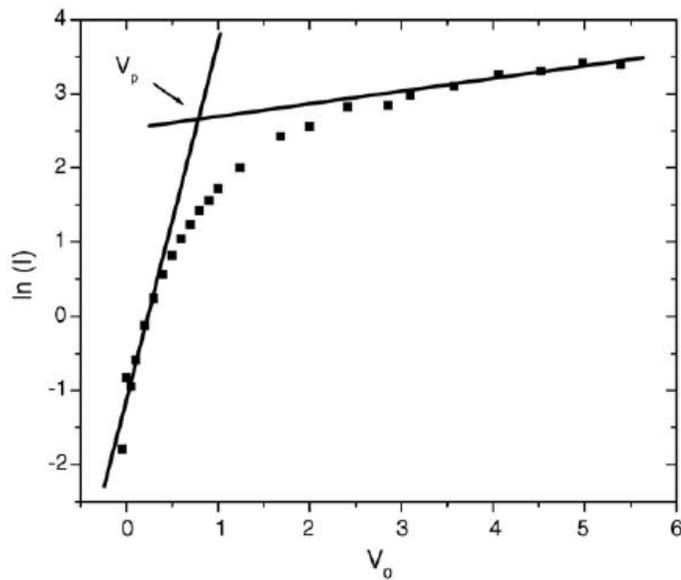


Figura 14. Gráfica semi-logarítmica de la curva I-V para el cálculo de T_e y V_p [95].

Con base en los resultados de los experimentos de prueba previos para la optimización de los parámetros de plasma de cada uno de los blancos así como de las condiciones experimentales, se depositó una serie de muestras con los siguientes parámetros:

Substrato	Cuarzo
Distancia blanco-substrato	6 cm
Temperatura del substrato	200 °C
Presión de trabajo	0.6 Pa
Energía del láser para el blanco de Aluminio	150 mJ
Energía del láser para el blanco de Silicio	100 mJ
Tiempo de ablación	1 hr
Pulsos/hr	36,000
E_{k-Al}	200 eV
N_{p-Al}	$9.3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$
E_{k-Si}	40 eV
N_{p-Si}	de $0.7 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ a $3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$

Tabla 1. Condiciones experimentales para el depósito de las películas de Al-Si-N.

Algunos de los experimentos de esta serie fueron analizados por espectroscopia de emisión óptica con la finalidad de conocer el tipo de especies químicas presentes en el plasma, información detallada acerca del experimento así como de los resultados de esta serie de depósitos se encuentran en la sección 5.1.1.

Para el análisis por OES, se utilizó un espectrógrafo (Spectra Pro 500i) con una distancia focal de 0.5 m, equipado con una cámara rápida ICCD de 1024×256 pixeles (PI-MAX 1024UV - Princeton Instruments). La luz emitida por el plasma se colectó por medio de un sistema de lentes de cuarzo biconvexas —con una distancia focal de 25 cm, enfocados a un cable de 19 fibras ópticas de cuarzo cada una con $200 \mu\text{m}$ de diámetro (modelo LG-455-020-1 – Princeton Instruments)— y transportada a la rendija de entrada del espectrógrafo.

Las líneas de emisión características (LEC) que se generaron en el plasma combinado resultado de la ablación simultánea de los blancos de aluminio y silicio, fueron identificadas utilizando referencias estándar [124], ver tabla 2. Los espectros de emisión óptica (EEO) se colectaron a 0.5 cm de distancia del substrato y a una altura de 10 cm de la ventana de la cámara de ablación, abarcando una región de adquisición de la luz de 1 cm de diámetro. Con el propósito de estudiar el efecto de la presión en la intensidad de las principales especies químicas de las LEC del plasma combinado que se observaron en los EEO, se depositó una nueva serie de películas a diferentes presiones de 0.4 a 1 Pa. Las especies químicas que presentaron mayor intensidad en comparación con el resto de especies presentes en los EEO están las resaltadas en negritas en la tabla 2. Con el objetivo de mantener los parámetros de plasma con valores similares en las diferentes presiones de trabajo, se varió la fluencia del blanco de silicio entre 3 y $9 \text{ J}/\text{cm}^2$ ajustando el diámetro de la huella del láser (spot), información detallada acerca del experimento así como de los resultados de esta serie de depósitos se encuentran en la sección 5.1.1.

El análisis de XPS, SEM, TEM así como de las propiedades ópticas, mecánicas y tribológicas que presentaron las muestras se describen en el capítulo 5.

Iones de Aluminio		Iones de Nitrógeno	Iones de Silicio	
Al^0 (nm)	Al^+ (nm)	N_2^+ (nm)	Si^{2+} (nm)	Si^0 (nm)
237.33	256.64	329.28	308.34	243.46
256.86	263.07	356.40	309.40	252.87
257.40	270.71	358.20		390.53
265.20	266.83	388.40		419.90
265.95	281.50	391.40		
308.20	288.40	419.90		
309.20	358.70	423.60		
394.40	465.30	427.80		
396.10	466.40	466.30		

Tabla 2. Líneas de emisión características representativas de las especies: Al^0 , Al^+ , Si^0 , Si^{2+} y N_2^+ generadas a partir de la ablación simultánea de los blancos de Al y Si.

Capítulo 5

Resultados Experimentales

El diagnóstico de plasmas usado para el depósito de las películas delgadas de Al-Si-N, fue realizado mediante las mediciones con sonda de Langmuir, así como por la técnica de OES.

La caracterización química, estructural, óptica y mecánica de las películas, fue ampliamente investigada por HR-XPS, SEM, HR-TEM, espectroscopia óptica de transmisión y nanoindentación, respectivamente. Los resultados se reportan en las siguientes secciones.

5.1 Diagnóstico de Plasmas

La espectroscopia de emisión óptica (OES) y las curvas de tiempo de vuelo (TOF) generadas a partir de la sonda plana de Langmuir, se utilizaron para la caracterización del plasma. Estas técnicas permiten el diagnóstico del plasma in situ, asociando los resultados de forma directa con las propiedades de la película como lo es la composición, morfología y la cristalinidad [97].

5.1.1 Espectroscopia de Emisión Óptica

La caracterización por OES se realizó con el principal objetivo de conocer las especies químicas presentes en el plasma formado por la ablación simultánea de los blancos de aluminio (Al) y silicio (Si). Para la adquisición de todos los espectros de emisión óptica (EEO), se empleó la metodología descrita en la sección anterior con la finalidad de evitar errores

en el análisis de las líneas o bandas de emisión características de las especies debido a la colocación incorrecta del sistema de lentes (responsable de coleccionar la luz emitida por el plasma). Esta puntualización se debe a que la intensidad de las especies cambia dramáticamente con la distancia y el tiempo a causa de los procesos de colisión, excitación y recombinación, por lo que únicamente se analizaron los EEO adquiridos manteniendo una distancia de 6 cm entre el blanco de aluminio y el sustrato. Una vez que el sistema de lentes se enfocó perfectamente, se programaron los parámetros de adquisición del espectro como lo son: el tiempo de apertura GW (considerado en nuestros experimentos como el intervalo de tiempo entre adquisiciones), el tiempo de retraso (el tiempo que dura la adquisición), número de espectros (el cual depende del tiempo de apertura y del tipo de rejilla de difracción utilizada, ver Tabla 2), el número de repeticiones y el intervalo de la longitud de onda λ , en que se va adquirir el espectro. Finalmente se procede a la ablación simultánea de los blancos (Al y Si) y a la adquisición de los EEO.

Rejilla de 1200 g/mm (300nm)	
Radio de abertura efectiva	<i>f/6.5</i>
Dimensión de la rejilla	<i>68×68 mm</i>
Lente focal	<i>500 nm</i>
Rango de longitud de onda	<i>185 nm al IR cercano</i>
Resolución	<i>0.05 nm a 435.8 nm</i>
Dispersión	<i>1.7 nm/mm</i>
Precisión	<i>± 0.2 nm</i>
Reproducibilidad	<i>± 0.05 nm</i>

Tabla 3. Especificaciones de la rejilla 1200 g/mm (300 nm).

Los experimentos que se seleccionaron para la caracterización de las especies químicas del plasma combinado mediante el análisis de los EEO se describen a continuación. En estos experimentos los parámetros del plasma de aluminio permanecieron constantes empleando una energía cinética media de iones de 200 eV y una densidad iónica de $9.3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Para los parámetros de plasma de silicio se utilizó una energía cinética media de iones de 40 eV en todos los experimentos, variando únicamente la densidad iónica de silicio (descripción detallada en la sección 4). Los valores de la densidad de iones de silicio utilizados en los experimentos fueron: 0.9×10^{18} , 2×10^{18} y $3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$. La ablación

simultánea de los blancos se llevó a cabo bajo una atmósfera de N_2 al 100 % y una presión de trabajo de 0.6 Pa.

La figura 15 muestra la evolución de una serie de espectros resueltos en tiempo. Las condiciones de medición para la adquisición de los espectros OES fueron: 100 ns de tiempo de retraso (delay), 400 ns de tiempo de apertura (GW) y 3 repeticiones empleando un intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm. Los espectros OES de la figura 15 se adquirieron a una presión de trabajo de 0.6 Pa, ablacionando simultáneamente los blancos de aluminio y silicio. Los parámetros del plasma de aluminio se ajustaron a los valores descritos anteriormente, mientras que para el blanco de silicio el valor de la energía cinética media de iones E_{k-Si} , fue de 40 eV y una densidad iónica N_{p-Si} , de $2.9 \times 10^{18} m^{-3}$. La energía de láser que se utilizó para ablacionar el blanco de silicio fue de 100 mJ, mientras que para el blanco de aluminio fue de 150 mJ.

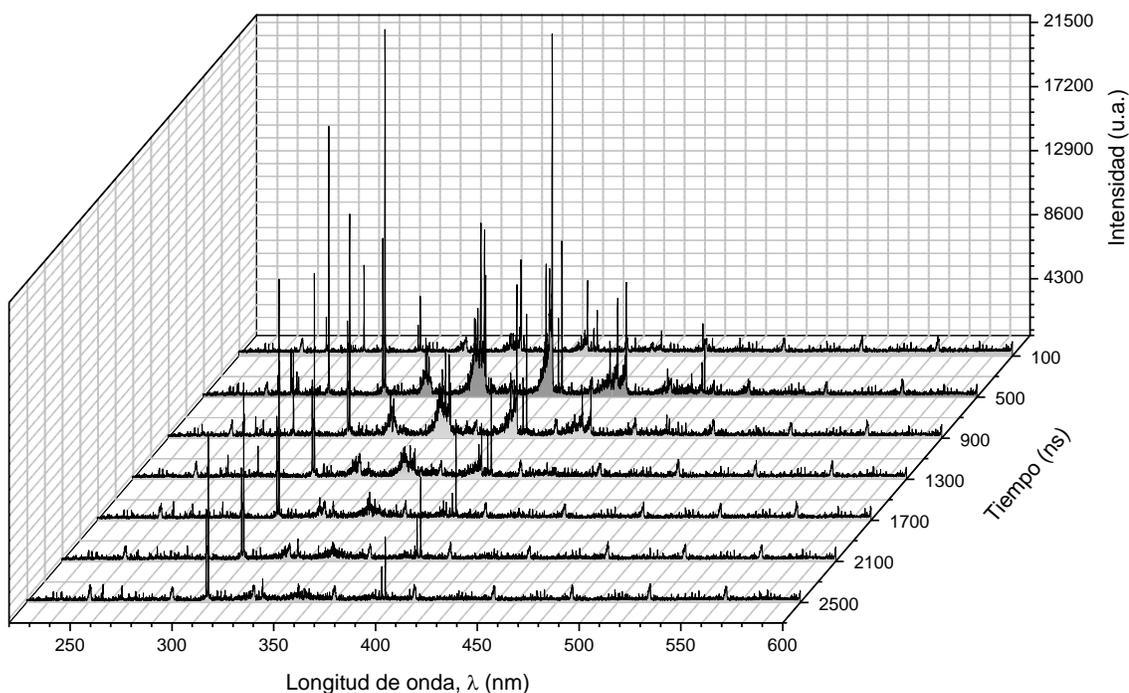


Figura 15. Evolución temporal de diferentes líneas atómicas y bandas moleculares de la ablación simultánea de Al y Si en una atmósfera reactiva de N_2 a una distancia blanco-substrato de 6 cm.

En la figura 15 se pueden observar líneas bien definidas (líneas atómicas) y bandas moleculares que van disminuyendo en intensidad conforme al tiempo. La máxima intensidad de las líneas de emisión características (líneas atómicas y/o bandas moleculares) se observaron en un tiempo de adquisición de 500 ns. De acuerdo con la figura 15, las líneas de emisión características (LEC) que se observan a una longitud de onda de 300 a 400 nm mostraron una disminución en intensidad conforme se incrementó el tiempo de apertura de 100 ns hasta 2500 ns. A pesar de la notable disminución en la intensidad de las LEC, estas se conservan a lo largo del tiempo. Por el contrario, las bandas moleculares observadas en el intervalo de longitud de onda de 410 a 480 nm no se lograron conservar a lo largo del tiempo, estas bandas moleculares se alcanzan a distinguir hasta un tiempo de apertura de 900 ns. Es importante resaltar que la mayoría de las transiciones atómicas observadas tienen un tiempo de vida típico de 10 ns a 20 ns [125], sin embargo, en la figura 15 se observan algunas líneas atómicas, varios microsegundos después del primer pulso láser. Con base en los resultados observados en la figura 15 podemos deducir que el tiempo ideal de adquisición de un EEO fue de 500 ns.

Una vez determinado el tiempo ideal de adquisición de los EEO se procedió al análisis de las especies químicas del plasma empleando tres diferentes densidades de plasma de silicio y manteniendo constantes E_{k-Si} , E_{k-Al} y N_{p-Al} tal como se mencionó en párrafos anteriores, ver la figura 16. Para la adquisición de los EEO se empleó un intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm con un tiempo de apertura de 500 ns y 3 repeticiones. Las especies químicas generadas de la combinación de los plasmas de aluminio y silicio fueron identificadas en cada uno de los EEO. La emisión de estados electrónicos excitados más intensos (líneas atómicas), fueron las correspondientes al aluminio neutro (Al^0 : 394.40 nm, 396.15 nm), aluminio una vez ionizado (Al^+ : 281.60 nm, 466.30 nm) y silicio doblemente ionizado (Si^{2+} : 308.30 nm, 309.30 nm); las bandas moleculares que se observaron, fueron las correspondientes únicamente al nitrógeno molecular una vez ionizado (N_2^+ : 358.20 nm, 388.40 nm, 391.40 nm, 427.80 nm). De acuerdo con los EEO de la figura 16, se observó un incremento en la intensidad de las líneas de emisión del Si^{2+} en las dos primeras densidades empleadas, ver figura 16 a) y b). Al aumentar la N_{p-Si} a $2.9 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ la intensidad de la LEC

de Si^{2+} disminuyó. Es posible que los procesos de colisión de las especies jueguen un papel importante al incrementar la densidad de iones de silicio. Las LEC concernientes a las especies de aluminio Al^+ y Al^0 mostraron una ligera disminución en intensidad debido al incremento de la $N_{\text{p-Si}}$, aunque si se compara la intensidad de las especies de aluminio respecto de las intensidades de las especies de silicio o de nitrógeno se puede argumentar que el cambio en intensidad que presentan las especies de aluminio no es significativo para fines prácticos. Por otro lado, la intensidad de las bandas atómicas de las especies de N_2^+ incrementaron al cambiar de una $N_{\text{p-Si}}$ de $0.9 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ a $2 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$; para una $N_{\text{p-Si}}$ de $2.9 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ la intensidad de las bandas moleculares se mantuvo constante. En los tres experimentos realizados a diferentes $N_{\text{p-Si}}$ no se observaron LEC de las especies de O_2 , tampoco se logró observar alguna LEC perteneciente a los compuestos de AlN o SiN_x . Aparentemente podríamos suponer —basados en los resultados observados en los EEO— que el equipo OES es sensible a los cambios en los parámetros de plasma y estos cambios por pequeños que sean pueden ser detectados por OES siempre y cuando las especificaciones del equipo sean las adecuadas. Un análisis detallado de la evolución de las especies en función de algún cambio en los parámetros de plasma es complicado debido a los procesos físicos involucrados en la técnica de PLD de uno o varios blancos.

Factores importantes en el análisis de las especies químicas presentes en el plasma, son la presión, la mezcla del gas con que se trabaje y la energía del láser que se utilice para ablacionar el (los) blanco (s). Para la evaluación del comportamiento de las especies en función de la presión de trabajo y la atmósfera dentro de la cámara de ablación, se realizó una serie de experimentos en el que se manejaron dos configuraciones de gas reactivo dentro de la cámara de ablación a diferentes presiones: 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 Pa. En la primera configuración se utilizó un gas de nitrógeno (N_2) de alta pureza (99.997 %) y para la segunda configuración se empleó una mezcla 60/40 % de nitrógeno-argón (N_2/Ar).

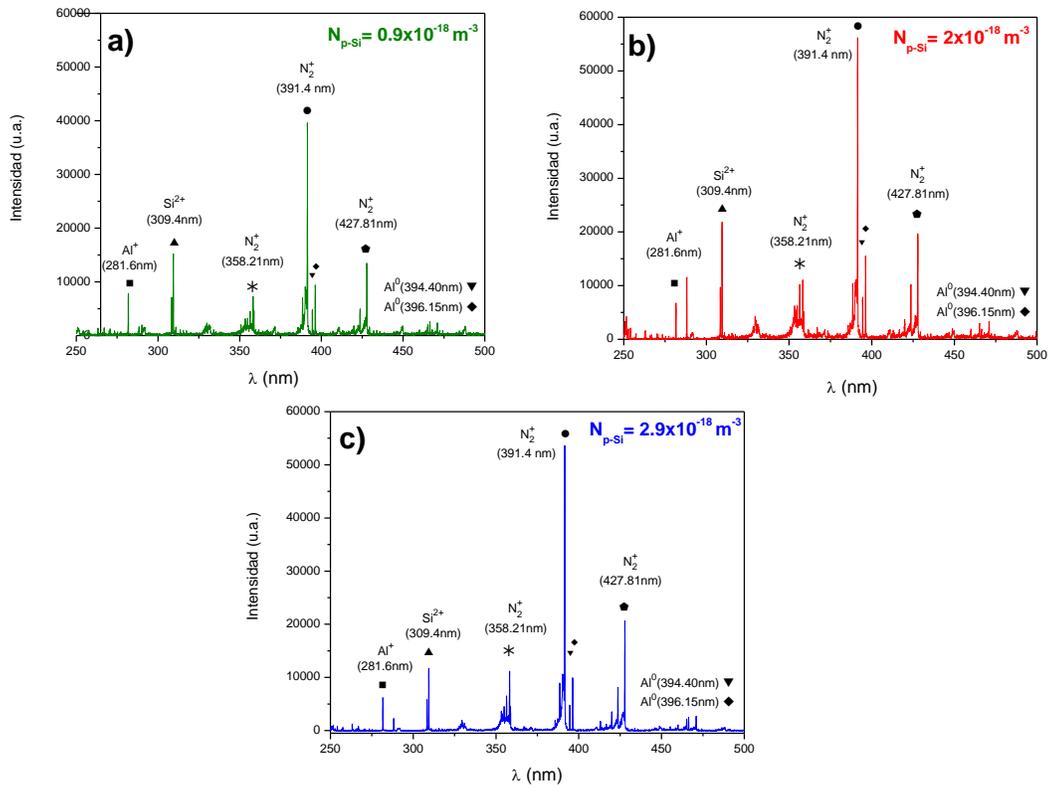


Figura 16. Espectros de emisión óptica empleando diferentes valores de N_{p-Si} a una presión de 0.6 Pa bajo una atmósfera reactiva de N_2 al 100 %.

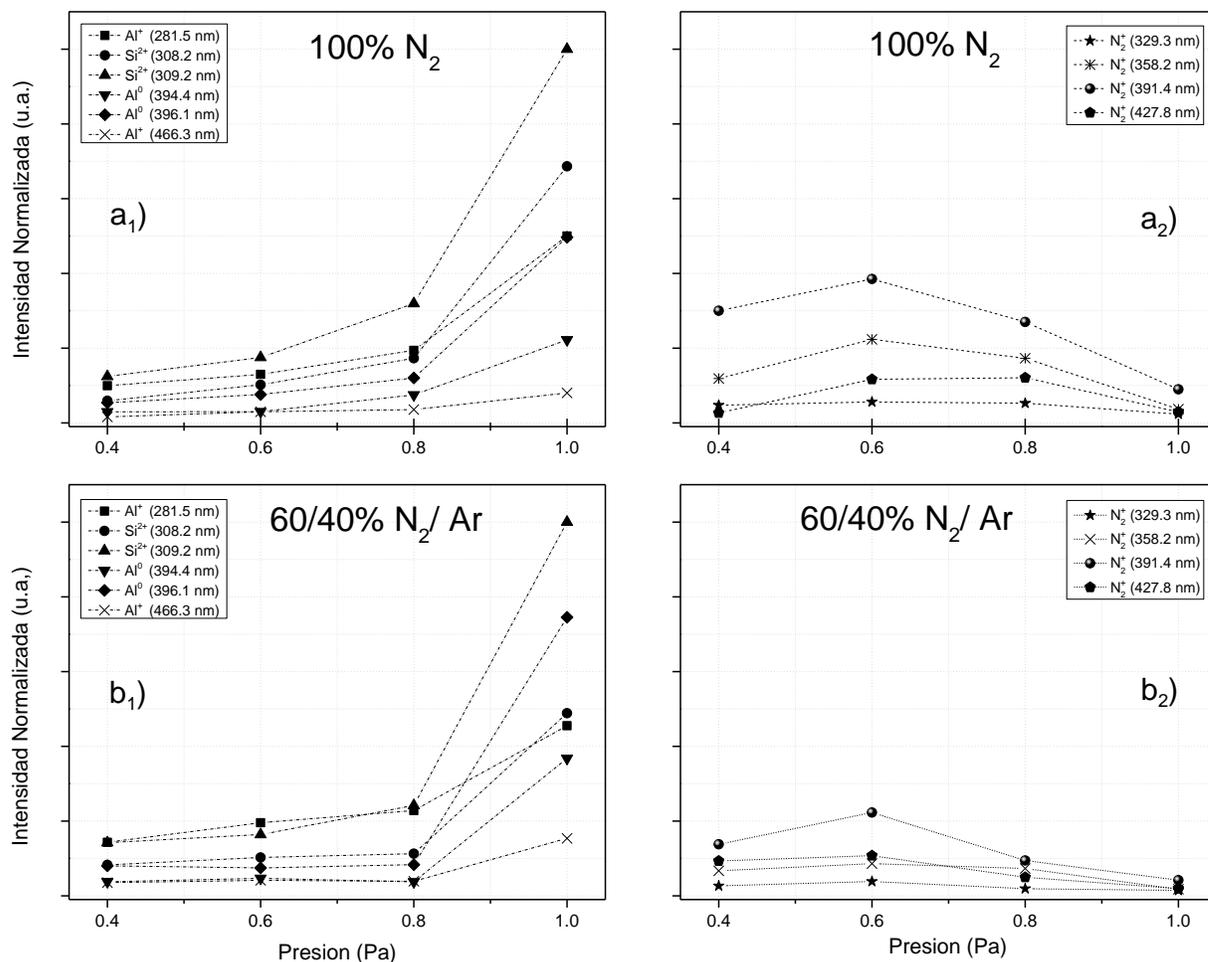


Figura 17. Intensidad de las principales especies químicas en función de la presión de trabajo empleando dos configuraciones de gas reactivo; a) N₂ y b) N₂/Ar (60/40).

La figura 17 muestra el comportamiento de las especies químicas principales en el plasma en función del cambio en la presión de trabajo para las diferentes configuraciones empleadas del gas de fondo. La intensidad de las especies químicas se normalizó en todos los experimentos con el principal objetivo de observar los cambios generados al variar la presión de trabajo en las diferentes configuraciones empleadas del gas de fondo. En a₁) y b₁) de la figura 17, las intensidades de las líneas de emisión atómicas correspondientes a Al⁰, Al⁺ y Si²⁺ analizadas por OES, no exhiben un cambio significativo, sin embargo, el efecto de la configuración del gas de trabajo se distingue en la intensidad para las bandas moleculares de N₂⁺, de forma particular para la banda principal en 391.4 nm, la cual se

intensifica al utilizar 100 % nitrógeno como gas de fondo. La particular diferencia en intensidad que se alcanza a apreciar para las bandas moleculares de nitrógeno, se ve reflejada en la composición química de las muestras, la cual se discutirá en la sección 5.2.1. Otra característica relevante que se observa en la figura 17 y que es consistente para ambas configuraciones, es el cambio en la intensidad de las especies químicas conforme aumenta la presión. Para las líneas atómicas correspondientes a silicio y aluminio se observa que a medida que se incrementa la presión de 0.4 Pa a 1.0 Pa la intensidad de estas líneas se incrementa; por el contrario, la intensidad para las bandas moleculares de N_2^+ , llega a un máximo en 0.6 Pa, por encima de esta presión de trabajo la intensidad de las bandas moleculares disminuye. Es evidente que a una presión de 0.6 Pa en una atmósfera de 100% nitrógeno predomina la intensidad de las bandas moleculares de N_2^+ en comparación con el resto de las presiones analizadas, por lo que probablemente esta sea la presión adecuada para asegurar un mayor contenido de nitrógeno en las muestras. De acuerdo con lo reportado en la literatura, el comportamiento correspondiente a las bandas de N_2^+ cerca del substrato está relacionado con la densidad de plasma, la función de distribución de energía del electrón (EEDF) y la sección de excitación de los niveles superiores (estados electrónicos excitados) de las especies [126,127]. A presiones bajas, el camino libre medio se incrementa y las colisiones de las especies del plasma con el gas de fondo se reducen, en consecuencia, la intensidad de la emisión también se reduce [125]. Por otro lado, a presiones altas los electrones del plasma pierden energía debido al incremento en el número de colisiones, por lo tanto, cerca del substrato no hay suficiente energía para excitar a las especies de nitrógeno, por lo que la condición óptima para una máxima intensidad de emisión determinada experimentalmente fue a 0.6 Pa, utilizando una atmósfera reactiva de 100 % N_2 .

5.1.2 Curvas de tiempo de vuelo / Sonda de Langmuir

Una técnica fundamental para la fabricación, control y reproducibilidad de películas delgadas de Al-Si-N, fue la sonda de Langmuir (Ver la sección 2.1.1). Para nuestros

experimentos se utilizó una sonda plana polarizada a -50 V —a este voltaje de polarización la corriente de sonda está saturada— colocada a 6 cm del blanco de aluminio.

A partir de los datos colectados de la sonda de Langmuir se generaron curvas de tiempo de vuelo de los iones (TOF), las cuáles nos proporcionaron información local acerca de los parámetros de plasma; particularmente de la energía cinética media de los iones (E_k), así como la densidad de iones (N_p). El procedimiento para estimar los valores de energía cinética promedio y densidad de los iones se describió en la sección anterior.

Los parámetros de plasma se obtuvieron de forma independiente, es decir, se ablacionó cada uno de los blancos de forma individual en una atmósfera de 100 % N_2 a una presión de 0.6 Pa. Las películas de Al-Si-N se depositaron sobre sustratos de cuarzo y de silicio a 200°C durante una hora, obteniendo espesores de $286 \pm 6\text{ nm}$. La temperatura aplicada en el sustrato evitó generar esfuerzos de tensión/compresión en la película que pudieran causar poca adhesión y en consecuencia su desprendimiento. Muestras con espesores de alrededor de 600 nm se depositaron durante un tiempo de ablación más largo (2 hrs.) para realizar mediciones de dureza y pruebas de rayado. En la figura 18 se ejemplifican algunas curvas TOF adquiridas con la sonda de Langmuir.

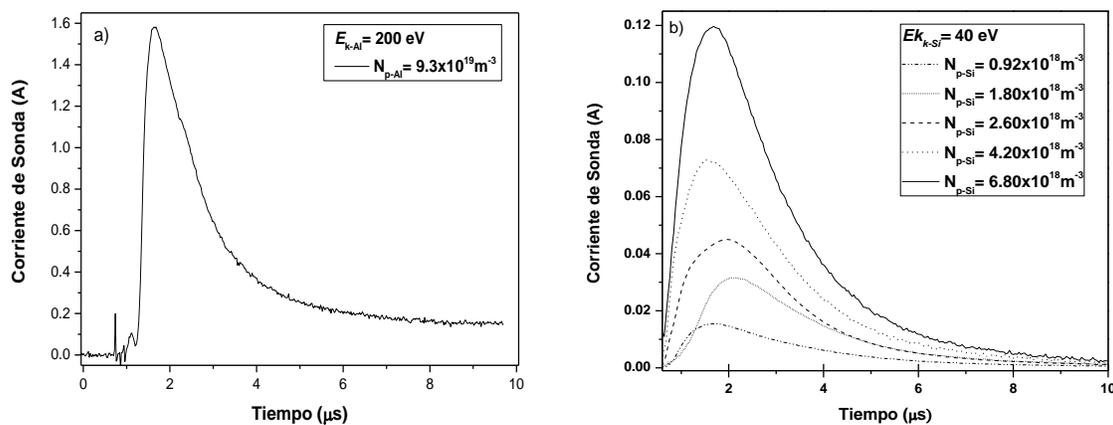


Figura 18. Curvas de tiempo de vuelo para a) Aluminio y b) Silicio.

Para todos los experimentos descritos en este trabajo los parámetros de plasma generados a partir de la ablación del blanco de aluminio, como lo son: E_{k-Al} y N_{p-Al} , se mantuvieron constantes a 200 eV y $9.3 \times 10^{19}\text{ m}^{-3}$, respectivamente. Para el blanco de silicio,

E_{k-Si} fue aproximadamente de 40 eV en todos los experimentos y N_{p-Si} varió en un rango de 0.7 a $3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$. La ablación en diferentes zonas del blanco de silicio permitió generar otro tipo de factores físicos (como lo es la dirección y distribución de la pluma), de esta forma se logró alterar los parámetros de plasma dentro de la cámara de ablación [128]. La variación de N_{p-Si} se logró cambiando la distancia entre el punto de ablación del blanco de silicio y la sonda de Langmuir (misma posición del sustrato) en un intervalo de 3.5 cm a 5 cm, por lo que, a mayor distancia entre el blanco y la sonda de Langmuir menor densidad de plasma de silicio y viceversa. Tal como se observa en la figura 18, las densidades de plasma de silicio utilizadas son un orden menor en comparación con N_{p-Al} . La diferencia en densidades permitió generar películas con bajos contenidos de silicio. El análisis de la relación entre los parámetros de plasma (específicamente N_{p-Si}) con el contenido de silicio en las muestras se describe en la siguiente sección.

Se ha encontrado en la literatura que la combinación de los elementos: Al, Si y N; utilizando ciertas condiciones de crecimiento (las cuales no están claramente definidas) de las películas Al-Si-N puede llevar a la formación de un material nanocompuesto [3], particularmente, un nanocompuesto conformado de una matriz amorfa que corresponda al compuesto de Si_3N_4 y dentro de esta matriz se encuentre distribuida la porción nanocrystalina de AlN. Los nanocompuestos presentan mejores propiedades mecánicas y ópticas superiores en comparación con la solución sólida [37,38,40,42,129–132].

5.2 Propiedades Químicas

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS), permite no solo determinar la concentración atómica de los elementos sino también la identificación de estados químicos y su evolución conforme a las diferentes condiciones de trabajo. Los resultados principales del análisis de XPS de las películas de Al-Si-N se presentan a continuación.

5.2.1 Composición Química

La composición elemental de las películas se determinó respecto a sus componentes principales (Al, Si, N) y sus principales impurezas (C, O). El análisis de composición química se realizó por XPS para la serie de muestras examinadas en 5.1.1 por espectroscopia de emisión óptica (OES).

De acuerdo con los resultados obtenidos por XPS, las películas depositadas en una atmosfera 100 % N₂ presentaron un contenido atómico de nitrógeno más alto en comparación con las muestras en las que se utilizó una atmósfera con la mezcla de gas N₂/Ar (60/40), donde el contenido de nitrógeno fue más bajo. El contenido de oxígeno en las muestras utilizando la mezcla de gas N₂/Ar fue de 10 % atómico, mientras que las muestras depositadas con 100 % N₂ presentaron contenidos de oxígeno de alrededor de 5 % atómico. El aumento en el contenido de oxígeno podría estar asociado a la deficiencia de nitrógeno en la mezcla del gas de fondo (N₂/Ar). El silicio y aluminio al ser tan reactivos y encontrar una insuficiencia de nitrógeno se enlazan fácilmente con el oxígeno residual que se encuentre en la atmosfera [130].

Con base en los resultados del análisis de OES, las condiciones experimentales óptimas para la obtención de la máxima intensidad de emisión de las especies de N₂⁺; se determinaron utilizando una presión de trabajo ideal de 0.6 Pa empleando una atmósfera reactiva 100 % N₂. Para ello se depositó una serie de películas de Al-Si-N en las que se utilizó una E_{k-Al} y una N_{p-Al}, de 200 eV y 9.3 × 10¹⁹ m⁻³, respectivamente. Los parámetros de plasma obtenidos del blanco de aluminio se mantuvieron constantes durante todos los experimentos. La E_{k-Si} fue aproximadamente de 40 eV en todos los experimentos y la N_{p-Si} se varió de 0.7 a 3 × 10¹⁸ m⁻³, tal como se describió en el capítulo 4.

Las películas de Al-Si-N que se evaluaron comprenden un rango de 4 a 20 % at. de silicio. Se encontró que conforme el contenido de silicio aumentaba, el contenido de aluminio disminuía. El contenido de nitrógeno en las películas permaneció constante a 39 ± 2 % at.

De acuerdo con el análisis de los EEO adquiridos por OES, las bandas moleculares pertenecientes a N_2^+ presentaron una intensidad alta en comparación con las especies de Al^+ y Si^{2+} (figura 17 a₁ y a₂) utilizando una presión de trabajo de 0.6 Pa y una atmósfera de N_2 al 100%, con base en estos resultados es posible suponer que esta intensidad observada podría estar relacionada directamente con el contenido de nitrógeno en los recubrimientos, es decir, a mayor intensidad de las bandas moleculares de N_2^+ , mayor contenido de nitrógeno en las películas. Sin embargo, de acuerdo con los resultados de composición química (adquiridos por XPS) de las películas analizadas, la cantidad de nitrógeno incorporado en las muestras fue baja. Ahora bien, se sabe que la intensidad de las líneas o bandas de emisión característica de las especies generadas en el plasma, se basa en la densidad de las especies excitadas electrónicamente y en la función de distribución de la energía electrónica [126,127], por lo que no se puede relacionar de forma directa la intensidad de las especies de N_2^+ con el contenido de nitrógeno en las películas. No obstante, algunos investigadores han utilizado OES como una herramienta de monitoreo de composición en películas de TiN, ZrN y CN [104,133] basándose en la intensidad de emisión de las especies de N_2^+ en el plasma. Por lo tanto, no se descarta del todo la posibilidad de relacionar la intensidad de emisión óptica de las especies con el contenido de estas en los recubrimientos, siempre y cuando los resultados del análisis estén bien fundamentados.

En otro orden de ideas, la probabilidad de formar enlaces del tipo Al-O y Si-O es alta debido a la reactividad elevada del aluminio y el silicio con el oxígeno [130], las muestras presentan un bajo contenido de nitrógeno en comparación con el contenido de aluminio y silicio disponible para formar AlN o SiN_x.

A pesar de mantener una buena presión base dentro de la cámara (4×10^{-6} Pa), las muestras presentan contaminación de oxígeno, el cual está presente en un 5.3 ± 2 % at. y de carbono adventicio (< 0.5 % at.). Es probable que la fuente de contaminación se deba a la presencia de gas residual o a la desorción de agua residual en las paredes de la cámara durante la ablación.

Con el objetivo de conocer el efecto de la presión en la composición química de las muestras, se analizaron algunas películas depositadas a una presión de trabajo de 1.0 Pa. Las muestras seleccionadas mantuvieron parámetros de plasma (E_{k-Al} , N_{p-Al} , E_{k-Si} y N_{p-Si}), similares a las películas depositadas a una presión de trabajo de 0.6 Pa. La relación del contenido de silicio en las muestras respecto a la densidad de plasma de silicio para ambas presiones (0.6 y 1.0 Pa) se muestra en la figura 19.

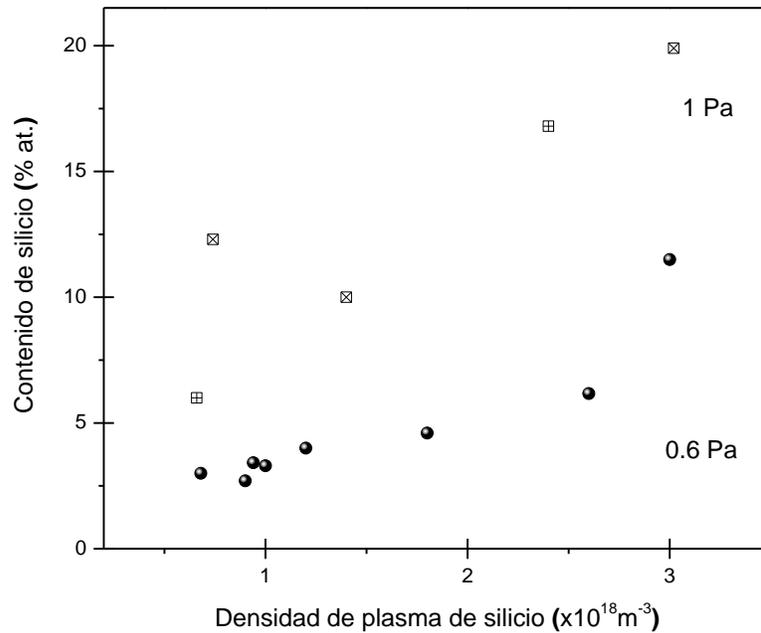


Figura 19. Contenido de silicio en las muestras en función de N_{p-Si} a presiones de trabajo de 0.6 Pa y 1.0 Pa.

La figura 19 muestra un comportamiento con tendencia lineal para ambas presiones (0.6 y 1.0 Pa). El efecto de la presión en el contenido de silicio de las muestras de Al-Si-N es evidente, este aumenta al incrementar la presión de trabajo de 0.6 Pa a 1.0 Pa. Estos resultados presentan cierta relación con las mediciones de OES de la figura 14 a₁), donde la intensidad de las especies de Si^{2+} a la presión de 1.0 Pa es más alta en comparación con presiones más bajas. No obstante, como se mencionó anteriormente el contenido de aluminio disminuye a medida que incrementa la concentración de silicio, probablemente se deba a que los átomos de silicio ocupen posiciones atómicas que pertenecieran inicialmente a los átomos de aluminio tal como lo mencionan Boguslawski y Pignedoli [84,134]; la

substitución atómica del silicio permite la segregación de aluminio que en consecuencia genera defectos en la red cristalina de AlN [88], a medida que incrementa el contenido de silicio en las películas el sistema tiende a reordenarse atómicamente. El contenido de nitrógeno no se ve alterado por efecto de la presión.

Es evidente que el cambio en la composición química que presentan las muestras no está ligado por completo al comportamiento de las especies químicas analizadas por OES, sin embargo, el análisis del estado químico que presentan las películas de Al-Si-N nos proporcionará información esencial acerca del tipo de enlaces que se generan relacionado con el mecanismo de formación de las fases y su evolución en función del contenido de silicio.

5.2.2 Análisis del estado químico de las películas de Al-Si-N

El estado químico de un material, se puede analizar a través de la energía de enlace (BE) y las líneas fotoelectrónicas (PE) medidas con XPS. Una variaciones grande (> 10 eV) en la posición de los picos, se puede usar para distinguir diferentes estados de enlace de un elemento (estado de oxidación). Un cambios pequeños en la energía (entre 0.1 a 10 eV), nos proporciona información acerca del ambiente químico de los átomos de un elemento, lo que nos permite identificar el compuesto químico del que forma parte [106,121,135,136]. Por lo tanto, para detectar pequeños cambios en energía se requiere que las energías de enlace se determinen con exactitud. El método para corregir el efecto de carga fue midiendo la posición del C 1s procedente del carbono adventicio que se encuentra en la superficie de la muestra a una energía de enlace de 285 eV, para evitar errores en la interpretación de los espectros.

En este apartado se presenta un estudio de XPS de alta resolución (HR-XPS) de los espectros relativos a Al 2p, Si 2p y N 1s para cuatro muestras con 4, 6.2, 8.5 y 20 % at. de silicio. El objetivo de este análisis es conocer el estado químico que presentan las películas de Al-Si-N a partir de la variación de la energía de enlace (desplazamiento de la posición de los picos que forman parte del espectro) o a partir del cambio químico de las líneas

fototelectrónicas al modificar el contenido de silicio en las muestras. Se ha encontrado en la literatura que las películas de Al-Si-N, crecidas por la técnica de sputtering, presentan una estructura nanocompuesta para contenidos de silicio de 6 a 12 % at; por encima del 15 % at. de silicio se forma una solución sólida de Al-Si-N [37].

Para conocer los tipos de enlaces de los diferentes átomos de los elementos químicos que se encuentran en el material, se identifican principalmente la forma y la energía de los picos correspondientes a los espectros por medio del ancho total a media altura (FWHM) de la línea del fotoelectrón. Variaciones en el arreglo atómico pueden causar una redistribución del material, dando paso a un “ensanchamiento” en el centro de la línea fotoelectrónica [135]. Un ensanchamiento de la línea se atribuye a la coexistencia de diferentes estados químicos que provocan un solapamiento de líneas fotoelectrónicas cercanas unas de otras [119].

La figura 20 muestra la deconvolución de los espectros de Al 2p, Si 2p y N 1s de las diferentes muestras. Todos los espectros fueron ajustados con un FWHM de 1.3 ± 1 eV empleando curvas Gaussianas y una carga de referencia de carbono C 1s, BE = 285 eV.

El análisis químico que se presenta a continuación, describe inicialmente los espectros de Al 2p de acuerdo a los diferentes contenidos de silicio; siguiendo la misma metodología, se describen los espectros de Si 2p y los espectros de N 1s. Finalmente se resumirá de forma general la evolución del estado químico que presentan las muestras.

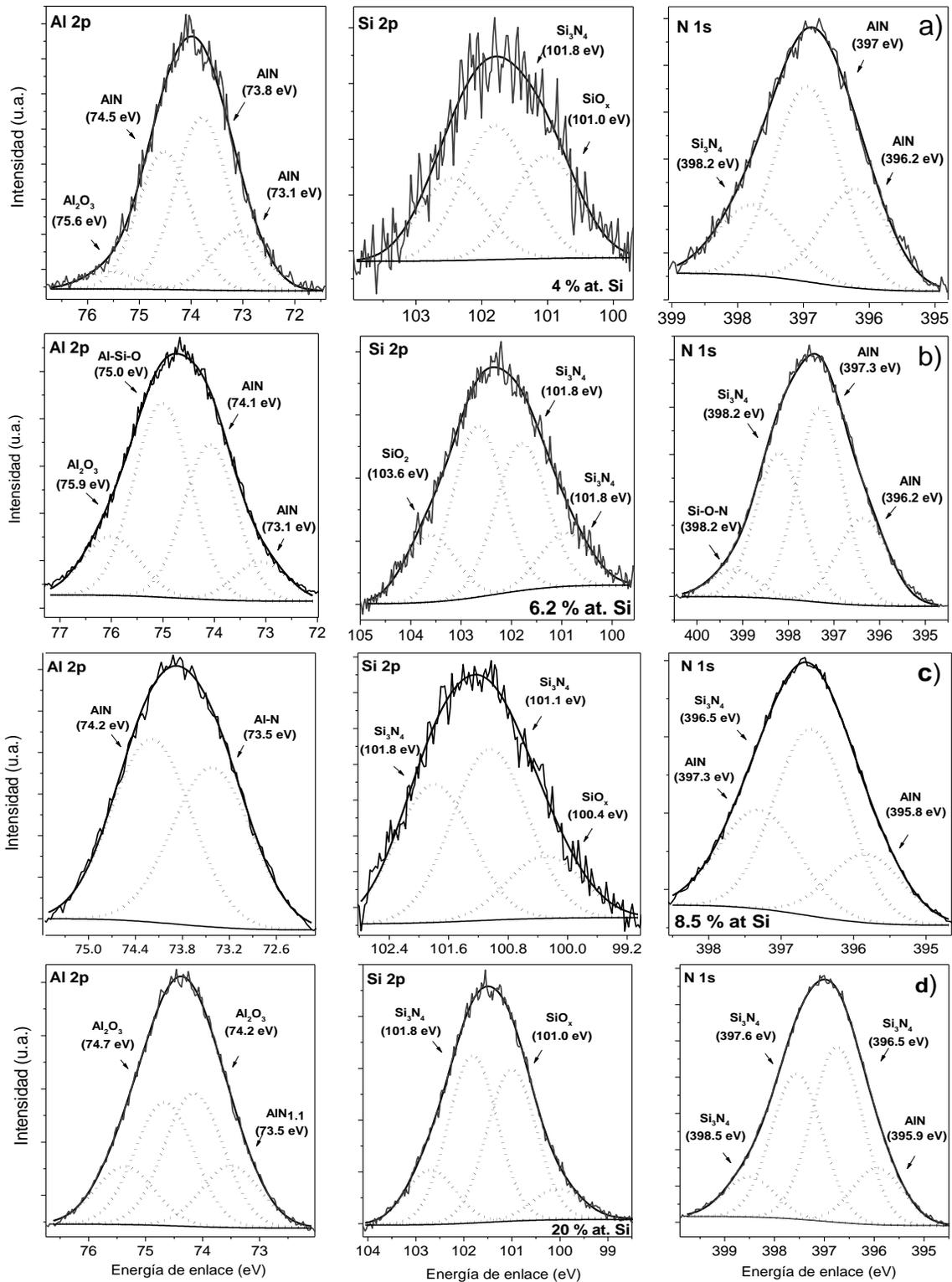


Figura 20. Evolución del estado químico de las películas de Al-Si-N con a) 4, b) 6.2, c) 8.5 y d) 20 % at. de silicio en los espectros de Al 2p, Si 2p y N 1s.

Los espectros de Al 2p con diferentes contenidos de silicio muestran picos anchos de aproximadamente 1.9 ± 0.2 eV, por lo que se realizó un ajuste Gaussiano en todos los espectros. Los enlaces que exhiben los espectros de Al 2p fueron del tipo Al-N y Al-O. Los enlaces de Al-O son resultado del exceso del contenido de aluminio y la contaminación de oxígeno que tienen las muestras tal como se mencionó anteriormente, sin embargo, a pesar de la contribución de estos enlaces en los espectros de Al 2p, los enlaces Al-N se manifiestan aún en la muestra con un contenido de silicio de 20 % at. Todas las BE de los enlaces de Al-O corresponden a la formación de Al_2O_3 . Las BE que corresponden al AlN en los espectros fueron: 73.1 eV [137,138], 73.5 eV [139], 73.9, 74.1 eV [140] y 74.7 eV [141,142]. La energía de enlace en 73.5 eV corresponde a nitruro de aluminio no estequiométrico, no obstante, esta posición de EB ha sido reportada para el compuesto de AlN [143].

De manera general: para las muestras con 4 y 6.2 % at. de silicio, las posiciones de BE que se observan en los espectros de Al 2p corresponden a 73.1 eV; las muestras con 8.5 y 20 % at. de silicio tienen una EB en 73.5 eV. Este corrimiento de los espectros de Al 2p hacia mayores energías de enlace, nos indica que el estado de oxidación en las películas se modificó y en consecuencia, aumentó la formación de enlaces Al-O. Por lo tanto, la probabilidad de formación del AlN disminuye a medida que el contenido de silicio aumenta. La deconvolución del espectro de Al 2p de la muestra con 4 % at. de silicio se conforma de 4 curvas; una de las cuatro curvas tiene una posición de EB en 73.1 eV la cual corresponde a AlN tal como se mencionó en el párrafo anterior, las posiciones correspondientes a una EB de 73.8 eV y 74.5 eV se pueden asociar a enlaces Al-N debido a que sus posiciones de EB son muy cercanas a las EB de 73.9 eV [140] y 74.4 eV [141] correspondientes al AlN; la EB en 75.6 eV corresponde a un enlace Al-O [144–146]. La deconvolución del espectro de Al 2p para la muestra con 6.2 % at. de silicio al igual que la muestra anterior se ajustó con 4 curvas, sin embargo, a diferencia de la muestra con 4 % at. de silicio el espectro presenta un desplazamiento hacia mayores energías de enlace (75.9 eV), el cual indica que el estado de oxidación en las películas incrementa y en consecuencia también aumenta la formación de enlaces Al-O; las posiciones de EB centradas en 73.1 eV y 74.1 eV corresponden a enlaces Al-N los cuales se asocian a la formación de AlN, las posiciones de EB en 75 eV [147] y 75.9

eV [148–150] pertenecen a enlaces Al-Si-O y Al-O respectivamente. La deconvolución del espectro de Al 2p de la muestra con 8.5 % at. de silicio se ajustó con 2 curvas, una con una posición de EB centrada en 73.5 eV la cual corresponde a un enlace Al-N y otra EB centrada en 74.2 eV la cual se asocia a la formación del enlace Al-N, dado que esta posición de EB está muy cercana a la EB de 74.1 eV concerniente a la formación de AlN. La deconvolución del espectro de Al 2p de la muestra con 20 % at. de silicio se ajustó con 4 curvas en diferentes posiciones de energía de enlace, dos de ellas centradas en 73.5 eV, 74.2 eV y 74.7 eV corresponden a enlaces de Al-N. La curva centrada en 75.4 eV no está reportada en tablas; la posición de BE más cercana corresponde a un enlace tipo Al-O.

Por otro lado, los espectros de Si 2p presentan anchos de pico alrededor de 3.1 ± 0.4 eV. Todos los espectros se ajustaron para los diferentes contenidos de silicio. Los enlaces que se distinguen —resultado de la deconvolución de los espectros— son del tipo Si-N y Si-O. De forma particular se distinguen los enlaces de Si-N centrados en 101.1 eV [151], 101.8 eV [141] y 103.1 eV [152] de BE, los cuales corresponden a Si_3N_4 presentes en los espectros de Si 2p. Para los enlaces de Si-O se pueden apreciar varias posiciones de BE; estos enlaces en general se asocian con óxidos de silicio incompletos como lo es el SiO_x . Es probable que al agotarse el aluminio disponible, el oxígeno y el silicio remanente se enlazan y forman este tipo de compuestos, debido a la alta reactividad del silicio con el oxígeno [153,154]. La razón por la cual observamos enlaces de Al-O y Si-O se asocia fuertemente a las energías que se requieren para disociar las moléculas de O_2 y N_2 . La energía que se requiere para separar una molécula de O_2 (5.16 eV) es menor comparada con la energía requerida para el N_2 (9.82 eV), aunado a ello, la probabilidad de formar enlaces Al-O es mayor debido a las energías de formación. La energía para formar enlaces Al-O es 3.08 eV y la de Si-O es 8.29 eV [155]. El espectro de Si 2p para la muestra con 4 % at. de silicio se ajustó con tres curvas; la posición de BE de la curva centrada en 101.0 eV se puede asociar a la formación del enlace de Si-N debido a que esta posición se aproxima a la energía de enlace de 101.1 eV relativa al enlace Si-N, la curva con EB en 101.8 eV coincide con la posición de referencia para el enlace de Si-N; la curva centrada en 102.4 eV no está identificada, no obstante, puede asociarse a un enlace de Si-N [156], Si-O-N [157–160] ó Si-

O [161,162]. Para la muestra con un contenido de silicio de 6 % atómico, el espectro de Si 2p se ajustó con 4 curvas; la energía de enlace de la curva centrada en 101.8 eV corresponde al enlace de Si-N, la curva centrada en 103.6 eV coincide con la formación del enlace Si-O de acuerdo con [158,163]. La curva centrada en 100.9 eV no está reportada en la literatura, sin embargo, esta posición se relaciona con la formación del enlace Si-N, debido a que la posición de energía de enlace más próxima está en 101.1 eV relacionada con la formación de Si₃N₄. La curva centrada en 102.7 eV se asocia a diversos tipos de enlaces centrados en esa posición, como lo son enlaces de tipo Si-O-N [157,158], Al-Si-O [147] y Si-O [161]. El espectro de Si 2p de la muestra con 8.5 % de silicio, se conformó de tres curvas, dos de ellas centradas en 101.1 eV y 101.8 eV corresponden a enlaces de Si-N y la curva con una EB de 100.4 eV vinculada al enlace Si-O para la formación del óxido de silicio fuera de estequiometría [164]. El espectro de Si 2p que corresponde a la muestra con 20 % at. de silicio, muestra un patrón similar que la muestra de 6.2 % at. de silicio; dos curvas identificadas con enlaces de Si-N centradas en 101.1 eV y 101.8 eV, una curva con energía de enlace de 102.7 eV que como se mencionó anteriormente puede ligarse a un enlace tipo Si-O-N, Al-Si-O ó Si-O y una curva centrada en 100.05 eV, esta posición de enlace probablemente se relacione con un enlace Si-Si [161] ya que la cantidad de silicio en la muestra es muy alto comparado con las muestras anteriores, también esta posición de EB puede corresponder a un enlace Si-O [165].

De acuerdo con los resultados reportados por Pélisson et al. [91], las películas de Al-Si-N depositadas por sputtering presentan composiciones complejas que difícilmente pueden ser identificadas por XPS, a pesar de ello proponen de forma general el estado químico de las muestras en función del contenido de silicio; de acuerdo con los resultados propuestos definen la formación de una solución sólida de Al_{1-x}Si_xN en un rango de 0 a 6 % at. de Si; por encima de este intervalo de contenido de silicio, se forma una fase separada de SiN_y y dos compuestos químicos distintos coexisten como Al_{0.44}Si_{0.06}N_{0.50}/SiN_y. El comportamiento que describe Pélisson de las energías de enlace para los espectros de Al 2p, Si 2p y N 1s, es similar al que se observa en nuestras películas, no obstante, a pesar de

haber reportado contenidos de oxígeno de alrededor de 4 % atómico, no mencionan la formación de enlaces Al-O ó Si-O.

En otro orden de ideas, el análisis de los espectros de N 1s de cada una de las muestras confirman la presencia de enlaces Al-N y Si-N relativos a la formación de AlN y Si₃N₄; los enlaces de Al-N se presentan hasta para un contenido de silicio de 20 % atómico. La evolución del entorno químico es similar en la mayoría de las películas con una pequeña excepción en la película con 6.2 % at. de silicio, en la que se observa un desplazamiento del espectro de N 1s hacia mayores energías de enlace (399.4 eV) en comparación con el resto de las muestras, este desplazamiento se relaciona directamente con el desplazamiento observado en el espectro de Al 2p, el cual se vinculó con el estado de oxidación que presentó la película. Los espectros de N 1s presentan anchos de pico de 2.3 ± 0.18 eV, por lo que al igual que los espectros anteriores (Al 2p y Si 2p) se procedió a su deconvolución. Las posiciones de energía de enlace relacionadas con la formación de AlN se centran en 396.2 eV [166,167], 397 eV [138,140] y 397.3 eV [140]; las posiciones de energía de enlace relativas a la formación de Si₃N₄ se centran en 396.4 eV [166], 397.6 eV [168–170] y 398.2 eV [156,171]. La deconvolución del espectro de N 1s de la muestra con 4 % at. de silicio presenta tres curvas, el pico central a 396.9 eV no está identificado, sin embargo, esta posición está muy cercana a la energía de enlace de 397 eV que corresponden al enlace de Al-N, las curvas centradas en 396.2 y 398.2 eV corresponden a los enlaces de Al-N y Si-N respectivamente. La deconvolución de la muestra con 6.2 % at. de silicio se ajustó con 4 curvas; las curvas centradas en 396.2 eV y 397.3 eV están relacionadas con la presencia de enlaces Al-N; la curva con EB en 398.2 corresponde al Si-N y la curva centrada en 399.4 eV se asocia al enlaces del tipo Si-O-N [172]. La deconvolución de la muestra con 8.5 % at. de silicio se conformó de 3 curvas, las curvas centradas en 395.8 eV [173] y 397.3 eV corresponden a enlaces Al-N, la curva con EB en 396.5 eV se relaciona a la formación del enlace Si-N debido a que su línea más cercana en 396.4 eV se asocia con este tipo de enlace. La deconvolución de la muestra con 20 % at. de silicio se ajustó con 4 curvas; la curva centrada en 395.9 eV se asocia al enlace Al-N (de acuerdo con las referencia presentada en la muestra con 8.5 % at. de silicio), las curvas con EB en 396.5 eV, 397.6 eV [141] y 398.5 eV

[174] se relacionan con la formación de enlaces Si-N. A pesar de que los espectros de N 1s no presentan enlaces Al-N-O y Si-N-O (como los que se observan en los espectros de Si 2p), es posible que exista cierto desorden atómico debido al aumento del contenido de silicio en las películas, generando fases complejas no estequiométricas que sean difíciles de identificar por XPS tal como propone Pélisson et al. [91].

El análisis de las películas de Al-Si-N por HR-XPS confirma la presencia de enlaces de Al-N y Si-N, los cuales de acuerdo a las energías de enlace de las líneas fotoelectrónicas se asocian a AlN y Si₃N₄. Los diferentes estados químicos que se observan en los espectros de Al 2p, Si 2p y N 1s, presentan características particulares en función del contenido de silicio. Se logra destacar en el análisis de HR-XPS que a medida que el contenido de silicio se incrementa, la formación de enlaces Al-N disminuye, además se observa un ligero desplazamiento en las posiciones de energía de enlace, el cual está asociado al cambio en el estado químico del material. El desplazamiento en la energía de enlace de la posición central de las curvas resultado de la deconvolución de los espectros, en algunos casos no coincide con los enlaces químicos de las referencias aquí propuestas, en algunos otros casos, las posiciones de energía de enlace que logran coincidir con las EB de las referencias, corresponden a enlaces complejos fuera de estequiometría. En la siguiente tabla se resumen las posiciones de EB de los enlaces identificados de los espectros de Al 2p, Si 2p y N 1s de las muestras analizadas.

Muestra	Espectro	Compuesto	BE (eV)		
			En este trabajo	Referencias	
4 % at. de Si	Al 2p	AlN	73.1	73.1 [120,121], 73.9 eV [123], 74.4 eV [124]	
			73.8		
			74.5		
			Al ₂ O ₃	75.6	75.6 [127–129]
	Si 2p	Si ₃ N ₄	101	101.1 eV [134], 101.8 eV [124]	
			101.8		
			102.4		Si-N [139], Si-O-N [140–143], Si-O [144,145]
	N 1s	AlN	396.2	396.2 eV [149,150], 397 eV [121,123]	
			397		
398.2			396.4 eV [149], 397.6 eV [151–153] y 398.2 eV [139,154]		
		Si ₃ N ₄	398.2		
6.2 % at. de Si	Al 2p	AlN	73.1	73.1 [120,121] y 74.1 eV [123]	
			74.1		
				Al-Si-O	75
			Al ₂ O ₃	75.9	75.9 eV [131–133]
	Si 2p	Si ₃ N ₄	101	101.1 eV [134], 101.8 eV [124]	
			101.8		
			102.7		102.7: Si-O-N [140,141], Al-Si-O [130], Si-O [144]
			SiO ₂	103.6	Si-O [141,146]
	N 1s	AlN	396.2	396.2 eV [149,150], 397.3 eV [123]	
			397.3		
			398.2		398.2 eV [139,154]
			Si ₃ N ₄	398.2	
			399.4	Si-O-N [155]	
8.5 % at. de Si	Al 2p	AlN	73.5	73.5 [126]	
		AlN _{1.1}		73.5 [122]	
		AlN _{1.2}			
		AlN		AlN - 74.1 eV [123]	
	Si 2p	SiO _x	100.4	100.4 [147]	
		Si ₃ N ₄	101.1	101.1 eV [134], 101.8 eV [124]	
			101.8		
	N 1s	AlN	395.8	395.8 eV [156], 397.3 eV [123]	
			397.3		
		Si ₃ N ₄	396.5	396.4 eV [149]	
20 % at. de Si	Al 2p	AlN	73.5	73.5 [126]	
		AlN _{1.1}		73.5 [122]	
		AlN _{1.2}			
		AlN		AlN - 74.1 eV [123]	
		AlN		74.7 [124,125]	
				75.4	75.6 [127–129]
	Si 2p		100	100.05 Si-Si [144], Si-O [148]	
		Si ₃ N ₄	101.1	101.1 eV [134], 101.8 eV [124]	
			101.8		
			102.7	102.7: Si-O-N [140,141], Al-Si-O [130], Si-O [144]	
	N 1s	AlN	395.9	395.8 eV [156]	
			396.5		
Si ₃ N ₄		397.6	396.4 eV [149], 397.6 eV [124], 398.5 eV [157]		
		398.5			

Tabla 4. Energía de enlace de los espectros: Al 2p, Si 2p y N 1s de las muestras con 4, 6.2, 8.5 y 20 % atómico de silicio.

5.3 Propiedades Ópticas

En esta sección las propiedades ópticas como lo es el índice de refracción n , el coeficiente de absorción k y la brecha óptica E_g , fueron analizadas a partir de los resultados de los espectros de transmitancia de las muestras con diferentes contenidos de silicio. Las películas de Al-Si-N fueron depositadas sobre cuarzo, para evitar efectos ópticos inducidos por el sustrato. Los espectros de transmitancia de las muestras analizadas se adquirieron por espectroscopia UV-Vis en un rango de 200 nm a 1000 nm (6.2 eV- 1.2 eV). El coeficiente de extinción y el índice de refracción se determinaron a partir del ajuste de los espectros utilizando el programa CODE [175]. El programa CODE se basa en el modelo Tauc-Lorentz (TL) propuesto por Jellison y Modine [176,177] para materiales amorfos semiconductores así como materiales policristalinos y nanocristalinos [178,179]. La expresión del modelo TL de la parte imaginaria de la función compleja dieléctrica se obtiene multiplicando la expresión de Tauc [115] por la función compleja dieléctrica de un oscilador de Lorentz [180], que considera el comportamiento de los electrones ligados a los núcleos como un oscilador armónico; a partir de esta operación se obtiene la siguiente expresión:

$$\epsilon_{2TL}(E) = \begin{cases} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2E_g)^2 + C^2E^2} \left(\frac{1}{E}\right), & E > E_g, \\ 0 & E \leq E_g \end{cases}$$

Los parámetros de esta expresión incluyen: energía del fotón E , la brecha óptica E_g , el máximo de la energía de transición de la densidad de estados E_0 , el parámetro de ensanchamiento C , del pico de absorción relacionado con el ancho de la altura media del pico (FWHM), también se relaciona con el grado de desorden en el material (su valor generalmente es de 0-10 eV) y el factor A , relacionado con la amplitud del pico de absorción el cual depende de la densidad de la película (su valor está entre 10 y 200 eV). La expresión TL solo es válida para transiciones entre bandas. La parte real de la función dieléctrica TL se obtiene mediante la integración de la relación de Kramers-Kronig [114]:

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\zeta \epsilon_2(\zeta)}{\zeta^2 - E^2} d\zeta,$$

Donde $\epsilon_1(\infty)$ es la constante dieléctrica a frecuencias altas, P es la parte principal de la integral de Cauchy.

El ajuste de los datos de transmitancia se realizó utilizando solo un oscilador del modelo TL en la mayoría de las muestras excepto en las muestras con 4 y 6.2 % at. de silicio, en las cuales se utilizaron los osciladores: TL y Campi-Coriasso [113] con el objetivo de tomar en cuenta la débil absorción IR (en el rango de 0.5-1.25 eV) observada en estas películas. Este modelo permitió describir de forma apropiada la coexistencia de la fase amorfa de Si_3N_4 y la fase nanocristalina de AlN observada por TEM (ver la sección 5.6.1). La brecha óptica directa E_g , de las películas se obtuvo a partir del coeficiente de extinción calculado por el programa.

5.3.1 Transmitancia

Los espectros de transmitancia adquiridos para las muestras con contenidos de silicio de 4, 6.2, 11.5, 16.8 y 20 % atómico, así como el ajuste del programa CODE de los espectros se muestra en la figura 21 a). Los datos de transmitancia correspondientes a 16.8 y 20 % at. de silicio se obtuvieron de muestras depositadas a 1.0 Pa de presión de trabajo. El ajuste de cada uno de los espectros se ubica sobre los datos experimentales. Como puede verse en la figura 21 a), el borde de absorción se desplazó hacia longitudes de onda más bajas al incrementar el contenido de silicio. Este desplazamiento está ligado a un incremento en la brecha óptica de acuerdo con la relación: $\alpha E = (E - E_g)^{1/2}$ [181]. Las oscilaciones de los espectros que se observan son consecuencia del espesor de las películas. La figura 21 a) muestra la comparación entre los datos de transmitancia adquiridos directamente con el equipo de UV-Vis y los datos de la transmitancia generados del ajuste modelado con el programa CODE, la coincidencia (99 %) de ambos datos proporciona un alto grado de confiabilidad de los valores de n y k obtenidos de este ajuste.

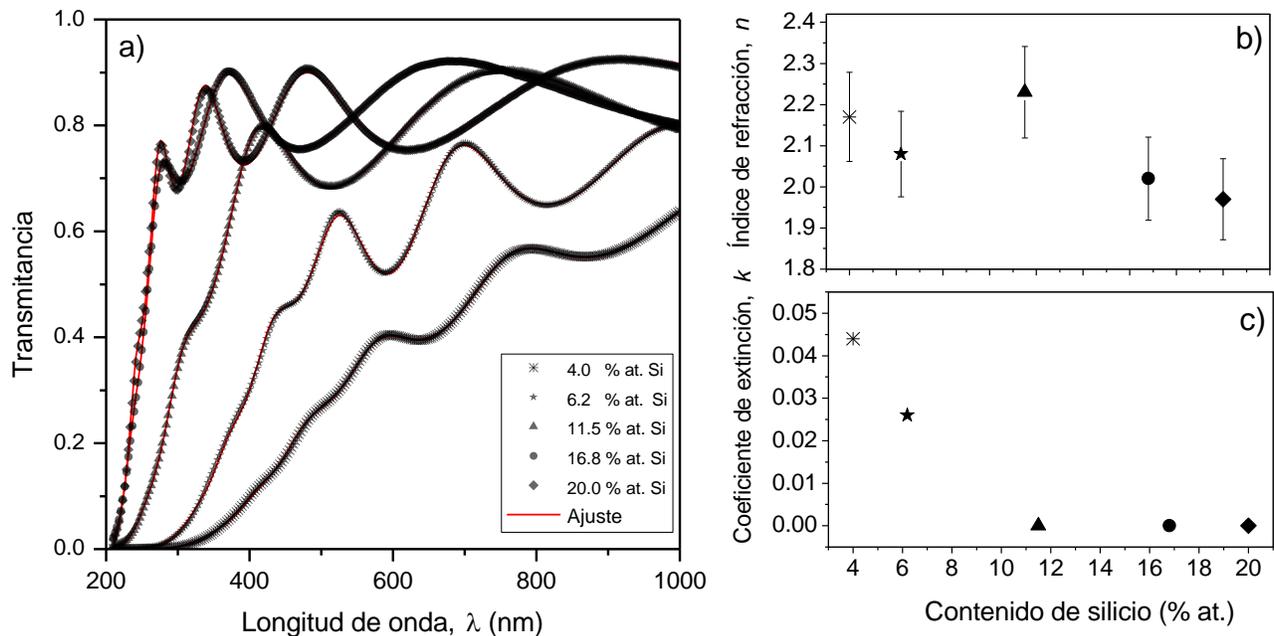


Figura 21. Variación de las propiedades ópticas: b) índice de refracción y c) coeficiente de extinción a 633 nm en función del contenido de silicio a partir del ajuste de a) los espectros de transmitancia de los datos experimentales.

La variación del índice de refracción y el coeficiente de extinción de las películas de Al-Si-N en función del contenido de silicio a una longitud de onda de 633 nm se muestra en la figura 21 b) y c). El promedio del índice de refracción de las películas con diferentes contenidos de silicio fue de 2.1 ± 0.1 , ver figura 21 b). Inicialmente se puede observar que el valor de n disminuye de 2.17 a 2.08 al aumentar el contenido de silicio de 4 a 6.2 % atómico, sin embargo, este comportamiento se conserva con excepción de la muestra con 11.5 % at de silicio la cual presentó un valor máximo de n de 2.23 ($n_{m\acute{a}x}$); las muestras con 16.8 y 20% at. de silicio mostraron una disminución en el valor de n de 2.02 y 1.97, respectivamente.

De acuerdo con lo reportado por Bendavid et al. [39,90] las películas nanocompuestas de AlSiN_x depositadas por la técnica de arco catódico filtrado (FAD, filtered arc deposition), el valor del índice de refracción a una longitud de onda de 630 nm fue de $n_{630} = 2.20$. A pesar de que el valor de n_{630} coincide con el valor de $n_{m\acute{a}x}$ de nuestra película con 11.5 % de Si, el contenido de silicio en las muestras de AlSiN_x reportadas por los autores no se incluyó.

Bendavid et al. también reportaron valores de n y k para películas nanocompuestas de AlSiO_xN_y [39,90], donde el valor del índice de refracción en estas películas fue de $n_{630} = 1.65$. El valor de n_{630} reportado por los autores es mucho menor comparado con los resultados de n_{633} para muestras con 16.8 y 20 % at. de silicio (ver figura 18 a) el cual oscila alrededor de 2. Se hace referencia a las películas nanocompuestas de AlSiO_xN_y reportadas por Bendavid et al. debido a la relación que existe en la formación de enlaces de tipo Al-Si-O en la muestra con 20 % at. de silicio reportada en la sección 5.2.2 (HR-XPS) misma que presenta una disminución en n_{633} . A pesar del comportamiento del valor de n para las películas con diferente contenido de silicio observado la figura 21 b) se distinguen algunas características relevantes. Como se mencionó anteriormente la muestra con 11.5 % at. de silicio alcanzó el máximo valor de índice de refracción en $n_{\text{máx}} = 2.23$, no obstante, si evitamos tomar en cuenta el punto que representa la muestra con $n_{\text{máx}}$ el comportamiento del índice de refracción, n tiende a disminuir conforme se incrementa el contenido de silicio en las muestras de $n_{4\% \text{ at. Si}} = 2.15$ a $n_{20\% \text{ at. Si}} = 1.97$. Algunos autores han reportado variaciones en n_{633} de 2.0 a 2.12 en películas de Al-Si-N utilizando un rango de contenido de silicio similar a los utilizados en nuestras muestras así como valores de k_{633} de $\sim 10^{-4}$ - 10^{-3} [37,85].

El comportamiento del coeficiente de extinción k , a una longitud de onda de 633 nm observado en la figura 21 c) ilustra cierta dependencia en función del contenido de silicio. La disminución en el valor de k_{633} , indica que las películas son ópticamente más transparentes a medida que el contenido de silicio incrementa en las muestras [182,183]. El valor de k_{633} para la muestra con 4 y 6.2 % at. de silicio fue de 0.044 y 0.025 respectivamente. Para concentraciones a partir de 11.5 % at. de silicio, el coeficiente de extinción k_{633} calculado fue nulo. La disminución en los valores de k_{633} conforme se incrementó el contenido de silicio fue debido a la formación de Si_3N_4 de acuerdo a lo reportado por diferentes autores para nanocompuestos de AlSiN_x , lo cual coincide con el análisis de HR-XPS de la sección 5.2.2, donde se observó que por encima de 8.5 % at. de silicio la cantidad de enlaces Si-N relativas a Si_3N_4 del espectro N 1s incrementó y por lo tanto, el contenido de Si_3N_4 aumentó.

La alteración en las constantes ópticas (n y k) observada alrededor de 12 % at. de silicio es similar a los resultados reportados en la literatura [37], donde los autores atribuyeron este cambio con la formación de una capa gruesa de Si_3N_4 amorfo en los límites de grano de los cristales de Al-Si-N. Con base a esta información, se consideró que para concentraciones a partir de 11.5 % at. de silicio, predomina la fase amorfa de Si_3N_4 en las películas y, por lo tanto, la absorción en 600 nm tiende a desaparecer debido al desorden atómico en la matriz generado por la incorporación de silicio.

5.3.2 Brecha Óptica (BG)

La brecha óptica directa (E_g) de las películas de Al-Si-N, se calculó aplicando la relación: $(\alpha E) = A(E - E_g)^{1/2}$ [184,185], donde α es el coeficiente de absorción, E la energía del fotón y A es el parámetro característico independiente de la energía del fotón. Como se observa en la figura 22, se encontró que el BG incrementó gradualmente con el contenido de silicio de 4.7 a 5.5 eV.

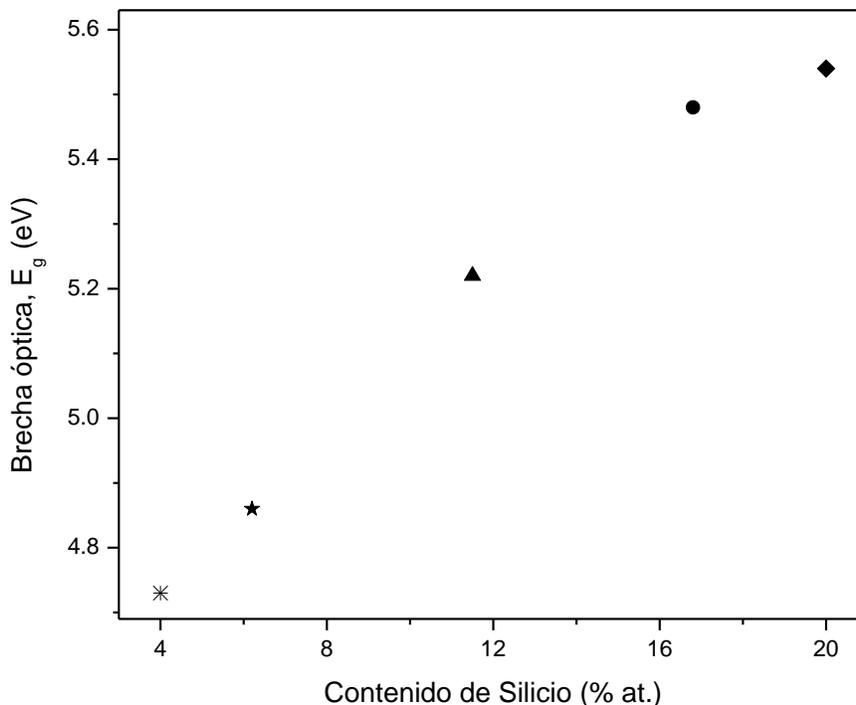


Figura 22. Brecha óptica directa (E_g) en función del contenido de silicio en las películas.

Se sabe que el valor de BG para el AlN hexagonal es de 6.5 eV [186–188], no obstante, la incorporación de silicio en la red cristalina de w-AlN genera una distorsión en la matriz que se refleja de forma inmediata en la deformación del enlace Al-N y en consecuencia en sus propiedades ópticas. El valor de BG para el Si₃N₄ es del orden de 6 eV [38,189–191].

El incremento de E_g observado en la figura 22 está relacionado con la formación de un mayor número de enlaces Si-N (correspondiente a la formación de Si₃N₄) a medida que incrementa el contenido de silicio, lo cual coincide con los resultados obtenidos del análisis de HR-XPS (ver la sección 5.2.2). El valor de E_g de las muestras con un contenido de silicio de 16.8 y 20 % at. fue de alrededor de 5.5 eV, este valor concuerda con la formación del SiN_x amorfo con x= 1.3 reportado en la literatura [192–194]. Los valores de E_g de 4.7, 4.9 y 5.2 eV de las muestras con 4, 6.2 y 11.5 % at. de silicio respectivamente, se asemejan a los valores de BG de 4.7 eV a 5 eV para películas de Al_{1-x}Si_xN (en solución sólida) crecidas por HIPIMS, CVD y DC-MS con un contenido de silicio de 4 a 14 % at. reportados por E. Lewin y A. Péliou [42,130]. A pesar de que los valores de BG reportados por los autores son semejantes a los valores de E_g (4.7, 4.9 y 5.2 eV) de las muestras de Al-Si-N mencionados anteriormente, la técnica de depósito utilizada en este trabajo (PLD) así como las condiciones experimentales fueron diferentes a las empleadas en [42,130]; esta diferencia permitió generar una distribución de los elementos: Al, Si y N en la película (nanocompuesto) distinta a la reportada por los autores (solución sólida); se hace énfasis aquí debido a que se identificaron por TEM (ver sección 5.6.1) nanocristales de AlN en las películas de Al-Si-N con 4 y 6.2 % at. de silicio.

5.4 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos de Al-Si-N se evaluaron a través de las mediciones de nanoindentación. De las curvas carga-desplazamiento se determinó la dureza compuesta de las películas utilizando el método de Oliver y Pharr [117]. Las películas se depositaron durante 2 horas sobre sustratos de cuarzo para obtener espesores de 600 nm.

5.4.1 Dureza

Los resultados de las mediciones de dureza de las películas H_f , con diferentes contenidos de silicio se observan en la figura 23, las cuales se obtuvieron empleando la relación de dureza compuesta H_c , reportada por Korsunsky [118]. Las muestras seleccionadas para estas mediciones se prepararon usando parámetros de plasma y condiciones experimentales conocidas con un tiempo de depósito de dos horas.

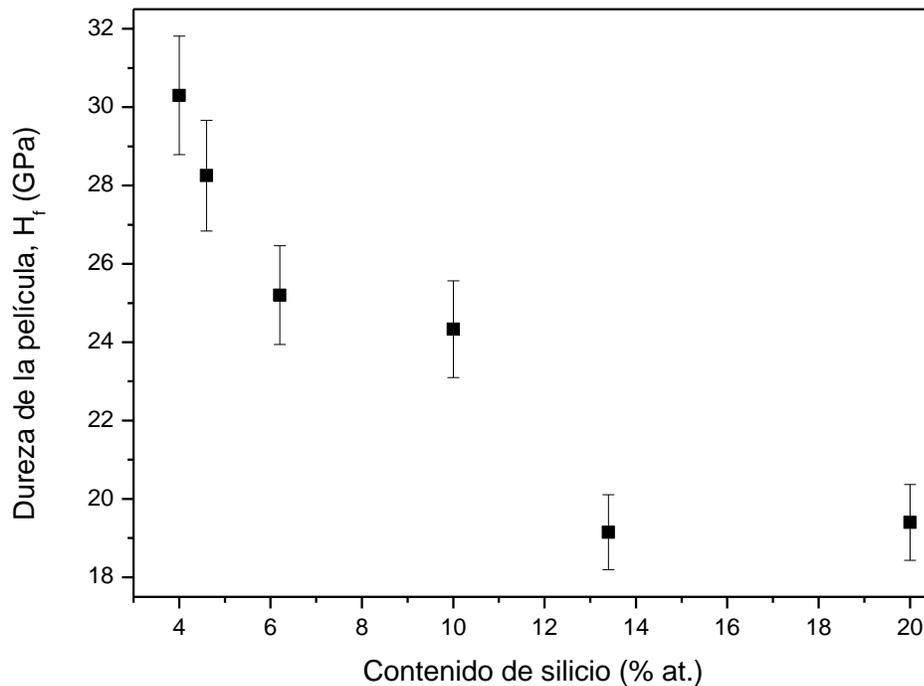


Figura 23. Dureza de las películas (H_f) para diferentes contenidos de silicio.

En la figura 24, se muestran las curvas de carga-desplazamiento de la muestra con 4 % at. de silicio; las cargas empleadas fueron de 2 a 10 mN en todas las películas. Tal como se aprecia en la figura 24, la profundidad de penetración de la punta (Berkovich) del nanoindentador excede por mucho el 10 % que comúnmente se toma como parámetro para evitar la influencia del substrato en las mediciones de la dureza. Múltiples indentaciones (de 10 a 15 indentaciones) por carga se llevaron a cabo para asegurar la exactitud del análisis.

El desplazamiento del material al ser penetrado por la punta del indentador presentó una deformación plástica en todo el rango de cargas, sin embargo, las muestras alcanzaron una recuperación elasto-plástica de alrededor del 50 %.

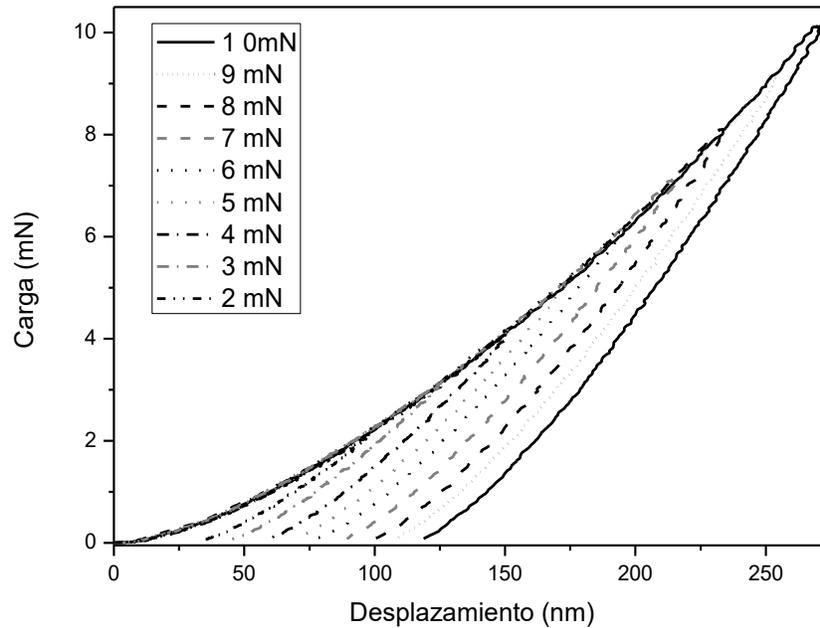


Figura 24. Curvas de carga-desplazamiento típicas de las películas de Al-Si-N.

El modelo de Korsunsky empleado para determinar la dureza de las películas considera la dureza compuesta (película + sustrato) como una función simple de la profundidad de indentación relativa β —profundidad de indentación normalizada respecto de espesor del recubrimiento—, la dureza del sustrato (H_s) y de la película (H_f):

$$H_c = H_s + \left(\frac{H_f - H_s}{1 + k' \beta^2} \right)$$

La función contiene un parámetro de ajuste k' , el cual describe diversas propiedades de la película y del indentador; tales como la fragilidad del recubrimiento, resistencia interfacial, geometría del indentador, entre otras. En la figura 25 a) se representan esquemáticamente los principales mecanismos de deformación que conforman la respuesta de la indentación general de un sistema recubrimiento-sustrato de una película delgada, las etapas generales son: 1) comportamiento elástico, región 0; 2) respuesta

elasto-plástica, región I; 3) deformación plástica en la transición recubrimiento-substrato, región IIa; 4) deformación plástica por efecto del sustrato, región IIb; 5) influencia total del sustrato III. De acuerdo al esquema de los diferentes mecanismos de deformación podemos inferir que para la muestra con 4 % at. de silicio que se observa en la figura 25 b), la influencia del sustrato predomina sobre la película, sin llegar a la zona III. Para el resto de las muestras el ajuste de las curvas $H_c - \beta$ presentó un comportamiento similar al que se observa para la muestra con 4 % at. de silicio; los valores de H_c se ubicaron dentro de la zona IIa y IIb, por lo tanto, en todas las curvas se reflejó la influencia del sustrato.

En la figura 23 se observa, que a medida que aumenta el contenido de silicio en las muestras, la dureza de las películas disminuye. De acuerdo con los resultados del ajuste de H_c , se encontró que la dureza máxima de las películas fue de 30 ± 1.5 GPa para 4 % at. de silicio. Para muestras por encima del 10 % at. de silicio, se distingue una disminución abrupta de H_f de aproximadamente 19 GPa. El rango del contenido de silicio en el que se observa este salto peculiar en la dureza coincide con la variación en las propiedades ópticas estudiadas en la sección anterior.

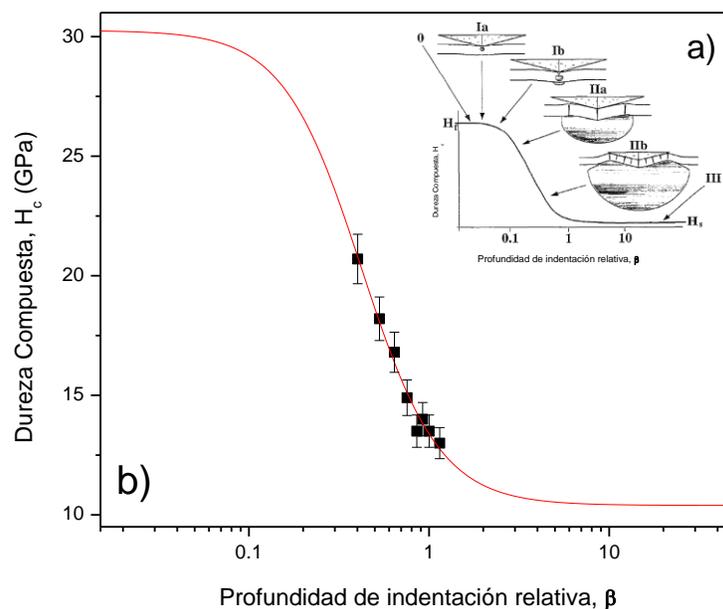


Figura 25. a) Esquema de los principales mecanismos de deformación de la indentación de una película delgada, b) Curva de $H_c - \beta$ para la película con 4 % at. de silicio.

El efecto del contenido de silicio en la dureza para películas de Al-Si-N crecidas por sputtering se ha estudiado en la literatura [29], donde los autores reportan una dureza máxima de 30 GPa para contenidos de silicio de 10 % at; por otro lado, J. Musil et al. [46] presentó un valor de dureza de 21.3 GPa para materiales nanocompuestos de Al-Si-N con 5 % at. de silicio. Algunos autores han alcanzado valores de dureza de 12 a 22 GPa para muestras de AlSiN_x , sin embargo, no se ha reportado explícitamente el porcentaje de silicio en los experimentos [39,90]. Diversos argumentos se describen a continuación para explicar el comportamiento de la dureza observado en la figura 23.

- Arzt reportó [45] que para cristales de Cu de 50 nm las dislocaciones se encuentran activas pero estas son bloqueadas por las fronteras de grano permitiendo un incremento en la dureza por el efecto de Hall-Pech (endurecimiento por la generación de dislocaciones) [195,196].

- Pélisson et al. reportaron la evolución microestructural de películas de Al-Si-N crecidas por DC-MS en función del contenido de silicio [37,130] mediante la descripción de cuatro etapas: I. Películas de $w\text{-Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ en solución sólida ($1 < [\text{Si}] < 4$ % at.), II. Formación de Si_3N_4 en los límites de grano de $w\text{-Al}_{0.88}\text{Si}_{0.12}\text{N}$ ($4 < [\text{Si}] < 7$ % at.), III. Formación de películas nanocompuestas de $\text{Al}_{0.44}\text{Si}_{0.06}\text{N}_{0.5} / \text{Si}_3\text{N}_4$ ($7 < [\text{Si}] < 12$ % at.), IV. Películas de $a\text{-Si}_3\text{Al}_x\text{N}_4$ en solución sólida ($[\text{Si}] > 12$ % at.). Por consiguiente, a medida que el contenido de silicio aumenta de $1 < [\text{Si}] \leq 6$ % at., el tamaño de cristal ($w\text{-Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$) disminuye cerca de 35 nm alcanzando el límite del efecto Hall-Pech, en consecuencia, la generación de nuevas dislocaciones en el interior del cristal resulta imposible. El incremento de dureza (de 15 a 20 GPa) observado de $1 < [\text{Si}] \leq 6$ % at. resulta de la competencia entre el deslizamiento de los bordes de grano de los nanocristales de $w\text{-Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ y el endurecimiento debido a la formación de la solución sólida de $w\text{-Al}_{0.88}\text{Si}_{0.12}\text{N}$; para contenidos de silicio de $6 < [\text{Si}] \leq 15$ % at. los autores reportaron la formación de una capa delgada de Si_3N_4 en los límites de grano de $\text{Al}_{0.44}\text{Si}_{0.06}\text{N}_{0.5}$ la cual redujo el tamaño del cristal por debajo de 10 nm. El aumento en la dureza cerca del 10 % at. de silicio (alrededor de 30 GPa) se asoció a la reducción en el tamaño del cristal ($\text{Al}_{0.44}\text{Si}_{0.06}\text{N}_{0.5}$) en sincronía con la obstrucción del deslizamiento de los bordes de grano debido a la capa de SiN_x que rodea los cristales; para concentraciones

mayores de 15 % at. de silicio la densidad de los límites de grano es mayor debido al refinamiento de grano y por lo tanto, la capa de SiN_x entre los cristalitos aumenta ocasionando una disminución en la dureza (25 GPa).

- Por otro lado Pande et al. propusieron un modelo teórico al que denominó “Hall-Petch inverso”, los autores mencionan que para materiales nanocristalinos con tamaños de grano < 20 nm, los mecanismos de deformación plástica involucrados son: a) deslizamiento en bordes de grano, b) difusión de bordes de grano por creep —absorción de dislocaciones en los bordes de grano—, 3) triple unión de difusión por creep, 4) deformación rotacional — ocurre a través del movimiento de bordes de grano— y 5) dislocaciones de red; los cuales actúan de forma individual o en conjunto [197].

Considerando los hallazgos experimentales publicados en la literatura, los principales mecanismos responsables del incremento de dureza de los materiales crecidos en película delgada son: 1) dislocaciones dominadas por deformación plástica, 2) fuerzas de cohesión entre átomos y 3) materiales nanoestructurados o nanocompuestos. La magnitud del incremento en la dureza H , de un material depende del proceso de deformación dominante en un dado rango de tamaño de grano d . Existe un valor crítico de tamaño de grano ($d_c \approx 10$ nm) en el cuál la dureza máxima $H_{m\acute{a}x}$, puede alcanzarse. La región cercana a $H_{m\acute{a}x}$ donde $d = d_c$, representa una transición continua generada inicialmente a partir de procesos de activación intragranulares ($d > d_c$) dominados por la actividad de dislocación y el efecto de endurecimiento se describe mediante la ley Hall-Petch ($H \sim d^{-1/2}$); cuando $d < d_c$, se activan los procesos intergranulares, en los cuales domina el deslizamiento de los bordes de grano a pequeña escala. Es por esta razón que para materiales compuestos por granos de tamaño pequeño ($d \leq 10$ nm) la región de los bordes de grano juega un rol importante en los procesos de deformación debido a que no hay generación de dislocaciones. Por lo tanto, aparte de los enlaces químicos entre los átomos, la nanoestructura de los materiales determina el comportamiento mecánico. Las propiedades físicas y mecánicas de estos materiales con $d \leq 10$ nm dependen fuertemente del tamaño y la forma de los granos, su composición química, orientación cristalográfica y estructura cristalina; en consecuencia, el mejoramiento en la dureza puede explicarse por la co-existencia de al menos dos fases

distintas (nanocompuestos). Actualmente, existe muy poco conocimiento acerca de los materiales nanocompuestos debido principalmente al hecho de que (i) es muy difícil y en algunos casos resulta imposible formar materiales con granos variando continuamente de tamaño entre 1 – 10 nm además (ii) de que la relación entre las propiedades y el tamaño de grano de los materiales nanocompuestos han sido poco estudiados.

De acuerdo con los resultados de dureza observados en la figura 23, el valor máximo de dureza que se obtuvo fue de 30 GPa para la muestra con 4 % at. de silicio, esta muestra junto con la de 6 % at. de silicio fueron analizadas por TEM (sección 5.6.1) en las cuales se observaron nanocristales de AlN con un tamaño de grano alrededor de 10 nm. Aparentemente la muestra con 4 % at. de silicio presentó una mayor densidad de nanocristales en comparación con la muestra de 6 % at. de silicio, lo cual coincide con los resultados obtenidos en XPS (sección 5.2.2) en los que se observó una disminución en la formación de enlaces Al-N a medida que incrementó el contenido de silicio en las películas, por lo tanto, este efecto (tamaño de grano pequeño y baja densidad de nanocristales) está relacionado directamente con los valores de dureza obtenidos para las películas con diferentes contenidos de silicio.

5.5 Propiedades Morfológicas

La generación de partículas en PLD ha sido una de las pocas desventajas para el depósito de películas delgadas. Las características de las partículas dependen mucho de las condiciones en las que se lleva a cabo el experimento y del material que se va a depositar. En diversos casos la optimización de los parámetros experimentales ha permitido obtener recubrimientos libres de partículas [97].

5.5.1 SEM

Como se ha mencionado anteriormente el proceso de depósito por PLD para la síntesis de materiales en película delgada es operacionalmente simple y versátil en comparación con otras técnicas. Se basa en procesos físicos complejos relacionados entre sí originados del impacto de radiación de un pulso láser de alta potencia sobre un blanco sólido,

permitiendo la remoción de material parcialmente ionizado (plasma) de la zona de impacto [125]. Las propiedades (espesor, adhesión, estructura, composición, etc.) de la película depositada dependen fuertemente de los parámetros del proceso como lo son: la densidad de iones en el plasma, la energía media de los iones, la temperatura del sustrato, el arreglo geométrico de los blancos en la cámara de vacío, la presión de trabajo, la longitud de onda de la radiación y la distancia blanco-sustrato; por mencionar las más importantes. Para las condiciones que se definieron en nuestro experimento ($E_{k-Al} = 200$ eV, $N_{p-Al} = 9 \times 10^{-19} \text{ m}^{-3}$, $E_{k-Si} = 40$ eV, $T_s = 200$ °C), el tipo de recubrimientos que se obtuvieron de la ablación simultánea de silicio y aluminio en una atmosfera reactiva de N_2 , se observa en la figura 26. Se observó por microscopia electrónica de barrido (SEM) la sección transversal de la película de Al-Si-N depositada sobre cuarzo.

La morfología de las películas de Al-Si-N fue similar para los diferentes contenidos de silicio. No se observaron las estructuras columnares típicas de AlN con bajos contenidos de silicio como las que se forman al ser depositadas por otro tipo de técnicas como sputtering o CVD [37,42,198–200].

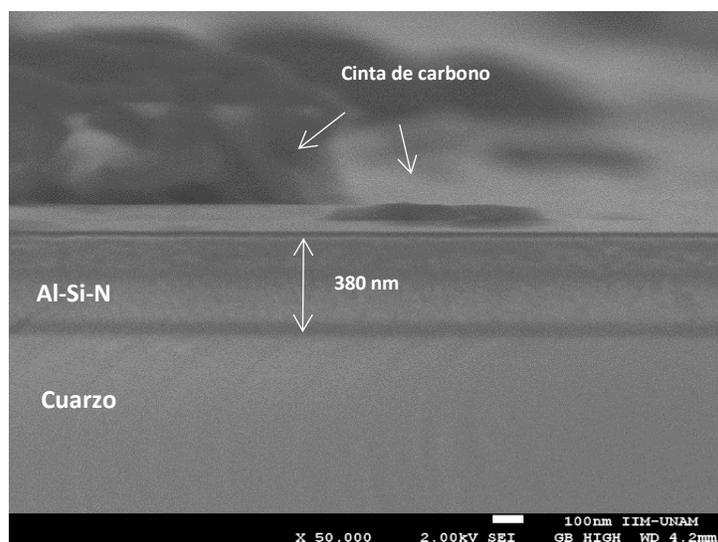


Figura 26. Sección transversal de la película de Al-Si-N depositada sobre cuarzo a 200 °C.

La densificación de los recubrimientos y la pérdida de la estructura columnar puede atribuirse al refinamiento de grano debido a las altas energías cinéticas de las especies producidas en el proceso de ablación [97]. La morfología superficial de la película con 4 % at. de silicio se muestra en la figura 27. En la serie de imágenes a diferentes aumentos se distinguen partículas esféricas y partículas con formas irregulares sobre una superficie homogénea. La mayoría de las partículas son de aluminio y el resto de estas son una mezcla de Al/Si; esto se debe al bajo punto de fusión del aluminio (660 °C) comparado con el de silicio (1414 °C).

El mecanismo de generación de partículas en PLD es complejo y puede atribuirse a diversas causas. Generalmente la eyección de material desde el blanco tiende a mantener una geometría esférica; si la partícula es grande, al momento de choque con el sustrato esta tiende a esparcirse (splashing), formando partículas irregulares [128]. De acuerdo al estudio de la superficie de las películas de Al-Si-N, se encontró que el salpicado disminuyó conforme el contenido de silicio fue incrementando. Este efecto puede estar asociado al incremento gradual de la densidad de plasma de silicio en los experimentos y a la configuración geométrica de la posición de los blancos dentro de la cámara de ablación, particularmente del blanco de aluminio. Recordemos que el blanco de aluminio se ubica justo frente al sustrato y en posición perpendicular se encuentra el blanco de silicio, ver la figura 13. Es probable que la trayectoria directa de las partículas de aluminio al sustrato se altere cuando un número mayor de especies de silicio colisione con estas y en consecuencia las películas presenten una morfología más homogénea, es decir, un menor número de partículas sobre la superficie.

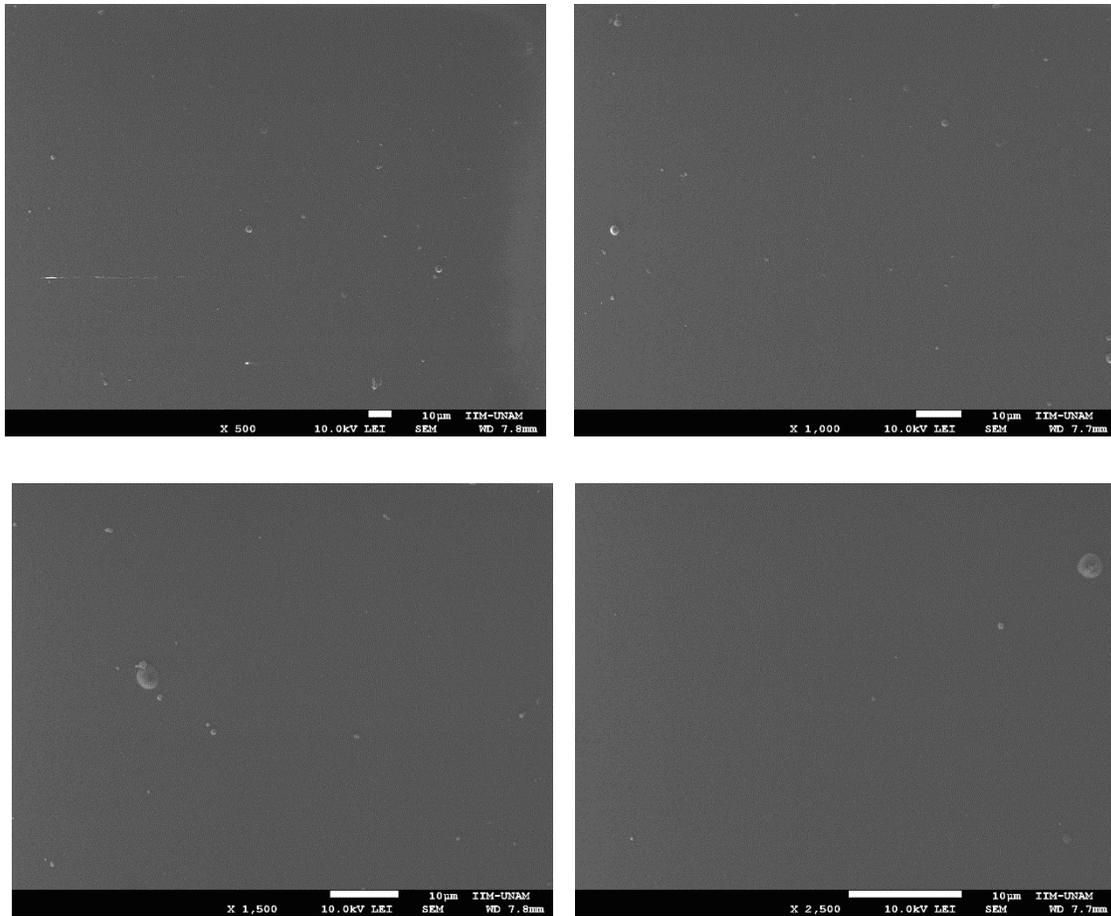


Figura 27. Morfología superficial del recubrimiento de Al-Si-N con 4 % at. de silicio a diferentes aumentos.

5.6 Propiedades Estructurales

Las propiedades estructurales de las películas de Al-Si-N con 4 y 6.2 % at. de silicio se analizaron utilizando microscopia de transmisión de electrones (TEM). Las películas con bajos contenidos de silicio también fueron analizadas por difracción de rayos-X con incidencia rasante (GI-XRD), sin embargo, todas las muestras resultaron amorfas.

5.6.1 TEM

Para el análisis de TEM, se depositaron películas de Al-Si-N con un espesor de 50 nm utilizando las mismas condiciones experimentales usadas para las muestras con contenidos de silicio de 4 y 6.2 % at.

La figura 28 muestra las micrografías obtenidas por HR-TEM de las películas, en ellas se distinguen nanocristales embebidos en una matriz amorfa; como ayuda visual se delimitaron con círculos punteados algunas zonas cristalinas. El patrón de difracción de electrones colocado en la esquina superior izquierda de las imágenes, corresponde al nitruro de aluminio hexagonal (w-AlN) tomando como referencia la carta de difracción: [ICCD #00-025-1133]. La distancia interplanar de las muestras coincide con el plano hexagonal del w-AlN, $d_{002} = 2.49 \text{ \AA}$. Las micrografías de HR-TEM, muestran diferentes orientaciones de los planos cristalográficos de w-AlN, no obstante, a pesar de esta desorientación se conserva la textura cristalográfica (002) en los nanocristales.

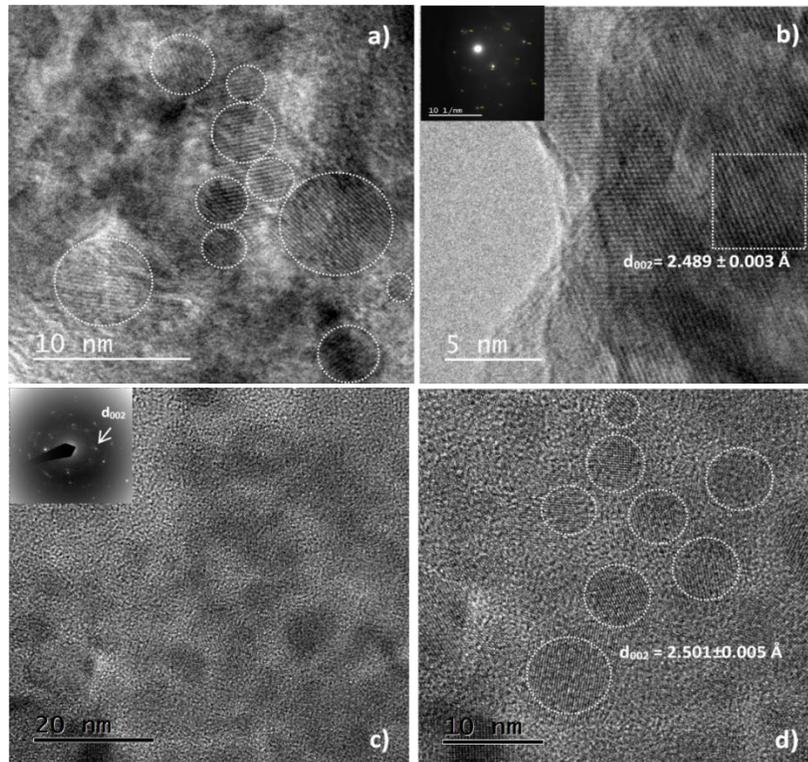


Figura 28. Micrografías de HR-TEM de las películas de Al-Si-N con a), b) 4 % at. de silicio y c), d) 6.2 % at. de silicio a diferentes aumentos.

Aparentemente no se observó un cambio en el tamaño del nanocrystal en relación con el contenido de silicio en las muestras, sin embargo, el límite exacto de los nanocristales en la matriz fue difícil de distinguir; este efecto puede atribuirse a la coherencia alta entre la

fase cristalina de AlN y la fase amorfa de Si₃N₄ [25,130]. Esta aseercción es únicamente para las muestras analizadas por TEM, ya que como se ha mencionado anteriormente el incremento gradual del contenido de silicio evita la formación de nanocristales de AlN tal que, para contenidos altos (11 % at.) de silicio predominó la fase amorfa de Si₃N₄.

De acuerdo con los resultados aquí descritos, se confirmó la presencia de nanocristales de AlN para bajos contenidos de silicio, lo cual da veracidad del análisis descrito anteriormente por HR-XPS en la sección 5.2.2.

5.7 Propiedades Tribológicas

La dureza se ha considerado comúnmente como la propiedad más importante para los recubrimientos de protección. Una dureza alta casi siempre va acompañada de un módulo elástico alto, sin embargo, una dureza alta por sí sola no es suficiente para tener buena resistencia al desgaste. La elasticidad y tenacidad de los recubrimientos son propiedades igualmente importantes. La prueba de rayado es un método de análisis destructivo que nos proporciona información acerca de la adherencia de la película al sustrato, así como el daño en el recubrimiento en función de la fuerza aplicada (resistencia al desgaste). Con el objetivo de conocer las características que presentan las películas de Al-Si-N en relación con la adherencia de la película al sustrato, se llevó a cabo la prueba de rayado en los recubrimientos con diferentes contenidos de silicio.

La figura 29 muestra la evolución del daño en las películas en función de la fuerza aplicada. La longitud de la raya para todos los recubrimientos fue de 5 mm. La fuerza máxima que se aplicó inicialmente a las películas fue de 40 N —debido a que el límite de resistencia del sustrato de cuarzo fue de 40 N— posteriormente, a los recubrimientos que resistieron la carga inicial, se les aplicaron cargas más altas de 50 N, 70 N y 90 N; siendo la carga de 90 N el límite de carga aplicada por el equipo. Las películas con 4, 11.5, 16.8 y 20 % at. de silicio resistieron una carga de 90 N, la película con 6.2 % at. de silicio se fracturó a 80 N y la película con un contenido de silicio de 8.8 % at. resistió 50 N. Es importante mencionar que las cargas que se muestran a lo largo de cada una de las huellas de rayado, se calcularon de forma aproximada de acuerdo a la relación carga-distancia.

La muestra con 4 % at. de silicio presentó deformación plástica por arco de tensión, este tipo de falla se observa comúnmente para recubrimientos duros [122,201]; la película presentó una dureza de 30 GPa. Por encima de 20 N la película presentó buena adherencia, lo cual se podría atribuir al deslizamiento de bordes de grano de los nanocristales de AlN [202]. Se podría definir la primera carga crítica (L_{C1}) alrededor de 27 N; en este punto las grietas se definen, por lo que a medida que se incrementó la carga sobre la película, la deformación plástica se intensificó. A partir de 45 N la segunda carga crítica (L_{C2}) se define; a esta carga se identificaron zonas de alta deformación plástica que alcanzaron el límite de rotura (debris), esta falla se presentó hasta los 90 N y están señaladas en la imagen como R4 y R5. A pesar de la alta deformación plástica a la que fue sometida la película, no hubo delaminación total del recubrimiento. La rugosidad superficial de las huellas se analizó por perfilometría en diferentes zonas representadas en la figura 30 como T1-T5. En los perfiles de rugosidad de las huellas se observó acumulación de material a medida que la carga aplicada aumentaba, cerca de los 90 N se distinguen en la muestra con 4 % at. de silicio (ver figura 30), zonas oscuras debido al desprendimiento de la película en la orilla de la huella; estas zonas se observan en el perfil señalado como T5. La huella de la muestra con un contenido de silicio de 6.2 % at. no se mostró en la figura 29, pero se puede observar en la figura 30. Como se mencionó anteriormente, la película se fracturó a una carga cercana a 80 N. No se definió la L_{C2} , pero el mecanismo de falla fue similar a la película de 4 % at. de silicio; la falla comenzó con la formación de arcos de tensión. No se apreció de forma clara el mecanismo de fractura de la película, sin embargo, tomando en cuenta todo el análisis previo de la misma es probable que la fractura fue consecuencia de algún defecto puntual en el crecimiento de la película. De forma particular, la superficie de la muestra con 6.6 % at. de silicio presentó mayor salpicado que el resto de los recubrimientos. En una superficie con rugosidad alta se pueden crear puntos de contacto en los que se generen importantes esfuerzos de tensión que pueden llevar a la fractura del material [203]. En la figura 30 se observa un comportamiento similar al de la película con 4 % at. de silicio; se distingue un acumulamiento de material a mayores cargas y debris en las orillas de la huella.

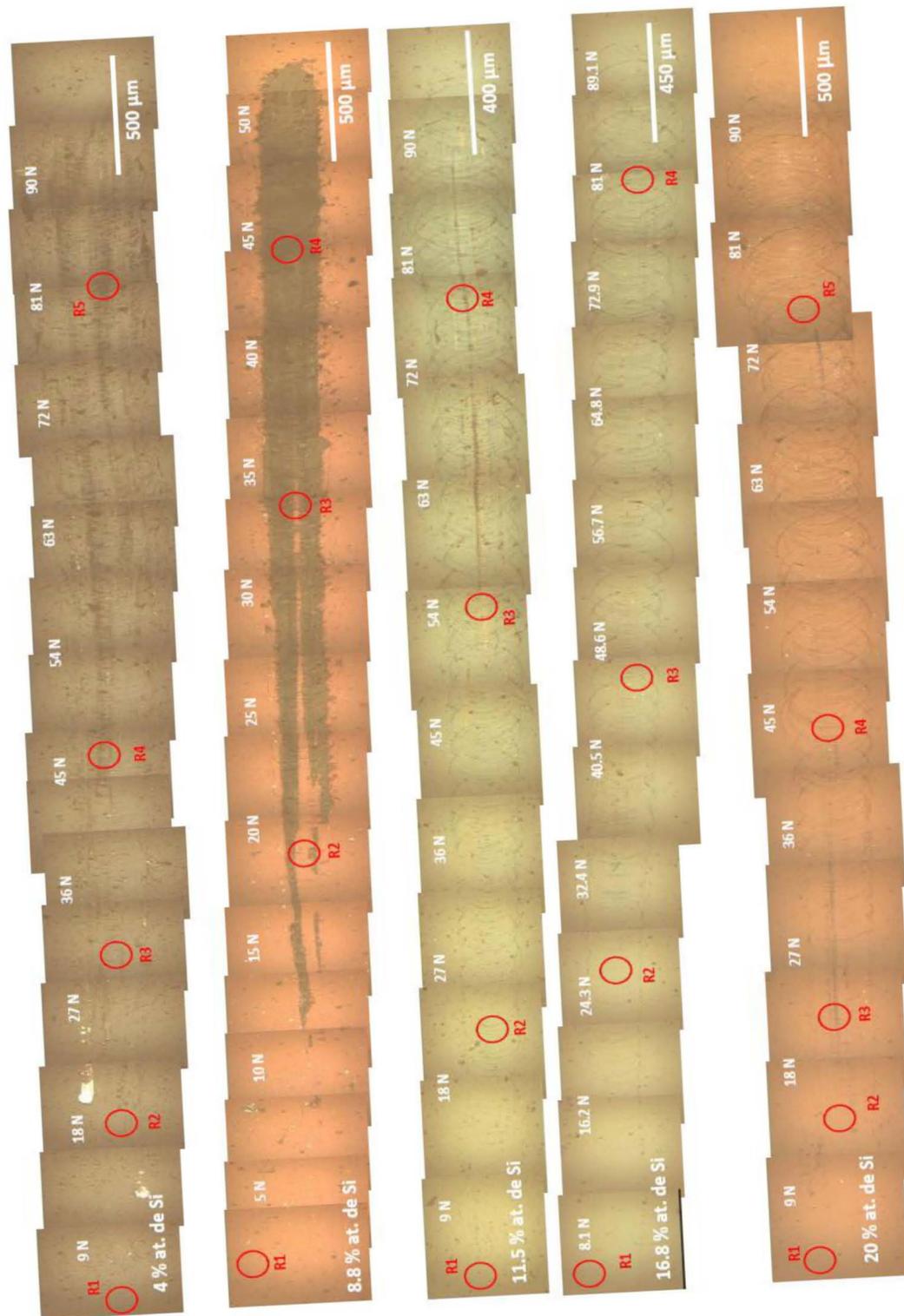


Figura 29. Daño gradual de las películas de Al-Si-N con diferentes contenidos de silicio en la prueba de rayado.

La película con 8.8 % at. de silicio presentó un mecanismo de falla singular. La adherencia de la película se conservó hasta una carga de 10 N, por encima de este valor de carga, la película comenzó a desprenderse de forma inmediata en algunas zonas de la huella al generarse grietas por arco de tensión. No es una coincidencia observar este comportamiento en la película, ya que en este punto el estado químico del recubrimiento en relación con las propiedades tribológicas juega un papel importante. De acuerdo al análisis de HR-XPS para una muestra con contenido de silicio similar, el nitruro de aluminio formado ($\text{AlN}_{1.1}$) no es estequiométrico, es decir, los elementos que los forman no mantienen proporciones simples y enteras, sino mixtas y variables. Por lo tanto, los nanocristales de w-AlN desaparecen, además, es altamente probable que se generen mezclas de fases de tipo Al-Si-N/ Si_3N_4 . Este desequilibrio en la formación de fases y su mutua correlación se ve reflejado en el desempeño del sistema recubrimiento-substrato. Las muestras con 11.5, 16.8 y 20 % at. de silicio presentaron una L_{c1} alrededor de 15- 16 N, las grietas que se observaron fueron de arco de tensión al inicio de la huella; a diferencia de la película de 8.8 % at. de silicio, las películas con mayor contenido de silicio no mostraron delaminación utilizando una carga de 90 N.

Como es típico en la prueba de rayado, el área de la huella incrementa conforme se aplica la carga, debido a los esfuerzos de tensión generados [116]. A cargas entre 27 y 30 N se logran apreciar grietas de tensión hertzianas [122,201], este tipo de grietas son típicas para recubrimientos frágiles sobre substratos dúctiles. La interacción de los esfuerzos de tensión por Arco y Hertzianos a mayores cargas (a partir de 63 N) generaron pequeñas zonas de delaminación (debris), por acumulación de material. La acumulación de material a lo largo de la huella se puede observar en la figura 30. De acuerdo al tipo de falla y el estado químico que presentan las películas con altos contenidos de silicio, es probable que la formación de una solución sólida de $\text{Al}_x\text{-Si}_{1-x}\text{-N}$ —fuera de estequiometría— influya en la adhesión de la película, evitando la pérdida total de material (delaminación).

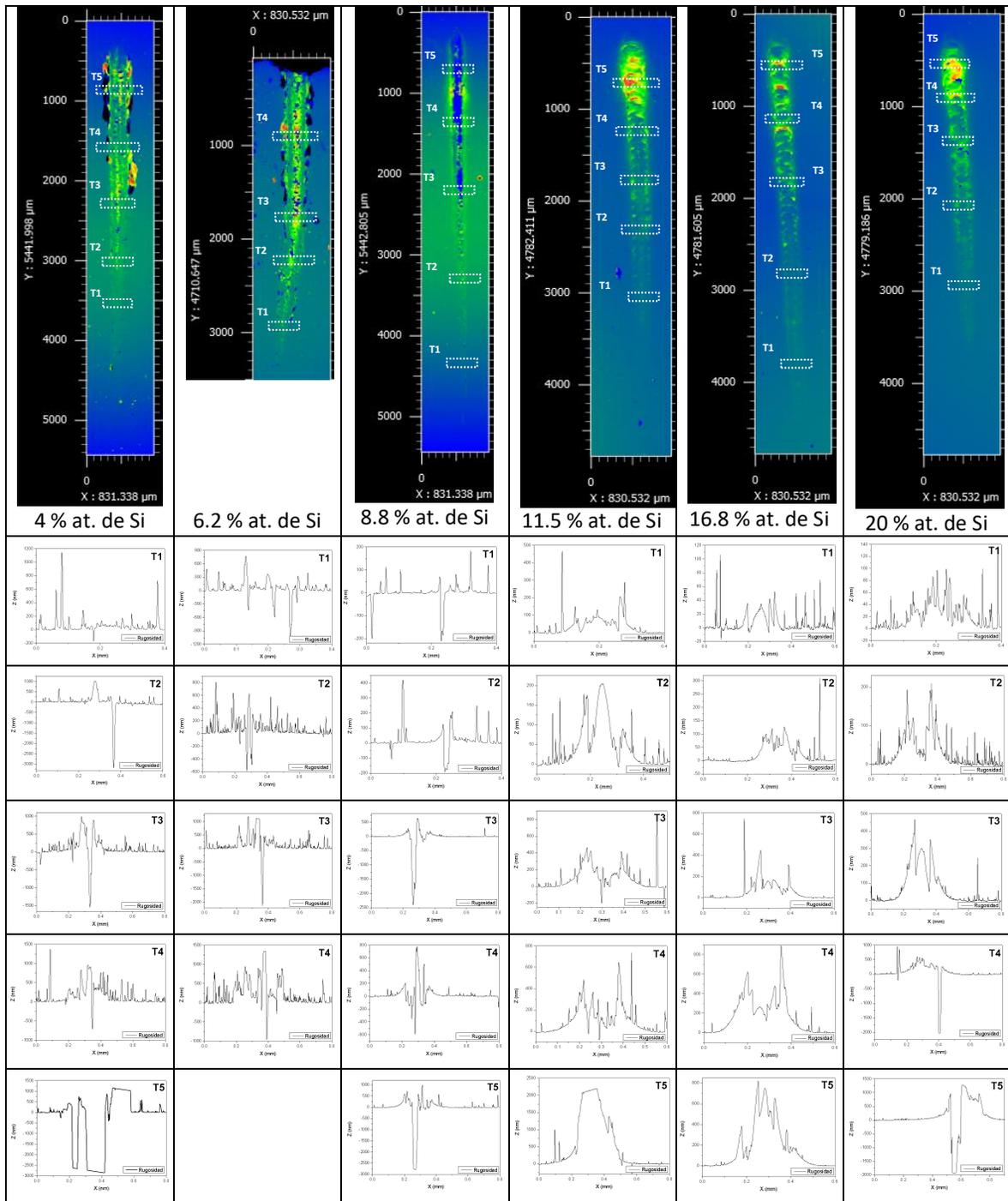


Figura 30. Perfil de la huella generada de la prueba de rayado de las películas de Al-Si-N.

5.7.1 Análisis por Espectroscopia Raman de la huella residual de la prueba de rayado

Posterior a la prueba de rayado, las superficies de las huellas de las películas de Al-Si-N con diferentes contenidos de silicio fueron analizadas por espectroscopia Raman con el objetivo de identificar algún cambio químico inducido en el recubrimiento por la presión de contacto de la bola usada en la prueba de rayado. Los espectros Raman de las zonas evaluadas de la huella —señaladas como R1 - R5 en la figura 29— se describen a continuación. La marca R1 en todos los espectros de las diferentes películas corresponde a una zona en el recubrimiento ajena a la huella generada por la prueba de rayado.

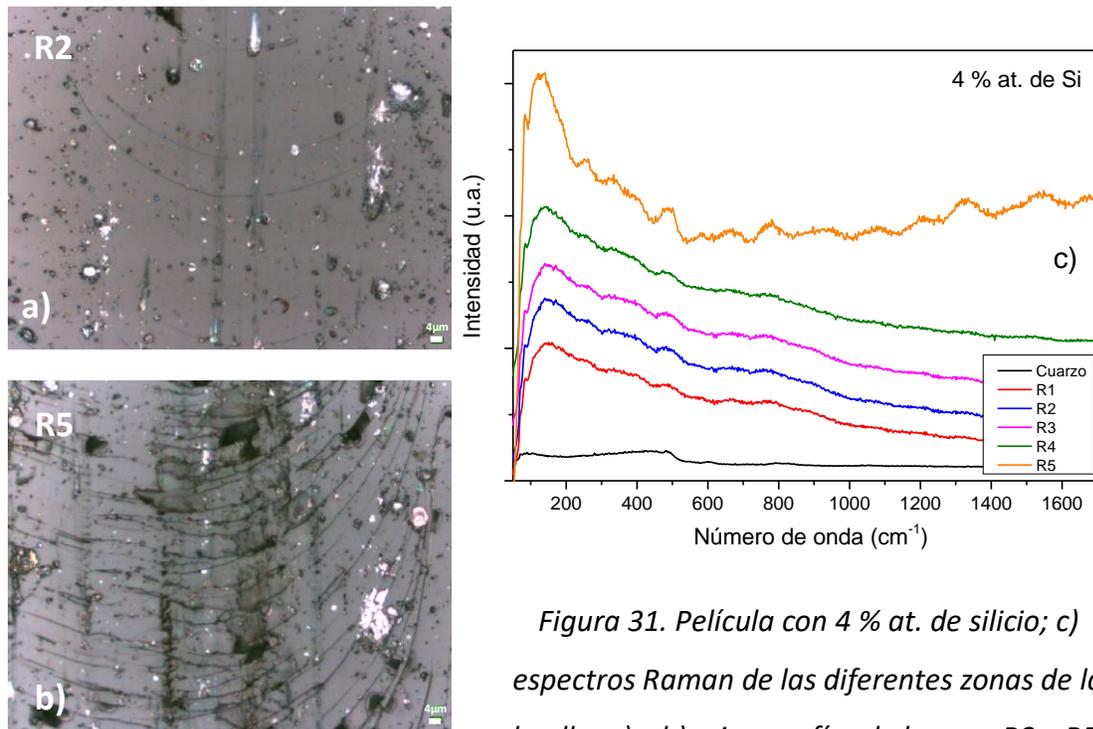


Figura 31. Película con 4 % at. de silicio; c) espectros Raman de las diferentes zonas de la huella, a) y b) micrografías de la zona R2 y R5.

La micrografía señalada como R2 en la figura 31 a) para la película con 4 % at. de Si, muestra el comienzo de falla en la película definida anteriormente como L_{C1} . Las grietas por arco de tensión se acentuaron al incrementar la carga produciendo debris, figura 31 b). El espectro de la zona R1 de la figura 31 c), muestra una señal intensa y distinta a la que corresponde al substrato (cuarzo), centrada en 145.6 cm^{-1} . Esta señal presentó un

corrimiento hacia menores números de onda conforme se incrementó la carga, la señal R5 se centró en 125.5 cm^{-1} ; a pesar de ello, no se apreció ningún cambio en relación con el espectro inicial, aún bajo la influencia de la deformación plástica que sufrió el material. Las señales Raman $E_2 = 248.6 \text{ cm}^{-1}$, $A_1 (\text{TO}) = 611 \text{ cm}^{-1}$, $E_1 (\text{TO}) = 673 \text{ cm}^{-1}$, que corresponden al material en bulto de AlN [186] no coincidieron con la señal centrada en 145.6 cm^{-1} . Jung et al. [204] atribuyeron los desplazamientos de señales Raman a menores números de onda de un nanocomposito de Ge/InAlAs a los esfuerzos de tensión biaxial generados por un desequilibrio en la red entre Ge y InAlAs. Nótese que en la tabla periódica Ge se encuentra en la misma columna (IV A) que el Si, In se encuentra en la columna III A al igual que el Al y As en la columna V A al igual que el N. Un comportamiento similar se observó para compuestos de GaN/AlN, donde a medida que la cantidad de AlN disminuyó, las frecuencias fonónicas de LO y de TO se desplazaron hacia menores números de onda [186]. Estos resultados coincidieron con el comportamiento observado en esta película en particular. Debido a esto, es posible que la señal Raman centrada en 145.6 cm^{-1} corresponda a la señal E_2 del nitruro de aluminio desplazada por efecto de los esfuerzos de tensión (observados en la prueba de rayado) en combinación con la dureza (30 GPa) que presenta la película. Los espectros Raman en diferentes zonas de la huella de la figura 32 c) exhiben un comportamiento similar al observado para la muestra con 4 % at. de silicio, no obstante, las señales son menos intensas; R1 se centró en 155.7 cm^{-1} y R4 en 150 cm^{-1} . La disminución en la intensidad pudo estar asociada al bajo contenido de nanocristales de AlN en la película. El espectro Raman de la zona R4 mostró un crecimiento en la señal a partir de 600 cm^{-1} , probablemente debido a algún efecto de fotoluminiscencia del sistema película- substrato. En la figura 32 b) se pueden apreciar restos de la película desprendida en el centro de la huella, las regiones oscuras que se observan, corresponden a la deformación plástica que sufrió el substrato. La micrografía R2 de la figura 32 a) representa el inicio del desprendimiento instantáneo del recubrimiento.

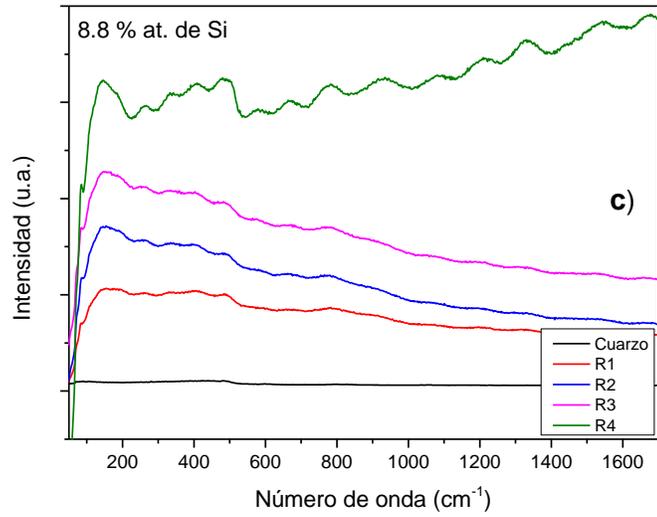
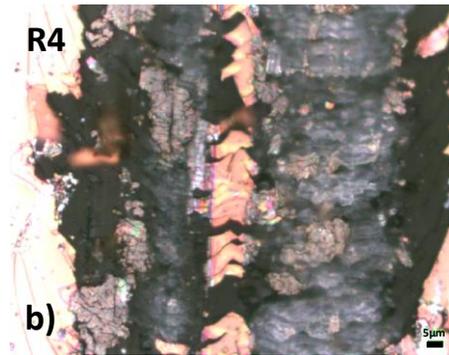
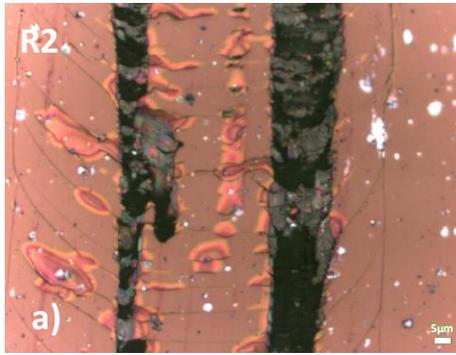


Figura 32. Película con 8.8 % at. de silicio; c) espectros Raman de las diferentes zonas de la huella, a) y b) micrografías de la zona R2 y R4.

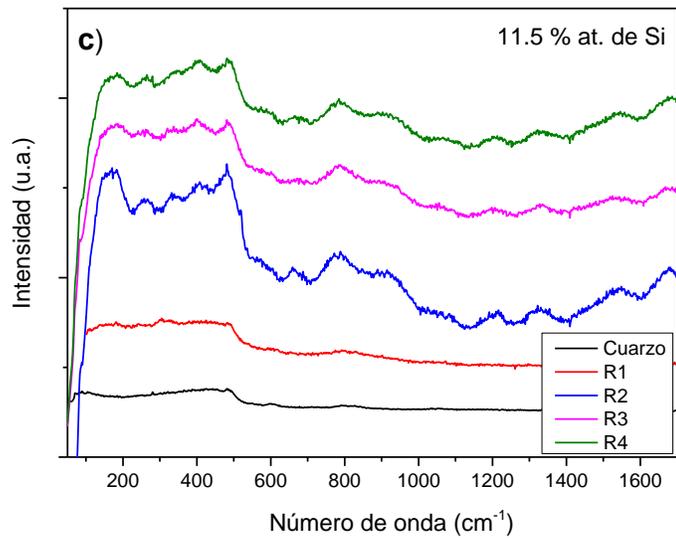
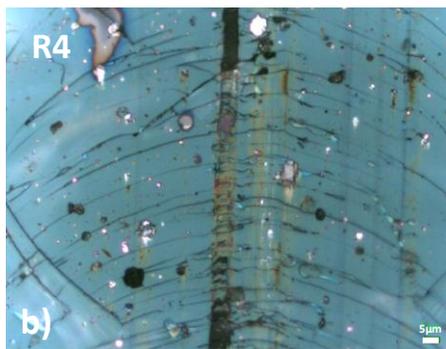
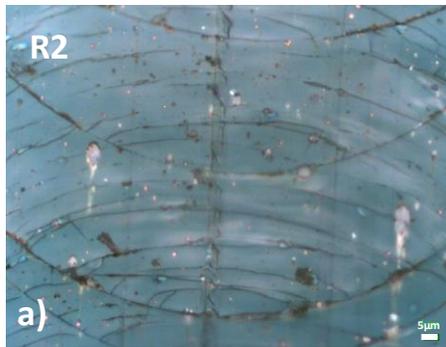


Figura 33. Película con 11.5 % at. de silicio; c) espectros Raman de las diferentes zonas de la huella, a) y b) micrografías de la zona R2 y R4.

Los espectros Raman de la película con 11.5 % at. de silicio muestran señales intensificadas muy similares a la señal relativa al sustrato, ver figura 33 c). El espectro que corresponde a R1 muestra una señal casi idéntica al espectro que se obtiene del cuarzo. Entre 100 y 400 cm^{-1} se observó una ligera curvatura de la señal R1, sin embargo, la señal no proporcionó información adicional acerca de la película; es probable que la longitud de onda del haz láser del equipo no interactuó o interactuó muy poco con la película por lo que no fue posible detectar una señal relativa a esta. La influencia de la carga aplicada —a partir de 24 N— sobre el recubrimiento originó un cambio en intensidad de los espectros Raman de la película, este efecto solo se logró apreciar para este recubrimiento en particular. Los espectros de las zonas R2, R3 y R4 presentaron una señal muy intensa en 165 cm^{-1} la cual puede estar asociada a la señal Raman E_2 del AlN, sin embargo, esta señal se presentó tras la deformación plástica del material a diferencia de las películas con un porcentaje atómico de silicio de 4 y 8.8, en las cuales la señal Raman en $150 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ es intrínseca de la película y corresponde a los espectros de la zona R1. En las películas con contenidos de silicio de 16.8 y 20 % atómico, desaparece por completo la señal asociada a E_2 . La carga aplicada sobre las películas no generó ningún efecto en los espectros Raman a pesar de que los recubrimientos fueron sometidos a una carga de 90 N. En las figuras 34 y 35 se muestran los espectros Raman así como las zonas R2 y R4 correspondientes a cada una de las películas. En ambas muestras el análisis por espectroscopia Raman fue similar. Los espectros Raman de la zona R1 en ambas muestras fueron idénticos al espectro Raman del sustrato. No se apreció algún cambio en los espectros generados por la deformación plástica del material como en la película con 11.5 % at. de silicio, no obstante, se destaca un cambio de pendiente en 550 cm^{-1} en algunas zonas de la huella. Las pendientes ascendientes que presentan los espectros Raman en las figuras se observan típicamente cuando el material presenta fotoluminiscencia.

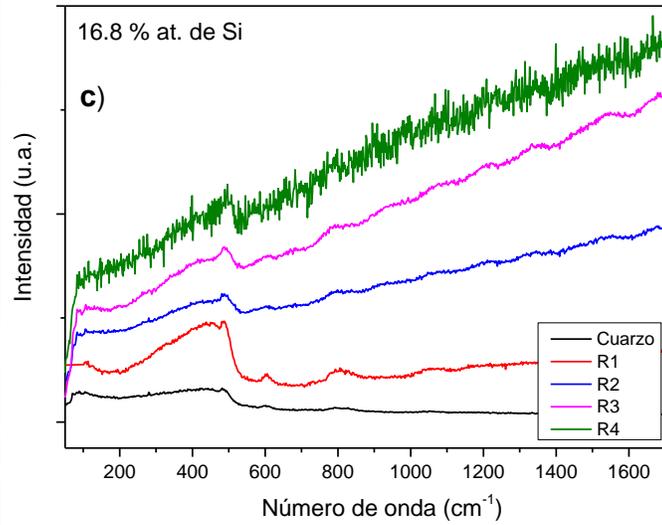
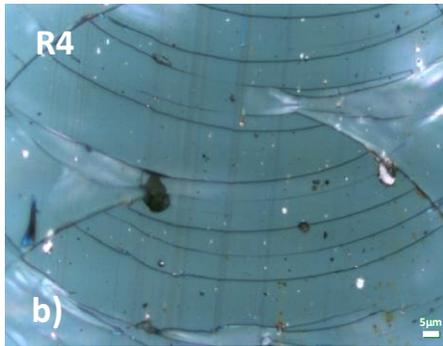
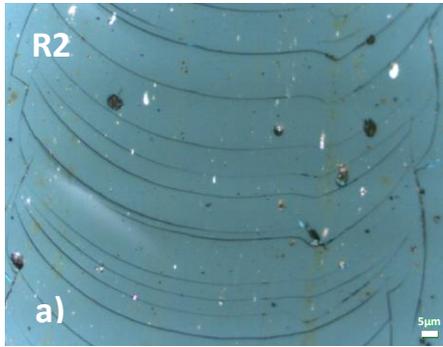


Figura 34. Película con 16.8 % at. de silicio; c) espectros Raman de las diferentes zonas de la huella, a) y b) micrografías de la zona R2 y R4.

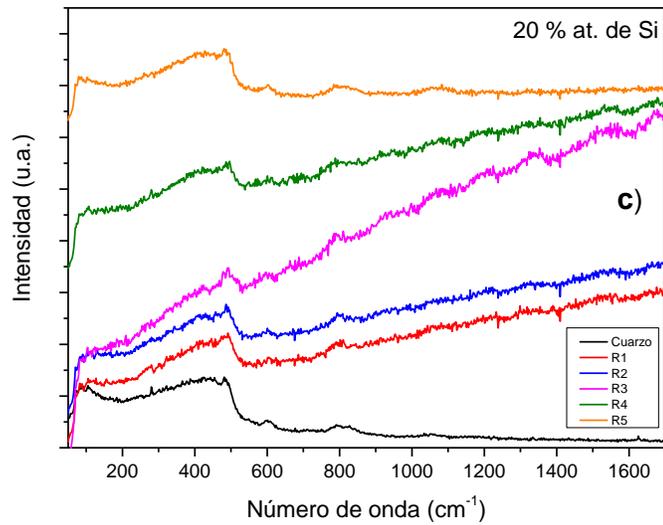
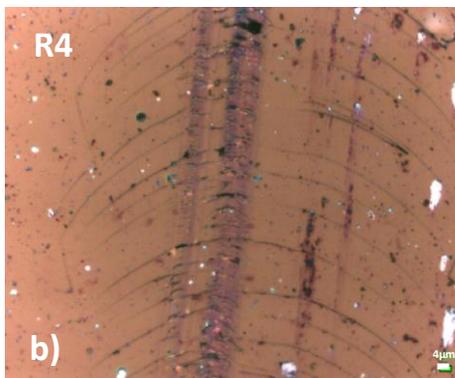
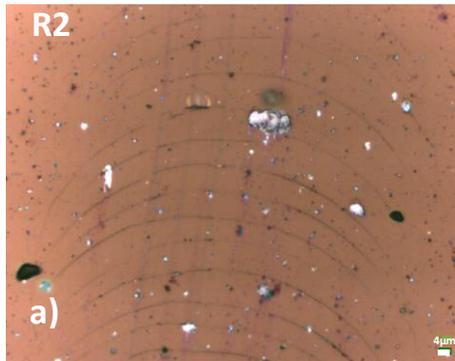


Figura 35. Película con 20 % at. de silicio; c) espectros Raman de las diferentes zonas de la huella, a) y b) micrografías de la zona R2 y R4.

Este efecto fotoluminiscente puede estar asociado a la precipitación de nanocristales de silicio generados por la deformación plástica a la que se sometió el material en la prueba de rayado. Algunos autores han reportado fotoluminiscencia en películas delgadas de nitruro de silicio (con exceso de silicio), por esfuerzos generados en la películas por calentamiento e influencia del contenido de oxígeno en las muestras los cuales generan defectos puntuales en la red (SiO_xN_y); en ambos casos se reportan precipitados de nanocristales de silicio [205,206]. Evidencia de la presencia de enlaces de tipo Si-O y Si-N en las películas se muestra en el análisis de HR-XPS así como los resultados de las propiedades ópticas para altos contenidos de silicio.

Capítulo 6

Conclusiones

Películas delgadas de Al-Si-N se depositaron utilizando la técnica de ablación láser a una temperatura de sustrato de 200 °C en una atmósfera reactiva de 100 % nitrógeno. Las propiedades ópticas, mecánicas y tribológicas que presentaron las películas dependieron fuertemente del contenido de silicio. El control de la incorporación de silicio en las muestras se logró mediante el diagnóstico de plasmas. El diagnóstico de plasmas se realizó utilizando espectroscopia de emisión óptica (OES) y mediante el análisis de las curvas de tiempo de vuelo (TOF) adquiridas con la sonda plana de Langmuir. El análisis combinado de las curvas TOF y OES nos permitió definir la presión de trabajo y los parámetros del plasma (densidad y energía cinética media de los iones) de los blancos de silicio y aluminio. La energía y la densidad de iones del plasma generado a partir de la ablación del blanco de aluminio, permanecieron constantes en todos los experimentos a 200 eV y $9.3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, respectivamente. La energía del plasma de silicio de 40 eV, también permaneció constante en todos los experimentos, sin embargo, la densidad de los iones varió de $0.7 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ a $3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$. La variación en la densidad de plasma de silicio permitió obtener películas con diferentes contenidos de silicio en un rango de 4 a 20 % atómico.

De acuerdo con los resultados obtenidos por OES y XPS se encontró que existe una relación directa entre la presión de trabajo y el contenido de silicio en las películas; se observó que manteniendo los parámetros de plasma constantes, el contenido de silicio en las películas aumentaba al incrementar la presión de trabajo, por lo tanto, para obtener

contenidos de silicio por encima de 12 % at. (máximo contenido de silicio obtenido a una presión de 0.6 Pa), sin alterar los parámetros de plasma, se utilizó una presión de 1.0 Pa.

Basados en los resultados obtenidos por HR-XPS, las muestras con 4 y 6.2 % at. de silicio presentaron enlaces Al-N y Si-N, los cuales se asociaron a AlN y Si₃N₄, respectivamente. Para concentraciones de silicio a partir de 8.8 % atómico, los enlaces Al-N que se observaron, se relacionaron con nitruros de aluminio no estequiométricos. Es posible que los compuestos fuera de estequiometría —resultado de la deconvolución de los espectros de Al 2p— favorecieran la formación de enlaces Al-Si-N. Otra característica que se distingue en el análisis de HR-XPS en conjunto con las propiedades ópticas, específicamente, con el coeficiente de extinción y la brecha óptica; es que a medida que el contenido de silicio aumentó, la fase de Si₃N₄ predominó en las películas y en consecuencia se inhibió el crecimiento de los cristales de AlN. Valores de brecha óptica de 4.7 a 5.5 eV calculados a partir de las constantes ópticas (k y n), confirmaron la presencia de nitruro de silicio amorfo Si₃N₄.

El análisis de los patrones de difracción de electrones y las micrografías obtenidas por HR-TEM para las muestras con porcentajes atómicos de silicio de 4 y 6.2, confirmaron la presencia de nanocristales de w-AlN de aproximadamente 10 nm, en una matriz amorfa, que de acuerdo con la evidencia obtenida de las propiedades ópticas y el ajuste de los espectros de HR-XPS corresponde a Si₃N₄.

Se encontró que la dureza máxima de las películas fue de 30 ± 1.5 GPa, para un contenido de silicio de 4 % at. El incremento en la dureza observado para esta composición de silicio se atribuyó a la formación del nanocompuesto w-AlN/a-Si₃N₄, que de acuerdo con la literatura este aumento en la dureza está asociado al deslizamiento de los bordes de grano. Los recubrimientos por encima de 4 % at. de silicio presentaron durezas más bajas.

La prueba de rayado en las películas de Al-Si-N, dio evidencia de la buena adherencia que presentaron los recubrimientos a cargas alrededor de 10 N sin presentar falla. Los tipos de fallas generados a partir de la prueba de rayado —definidas como la primera carga crítica— fueron grietas por arco de tensión y grietas de tensión Hertzianas. La mayoría de

las películas resistieron una carga máxima de 90 N sin presentar delaminación. Se encontró que la película con 4 % at. de silicio resistió una carga de 25 N (más alta que el resto de las películas), antes de presentar una falla por arco de tensión. El análisis de la huella residual de la prueba de rayado por espectroscopia Raman no proporcionó información adicional acerca del mecanismo de deformación del material al ser sometido a presiones por cargas altas.

El análisis presentado a lo largo del documento de tesis acerca del comportamiento de las películas de Al-Si-N, proporcionó un panorama general de las transiciones del estado químico que presentaron los recubrimientos a partir de la formación del nanocompuesto de w-AlN/a-Si₃N₄ a la formación de la solución sólida de Al-Si-N conforme se incrementó el contenido de silicio y cómo esta transición influyó en las propiedades ópticas, mecánicas y tribológicas de los recubrimientos. Es indudable que la combinación del sistema w-AlN/a-Si₃N₄ presentó propiedades mecánicas y tribológicas por encima de los recubrimientos en solución sólida. La optimización de estos materiales multi-fase podría llevar a la obtención de películas delgadas superduras con buena resistencia al desgaste, las cuales muestren un impacto tecnológico en la ingeniería de superficies, así como en el rendimiento y vida útil de este tipo de recubrimientos.

Trabajo a futuro

A lo largo de este trabajo de tesis se describió el proceso para llevar a cabo la síntesis de películas delgadas de Al-Si-N empleando la técnica de ablación láser (PLD) así mismo se realizó la caracterización morfológica, estructural, óptica, mecánica y tribológica de las películas con el objetivo de tener un panorama general del comportamiento de las películas de Al-Si-N en relación con los parámetros de plasma y las condiciones experimentales utilizadas. Sin embargo, aún queda una gran cantidad de trabajo experimental por realizar con el fin de entender detalladamente el comportamiento del sistema Al-Si-N. A continuación se enlistan algunos proyectos a futuro a desarrollar.

- Estudio detallado del comportamiento tribológico de las películas de Al-Si-N.
- Caracterización estructural por medio de TEM de películas de Al-Si-N con mayores contenidos de silicio (8, 12, 20 % at.).
- Análisis espacial y temporal de las especies químicas empleando diferentes fluencias por medio de espectroscopia de emisión óptica y espectroscopia de masas.
- Depósito de películas de Al-Si-N con diferentes contenidos de silicio por debajo de 4 % at. y caracterización óptica, estructural, mecánica y tribológica de las mismas.
- Depósito de películas de Al-Si-N reproduciendo parámetros de plasmas y condiciones experimentales conocidos empleando una configuración

geométrica de los blancos (formando un ángulo de 45° entre ellos) dentro de la cámara de ablación. Este punto da lugar a una serie de proyectos como lo son:

- Síntesis de películas delgadas con diferentes contenidos de silicio (explorando bajos y altos contenidos de silicio).
- Análisis espacial y temporal de las especies químicas cerca del sustrato por medio de espectroscopia de emisión óptica y espectroscopia de masas.
- Caracterización estructural, morfológica, óptica, mecánica y tribológica.

Bibliografía

- [1] H. Holleck, Material selection for hard coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 4 (1986) 2661–2669. doi:10.1116/1.573700.
- [2] S. Vepřek, S. Reiprich, A concept for the design of novel superhard coatings, *Thin Solid Films.* 268 (1995) 64–71. doi:10.1016/0040-6090(95)06695-0.
- [3] J. Musil, Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 125 (2000) 322–330. doi:10.1016/S0257-8972(99)00586-1.
- [4] J. Patscheider, Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protection, *MRS Bull.* 28 (2003) 180–183. doi:10.1557/mrs2003.59.
- [5] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka, Different approaches to superhard coatings and nanocomposites, *Thin Solid Films.* 476 (2005) 1–29. doi:10.1016/j.tsf.2004.10.053.
- [6] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, J.G. Wen, J.E. Greene, I. Petrov, Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB₂ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3. doi:10.1063/1.1887824.
- [7] R. W. Siegel, E. Hu, M.C. Roco, *Nanostructure Science and Technology: R. and D. Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices*, 1999.
- [8] S. Carvalho, et al., Microstructure, mechanical properties and cutting performance of superhard (Ti,Si,Al)N nanocomposite films grown by d.c. reactive magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 177–178 (2004) 459–468.

- [9] S. Veprek, M.J.G. Veprek-Heijman, Industrial applications of superhard nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 5063–5073. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.05.038.
- [10] A. Cavalerio, J.T.M. De Hosson, *Nanostructured Coatings*, Springer, New York, NY, 2006.
- [11] L. Hultman, J. Bareño, A. Flink, H. Söderberg, K. Larsson, V. Petrova, et al., Interface structure in superhard TiN-SiN nanolaminates and nanocomposites: Film growth experiments and ab initio calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007) 1–6. doi:10.1103/PhysRevB.75.155437.
- [12] M. Roy, *Surface engineering for enhanced performance against wear*, 2013. doi:10.1007/978-3-7091-0101-8.
- [13] E. Budke, J. Krempel-Hesse, H. Maidhof, H. Schüssler, Decorative hard coatings with improved corrosion resistance, *Surf. Coatings Technol.* 112 (1999) 108–113. doi:10.1016/S0257-8972(98)00791-9.
- [14] L. Milschi, I. Belahsen, G.C. Lain, S.S. Tomiello, C.D. Boeira, L.T. Bim, et al., Optical and tribological properties of decorative titanium carbonitride coatings, *Surf. Eng.* 0 (2017) 1–7. doi:10.1080/02670844.2017.1388996.
- [15] T. I. Devyatkina, S.I. Luchneva, A.E. Borisova, E.S. Belyaev, M.G. Mikhailenko, V. V. Rogozhin, et al., Deposition of protective-decorative coatings onto aluminum alloys, *Russ. J. Appl. Chem.* 90 (2017) 1075–1081. doi:10.1134/S1070427217070084.
- [16] J. Procházka, P. Karvánková, M.G.J. Vepřek-Heijman, S. Vepřek, Conditions required for achieving superhardness of ≥ 45 GPa in nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A.* 384 (2004) 102–116. doi:10.1016/j.msea.2004.05.046.
- [17] I. Camps, S. Muhl, E. Camps, J.G. Quiñones-Galván, M. Flores, Tribological properties of TiSiN thin films deposited by laser ablation, *Surf. Coatings Technol.* 255 (2014) 74–78. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.12.064.

- [18] Z. W. Xie, L.P. Wang, X.F. Wang, L. Huang, Y. Lu, J.C. Yan, Influence of Si content on structure and mechanical properties of TiAlSiN coatings deposited by multi-plasma immersion ion implantation and deposition, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* (English Ed. 21 (2011). doi:10.1016/S1003-6326(11)61628-2.
- [19] A. Miletić, P. Panjan, B. Škorić, M. Čekada, G. Dražič, J. Kovač, Microstructure and mechanical properties of nanostructured Ti-Al-Si-N coatings deposited by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 241 (2014) 105–111. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.10.050.
- [20] R. Daniel, J. Musil, *Novel Nanocomposite Coatings: Advances and Industrial Applications*, Pan Stanford Publishing, Boca Raton, 2013.
- [21] T. Zehnder, M. Diserens, Structure – performance relations in nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 147 (2001) 201–208. doi:10.1016/S0257-8972(01)01389-5.
- [22] D. Vollath, *Nanoparticles-Nanocomposites-Nanomaterials An introduction for beginners*, 1st ed., WILEY- VCH, Germany, 2013.
- [23] A. K. Alves, C.P. Bergmann, *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*, n.d.
- [24] J. Musil, Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 322–330.
- [25] W. Li, P. Liu, S. Zhao, K. Zhang, F. Ma, X. Liu, et al., Microstructural evolution, mechanical properties and strengthening mechanism of TiN/Ni nanocomposite film, *J. Alloys Compd.* 691 (2017) 159–164. doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.147.
- [26] E. Santecchia, A.M.S. Hamouda, F. Musharavati, E. Zalnezhad, M. Cabibbo, S. Spigarelli, Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings, *Ceram. Int.* 41 (2015) 10349–10379. doi:10.1016/j.ceramint.2015.04.152.

- [27] S. Veprek, R.F. Zhang, M.G.J. Veprek-Heijman, S.H. Sheng, A.S. Argon, Superhard nanocomposites: Origin of hardness enhancement, properties and applications, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 1898–1906. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.09.033.
- [28] L.P. Rivera, E. Camps, S. Muhl, R. Basurto, A. Zeinert, Al-Si-N thin films deposited by laser ablation: Effect of plasma parameters on mechanical and optical properties, *Mater. Res. Bull.* 99 (2017) 306–313. doi:10.1016/j.materresbull.2017.10.044.
- [29] A. Pélişson, M. Parlinska-Wojtan, H.J. Hug, J. Patscheider, Microstructure and mechanical properties of Al-Si-N transparent hard coatings deposited by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2007) 884–889. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.05.094.
- [30] F. Weitzer, K. Remschnig, J.C. Schuster, P. Rogl, Phase equilibria and structural chemistry in the ternary systems M-Si-N and M-B-N (M = Al , Cu , Zn , Ag , Cd , In , Sn , Sb , Au , Tl , Pb , Bi), *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2152–2159.
- [31] Binary Alloys Phase Diagram, in: ASM International, 1996.
- [32] P. Rogl, J. Schuster, Boron Nitride and Silicon Nitride Systems, (1991) 189–200. <http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA238080>.
- [33] F. Ansart, H. Ganda, R. Saporte, J.P. Traverse, Study of the oxidation of aluminium nitride coatings at high temperature, *Thin Solid Films.* 260 (1995) 38–46. doi:10.1016/0040-6090(94)06480-6.
- [34] Y. Taniyasu, M. Kasu, N. Kobayashi, Lattice parameters of wurtzite Al_{1-x}Si_xN ternary alloys, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 4351–4353. doi:10.1063/1.1428768.
- [35] A. Mazel, P. Marti, F. Henry, B. Armas, R. Bonnet, M. Loubradou, Nanostructure and local chemical composition of Al_{0.5}Si_{0.5}N₄ layers grown by LPCVD, *Thin Solid Films.* 304 (1997) 256–266. doi:10.1016/S0040-6090(97)00221-6.

- [36] H. Holleck, Metastable coatings - Prediction of composition and structure, *Surf. Coatings Technol.* 36 (1988) 151–159. doi:10.1016/0257-8972(88)90145-4.
- [37] A. Pélişson-Schecker, H.J. Hug, J. Patscheider, Morphology, microstructure evolution and optical properties of Al–Si–N nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 257 (2014) 114–120. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.053.
- [38] S.H. Sheng, R.F. Zhang, S. Vepřek, Decomposition mechanism of Al_{1-x}Si_xN_y solid solution and possible mechanism of the formation of covalent nanocrystalline AlN/Si₃N₄ nanocomposites, *Acta Mater.* 61 (2013) 4226–4236. doi:10.1016/j.actamat.2013.03.048.
- [39] A. Bendavid, P.J. Martin, H. Takikawa, The properties of nanocomposite aluminium – silicon based thin films deposited by filtered arc deposition, *Thin Solid Films.* 421 (2002) 83–88.
- [40] M.K. Li, C. Bin Li, C.S. Liu, X.J. Fan, Preparation of AlN Films and nc-AlN / a-SiN_x Nanocomposite Films by Medium Frequency Magnetron Sputtering, *J. Korean Phys. Soc.* 46 (2005) S83–S87.
- [41] H. Liu, W. Tang, D. Hui, L. Hei, F. Lu, Characterization of (Al, Si)N films deposited by balanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5988–5993. doi:10.1016/j.tsf.2009.03.173.
- [42] E. Lewin, D. Loch, A. Montagne, A.P. Ehasarian, J. Patscheider, Comparison of Al-Si-N nanocomposite coatings deposited by HIPIMS and DC magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 232 (2013) 680–689. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.06.076.
- [43] C.L. Chang, C.S. Huang, Effect of bias voltage on microstructure, mechanical and wear properties of Al-Si-N coatings deposited by cathodic arc evaporation, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 4923–4927. doi:10.1016/j.tsf.2011.01.054.

- [44] W. Blum, X.H. Zeng, A simple dislocation model of deformation resistance of ultrafine-grained materials explaining Hall-Petch strengthening and enhanced strain rate sensitivity, *Acta Mater.* 57 (2009) 1966–1974. doi:10.1016/j.actamat.2008.12.041.
- [45] E. Arzt, Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: A comparative review, *Acta Mater.* 46 (1998) 5611–5626. doi:10.1016/S1359-6454(98)00231-6.
- [46] J. Musil, M. Šašek, P. Zeman, R. Čerstvý, D. Heřman, J.G. Han, et al., Properties of magnetron sputtered Al-Si-N thin films with a low and high Si content, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 3485–3493. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.12.024.
- [47] E. Lewin, M. Parlinska-Wojtan, J. Patscheider, Nanocomposite Al-Ge-N thin films and their mechanical and optical properties, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16761. doi:10.1039/c2jm32815a.
- [48] J.G. Quiñones-Galván, E. Camps, S. Muhl, M. Flores, E. Campos-González, Influence of plasma density on the chemical composition and structural properties of pulsed laser deposited TiAlN thin films, *Phys. Plasmas.* 21 (2014) 053509. doi:10.1063/1.4879025.
- [49] M. Hermann, F. Furtmayr, A. Bergmaier, G. Dollinger, M. Stutzmann, M. Eickhoff, Highly Si-doped AlN grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3. doi:10.1063/1.1923180.
- [50] H.A. Wriedt, The Al-N (Aluminum-Nitrogen) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 7 (1986) 329–333. doi:10.1007/BF02873001.
- [51] M. Hillert, S. Jonsson, PREDICTION OF THE Al-Si-N SYSTEM, 16 (1992) 199–205.
- [52] M. Naka, H. Mori, M. Kubo, I. Okamoto, H. Fujita, Observation of Al/Si₃N₄ interface, *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 696–698.

- [53] R. Brener, F. Edelman, E.Y. Gutmanas, Formation of an interfacial AlN layer in an Al/Si₃N₄ thin-film system, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 901–903. doi:10.1063/1.101418.
- [54] L. Kaufman, Calculation of multicomponent ceramic phase diagrams, *Phys. B+C.* 150 (1988) 99–114. doi:10.1016/0378-4363(88)90111-8.
- [55] P. Spencer, Thermodynamic prediction of metastable coating structures in PVD processes., *Mater. Res. Adv. Tech.* 92 (2001) 1145–1150.
- [56] M.L. Cohen, Predicting properties and new materials, *Solid State Commun.* 92 (1994) 45–52. doi:10.1016/0038-1098(94)90857-5.
- [57] J. Zemek, J. Musil, F. Regent, V.. F. Britun, L.. Shaginyan, M. Mišina, et al., Composition , structure , microhardness and residual stress of W – Ti – N films deposited by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 408 (2002) 136–147. doi:10.1016/S0040-6090(02)00091-3.
- [58] J. Musil, J. Vlček, F. Regent, F. Kunc, H. Zeman, Hard Nanocomposite Coatings Prepared by Magnetron Sputtering, *Key Eng. Mater.* 230–232 (2002) 613–622. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.230-232.613.
- [59] S. Zhang, N. Ali, *Nanocomposite Thin Films and Coatings*, Imperial College Press, London, 2007.
- [60] A. Cavaleiro, C. Louro, Nanocrystalline structure and hardness of thin films, *Vacuum.* 64 (2002) 211–218. doi:10.1016/S0042-207X(01)00337-2.
- [61] M. Nose, M. Zhou, T. Nagae, T. Mae, M. Yokota, S. Saji, Properties of Zr-Si-N coatings prepared by RF reactive sputtering, *Surf. Coatings Technol.* (2000) 163–168.
- [62] C. Mitterer, P. Losbichler, F. Hofer, Nanocrystalline hard coatings within the quasi-binary system TiN–TiB₂, *Vacuum.* 50 (1998) 313–318. doi:10.1016/S0042-207X(98)00059-1.

- [63] C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, et al., Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings, *Surf. Coatings Technol.* 120–121 (1999) 405–411. doi:10.1016/S0257-8972(99)00489-2.
- [64] J. Musil, P. Zeman, H. Hrubý, P.H. Mayrhofer, ZrN/Cu nanocomposite film—a novel superhard material, *Surf. Coatings Technol.* 120–121 (1999) 179–183. doi:10.1016/S0257-8972(99)00482-X.
- [65] M. Mišina, J. Musil, S. Kadlec, Composite TiN-Ni thin films deposited by reactive magnetron sputter ion-plating, *Surf. Coatings Technol.* 110 (1998) 168–172. doi:10.1016/S0257-8972(98)00688-4.
- [66] F. Regent, J. Musil, Magnetron sputtered Cr-Ni-N and Ti-Mo-N films: Comparison of mechanical properties, *Surf. Coatings Technol.* 142–144 (2001) 146–151. doi:10.1016/S0257-8972(01)01250-6.
- [67] J. Musil, I. Leipner, M. Kolega, Nanocrystalline and nanocomposite CrCu and CrCu-N films prepared by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 115 (1999) 32–37. doi:10.1016/S0257-8972(99)00065-1.
- [68] J. Musil, F. Regent, Formation of nanocrystalline NiCr-N films by reactive dc magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 16 (1998) 3301. doi:10.1116/1.581537.
- [69] J. Musil, H. Poláková, Hard nanocomposite Zr-Y-N coatings, correlation between hardness and structure, *Surf. Coatings Technol.* 127 (2000) 99–106. doi:10.1016/S0257-8972(00)00560-0.
- [70] J. Musil, P. Karvánková, J. Kasl, Hard and superhard Zr-Ni-N nanocomposite films, *Surf. Coatings Technol.* 139 (2001) 101–109. doi:10.1016/S0257-8972(01)00989-6.
- [71] J. Musil, H. Hrubý, P. Zeman, H. Zeman, R. Čerstvý, P.H. Mayrhofer, et al., Hard and superhard nanocomposite Al-Cu-N films prepared by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 142–144 (2001) 603–609. doi:10.1016/S0257-8972(01)01200-2.

- [72] A.A. Voevodin, J.S. Zabinski, Superhard, functionally gradient, nanolayered and nanocomposite diamond-like carbon coatings for wear protection, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 463–467. doi:10.1016/S0925-9635(97)00214-8.
- [73] A.A. Voevodin, J.P.O. Neill, J.S. Zabinski, Tribological performance and tribochemistry of nanocrystalline WC / amorphous diamond-like carbon composites, *Coating.* 342 (1999) 194–200.
- [74] M. Benda, J. Musil, Plasma nitriding enhanced by hollow cathode discharge-a new method for formation of superhard nanocomposite coatings on steel surfaces, *Vacuum.* 55 (1999) 171–175. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X99001451>.
- [75] S. Vepřek, P. Nesládek, A. Niederhofer, F. Glatz, M. Jílek, M. Šíma, Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness, *Surf. Coatings Technol.* 108–109 (1998) 138–147. doi:10.1016/S0257-8972(98)00618-5.
- [76] J. Musil, H. Hruby, Superhard nanocomposite Ti_{1-x}Al_xN films prepared by magnetron sputtering, *365* (2000) 104–109.
- [77] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 339 (1999) 203–208. doi:10.1016/S0040-6090(98)01364-9.
- [78] J. Šůna, J. Musil, V. Ondok, J.G. Han, Enhanced hardness in sputtered Zr-Ni-N films, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 6293–6297. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.042.
- [79] K. Lukaszewicz, Review of nanocomposite thin films and coatings deposited by PVD and CVD technology, *Nanomaterials.* (2011) 145–162. http://cdn.intechopen.com/pdfs/25345/InTech-Review_of_nanocomposite_thin_films_and_coatings_deposited_by_pvd_and_cvd_technology.pdf.

- [80] P.J. Martin, A. Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman, Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 2228–2235. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.06.012.
- [81] A. Pélişson, M. Parlinska, H.J. Hug, J. Patscheider, Microstructure and mechanical properties of Al–Si–N transparent hard coatings deposited by magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 884–889. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.05.094.
- [82] J. Musil, H. Poláková, J. Šuna, J. Vlček, Effect of ion bombardment on properties of hard reactively sputtered Ti(Fe)N_x films, *Surf. Coat. Technol.* 177–178 (2004) 289–298. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.09.007.
- [83] S. Zhang, F. Cai, M. Li, The nanostructured phase transition and thermal stability of superhard f-TiN/h-ALSiN films, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2012) 3572–3579. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.02.037.
- [84] P. Bogusławski, J. Bernholc, Doping properties of C, Si, and Ge impurities in GaN and AlN, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 9496–9505. doi:10.1103/PhysRevB.56.9496.
- [85] Y. Maeno, M. Kobayashi, K. Kawamura, K. Kawamura, Properties and Structure of AlSiN and AlSiON Films, *IEEE Transl. J. Magn. JAPAN.* 5 (1990) 59–67. doi:10.1109/TJMJ.1990.4564102.
- [86] F. Henry, B. Armas, R. Berjoan, C. Combescure, C. Dupuy, Low pressure chemical vapour deposition of AlN-Si₃N₄ codeposits, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 1803–1806. doi:10.1016/S0955-2219(97)00072-1.
- [87] M. Kasu, Y. Taniyasu, N. Kobayashi, Formation of Solid Solution of Al_{1-x}Si_xN (0 < x ≤ 12%) Ternary Alloy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L1048–L1050. doi:10.1143/JJAP.40.L1048.
- [88] M. Hermann, F. Furtmayr, F.M. Morales, O. Ambacher, M. Stutzmann, M. Eickhoff, Impact of silicon incorporation on the formation of structural defects in AlN, *J. Appl. Phys.* 100 (2006). doi:10.1063/1.2363239.

- [89] J. Musil, H. Zeman, J. Kasl, Relationship between structure and mechanical properties in hard Al – Si – Cu – N films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 413 (2002) 121–130.
- [90] P.J. Martin, A. Bendavid, Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition, *Thin Solid Films*. 394 (2001) 1–15. doi:10.1016/S0040-6090(01)01169-5.
- [91] A. Pélisson-Schecker, H.J. Hug, J. Patscheider, Complex phase compositions in nanostructured coatings as evidenced by photoelectron spectroscopy : The case of Al-Si-N hard coatings, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 023508-1, 8. doi:10.1063/1.3460099.
- [92] R. Eason, PULSED LASER DEPOSITION OF THIN FILMS, WILEY-INTERSCIENCE, Hoboken, New Jersey, 2013. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [93] M. Stafe, A. Marcu, N.N. Puscas, Pulsed Laser Ablation of Solids, 2014. doi:10.1007/978-3-642-40978-3.
- [94] C. Phipps, Laser Ablation and its applications, Springer, New York, NY, 2007. doi:10.1007/978-0-387-30453-3.
- [95] B. Doggett, C. Budtz-Joergensen, J.G. Lunney, P. Sheerin, M.M. Turner, Behaviour of a planar Langmuir probe in a laser ablation plasma, *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005) 134–138. doi:10.1016/j.apsusc.2005.01.035.
- [96] B. Doggett, J.G. Lunney, Langmuir probe characterization of laser ablation plasmas, *J. Appl. Phys.* 105 (2009). doi:10.1063/1.3056131.
- [97] J.M. Albella, LAMINAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS: Preparación, propiedades y aplicaciones, 1a ed., CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS, Madrid, 2003.
- [98] R.L. Merlino, Understanding Langmuir probe current-voltage characteristics, *Am. J. Phys.* 75 (2007) 1078–1085. doi:10.1119/1.2772282.

- [99] V.I. Demidov, S. V. Ratynskaia, K. Rypdal, Electric probes for plasmas: The link between theory and instrument, *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002) 3409. doi:10.1063/1.1505099.
- [100] M.B. Hopkins, W.G. Graham, Langmuir probe technique for plasma parameter measurement in a medium density discharge, *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986) 2210–2217. doi:10.1063/1.1138684.
- [101] O. Auciello, D.L. Flamm, *Plasma-Materials Interactions*, 1989. doi:10.1016/B978-0-12-067635-4.50001-6.
- [102] J.F. Waymouth, Perturbation of a Plasma by a Probe, *Phys. Fluids.* 7 (1964) 1843–1854. doi:10.1063/1.2746785.
- [103] N.M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, O.F. Bobrenok, Double layer effects in laser-ablation plasma plumes, *Phys. Rev. E.* 62 (2000) 5624–5635. doi:10.1103/PhysRevE.62.5624.
- [104] I.P. Herman, *Optical Diagnostics for Thin Film Processing*, Academic Press, New York, NY, 1996.
- [105] C. Boss, K. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3rd ed., PerkinElmer, USA, 2004. http://www.perkinelmer.co.uk/CMSResources/Images/44-159043GDE_Concepts-of-ICP-OES-Booklet.pdf.
- [106] R.C. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson, *ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS CHARACTERIZATION*, Manning Publications Co., Boston, 1992. <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527670772>.
- [107] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer, 2009. doi:10.1007/978-1-61779-415-5_23.
- [108] A. Naik, *Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil*, 1975.

- [109] D.E. Ribadeneira, *Microscopia Electrónica: Fundamentos, Teoría y Aplicaciones*, Escuela Politécnica Nacional, 1998.
- [110] E.F. CMSE-SEF, *Jeol Jem 2010 Training Transmission Electron Microscope*, Massachusetts, 2010.
- [111] W. Theiss, *CODE: Analysis , design , production control of thin films*, Aachen, 2004. http://www.wtheiss.com/?c=1&content=code_links.
- [112] H.J. Yvon, *Tauc-Lorentz Dispersion Formula*, (1996) 2–4.
- [113] D. Campi, C. Coriasso, D. Campi, C. Coriasso, Prediction of optical properties of amorphous tetrahedrally bonded materials, *J. Appl. Phys.* 64 (1987) 4128. doi:10.1063/1.341323.
- [114] V. Lucarini, J.J. Saarinen, K.-E. Peiponen, E.M. Vartiainen, *Kramers-Kroing Relations in Optical Materials Research*, Springer, New York, NY, n.d.
- [115] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, *Phys. State Solids.* (1966) 627.
- [116] A. Dey, A.K. Mukhopadhyay, *Nanoindentation of Brittle Solids*, CRC Press, Boca Raton, 2014. doi:10.1201/b17110.
- [117] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564.
- [118] A.M. Korsunsky, M.R. McGurk, S.J. Bull, T.F. Page, On the hardness of coated systems, *Surf. Coatings Technol.* 99 (1998) 171–183. doi:10.1016/S0257-8972(97)00522-7.
- [119] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, WILEY-INTERSCIENCE, Chichester, England, 2003.
- [120] T. Espectroscopía, F. De, *Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)*, (n.d.).

- [121] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., Minnesota, 1995.
- [122] ASTM, C-1624-Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing., 2011. doi:10.1520/C1624-05R10.1.4.1.
- [123] N.M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, I.M. Bourakov, N.A. Bulgakova, Pulsed laser ablation of solids and critical phenomena, *Appl. Surf. Sci.* 197–198 (2002) 96–99. doi:10.1016/S0169-4332(02)00310-0.
- [124] A.R. Striganov, N.S. Sventitskii, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, first, New York- Washington, 1968.
- [125] D.B. Chrisey, G.K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Jhon Wiley & Sons Inc., New York, NY, 1994.
- [126] J.W. Coburn, M. Chen, Optical emission spectroscopy of reactive plasmas : A method for correlating emission intensities to reactive particle density, 51 (1980) 3134–3136. doi:10.1063/1.328060.
- [127] A. Qayyum, S. Zeb, Optical emission spectroscopy of the active species in nitrogen plasma, *Plasma Devices Oper.* 14 (2006) 61–70. doi:10.1080/10519990500281659.
- [128] D.B. Chrisey, G.K. Hubler, *PULSED LASER DEPOSITION OF THIN FILMS: Diagnostics and Characteristics of Pulsed Laser Deposition Laser Plasmas*, Jhon Wiley & Sons Inc., New York, NY, 1994.
- [129] M. Parlinska-Wojtan, A. Pélişson-Schecker, H.J. Hug, B. Rutkowski, J. Patscheider, AlN/Si₃N₄ multilayers as an interface model system for Al_{1-x}Si_xN/Si₃N₄ nanocomposite thin films, *Surf. Coatings Technol.* 261 (2015) 418–425. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.10.021.

- [130] A. Pélisson, Al-Si-N Transparent Hard Nanostructured Coatings, Universität Basel, 2009.
- [131] A. Pélisson-Schecker, H.J. Hug, J. Patscheider, Complex phase compositions in nanostructured coatings as evidenced by photoelectron spectroscopy: The case of Al-Si-N hard coatings, *J. Appl. Phys.* 108 (2010). doi:10.1063/1.3460099.
- [132] F. Henry, B. Armas, M. Balat, R. Berjoan, C. Combescure, F. Henry, et al., A study of AlN-Si₃N₄ codeposits using the L.P.C.V.D. technique, *J. Phys. IV Fr.* 03 (1993) C3-519-C3-526.
- [133] H.S. Park, S.H. Nam, S.M. Park, Optical Emission Studies of a Plume Produced by Laser Ablation of a Graphite Target in a Nitrogen Atmosphere, 25 (2004) 620–624.
- [134] C. A. Pignedoli, D. Passerone, H.J. Hug, a. Pélisson-Schecker, J. Patscheider, Role of negatively charged defects in the lattice contraction of Al-Si-N, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 7–10. doi:10.1063/1.3323093.
- [135] M. del V. Martínez, Aplicaciones de la Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X en la Caracterización de Materiales Funcionales, Universidad de Málaga, 2015. <http://orcid.org/0000-0002-8159-2057%0AEDITA>:
- [136] M. Sardela, Practical Materials Characterization, First edit, Springer, Urbana, USA, 2014. doi:10.1007/978-1-4614-9281-8.
- [137] D. Manova, V. Dimitrova, W. Fukarek, D. Karpuzov, Investigation of d.c.-reactive magnetron-sputtered AlN thin films by electron microprobe analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and polarised infra-red reflection, *Surf. Coat. Technol.* 106 (1998) 205–208.
- [138] R.G. Gordon, D.M. Hoffman, U. Riaz, Atmospheric pressure chemical vapor deposition of aluminum nitride thin films at 200-250 °C, *Mater. Res. Soc.* 6 (1991) 1–7.

- [139] L. Sandrin, E. Sacher, X-ray photoelectron spectroscopy studies of the evaporated aluminum/corona-treated polyethylene terephthalate interface, *Appl. Surf. Sci.* 135 (1998) 339–349. doi:10.1016/S0169-4332(98)00302-X.
- [140] J.A. Taylor, J.W. Rabalais, J.A. Taylor, Reaction of N₂⁺ beams with aluminum surfaces, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 1735–1745. doi:10.1063/1.442251.
- [141] S. Schosr, G. Brauchle, J. Forget, K. Kohlhof, T. Weber, J. Voigt, et al., XPS investigation of AlN formation in aluminum alloys using plasma source ion implantation, *Surf. Coat. Technol.* 103–104 (1998) 222–226.
- [142] J. Huang, L. Wang, Q. Shen, C. Lin, O. Mikael, Preparation of AlN thin films by nitridation of Al-coated Si substrate, *Thin Solid Films.* 340 (1999) 137–139.
- [143] A. Mahmood, R. Machorro, S. Muhl, J. Heiras, F.F. Castillon, M.H. Farias, et al., Optical and surface analysis of DC-reactive sputtered AlN films, *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 1315–1321. doi:10.1016/S0925-9635(03)00076-1.
- [144] J.T. Chen, J. Wang, F. Zhang, G.A. Zhang, X.Y. Fan, Z.G. Wu, et al., Characterization and temperature controlling property of TiAlN coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering, *J. Alloys Compd.* 472 (2009) 91–96. doi:10.1016/j.jallcom.2008.04.083.
- [145] F. Caridi, L. Torrisi, A.M. Mezzasalma, G. Mondio, A. Borrielli, Al₂O₃ plasma production during pulsed laser deposition, *Eur. Phys. J. D.* 54 (2009) 467–472. doi:10.1140/epjd/e2009-00052-6.
- [146] T. Kravchuk, R. Akhvlediani, V. V. Gridin, A. Hoffman, Initial stages of surface and subsurface oxidation of Al(1 0 0) studied by photoelectron spectroscopy and low energy ion scattering, *Surf. Sci.* 562 (2004) 83–91. doi:10.1016/j.susc.2004.05.116.
- [147] A.E. Hughes, M.M. Hedges, B.A. Sexton, Reactions at the Al/SiO₂/SiC layered interface, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 4856–4865. doi:10.1007/BF01129953.

- [148] I. Olefjord, H.J. Mathieu, P. Marcus, Intercomparison of surface analysis of thin aluminium oxide films, *Surf. Interface Anal.* 15 (1990) 681–692. doi:10.1002/sia.740151108.
- [149] T. Okada, M. Ito, K. Sawada, M. Ishida, Growth of epitaxial γ -Al₂O₃(1 1 1) films with smooth surfaces on chemically oxidized Si(1 1 1) substrates using an Al-N₂O mixed source molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth.* 290 (2006) 91–95. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.12.079.
- [150] A. Bianconi, R.Z. Bachrach, S.B.M. Hagstrom, S.A. Flodström, Al-Al₂O₃ interface study using surface soft-x-ray absorption and photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B.* 19 (1979) 2837–2843. doi:10.1103/PhysRevB.19.2837.
- [151] K. Nakamae, K. Kurosawa, M. Ohmukai, M. Katto, M. Okuda, W. Sasaki, et al., Radiation effects of vacuum ultraviolet lasers in amorphous Si₃N₄ films, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 91 (1994) 659–662. doi:10.1016/0168-583X(94)96305-3.
- [152] A. Gheorghiu, C. Sénémaud, H. Roulet, G. Dufour, T. Moreno, S. Bodeur, et al., Atomic configurations and local order in laser-synthesized Si, Si-N, Si-C, and Si-C-N nanometric powders, as studied by x-ray-induced photoelectron spectroscopy and extended x-ray-absorption fine-structure analysis, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 4118–4127. doi:10.1063/1.350841.
- [153] L.G. Coccia, G.C. Tyrrell, I.W. Boyd, Gas-phase reactions during reactive laser ablation of Ti and Si in N₂ and O₂ rarefied atmospheres analysed using energy-dispersive mass spectrometry, *Appl. Surf. Sci.* 109–110 (1997) 413–418. doi:10.1016/S0169-4332(96)00763-5.
- [154] J.S. Restrepo, S. Muhl, E. Camps, J. Cruz, O. De Lucio, Formation of silicon oxynitride by laser ablation of a silicon target in a nitrogen atmosphere, *Int. J. Eng. Res. Sci.* (2016) 50–55. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433296007635>.

- [155] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 85 TH, CRC Press, New York, NY, 2009. doi:10.1021/ja906434c.
- [156] T. Hagio, A. Takase, S. Umebayashi, X-ray photoelectron spectroscopic studies of B-sialons, *J. Mater. Sci. Lett.* 11 (1992) 878–880.
- [157] P. Zhang, K. Chen, Z. Lin, H. Dong, W. Li, J. Xu, et al., The role of N-Si-O bonding configurations in tunable photoluminescence of oxygenated amorphous silicon nitride films, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015). doi:10.1063/1.4922465.
- [158] S. Jou, I.C. Liaw, Y.C. Cheng, C.H. Li, Light emission of silicon oxynitride films prepared by reactive sputtering of silicon, *J. Lumin.* 134 (2013) 853–857. doi:10.1016/j.jlumin.2012.06.037.
- [159] R. V. Weeren, E. a. Leone, S. Curran, L.C. Klein, S.C. Danforth, Synthesis and Characterization of Amorphous Si,N,O, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 2699–2702.
- [160] M.S. Hegde, R. Caracciolo, K.S. Hatton, J.B. Wachtman, Electronic structure and bonding in silicon oxynitride films: An XPS study, *Appl. Surf. Sci.* 37 (1989) 16–24. doi:10.1016/0169-4332(89)90969-0.
- [161] T. Instruments, XPS studies on SiO_x thin films, 71 (1993) 222–225.
- [162] R. Alfonsetti, G. De Simone, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci, SiO_x Surface Stoichiometry by XPS: a Comparison of Various Methods, *Surf. Interface Anal.* 22 (1994) 89–92. doi:10.1002/sia.740220122.
- [163] R.K. BROW, C.G. PANTANO, Compositionally Dependent Si 2p Binding Energy Shifts in Silicon Oxynitride Thin Films, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 314–316. doi:10.1111/j.1151-2916.1986.tb04738.x.
- [164] W.A.. Aarnink, A. Weishaupt, A. van Silfhout, Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) and a modified Levenberg-Marquardt fit procedure: a new combination for modeling thin layers, *Appl. Surf.* 45 (1990) 37–48.

- [165] H. Yamamoto, Y. Baba, T.A. Sasaki, Electronic structures of N₂⁺ and O₂⁺ ion-implanted Si(100), *Surf. Interface Anal.* 23 (1995) 381–385. doi:10.1002/sia.740230607.
- [166] L. Rosenberger, R. Baird, E. McCullen, G. Auner, G. Shreve, XPS analysis of aluminum nitride films deposited by plasma source molecular beam epitaxy, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 1254–1261. doi:10.1002/sia.2874.
- [167] N. Laidani, L. Vanzetti, M. Anderle, a. Basillais, C. Boulmer-Leborgne, J. Perriere, Chemical structure of films grown by AlN laser ablation: an X-ray photoelectron spectroscopy study, *Surf. Coatings Technol.* 122 (1999) 242–246. doi:10.1016/S0257-8972(99)00377-1.
- [168] K.C. Mohite, Y.B. Kholam, A.B. Mandale, K.R. Patil, M.G. Takwale, Characterization of silicon oxynitride thin films deposited by electron beam physical vapor deposition technique, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4170–4175. doi:10.1016/S0167-577X(03)00284-2.
- [169] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, D. V. Sridhara Rao, K. Muraleedharan, Deposition and characterization of TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 6071–6078. doi:10.1016/j.tsf.2007.10.113.
- [170] F.J. Gómez, P. Prieto, E. Elizalde, J. Piqueras, SiCN alloys deposited by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 773–775. doi:10.1063/1.117887.
- [171] G.M. Ingo, N. Zacchetti, D. Sala, C. Coluzza, G.M. Ingo, N. Zacchetti, Xray photoelectron spectroscopy investigation on the chemical structure of amorphous silicon nitride (aSiN_x), *J. Vac. Sci. Technol. A.* 7 (1989) 3048–3055. doi:10.1116/1.576314.

- [172] M. Matsuoka, S. Isotani, W. Sucasaire, L.S. Zambom, K. Ogata, Chemical bonding and composition of silicon nitride films prepared by inductively coupled plasma chemical vapor deposition, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 2923–2927. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.02.071.
- [173] A. Pélisson-Schecker, H.J. Hug, J. Patscheider, Charge referencing issues in XPS of insulators as evidenced in the case of Al-Si-N thin films, *Surf. Interface Anal.* 44 (2012) 29–36. doi:10.1002/sia.3765.
- [174] M.S. Donley, D.R. Baer, T.G. Stoebe, Nitrogen 1s charge referencing for Si₃N₄ and related compounds, *Surf. Interface Anal.* 11 (1988) 335–340. doi:10.1002/sia.740110611.
- [175] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. E.* 16 (2000) 1214–1222. doi:10.1088/0022-3735/16/12/023.
- [176] G.E. Jellison, F.A. Modine, G.E. Jellison, F.A. Modine, Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region., *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 371. doi:10.1063/1.118064.
- [177] G.E.E. Jellison, V.I.I. Merkulov, A.A.A. Puretzky, D.B.B. Geohegan, G. Eres, D.H. Lowndes, et al., Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films.* 377–378 (2000) 68–73. doi:10.1016/S0040-6090(00)01384-5.
- [178] A. En Naciri, F. Ahmed, M. Stchakovsky, Optical properties of ZnTe and ZnS nanocrystals by critical-points and Tauc-Lorentz models, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 2843–2846. doi:10.1016/j.tsf.2010.12.172.
- [179] H. Chen, W.Z. Shen, Perspectives in the characteristics and applications of tauc-lorentz dielectric function model, *Eur. Phys. J. B.* 43 (2005) 503–507. doi:10.1140/epjb/e2005-00083-9.

- [180] F. Wooten, *Optical Properties Of Solids*, 1972. doi:10.1016/0165-1633(89)90057-9.
- [181] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, *Opt. Acta Int. J. Opt.* 17 (1974) 952–952. doi:10.1080/715120893.
- [182] J.M. Khoshman, M.E. Kordesch, *Optical characterization of sputtered amorphous aluminum nitride thin films by spectroscopic ellipsometry*, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 3334–3340. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.009.
- [183] J. Baek, J. Ma, M.F. Becker, J.W. Keto, D. Kovar, *Correlations between optical properties, microstructure, and processing conditions of Aluminum nitride thin films fabricated by pulsed laser deposition*, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 7096–7104. doi:10.1016/j.tsf.2007.03.003.
- [184] J.I. Pankove, *OPTICAL PROCESSES IN SEMICONDUCTORS*, 1st ed., Dover Publications, Inc, New York, NY, 1971.
- [185] H.-Y. Joo, H.J. Kim, S.J. Kim, S.Y. Kim, *Spectrophotometric analysis of aluminum nitride thin films*, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 17 (1999) 862. doi:10.1116/1.582035.
- [186] H. Harima, *Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering*, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) R967–R993. doi:10.1088/0953-8984/14/38/201.
- [187] K.W. Böer, U.W. Pohl, *Interaction of Light with Solids 1 Continuum Model of Solid-Light Interaction*, 2015. doi:10.1007/978-3-319-06540-3.
- [188] J. Li, K.B. Nam, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, H.X. Jiang, P. Carrier, et al., *Band structure and fundamental optical transitions in wurtzite AlN*, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 5163–5165. doi:10.1063/1.1633965.
- [189] H.R. Philipp, *Optical Properties of Silicon Nitride*, *J. Electrochem. Soc. Solid-State Sci. Technol.* 120 (1973) 295–300.

- [190] C. Sevik, C. Bulutay, Theoretical study of the insulating oxides and nitrides: SiO₂, GeO₂, Al₂O₃, Si₃N₄, and Ge₃N₄, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6555–6565. doi:10.1007/s10853-007-1526-9.
- [191] J. Bauer, Optical properties, band gap, and surface roughness of Si₃N₄, *Phys. Status Solidi.* 39 (1977) 411–418. doi:10.1002/pssa.2210390205.
- [192] C.H. Ho, Y.J. Chen, Y.H. Liang, J.C. Yeh, T.C. Tsai, Characterization of Gap States in an Amorphous SiN_x Film Grown on GaAs Substrate Using Modulation Spectroscopic Techniques, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) 181–183. doi:10.1149/1.2186028.
- [193] J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Berghauser, R. Ebner, M. Beutl, G. Jakopic, Influences of the nitrogen content on the morphological, chemical and optical properties of pulsed laser deposited silicon nitride thin films, *Surf. Coat. Technol.* 192 (2005) 225–230. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.04.080.
- [194] G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, K. Yoshimura, Optical investigation of silicon nitride thin films deposited by r.f. magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 425 (2003) 196–202. doi:10.1016/S0040-6090(02)01089-1.
- [195] E.O. Hall, The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proc. R. Soc. Lond.* B64 (1951) 474.
- [196] N.J. Petch, The cleavage strength of polycrystals, I. *Iron Steel Inst.* 174 (1953) 25–28.
- [197] C.S. Pande, K.P. Cooper, Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 689–706. doi:10.1016/j.pmatsci.2009.03.008.
- [198] D. Chen, D. Xu, J. Wang, B. Zhao, Y. Zhang, Influence of the texture on Raman and X-ray diffraction characteristics of polycrystalline AlN films, *Thin Solid Films.* 517 (2008) 986–989. doi:10.1016/j.tsf.2008.07.029.

- [199] D. Litvinov, D. Gerthsen, R. Vöhringer, D.Z. Hu, D.M. Schaadt, Transmission electron microscopy investigation of AlN growth on Si(111), *J. Cryst. Growth.* 338 (2012) 283–290. doi:10.1016/j.jcrysgr.2011.11.038.
- [200] P. Karvankova, M.G.J. Veprek-Heijman, D. Azinovic, S. Veprek, Properties of superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ nanocomposite coatings prepared by plasma induced chemical vapor deposition, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 2978–2989. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.01.003.
- [201] S.J. Bull, Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, *Tribol. Int.* 30 (1997) 491–498. doi:10.1016/S0301-679X(97)00012-1.
- [202] Y.-C. Kuo, C.-J. Wang, J.-W. Lee, The microstructure and mechanical properties evaluation of CrTiAlSiN coatings: Effects of silicon content, *Thin Solid Films.* 638 (2017) 220–229. doi:10.1016/j.tsf.2017.07.058.
- [203] C.-M. Everitt, B. Alfredsson, Contact fatigue initiation and tensile surface stresses at a point asperity which passes an elasto-hydrodynamic contact, Elsevier Ltd, 2017. doi:10.1016/j.triboint.2017.10.013.
- [204] D. Jung, J. Faucher, S. Mukherjee, A. Akey, D.J. Ironside, M. Cabral, et al., Highly tensile-strained Ge/InAlAs nanocomposites, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14204. doi:10.1038/ncomms14204.
- [205] L.A. Walsh, S. Mohammed, S.C. Sapat, Y.J. Chabal, A. V. Malko, C.L. Hinkle, Oxide-related defects in quantum dot containing Si-rich silicon nitride films, *Thin Solid Films.* 636 (2017) 267–272. doi:10.1016/j.tsf.2017.06.022.
- [206] P.D. Nguyen, D.M. Kepaptsoglou, Q.M. Ramasse, M.F. Sunding, L.O. Vestland, T.G. Finstad, et al., Impact of oxygen bonding on the atomic structure and photoluminescence properties of Si-rich silicon nitride thin films, *J. Appl. Phys.* 112 (2012). doi:10.1063/1.4756998.