

OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS DE HfN/HfO₂ DUROS Y TRANSPARENTES POR SPUTTERING Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

OBTAINING COMPOSITE COATINGS OF HARD AND TRANSPARENT OF HfN/HfO₂ BY SPUTTERING AND THERMAL TREATMENTS

**Leandro García^{1*}, Daniel de J. Araujo¹, Ma. Guadalupe Garnica²,
Luis Zamora¹, Leonardo Hernández¹, Julián Hernández¹**

(1) Universidad Veracruzana, Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Calzada Adolfo Ruiz Cortines No. 455, CP. 94294 Boca del Río, Veracruz - México

(2) Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Morelia, Michoacán - México

*autor de correspondencia (e-mail: leagarcia@uv.mx)

Recibido: 31/05/2017 - Evaluado: 12/07/2017 - Aceptado: 11/09/2017

RESUMEN

Se sintetizaron recubrimientos de HfN sobre vidrio Corning por la técnica de erosión catódica. Se realizaron tratamientos térmicos post-depósito a 300 °C, 400 °C y 500 °C para obtener recubrimientos compuestos de HfN/HfO₂, y analizar cambios en la dureza y transmitancia en función de su microestructura. Los recubrimientos se caracterizaron por DRX, MEB-EC, EED, dureza Vickers y UV-vis. DRX mostró que los tratamientos térmicos cambian las fases en los recubrimientos, logrando obtener el recubrimiento compuesto de HfN/HfO₂ para los tratamientos térmicos de 400 °C y 500 °C. Por MEB-EC se corroboraron los resultados de DRX mostrando cambios morfológicos con el aumento de la temperatura. La dureza Vickers y el porcentaje de transmitancia aumentaron conforme la temperatura aumentó, logrando alcanzar valores máximos de 22 GPa y 71 %, respectivamente. La tenacidad a la fractura disminuye con el aumento de temperatura, pero el band gap se mantiene constante en 4.17 eV.

ABSTRACT

Composite coatings of HfN were synthesized onto Corning glass by the Sputtering technique. Afterwards, post-deposit thermal annealing was performed at 300 °C, 400 °C and 500 °C to obtain composite coatings of HfN/HfO₂ and to analyze changes their hardness and transmittance, in terms of its microstructure. The coatings were characterized by XRD, SEM, EDS, Vickers hardness and UV-vis. XRD demonstrated that the thermal annealing changed the phases in the coatings, achieving the HfN/HfO₂ composite coating for the 400°C and 500°C thermal treatments. SEM corroborated the XRD results, showing morphological changes with the temperature increment. The Vickers hardness and the transmittance percentage increased as the temperature increases, reaching maximum values of 22 GPa and 71%, respectively. The fracture toughness diminishes with the temperature increase but the bandgap remains constant at about 4.17 eV.

Palabras clave: Erosión catódica, fases cristalinas, transmitancia, dureza

Keywords: Sputtering, crystalline phases, transmittance, hardness

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos duros son materiales cuya dureza es superior a los 2 GPa y menor a los 40 GPa, si exceden éste límite, se conocen como recubrimientos superduros (Zhang *et al.*, 2003). Los recubrimientos duros han logrado tener importancia tecnológica desde los años 70 (Koehler, 1970), sin embargo, su auge e importancia incrementaron exponencialmente en los últimos años, esto se debe a que sus aplicaciones en herramientas de corte, les permite aumentar su desempeño y tiempo de vida útil, lo que a su vez genera menos contaminación y costos de producción (Haubner *et al.*, 2017; Veprek *et al.*, 2005).

Para fabricar recubrimientos duros, se utilizan los métodos físicos y/o químicos en fase vapor – conocidos por sus siglas en inglés como PVD y CVD respectivamente. Se han preferido los métodos físicos debido a que no generan desechos contaminantes como los métodos químicos (Mitterer, 2014; Quinto, 1994). Entre los métodos físicos, sobresale la técnica de erosión catódica o sputtering, la cual ha tenido un gran impacto en la comunidad científica e industrial, debido a que es una técnica muy versátil que permite fabricar recubrimientos de una gran variedad de materiales, sin importar si son cerámicos, compuestos, semiconductores, metales o aleaciones, buscando estar siempre en diversas aplicaciones de vanguardia (Anders, 2014; Mitterer, 2014).

Muchas aplicaciones requieren un material duro que sea transparente, para sistemas dieléctricos, óptico-mecánicos o por cuestiones estéticas, no obstante, la lista de materiales que cumplan con esta característica es limitada. Algunos ejemplos son materiales compuestos a base de sílice, modificados con tetraóxido de titanio (TiO₂), Metiltrimetoxisilano (MTES) y tetraetil ortosilicato (TEOS) (Linda *et al.*, 2006), o modificados superficialmente con compuestos orgánicos (Im *et al.*, 2017). De igual manera, se pueden modificar termoplásticos de policarbonato con materiales orgánicos (Barletta *et al.*, 2016), la mayoría realizados por métodos químicos como sol-gel. También existen sistemas ternarios como el nitruro de aluminio silicio Al-Si-N, cuyos valores de dureza oscilan entre los 10 y 30 GPa (Pélisson *et al.*, 2007), sin embargo nuevas opciones siempre son buscadas.

Existe una gran cantidad de materiales de los que se pueden fabricar recubrimientos duros, por ejemplo el nitruro de hafnio (HfN), el cual es un material cerámico que ha demostrado buen desempeño para ser usado como recubrimiento duro en forma de monocapa, oscilando sus valores de dureza entre los 10 y 20 GPa (Berg *et al.*, 1995; Oakes, 1983). Sin embargo, es posible alcanzar valores de dureza menores o mayores bajo condiciones muy específicas y controladas, por ejemplo se ha logrado aumentar la dureza de este recubrimiento hasta 38 GPa con dopajes de fósforo, arsénico, antimonio o bismuto (Sproul, 1988; Sproul, 1984), de manera contraria, se ha visto que su dureza tiende a disminuir considerablemente al incrementar el porcentaje de nitrógeno en el recubrimiento, lo que hace que se vuelva una fase amorfa (García-González *et al.*, 2015), llegando a valores de dureza de 8 GPa, lo que crea un recubrimiento de HfN con los valores de dureza más bajos, pero con valores de tenacidad a la fractura más altos. Sin embargo, la mayoría de éstos estudios, hace énfasis a las condiciones a las cuales ésta sometido durante su crecimiento (Mazur *et al.*, 2016; Yan *et al.*, 2016).

A pesar de sus buenas propiedades mecánicas, el HfN es un material con muy baja transmitancia en diferentes regiones del espectro electromagnético incluida la región visible (Strømme *et al.*, 1995), de manera contraria, se ha reportado que el óxido de hafnio (HfO₂) si tiene altos porcentajes de transmitancia (Al-Kuhaili, 2004). Sin embargo la dureza de los materiales de HfO₂ es menor a los 10 GPa (Al-Khatatbeh & Lee, 2014). Por lo que se propone modificar un recubrimiento a base de HfN y debido a su fácil oxidación, aumentar el porcentaje de oxígeno que exista en él, para formar un nuevo material (recubrimiento compuesto de HfN/HfO₂) que pueda mantener la dureza del HfN y la transparencia del HfO₂ de manera simultánea.

Los tratamientos térmicos generalmente tienden a cambiar la microestructura, composición química, reducir las tensiones residuales y mejorar la interacción eléctrica entre electrones y huecos. A pesar de que los tratamientos térmicos muestran muchas ventajas, para el sistema binario de nitruro de hafnio obtenido por métodos físicos, no existe nada reportado en la literatura especializada. Por lo anterior, en este trabajo, se

pretende obtener un recubrimiento compuesto de HfN/HfO₂ con altos valores de dureza y transmitancia a partir de la técnica de erosión catódica bajo condiciones altas de nitrógeno y sin emplear oxígeno dentro de la cámara de crecimiento, esto debido a que se ha reportado que la oxidación de Hf es muy fácil e incluso ocurre en procesos de vacío (Rothschild & Eizenberg, 2009; Wang *et al.*, 2008). Posteriormente mediante la implementación de tratamientos térmicos pos-depósito a 300 °C, 400 °C y 500 °C, se espera favorezcan la oxidación debido a que es un proceso sin vacío.

MATERIALES Y METODOS

Recubrimientos de nitruro de hafnio fueron fabricados sobre sustratos de vidrio Corning por la técnica de erosión catódica utilizando un equipo Sputtering Intercovamex modelo V3, usando un blanco de Hf con pureza del 99.9 % en corriente directa (DC) a una potencia de 200 W. Los sustratos de vidrio Corning se limpiaron en un baño ultrasónico utilizando baños de agua destilada, jabón, acetona y etanol. Para iniciar la deposición, se alcanzó dentro de la cámara de crecimiento un vacío de 1.6×10^{-6} Torr. Se usó un flujo de gas de argón de 10 sccm, un flujo de gas de nitrógeno de 7.5 sccm a temperatura ambiente. Los recubrimientos obtenidos de HfN se dejaron expuestos en atmosfera ambiental por seis meses para que fueran oxidados lentamente, garantizando una humedad aproximada del 75%.

Posteriormente se realizaron tratamientos térmicos pos-depósito a 300, 400 y 500 °C en un reactor de atmosfera controlada, el cual se purgo por 30 minutos previos al tratamiento con hidrogeno/nitrógeno relación 1/9 con un flujo de 60 cm³/min, por una hora y se enfriaron a temperatura ambiente, manteniéndose el flujo de gas durante todo el proceso del tratamiento y enfriamiento. Se optó por una atmosfera no oxidante para que el proceso de oxidación no domine completamente la composición del recubrimiento y se mantenga la fase de HfN, ya que la energía de activación del HfO₂ es mucho menor que la del H₂O, por lo que el oxígeno que exista en la cámara preferiría reaccionar con el Hf y el HfN antes que con el gas H₂.

Después de obtener los recubrimientos y ser tratados térmicamente, se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC), que tiene implementado un detector con una sonda de espectroscopia de energía dispersiva por rayos X (EED), microdureza Vickers y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis). La estructura, fases presentes y tamaños de grano fueron determinados por DRX utilizando un equipo de difracción de rayos X marca Bruker, modelo D8 Advance, realizando un barrido en 2 θ de 10 a 60° con tamaños de paso de 0.02° y 0.8 s tiempo de paso, empleando una configuración de haz rasante con espejo de Göbel abierto a 1 mm y ángulo de incidencia de 1°. Las mediciones de morfología superficial y espesor de los recubrimientos fueron realizados mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, marca JEOL, modelo JSM-7600F, trabajando en alto vacío. Las imágenes de morfología fueron obtenidas con un detector de electrones secundarios de bajo ángulo con un voltaje de aceleración de 5.0 kV y una distancia de trabajo de 6 mm, mientras que las imágenes de la sección transversal fueron obtenidas usando un detector de electrones secundarios de alto ángulo a un voltaje de aceleración de 5.0 kV y una distancia de trabajo de 15 mm. Adicionalmente se logró medir la composición química por medio de EED a 10 keV en cinco diferentes puntos.

Para el análisis de la microdureza de los recubrimientos compuestos de HfN/HfO₂ depositados sobre sustratos de vidrio Corning, se utilizó un Microdurómetro Vickers marca Mitutoyo, aplicando cargas de 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5 Kgf y repitiendo cinco veces la medición para cada valor de carga aplicada. La tenacidad a la fractura pudo estimarse de manera cualitativa con el inicio y medición de las grietas radiales, una vez que las huellas de indentación fueron producidas. Finalmente, la transmitancia y el band gap de los recubrimientos fue determinada por un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, modelo LAMBDA 365, generando espectros en un rango de 190 a 700 nm con intervalo de datos de 1 nm y un rango de escaneo de 600 nm/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microestructura

Primeramente, en la Figura 1a) se observa el espectro Raman del recubrimiento sin tratamiento térmico antes de la exposición al ambiente por seis meses, en él se puede observar cuatro bandas, la primera entre 115 y 180 cm^{-1} la cual es una banda de primer orden acústica. Posteriormente las localizadas entre 400 y 800 cm^{-1} atribuidas a una banda óptica de primer orden y a la suma de una óptica más acústica y finalmente en 1100 cm^{-1} , la banda de segundo orden óptica. Todas las bandas están reportadas para el nitruro de hafnio, por lo que atribuimos a que el recubrimiento es principalmente HfN el cual ya ha sido estudiado (García-González *et al.*, 2015; Sproul, 1988; Sproul, 1984). Sin embargo, el espectro Raman para el resto de las condiciones de síntesis de los recubrimientos no mostró señales claras de las fases presentes, por lo que mediciones de DRX tuvieron que ser realizadas, donde sí fue posible identificar las fases presentes y observar a detalle el cambio entre ellas. De esta manera, se optó por medir DRX a los recubrimientos después de la exposición ambiental y los tratamientos térmicos pos-depósito.

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de los recubrimientos obtenidos, donde puede apreciarse cambios muy notables en su estructura. La Figura 1b) muestra el difractograma del recubrimiento sin tratamiento térmico expuesto a la atmósfera después de 6 meses, donde existe una estructura desordenada, debido a la formación de varias fases identificadas por la base de datos PDF-2 de la ICDD, e identificadas como nitruro de hafnio (Card: PDF 01-070-2824), la cual es una fase cúbica con grupo espacial Fm-3m y $a = 4.51\text{ \AA}$, una fase de hafnio puro (Card: 00-050-1171) y una fase ternaria de Hf_2O_3 (Card: PDF 01-088-2337) ambas con estructura cúbica. La formación de la fase de Hf metálico se debe principalmente a que durante el proceso de formación del recubrimiento la gran cantidad de gas usado incrementó la presión en la cámara, lo cual generó un recorrido libre medio pequeño y la formación de aglomeraciones de Hf, las cuales se pudieron depositar como islotes. La fase ternaria es debida a que el crecimiento de HfN presenta una fácil oxidación como se ha reportado anteriormente (Rothschild & Eizenberg, 2009), especialmente por difusión del oxígeno del substrato usado y por la exposición ambiental a la que fue sometido, sin embargo, la cantidad de oxígeno que tomo del ambiente no sería mucha debido a que las bajas temperaturas del ambiente no promueve el movimiento de átomos en la red atómica, por lo que no sería suficiente para formar una fase independiente de óxido de hafnio, sino enlaces aislados – o superficiales – en la estructura del HfN, formando así el compuesto ternario.

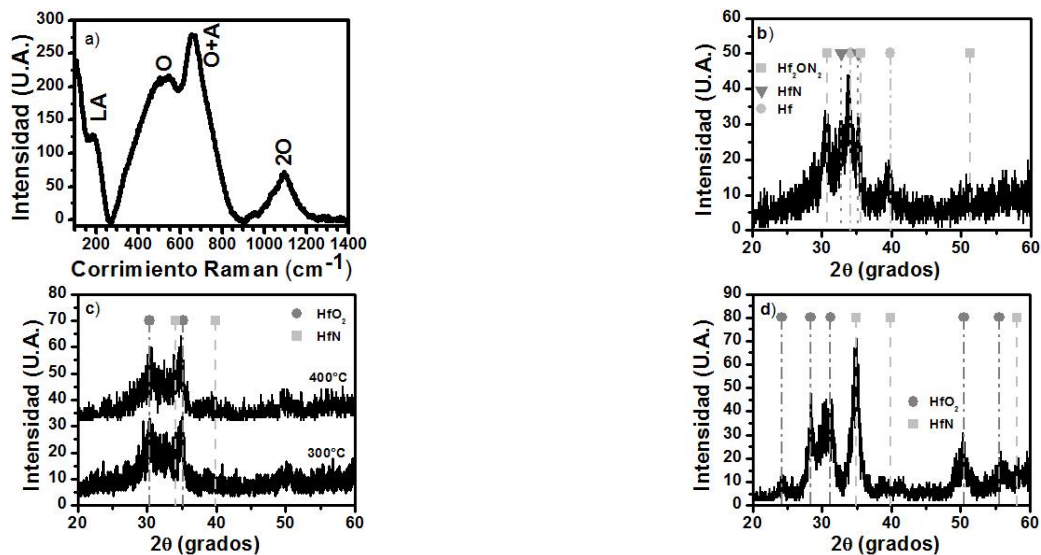


Fig. 1: a) Espectro Raman de la muestra sin tratamiento térmico y antes de los 6 meses de exposición al ambiente. Y difractogramas de los recubrimientos de HfN b) sin tratamiento térmico, expuestos a la atmosfera ambiental por 6 meses, y con tratamiento térmico a c) 300 y 400°C, y el recubrimiento tratado a d) 500°C.

Posteriormente, los recubrimientos con tratamiento térmico presentan un claro cambio en su estructura como se puede apreciar en las Figuras 1c) y 1d). Aunque la diferencia es muy notoria entre los recubrimientos tratados térmicamente contra el recubrimiento sin tratamiento, no es posible distinguir grandes cambios entre los recubrimientos tratados a 300 °C y 400 °C, probablemente podría tratarse de una transición en un proceso de re-arreglo de la estructura, donde la fase ternaria ha desaparecido, seguramente por ser la menos estable, dando lugar a la fase de HfO₂ (Card: PDF 00-053-0550), la cual presenta una estructura monoclinica con grupo espacial Fm-3m pero $a = 5.09 \text{ \AA}$, mientras que la fase de HfN se mantiene, sin embargo el desorden aún se mantiene. Finalmente, el recubrimiento tratado a 500°C ya presenta una estructura más definida y cristalina, que se puede notar en su difractograma de la Figura 1d) con menos ruido y picos más definidos de las fases de HfO₂ y HfN, sin embargo, la fase de HfO₂ cambió por una estructura cubica con grupo espacial P21/c (Card: PDF 01-074-4963).

Del comportamiento visto en la Figura 1, se podría decir que existe una oxidación a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento térmico, en primer lugar, por un reacomodo de los átomos de oxígeno ya presentes en el recubrimiento debido a la fase ternaria, y en segundo lugar a que durante el proceso del tratamiento térmico existe un menor control de la atmosfera presente debido a la ausencia de vacío, es decir, aún con el gas H₂/N₂ podría existir oxígeno de la atmosfera ambiental.

En la Tabla 1 se puede observar los valores del tamaño de grano para cada fase identificada en los recubrimientos, los cuales fueron obtenidos por el modelo de Scherrer de acuerdo al pico de mayor intensidad de cada una de las fases. Podemos ver que para el recubrimiento sin tratamiento térmico, el pico de la fase de Hf fue el de mayor intensidad y menor ensanchamiento, lo que le hace alcanzar un valor en tamaño de grano de 58.85 nm, sin embargo esta en cantidades pequeñas, medido con el programa EVA de Bruker-AXS integrado en la técnica de DRX, lo que nos corrobora aún más el crecimiento en islotes de Hf. Si nos enfocamos a la fase de HfN - que es la que comparten todos los recubrimientos -, vemos que al realizar el tratamiento térmico a 300°C crece el tamaño de grano de 13.93 nm hasta 25.16 nm, pero al ir aumentando la temperatura baja hasta los 10.8 nm, para el recubrimiento tratado térmicamente a 500°C, lo cual beneficia a los valores de dureza, tal y como se verá más adelante.

Tabla 1: Porcentaje presente de cada fase y tamaño de grano obtenidos a partir de difracción de rayos X.

Recubrimiento	Fase	Tamaño de grano (nm)
Sin tratamiento térmico	Hf ₂ ON ₂	11.74
	HfN	13.93
	Hf	58.85
Tratada a 300°C	HfO ₂	9.8
	HfN	25.16
Tratada a 400°C	HfO ₂	9.5
	HfN	12.97
Tratada a 500°C	HfO ₂	10.7
	HfN	10.8

Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo

Los resultados de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo mostraron cambios en el espesor y la morfología de los recubrimientos obtenidos en el trabajo, debido a los tratamientos térmicos pos-deposito realizados. En la Figura 2 se muestra la sección transversal de los recubrimientos, donde se puede apreciar el espesor, que oscilan entre 3.82 μm y 4.57 μm, las cuales varían menos de un 17%, que se podría considerar aceptable debido a que los recubrimientos de HfN tienden a oxidarse muy rápido, incluso en técnicas de fabricación en vacío como es el caso de la erosión catódica (Rothschild & Eizenberg, 2009; Yan *et al.*, 2016).

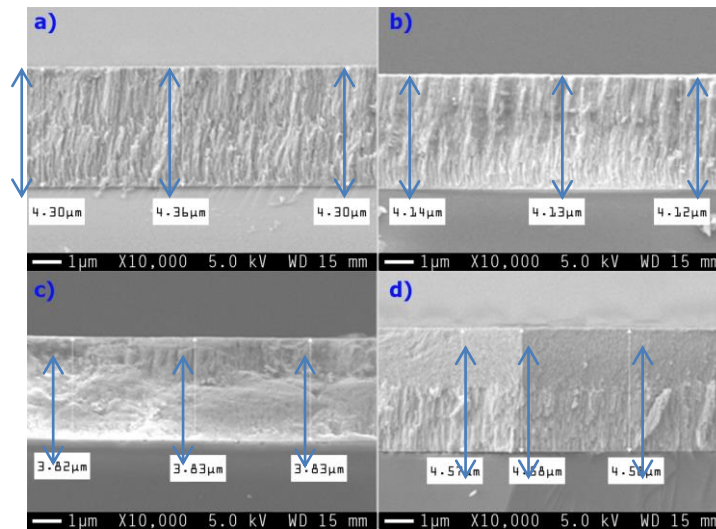


Fig. 2: Imágenes MEB-EC del espesor de los recubrimientos de HfN a) Sin tratamiento térmico y tratadas a b) 300°C, c) 400°C y d) 500°C.

Adicionalmente en la Figura 2 se puede apreciar un cambio en la morfología lateral de los recubrimientos. Para los recubrimientos sin tratamiento térmico y el recubrimiento tratado a 300°C, Figura 2a) y 2b) respectivamente, se nota una formación columnar, sin embargo, en la Figura 2c) se puede observar que la forma de columnas desapareció, posiblemente pueda tratarse de una fase intermedia o transitoria, debido a que por DRX se muestra la presencia de la fase HfO_2 que crece a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico. Sin embargo, en la Figura 2d), se puede apreciar un reordenamiento de dos fases bien definidas, que podría estar relacionadas a las fases de HfO_2 y HfN , las cuales están bien definidas e identificadas por DRX. Adicionalmente, en la Figura 2 se puede distinguir más fácilmente las fases presentes, la cual en su mayoría son fases cúbicas, corroboradas por DRX, excepto por el HfO_2 del recubrimiento a 500°C el cual cambió a monoclinica, lo que podría hacer notar el cambio más fácilmente en la Figura 2.

Del análisis realizado anteriormente para la microestructura por DRX y MEB-EC, se identifica la existencia de un proceso de oxidación continuo durante los tratamientos térmicos, el cual parte de que al principio la cantidad de oxígeno es muy pequeña, por lo que los enlaces que forma el oxígeno con el Hf y HfN pueden estar de manera aislada, formando la fase ternaria Hf_2ON_2 ; esta coexistencia de 3 fases vista en DRX causaría la morfología tan irregular vista en MEB-EC lateralmente. Al aumentar la temperatura, es claro que existe un proceso de difusión de los átomos, por lo que el oxígeno, - que podría provenir del sustrato, del recubrimiento (fase ternaria) y del ambiente - empieza a reordenarse, juntándose en una fase más estable de HfO_2 , juntándose en primer lugar en forma de cristales independientes, lo cual podríamos considerar como la fase intermedia de los recubrimientos tratados a 300 y 400°C. Estos procesos de oxidación, reordenamiento de los átomos y reformación de fases se lleva a cabo hasta que logran acomodarse en las fases más estables, las cuales pueden apreciarse en la imagen lateral de la Figura 2d), correspondiente al tratamiento térmico de 500 ° C.

En la Figura 3a), se puede observar un claro cambio en la morfología del recubrimiento sin tratamiento térmico, con respecto a los recubrimientos con tratamiento térmico, Figuras 3b) 3c) y 3d). Se puede observar una superficie irregular en el recubrimiento sin tratamiento térmico la cual tiene granos más grandes y no uniformes. Esta superficie irregular de la Figura 3a) podría tratarse de los cristales independientes de las diferentes fases vistas por DRX, especialmente de los aglomerados de Hf. Los recubrimientos con tratamiento térmico muestran en general una superficie más uniforme con menos grietas., la cual puede deberse a la difusión de los átomos en el recubrimiento y la formación de las nuevas fases, hasta llegar al recubrimiento de 500°C donde ya ha formado una fase independiente o más definida vista en las imágenes del espesor y por DRX.

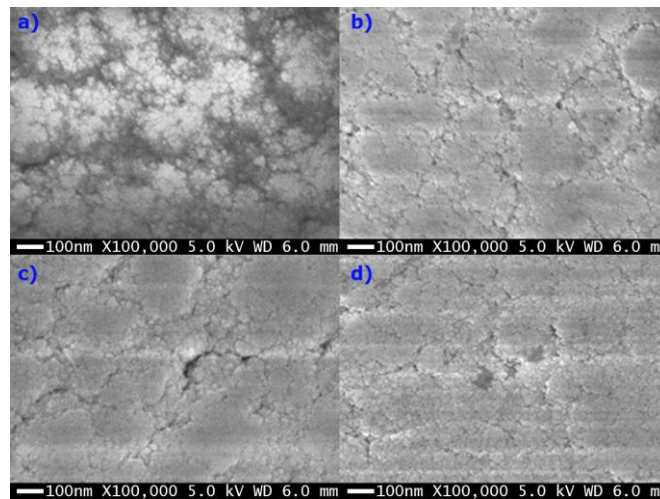


Fig. 3: Imágenes de Morfología vistas por MEB-EC de los recubrimientos de HfN a) sin Tratamiento térmico y con tratamientos térmicos a b) 300°C, c) 400°C y d) 500°C.

Es más difícil distinguir cambios en la morfología de los recubrimientos tratados térmicamente, sin embargo analizando con más detalle si es posible distinguir ciertos cambios, es decir, se puede notar una diferencia en el tamaño de grano, sobre todo en las aglomeraciones, mientras que los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C y 400°C muestran aglomeraciones más grandes, más lisas y planas y aparentemente con poca rugosidad, el recubrimiento con tratamiento térmico de 500°C muestra aglomeraciones más pequeñas y con irregularidades, que al ver con más cuidado se pueden apreciar granos de menor tamaño.

Esto se puede verificar con los tamaños de grano obtenidos por DRX, donde el tamaño de grano de la fase de HfN tiende a disminuir considerablemente (posiblemente las aglomeraciones lisas), mientras que el tamaño de grano para el HfO₂ se mantiene relativamente constante lo que los hace difícil distinguir. Se debe recordar también que de la morfología lateral posiblemente se pueda decir que las fases para los recubrimientos tratados a 300°C y 400°C están revueltas, mientras que las fases ya se separaron para el recubrimiento tratado térmicamente a 500°C, lo que nos ayudaría a explicar por qué desaparecen las aglomeraciones lisas en la Figura 3d).

Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X

Los estudios de EED se llevaron a cabo para encontrar la composición química de los recubrimientos, debido a que el espesor de los recubrimientos es grande, no existe contribución del sustrato en la detección del oxígeno; este hecho se puede corroborar, al observar la ausencia de silicio en todas las mediciones como se aprecia en la Figura 4, para los recubrimientos tratados a 300°C y 500°C. Para el caso del recubrimiento sin tratamiento térmico expuesto a la atmósfera después de 6 meses, se pudo observar la presencia mayoritaria de hafnio y nitrógeno, aunque existe una cantidad de oxígeno en el recubrimiento, se podría considerar normal pues como se ha mencionado anteriormente los recubrimientos de HfN tienden a oxidarse aun cuando se realicen en vacío por el sustrato (Rothschild & Eizenberg, 2009).

La cantidad de oxígeno aumenta a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico como se puede ver en la Figura 4. Este comportamiento corrobora la formación de un material compuesto de dos fases que se vio en las imágenes de espesor en MEB-EC y en DRX. Incluso, en el recubrimiento tratado a 500°C se puede ver que la cantidad de nitrógeno casi desaparece, esto se debe a las limitaciones de medición de EED, pues penetra aproximadamente 1µm, y si se observa la Figura 2d), del espesor del recubrimiento, la primera fase, que correspondería al HfO₂, tiene un espesor aproximado de 2µm.

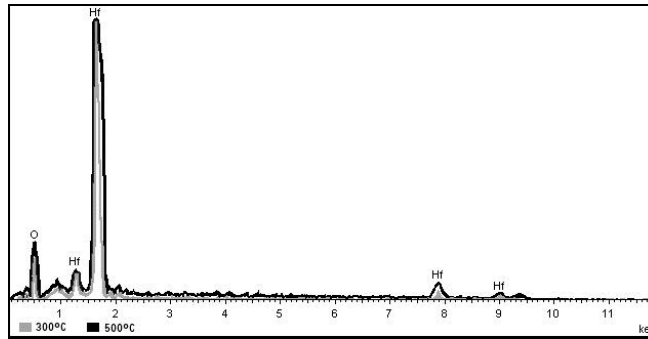


Fig. 4: Espectro EED de los recubrimientos de HfN a 300°C y 500°C.

Dureza Vickers

En la Figura 5 se muestran los valores de dureza de los recubrimientos obtenidos con y sin tratamiento térmico aplicando el modelo de indentación del trabajo propuesto por Korsunsky (Korsunsky *et al.*, 1998), el cual considera las aportaciones de la dureza del sustrato (H_s) y del recubrimiento (H_f), correlacionándolas a través de una constante de ajuste, K , así como de la profundidad de indentación relativa de la huella, β . En la Figura 5a) se observa que el valor de dureza del recubrimiento sin tratamiento térmico fue de 10.57 GPa, el cual está en concordancia a los valores reportado en la literatura para recubrimientos de HfN obtenidos por erosión catódica usando altos valores de flujo de nitrógeno, donde bajo condiciones similares se alcanzó valores de dureza de 8 GPa (García-González *et al.*, 2015). Los valores de dureza alcanzados y reportados se deben al relativamente alto flujo de nitrógeno, el cual causa presiones internas altas en la cámara lo que reduce el recorrido libre medio en el proceso de erosión catódica, produciendo así formación de islotes dentro del recubrimiento lo que causa tamaños de grano grandes e irregulares como se observó en las imágenes de morfología del MEB-EC.

Debido a que las condiciones de crecimiento usadas para fabricar el recubrimiento no proporcionaron valores de dureza altos, se procedió a modificar su estructura para buscar mejorar su dureza a través de tratamientos térmicos; podemos ver en la Figura 5 que los recubrimientos tratados térmicamente aumentaron su valor de dureza mientras la temperatura de tratamiento aumentaba, siendo de 14 GPa para el recubrimiento de 300°C subiendo hasta 22.32 GPa para el recubrimiento tratado térmicamente a 500°C.

El mayor valor de dureza se debe a la presencia de granos pequeños y ordenados como se mostró en la morfología de las imágenes de MEB-EC y DRX. Sin embargo, el aumento de dureza alcanzó su valor máximo a los 500°C de tratamiento térmico; los átomos de nitrógeno tienen una movilidad relativamente alta, permitiéndoles acomodarse con facilidad incluso a temperaturas relativamente bajas de 300°C, sin embargo el Hf no cuenta con tal propiedad, por lo que las moléculas de HfN aún se ven entorpecidas en su movimiento y requieren más energía, de ahí se podría explicar que el aumento de dureza no fuera tan grande en los recubrimientos a bajas temperaturas (solo un incremento de 4 a 5 GPa) como en el recubrimiento tratado térmicamente a 500°C, condición pos-deposito que aumento 12 GPa respecto al recubrimiento sin tratamiento y 7-8 GPa por encima de los recubrimientos tratados térmicamente a 300 y 400 °C, pues la energía fue suficiente para mover las moléculas de HfN y separarlas como se vio en MEB-EC, dejando como resultado un material compuesto uniforme.

Adicionalmente, se ha visto que la fase de HfO_2 es menos dura que la fase de HfN, sin embargo a medida que cristalizan ambas fases, incluida la de HfO_2 , el recubrimiento se hace más duro. Además del tamaño de grano y la homogeneidad de la muestra, por DRX se vio que el recubrimiento tratado a 500°C es el más cristalino, donde la fase de HfN es la más definida, se ha visto en trabajos anteriores que incrementar la cristalinidad aumenta la dureza del material (García-González *et al.*, 2015), adicionalmente la fase de HfO_2 cambió, debido a que la fase cubica del HfO_2 vista en el recubrimiento a 500°C es más dura que la fase monoclinica de HfO_2 vista en el resto de los recubrimientos.

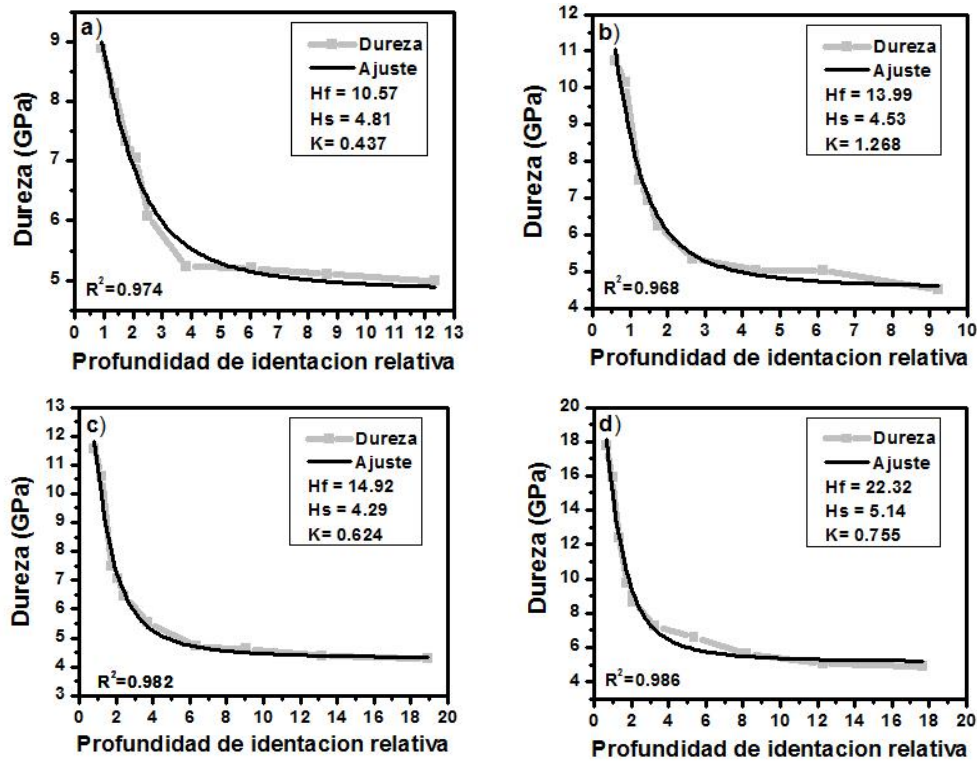


Fig. 5: Ajuste del modelo de Koursunsky para (a) el recubrimiento sin tratamiento térmico y para los recubrimientos tratadas a (b) 300, (c) 400 y (d) 500°C.

Como se mencionó en la metodología, los valores de dureza fueron obtenidos a diferentes valores de cargas y durante las mediciones se pudo observar diversos comportamientos. En primer lugar, se pudo observar que, al ir aumentando la temperatura de tratamiento térmico, las huellas eran cada vez más pequeñas. En la Figura 6 se puede observar dicho comportamiento al valor de carga de 0.2 Kgf, este comportamiento es normal y está de acuerdo con los valores de dureza obtenidos. De esta manera es posible concluir que los recubrimientos aumentan su dureza al aumentar la temperatura de tratamiento térmico hasta los 500°C. Además, en la Figura 6 podemos observar que el recubrimiento sin tratamiento térmico muestra alta resistencia a la fractura aun a cargas elevadas, sin embargo, todos los recubrimientos con tratamiento térmico mostraron fracturas donde se aprecia que, a mayor temperatura de tratamiento, la fractura (o posiblemente desprendimiento por el brillo de la imagen) se hacen cada vez más evidente y aparece a valores de carga más bajos.

De estas huellas de indentación, donde se aprecian las marcas alrededor de ellas, fue posible determinar la tenacidad a la fractura (K_{IC}) usando el modelo propuesto en Anstis *et al.* (1981), a partir de las mediciones de longitud de las fracturas radiales observadas por primera vez, conforme los valores de carga van aumentándose en las respectivas indentaciones sobre el material. Para el caso del recubrimiento sin tratamiento térmico, la primera formación de fracturas ocurrió al valor de carga de 200 grf, mientras que para los recubrimientos tratados térmicamente a 300°C ocurrió al valor de carga de 100 grf y para los recubrimientos tratados a 400°C y 500°C, ocurrió a 50 grf. Los valores de tenacidad a la fractura muestran que el recubrimiento sin tratamiento térmico tiene 7.1 MPa√m y disminuye a 1.8 MPa√m, 1.08 MPa√m y 1.05 MPa√m para los recubrimientos tratados a 300°C 400°C y 500°C respectivamente. Éste comportamiento se ha reportado anteriormente, el cual nos indica que a mayor valor de dureza, el recubrimiento tiende a ser más quebradizo corroborando aún más los valores de dureza obtenidos por el modelo de Koursunsky (García-González *et al.*, 2015).

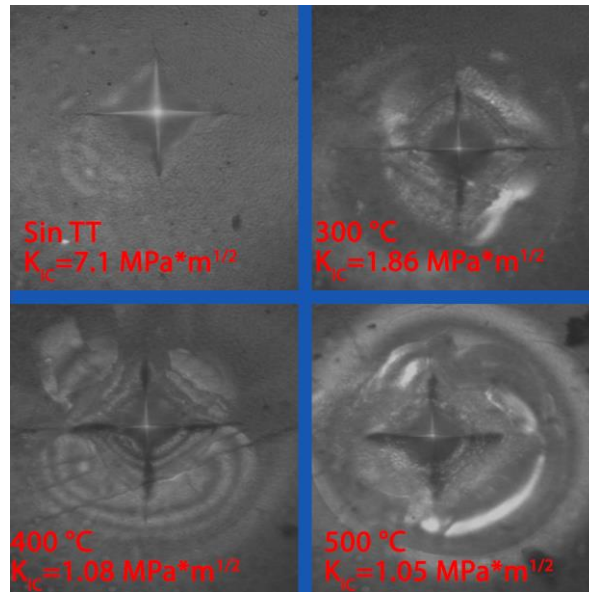


Fig. 6: Huellas de las indentaciones de los recubrimientos sin TT y tratadas a 300, 400 y 500°C a 200 grf.

Transmisión UV-Vis

En la Figura 7 se puede observar el espectro de transmitancia en la región visible de los recubrimientos de HfN con y sin tratamientos térmicos. El comportamiento mostrado da evidencia de un aumento en la transmitancia conforme es aumentada la temperatura por encima de los 400°C en los tratamientos térmicos; mientras que por debajo de los 400°C y sin aplicar tratamiento térmico, los valores de transmitancia son bajos, aproximadamente del 50 % o menores. Para el recubrimiento tratado térmicamente al valor de temperatura de 500°C, se obtuvo el valor mayor de transmitancia, alcanzando hasta un 71% en promedio. El efecto se puede corroborar a simple vista debido a que los recubrimientos se van transparentando, siendo más fácil de observarlo para el recubrimiento a 500°C. Esto se debe a que la fase que va en crecimiento, el HfO₂, es transparente (Martínez *et al.*, 2007).

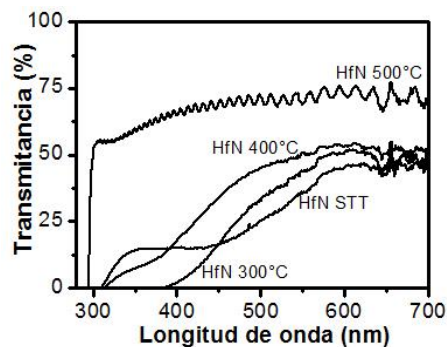


Fig. 7: Espectros de transmisión de los recubrimientos de HN con y sin tratamiento térmico.

También se puede observar en la Figura 7, que el borde de absorción de los recubrimientos tiende a variar con el tratamiento térmico. En el recubrimiento sin tratamiento térmico, se observa un borde de absorción en la región de 310-315 nm, relacionada a la presencia de la fase ternaria de Hf₂ON₂, la cual se ha reportado que aparece en esta zona en sistemas cuaternarios con características similares al estudiado (Chen *et al.*, 2010;

Rothschild & Eizenberg, 2009). Al incrementar la temperatura a 300 y 400°C, se observa que el borde de absorción se corre hacia valores mayores en longitud de onda, relacionados a la presencia en su mayoría de HfN y en una menor cantidad del HfO₂, como puede observarse por la baja transmitancia, relacionada con una alta absorción del recubrimiento (Chen *et al.*, 2010; Rothschild & Eizenberg, 2009). Sin embargo, a una temperatura de 500°C, el borde de absorción se corre hacia valores menores en longitud de onda, alrededor de 280 nm, el cual se relacionado con la presencia de la fase de HfO₂. Cabe mencionar, que en este recubrimiento también se presenta la fase de HfN, pero en menor proporción, la cual se observa a simple vista por la alta transparencia, característica de la fase de HfO₂.

Debido a la buena calidad óptica del recubrimiento tratada a 500°C, y de las oscilaciones de interferencia que muestra, se pudo estimar el espesor del recubrimiento (Goodman, 1978; Heavens, 1991), la cual arrojó un resultado de 4.76 μm para la zona cercana a la UV. Comparando el resultado con las imágenes de MEB-EC donde este recubrimiento obtuvo valores de 4.58 μm, existe una desviación del 4%, por lo que la diferencia se puede considerar aceptable y normal debido a que el valor del índice n utilizado es teórico.

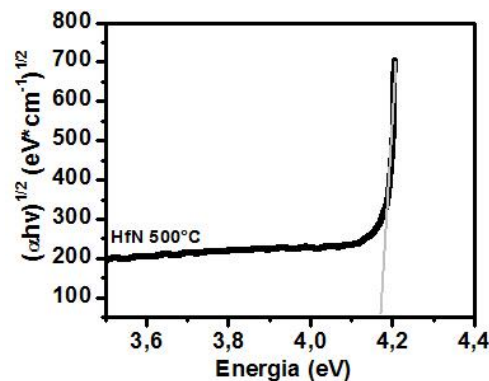


Fig. 8: Calculo del band gap para la muestra con tratamiento térmico a 500 °C.

A partir de la transmitancia fue posible encontrar la energía de la banda prohibida del recubrimiento a 500°C por su comportamiento ondulatorio, calculando el coeficiente de absorción el que se muestra en la Figura 8. Se puede ver que su banda prohibida es de alrededor de 4.17 eV. El valor es más pequeño que el reportado para el HfO₂ (Martínez *et al.*, 2007), esto se puede deber a la presencia del HfN. De igual manera esta variación en el valor de la banda prohibida se ha reportado en sistemas cuaternarios de HfSiNO (Chen *et al.*, 2010; Rothschild & Eizenberg, 2009), en el que se presenta valores entre 3.9 – 4.0 eV.

CONCLUSIONES

Se lograron obtener recubrimientos compuesto de HfN/HfO₂, los cuales parten de una estructura compuesta de las fases Hf y la fase ternaria de Hf₂ON₂ sin tratamiento térmico. Este sistema compuesto fue generado a partir de la exposición ambiental del HfN por largo tiempo, debido a su fácil oxidación, sin embargo, una vez que se aplican tratamientos térmicos, la cantidad de oxígeno aumenta lo que favorece la formación de la fase de HfO₂, manteniéndose la fase de HfN y con ello la formación y estabilidad del material compuesto. Esto se explica principalmente por tres factores, 1) la difusión de átomos de oxígeno desde el sustrato, 2) en la atmosfera del tratamiento térmico pos-deposito existe una pequeña cantidad de oxígeno y 3) la naturaleza de los recubrimientos de HfN favorecen la oxidación. El proceso de transformación se llevó a cabo hasta que las fases se separaron para el tratamiento térmico de 500°C, como se observó en MEB-EC y EED. Sin embargo, la oxidación y la formación del material compuesto tuvieron un efecto positivo en las propiedades mecánicas y ópticas del material. A medida que aumentaba la temperatura del tratamiento térmico, los valores de dureza incrementaron desde los 8 GPa para el recubrimiento sin tratamiento térmico hasta los 22 GPa para el

recubrimiento tratado térmicamente a 500 °C, mientras que la tenacidad a la fractura bajaba desde los 7.1 hasta los 1.05 MPa√m respectivamente. A medida que incrementa la temperatura de tratamiento las muestras se van haciendo transparentes hasta alcanzar un valor en transmitancia promedio del 71% a 500°C, donde empieza a mostrar buena calidad óptica con un band gap de 4.17 eV. De esta manera un nuevo material compuesto duro y transparente fue obtenido y puede llegar a tener un alto impacto en aplicaciones óptico-mecánicas, protección de celdas solares y sistemas dieléctricos, así como en aplicaciones decorativas.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad Veracruzana por el apoyo brindado para poder desarrollar este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

1. Al-Khatatbeh, Y. & Lee, K.K.M. (2014). From superhard to hard: A review of transition metal dioxides TiO₂, ZrO₂, and HfO₂ hardness. *Journal of Superhard Materials*, 36 (4), 231–245. <https://doi.org/10.3103/S1063457614040029>
2. Al-Kuhaili, M.F. (2004). Optical properties of hafnium oxide thin films and their application in energy-efficient windows. *Optical Materials*, 27(3), 383–387. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.04.014>
3. Anders, A. (2014). A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS). *Surface and Coatings Technology*, 257, 308–325. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.043>
4. Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R. & Marshall, D.B. (1981). A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 64(9), 533–538. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>
5. Barletta, M., Puopolo, M., Rubino, G., Tagliaferri, V. & Vesco, S. (2016). Hard transparent coatings on thermoplastic polycarbonate. *Progress in Organic Coatings*, 90, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.10.014>
6. Berg, G., Friedrich, C., Broszeit, E. & Kloos, K. H. (1995). Comparison of fundamental properties of r.f.-sputtered TiNx and HfNx coatings on steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 74–75 (PART 1), 135–142. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)08299-9](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)08299-9)
7. Chen, Q., Feng, Y.P., Chai, J.W., Zhang, Z., Pan, J.S. & Wang, S.J. (2010). In situ X-ray photoelectron spectroscopy studies of HfO₂ gate dielectric on SiC. *Thin Solid Films*, 518 (24 SUPPL.), e31–e33. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.116>
8. García-González, L., Zamora-Peredo, L., Flores-Ramírez, N., Garnica-Romo, M.G. & Hernández-Torres, J. (2015). Influence of Nitrogen Flow Rates on the Structure, Hardness, and Electrical Resistivity of HfN Coatings by DC Sputtering. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24 (4), 1558–1564. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1377-x>
9. Goodman, A.M. (1978). Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer. *Applied Optics*, 17 (17), 2779–2787. <https://doi.org/10.1364/AO.17.002779>
10. Haubner, R., Lessiak, M., Pitonak, R., Köpf, A. & Weissenbacher, R. (2017). Evolution of conventional hard coatings for its use on cutting tools. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 62, 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.05.009>

11. Heavens, O.S. (1991). *Optical properties of thin solid films*. Dover Publications.
12. Im, H.G., Park, G.U., Park, H.Y., Jin, J. & Kang, D. J. (2017). A robust transparent protective hard-coating material using physicochemically-incorporated silica nanoparticles and organosiloxanes. *Progress in Organic Coatings*, 105, 330–335. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.02.004>
13. Koehler, J.S. (1970). Attempt to design a strong solid. *Physical Review B*, 2 (2), 547–551. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.547>
14. Korsunsky, A.M., McGurk, M.R., Bull, S.J. & Page, T.F. (1998). On the hardness of coated systems. *Surface and Coatings Technology*, 99 (1–2), 171–183. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00522-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00522-7)
15. Linda, Y.L.W.U., Tan, G.H., Zeng, X.T., Li, T.H. & Chen, Z. (2006). Synthesis and characterization of transparent hydrophobic sol-gel hard coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 38 (1), 85–89. <https://doi.org/10.1007/s10971-006-5917-1>
16. Martínez, F.L., Toledano-Luque, M., Gandía, J.J., Cárabe, J., Bohne, W., Röhrich, J. *et al.* (2007). Optical properties and structure of HfO₂ thin films grown by high pressure reactive sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(17), 5256–5265. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/17/037>
17. Mazur, M., Howind, T., Gibson, D., Kaczmarek, D., Morgiel, J., Wojcieszak, D. *et al.* (2016). Modification of various properties of HfO₂ thin films obtained by changing magnetron sputtering conditions. *Surface and Coatings Technology*, 320, 426–431. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.001> falta volumen
18. Mitterer, C. (2014). PVD and CVD Hard Coatings. In *Comprehensive Hard Materials* (Vol. 2, pp. 449–467). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00035-0>
19. Oakes, J.J. (1983). A compative evaluation of HfN, Al₂O₃, TiC and TiN Coatings on cemented carbide tools. *Thin Solid Films*, 107, 159–165.
20. Pélişson, A., Parlinska-Wojtan, M., Hug, H.J. & Patscheider, J. (2007). Microstructure and mechanical properties of Al-Si-N transparent hard coatings deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 202 (4–7), 884–889. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.05.094>
21. Quinto, D.T. (1994). Technology Perspective on CVD and PVD Coated Metal-Cutting Tools. *Ltzt. J. of He~actory Metds*, 84 (14), 7–20. [https://doi.org/10.1016/0263-4368\(96\)83413-5](https://doi.org/10.1016/0263-4368(96)83413-5)
22. Rothschild, J.A. & Eizenberg, M. (2009). Compositional dependence of work function and Fermi level position of the HfNx/SiO₂ system. *Microelectronic Engineering*, 86 (7–9), 1771–1773. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.03.008>
23. Sproul, W. (1984). Hafnium nitride coatings prepared by very high rate reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 8, 279–284. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609084901986>
24. Sproul, W.D. (1988). Reactively sputtered doped hafnium nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 36 (1–2), 191–198. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(88\)90149-1](https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90149-1)
25. Strømme, M., Karmhag, R. & Ribbing, C. G. (1995). Optical constants of sputtered hafnium nitride films. Intra- and interband contributions. *Optical Materials*, 4 (5), 629–639. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(95\)00006-2](https://doi.org/10.1016/0925-3467(95)00006-2)

26. Veprek, S., Veprek-Heijman, M. G. J., Karvankova, P. & Prochazka, J. (2005). Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*, 476 (1), 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.053>
27. Wang, W., Nabatame, T. & Shimogaki, Y. (2008). Preparation of conductive HfN by post rapid thermal annealing-assisted MOCVD and its application to metal gate electrode. *Microelectronic Engineering*, 85 (2), 320–326. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.07.003>
28. Yan, K., Yao, W., Zhao, Y., Yang, L., Cao, J. & Zhu, Y. (2016). Oxygen vacancy induced structure change and interface reaction in HfO₂ films on native SiO₂/Si substrate. *Applied Surface Science*, 390, 260–265. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.051>
29. Zhang, S., Sun, D., Fu, Y. & Du, H. (2003). Recent advances of superhard nanocomposite coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*, 167 (2–3), 113–119. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00903-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00903-9)