

Orientación preferencial en nitruros metálicos depositados con el sistema UBM

Preferential orientation in metal nitride deposited by the UBM system

Jhon Jairo Olaya¹, Diana Maritza Marulanda² y Sandra Rodil³

RESUMEN

El propósito de este trabajo es el de estudiar la influencia del bombardeo de iones sobre la orientación preferencial (OP) en nitruros metálicos de transición (NMT) producidos utilizando la técnica de *sputtering* reactivo con magnetron desbalanceado variable mediante imanes permanentes (UBM). Para ello, se estudiaron recubrimientos de nitruro de titanio (TiN) variando dos parámetros: la razón iones-átomos sobre el sustrato (J_i/J_a) y el flujo de nitrógeno. Las condiciones de depósito fueron: presión de trabajo de 7 mtorr, temperatura del sustrato $\sim 380^\circ\text{C}$, flujo de nitrógeno 2 y 8,5 sccm, y las potencias de la descarga variaron entre 245 W y 265 W. Los resultados demuestran que la orientación preferencial (111) y la cristalinidad de los recubrimientos producidos depende más del flujo de nitrógeno que del bombardeo iónico. De manera similar, la microdureza medida en películas depositadas sobre sustratos de acero AISI-M2 aumentó desde 1.600 hasta 2.000 $\text{HV}_{0.025}$ al incrementarse el flujo de nitrógeno.

Palabras clave: nitruros metálicos, magnetron desbalanceado, UBM, *sputtering* reactivo.

ABSTRACT

This work was aimed at studying the influence of ion bombardment on the preferred orientation (OP) of transition metal nitrides (TMN) produced by the reactive sputtering technique with a variable unbalanced magnetron through permanent magnets. Titanium nitride (TiN) coatings were thus studied by varying two parameters: ion-atom ratio on the substrate (J_i/J_a) and nitrogen flux. Deposition conditions were as follows: 7 mTorr working pressure, $\sim 380^\circ\text{C}$ substrate temperature, 2 and 8.5 sccm nitrogen flux and 245-265 discharge power. The results showed that preferred orientation (111) and the crystalline behaviour of the produced coatings depended more on nitrogen flux than on ion bombardment. Similarly, micro-hardness measured on films deposited on steel AISI-M2 substrates increased from 1600 to 2000 $\text{HV}_{0.025}$ when nitrogen flux was increased.

Keywords: metal nitride, unbalanced magnetron, UBM, reactive sputtering.

Recibido: febrero 16 de 2009

Aceptado: Marzo 13 de 2010

Introducción

Los recubrimientos de nitruros metálicos de transición han sido ampliamente usados debido a su variedad de propiedades. Son recubrimientos duros que tienen buena resistencia al desgaste y a la corrosión (Olaya, 2003). Además, se emplean como barrera de difusión y, combinado con su excelente conductividad eléctrica, lo hace un material ideal en la industria electrónica (Banerjee, 2003). Ahora bien, dependiendo de la forma de síntesis estos recubrimientos pueden cambiar considerablemente sus propiedades microestructurales, las cuales se reflejan en su apariencia superficial y en las propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas. Por ejemplo, el nitruro de titanio puede variar su dureza desde 1.000 hasta 4.000 Kg/mm^2 , y de acuerdo con algunos investigadores su color indica la calidad del recubrimiento (Perry, 1985; Chevalier, 1977; Hibbs, 1984; Sungren, 1985). Estos cambios se pueden explicar si se logra asociar el desarrollo de la OP con el crecimiento de la película. La orientación preferencial es de los parámetros más importantes que describen la anisotropía de los recubrimientos policristalinos y depende de la técnica y de los parámetros de depósito, así como del sustrato utilizado (Hultman, 1985), la tem-

peratura del sustrato (Combadiere, 1996), la energía de los iones, E_i , la densidad de corriente iónica J_i , el flujo de nitrógeno, la razón de iones incidentes a átomos depositados J_i/J_a (Kajikawa, 2003; Petrov, 2003), el parámetro de energía E_p (Musil, 1990), las tasas de depósito (Banerjee, 2002), el espesor del recubrimiento (Banerjee, 2002; Oh, 1998; Pelleg, 1991) y la potencia de descarga (Je, 1997).

Se ha propuesto una serie de modelos para explicar el fenómeno de orientación preferencial en diferentes nitruros metálicos de transición (Hultman, 1985; Combadiere, 1996; Kajikawa, 2003; Petrov, 2003; Musil, 1990; Banerjee, 2002; Oh, 1998; Pelleg, 1991; Je, 1997). Desde el punto de vista termodinámico se propone que el recubrimiento crece en la orientación de mayor estabilidad, es decir, el recubrimiento aumenta en los planos que tienen la eficiencia de *sputtering* más baja y las mínimas energías de superficie y de deformación. Sin embargo, esta teoría no es suficiente para explicar los cambios inducidos por la cinética del crecimiento, en donde el cambio del flujo de nitrógeno o el bombardeo iónico pueden afectar la reactividad del sistema y con ello la OP final.

¹ Ph.D., en ciencia e Ingeniería de materiales, Universidad nacional autónoma de México, México. Vinculado, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. jjolaya@unal.edu.co.

² Candidata a Ph.D., en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de Colombia. Vinculada, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. dmartizamc@gmail.com

³ Ph.D., en Ciencias, University of Cambridge, Reino Unido, Vinculado, Instituto de investigaciones en Materiales, Universidad autónoma de México, México.

Las primeras bases sólidas sobre el desarrollo de textura en los nitruros metálicos fueron propuestas por Pelleg y cols. (Pelleg, 1991). Básicamente, Pelleg argumenta que la orientación resultante corresponde al estado de mínima energía total W_{hkl} , la cual es la combinación entre la energía de superficie S_{hkl} y la energía de deformación U_{hkl} (Pelleg, 1991):

$$W_{hkl} = S_{hkl} + U_{hkl} \quad (1)$$

La energía de superficie es consecuencia de que los átomos en las capas más cercanas a la superficie están sin algunos de sus vecinos, lo cual genera un exceso de energía. Pelleg y cols. (1991) establecieron que la energía de superficie puede ser evaluada sobre la base de la energía de sublimación y el número de uniones rotas, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$S_{hkl} = \Delta H_s N_{hkl} / Z \quad (\text{J/m}^2) \quad (2)$$

Donde ΔH_s es la energía de sublimación, la cual es una propiedad intrínseca de cada material y no depende de la textura; N_{hkl} es el número de uniones rotas por átomo en un plano cristalino (hkl) y es diferente según la orientación del cristal con respecto a la superficie que está creciendo, siendo éste el único factor que influye en el incremento de la energía superficial, y Z es el número de vecinos cercanos de los átomos del metal de transición y el nitrógeno (6 para la estructura FCC). Esta relación asume que la resistencia de las uniones no cambia los valores en bulto y está exenta de impurezas. En términos del modelo de esferas duras, el cálculo de N_{hkl} en los principales planos de la estructura FCC son $N_{200}:N_{220}:N_{111} = 1:1.41:1.73$. Los planos (111) pueden tener el mayor número de uniones rotas, que se traduce en ser los planos con mayor energía de superficie.

Por otro lado, la energía de deformación U_{hkl} está estrictamente relacionada con los esfuerzos internos que existen en las películas. Los esfuerzos internos están compuestos por los esfuerzos intrínsecos y los esfuerzos térmicos (Oettel, 1995; Teixeira, 2001; Oettel y Preibler, 1995). Los esfuerzos intrínsecos generados durante el crecimiento de la película influyen en la orientación preferencial, mientras que los térmicos se generan en el proceso de enfriamiento del recubrimiento y por esta razón no están involucrados con la orientación de la película. Los esfuerzos intrínsecos pueden inducir cantidades considerables de energía de deformación en los recubrimientos. El término de la energía de deformación para el caso en dos dimensiones suponiendo un material isotrópico puede expresarse como:

$$U_{hkl} = \epsilon_{hkl}^2 E_{hkl} (1 - \nu) \quad (3)$$

donde ϵ_{hkl} es la deformación del plano (hkl) de la película, E_{hkl} es el módulo elástico en los planos (hkl) y ν es la razón de Poisson. Algunos investigadores han observado en películas de nitruros metálicos que los valores de la deformación no son isotrópicos para los diferentes planos cristalinos (Ma, 2004; Valvoda, 1987). Por ejemplo, las mediciones de deformación determinadas por Valvoda y Musil en películas de TiN fueron $\epsilon_{111} = 7,24$, $\epsilon_{200} = 12,76$ y $\epsilon_{220} = 9,77$. La variación de la deformación en diferentes planos se debe principalmente a la anisotropía del módulo elástico. Se ha determinado que en cristales cúbicos se tiene alta anisotropía en el módulo de Young (Pelleg, 1991), siendo el ejemplo más claro la estructura del NaCl, que tiene una anisotropía en sus razones del módulo elástico de $E_{200}:E_{220}:E_{111} = 1:0.75:0.66$ (Hertzberg, 1976). Actualmente se tiene poca información de mediciones del módulo elástico en los principales planos (hkl) para los NMT. Sin embargo, ha sido congruente con otros materiales como el TiC que son isoestructurales con la estructura FCC del NaCl. El TiC tiene una ani-

sotropía del módulo elástico dada por $E_{200}:E_{220}:E_{111} = 1:0.92:0.90$ (Hertzberg, 1976). Sobre esta base de la similitud en estructura, se puede suponer que el módulo elástico en los planos (111) es más pequeño para los NMT. Ahora bien, de la ecuación 3 se puede determinar que los planos (111) tienen la menor energía de deformación debido a que la deformación ϵ_{111} y el módulo elástico E_{111} son mínimos en los planos (111). Por otro lado, los planos (200) con energía de superficie menor tienen la energía de deformación más alta. De esta discusión se puede resumir que las propiedades de películas de NMT son altamente direccionales, por ejemplo $S_{111} > S_{220} > S_{200}$ y $U_{200} > U_{220} > U_{111}$. De modo que, de acuerdo a las consideraciones termodinámicas, la orientación preferencial se determinará según la configuración de menor energía, la cual será determinada por una competencia entre las energías de superficie y de deformación, partiendo de la base de que los planos (200) tienen menor energía de superficie y los planos (111) poseen menor energía de deformación.

El objetivo de esta investigación es el de presentar un conjunto de resultados mostrando que dicha teoría no es suficiente para explicar la orientación preferencial en NMT, ya que no considera parámetros cinéticos, como la reactividad de las especies y el efecto del bombardeo iónico. Para ello, se estudiaron películas de TiN y se investigó la influencia del bombardeo iónico y el flujo de nitrógeno en la superficie del sustrato. Se utilizó un sistema UMB que permitió variar sistemáticamente la energía y la densidad del plasma, para luego poder relacionar el efecto del parámetro de energía y la razón N_2/Ar sobre la orientación preferencial del recubrimiento producido.

Detalles experimentales

Las películas de TiN se depositaron con un sistema de *sputtering* con magnetrón desbalanceado. Este sistema consiste en un arreglo de imanes con el que se puede cambiar el campo magnético variando la distancia entre los imanes y el blanco a través del giro de un émbolo unido mecánicamente con el magnetrón. Para determinar el grado de desbalanceo se utilizó el coeficiente de desbalanceo geométrico, K_G , que establece el nivel de desbalanceo de un magnetrón por medio de la siguiente relación (Svadkovski, 2003):

$$K_G = \frac{B_{z=0}}{2R} \quad (4)$$

donde R es el radio promedio de la zona erosionada y $B_{z=0}$, que se le conoce como el punto de campo cero en un magnetrón, es la distancia a la que el componente B_z toma el valor de cero, determinado con medición desde la superficie del blanco y en el eje central de éste. K_G está directamente relacionada con el punto de campo cero del magnetrón, es decir, el magnetrón adquiere una configuración menos desbalanceada cuando el valor K_G es mejor.

Los recubrimientos se hicieron con dos configuraciones del campo magnético. En la primera se fortalece el campo magnético en el centro del blanco, con un valor de K_G de 1,3 (el sistema tiene la forma menos desbalanceada), y en la segunda configuración el valor de K_G disminuye a 0,85, logrando conseguir la configuración mas desbalanceada. Es decir, algunas líneas que salen de los imanes exteriores del magnetrón tienen mayor flujo en dirección del sustrato. Estas líneas permiten que electrones del plasma escapen de la zona del blanco y con ello se establece un flujo de iones hacia el sustrato, induciendo un efecto de mayor bombardeo iónico en la película.

Los recubrimientos fueron depositados usando un blanco de Ti (con una pureza de 99,995% y 4 pulgadas de diámetro) en una atmósfera de N_2+Ar (ambos gases de ultra alta pureza). La distancia blanco-sustrato fue de 5 cm; la presión de trabajo, de 7 mTorr; y la temperatura, de 380°C. Se depositaron dos grupos de películas, el primero fue depositado con una razón de flujos $N_2/Ar = 0,14$ con una potencia de 245 Watts y el segundo grupo con una razón $N_2/Ar = 1,8$ con una potencia de 265 Watts. Los recubrimientos se depositaron simultáneamente en aceros inoxidables 304, aceros rápidos M2 y silicio (111). El silicio fue utilizado para determinar la morfología transversal del recubrimiento mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), el acero inoxidable para hacer las mediciones con difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de fotoelectrones (XPS) y los aceros rápidos se usaron para realizar las mediciones de microdureza. En todos los casos se depositó una película de Ti entre el sustrato y el recubrimiento con el fin de mejorar la adherencia. El tiempo de depósito se ajustó para que el espesor fuera aproximadamente de 1.8 μm . Las condiciones de depósito se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Resumen de condiciones de depósito. N_2 es el flujo de nitrógeno, Ar es el flujo de Argón en sccm, K_G es el coeficiente de desbalanceo, P es la presión de trabajo en mTorr, W es la potencia en Watts, R es la tasa de depósito en micras por hora (μ/hr) y $HV_{0,025}$ es la dureza medida con un microindentador.

Muestra	K_G	N_2	Ar	P	W	$HV_{0,025}$	R
TiN-N2-0	1.3	2	14	7	245	1522	1.43
TiN-N2-4	0.85	2	14	7	245	1694	1.45
TiN-N8-0	1.3	8.5	4.5	7	265	1625	1.11
TiN-N8-4	0.85	8.5	4.5	7	265	1860	1.13

Los parámetros del plasma se determinaron con sondas electrostáticas planas y cilíndricas. La temperatura electrónica, T_e , la densidad del plasma, n , y el potencial del plasma, V_p , fueron establecidos de la curva característica usando la sonda cilíndrica (Camps, 1992), mientras que la densidad de corriente iónica, J_i , se midió mediante una sonda plana con un radio de 0.125mm².

La identificación de las fases cristalinas y la orientación cristalina fue determinada con difracción de rayos X (XRD) usando un sistema Siemens D500 en el modo Bragg-Brentano con radiación de un monocromador $CuK\alpha$. La composición química superficial de las películas fue medida con XPS utilizando un Termo-Scientific Multilab, empleando radiación de $MgK\alpha$ y operado a una presión de 3×10^{-9} mbar. La morfología transversal se determinó con un SEM marca Jeol JSM-5900LV. Con un perfilómetro tipo DEKTA II se determinó el espesor del recubrimiento, y la dureza, con un microdureómetro tipo tester MXTBO-UL con una carga de 0,025N.

Resultados y discusión

Caracterización de los parámetros del plasma

La figura 1 muestra los parámetros del plasma medidos en la posición del sustrato (5 cm, las sondas electrostáticas se colocaron en el centro del portasustrato) en función de la razón de flujos N_2/Ar y K_G . La T_e y n tiene tendencias muy similares cuando se varía el flujo de nitrógeno. Sin embargo, se observó un aumento en la densidad cuando el sistema adquiere la configuración desbalanceada.

La relación J_i/J_a y E_p (Figuras 1c-d) revela una relación directa con el cambio del flujo de los gases y el campo magnético. Las razones J_i/J_a y E_p mayores se obtienen en la configuración de $K_G = 0,85$ y en las muestras depositadas en la razón $N/Ar = 1,8$ ($J_i/J_a > 7$ y $E_p > 80$ eV/átomo). Estos resultados son consecuencia de varios parámetros: (a) la alta potencia de descarga (265 Watt), de tal forma que los iones salen con mayor energía desde la superficie

del blanco hacia al sustrato, (b) disminuye el flujo de átomos vaporizados de Ti a la superficie del sustrato porque se aumenta el flujo de N_2 , (c) al darse el envenenamiento del blanco se reduce la eficiencia de sputtering del Ti, y finalmente, (d) hay aumento en la fracción de iones de N_2 en el plasma, ya que la energía de ionización del N_2 (9 eV) es menor que la del Ar.

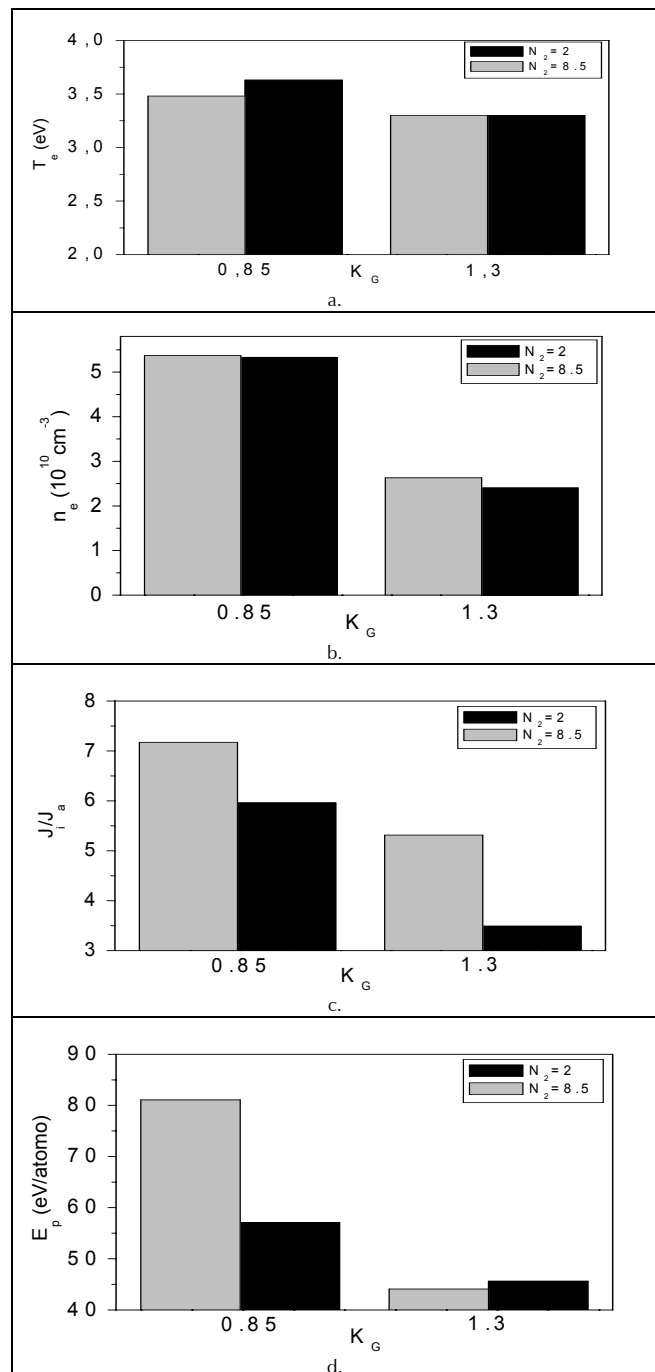


Figura 1. Resumen de los parámetros del plasma variando el flujo y el campo magnético en el centro del blanco. (a) Temperatura electrónica, (b) densidad del plasma, (c) razón iones-átomos y (d) parámetro de energía

Caracterización de las películas

Los resultados de XRD de las muestras depositadas en la configuración $K_G = 1,3$ se ofrecen en la figura 2 para cada razón de flujo. Ambas películas presentaron la fase FCC del NaCl (JCPDS 38-

1420). La muestra TiN-N2-0 se caracteriza por tener baja cristalinidad con fuerte orientación (111). Si partimos del hecho que los planos (200) tienen una ligadura Ti-N, mientras que los planos (111) poseen tres ligaduras, es más fácil que el Ti se difunda de los planos (200) hacia los planos (111). Ahora bien, si se aumenta la reactividad del sistema se puede lograr que la difusión del catión se demore mientras se deposita la siguiente monocapa, de esta forma el catión cuenta con el tiempo suficiente para difundirse hacia los planos de más alta energía de superficie y el recubrimiento crece sobre los planos (200). Con base en este criterio, la orientación (111) de la muestra TiN-N2-0 se favorece porque la concentración de nitrógeno no es suficiente para inducir la reactividad que impida la difusión del catión de los planos (200) hacia los planos (111) y los límites de grano. Este crecimiento es conocido como islas tipo Volmer-Weber (10-14), las cuales se caracterizan porque la tasa de adhesión de átomos sobre la superficie de las islas es mucho mayor que las tasas de adhesión hacia las orillas de la superficie. Con el aumento de la razón de $N_2/Ar = 1,8$ (muestra TiN-N8-0) se aumenta la razón J_i/J_a de 3,5 a 5,3 y se mantiene constante el E_p . El recubrimiento de TiN es muy cristalino y crece en la orientación preferencial (200). Con el aumento de J_i/J_a y el flujo de N_2 crece la reactividad del sistema, de manera que los átomos de Ti y N se organizan en las posiciones más estables de la red y el Ti queda unido químicamente en los planos (200). En estas condiciones de depósito no hay tiempo para que se difunda el catión de los planos (200) a los (111) antes de que crezca la siguiente monocapa.

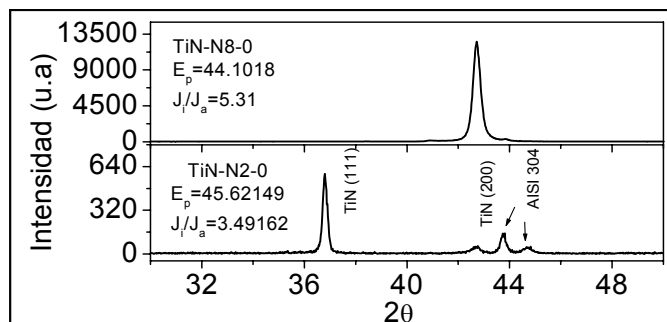


Figura 2. Espectros de rayos x para las películas depositadas con $K_C = 1,3$.

La figura 3 despliega los espectros de los recubrimientos de TiN depositados en la configuración $K_C = 0,85$, es decir, la configuración donde el magnetrón adquiere la forma más desbalanceada. En este arreglo del campo magnético la muestra TiN-N8-4 exhibe una menor intensidad relativa del pico correspondiente a los planos (200), indicando una menor cristalinidad con respecto a la muestra depositada con $K_C = 1,3$. Similarmente, en la muestra TiN-N2-4 los picos disminuyen en intensidad y tienen mayor ancho. Aunque el parámetro de energía aumentó de 57 a 81 eV/átomo, no se observó un cambio de orientación preferencial. De igual forma a la configuración $K_C = 1,3$, se observa que el flujo de nitrógeno es el que determina el cambio de orientación preferencial. La orientación [200] se favorece a flujos altos de N_2 , mientras que la orientación [111] se forma con flujos de N_2 menores.

El tamaño de grano se determinó con la ecuación de Scherrer (Keijser, 1982) y usando una función pseudo voigt en los picos (200) y (111). El tamaño de grano aumenta en las películas depositadas con flujo de nitrógeno de 2 sccm. En estas muestras el tamaño de grano se incrementó ligeramente al calcularse en la orientación [111] de 46 a 50 nm con la disminución de E_p , mientras que en la orientación [200] se mantuvo alrededor de 23 nm. En las películas depositadas a un flujo de $N_2 = 8.5$ sccm, el tamaño de gra-

no fue menor en los cristales orientados (200) y varió con el cambio del campo magnético. Se observó una disminución del tamaño de grano cuando aumenta E_p , es decir, cuando se aumenta el bombardeo iónico. Por ejemplo, el tamaño disminuye de 27 a 17 nm en los cristales con orientación (200). El parámetro de red en las películas de TiN se mantuvo casi invariable, a 4,23 nm con la variación del flujo de nitrógeno y el bombardeo iónico.

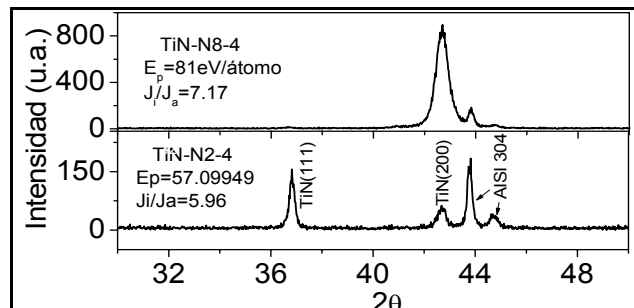


Figura 3. Espectros de difracción de rayos X para las películas de TiN depositadas a $K_C = 0,85$.

En la figura 4 se puede observar la morfología transversal de los recubrimientos. En la muestra TiN-N8-0 (Figura 4.a) las columnas crecen desde la interfase y terminan en la superficie del recubrimiento, o sea que, no hubo un proceso de renucleación con el espesor del recubrimiento. Esta microestructura también es conocida como un crecimiento totalmente equiaxial, lo cual indica un crecimiento en forma de fibras. Para la muestra TiN-N8-4 (figura 4b) se observa una morfología en donde las columnas son interrumpidas con el aumento del espesor del recubrimiento, lo que puede estar relacionado con el aumento del bombardeo iónico, esto es, se generó un mayor número de defectos que permitieron una nucleación secundaria.

La microdureza es mayor en los recubrimientos de TiN depositados en la configuración de mayor bombardeo iónico (los valores más altos fueron de 1850 HV_{0.025} en la muestra TiN-N8-4), aunque el efecto no es muy fuerte (Figura 5). El aumento de la dureza en este caso está relacionado con la disminución del tamaño de grano, es decir, es consecuencia del efecto Hall Petch (Askeland, 2003), el cual explica el aumento de la dureza en muestras policristalinas como consecuencia de incrementarse la resistencia al movimiento de las dislocaciones cuando se produce un apilamiento de dislocaciones en los límites de grano.

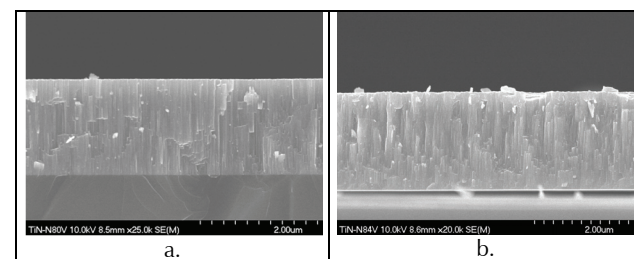


Figura 4. Morfología en detalle de las películas de TiN depositadas con un flujo de N de 8sccm (a) película depositada con $KG = 1,3$ ($E_p = 44$ eV/átomo) y (b) película depositada con $KG = 0,85$ ($E_p = 81$ eV/átomo).

Los resultados experimentales de XPS de la energía de enlace para los picos de $Ti_{2p_{3/2}}$ y N_{1s} fueron de 455,5 eV y 397,5 eV respectivamente. Al comparar estos resultados con los reportados en la literatura de la energía de enlace para nitruro de titanio en fase FCC se observó que concuerdan bastante bien. Además, en los espec-

tros de alta resolución no se detectaron corrimientos en la energía de enlace de las señales de N1s y Ti_{2p}.

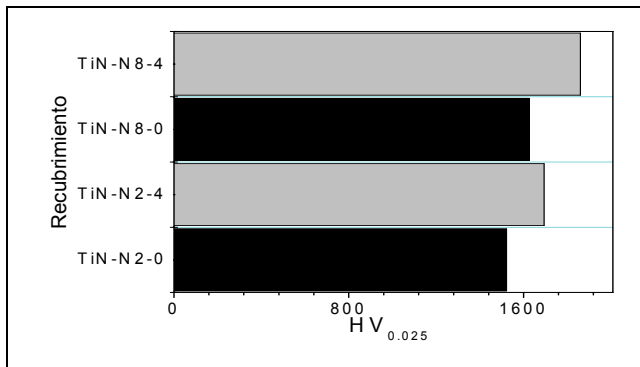


Figura 5. Resultados de microdureza en las películas de TiN depositadas con diferentes flujos de nitrógeno y bombardeo iónico.

Conclusiones

En este trabajo se depositaron películas de TiN con el sistema UBM en diferentes flujos de nitrógeno y de bombardeo iónico. De las propiedades del plasma y la caracterización de las películas se puede concluir lo siguiente:

La orientación preferencial en los recubrimientos producidos depende principalmente del flujo de nitrógeno. Variando el flujo de nitrógeno se puede cambiar la orientación preferencial de (111) a (200).

El parámetro de energía y la razón J_i/J_a caracterizan muy bien el bombardeo iónico de un magnetrón con campos magnéticos variables; ambos aumentan cuando se disminuye el campo magnético sobre la superficie del blanco. En este caso se lograron los valores más altos cuando se aumentó el flujo de nitrógeno a 8 sccm y el magnetrón adquirió la forma más desbalanceada.

El aumento del bombardeo iónico no afectó la orientación preferencial, como se detectó con XRD. Sin embargo, sí modificó el tamaño de grano.

Se observó en las fotografías de SEM, que al aumentar el flujo de nitrógeno (que también corresponde al mayor bombardeo iónico) se generó una renucleación y disminución del tamaño de grano.

Las propiedades mecánicas fueron mejores en las muestras depositadas con mayor bombardeo iónico y alto flujo de nitrógeno. Esto probablemente se da porque la muestra tiene el tamaño de grano más pequeño.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte económico de Colciencias a través del proyecto código 1101-329-1893, contrato CT-206-2006, y a la Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-UNAM) a través de los proyectos IN100203 y IN100701. El análisis SEM se realizó en el centro de Microanálisis de Materiales de la Universidad de Illinois, que es en parte apoyado por el Departamento de Energía de Estados Unidos, bajo el contrato DEFG02-91-ER45439

Bibliografía

- AENOR Askeland, Donald R., Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 4ta edición, Edit. Thomson, 2003.
- Banerjee, R., Chandra, R., Payyub, Thin Solid Films 405., 2002, pp. 64,
- Banerjee, R., Singh, K., Ayyub, P., Totlani, M.K., Suri, A.K., Journal of Vacuum Science and Technology A., 21 (1), 2003, pp. 310.
- Camps, E., Ondarza, R., Anguiano, G., Revista Mexicana de Física., 38-5, 1992, pp. 825.
- Combadiere, L., Machet, J., Surf. Coat., Technol.88., 1996, pp. 17.
- Hertzberg, R.W., Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials., Wiley, New York, 1976, pp. 13.
- Hibbs, M.K., Johansson, B.O., Sundgreen, J. E., Helmersson, U., Thin Solid Films., 122, 1984, pp.115.
- Hultman, L., Hentzell, H.T.G., Sundgreen J.E., Johansson, B.O., Helmersson, U., Thin Solid Films., 124, 1985, pp. 170.
- Je, H., Noh, D. Y., Kim, H.K., Liang, K.S., J. Appl., Phys. 81., 1997, pp. 6126.
- Kajikawa, Y., Noda, S., Komiyama, H., J. Vac., Technol., A 21 (6), 2003, pp. 1943
- Keijser, Th. H. de., Langford, J.I., Mittemeijer, E. J., Vogels, A. B., J. Appl., Cryst. 15, 1982, pp. 308.
- Ma, C.-H., Huang, J.-H., Chen, H., Thin Solid Films., 2004, pp. 184.
- Musil, J., Kadlec, S., Vacuum, 40, 1990, pp. 435.
- Oettel, H., Wiedemann, R., Preibler, S., Surf., Coat. Technol 74-75., 1995, pp. 273.
- Oettel, H., Wiedemann, R., Surf., Coat. Technol. 76-77., 1995 pp. 265.
- Oh, U.C., Jung Ho Je, Lee, J.Y., J. Mater. Res, 13, 1998, pp. 1225.
- Olaya, J.J., Mariño, A., Castro, A., Recubrimientos de TiN sobre el acero AISI M2 utilizando la técnica de sputtering reactivo d.c., Tesis de maestría, UN, 2003.
- Pelleg, J., Zevin, L.Z., Lungo, S., Thin Solid Films 197., 1991, pp. 117.
- Perry, J.A., Thin Solid Films 135., 1985, pp. 73.
- Chevalier, J., Gantzel, P.K., Hudson, R.G., Thin Solid Films., 40, 1977, pp. 57.
- Petrov, I., Barna, P.B., Hultman, L., Greene, J.E., J. Vac. Sci. Technol., A 21, 2003, pp.117.
- Sungren, J. E., Thin Solid Films., 128, 1985, pp. 21.
- Svadkovski, I.V., Golosov, D.A., Zavatskiy, S.M., Vacuum, 68, 2003, pp. 283-290.
- Teixeira, V., Thin Solid Film 392., 2001, pp. 276.
- Valvoda, V., Musil J., Thin Solid Films 149., 1987, pp.49.